

聚醚改性氨基硅油的制备及应用性能

李 微^{1a}, 吴明华^{1a,b}, 刘爱莲², 鲍进跃², 柴红梅²

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,

b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浪莎控股集团有限公司, 义乌 322000)

摘 要: 采用异丙醇为溶剂, 以氨基硅油和环氧聚醚为反应物, 通过氨基与环氧基的开环反应, 制备可自乳化的聚醚改性氨基硅油(PMAS)。研究氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基的摩尔比、氨基硅油的氨值和黏度对 PMAS 乳液粒径及其整理棉织物柔软性、亲水性和白度的影响, 优化反应条件, 测试 PMAS 整理棉织物的应用性能, 并与氨基硅油和市场上同类产品比较。结果表明: 当氨基硅油氨基和环氧聚醚环氧基摩尔比为 1:1, 氨基硅油的氨值为 0.9 mmol/g、黏度约 1 450 mPa·s 时, 所合成的聚醚改性氨基硅油具有自乳化功能且乳液稳定; 相对氨基硅油, 改性氨基硅油整理棉织物具有相当的柔软性, 且其亲水性得到了明显提高。研究表明采用环氧聚醚改性氨基硅油能在不影响氨基硅油柔软性能的基础上有效改善氨基硅油亲水性。

关键词: 氨基硅油; 环氧聚醚; 氨值; 柔软性

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A

0 引 言

二甲基聚硅氧烷结构赋予整理织物优良的柔软、滑爽和弹性, 而氨基能增强二甲基聚硅氧烷在织物上的定向排列, 进一步提高其功效, 因此, 氨基硅油相对普通硅油具有更好的柔软、滑爽和弹性, 已广泛应用于纺织柔软后整理。但氨基硅油乳液易出现破乳漂油、黏辊或沾污织物, 整理织物亲水性明显变差、抗静电性明显降低, 另外, 氨基硅油中的氨基易氧化分解形成发色团, 引起整理织物泛黄、色变^[1]。针对上述缺陷, 人们采用各种方法对其进行改性研究, 其中聚醚改性不失为一种较好的改善氨基硅油整理织物亲水性方法。安秋凤等^[2-3]通过含氢硅油与 α -烯丙基缩水甘油醚及 α -烯基聚醚的硅氢化加成反应制得侧链型聚醚环氧改性硅油, 再与有机胺(如乙二胺、吗啉等)进行环氧开环反应, 制备聚醚改性氨基硅油, 达到同时改善氨基硅油亲水性和柔软性的目的。Knott 等^[4]在叔胺催化剂作用下, 用 α, ω -双氨基封端硅油和聚氧乙烯聚氧丙烯二醇在甲苯溶剂存在下反应制备嵌段型氨基聚醚硅油, 但此法反应条件苛刻, 并且甲苯溶剂毒性大, 推广受限制。本文拟用氨基硅油和环氧型聚氧乙烯醚为原料, 通过氨基硅油的氨基与环氧聚醚的环氧基的开环反应, 制备聚醚改性氨基硅油, 期望在保持氨基硅油柔软性的同时, 改善亲水性, 抑制黄变性。此改性方法原料易得, 制备工艺简单, 反应条件温和, 实施容易。

本实验自制不同氨值、不同分子量的氨基硅油, 在此基础上, 通过氨基硅油的氨基与环氧聚醚的环氧基开环反应, 实现聚醚改性氨基硅油, 制备具有自乳化的聚醚改性氨基硅油(PMAS)。研究氨基硅油中的氨值、黏度以及氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比等因素对 PMAS 乳液粒径及其整理织物亲水性、柔软性能和白度的影响, 优化其合成条件, 改善氨基硅油应用性能。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

八甲基环四硅氧烷(D₄,工业品,浙江新安化工集团股份有限公司);N-β-氨乙基-γ-氨丙基甲基二甲氧硅烷(YDH-602,工业品,浙江省化工研究院);六甲基二硅氧烷(MM,工业品,浙江新安化工集团股份有限公司);环氧基聚醚(平均分子量范围300~400 g/mol,环氧值≥0.294 mol/100 g,工业品,宜兴市高滕新兴化工有限公司);氢氧化钾(分析纯,杭州大方化学试剂厂);冰乙酸、二甲基亚砷(DMSO,分析纯,天津永大化学试剂有限公司);氨基硅油(AS,氨值为0.6 mmol/g,pH为6~7,自制);亲水柔软有机硅整理剂(SSA,杭州科峰化工厂)。织物:纯棉织物(经向×纬向,64根/cm×38根/cm,杭州金晶染整有限公司)。

仪器:RJ-350Ⅲ型轧车(上海双翼实业公司);M-6型连续式定型烘干机(杭州三锦科技有限公司);Vertex70型傅里叶红外光谱仪(德国Bruker公司);激光粒度分析仪(日本Horiba公司);DV-Ⅱ+Pro旋转式黏度计(美国Brookfield公司);SC-80白度仪(北京康光仪器有限公司)。

1.2 合成及应用工艺

1.2.1 氨基硅油 AS 的合成^[5]

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的250 mL四口瓶中,依次加入D₄、水解602和适量的MM,搅拌均匀,通N₂保护下,加热升温至70℃,加KOH及DMSO后,升温至110℃反应6~8 h。加乙酸中和KOH后,进行减压脱低沸物30 min,得无色透明的氨基硅油(AS)。

1.2.2 聚醚改性氨基硅油 PMAS 的合成

取定量的氨基硅油(AS)、环氧聚醚和适量溶剂异丙醇,放入装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的250 mL三口烧瓶中,搅拌均匀,加热升温至70℃,并保温反应4~6 h,然后抽真空脱溶剂和低沸物30 min,得无色至浅黄色透明黏稠液体,即聚醚改性氨基硅油(PMAS)。

1.2.3 整理工艺

整理工艺:半漂棉织物→二浸二轧(有机硅柔软整理剂10 g/L,室温,轧余率100%)→预烘(100℃×5 min)→焙烘(140℃×30 s)。

1.3 测试及表征方法

1.3.1 AS 的黏度和氨值测定

a)氨基硅油黏度的测定:采用DV-Ⅱ+Pro旋转式黏度计测定,用4号转子,转速为60 r/min。

b)氨值测定^[6]:称取1 g样品(精确到0.000 1 g)于250 mL锥形瓶中,加入20 mL甲苯溶解。再加30 mL异丙醇,滴入3~4滴溴酚蓝指示剂,用标准盐酸-乙醇溶液滴至由蓝色变为黄色。

$$\text{氨值 } A = \frac{(V_1 - V_2) \times c}{m} \quad (1)$$

式中: m —样品质量,g; c —标准盐酸乙醇溶液浓度,mol/L; V_1 —滴定前标准盐酸乙醇溶液体积,mL; V_2 —滴定后标准盐酸乙醇溶液体积,mL。

1.3.2 PMAS 乳液粒径及其分布测定

取10 g聚醚改性氨基硅油PMAS和990 mL水,搅拌混合,即可自乳化浓度为10 g/L的聚醚改性氨基硅油乳液,调节乳液pH值至6左右,采用激光粒度分析仪进行粒径测定。

1.3.3 整理织物的性能测试

a)柔软性:以弯曲刚度来表示,弯曲刚度越小,织物的柔软性越好;反之,越差。弯曲刚度测定参照ASTM—D1388—1964标准,用KES-弯曲试验仪测定。

b)亲水性:以织物润湿时间来表示,润湿时间短,织物亲水性好,反之,织物亲水性差。润湿时间的测试参照AATCC79《漂白织物的吸水性》,测定水滴在织物表面形成的反光面消失所需的时间。

c)白度:用白度测试仪测定,织物折叠8层测试3次取均值。

2 结果与讨论

2.1 氨基与环氧基摩尔比对 PMAS 乳液粒径和整理织物应用性能的影响

选取氨值 0.9 mmol/g、黏度 1 450 mPa·s 的氨基硅油,改变氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比,制备聚醚改性氨基硅油。研究氨基与环氧基摩尔比对 PMAS 乳液粒径及分布和整理织物柔软性和亲水性的影响,结果见图 1 和表 1 所示。

从图 1 可见,当氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比为 2:1 时,乳液粒径分布较宽,平均粒径大于 150 nm,乳液呈乳白色,乳液表面有漂油现象。当氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比为 1:1 时,乳液粒径分布窄,平均粒径为 88 nm,乳液呈透明状。这主要是氨基和环氧基的摩尔比会影响所合成的聚醚改性氨基硅油分子上聚硅氧烷与聚醚链的比例,从而影响分子疏水链和亲水链的比例,进而影响分子的亲水/疏水性和自乳化能力,最终影响聚醚改性氨基硅油的乳液粒径和分布。

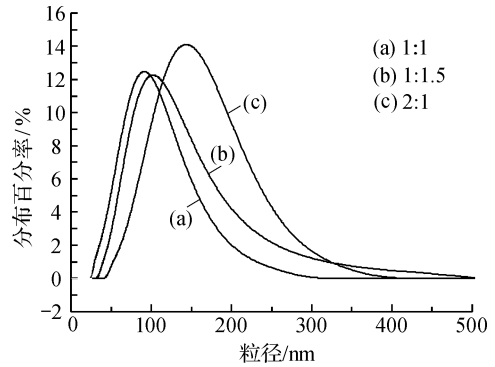


图 1 PMAS 乳液的粒径分布

从表 1 可见,随着氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比减小,氨基硅油分子引入聚醚量的增多,整理织物的弯曲刚度增大,整理织物柔软性减弱;而整理织物的润湿时间缩

表 1 氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比对整理织物应用性能的影响

$n(\text{氨基})/n(\text{环氧基})$	弯曲刚度/(cN·cm ² ·cm ⁻¹)		润湿时间/s
	经向	纬向	
1:1.5	0.024 1	0.015 8	8.11
1:1	0.022 2	0.013 4	8.65
2:1	0.023 0	0.013 0	10.04
2:0	0.020 3	0.012 2	>240

短,整理织物的亲水性增强。这是因为聚醚链通过氨基接枝在聚硅氧烷侧链上,由于聚醚链段的引入,会影响氨基硅油在纤维或织物表面的排布,从而降低整理织物的柔软性,表现为整理织物的弯曲刚度增大;整理织物上的聚醚改性氨基硅油分子中的聚醚侧链成团聚状伸向空气中,成为水扩散到织物的通道,从而改变氨基硅油疏水的特性,因此,整理织物具有较好的亲水性。聚醚在整个分子结构中的质量分数大小会影响氨基硅油在织物表面的排列规整性和氨基硅油膜表面亲水膜的连续性,因而影响整理织物的柔软性和亲水性^[7]。考虑到粒径小,性能稳定的乳液能更好地与织物接触,在织物表面形成均匀厚度的连续膜,有助于整理织物的柔软性提高^[8]。因此,综合考虑氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比对 PMAS 乳液粒径及分布和整理织物柔软性和亲水性的影响,选择氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比为 1:1。

2.2 氨基硅油氨值对 PMAS 整理织物应用性能的影响

固定 MM 的用量,改变 D₁ 与水 602 质量比,合成出 4 种不同氨值、相近分子量(即相近黏度)的氨基硅油。在此基础上,固定氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比为 1:1,制得相应的聚醚改性氨基硅油,研究氨基硅油氨值对整理织物的柔软性、亲水性和白度的影响,结果见表 2。

表 2 氨基硅油氨值对整理织物应用性能的影响

氨值/(mmol/g)	氨基硅油黏度/(mPa·s)	弯曲刚度/(cN·cm ² ·cm ⁻¹)		润湿时间/s	白度/(°)
		经向	纬向		
0.318	1 463	0.025 1	0.016 3	10.04	85.88
0.623	1 478	0.024 1	0.015 8	9.82	85.54
0.915	1 450	0.022 2	0.013 4	8.65	85.45
1.205	1 508	0.021 0	0.012 4	8.14	85.27

由表 2 可见,随着氨基硅油氨值的增大,PMAS 整理织物的弯曲刚度和润湿时间呈下降趋势,表明氨值的增大会带来聚醚改性氨基硅油整理织物柔软性和亲水性同步增强。这是因为氨基硅油氨值的提高,意味着聚醚改性氨基硅油分子中氨基及环氧聚醚取代氨基的比例增大,这会使改性氨基硅油在弱酸性整理条件下的正电性得到提高,进而增大改性氨基硅油与纤维间的静电引力,有利于整理剂在纤维或织物表面的吸附和有序排列,从而提高整理织物的柔软性。同时,氨基硅油氨值的增加,会导致改性氨基硅油分子中聚醚链引入的增多,使聚醚在改性氨基硅油分子中的比例增加,因而改性氨基硅油整理织物亲水性增强。另外,实

验结果显示氨值对整理织物的白度影响不大,这是由于改性氨基硅油是由氨基与环氧基开环反应制得,改性氨基硅油分子中伯胺基团大部分被环氧基取代,导致改性氨基硅油光氧化的可能性大大降低,因而尽管氨基硅油的氨值提高,但白度基本不变。综合考虑柔软性、亲水性、白度和原料成本,选择氨值为 0.9 mmol/g 的氨基硅油较为适宜。

2.3 氨基硅油黏度对 PMAS 整理织物应用性能的影响

固定 D_4 与水解 602 质量比,通过改变 MM 的用量来合成氨值相同但黏度不同的 6 种氨基硅油。在此基础上,固定氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比为 1:1,制得相应的聚醚改性氨基硅油。研究氨基硅油黏度对整理织物柔软性、亲水性和白度的影响,结果见表 3 所示。

从表 3 可见,随着氨基硅油黏度的增大,PMAS 整理织物的弯曲刚度逐渐减小,但整理织物的润湿时间逐渐延长。表明随着氨基硅油黏度的增大,整理织物柔软性增加,而亲水性降低。氨基硅油黏度增大意味着氨基硅油分子量的增大,分子量的增大会提高改性氨基硅油在纤维或织物表面的吸附量,因而整理织物柔软性可得到逐渐提高。但是随着氨基硅油分子量增大,氨基硅油活性基团氨基与环氧基的有效接触机会下降,进而可能影响环氧开环反应程度。另外,聚醚改性氨基硅油分子量的增大,已接枝的亲水性聚醚链段被主链聚硅氧烷包裹可能性也会增大,进而延长润湿时间。综合亲水性和柔软手感两方面,认为黏度控制在 1 450 mPa·s 左右为宜。

2.4 与其他改性有机硅整理剂应用性能比较

将优化合成的聚醚改性氨基硅油(PMAS)与氨基硅油和市场上同类亲水有机硅柔软整理剂产品配制成 10 g/L 的乳液,通过浸轧法应用于棉织物整理,测试整理织物的各项应用性能。结果见表 4。

从表 4 可见,与未整理织物相比,PMAS 整理织物弯曲刚度明显变小,表明 PMAS 整理织物具有良好的柔软、平滑;与氨基硅油乳液(AS)整理织物相比,PMAS 整理织物弯曲刚度与之较为相近,而润湿时间明显缩短,表明 PMAS 整理剂在保持氨基硅油较好柔软性的同时,大大提高整理织物的亲水性;与市场同类亲水有机硅柔软整理剂产品 SSA 相比,整理织物具有相近的柔软性,但亲水性略差。结果表明合成的聚醚改性氨基硅油 PMAS 能在不影响氨基硅油柔软性能的基础上有效改善氨基硅油亲水性,并接近市场同类亲水有机硅整理剂产品性能。

3 结 论

通过考察氨基硅油氨值、黏度以及氨基硅油氨基与环氧聚醚环氧基摩尔比对 PMAS 乳液粒径及其整理棉织物亲水性、柔软性和白度的影响,得到了 PMAS 合成工艺的优化条件:氨基硅油氨基与环氧聚醚的环氧基摩尔比为 1:1,氨基硅油氨值为 0.9 mmol/g、黏度约 1 450 mPa·s。优化条件下所制备的聚醚改性氨基硅油具有自乳化能力强、乳液粒径小、体系稳定等优点。PMAS 应用于棉织物整理,可在保持较好柔软性的同时,明显提高整理棉织物的亲水性。聚醚改性氨基硅油能在不影响氨基硅油柔软性能的基础上有效改善氨基硅油亲水性。

参考文献:

- [1] 黄文润. 硅油及二次加工品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 62-110, 229-242.
- [2] 安秋风, 路德待, 黄良仙. 生态织物整理剂——聚醚/氨基硅油的性能研究[J]. 印染助剂, 2004, 21(1): 18-22.

表 3 氨基硅油黏度变化对整理织物应用性能的影响

氨基硅油黏度/ (mPa·s)	弯曲刚度/(cN·cm ² ·cm ⁻¹)		润湿时间/ s	白度/ (°)
	经向	纬向		
426	0.027 9	0.017 8	8.18	85.48
900	0.026 1	0.016 6	8.56	85.31
1 450	0.022 2	0.013 4	8.65	85.45
2 080	0.021 8	0.012 0	9.74	85.62
2 680	0.020 3	0.011 2	10.17	85.44
3 100	0.020 1	0.011 8	11.72	85.25

注:上述氨基硅油的氨值均为 0.9 mmol/g

表 4 不同类型的整理剂在棉织物上整理效果的比较

类型	弯曲刚度/(cN·cm ² ·cm ⁻¹)		润湿时间/ s	白度/ (°)
	经向	纬向		
未整理	0.034 2	0.016 2	0.78	85.58
AS乳液	0.021 8	0.012 9	>240	84.31
PMAS	0.022 2	0.013 4	8.65	85.45
SSA	0.023 1	0.013 7	2.21	85.77

- [3] 安秋凤, 黄良仙, 李临生. 氨基改性聚醚硅油的合成、结构表征及应用[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(5): 626-630.
- [4] Knott W, Landers R, Windbiel D. Process for preparation of Sioc-linked, linear polydimethylsiloxane-polyoxy-alkylene block copolymers; US,20070049717A1[P]. 2007-03-01.
- [5] 张小涛. 氨基硅油合成工艺的探讨[J]. 有机硅材料, 2007, 21(4): 206-208.
- [6] 申屠鲜艳. 氨基硅油的结构分析[J]. 有机硅材料, 2006, 20(5): 256-257.
- [7] 杨 栋. 聚硅氧烷柔软剂的结构性能及其作用模型: 二[J]. 印染, 2008, 17: 40-43.
- [8] 梁 石. 氨基硅油的合成及其微乳化研究[D]. 成都: 四川大学, 2003: 11-13.

Study on Preparation and Application Property of Amino-Silicone Modified by Polyether with Epoxy Group

LI Wei^{1a}, WU Ming-hua^{1a,b}, LIU Ai-lian², BAO Jin-yue², CHAI Hong-mei²

(1. Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Material and Manufacturing Technology; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China; 2. Langsha Group Co., Ltd, Yiwu 322000, China)

Abstract: A series self-emulsifying amino-silicone modified with epoxy group polyether (PMAS) are prepared by ring-opening reaction between epoxy group of polyether and amino of amino-silicone (AS) in the presence of isopropyl alcohol. The effect of these factors such as the amino value and the viscosity of AS, and the mole ratio of amino of amino-silicone to the epoxy group of polyether on the size of PMAS emulsion and the softness, hydrophilicity and whiteness of the cotton fabric finished with PMAS are investigated, the conditions of the reaction are optimized, and the application properties of the cotton fabric finished with PMAS is tested, and compared with that of AS and similar product in market. The results indicate that when the amino value and viscosity of AS are 0.9 mmol/g and 1 450 mPa · s, and the mole ratio of the amino of amino-silicone to epoxy group of polyether is 1 : 1, the synthetic PMAS can self-emulsify, its emulsion possesses good stability, and the cotton fabric finished with PMAS possesses as good soft as and much better hydrophilic than that of the fabric treated with AS. The hydrophilicity of AS modified by epoxy group polyether is improved effectively without its softness being affected.

Key words: the amino-silicone; epoxy group polyether; amino value; softness

(责任编辑: 许惠儿)