

氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的合成及应用

程金放^{1a}, 吴明华^{1a,b}, 刘彦杰^{1a}, 鲍进跃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. 浙江浪莎内衣有限公司, 浙江义乌 322000)

摘要:以环氧基封端聚硅氧烷(ETPS)和氨基封端聚醚胺(ED-600)为原料,通过环氧基的开环反应,合成了氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物(SAPB)。研究了反应因素对 SAPB 特性粘度的影响,优化了合成工艺条件;采用¹H-NMR和 GPC 对产物进行了结构表征,并探讨了环氧基封端聚硅氧烷分子量对 SAPB 整理织物柔软性和亲水性的影响。结果表明:当 $n(\text{ETPS}) : n(\text{ED-600}) = 1.0 : 1.2$, 反应温度为 80℃, 反应时间为 6.0 h, 溶剂异丙醇用量为 30%(相对反应物总质量)时,所合成的 SAPB 特性粘度为 17.47×10^{-2} dL/g, 数均分子量为 19.57×10^3 g/mol; 选取分子量为 5 328 g/mol 的环氧基封端聚硅氧烷合成的 SAPB, 能赋予整理织物良好的亲水、柔软性。

关键词: 环氧基封端聚硅氧烷; 氨基封端聚醚胺; 嵌段型聚合物; 柔软性; 亲水性

中图分类号: TS195.5 **文献标志码:** A

0 引言

棉织物经氨基硅油整理后,手感柔软、丰满,并具有一定的抗皱性,但与原织物相比,其亲水性明显下降,最终导致织物的穿着舒适性降低^[1]。因此,氨基硅油的亲水化改性成为研究热点,其亲水化改性主要是靠引入聚醚基团来实现^[2-5]。现在研究最多的主要是侧链型聚醚改性氨基聚硅氧烷和嵌段型聚醚改性氨基聚硅氧烷,侧链型聚醚改性氨基聚硅氧烷主要是指在聚硅氧烷分子结构的侧链上引入聚醚基团,但这会导致聚醚基团包裹聚硅氧烷链段,在整理织物的亲水性得到提高的同时,柔软性也会大大地降低^[6-9];嵌段型聚醚改性氨基聚硅氧烷是将氨基和聚醚基团引入到聚硅氧烷主链中,分子相对规整,有望使织物兼具良好的柔软性和亲水性,另外,分子中氨基绝大部分是仲胺基,不易氧化,可以明显改善整理织物泛黄现象^[10]。因此,嵌段型聚醚改性氨基聚硅氧烷是有机硅亲水柔软剂发展的新阶段。

本文以环氧基封端聚硅氧烷和氨基封端聚醚胺为原料,通过环氧基的开环反应,制备氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物,并应用于棉织物的亲水柔软整理。研究合成反应因素对产物特性粘度的影响,并优化其合成工艺条件,采用¹H-NMR 和 GPC 对产物进行结构分析;研究不同分子量环氧基封端聚硅氧烷对氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物整理织物亲水、柔软性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物是利用环氧基封端聚硅氧烷和氨基封端聚醚胺为原料,通过环氧基的开环反应合成的,实验过程中主要用到的化学试剂如表 1 所示。

1.1.2 实验仪器

实验过程中主要用到的实验仪器如表 2 所示。

表 1 主要化学试剂

药品名称	规格	生产厂家
环氧基封端聚硅氧烷	自制	
氨基封端聚醚胺 (ED-600)	工业级	亨斯曼公司
氨基硅油	工业级	浙江科峰化工有限公司
SSC 整理剂	工业级	浙江科峰化工有限公司
异丙醇	AR	杭州高晶精细化工有限公司
甲苯	AR	浙江三鹰化学试剂有限公司
乙酸(醋酸)	AR	浙江省兰溪市屹达化工试剂有限公司
半漂纯棉织物	经向×纬向: 133×72 根/cm	杭州金晶染整有限公司

注:环氧基封端聚硅氧烷(自制):分子量分别为:1 828、3 328、4 228、5 328、6 228 g/mol 和 7 228 g/mol。

表 2 主要实验仪器

名称	型号	生产厂家
电子分析天平	UX620H	日本 shimadzu 公司
精密增力电动搅拌机	JJ-1A	江苏金坛市环宇科学仪器厂
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101s	杭州惠创仪器设备有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-111A	郑州长城科工贸有限公司
凝胶色谱仪	Waters 201	美国 Waters 公司
核磁共振波谱仪	FTNMR Digital	瑞士 Bruker 公司
轧车	RJ-350 III	上海双翼实业公司
连续式定型烘干机	M-6	杭州三锦科技有限公司
白度仪	SC-80	北京康光仪器有限公司
织物风格仪	PhabroMeter 3	美国 Nucybertek 公司
接触角测试仪	DSA100	德国 KRUSS Gimbh 公司
玻璃恒温水槽	BHC-501	杭州大卫科教仪器有限公司
平型乌氏粘度计	毛细管内径 0.4~0.5 mm	台州市椒江区玻璃仪器厂
pH 计	pHS-3c	上海精科有限公司

1.2 实验方法

1.2.1 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的合成

将环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺按一定比例加至四口烧瓶中,加入一定量的异丙醇作溶剂,搅拌均匀并升温至预定的温度,反应一定的时间,反应产物经减压蒸馏后去除溶剂,得氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物。反应方程式如图 1 所示。

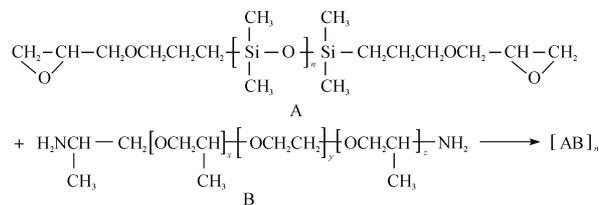


图 1 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的合成反应式

1.2.2 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的乳化

取一定量的氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物和脂肪醇聚氧乙烯醚类乳化剂,按聚合物和乳化剂质量比 2 : 1 混合,搅拌均匀后,边搅拌边缓慢滴加一定量的水,用醋酸调节体系 pH 值至 6 左右,然后在室温条件下搅拌 20~30 min,得有效成分为 40% 的 SAPB 乳液。

1.2.3 整理工艺

纯棉织物→二浸二轧(40%有效成分的 SAPB 乳液 20 g/L,室温,轧余率 100%)→预烘(90℃×5 min)→焙烘(130℃×30 s)→恒温恒湿条件放置 24 h(温度 20℃,相对湿度 65%)→待测。

1.3 测试及表征

1.3.1 特性粘度的测定

将一定量的氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物配制成 1 g/100 mL 的甲苯溶液,并采用毛细管内径为 0.4~0.5 mm 的平型乌氏粘度计,在恒温水浴槽中保持测试温度为 30℃,测出其流出时间,并通过下式计算其特性粘度^[11]。

$$[\eta] = [(\ln \eta_r)/c] \times \eta_r^{1/9} \quad (1)$$

其中: $\eta_r = t/t_0$, t :溶液的流出时间, t_0 :溶剂的流出时间。

1.3.2 分子量测定

氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物分子量采用 Waters 201 凝胶色谱仪测试。流动相为四氢呋喃,以窄分布聚苯乙烯为标样。

1.3.3 ¹H-NMR 分析

¹H-NMR 采用瑞士 Bruker 公司的 FTNMR Digital 核磁共振波谱仪测定,氘代氯仿作为溶剂。聚合物溶解于 CDCl₃ 中配成质量分数约为 5% 的溶液进行测试。

1.3.4 整理织物的柔软性能测试

整理棉织物于恒温恒湿室(温度 20℃,相对湿度 65%)放置 24 h,采用 30010-1 PHabrOmete 3 织物风格仪测试整理织物的积分面积值,积分面积值越小,表明织物柔软性越好,反之越差。

1.3.5 整理织物的亲水性能测试

测试参照 AATCC—1979《漂白织物的吸水性

测试》标准,以水滴渗化时间表示,即利用接触角测试仪的视频记录水滴由接触布面到完全被吸收(水滴反光面消失)所需的时间。

1.3.6 整理织物的白度测试

整理织物的白度测试参照 GB 8425—1987,取其蓝光白度值。

2 结果与讨论

2.1 合成反应条件对 SAPB 特性粘度的影响

2.1.1 环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺

摩尔比对 SAPB 特性粘度的影响

固定反应温度为 80℃,反应时间为 5 h,异丙醇溶剂用量为 30%,选择环氧基封端聚硅氧烷数均分子量为 5 328 g/mol,研究环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺的摩尔比对产物特性粘度的影响,结果如图 2 所示。

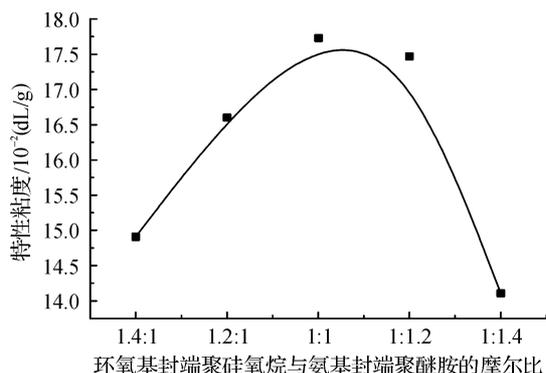


图 2 环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺摩尔比对 SAPB 特性粘度的影响

由图 2 可知:当 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 值趋于 1 时,产物的特性粘度最大;当 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 值大于 1 时,产物的特性粘度随着 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 值的减小而增大;当 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 值小于 1 时,产物的特性粘度随着 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 的减小而减小。这是因为当 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 趋于 1 时,环氧基与伯胺基等当量,有利于氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物分子量的增大,因此合成产物的特性粘度最大;当 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 值大于 1 时,环氧基封端聚硅氧烷过量,容易对氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物进行环氧基封端,不利于产物分子量的增大;当 $n(\text{环氧基封端聚硅氧烷})/n(\text{氨基封端聚醚胺})$ 值小于 1 时,氨基封端聚醚胺过量,容易对氨基聚醚聚硅氧烷嵌段

型聚合物进行氨基封端,不利于合成产物分子量的增大。但由于氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物整理织物时,分子结构中的氨基有利于整理剂在织物上进行定向排列,从而增加织物的柔软性,所以在特性粘度变化不明显,氨基封端聚醚胺稍过量更有助于提高整理棉织物的柔软性。

综上所述,实验选择环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺的摩尔比为 1 : 1.2 较为适宜。

2.1.2 反应温度对 SAPB 特性粘度的影响

固定环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺的摩尔比为 1 : 1.2,反应时间为 5 h,异丙醇溶剂用量为 30%,研究不同反应温度对 SAPB 特性粘度的影响,结果如图 3 所示。

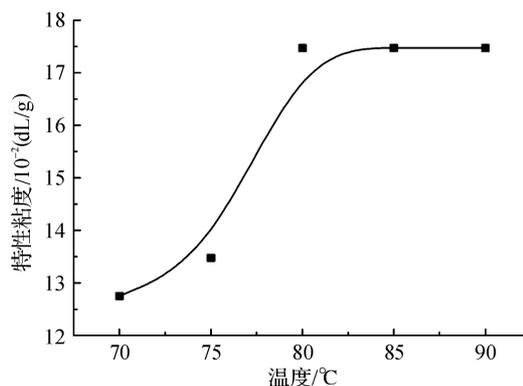


图 3 反应温度对 SAPB 特性粘度的影响

由图 3 可知:当反应温度低于 80℃时,随着反应温度的提高,SAPB 特性粘度明显增加;当反应温度为 80℃时,SAPB 特性粘度达到最大值;继续提高反应温度,SAPB 特性粘度变化不大。这主要是因为当反应温度较低时,反应物活性低,氨基封端聚醚胺分子中的氮原子较难向环氧基中电子云密度较低的碳原子进攻,氨基与环氧基的亲核加成反应难以进行,SAPB 特性粘度较低,难以达到所需分子量的目标产物;提高反应温度有利于反应物跨过反应活化能,有利于提高反应物活性基团间的有效碰撞,有利于氨基封端聚醚胺与环氧基封端聚硅氧烷进行“聚合”反应,产物分子量增大,产物特性粘度增加。

综上所述,选择反应温度为 80℃较为适宜。

2.1.3 反应时间对 SAPB 特性粘度的影响

固定环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺的摩尔比为 1 : 1.2,反应温度为 80℃,异丙醇溶剂用量为 30%,研究不同反应时间对 SAPB 特性粘度的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知:当反应时间少于 6 h 时,随着反应时间的增加,SAPB 特性粘度明显增大;当反应时间

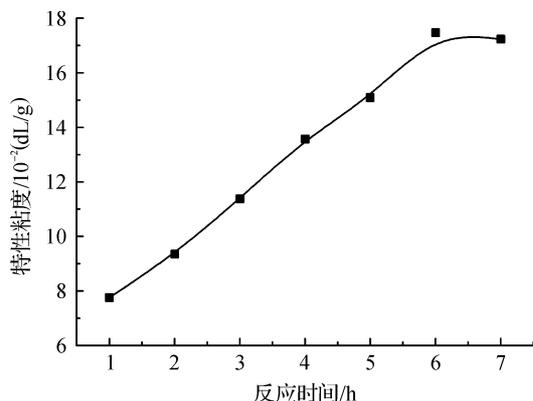


图 4 反应时间对 SAPB 特性粘度的影响

超过 6 h 后,反应时间继续增加,SAPB 特性粘度不再变化,反应基本趋于完全,这主要是因为氨基封端聚醚胺中的氨基与环氧基封端聚硅氧烷的环氧基进行环氧基开环反应需要一定时间,延长反应时间,反应基团间的有效碰撞增多,有利于开环反应的进行,随着反应的进行,产物分子量不断增加,粘度增大;经过一定时间反应后,反应趋于完全时,粘度也就趋于稳定。

综上所述,选择反应时间为 6 h 较为适宜。

2.1.4 溶剂用量对 SAPB 特性粘度的影响

固定环氧基封端聚硅氧烷与氨基封端聚醚胺的摩尔比为 1 : 1.2,反应温度为 80℃,反应时间为 6 h,研究异丙醇溶剂不同用量对 SAPB 特性粘度的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知:当溶剂异丙醇用量低于 30% 时,

随着溶剂用量的增加,SAPB 特性粘度逐渐增大;当溶剂用量超过 30% 后,随着溶剂用量的增加,SAPB 特性粘度逐渐减小。

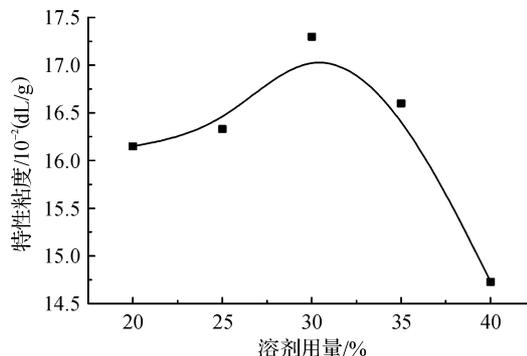


图 5 溶剂用量对 SAPB 特性粘度的影响

这主要是由于溶剂用量较少时,随着溶剂用量的增加有利于反应体系粘度的降低,从而有利于反应物伯胺与环氧基有效碰撞而发生反应;若体系粘度较高时,反应物扩散速度受到限制,反应速度下降。溶剂用量过多时,反而使反应物的浓度降低,不利于合成反应的进行,产物分子量变小,产物粘度也相应减小。综上,选择溶剂用量为 30% 比较适宜。

2.2 合成氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的结构表征

a) 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物核磁分析

将合成的氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物经一系列处理后去除溶剂,并于真空烘箱中干燥 24 h 后进行核磁表征,结果如图 6 所示。

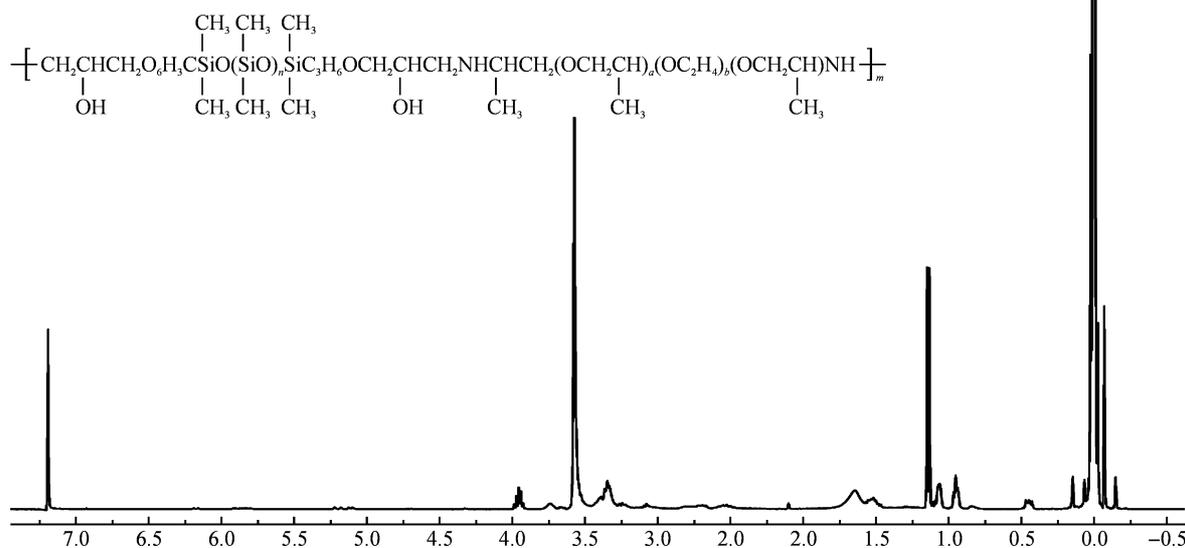


图 6 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的¹H-NMR 分析

图 6 为合成氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的氢核磁谱图,分子链中各个质子振动峰对应的具体

化学位移 δ (ppm) 如下: 0.05, Si—CH₃; 0.45, Si—CH₂; 1.08, CH—CH₃; 1.54, C—CH₂; 2.58,

—NH—; 3.45, O—CH₂、—OCH₂ CH(CH₃)—; 3.98, —CHOH; 7.19为 CDCl₃ 溶剂峰。这些峰说明合成氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物分子中不仅含有骨架聚硅氧烷链段,还含有仲胺基、聚醚、羟基等基团^[12],表明合成氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的结构与合成目标物结构较一致。

b) 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物分子量测定
对所合成的氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物进行分子量测定,结果如图7所示。

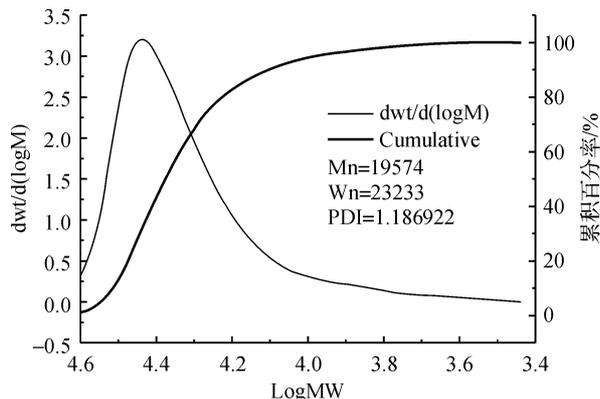


图7 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的 GPC 图谱

由图7可知:氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的数均分子量为 19.57×10^3 g/mol,重均分子量为 23.23×10^3 g/mol,分散度系数为 1.187,合成氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物分子量较集中。

2.3 环氧基封端聚硅氧烷分子量对 SAPB 整理织物应用性能的影响

将不同分子量的环氧基封端聚硅氧烷合成的氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物分别配成有效成分为 40% 的乳液,并配制乳液 20 g/L 的整理液,用醋酸调节整理液 pH 值至 6 左右,按方法 1.2.3 整理棉织物,测试整理织物的应用性能。结果如表 3 所示。

表3 环氧基封端聚硅氧烷分子量对整理织物应用性能的影响

环氧基封端基 硅氧烷分子量	整理织物应用性能		
	积分面积值	润湿时间/s	白度/%
1 828	0.758	4	87.28
3 328	0.708	6	86.45
4 228	0.578	10	86.57
5 328	0.509	16	86.34
6 228	0.479	21	86.13
7 228	0.415	25	85.83

由表3可知:随着环氧基封端聚硅氧烷分子量的增大,整理织物的积分面积值逐渐减小,润湿时间却逐渐增大,白度相对原布变化不大。这表明随着环氧基封端聚硅氧烷分子量的增大,有利于提高整

理织物的柔软性,但会降低整理织物的亲水性。产生上述现象,主要是随着环氧基封端聚硅氧烷分子量的增大,所合成的氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物分子结构中,聚二甲基硅氧烷的质量百分比增大,表现为整理后织物的柔软性提高;但聚二甲基硅氧烷链段在整理织物上表现为疏水性,随着其质量分数增大,合成的 SAPB 整理织物的亲水性呈明显下降趋势。由表3还可以得知:选用分子量为 5 328 g/mol 的环氧基封端聚硅氧烷合成的 SAPB,能使整理织物同时获得较好的柔软性和亲水性。

2.4 不同整理剂整理棉织物的应用性能的比较

实验选用分子量为 5 328 g/mol 的环氧基封端聚硅氧烷,采用所优化的合成条件制备氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物,按照 1.2.3 方法整理棉织物,并与市场上的氨基硅油和 SSC 整理剂整理织物比较,结果如表 4 所示。

表4 不同整理剂整理棉织物的应用性能的比较

整理剂类型	积分 面积值	积分面积值 减少率/%	润湿 时间/s	白度/%
空白	1.786	—	2	87.02
自制改性硅油	0.497	72.2	16	86.34
氨基硅油	0.462	74.1	60	85.42
SSC 整理剂	0.485	72.8	6	85.80

从表4可知:与未整理织物相比,自制氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物整理织物柔软性有明显提高;与氨基硅油乳液整理织物相比,氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物整理织物柔软性稍差,而润湿时间和白度却有明显的改善,表明氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物整理剂在保持氨基硅油较好柔软性的同时,大大提高了整理织物的亲水性;但与市场同类亲水性有机硅整理剂 SSC 相比,柔软性与之相近,但亲水性仍有待提高。

3 结 论

a) 氨基聚醚聚硅氧烷嵌段型聚合物的合成工艺优化条件为: $n(\text{ETPS}) : n(\text{ED-600}) = 1.0 : 1.2$, 反应温度为 80℃,反应时间为 6.0 h,溶剂异丙醇用量为 30%。

b) 环氧基封端聚硅氧烷分子量对 SAPB 整理织物柔软和亲水性能影响较大,选择适宜分子量的环氧基封端聚硅氧烷,合成的 SAPB 可以兼具良好的柔软性和亲水性。

c) 选取分子量为 5 328 g/mol 的环氧基封端聚硅氧烷,合成产物的特性粘度为 17.47×10^{-2} dL/g,

数均分子量为 19.57×10^3 g/mol, 整理织物具有较好的柔软性和亲水性。

参考文献:

- [1] 郑 帆, 刘燕军, 葛 启. 加成法合成氨基硅油[J]. 纺织学报, 2005, 26(1): 73-75.
- [2] Krakenberg M, Leidreiter H, Oestreich S. et al. Linear polydialkyl-organosiloxanes having polyoxyalkylene and aminofunctional groups which additionally have terminal alkoxy groups; US, 20020028900AI[P]. 2002-03-07.
- [3] 黄良仙, 李俊国, 郝丽芬, 等. 氨烷基和聚醚基共改性硅油的研究进展[J]. 针织工业, 2008, 12(1): 56-58.
- [4] Policellid, Georgea. Terminally modified, amino, polyether siloxanes; US, 2001028892[P]. 2001-10-11.
- [5] Sawada K, Ueda M. Adsorption behavior of direct dye on cotton in nonaqueous media[J]. Dyes and Pigment, 2003, 58(6): 37-40.
- [6] 罗巨涛, 姜维利. 纺织品有机硅及有机氟整理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1999: 371.
- [7] 安秋风, 路德待, 黄良仙, 等. 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.
- [8] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 271.
- [9] 安秋风, 黄良仙, 李临生, 等. 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): 629-630.
- [10] 朱建华. 聚醚嵌段亲水性氨基硅油的制备及性能[J]. 印染, 2010, 36(17): 8-10.
- [11] 梁 燕, 吕桂琴, 张 军, 等. 高分子溶液特性粘度测定的新方法[J]. 化学学报, 2007, 65(9): 853-859.
- [12] 安秋风, 李献起, 李 歌, 等. 聚醚嵌段氨基硅油的结构与应用性能研究[J]. 有机硅材料, 2009, 23(6): 379-382.

Synthesis and Application of SAPB

CHENG Jin-fang^{1a}, WU Ming-hua^{1a,b}, LIU Yan-jie^{1a}, BAO Jin-yue²

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

Abstract: This research synthesizes SAPB through ring-opening reaction of epoxy group with ETPS and ED-600 as raw materials; studies the influence of reaction factors on intrinsic viscosity of SAPB and optimizes synthetic process conditions; uses ¹H-NMR and GPC for structural characterization of the product and discusses the influence of molecular weight of ETPS on the softness and hydrophilicity of SPAB finish fabrics. The result shows that when $n(\text{ETPS}) : n(\text{ED-600}) = 1.0 : 1.2$, reaction temperature = 80°C, reaction time = 6.0 h and isopropanol solvent dosage = 30% (relative to the total mass of the reactant), the intrinsic viscosity of SAPB synthesized is 17.47×10^{-2} dL/g and number-average molar mass is 19.57×10^3 g/mol; SAPB synthesized by ETPS with molecular weight 5 328 g/mol can provide the finish fabric with a good hydrophilicity and softness.

Key words: epoxy group-terminated polysiloxane (ETPS); amino-terminated polyetherimide; block polymer; softness; hydrophilicity

(责任编辑: 许惠儿)