

文章编号 :0253-9721(2006)10-0063-04

新型改性有机硅柔软剂的合成及应用性能

张红^{1,2}, 肖稳发²

(1. 华东理工大学 石油加工研究所, 上海 200237; 2. 上海工程技术大学 化学工程与工艺系, 上海 201600)

摘要 将羟基硅油在一定条件下与氨基-聚醚硅烷偶联剂进行乳液聚合,并用正交试验法对各种影响因素进行了分析,确定了反应温度、时间以及催化剂用量对单体转化率以及产物黏度、泛黄情况的影响,得出该聚合反应的最佳工艺条件。同时将该柔软剂和国内外同类产品进行手感、白度、撕破强度和抗皱性能的对比测试。结果表明,整理后的织物具有显著的柔软滑爽效果,撕破强度较普通柔软剂提高 22%,折皱回复角提高 9%,白度达到 81.3% 左右。

关键词 改性有机硅; 柔软剂; 合成

中图分类号: TS195.23 文献标识码: A

Synthesis and application of modified organosilicon softener

ZHANG Hong^{1,2}, XIAO Wen-fa²

(1. Petroleum Processing Research Institute, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. Chemical Engineering Department, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600, China)

Abstract Hydroxysilicone oil was emulsified and polymerized with silicone coupling agent carrying with a amino-group and polyether group under certain conditions. The influences of reaction temperature and time and the dosage of catalyst on the viscosity and yellowing of the product were studied and the optimum conditions of synthesis reaction were determined by orthogonal experiment method. Moreover, a comparative analysis of this modified softener and the products of the same kind both at home and abroad in terms of handle, whiteness, tearing strength and anti-crease properties was conducted. The results showed that the fabric treated with this modified softener has excellent hand feeling and good whiteness (81.3%), and its tearing strength increased by 22% and the crease recovery angle raised by 9% as compared with the fabrics treated with ordinary softeners.

Key words modified organosilicon; softeners; synthesis

改性有机硅柔软剂依靠活性基团增强了与纤维的亲合力,可改善织物的耐洗性、柔韧性、亲水性等。不同的改性基团可以赋予织物独特的风格,如氨基可以改善有机硅分子在纤维上的取向度,经氨基改性后,织物的柔软性和弹性明显提高;聚醚基团的引入可使织物吸湿作用大大增强,若将聚醚和氨基基团两者并用,则可同时增加织物柔软、抗静电、吸湿等效果;而烷氧基可赋予织物牢固性、回复弹性的特点^[1]。以往的有机硅柔软剂改性研究多集中于对改性基团的筛选,而对于 2 种以上改性基团的合成条

件研究颇少^[2-6];因此,鉴于有机硅改性剂能改善织物的性能,本文重点研究聚醚和氨基基团改性有机硅柔软剂的优化合成方法及其优良的应用效果。

1 试验部分

1.1 原料

二甲基羟基硅油、氨基硅烷偶联剂、聚醚硅烷偶联剂、催化剂、乳化剂。

收稿日期:2006-01-11 修回日期:2006-04-23

基金项目:上海市重点学科建设项目资助(pl402)

作者简介:张红(1971-),女,讲师,硕士。主要从事特种助剂、油品添加剂和有机硅表面活性剂的研究。

1.2 测试方法

产品表征采用美国尼高力仪器公司生产的 AVATAR-370 型傅里叶红外光谱仪测定; 织物断裂强力按 GB 3923—1983《机织物断裂强力和断裂伸长》的测试方法在 YG(B) 026D-250 型织物强力仪(温州大荣纺织标准仪器厂生产)上测定; 白度按 GB 5885—1986, 采用 DSBD-1 型电子数字白度仪(温州鹿东仪器厂生产)测定; 折皱弹性按 GB 3918—1983, 采用 YG(B) 541 B-1 I 型全自动数字式织物折皱弹性仪(宁波纺织仪器厂生产)测定。

1.3 乳液共聚

在带有搅拌珠的三颈瓶中加入一定量的水, 部分乳化剂和硅烷偶联剂制成预乳液, 在高速搅拌下加入二甲基羟基硅油、催化剂和剩余乳化剂, 搅拌乳化 1 h 左右, 然后升温至 70~100℃ 反应一定时间, 白色乳液慢慢变成淡黄色乳液, 在不同的时间和温度下取样测其转化率, 转化率采用烘干失重法测定^[7]。

1.4 合成配方与条件优化

采用正交试验法对改性有机硅柔软剂合成方案进行选择, 参数见表 1。

表 1 正交设计方案参数

水平	A 改性剂 用量/ %	B 催化剂 用量/ %	C 反应时 间/h	D 反应温 度/℃
1	1	1.5	2	70
2	2	3.5	4	80
3	3	5.5	6	90

2 反应条件的影响

采用正交表 $L_9(3^4)$ 确定试验方案, 结果如表 2 所示。可以看出, $A_3 B_1 C_3 D_3$ 是最好的配合方案。从表 2 中转化率的极差 R 的大小可以看出因素 C、D 的极差较大, 即反应时间及反应温度对转化率的影响较大, 为重要因素, 而改性剂及催化剂用量的极差小, 为不重要因素。据此, 本文对影响合成效果的各项因素进行了具体分析。

2.1 乳化剂的影响

溶液中加入适当的乳化剂, 可在溶液中形成稳

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

实验号	A	B	C	D	转化率/ %
1	1	1	1	1	15
2	1	2	2	2	55
3	1	3	3	3	80
4	2	1	2	3	78
5	2	2	3	1	48
6	2	3	1	2	20
7	3	1	3	2	75
8	3	2	1	3	50
9	3	3	2	1	35
K_1	150	168	85	98	
K_2	146	153	168	150	
K_3	160	135	203	208	
\bar{K}_1	50	56	28	33	
\bar{K}_2	49	51	56	50	
\bar{K}_3	53	45	68	69	
R	4	11	40	36	

定的界面膜, 从而使乳液的稳定性大大增加。由于非离子表面活性剂的优良乳化和增溶性能^[8], 试验选用非离子/阴离子乳化剂, 其中带有酸性基团的阴离子表面活性剂又起到催化剂的作用, 在溶液内部形成胶粒, 使得改性基团能在胶粒表面与硅油顺利反应, 从而加速反应进程。

2.2 反应时间的影响

从表 2 中明显看出反应时间对转化率的影响最大。反应时间越长, 转化率越大, 这与文献[9]的结果相似。这可能是由于反应初期, 搅拌时间较短, 乳液的粒径较大, 并不能较快形成均一稳定的乳液, 催化剂与改性剂及硅油基团不能充分接触, 致使反应进行较慢。反应时间对产量的影响如图 1 所示。

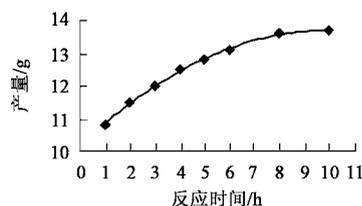


图 1 反应时间对产量的影响

由图 1 可以看出, 随着搅拌的进行, 转化率随之上升, 反应时间达到 4~5 h 之后, 上升趋势减缓, 到达 7~8 h 以后, 转化率稳定, 反应基本完成。试验还发现, 反应时间对氨基硅油的黏度影响很大, 当反应时间过短时, 反应未达到平衡, 氨基硅油的黏度很低, 虽便于分离, 但势必影响织物的柔软整理效果; 但当反应时间太长, 氨基硅油的聚合度过大, 生成的氨基硅油黏度非常高, 形成一种凝胶, 难于将其分

离,使纯度降低,且易发生黄变。由此,从生产周期和产品质量综合考虑,反应时间为 4 h 左右较为恰当。

2.3 反应温度的影响

在聚合反应中温度的控制十分重要。如果反应温度太低,反应速度就会变慢,羟基硅油的转化率就会相应的降低,并导致其应用效果变差,织物经整理后,手感达不到预期的效果;反之,如果聚合反应温度太高,虽然羟基硅油的单体转化率提高了,但聚合物的相对分子质量变小,经柔软整理的织物手感同样也不太理想。反应温度对聚合反应中氨基硅油产量的影响如图 2 所示。

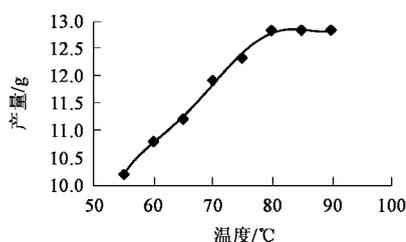


图 2 反应温度对产物产量的影响

由图 2 可以看出,在其它反应条件不变的情况下,随着聚合温度的升高,氨基改性硅油的产量不断增加,呈递增趋势。但当反应温度达到 85 °C 左右,反应趋于平稳,氨基硅油的产量不再随温度发生改变,基本保持在 12.7 g 左右,即反应温度的影响符合乳液聚合的规律,与正交试验预选方案所确定的最佳反应温度为 85 ~ 90 °C 一致。

2.4 改性剂用量的影响

改性剂作为反应原料的一部分,不是影响产品转化率的主要因素。鉴于所要求改性效果的不同,即柔软性、亲水性、抗菌性以及氨基易泛黄性的综合考虑,建议改性剂总量占原料量的 3 % 左右。

3 结果与讨论

上述分析确定了合成氨基和聚醚改性有机硅的最佳反应时间为 3.5 ~ 4 h,温度为 85 ~ 90 °C。

3.1 产品的表征

将自制的改性有机硅柔软剂进行红外光谱分析,如图 3 所示。

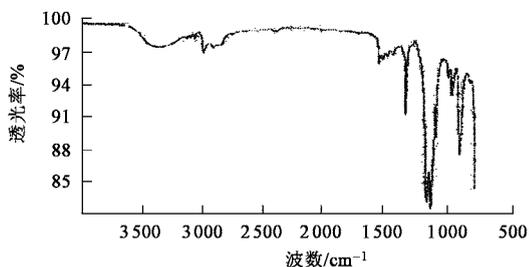


图 3 氨基改性有机硅油的红外光谱图

由图 3 可以明显看出,所制得的氨基改性硅油中含有 $-\text{OH}$ (吸收峰 3400 cm^{-1}), $-\text{N}-$ (吸收峰 1360 cm^{-1}), $-\text{O}-$ (吸收峰 1100 cm^{-1}) 这几个官能团。

3.2 产品的应用性能测试

3.2.1 白度测试

将自制的氨基改性有机硅柔软剂与胺型柔软剂 AF-570、双胺型柔软剂 SY-1、有机硅型柔软剂 EMJ 以及空白试样分别对织物进行柔软整理后,采用电子数字白度仪按照 GB 5885—1986 对织物进行白度测试,结果如表 3 所示。

表 3 不同柔软剂对织物白度及柔软效果的影响

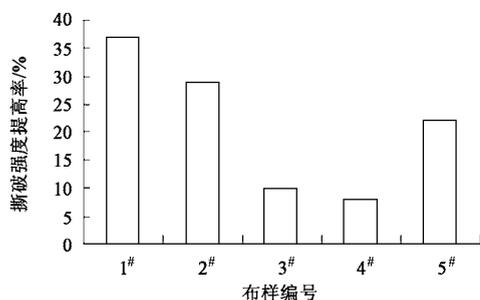
柔软剂	白度/ %	柔软效果
水(空白)	80.8	粗糙,较硬
AF-570	78.8	松软,增厚感
SY-1	80.1	松软
EMJ	77.8	较硬
自制试样	81.3	松软,弹性

由白度试验数据看出,胺型和有机硅型柔软剂对织物的白度有不同程度的影响。而自制的氨基、聚醚改性有机硅柔软剂与双胺型柔软剂 SY-1 的处理效果相当,和空白试样处理的织物白度相比,该柔软剂对织物白度无影响,白度好,布面无泛黄现象。

3.2.2 撕裂强度测试

用自制的柔软剂及国内外其它同类产品对织物进行柔软整理,并对整理后织物进行撕裂强度对比测试,结果如图 4 所示。

由图 4 可见,自制的氨基硅油和对比样硅油对织物的撕破强度都有所提高,只是提高的程度不同。织物撕裂强度明显提高的原因可能在于氨基有机硅柔软剂能深入纤维内部,从里到外成膜,降低纤维和纱线间的摩擦因数,以致纤维和纱的可移动性提高,



注:1#—德国某公司双氨基甲氧基封端硅油整理;2#—美国某公司氨基硅油柔软剂整理;3#—中国某公司阳/非离子型多重改性硅油整理;4#—德国某公司聚醚改性硅油整理;5#—自制氨基改性硅油整理。

图 4 柔软整理后织物的撕破强力提高率

于是织物在撕裂时,纱线易于聚拢而有较多的纱线来共同承受撕力,使撕裂强度明显增强。

3.2.3 抗皱性能测试

抗皱性能主要是以织物的弹性回复角作为指标,用自制柔软剂和对比较品对织物进行柔软整理,对处理后的织物进行回复角测试,结果如图 5 所示,图中布样编号同图 4。

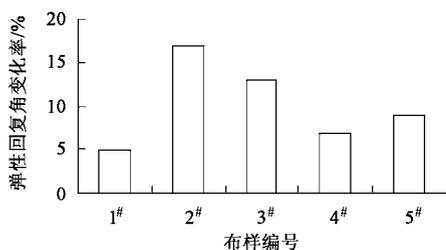


图 5 柔软整理后织物的弹性变化

由图 5 可以看出,2#、3# 布样的抗折皱性能较好,这主要是因为氨基硅油中氨基含量较高,高极性氨基的引入在纤维表面形成了牢固的定向吸附和很好的取向度,使得硅油达到极好的柔软平滑效果,同时也导致了其疏水性的增强。4# 布样采用的柔软剂由于引入了聚醚基,虽改善了硅油的亲水性,但会导致聚二甲基硅氧烷链段在整个分子中的含量下降,使得柔软效果较差。自制柔软剂虽引入了氨基,但在羟基缩合过程中同时产生了醚键,使得整体柔

软效果出现下降。棉织物抗皱性能的提高是由于聚硅氧烷在织物表面结膜,纤维表面的氧原子使硅氧键在外力作用下易发生变化,去除外力后,又回复原状,因此,分子链可产生收缩,从而改善织物的抗皱性能。

4 结 论

1) 本文选择非离子/阴离子组合乳化剂与硅油及改性基团进行乳液聚合,合成一系列改性有机硅柔软剂。用正交试验法,得到了合成氨基和聚醚改性有机硅的最佳反应条件,确定反应时间、反应温度为重要因素,适宜的反应时间为 3.5 ~ 4 h,反应温度为 85 ~ 90 °C。

2) 通过对自制柔软剂整理后的棉织物进行手感、白度、撕破强力和抗皱性能测试,结果表明,整理后织物具有超强柔软滑爽的效果,撕破强力提高 22%,折皱回复角提高 9%,白度在 81.3% 左右。

FZXB

参考文献:

- [1] 刘燕军. 氨基硅油柔软剂[J]. 纺织学报,1999,20(6):374-376.
- [2] 黄世强,彭慧,李盛彪,等. 有机硅柔软剂及其应用[J]. 有机硅材料及应用,1998,(3):17-24.
- [3] 韩富,张高勇,王军. 有机硅柔软剂[J]. 日用化学工业,2001,31(2):38-41.
- [4] 孙争光,李盛彪,朱杰,等. 有机硅表面活性剂的合成与应用[J]. 化工新型材料,2000,29(3):10-12.
- [5] 王树根,苏开第,马永才. 氨基改性硅油的研制[J]. 印染助剂,1998,15(6):5-8.
- [6] 王春姣,苏开第,危想平,等. 亲水性低黄变氨基改性有机硅乳液的研制[J]. 有机硅材料,2004,18(5):16-19.
- [7] 万震,毛志平,杨康. 改性有机硅柔软剂的研制[J]. 丝绸,2003,(9):22-24.
- [8] Marosi Gy, Tohl A, Bertalan Gy, et al. Modified interfaces in multicomponent polypropylene fibers[J]. Composites Part A,1998,29A:1305-1311.
- [9] 朱清峰,郭士志,张淑琦. 改性有机硅柔软剂的研制[J]. 印染,1997,23(7):27-29.