

聚硅氧烷季铵盐的合成及应用研究进展

黄良仙, 肖 波, 杨军胜, 安秋凤
(陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021)

摘要: 阐述了聚硅氧烷季铵盐的 4 种合成方法: 氨基硅烷 (油) 与季铵化试剂的季铵化反应法、卤烷基硅烷与叔胺的取代反应法、含氢硅油 (烷) 与含活性基团的不饱和化合物的硅氢加成及季铵化反应法、甲基硅油与氨基硅烷、季铵盐的平衡反应法, 介绍了其在织物整理、日化产品、农药、污水处理等方面的应用, 并对其发展前景进行了展望。

关键词: 有机硅, 聚硅氧烷, 季铵盐, 阳离子表面活性剂, 抗菌剂, 杀菌剂, 织物, 头发

中图分类号: TQ264.1⁺7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2013) 01-0050-07

聚硅氧烷季铵盐 (或称有机硅季铵盐、季铵化有机硅) 是一类新型阳离子表面活性剂。由于其分子中含有聚硅氧烷、阳离子季铵基、脂肪烃三种结构, 因而具有抗菌、柔软、吸湿性能优异, 表面张力小, 无毒无害、对人体安全可靠等特性; 故在污水处理、农药、尤其是纺织品整理及日化产品等领域有着广泛的应用。其研究颇受人们的关注^[1-6]。

国外有机硅季铵盐的研究始于 20 世纪 60 年代^[7-9], 近年来已有产品销售, 如美国 Dow Corning 公司的 DC-5700 { 其分子式为 $[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_2C_{18}H_{37}]Cl^-$ }。国内的研究较晚^[10]。本文着重阐述了近年来开发的新型有机硅季铵盐制备方法, 介绍了有机硅季铵盐在纺织品整理、日化产品、农药、污水处理等方面的应用进展及今后的研究方向。

1 聚硅氧烷季铵盐的合成研究进展

按反应原料划分, 合成聚硅氧烷季铵盐的方法主要有 4 类^[11-13]: 氨基硅烷 (油) 与季铵化试剂的季铵化反应法、卤烷基硅烷与叔胺的取代反应法、含氢硅油 (烷) 与含活性基团的不饱和化合物的硅氢加成反应及季铵化反应法、甲基硅油与氨基硅烷、季铵盐的平衡反应法。

1.1 氨基硅烷 (油) 与季铵化试剂的季铵化反应法

氨基硅烷 (油) 中的氨基与不同季铵化试剂反应, 可获得带不同季铵基的有机硅。该法因

季铵基大小可调控, 灵活性大, 可得到不同结构的季铵化产品, 所以应用较广。

S. Derek 等人将 $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N(CH_3)_2$ 、 BrC_4H_9 $[Si(CH_3)_2O]_xSi(CH_3)_2C_4H_9Br$ 、 $(CH_3)_2NC_2H_4OC_4H_9-[Si(CH_3)_2O]_xSi(CH_3)_2-C_4H_9OC_2H_4N(CH_3)_2$ 在乙酸乙酯中加热至 60℃ 反应数小时, 得含 C=C 键的聚硅氧烷季铵盐共聚物。以此为大单体, 可制成生物医学材料如隐形眼镜、人造乳房组织、肾透析装置膜等^[9]。R. H. Liza 等人将氨基硅油 (烷) 和环氧丙基三甲基氯化铵 (或 3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵) 反应, 得到季铵化有机硅^[14]。

张剑秋等人将氨基硅油和环氧氯丙烷按 1:5 的量之比先在 70℃ 反应 4~5 h, 之后升温至 80℃ 再反应 1 h, 得环氧季铵盐氨基硅油; 调节 pH 值至 5~6, 在 85℃、搅拌下加水自乳化, 得环氧季铵化改性氨基硅油乳液。经其整理的织物具有较好的抗起毛起球性能, 并保持其它优良性能^[15]。黄静等人以无水乙醇作溶剂, 将氨基硅油和氯化苄于 90℃ 回流反应 5 h, 然后旋转蒸发脱除溶剂及未反应的氯化苄等小分子物, 得淡黄色黏稠液体有机硅季铵盐抗菌整理剂。经该抗菌剂处理过的织物耐洗性好, 在洗涤 50 次后其抗

收稿日期: 2012-08-26。

作者简介: 黄良仙 (1963—), 女, 教授, 硕士, 主要从事有机硅材料应用与基础研究工作。

E-mail: hlxx-1@163.com。

菌效果仍然不减,且对天然纤维的抗菌效果优于合成纤维^[16]。吕艳萍等人将 β -氨基乙- γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷与油酸甲酯在90~100℃进行酰胺化反应6 h,得油酰胺乙基氨基硅烷;再于80℃经硫酸二甲酯季铵化反应4 h,制得有机硅季铵盐类抗菌整理剂ASQA。经ASQA质量分数为1.0%的ASQA水溶液整理的棉布对金葡萄菌的抑菌率可达99.82%,对大肠杆菌的抑菌率达99.55%;洗涤30次后对大肠杆菌的抑菌率仍大于80%^[12]。李俊英等人以甲醇作溶剂,将 N,N -二乙基氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和环氧氯丙烷在55℃反应6 h,然后旋转蒸发除去甲醇,用无水乙醚洗脱4次,真空干燥5 h,得无色或淡黄色粘稠物环氧基有机硅烷季铵盐。其水溶液的临界胶束浓度为2.6 mmol/L;其质量分数为0.10%的水溶液对大肠杆菌的抑菌率达100%^[17]。

1.2 卤烷基硅烷与长碳链叔胺的取代反应法

利用卤烷基硅烷与长碳链叔胺进行取代反应可制得有机硅季铵盐。该法较简单,研究较早并一直深受重视。但由于甲(烷)氧基在水中极易水解,故要求反应体系严格控制无水条件,反应条件较苛刻;另外,为了不影响使用性能,在贮存、运输时需防止水解,这给生产和销售带来极大的不便。

M. Bruno在碱金属碘化物存在下,将 γ -氯丙基三烷氧基硅烷和叔胺于80~120℃反应8~9 h,得季铵化有机硅。它能除静电,有抑制细菌、真菌性能。碱金属碘化物的存在能缩短反应时间^[18]。J. R. O'Lenick等人将羟基封端的聚醚硅油和环氧氯丙烷在三氟化硼催化下于100~125℃反应6 h,降至50℃后加入叔胺,然后升至85~95℃反应约15 h,得季铵化聚醚硅油。该季铵化聚醚硅油耐温性能好,用于织物整理不会产生黄变;对头发调理性好,能使头发柔顺,对皮肤和眼睛温和^[19]。

刘少杰等人以KI作催化剂、无水乙醇作溶剂,在80~84℃下将 γ -氯丙基三乙氧基硅烷与二甲基十八胺反应70~80 h;降至室温,用冰醋酸调节pH值至7,用无水乙醇调其质量分数至40%,得有机硅季铵盐杀菌剂。该法工艺简单,原料价廉易得,纯度高,产量大,适合工业化生产^[20]。彭忠利等人以乙醇为溶剂、NaI为催化

剂, N_2 保护下将 γ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷与十六/十八烷基二甲基叔胺回流反应40 h左右,得甲基二乙氧基硅烷季铵盐质量分数达80%以上的甲基二乙氧基硅烷季铵盐。研究发现:使用有机溶剂,尤其是极性溶剂有助于加快亲核取代反应速率;但不宜使用沸点比乙醇高的醇类作溶剂,如异丙醇等,否则会发生类似“酯交换”的反应。反应温度不宜过高,否则叔胺易氧化致产品颜色加深^[21]。朱新海等人以长链叔胺和 γ -氯丙基三烷氧基硅烷为原料,甲醇或乙醇作溶剂,在微波辐射下、在150℃反应1.5 h,得到产率84%~96%的目标产物。与普通热浴中回流的反应方法相比,微波辅助的合成方法反应时间短、产率高,具有省时、节能、高效等明显优势^[13]。王雪平等人将单长链烷基二甲基叔胺、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、混合溶剂(甲醇和乙二醇)按量之比1.0:(1.03~1.05):(7.0~8.0)投料反应,制得单长链烷基有机硅季铵盐;再将多种单长链烷基有机硅季铵盐按比例进行组合,并加入一定比例的季铵盐微胶囊,制成有机硅季铵盐组合物。将其稀释液涂于物体表面,对表面已存在的致病菌有消毒杀灭作用,使之无害化;且涂层干燥后会产生永久性的自洁抑菌作用^[22]。

1.3 含氢硅油(烷)与含活性基团的不饱和化合物的硅氢加成反应、季铵化反应法

使用含环氧基的不饱和化合物和含氢硅油(烷),利用硅氢加成反应先制备出含环氧基的聚硅氧烷,再利用环氧基与有机胺的开环反应可合成出有机硅季铵盐。此路线可任意改变聚硅氧烷及聚合物中环氧基的含量,并可选用不同的有机胺和季铵化试剂,合成出系列有机硅季铵盐。S. Wolfgang等人将 α,ω -氢基硅油和烯丙基缩水甘油醚反应,得端环氧基聚硅氧烷;再和二甲基氯化铵反应(或端环氧基聚硅氧烷先与正丁胺反应,产物再与对甲基苯磺酸甲酯反应),可得端季铵基聚硅氧烷^[23]。阚成友等人以甲苯作溶剂、氯铂酸为催化剂,将含氢硅油、不饱和聚醚、环氧不饱和化合物进行硅氢加成反应,得含环氧基的聚醚-聚硅氧烷;再用二甲胺(或二乙胺)氨化,得含叔氨基的聚醚-聚硅氧烷;再用季铵化试剂(如氯化苄、正溴丁烷)作用,得季铵盐型聚醚-聚硅氧烷非离子阳离子表面活

性剂;或使含环氧基的聚醚-聚硅氧烷直接与三乙胺(三甲胺)反应即可。将其用于活性有机硅封端聚环氧丙烷的乳化,得不含任何有机溶剂、具有很好贮存稳定性和冻融稳定性的活性有机硅封端聚环氧丙烷阳离子型乳液。该乳液可作为生产环境友好水性聚合物产品如涂料、粘接剂、密封剂的基本原料^[24]。周宇鹏等人将端含氢硅油、端烯丙基聚醚和环氧丙烯醚在溶剂、催化剂存在下于 90~100℃ 反应数小时,减压蒸出溶剂和未反应的环氧丙烯醚,得端环氧基聚醚聚硅氧烷嵌段共聚物;再加入叔胺和等量的冰乙酸,在 80~90℃ 下在丙二醇溶剂中反应 4 h 以上,使环氧基开环季铵化,得到聚醚聚硅氧烷季铵盐嵌段共聚物。将其加入香波中,能与阴离子表面活性剂复配,并可配成干湿阻力小、手感柔软滑爽、有光泽、成本低的高档香波^[25]。

A. S. Suteibun 等人在氯铂酸催化下,将 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{H}$ 与 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NMe}$ 在 100℃ 进行硅氢加成反应数小时,得含硅烷基的叔胺 $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NMe}$;然后再用卤代甲烷季铵化,得有机硅季铵盐。该有机硅季铵盐特别适合作机洗清洁剂/去垢剂成分,能减少用量,且能改善被洗织物的柔软效果^[26]。M. Partha 等人以铂作催化剂,将含氢硅油和烯丙基二甲基胺在甲苯溶剂中、于 60℃ 进行硅氢加成反应 16 h,得叔氨基硅油;再在室温下和 1-碘辛烷进行季铵化反应 48 h,得有机硅季铵盐。该有机硅季铵盐作为涂料添加剂,可使涂料的耐海水稳定性提高,并减少海洋藻类在船体附着生成^[2]。

张昌辉等人以异丙醇作溶剂、氯铂酸作催化剂,在 N_2 保护下将含氢硅烷 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ 与烯丙基十八烷基二甲基氯化铵于 70℃ 反应 3 h;经蒸馏脱除溶剂、减压脱除低沸物后,用丙酮/乙醇混合溶剂重结晶 2 次,再真空干燥,合成了阳离子抗菌剂 3-(三甲氧基硅烷基)丙基十八烷基二甲基氯化铵(DOATAC)。采用 DOATAC 质量分数为 0.06% 的抗菌整理液整理棉布时,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率均超过 90%;并具有优良的耐洗性,洗涤 50 次后其抑菌率仍超过 70%^[27]。

1.4 甲基硅油与氨基硅烷、季铵盐的平衡反应法

通过甲基硅油与季铵盐的平衡反应或缩聚反应可把季铵基引入聚硅氧烷链中。所用甲基硅油可以是三甲硅基封端的聚二甲甲基硅氧烷、羟基封端的聚二甲甲基硅氧烷、硅烷醇封端的聚二甲甲基硅氧烷或直接以 D_4 为原料。

O. Naoki 将 α, ω -羟基聚二甲甲基硅氧烷和 $N-(\beta\text{-氨基丙基氧})-\gamma\text{-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷}$ 在 120℃ 反应 2 h,冷却后,加入 3-(三甲氧基硅基)丙基十八烷基二甲基氯化铵的甲醇溶液,再在 70℃ 反应 4 h;之后蒸馏除去甲醇,再加热到 120℃,在 N_2 流中反应 2 h,得无色黏稠透明油状物有机硅季铵盐。将其用聚氧乙烯十三烷基醚(HLB 值为 13.6)乳化,得固体质量分数为 24% 的透明乳状液(有机硅季铵盐质量分数为 15%)。使用时稀释至有机硅季铵盐质量分数为 2%,经其整理的聚酯/棉(65/35)纤维材料抗菌、柔软,且耐洗^[4]。曹华斌等人将羟基硅油和 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷在 25~105℃ 下平衡反应 4~24 h,再和环氧季铵盐(如 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵)在有机溶剂(如异丙醇、乙二醇单丁醚等)中反应 2~10 h,抽真空脱出溶剂,得黏稠、透明状季铵型有机硅(氮值为 0.1~0.8);将其用水和有机酸、乳化剂(如 2,6,8-三甲基-4-壬醇环氧乙烷)乳化,得透明乳液。经其整理的织物具有柔软、蓬松的手感,同时赋予织物低疏水性、优异的抗静电性及抗污性,极大地提高了织物的服用性,尤其适合于涤纶、纯棉内衣、毛巾、羊毛混纺等织物的柔软整理^[28]。

李俊英等人在氢氧化四甲铵硅醇盐催化下,将 D_4 、 N,N -二乙基氨基丙基甲基二甲氧基硅烷的水解物、六甲基二硅氧烷(MM)进行平衡聚合反应;再以氯化苄为季铵化试剂,合成了聚硅氧烷季铵盐。该聚硅氧烷季铵盐的临界胶束浓度为 0.05% (质量分数),最小表面张力为 44.8 mN/m,对大肠杆菌有优良的抗菌性,对霉菌有一定的抑制作用^[29]。

2 聚硅氧烷季铵盐的应用

2.1 用作杀菌剂

聚硅氧烷季铵盐可直接或制成乳液、微乳液后用作杀菌剂。其机理是通过有机硅将具有杀菌性能的阳离子基团以化学键结合在基材(如塑

料、纤维、纸张)表面,吸引带负电荷的细菌、真菌和酵母菌等,束缚它们的活动自由度,抑制其呼吸功能,并通过细胞膜渗入细菌的细胞内,破坏细胞中酶的代谢使其死亡,从而达到杀菌、抑菌的作用,即发生了接触死亡^[10]。由于抗菌效果明显,对人体无害,因此得到广泛的应用。

用3-(三甲氧基硅基)丙基十八烷基二甲基氯化铵的甲醇溶液处理聚氯乙烯树脂(或聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、纸张、薄层薄膜等等),干燥后,产品获得了出众、持久的抗菌性能^[1,8]。含N-卤素胺的季铵基聚硅氧烷对能引起传染病的细菌、真菌、酵母菌、病毒等微生物的杀生力很强,适合于纤维素、壳聚糖、人造纤维、玻璃、陶瓷、塑料、水泥浆等的杀菌处理^[30]。用叔氨基硅油与氯化苄反应制得的聚硅氧烷季铵盐对大肠杆菌的抑菌率达到了100%,对霉菌也有一定的抑制作用^[29]。而叔氨基硅烷和卤代烷反应所得的季铵基硅烷可用作杀菌、抗菌剂,对人体安全且具有长效性^[31]。

2.2 用作织物后整理剂

聚硅氧烷季铵盐用于纺织品的后整理时,可单独使用,也可与其它柔软剂配伍使用,除具有优异的抑菌抗菌性外,还可赋予被整理织物良好的柔软性、回弹性和明显的抗静电效果,加之与纤维结合牢固持久、无毒无害、对人体安全可靠,故在纺织品整理等领域得到广泛应用。

经聚硅氧烷季铵盐抗菌整理剂整理后的织物具有良好的抗菌性能。当抗菌整理剂质量分数为1.0%时,织物的抑菌率高达99%以上^[32]。经改性氨基硅油季铵盐类抗菌剂整理的纯棉织对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠球菌24 h后的抑菌率分别达到98.12%、96.86%、95.14%,显示出广谱抗菌效果和较高抗菌率,且安全无毒、无致酶反应^[33]。经环氧季铵化改性氨基硅油乳液整理的高档织物具有抗起球起毛性能,并保持其它优良性能^[15]。经聚硅氧烷季铵盐抗菌柔软整理剂整理的织物具有较好的抗菌性和耐洗性,并可赋予织物柔软的手感和较高的白度^[34]。用季铵化改性氨基硅油乳液整理的织物的撕破强力可提高51.6%,折皱回复角则提高44.4°^[5]。

2.3 用作日化产品的调理剂或添加剂

聚硅氧烷季铵盐作为头发护理品的调理剂,

一方面由于分子中含疏水的长链聚硅氧烷而具有优良的滑爽性、柔软性,高光泽;同时,又由于含带正电荷的季铵盐,能与带负电荷的头发等有静电吸附作用,所以能耐水洗,能有效改善发质、调节发量和卷曲定型,在干湿发状态下降低头发的纠缠程度,提升梳理性能。因此,有机硅季铵盐在日用护理品中的应用越来越受到重视,作为较低成本的高档护理品调理剂,其产量正在快速增加。

将嵌段型季铵盐有机硅添加到护发品中,能改善头发的光亮性、蓬松性,特别适合作含角蛋白如头发或皮肤的清洗和/或调理组分^[35]。将含杂环状季铵盐的有机硅聚合物用作头发的氧化染料或直接染料的组分,可使头发柔软、发亮且易解开松开^[36]。将季铵化有机硅用于洗发香波中,能改善头发的干、湿梳理性,并使头发柔软、顺滑,有光泽并富有弹性^[37]。香波中加入质量分数为2%的阳离子型聚硅氧烷季铵盐,头发的湿梳理效果提高了28.0%,干梳理效果提高了212.2%,比加入普通乳化硅油时的调理性能更好^[38]。护发品用多功能有机硅季铵盐微乳液道康宁5-7113具有保护头发免受电吹风和其它美发工具造成的热损害的功能和多种护理功能,不仅可避免头发断裂后鳞片层受到损害,还可改善发质,使头发变得莹亮润泽,富有光彩。把道康宁5-7113添加到清洗型护发素中,有助于提高持久染发剂的染色稳定性,可减少由于反复清洗或紫外线照射造成的染发褪色^[39]。

另外,含双季铵基的聚硅氧烷水性清洁剂用于清洗硬表面如公共场所地板,能减少处理表面的干燥时间^[40]。

2.4 用作农药的表面活性剂

将聚硅氧烷季铵盐应用到农药中,利用其低表面张力,不仅可改善或优化制剂的物理性能及化学稳定性,还可使喷雾液滴黏附于高疏水性植物叶面或昆虫的表皮,通过润湿、铺展、渗透等作用发挥农药的药效;因此,其应用前景十分看好。

季铵盐聚氧乙烯醚三硅氧烷表面活性剂(QASPETSS)的临界胶束浓度为 6.3×10^{-4} mol/L时,可将水的表面张力降至22.4 mN/m;其饱和吸附量、饱和吸附层中每个QASPETSS分子所占的平均面积和形成胶束的标准自由能分别为

$3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ 、 0.46 nm^2 和 -28.2 kJ/mol ^[41]。与普通表面活性剂相比,季铵盐型三硅氧烷表面活性剂能显著降低溶液的表面张力,也有超级展扩性能,尤其是在宽广的 pH 值范围内(3~12)耐水解性能优异^[3]。

2.5 用作污水处理剂

聚硅氧烷季铵盐中带正电荷的季铵基可将污水中的带电颗粒的负电荷中和掉,以达到其等电点;同时可以高度发挥它的“桥连”作用,使数个或数十个粒子连结在一起,形成稳定的、较大的絮凝团。

周梅素等人以含氢硅油、烯丙基二烷基胺、碘甲烷为原料,经加成、季铵化反应,得有机硅季铵盐。使用该有机硅季铵盐质量分数为 4×10^{-6} 的有机硅季铵盐水溶液对造纸厂污水进行处理,絮凝率在 0.5 h 内能达 80% 以上;将其用于处理高岭土质量分数为 300×10^{-6} 的悬浮液,絮凝率在 0.5 h 内可达 60%~80%。研究还发现:随着烯丙基二烷基胺中烷基的增大,絮凝率增高;随着时间的延长,絮凝率也增高^[42]。

用有机硅季铵盐对 20 g 粉煤灰(电厂废弃物)进行改性,当有机硅季铵盐(40% 醇溶液)的用量为 1 mL、反应时间为 6 h 时,改性粉煤灰的杀菌率可达 90%;将改性粉煤灰洗涤 10 次后,其杀菌率仍大于 90%。温度为 30 ℃、吸附剂质量浓度为 33 g/L、废水 pH 值为 10 时,改性粉煤灰的除油率在 90% 以上^[6]。

2.6 聚硅氧烷季铵盐的其它应用

聚硅氧烷季铵盐因具有抗菌效果,故可贯穿用于整个猪皮清洁制革工艺中,即硅皮化酶脱脂、酶堆置脱毛、浸灰、脱灰、酶软化、无铬交联润滑鞣制、硅皮化阳离子聚氨酯有机颜料彩色浆料染色、涂饰等工序中,获得具有硅橡胶手感、可水洗、防水性高、抗菌防菌的白湿皮无铬鞣贴身面料猪皮内饰皮革^[43-44]。

对于 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和醋酸钾的酯化反应,使用有机硅季铵盐 {如 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$ 或 $[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$ } 相转移催化剂时的产率比使用相应的不含硅烷基的季铵盐 [如三乙胺盐酸盐] 催化剂时的产率提高 10% 左右;且能在较温和条件下一步合成含碳官能基的有机硅酯化物 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3]$ 。这是由于

硅烷基的引入使季铵离子与有机相反应底物(有机硅卤化物)的相溶性更好,水相中的醋酸根 CH_3COO^- 与季铵化合物形成的离子对更容易进入有机相中,与有机硅卤化物反应;同时,季铵离子又与反应底物离去基团(如 Cl^-) 结合,恢复原结构,回到水相,构成反应的循环^[45]。

$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]\text{Cl}^-$ 是铝土矿反浮选脱硅的有效捕收剂。在碱性条件下,以其为捕收剂,随着矿浆 pH 值的上升,4 种矿物(一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石)的可浮性出现不同程度的减低,尤其是当矿浆 pH 值大于 9 后,一水硬铝石的上浮率骤减,铝硅矿物之间表现出良好的反浮选分离趋势;在矿浆 pH 值为 11 时,不添加其它抑制剂,成功地实现不同铝硅比的人工混合矿的反浮选脱硅,并获得较好的选别指标^[46]。

在木材、金属和各种硅酸盐表面涂料中适当添加聚硅氧烷季铵盐,成本增加不多,抗菌防霉效果却大大加强。在船底的防蚀保护涂料层中加入一定量的聚硅氧烷季铵盐,除有缓蚀功能外,还可有效防止藻类和其它生物的附着,维持航速,延长船只的检修保养周期。

3 展望

聚硅氧烷季铵盐由于特殊的结构和化学性质而具有独特的应用价值。今后聚硅氧烷季铵盐的研究趋势:一是变换聚硅氧烷季铵盐的分子结构,例如变换分子的大小、形状(线状、枝状)、交联密度、引入新官能团等,设计合成出不同分子结构的聚硅氧烷季铵盐,以满足不同行业的需求;二是聚硅氧烷季铵盐因具有良好的杀菌效果、低毒,在国内外已受到广泛重视,目前国内使用的聚硅氧烷季铵盐类抗菌整理剂大多从国外进口,价格较高,因此应大力研究并生产以低成本资源为原料的高性能聚硅氧烷季铵盐产品,以扩大应用领域;三是不断开发高性能聚硅氧烷季铵盐新品种,使其兼有调理性、保湿性、抗菌杀菌性、抗紫外线性、防水防油污性等功能,满足用户的特殊需求。

参考文献

- [1] GERRY D G, MATT B, DONALD W JR, et al. Method of creating a sustained silicon-containing quaternary

- ammonium antimicrobial agent within a polymeric material; US, 20060217515A1[P]. 2006-09-28.
- [2] PARTHA M, ELIZABETH L, NEHAL P, et al. Development of environmentally friendly, antifouling coatings based on tethered quaternary ammonium salts in a crosslinked polydimethylsiloxane matrix [J]. J Coat Technol Res, 2008, 5 (4): 405-417.
- [3] LEATHERMAN M D, POLICELLO G A, PENG W Q, et al. Hydrolysis resistant organomodified trisiloxane ionic surfactants; US, 2009176893[P]. 2009-07-09.
- [4] NAOKI O. Quaternary ammonium salt-containing polysiloxane, making method, and fiber or fabric treating agent composition; US, 6384254B1[P]. 2002-05-07.
- [5] 狄超, 赵涛, 夏军. 新型季铵化改性氨基硅油柔软剂的应用性能研究[J]. 印染助剂, 2011, 28 (8): 39-42.
- [6] 杨子立, 刘红光. 粉煤灰的改性及在含油废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2011, 31 (12): 57-59.
- [7] HELMRICK L R, KENNAN J J. Silicon based quaternary ammonium functional compositions and methods for making them; WO, 03035721A1[P]. 2003-05-01.
- [8] GERRY D G, MATT B, DONALD W JR, et al. Method of creating a solvent-free polymeric silicon-containing quaternary ammonium antimicrobial agent having superior sustained antimicrobial properties; US, 20060223962A1[P]. 2006-10-05.
- [9] DEREK S. Polymerizable siloxane-quaternary amine copolymers; US, 20090143556A1[P]. 2009-06-04.
- [10] 康永. 有机聚硅氧烷季铵盐的研究应用[J]. 中国粉体工业, 2011, 8 (3): 19-23.
- [11] MEBES B, LUDI C. Production of silyl quaternary ammonium compounds; US, 4845256[P]. 1989-12-12.
- [12] 吕艳萍, 李临生, 安秋风. 织物抗菌整理剂有机硅季铵盐 ASQA 的合成及应用[J]. 印染助剂, 2005, 22 (1): 20-23.
- [13] 朱新海, 杨纯, 陈功, 等. 微波辅助法合成有机硅季铵盐[J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2009, 48 (3): 56-59.
- [14] LIZA R H, JOHN J K. Silicon based quaternary ammonium functional compositions and methods for making them; US, 6482969B1[P]. 2002-11-19.
- [15] 张剑秋, 俎建华, 丁宏博, 等. 环氧季铵化改性氨基硅油的合成方法; CN, 101367941A[P]. 2009-02-18.
- [16] 黄静, 高正宏, 谢洪德. 有机硅抗菌整理剂的合成及应用研究[J]. 印染助剂, 2007, 24 (9): 15-16.
- [17] 李俊英, 宋增峰, 柴淑玲, 等. 环氧型有机硅季铵盐的合成及性能[J]. 功能材料, 2010, 41 (3s): 473-475.
- [18] BRUNO M, CHRISTINE L. Production of silyl quaternary ammonium compounds; US, 4845256[P]. 1989-07-04.
- [19] OLENICK J R, ANTHONY J. Novel silicone quaternary compounds; US, 5098979[P]. 1992-03-24.
- [20] 刘少杰, 史晓华, 刘渊, 等. 一种有机硅季铵盐杀菌剂的制备方法; CN, 1792158A[P]. 2006-06-28.
- [21] 彭忠利, 吴小娟. 甲基二乙氧基硅烷季铵盐的合成[J]. 精细化工, 2006, 23 (9): 873-876.
- [22] 王雪平, 薛永强, 王渊. 有机硅季铵盐组合物的制备方法及其应用; CN, 201110224177[P]. 2012-03-28.
- [23] WOLFGANG S, MICHAEL M, RENATE M, et al. Organopolysiloxanes having quaternary ammonium groups and processes for the preparation thereof; US, 20030045666A1[P]. 2003-03-06.
- [24] 阚成友, 侯昭升, 李泽平, 等. 季铵盐型聚醚-聚硅氧烷非离子阳离子表面活性剂及活性有机硅封端聚环氧丙烷阳离子型乳液; CN: 101468302A[P]. 2009-07-01.
- [25] 周宇鹏, 廖宗强, 孙拥军, 等. 聚醚聚硅氧烷季铵盐嵌段共聚物的合成及其在洗发香波中的应用[J]. 有机硅材料, 2005, 19 (2): 26-29.
- [26] SUTEIBUN A S, RINDA MOI M. Flexible composition containing quaternary ammonium functional siloxane; JP, 6101174 (A)[P]. 1994-04-12.
- [27] 张昌辉, 谢瑜, 赵霞. 有机硅季铵盐的制备及其抗菌性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17 (12): 18-21.
- [28] 曹华斌, 胡逊. 一种季铵基阳离子改性聚硅氧烷柔软剂及其制备方法; CN, 101565896B[P]. 2011-07-27.
- [29] 李俊英, 李天铎, 张庆思, 等. 聚硅氧烷季铵盐的合成及其抗菌性[J]. 日用化学工业, 2004, 34 (3): 154-156.
- [30] WORLEY S, CHEN Y, LIANG J, et al. N-halamine/quaternary ammonium polysiloxane copolymers; WO, 2007120173 A2[P]. 2007-10-25.
- [31] 李俊英, 宋增峰, 李天铎, 等. 含季铵基团的有机硅化合物的制备方法; CN, 101016310A[P]. 2007-08-15.
- [32] 危想平. 有机硅季铵盐抗菌整理剂的合成工艺研究[J]. 化学与生物工程, 2011, 28 (6): 61-62.
- [33] 张晓红, 黄小军, 苏开第. 改性氨基硅油季铵盐类抗菌卫生整理剂 HK22002 的应用研究[J]. 印染助

- 剂, 2003, 20 (5): 29-30.
- [34] 周建华, 于涛. 聚硅氧烷季铵盐抗菌柔软剂的合成[J]. 有机硅材料, 2006, 20 (5): 238-342.
- [35] MAUBRU M, BEAUQUEY B. Cosmetic compositions containing a quaternary silicon and a pearling agent and their uses: WO, 0141719A1[P]. 2001-06-14.
- [36] HERVE R, ALAIN L. Heterocyclic quaternary poly-ammonium silicon polymers and their use in cosmetic compositions: US, 6240929B1[P]. 2001-06-05.
- [37] JOHNSON B, KENNAN J, LIN FF. Silicn based quaternary ammonium functional compositions and their applications: WO, 03035765A1[P]. 2003-05-01.
- [38] 周宇鹏. 聚硅氧烷季铵盐高档香波调理剂[J]. 精细与专用化学品, 2000, 15 (17): 21-22.
- [39] 佚名. 道康宁 5-7113 乳液让您享受自由配方的乐趣[J]. 日用化学品科学, 2004, 27 (05): 39.
- [40] MEINE G, DITZE ALE, HAMACHER R, et al. Aqueouse cleaners for hard surfaces, e. g. floors in public areas, contain surfactant including anionic surfactant, and diquaternary polysiloxane to reduce drying time: DE, 19853720[P]. 2000-05-25.
- [41] 罗儒显, 陈耀彬. 季铵盐聚氧乙烯醚三硅氧烷表面活性剂的合成与界面性能[J]. 精细化工, 2011, 28 (2): 125-129.
- [42] 周梅素, 钞建宾, 张坤茂, 等. 含季铵基的有机硅表面活性剂的合成及应用研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 1995, 18 (3): 305-311.
- [43] 阳庆文, 阳沁汶. 几种端侧烃官能基改性聚甲基硅氧烷在猪皮清洁制革工艺中的应用[J]. 西部皮革 2005, 27 (2): 24-26.
- [44] 阳庆文, 阳沁汶. 几种端侧烃官能基改性聚甲基硅氧烷在猪皮清洁制革工艺中的应用[J]. 西部皮革 2005, 27 (4): 19-24.
- [45] 张其坤, 贝逸翎, 丁原菊, 等. 硅烷基季铵盐相转移催化剂的制备及其在合成碳官能有机硅酯化物单体中的应用[J]. 山东大学学报(理学版), 2006, 41 (4): 124-128.
- [46] 余新阳, 钟宏, 刘广义, 等. 铝土矿反浮选新型阳离子有机硅类捕收剂 QAS222[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42 (7): 1865-1872.

Progress on Preparation and Application of Polysiloxane Quaternary Ammonium Salts

HUANG Liang-xian, XIAO Bo, YANG Jun-sheng, AN Qiu-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi)

Abstract: Four synthetic methods for preparations of polysiloxane quaternary ammonium salts were summarized, i. e. quaternization reaction of amino silane (amino silicone) with quaternary ammonium reagent, substituted reaction of halogen alkyl silane with tertiary amine, hydrosilylation and quaternization reaction of the hydrogen silicone oil with unsaturated compounds containing active group, and the equilibrium polymerization or condensation reaction of methyl silicone oil and quaternary ammonium salt. The application of the polysiloxane quaternary ammonium salts were introduced in the fabric finishing, daily chemical products, pesticides, sewage treatment and other applications. In the end, the development trends of polysiloxane quaternary ammonium salt were proposed.

Keywords: silicone, polysiloxane, quaternary ammonium salt, cation surfactant, antibacterial agent, bactericide, fabric, hair

研发动态

硅烷偶联剂表面改性四针状氧化锌晶须

昆明理工大学的吴忠元等人用 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (KH 570) 对四针状氧

化锌晶须 T-ZnOw 进行湿法改性。适宜的改性工艺为: 以盐酸为催化剂, pH 值为 3~4, 水解时间 1 h、KH 570 用量为 T-ZnOw 质量的 4%, 偶联温度 70℃, 偶联时间 2 h。改性 T-ZnOw 的亲油化度提高, 在有机溶剂中的分散性明显改善。