

季铵化嵌段聚醚氨基聚硅氧烷的合成与表征*

习娟, 安秋风, 郝丽芬, 肖波

(陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 以二元聚醚胺 (D_{230})、苄基氯及环氧基聚醚封端聚二甲基硅氧烷 (α, ω -PESO) 为原料, 合成了季铵化嵌段聚醚氨基聚硅氧烷 (QBPEAS); 并制成乳液, 用于织物的整理。利用红外光谱、核磁共振氢谱对其结构进行了表征, 并对合成条件及应用试验进行了探讨。IR、 ^1H NMR 分析表明, 聚硅氧烷主链成功引入了聚醚、羟基、苄基等基团; 较佳工艺为: $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.10:1$ 、 α, ω -PESO 与 D_{230} 的反应时间 3~4 h, 在较佳条件下制得的 QBPEAS 的残留 Si-H 键的摩尔质量浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$, 黏度为 $2.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; 乳化剂选择 1350 与 1390 的质量比为 1:1 的复配型脂肪醇聚氧乙烯醚且用量为 QBPEAS 质量的 20%、整理棉织物的定形温度为 150°C 时整理的织物, 与空白棉织物和用 PESO 整理的织物相比, 柔软性分别提高 25.5% 和 16.1%; 白度分别是几乎不变和提高 0.4%。

关键词: 聚醚, 氨基, 聚硅氧烷, 织物, 柔软性, 二元聚醚胺, 苄基氯, 环氧基

中图分类号: TQ264.1⁺7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2012) 03-0143-05

随着国际纺织印染工业发展日新月异, 庞大的有机硅家族之一——第四代有机硅产品 (季铵盐基改性硅油) 已成为含硅柔软剂的主流, 经其整理的织物更加舒适, 为人们的身心健康提供有效保障; 同时, 因其表面性能好、对人体无毒、温和及柔软、滑爽性而用于洗发香波^[1-2]。

彭忠利等人以 3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷和叔胺为原料, 合成了甲基二乙氧基硅烷季铵盐^[3]; 但叔胺与 3-氯丙基硅烷的反应属于典型的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代历程, 基团之间的空间位阻较大, 进攻试剂叔胺与 C-X 键带部分正电中心的碳原子接触相对困难, 因而反应速率较低, 不利于工业化生产。蒋波等人发现, 无机碘化物可作为一种反应物参与该季铵化反应, 加速其初期反应速率^[4]; 而碘化物试剂成本相对较高。美、英、日、法和瑞士等国都致力于这方面的研究, 开发了一系列产品, 甚至出现性能良好的双季铵盐聚硅氧烷产品^[5]。由此可见, 开发低成本、性能优异的产品具有极好的前景和重要的意义。

本实验以聚醚胺、苄基氯及自制中间体环氧基聚醚封端聚二甲基硅氧为原料, 设计合成了季铵化嵌段聚醚氨基聚硅氧烷 (QBPEAS), 并用红外光谱 (IR) 和核磁共振氢谱 (^1H NMR) 对其结构进行了表征。

1 实验

1.1 主要原料

环氧基聚醚封端聚二甲基硅氧烷 (α, ω -PESO): 环氧基含量 (单位聚硅氧烷中环氧基的量) 为 $0.2 \sim 0.6 \text{ mmol/g}$, 参照文献 [6] 方法用端含氢聚硅氧烷与烯丙基聚醚环氧化合反应合成; 二元聚醚胺: D_{230} , AR, 扬州晨化集团有限公司; 氯铂酸: CP, 广州市中祥商贸有限公司; 脂肪醇聚氧乙烯醚: 1350、1390, 工业品, 西安石油化工厂; 冰醋酸: AR, 西安化学试剂厂。

棉布: 100% 棉, 474×235 , 根/10cm, 陕西华润印染有限公司。

1.2 季铵化嵌段聚醚氨基聚硅氧烷的合成

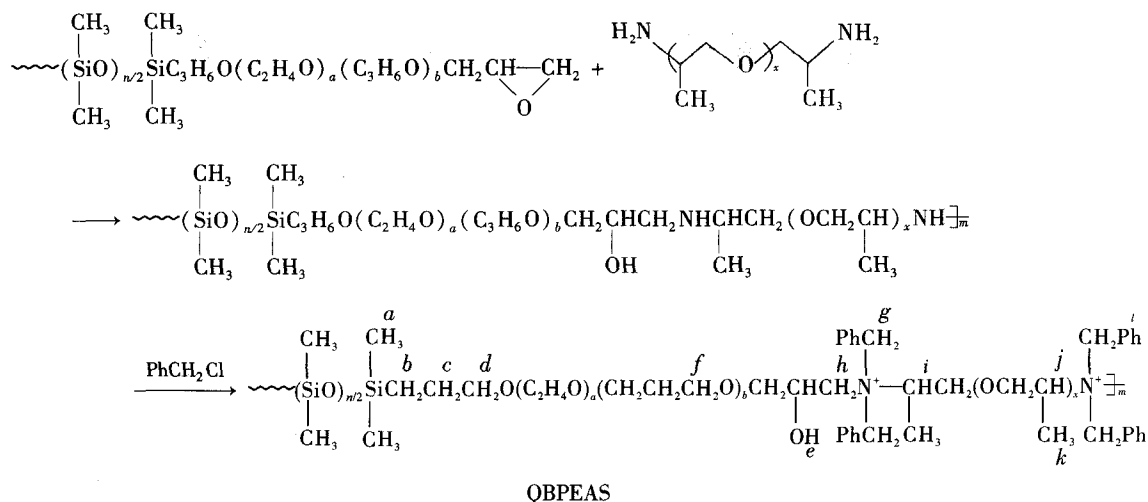
在装有搅拌器、温度计和冷凝器的 250 mL 三颈烧瓶中, 依次加入 α, ω -PESO 和适量的异丙醇, 搅拌升温至 $50 \sim 85^\circ\text{C}$; 按环氧基与氨基的量之比为 1:0.8~1.5 加入 D_{230} , 升温至设定反应温度, 保温反应 2~4 h; 再加入苄基氯反应

收稿日期: 2011-12-07。

作者简介: 习娟 (1981—), 女, 硕士生, 研究方向: 功能性聚醚氨基聚硅氧烷的合成。E-mail: xijuan138@163.com。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (50373025); 陕西科技大学创新团队项目 (SUST-B23)。

3 h; 减压蒸除助溶剂和低沸物, 得浅黄色透明液体 QBPEAS。其合成反应如下:



1.3 QBPEAS 的乳化

取 30 g QBPEAS、4 g 脂肪醇聚氧乙烯醚混合物 [$w(1350):w(1390)=1:1$], 混合均匀; 然后边搅拌边滴加水, 并用醋酸调节体系 pH 值至 5~6, 持续搅拌约 30 min, 即得透明状乳液。

1.4 整理工艺

将 QBPEAS 乳液用水稀释至 QBPEAS 质量分数为 0.4%, 配成工作溶液; 采用一浸一轧工艺进行整理, 轧余率约 70%; 然后, 在 100℃ 烘 8 min, 150℃ 定形 30 s。

1.5 结构表征与应用性能测定

残留 Si—H 的摩尔质量浓度: 参照文献 [7] 方法测定; 黏度: 采用上海天平仪器厂的 NDJ-7 型旋转黏度仪测定; 凝胶化时间: 流动性非常好的硅油变成弹性的半固体状态物质的时间 (即硅油失去流动性的时间)。

红外光谱 (IR): 采用德国布鲁克公司的 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪测试, KBr 涂膜法制样; 核磁共振氢谱 (^1H NMR): 采用美国 Varian 公司的 INOVA-400 型核磁共振仪测试, 内标为四甲基硅烷 (TMS), 溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3)。

在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(65 \pm 2)\%$ 条件下, 将织物平衡 24 h。柔软性: 以弯曲刚度表示, 用四川省长江造纸仪器厂的 DC-RRY1000 型电脑测控柔软度仪测定; 白度: 用温州仪器仪表有限公司的 YQ-Z-48B 型荧光白度仪测定。

2 结果与讨论

2.1 QBPEAS 的结构表征

图 1 分别是中间体 PESO 和产品 QBPEAS 的 IR 谱图。

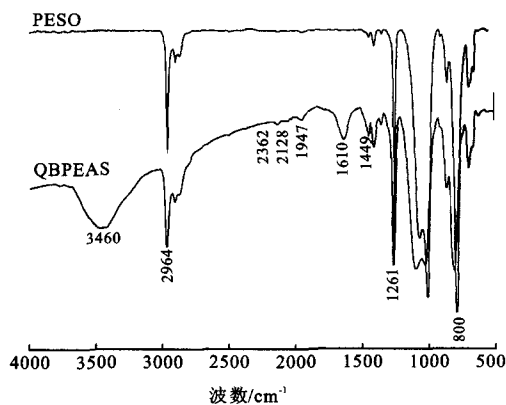
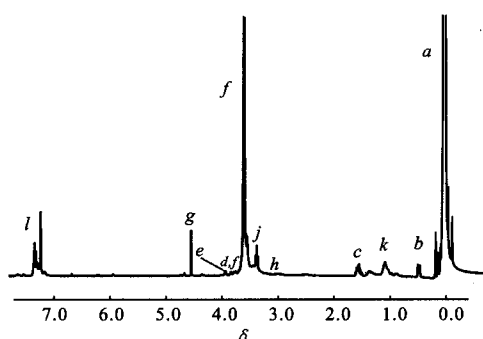


图 1 PESO 和 QBPEAS 的 IR 谱图

对比原料 PESO 的谱图, QBPEAS 的谱图在 3460 cm^{-1} 处新出现 O—H 键的伸缩振动产生的峰包, 2362 、 2128 、 1947 cm^{-1} 处出现季铵盐的特征吸收峰, $1449 \sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 处新出现归属于苯环骨架振动的吸收峰, 说明产物新增了羟基、苄基和季铵盐基。

QBPEAS 的 ^1H NMR 谱如图 2 所示。图 2 中的特征峰及其归属: $\delta = 0.03$ [Si—CH₃ (aH)], 0.48 [Si—CH₂ (bH)], $1.50 \sim 1.52$ [C—CH₂ (cH)],

图2 QBPEAS的¹H-NMR谱

3.65 [O—CH₂ (dH, fH)], 3.83 [OH (eH)], 4.56 [Ar—CH₂ (gH)], 2.95 ~ 3.05 [N—CH₂ (hH)], 3.45 [OCH₂—CH (jH)], 1.08 [CH—CH₃ (kH)], 7.26 [Ar—H (lH)]。综合 IR、¹H NMR 可判断, 产物具有预期的聚醚、羟基、苄基等基团。

2.2 含氢硅油与烯丙基环氧聚醚配比的选择

表1是原料中C=C键与Si—H键的量之比 [n(C=C)/n(Si—H)] 对产物性能的影响。

表1 原料配比对残留 Si—H 键及织物柔软性的影响

$n(\text{C}=\text{C})/n(\text{Si}-\text{H})$	残留 Si—H 的质量 摩尔浓度/mol·g ⁻¹	QBPEAS 的 凝胶化时间/d	织物弯曲刚度 ¹⁾ /mN	
			纬向	径向
0.90	—	反应过程中交联	—	—
1.00	1.3×10^{-4}	5	—	—
1.10	1.0×10^{-4}	> 60	106.2	181.8
1.15	0.6×10^{-4}	> 60	121.6	190.5

注: 1) 空白布样的弯曲刚度: 纬向 190.8 mN, 径向 237.5 mN。

产物的稳定性以凝胶化时间表示。从表1可见, 原料中C=C键与Si—H键的量之比为0.9时, 反应过程中有轻微交联, 产物稳定性最差; 随着C=C键与Si—H键的量之比提高, 体系残留Si—H键的质量摩尔浓度降低, 此时产物的稳定性提高。这是因为硅氢加成反应具有较高的选择性, Si—H键上的活泼氢只与烯丙基环氧聚醚中的双键发生加成反应。从理论上讲, Si—H键可与等量的C=C键进行加成反应, 得到性能稳定的产物; 而试验结果表明, 其产物稳定性较差, 容易发生交联现象。红外光谱跟踪分析发现^[7], 残留的Si—H键比较活泼, 易发生交联—凝胶化, 导致产物稳定性变差。适当增加C=C键与Si—H键的量之比可减少体系残留的Si—H键、提高产物的贮存稳定性。当C=C键与Si—H键的量之比为1.10:1时, 产物的凝胶化时间大于60天, 稳定性好, 整理织物的弯曲刚度较小, 柔软性最佳; 但C=C键过量较多时, 虽提高产物的稳定性, 但整理织物的综合性能有所下降。

2.3 PESO与D₂₃₀的反应时间对QBPEAS黏度的影响

对于环氧基的开环反应, 反应温度过高, 产物颜色较深, 且刺激性气味较强, 不利于人的身

心健康; 反应温度过低, 不易氨解开环, 反应时间较长。所以, 反应温度选择55~80℃。

图3是PESO与D₂₃₀的反应时间对QBPEAS黏度的影响, 反应温度约75℃。

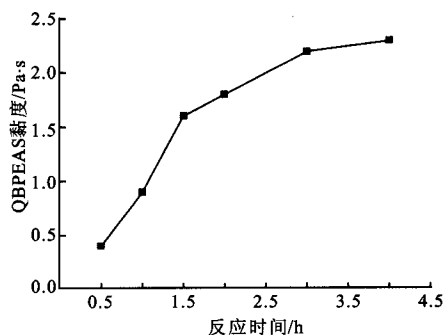


图3 反应时间对产物黏度的影响

反应初期, 因存在适量异丙醇, PESO与D₂₃₀的碰撞几率小, 体系黏度变化较小; 随着时间的推移, 环氧基与氨基的碰撞机率增大, 黏度上升迅速; 待反应3~4h后, 体系黏度基本趋于平衡。黏度过大, 容易发生交联, 贮存稳定性差。所以, 反应时间宜控制在3~4h。

2.4 QBPEAS乳化工艺的选择

乳液稳定性是衡量乳液的重要指标之一。QBPEAS采用转向乳化法制成稳定的水包油(O/W)型乳状液。QBPEAS呈阳离子性, 所以

选择 1350 与 1390 的质量比 $[m(1350)/m(1390)]$ 为 1:1 的复配型非离子型脂肪醇聚氧乙烯醚作乳化剂。乳化剂过少或过多, 不仅影响乳胶粒的粒径, 进而影响其稳定性; 而且会影响织物的应用手感。表 2 是复合乳化剂用量对 QBPEAS 乳液性能的影响。

表 2 乳化剂用量对乳液性能的影响

复合乳化剂 质量分数/%	乳液外观	乳化难易 程度	稳定性
10	略混浊(发白)	难	5 天后分层
15	半透明	较难	13 天后漂油
20	透明	易	稳定
25	透明	易	稳定

由表 2 可见, 随着乳化剂用量的增加, 乳液由浑浊到透明, 稳定性增强。乳化过程中, 乳化剂用量过少, 乳胶粒单位面积上的乳化剂浓度比较低, 体系很难由油包水(W/O)型转化成 O/W 型乳液; 且乳胶粒粒径大时, 颗粒表面的双电层较弱, 使颗粒间易凝聚而导致乳化状态破坏, 体系稳定性差, 容易出现分层、漂油现象。乳化剂过多, 不仅成本高, 造成浪费, 而且影响被整理织物的手感。乳化剂用量为 QBPEAS 质量的 20%、并用醋酸调节体系 pH 值至 5~6 时, 乳液的稳定性较好。

2.5 定形温度对织物性能的影响

优化烘焙定型工艺是使整理织物具有优异手感的另一途径。定形温度对 QBPEAS 乳液整理织物的柔软性和白度的影响见图 4。

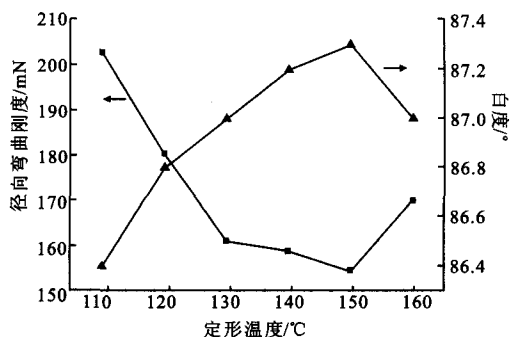


图 4 定形温度对织物性能的影响

由图 4 可见, 随着定形温度的升高, 织物的弯曲刚度先减再增, 白度先增后降; 当定形温度为 150 °C 时, 织物的弯曲刚度达到最小值、白度

达到最大值。主要原因是定形温度过高时, QBPEAS 主链中大量的聚醚链节不耐高温, 部分断裂, 导致 QBPEAS 乳液在织物表面的成膜性变差, 从而使整理织物的柔软性较差。

3 结论

以 D₂₃₀、苄基氯及 α, ω -PESO 为原料, 合成了 QBPEAS; 并制成乳液, 用于织物的整理。IR、¹H NMR 分析表明, 聚硅氧烷主链成功引入了聚醚、羟基、苄基等基团; 较佳合成工艺为: $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.10:1$ 、 α, ω -PESO 与 D₂₃₀ 的反应时间 3~4 h, 在较佳条件下制得的 QBPEAS 的残留 Si-H 键的摩尔质量浓度为 1.0×10^{-4} mol/g, 黏度为 2.3 Pa·s; 乳化剂选择 1350 与 1390 的质量比为 1:1 的复配型脂肪醇聚氧乙烯醚且用量为 QBPEAS 质量的 20%、整理棉织物的定形温度为 150 °C 时整理的织物, 与空白棉织物和用 PESO 整理的织物相比, 柔软度分别提高 25.5% 和 16.1%; 白度分别是几乎不变和提高 0.4%。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 程建华, 汪晓军, 伍钦, 等. 聚醚改性有机硅季铵盐的合成及性能[J]. 有机硅材料, 2002, 16(2): 10-13.
- [3] 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): 873-877.
- [4] 蒋波, 詹晓力, 陈丰秋. γ -氯丙基三甲氧基硅烷季铵化反应规律探讨[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(1): 33-36.
- [5] MEINE G, DITZE A, HAMACHER R, et al. Aqueous cleaners for hard surfaces, e. g. floors in public areas, contain surfactant including anionic surfactant, and diquatery polysiloxane to reduce drying time: DE, 19 853 720[P]. 2000-05-25.
- [6] 安秋凤, 郭银, 李明涛, 等. 聚醚-b-聚硅氧烷的合成、表征及其在消泡剂中的应用[J]. 有机硅材料, 2008, 22(6): 344-348.
- [7] 王正熙, 孙道桐, 曹立群. 有机硅合成产物 Y-PJ 中残留 Si-H 的红外光谱定量分析[J]. 有机硅材料及应用, 1994(5): 12-14.

Synthesis and Characteristic of Quaternary Amino-silicone Polyether Block Aminopolysiloxan

XI Juan, AN Qiu-feng, HAO Li-fen, XIAO Bo

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi)

Abstract: A quaternary amino-silicone polyether block aminopolysiloxan (QBPEAS) was synthesized by the reaction of epoxy polyether terminated polydimethylsiloxane with α, ω -amino functional polyoxyalkylene and benzyl chloride. Then QBPEAS emulsion was used as fabric finishing. The chemical structure of QBPEAS was characterized by IR and ^1H NMR, and the synthesis and performance properties of QBPEAS were also studied. The results showed that the polyether, hydroxide radical, and benzyl groups were successfully introduced into the main chain of polysiloxane. The fabric showed better softness and white degree under the optimized synthesis condition of QBPEAS reaction with α, ω -PESO and D_{230} in 3-4 h, at a silicon molar ratio of C=C group to Si-H group 1.10:1, with fatty alcohol-polyoxyethylene ether [$w(1350) : w(1390) = 1:1$] as the emulsifier at 20% at a cure temperature of 150 °C. Compare with the blank cotton fabric and the PESO-treated fabric, its softness improved by 25.5% and 16.1% respectively, and its whiteness was no change and increased by 0.4% respectively.

Keywords: polyether, amino, polysiloxane, fabric, softness, polypropylene glycol bis (2-aminopropyl ether), benzyl chloride, epoxy group

佛山市华联有机硅有限公司

<http://www.fos757.com>

E-mail: fos757@vip.163.com

本公司新厂于2006年10月18日落成, 位于佛山市三水区中心科技工业园B区13号(佛山一环快速路乐平出口/广州西二环乐平出口), 占地66亩!

为了确保最终产品满足顾客的要求, 已经导入ISO 9001:2000质量管理体系, 对原材料选购到成品出厂及售后服务整个过程进行持续的监控。

主 要 产 品

硅树脂: 用于玻纤套管、云母粘接(耐高温)、薄膜防粘等

消泡剂: 用于造纸、污水处理、电镀液体系、印染、涂料、油墨、助剂等水相溶液, 可耐150 °C高温

混炼胶: 阻燃、导电、辊筒、高抗撕、高透明、挤出型等

硅丙乳液: 化学合成, 耐候性能佳, 用于涂料等

有机硅建筑防水剂: 用于水泥砂浆的防渗

其它有机硅材料及制品: 硅油、偶联剂、硫化剂、铂催化剂、硅凝胶、硅橡胶专用助剂。

总经理: 肖燕平 联系人: 卢志明 电话: (0757) 87388188

传真: 87381986

华东地区总代理: 上海海谊化工有限公司 联系人: 朱文立, 吴立功 电话: (021) 52915425