

聚醚嵌段超支化氨基硅氧烷的合成及应用研究

彭佳钰,王海峰,钟磊,邢智童

(南通大学 纺织服装学院,江苏 南通 226019)

摘要:以二乙烯三胺(EDTA)和自制的线性双端环氧聚醚改性硅氧烷(EPMS)为原料,通过亲核开环加成,制备出聚醚嵌段超支化氨基硅氧烷(HB-PAS),再通过碱催化扩链制备有机硅柔软剂。探讨反应条件对产物HB-PAS环氧基转化率以及黏度的影响,优化合成工艺,用红外光谱表征产物结构。结果表明:EPMS与EDTA摩尔比为1.0:1.6,反应温度为70℃,反应6 h时,转化率达99.0%,产物黏度为3 500 mPa·s;质量比 $m_{\text{HB-PAS}}:m_{\text{D4}}=1:3$,催化剂KOH用量0.2%,125℃反应6 h得到柔软剂,并将该柔软剂应用于棉针织物,用量为20 g/L,手感可提升1~2级,色变小,经10次洗涤后手感降低不明显。

关键词:聚醚嵌段超支化氨基硅氧烷;碱催化扩链;棉针织物;柔软剂

中图分类号:TS 195.2

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2025)03-0041-05

Synthesis and Application of Polyether Block Hyperbranched Aminosiloxane

Peng Jiayu, Wang Haifeng, Zhong Lei, Xing Zhitong

(College of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China)

Abstract: Polyether block hyperbranched aminosiloxane (HB-PAS) was prepared by nucleophilic ring-opening addition using diethylenetriamine (EDTA) and self-made linear double-ended epoxy polyether modified siloxane (EPMS) as raw materials, and then the silicone softener was prepared by alkali catalytic chain extension. The effects of reaction conditions on the conversion rate and viscosity of the product HB-PAS epoxy group were discussed, and the synthesis process was optimized. The structure of the product was characterized by FT-IR. The results show that the molar ratio of EPMS to EDTA is 1.0:1.6, the reaction temperature is 70℃, the reaction time is 6 h, the conversion rate is 99.0%, and the viscosity of the product is 3 500 mPa·s. The softening agent is obtained by the reaction of $m_{\text{HB-PAS}}:m_{\text{D4}}=1:3$, the amount of catalyst KOH is 0.2%, and the reaction is carried out at 125℃ for 6 h. The softener is applied to cotton knitted fabrics with a dosage of 20 g/L. The handle can be improved by 1 or 2 grades, and the whiteness does not change significantly. After 10 times of washing, the handle is not significantly reduced.

Key words: Polyether Block Hyperbranched Aminosiloxane; Alkyl Catalyzed Chain Extension; Cotton Knitted Fabric; Softener

有机硅柔软剂应用于纺织行业,可以在一定程度上改善纺织品的手感,使织物更加柔软;可以与其他有机硅配合产生反应,发生交

联,有利于增加织物的牢度,提高耐久性;也能赋予织物更多的功能性^[1]。但目前使用的氨基有机硅柔软剂还存在一些缺点:一方面,由

于提供柔软效果的硅氧链段越多,甲基所覆盖的面积就越大,被甲基遮蔽的氧原子很难与水中的氢原子结合成氢键,此外,亲水性的氨

基金项目:大学生创新创业项目(2023103041134)。

作者简介:彭佳钰(2000—),女,硕士研究生。主要从事生态染整新技术的研究。

通讯作者:王海峰(1979—),男,副教授,硕士生导师。E-mail:wang.hf@ntu.edu.cn。

基与纤维结合形成了氢键,很难再与水分子作用,这就造成有机硅柔软剂亲水性差的问题;另一方面,氨基有机硅柔软剂体系内的氨基尤其是伯胺基,在高温或紫外线的照射下容易发生氧化反应形成发色基团,所以整理后的织物易黄变,白度差^[2]。此外,还存在乳液稳定性差,从而易漂油破乳的问题。为了解决上述问题,可以对其进行主链聚醚链段改性^[3],使亲水性的聚醚链段和柔性的聚硅氧烷链段均匀分布在氨基的两侧,聚醚链段保证了织物的亲水性^[4],而聚硅氧烷链段则提供了柔软效果^[5]。

本研究以二乙烯三胺(EDTA)、线性双端环氧聚醚改性硅氧烷(EPMS)为原料,通过亲核开环加成,合成一种新型的超支化结构的聚醚嵌段氨基硅氧烷,再与八甲基环四硅氧烷(D₄)进行开环聚合反应制得有机硅柔软剂应用到织物上。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

织物:纯棉本白针织物(市售)。

试剂:线性双端环氧聚醚改性硅氧烷(EPMS,自制),二乙烯三胺(EDTA,分析纯,罗恩试剂),盐酸(分析纯,南通惠宇化工有限公司),无水乙醇(分析纯,上海凌志化学试剂有限公司),酚酞(工业级,西陇化工股份有限公司),八甲基环四硅氧烷(D₄,工业级,济南汇丰达化工有限公司),氢氧化钾(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),冰醋酸(分析纯,济南坤丰化工有限公司)。

仪器:DF-II型集热式恒温磁力搅拌器(常州润华电器有限公司),SHZ-D(III)型循环水式多用真空泵(郑州铭煜仪器设备有限公司),ZA220R-4型电子天平(上海赞维

衡器有限公司),RE52CS型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),NDJ-8S型旋转黏度计(济宁市裕泽工业科技有限公司),Nicoletis10型傅立叶红外光谱仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司],WSB-3A型智能式数字白度仪。

1.2 试验方法

1.2.1 聚醚嵌段超支化氨基硅氧烷(HB-PAS)的合成

称取一定量的EDTA,倒入装有冷凝管、温度计、磁力搅拌器的四口烧瓶中,通过恒压滴液漏斗将已提纯的EPMS^[6]以1~2滴/s的速度缓慢滴入四口烧瓶中,待滴加完毕后开始计时,并打开水浴锅,升高至所需温度。若观察到反应体系内溶液开始变得有黏度,且呈现淡黄色,则说明反应顺利进行。反应至所需时间后,倒出合成产物,并通过旋蒸法去除小分子及低沸物,最终得到具有一定黏度的淡黄色透明溶液HB-PAS。合成过程如图1所示。

1.2.2 改性有机硅柔软剂的合成

根据HB-PAS与D₄的质量比为1:3,分别称取原料,催化剂KOH用量为0.2%,控制反应温度为120~130℃,反应时间为6~7h,通

过阴离子开环和单体缩聚的方式将—Si—O—Si—链段扩入超支化结构内,制备出改性有机硅柔软剂。合成过程如图2所示。

1.3 整理工艺

采用浸轧法对棉织物进行柔软整理,工艺流程如下:浸轧(柔软剂用量20g/L,pH值为6、轧余率为80%)→预烘(105℃、180s)→焙烘(130℃、90s)。

1.4 测试与表征

1.4.1 环氧转化率测定

按照GB/T 1677—2008《增塑剂环氧值的测定》^[7],采用盐酸-丙酮滴定法测定HB-PAS的环氧值。

1.4.2 黏度测试

采用NDJ-8S型旋转数字黏度计测试产物HB-PAS的黏度,反映超支化产物的支化度。

1.4.3 红外光谱分析

采用KBr压片法^[8],将样品滴加在溴化钾压片上进行红外光谱分析,利用Nicoletis10型傅立叶红外光谱仪对产物的特征官能团进行表征,据此分析出样品的结构。

1.4.4 改性有机硅柔软剂乳液性能测试

乳液耐酸碱稳定性:取两份适量的改性有机硅柔软剂乳液放入

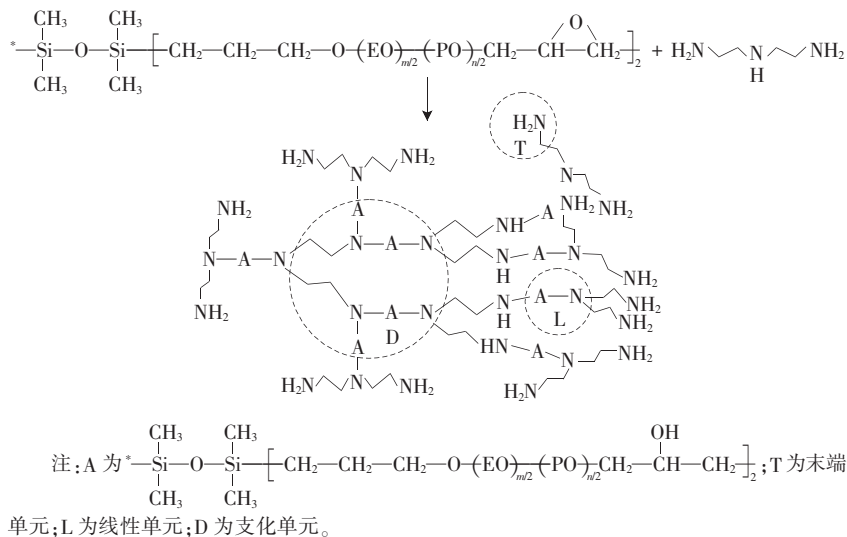


图1 聚醚嵌段超支化氨基硅氧烷的合成过程示意图

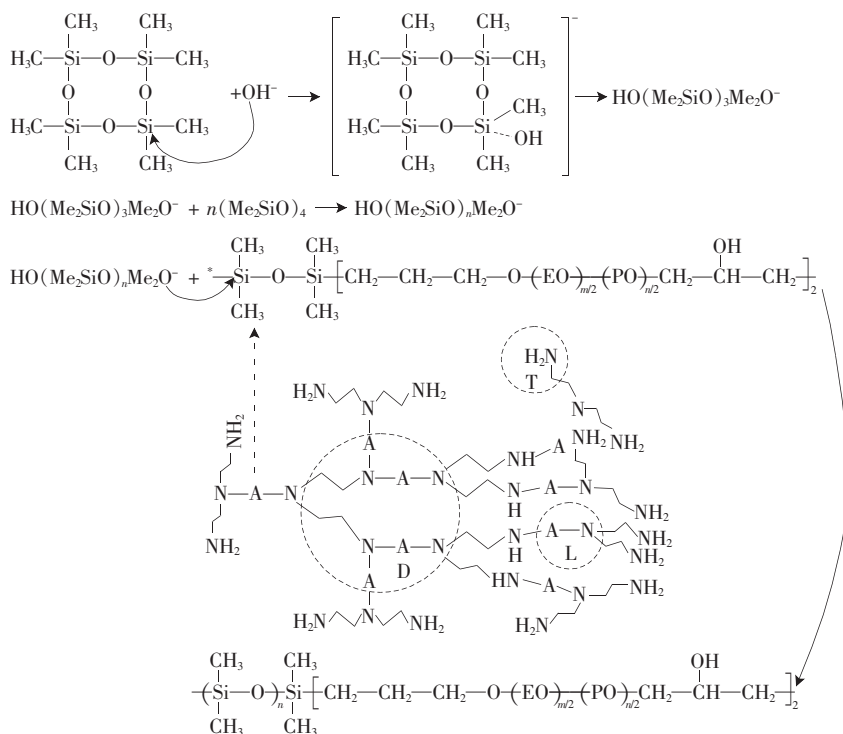


图 2 改性有机硅柔软剂的合成过程示意图

烧杯中,分别用乙酸和碳酸钠溶液调节乳液 pH 值至 3~5 和 10~12,静置 24 h,观察乳液状态,若无分层漂油,说明其耐酸碱稳定性好。

乳液离心稳定性:将配制好的改性有机硅柔软剂乳液放入 15 mL 离心管中,以 4 500 r/min 的转速离心 15 min,观察乳液状态,若无分层漂油说明其离心稳定性好。

1.4.5 整理织物性能测试

亲水性:参照 AATC 79:1995《织物亲水性测试方法》测试经改性有机硅柔软剂整理后棉织物的亲水效果^[9]。

白度:采用 WSB-3A 型智能式数字白度仪测试织物白度,测试 3 次取平均值。

手感:采用 5 人评级法,通过触摸从柔软度、滑爽度、丰满度 3 个方面对整理后织物的手感进行评级。一共分为 5 级,原布为 1 级,5 级为最好。

耐洗色牢度:参照 AATCC 61《家庭和商业水洗色牢度:快速法》^[10]。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对环氧基转化率和黏度的影响

2.1.1 物料比(摩尔比)对环氧基转化率和黏度的影响

固定反应温度为 70 ℃、反应时间为 6 h,改变 EPMS 和 EDTA 的物料比(摩尔比),探讨不同物料比对环氧基转化率和黏度的影响,结果如图 3、图 4 所示。

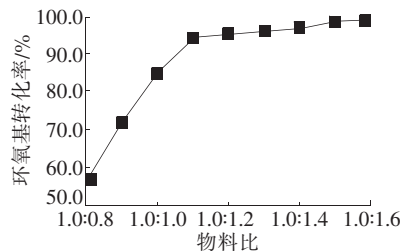


图 3 物料比对环氧基转化率的影响

由图 3 可知,物料比对产物环氧基转化率有较大影响,在 1.0:0.8 时转化率为 55.9%,1.0:1.6 时转化率为 99.0%,环氧基转化率与 EDTA 的量呈正比。

由图 4 可知,当 EDTA 的用量不断增加后,产物的黏度出现了明

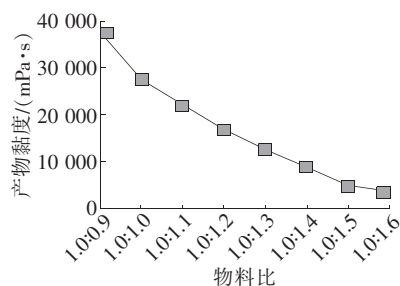


图 4 物料比对黏度的影响

显的下降趋势,从 1.0:0.9~1.0:1.6,黏度由 37 500 mPa·s 降至 3 500 mPa·s。这是因为随着 EDTA 用量的增加,体系的碱性也增强,环氧基团更容易打开,形成超支化结构。当 $n_{\text{EPMS}}:n_{\text{EDTA}}=1.0:1.6$ 时,此时环氧基转化率已经能达到 99.0% 左右,后续如果再继续提高用量,对转化率并无太大的影响,但是黏度进一步降低。综合考虑,选择物料比 $n_{\text{EPMS}}:n_{\text{EDTA}}=1.0:1.6$ 。

2.1.2 反应温度对环氧基转化率和黏度的影响

控制反应时长为 6 h,物料比 $n_{\text{EPMS}}:n_{\text{EDTA}}=1.0:1.6$,得到反应温度对环氧基转化率和黏度的影响,结果如图 5、图 6 所示。

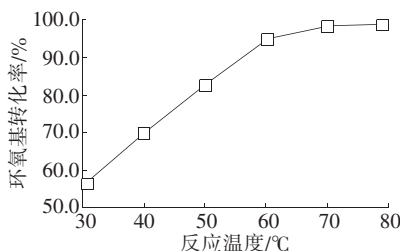


图 5 反应温度对环氧基转化率的影响

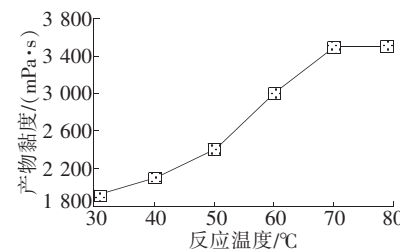


图 6 反应温度对黏度的影响

由图 5、图 6 可知,随着温度的升高,环氧基转化率和黏度变化趋势显著,均随反应温度的提高而不断提高,70 ℃后变化不明显。温度

较低时,环氧基和氨基之间的反应活性较低,导致开环结合速率低,氨基和环氧基未实现充分反应,所以此时的环氧转化率、产物黏度较低。

根据 Arrhenius 方程 $k=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, 随着反应温度(T)升高,反应速率常数 k 增大,反应速率增加,超支化反应速率增加,环氧基转化率增加,产物分子量变大,因此黏度增加。温度升高能有效降低反应所需的活化能,增加分子间的运动速率,氨基和环氧基团发生了有效碰撞。当温度超过 70 ℃,环氧基转化率接近 100.0%,黏度增加趋于平缓,说明超支化聚合反应充分进行。所以,温度为 70 ℃时为最佳反应温度。

2.1.3 反应时间对环氧基转化率和黏度的影响

控制反应温度为 70 ℃,EPMS 与 EDTA 的物料比为 1.0:1.6,改变反应时间,探讨反应时间对环氧基转化率和黏度的影响,结果如图 7、图 8 所示。

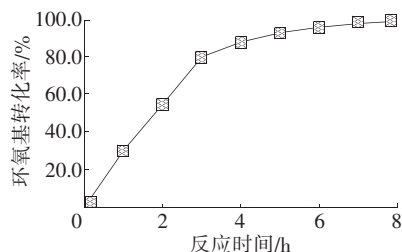


图 7 反应时间对环氧基转化率的影响

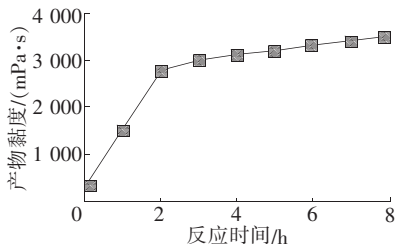


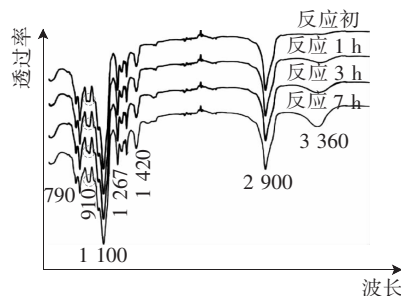
图 8 反应时间对黏度的影响

由图 7、图 8 可知,环氧基转化率和黏度随着反应时间的变化较明显。1~6 h 先快速增加,这是因为

反应刚开始进行时,反应体系内氨基的含量较高,环氧基易发生开环,所以环氧基转化率和黏度迅速提高。3 h 后环氧基转化率和黏度的增加幅度都变得平缓,反应 6 h,环氧基转化率基本上达到 100.0%,黏度也不再随时间的增加而增加,此时黏度为 3 500 mPa·s,反应充分完成。

2.2 合成产物的表征分析

对不同反应时间下的 HB-PAS 进行红外光谱分析,红外图谱如图 9 所示。



注:图中数值单位为 cm^{-1} 。

图 9 不同时间下合成产物的光谱图

由图 9 可知,1 010~1 070 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 骨架的伸缩振动峰;1 267 cm^{-1} 附近为与 Si 原子相连的—CH₃或—CH₂上 C—H 的弯曲振动峰;790 cm^{-1} 附近为 Si—C 的伸缩振动峰,上述这些特征峰是硅氧烷骨架上的特征吸收峰。910 cm^{-1} 是环氧基的特征吸收峰;1 100 cm^{-1} 是醚键 C—O—C 的对称伸缩振动峰;1 420 cm^{-1} 为—CH₃或—CH₂上 C—H 的弯曲振动峰;2 900 cm^{-1} 为甲基—CH₃上 C—H 的伸缩振动峰;3 200~3 500 cm^{-1} 为羟基的缔合峰,

该特征峰说明产物中含有—OH。

由图 9 光谱分析表明,开环聚合反应成功进行并形成大量—OH,通过对比不同反应时间下—OH 的特征吸收峰强度可以发现,反应时间越长,—OH 吸收峰越强,环氧基团的吸收峰强度减弱甚至为零,这与整个反应进程一致。红外光谱分析结果表明,合成产物 HB-PAS 的结构与目标产物结构一致。

2.3 柔软剂的制备及应用

以 HB-PAS 为中间体,反应条件为 $m_{\text{HB-PAS}}:m_{\text{D4}}=1:3$,催化剂 KOH 用量 0.2%,125 ℃反应 6 h,制得柔软剂,对其应用性能及整理效果进行探讨。

2.3.1 稳定性

对柔软剂进行耐酸碱稳定性和离心稳定性测试,结果如表 1 所示。

经过乳液稳定性测试表明,相比于普通的有机硅柔软剂存在的稳定性差、易漂油破乳的问题,以 HB-PAS 为原料制备的改性有机硅柔软剂乳液的耐酸碱稳定性较好;离心测试结果表明,产物乳液的离心稳定性也较好。这与超支化的结构有关,一方面多支形的聚硅氧烷相比于直链形的聚硅氧烷,在结构上具有更高的结构稳定性;另外,超支化反应产生了更多的仲胺基,在碱性条件下能够削弱氢氧根离子对环氧乙烷(EO)链段的破坏,因此改性有机硅柔软剂具有较好的耐碱性。

表 1 乳液的耐酸碱稳定性和离心稳定性结果

pH 值	耐酸碱稳定性	离心稳定性
3	稳定,未漂油破乳	稳定,未漂油破乳
5	稳定,未漂油破乳	稳定,未漂油破乳
7	稳定,未漂油破乳	稳定,未漂油破乳
8	稳定,未漂油破乳	稳定,未漂油破乳
10	稳定,未漂油破乳	稳定,未漂油破乳
12	稳定,未漂油破乳	稳定,未漂油破乳

2.3.2 棉针织物整理效果分析

有机硅柔软剂用量为 20 g/L, 采用浸轧法(轧液率=80%)将其整理到纯棉本白针织物上。经整理后棉针织物的手感、白度和亲水性结果如表 2 所示。

由表 2 可知,经整理后的棉针织物手感提升了 1~2 级,这一方面得益于分子链段上有更多的柔性链段,另一方面因为超支化结构所带来的良好的成膜性,使其能在纤维表面形成一层均匀致密的膜,从而改善针织物的手感,赋予其柔软滑爽的效果。但良好的手感会导致亲水性较差,与市场上的普通有机硅柔软剂相比,经改性有机硅柔软剂整理的织物,亲水性略有下降,变化不明显,这是由于聚醚链段的 EO 数较少而硅氧烷链段较大的缘故,如果增加聚醚链段的 EO 数,织物的亲水性将明显改善。白度方面,随着柔软剂用量增加,白度略有下降,但下降幅度较小,可以认为该柔软剂对织物白度影响较小,解决了普通有机硅柔软剂易黄变的问题。

3 结论

3.1 聚醚嵌段超支化氨基硅氧烷偶联剂最佳合成工艺为: $n_{\text{EPMS}}:n_{\text{EDTA}}=1.0:1.6$,反应温度为 70 ℃,反应时间为 6 h。该条件下环氧转化率达 99.0%,产物的黏度为 3 500 mPa·s。

3.2 优化工艺条件下制备的 HB-PAS 制成的有机硅柔软剂乳液,耐酸碱稳定性和离心稳定性较好,整理后棉针织物的手感可提升 1~2 级,色变小,经 10 次洗涤后手感降低不明显。

参考文献

- [1] 卢昌利,欧阳春平,郭志龙,等.硅烷偶联剂的合成、发展与应用[J].广东化工,2020,47(12):105-107.
- [2] 马刚刚,安秋凤,张强.一种新型季

表 2 整理后棉针织物的白度、手感和亲水性测试结果

手感/级			白度/%		亲水性/s	
整理前	整理后	洗涤 10 次	整理前	整理后	整理前	整理后
1~2	3~4	2~3	84.7	83.5	12.3	13.2
1~2	3~4	2~3	84.8	81.9	12.3	14.1
1~2	3~4	2~3	84.7	84.4	12.3	12.9
1~2	3~4	2~3	84.6	82.7	12.3	14.1
1~2	3~4	2~3	84.3	83.8	12.3	13.6
1~2	3~4	2~3	84.6	82.9	12.3	14.2

铵化聚醚氨基硅的合成及应用[J].印染,2018,44(13):12-17.

[3] 段志豪,管永华,王海峰,等.聚醚嵌段双端环氧基硅氧烷封端剂的合成及应用分析[J].印染助剂,2022,39(12):10-15.

[4] 张伟伟,李佳静,单应玲,等.柔软剂对法兰绒抗起毛起球与亲水性的影响[J].针织工业,2018(6):46-49.

[5] WEI Y, ZHENG C, CHEN P, et al. Synthesis of multiblock linear polyether functional amino silicone softener and its modification of surface properties on cotton fabrics[J].Polymer Bulletin,2019,76(1):447-467.

[6] 段志豪,徐杨,高艳娥,等.线性双端

环氧基 FB-450 聚醚硅氧烷的合成[J].印染,2019,45(23):16-20.

[7] 曹兆林,姚玉成,谈继淮,等.原儿茶酸环氧树脂的制备与应用性能测试[J].复合材料学报,2022,39(7):3224-3231.

[8] 刘立军,姜恒,宫红,等.红外光谱分析中样品处理方法的改进[J].光谱学与光谱分析,2004(1):62-64.

[9] 谭剑,杨绍军,胡毅,等.丙纶亲水整理剂的制备及应用[J].印染,2009,35(6):1-4.

[10] 吴岩.棉织物耐久阻燃整理及黄变分析研究[D].上海:东华大学,2020.

收稿日期 2024 年 5 月 21 日

信息直通车

欢迎访问《针织工业》网上平台
请登录: www.knittingpub.com

《针织工业》网上平台为广大作者及读者搭建了与我刊更紧密沟通的桥梁,为您提供更多服务:

- 注册作者,运用远程投稿系统,更快捷地处理您的来稿,使您随时了解自己稿件的情况;
- 注册读者,在线阅读期刊内容,学习行业相关知识,掌握前沿技术资料;
- 点击登录网上平台,及时了解行业新闻和企业动态。