

新型三元共聚嵌段硅油的合成及应用研究

卢涛¹, 游奎一¹, 易兵², 冉巍巍², 李峥嵘³

(1.湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105;

2.湖南工程学院 化学学院, 湖南 湘潭 411105;

3.约克夏(广州)化工控股有限公司, 广东 中山 528445)

摘要:以分子量为7 000的端环氧硅油、分子量为900的聚醚二胺及聚合度为12的环氧聚醚为原料,异丙醇为溶剂,以适当比例进行三元共聚得到综合性能优良的改性三元嵌段硅油,并制得相应的乳液。将制得的改性三元嵌段硅油应用于棉织物柔软整理并与柔软剂 OFX-7700 整理织物性能进行对比。结果表明:经改性三元嵌段硅油整理的织物,其抗黄变性能及亲水性能均好于经 OFX-7700 整理的织物。

关键词:三元共聚嵌段硅油;柔软整理;黄变;亲水性

中图分类号: TQ649

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2016)08-0015-04

氨基硅油是一种普遍使用的织物后整理剂,在织物的柔软顺滑方面有显著的提升效果^[1-3]。氨基硅油通常是通过改变硅油的分子量或改变硅油的偶联剂品种来改变产品的性能,改性的空间十分有限^[4-5]。自1997年迈图公司推出第一种三元共聚嵌段硅油以来,三元共聚嵌段硅油就得到了广泛的认可。2004年嵌段硅油首次进入中国市场,近年来,三元共聚嵌段硅油的发展非常迅速,虽然市场上氨基硅油所占的比例仍然很大,但嵌段硅油的前景十分广阔。当前国内外对嵌段硅油的研究热情高涨,嵌段硅油在纺织品染整应用上已经相当普遍,尤其在柔软、平滑方面的后整理上有着巨大的优势,对于纺织品档次的提升及作用效果的耐久性上都有显著的效果。随着新型三元共聚嵌段硅油的成本不断降低,印染行业对此类产品的需求量逐渐增大^[6-8]。

相比氨基硅油而言,嵌段硅油复杂得多,使用不同的原料、不同的溶剂以及不同的温度与反应时间等都会改变嵌段硅油性能^[9-11]。深入了解嵌段硅油的结构和性能对改进嵌段硅油的性能是十分必要的。本文以一般端环氧硅油为基础,与不同分子量的聚醚二胺和不同EO值的聚醚在异丙醇中进行共聚反应,合成了一种新型的三元嵌段硅油,并对其应用性能进行了探讨,为深入研究该类型的柔软剂提供参考。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

织物:漂白全棉府绸织物(14.58 tex×14.58 tex,133×72),漂白涤棉混纺平纹织物(14.69 tex×14.69 tex,133×72),佛山市三水佳利达纺织染有限公司生产。

药品:OFX-7700型硅油,不同分子量的端环氧硅油,不同分子量的聚醚二胺(恩科化工有限公司);不同聚合度的环氧聚醚(古田化工有限公司);乳化剂 AEO-3,乳化剂 AEO-6(约克夏化工(中山)有限公司);异丙醇,冰醋酸,丙酮等(湘潭力诚化学试剂有限公司)。

仪器:CL-2 恒温磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);P-BO 电动均匀轧车(台湾瑞比染色试剂有限公司);GT10-1 高速离心机(北京时代北利离心机有限公司);UV1902 紫外分光光度计(上海奥析科学仪器有限公司);M-Tenter 定形烘干(深圳门幅士有限公司)。

1.2 嵌段硅油的合成

在洁净干燥的500 ml圆底烧瓶中加入0.005 mol 7 000分子量的端环氧硅油、0.006~0.007 mol数均分子量900的聚醚二胺和32 g左右的异丙醇后,装好回流装置,在异丙醇的回流温度下磁力搅拌4~5 h后,冷却至常温,旋出且回收异丙醇,分离提纯得到无色透明产物。将该无色透明产物溶于10 g异丙醇中,将5 g异丙醇的0.001 5 mol的环氧聚醚混合液通过恒压漏斗在10 min内加入到上述反应物中,2 h后停止反应。旋出异丙醇且回收,得到聚醚改性无色透明的三

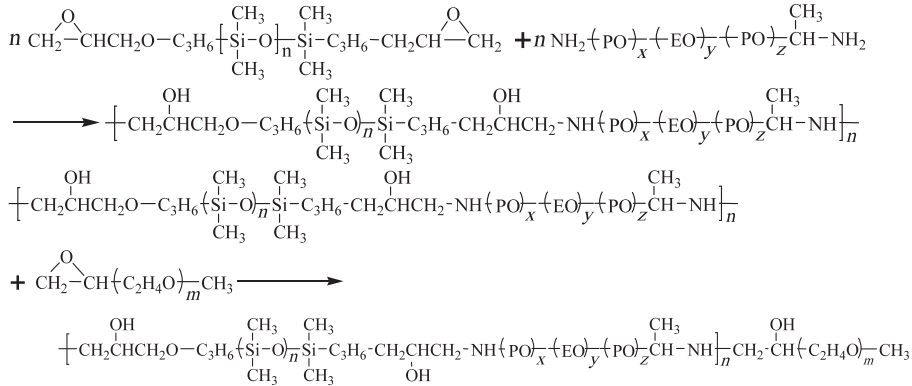
收稿日期:2016-05-26

基金项目:湖南省高校创新平台开放基金项目(15K030);湖南省科技计划重点项目(2014FJ2013)

作者简介:卢涛(1992-),男,在读硕士研究生,研究方向为纺织品功能整理剂的研发。

元共聚嵌段硅油。

环氧聚醚改性三元嵌段硅油合成路线如下：



1.3 改性硅油的乳化及织物整理

将得到的嵌段硅油与质量比为 1 : 10 的 AEO-3 和 AEO-6 复合乳化剂混合均匀,且控制乳化剂用量比和嵌段硅油的质量比为 1:3,加入质量分数的 0.2% 醋酸;控制工艺条件,在搅拌转速为 200 r/min 左右,温度为 30~40 °C 下乳化 50 min,得到固含量为 20% 左右的乳液。将乳液配制成有效含量在 30 g/L 左右的整理液,对棉布浸轧、烘干,测其手感、毛效和白度等,对比整理前后织物的性能。

1.4 整理织物性能测试

1.4.1 柔软度

采用触摸法和评级。由 5 名专业人员对整理过的布样进行手感评价,按 1~5 评级,5 级为最好,手感最柔软滑爽,原布手感评定为 1 级,为最差,结果取平均值。

1.4.2 抗酚黄变

按照 ISO 105-X18:2007 进行测试。将被测试样与测试纸分别用含有苯酚的测试纸包裹之后夹在玻璃片中间,用 3 层不含 BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)的聚乙烯片牢牢地包住,并用不含 BHT 的软薄膜包住,密封以形成组合试样,然后加重 5 kg,将组合试样在(50±3) °C 条件下烘 16 h,控制布颜色变化达到 3 级或 3~4 级为测试正常,再用沾色灰卡对测试样进行评级。

1.4.3 织物毛效(亲水性)

织物的亲水性一般是采用测定其毛效的方法来表述。将经过硅油乳液整理的织物按经向方向,剪取长度为 25 cm、宽度为 3 cm 的布条,以经向垂直地面的方向,使布条的下端接触水面,25 min 后记录水渍上升的高度,水渍上升的高度越高,表明织物的亲水性越

好。

2 结果与讨论

2.1 硅-氧烷链段长度对整理织物性能的影响

分别以数均分子量 900 的聚醚二胺、EO 值为 12 的环氧聚醚为第二、三组分分别与不同分子量的端环氧硅油进行反应,得到不同硅-氧烷链段的三元嵌段硅油,分别对棉织物和涤/棉织物进行柔软整理,并对织物的柔软性能进行测试,其结果见图 1。由图 1 可知,随端环氧硅油分子量的增大,整理织物的柔软度增大,当端环氧硅油的分子量达到 7 000 左右时,织物的柔软性达到最大,当端环氧硅油分子量继续增大,整理织物的柔软性增大不明显,反而有所下降。硅-氧链节是决定柔软效果的决定因素,调节端环氧硅油的分子量,相应调整三元嵌段硅油的硅-氧链节,对应影响共聚硅油的使用性能和在水中所处的状态。当硅-氧链节太长,所合成的产物其所起的柔软作用会下降,而表现出一般的表面活性剂的表面性能。

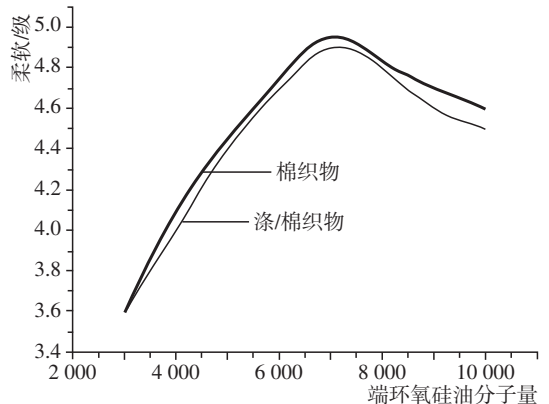
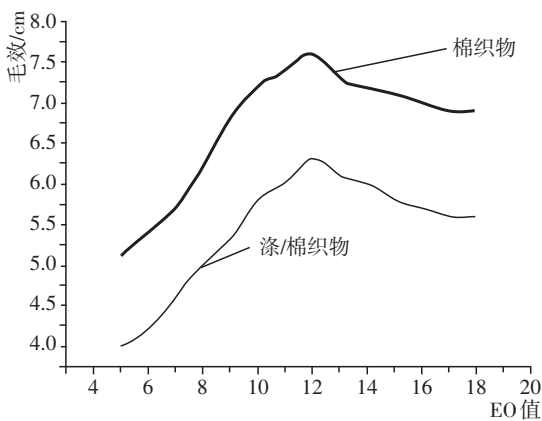


图 1 不同分子量的端环氧硅油所合成的三元嵌段硅油在织物上的柔软性能

2.2 环氧聚醚链节对整理织物性能的影响

聚醚链段对整理织物的亲水性起决定作用,对整理织物的手感也会有一定的影响。分别以数均分子量 900 的聚醚二胺、分子量 7 000 的端环氧硅油为第一、二组分,分别与不同分子量的环氧聚醚进行反应,得到不同环氧链节的三元嵌段硅油,将制得的三元嵌段硅油分别对棉织物和涤/棉织物进行柔软整理,并对织物的亲水性能进行测试,其结果见图 2。由图 2 可知,随环氧聚醚聚合度的增大,整理织物的毛效先增大,当聚合度达到 12 时,整理织物的毛效达到最大,而后随聚合度的增加,整理织物的毛效反而会下降,但下降幅度很小。这可能是因为嵌段硅油能与织物相互交联产生网状结构,在纤维上形成了一层薄膜,随 EO 值的增大,薄膜越致密,从而影响聚醚链段的有效定向吸附,因而亲水性不会增大反而有所降低。因此选择 EO 值为 12 左右的环氧聚醚最为合适。



注:未整理的棉织物及涤/棉织物的毛效分别为 8.5 cm 及 7.9 cm。

图 2 不同三元嵌段硅油整理织物的毛效

2.3 聚醚二胺链节对整理织物性能的影响

聚醚胺链段也影响硅油在水中的存在形态和亲水亲油性能,是硅油整理风格的决定性因素,氨值既决定整理织物的平滑性,又对织物产生黄变,选用不同类型的聚醚胺直接影响了整理织物的风格。分子量 7 000 的端环氧硅油、EO 值为 12 的环氧聚醚为第一、二组分,分别与不同分子量的聚醚二胺进行反应,得到不同氨值的三元嵌段硅油,将制得的三元嵌段硅油分别对棉织物进行柔软整理,并对织物的性能进行测试,其结果见表 1。由表 1 可知,随着聚醚二胺分子量的增大,三元嵌段硅油氨值逐渐减小,相应的整理棉织物抗酚黄变能力逐渐加强;当聚醚二胺分子量达到 900 时,抗酚黄变能力达到最大值;分子量继续增大,抗酚黄变能

力有所减小。随着聚醚二胺分子量的增大整理棉织物的动摩擦平均系数呈下降趋势,当聚醚二胺分子量超过 900,整理棉织物的动摩擦平均系数又逐渐增大,但增大幅度不大。这可能是因为聚醚二胺分子量超过 900,用该类嵌段硅油整理的棉织物其表面所形成的薄膜致密性下降,从而影响聚醚胺链段的有效定向排列,因而其动摩擦平均系数有所增加,相应的平滑性有所下降,抗酚黄变能力也有所下降。

表 1 三元嵌段硅油整理织物表面特征数据

试 样	氨值 /mmol·g ⁻¹	聚醚二胺 分子量	动摩擦平均 系数 MIU		酚黄变/级
			经	纬	
退浆坯布			0.344	0.336	
1	0.68	500	0.215	0.201	2-3
2	0.64	600	0.210	0.204	2-3
3	0.63	700	0.203	0.202	3
4	0.62	800	0.185	0.183	3-4
5	0.61	900	0.178	0.171	4-5
6	0.608	1000	0.182	0.179	4
7	0.605	1100	0.185	0.181	4
8	0.603	1200	0.190	0.183	4

2.4 改性嵌段硅油的应用性能

选用道康宁公司的 OFX-7700 型硅油、聚醚改性嵌段硅油作为对比,对棉织物进行柔软整理。将固含量为 20% 的硅油乳液配制 200 ml 有效含量为 10、20、30 和 40 g/L 的溶液,取剪裁合适的 10 g 棉织物按照 1:20 的浴比,分别浸渍不同浓度的溶液整理 5 min,以 70% 的轧余率经过轧车轧液,将棉织物放入 100 ℃ 的烘箱中烘干后,再将得到的织物以浴比为 1:50 的条件下水洗 2 min,烘干后得到成品棉织物。

2.4.1 黄变性能

图 3 为不同整理液整理后的棉织物,经过 190 ℃ 下定形 30 s 后的白度。未经过整理液整理的棉织物的白度为 105.8;当浓度到达 30 g/L 后,再提高整理液的浓度,织物抗黄变性能变化不大。当整理液的浓度越高时,被整理棉织物的白度越低,抗黄变性越差,说明浓度为 30 g/L 时,被整理液的有效成分在织物表面上已经趋近饱和的状态。在浓度 30 g/L 的三种硅油整理后棉织物白度差别最大,由图 3 可知,环氧聚醚改性硅亲水性比 OFX-7700 好。

2.4.2 亲水性能

测试不同硅油整理棉织物的毛效,其结果如图 4 所示。由图 4 可知,织物经硅油处理后,织物的亲水性都会出现下降。在浓度到达 30 g/L 后,继续提高整理液的浓度,整理织物的亲水性变化不大。环氧聚醚改

性的嵌段硅油的亲水性比 OFX-7700 的好。

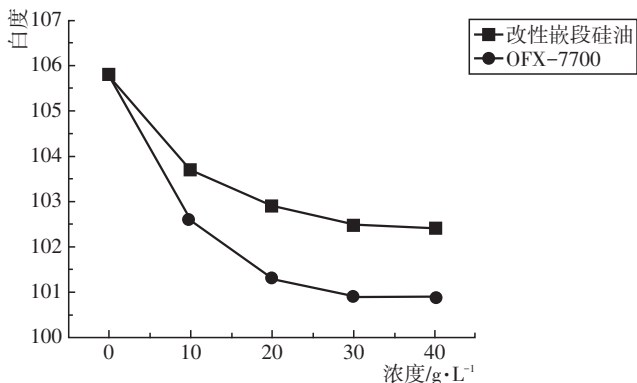


图3 不同硅油整理对织物白度的影响

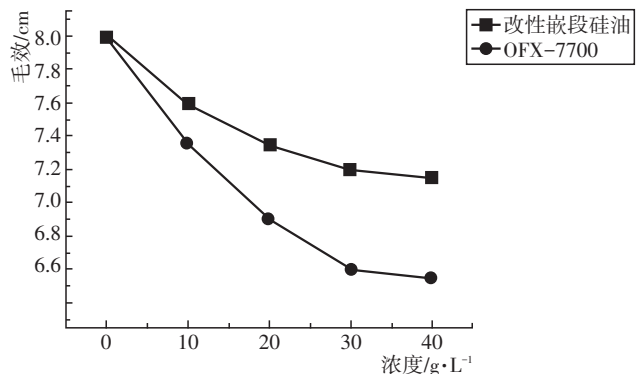


图4 不同硅油整理对棉织物亲水性的影响

3 结论

以分子量为 7 000 的端环氧硅油、分子量为 900 的聚醚二胺及聚合度为 12 的环氧聚醚进行三元共聚得到的改性三元嵌段硅油综合性能最佳。经过嵌段硅油

的整理后,织物都会产生一定的黄变,但改性嵌段硅油整理后棉布的黄变程度比 OFX-7700 型的要好。在亲水性方面,改性嵌段硅油也有很大优势,其整理织物的毛效比 OFX-7700 整理的织物毛效好。

参考文献:

- [1] 罗巨涛,应天根. 氨基硅油性能分析及选用[J]. 印染, 2000,26(11):25-28.
- [2] 刘彦杰,吴明华,侯彦敏,等. 超支化氨基改性聚硅氧烷的合成及其应用[J]. 纺织学报,2014,35(12):73-79.
- [3] 蒲泽佳,侯建硕,陈迎春,等. 涤纶织物的有机硅改性硅溶胶超疏水整理[J]. 印染,2014,(20):1-4,9.
- [4] 李爱杰. 有机硅织物柔软整理剂的特点及发展方向[J]. 化学工程师,2002,(3):23-25.
- [5] 程靖环,陶琦雯. 染整助剂[M]. 北京:纺织工业出版社,1985.
- [6] Altmann, Markus Wilhelm, Hubesch, *et al.* Clothes treatment for dry wrinkle resistance [P]. US: EP1201817A1, 2002-01-10.
- [7] 黄茂福. 化学助剂分析与应手册(下)[M]. 北京:中国纺织出版社,2001.
- [8] 暴军萍,李凤艳,赵天波. 硅油乳液的制备及乳化条件的研究[J]. 日用化学工业,2009,39(6):395-398.
- [9] 雷志涛. 三元共聚嵌段硅油的结构及应用性能[J]. 印染, 2013,(5):39-40.
- [10] 刘 蕤. 高粘度硅油乳液的制备研究[J]. 化学工程师, 2006,(4):9-11.
- [11] 何壮志,杨 玲,林 芳,等. 双亲型硅油的乳化及其作为皮革手感剂的应用[J]. 中国皮革,2006,35(7):42-44.

Synthesis and Applications of a New Type Terpolymer Block Silicone

LU Tao¹, YOU Kui-yi¹, YI Bing², RAN Wei-wei², LI Zheng-rong³

(1.College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411105, China;

3.Zhongshan Yorkshire Dyes (Agent) Co. Ltd., Zhongshan 528445, China)

Abstract: Terpolymer block silicone oil was successfully synthesized by polyethenoxyamine and epoxy-terminated silicone oil in isopropanol. Epoxypolyether was added to perform modification researches, and the proportions of added epoxypolyether as well as the emulsification method of modified crude were investigated. The emulsion was treated on cotton fabric for soft finishing and compared with softer OFX-7700. The results showed that the yellowing color fastness and hydrophilic property of treated cotton fabric were better than fabric treated with OFX-7700.

Key words: terpolymer block silicone; soft finishing; yellowing color fastness; hydrophilic