

一步法合成阳离子型氨基改性有机硅微乳

危想平,王自中,周 芳

(荆门职业技术学院 化工系,湖北 荆门 448000)

[摘 要] 采用硅烷偶联剂氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷改性,八甲基环四硅氧烷开环聚合,探索一步合成阳离子型氨基改性有机硅微乳新方法,通过其性能测试得出其最佳工艺条件:反应温度:80℃,反应时间:3 h,十六烷基三甲基溴化铵用量:5%,脂肪醇聚氧乙烯醚用量:5%,预乳液滴加时间:2 h

[关键词] 一步法;有机硅;微乳

[中图分类号] TQ324 [文献标识码] A [文章编号] 1008-4657(2005)06-0001-04

被誉为现代科学技术文明“工业味精”的有机硅材料,是一类品种多、性能优异、应用广泛的新型化工产品,目前,世界各国都投入了大量的人力、物力和财力进行开发和研究,氨基改性有机硅微乳液是纺织行业使用的重要产品之一,该微乳液粒径小,乳液的抗剪切稳定性,耐热稳定性和储存稳定性都很优异,氨基改性有机硅微乳中的氨基可与纤维表面的羟基、羧基相互作用,形成氢键,使有机硅与纤维形成非常牢固的取向吸附,使纤维之间的摩擦系数下降,用其整理后的纤维制品具有柔软滑爽的舒适感,是整理棉、麻、丝绸、毛纺织品等天然纤维及聚酯、聚酰胺、聚丙烯酯类合成纤维最重要的柔软剂^[1]。目前,该微乳大多采用两步法制得,即先生产硅油,再由乳化剂进行微乳化。两步法既增加了劳动工作量,又增加了生产成本。本文采用含氨基的硅烷偶联剂与有机硅直接进行微乳液共聚,一步合成阳离子型氨基改性有机硅微乳液。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

所用原料由深圳先进化工公司提供:八甲基环四硅氧烷,硅烷偶联剂氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷,十六烷基三甲基溴化铵,脂肪醇聚氧乙烯醚,氢氧化钠;UV-160A型紫外分光光度计。

1.2 阳离子氨基改性有机硅微乳液的合成

将八甲基环四硅氧烷,硅烷偶联剂氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷,脂肪醇聚氧乙烯醚混合,在2000 r/min转速下剪切,预乳化成预乳液,将适量的氢氧化钠、水及十六烷基三甲基溴化铵放入四口烧瓶内,在300 r/min转速下加热升温,然后将预乳液滴入体系中,适当温度保温反应一定时间,降温至40℃中和过滤。

其中硅烷偶联剂氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷根据合成产品所需氮值大小确定加入量,氢氧化钠起催化作用适量加入。

1.3 性能测试

1.3.1 单体转化率的测试

采用烘干恒重法,用八甲基环四硅氧烷的转化率表示。

转化率 = (固含量 × 总投料量 - 不挥发物质量) × 100% / 八甲基环四硅氧烷质量

[收稿日期] 2005-05-28

[作者简介] 危想平(1971-),男,湖北天门人,荆门职业技术学院讲师。研究方向:纺织品应用化工。E-mail: xpwei71@sina.com.

1.3.2 乳液透光率的测试

测定乳液对 580 nm 波长光的透过率.

1.3.3 乳液稳定性的测试

乳液离心稳定性的测试: 15 mL 离心试管内加入 2 mL 乳液, 放入离心机内, 以 3 000 r/min 的转速分别离心分离 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 观察并记录管内乳液是否有分层, 结膜及粘壁现象, 如无上列现象产生, 则表明乳液的离心稳定性良好.

乳液电解质稳定性的测试: 3 g 乳液中加入 97 mL 2% 的氯化镁溶液, 静置 2 h, 4 h 后分别观察杯内乳液; 若不漂油, 不分层, 则表明乳液的电解质稳定性良好.

乳液硬水稳定性的测试: 3 g 乳液中加入 97 mL 2% 的氯化钙溶液, 静置 2 h, 4 h 后分别观察杯内乳液; 若不漂油, 不分层, 则表明乳液的硬水稳定性良好.

乳液酸稳定性的测试: 3 g 乳液中加入 97 mL pH 值为 2~3 的乙酸溶液, 静置 4 h, 24 h 后分别观察杯内乳液; 若不漂油, 不分层, 则表明乳液的酸稳定性良好.

乳液碱稳定性的测试: 3 g 乳液中加入 97 mL pH 值为 12~13 的纯碱溶液, 静置 4 h, 24 h 后分别观察杯内乳液; 若不漂油, 不分层, 则表明乳液的碱稳定性良好.

乳液热稳定性的测试: 在 15 mL 的试管中加入 10 mL 乳液, 封好试管口, 在 60 的恒温环境中放置一周后, 观察乳液; 若不漂油, 不分层, 则表明乳液的热稳定性良好.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对乳液性能的影响

反应温度对乳液性能的影响见表 1.

表 1 反应温度对乳液性能的影响

反应温度 ()	70	80	85	90
八甲基环四硅氧烷转化率 (%)	79.4	85.2	85.4	85.5
乳液透光率 (%)	82.5	89.4	89.6	89.6
乳液离心稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液电解质稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液硬水稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液酸稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液碱稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液热稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定

乳液聚合反应在室温至 100 均能进行^[2], 由表 1 可以看出, 在一定反应时间内, 都能得到稳定的聚合乳液, 反应温度升高, 八甲基环四硅氧烷的转化率增加, 乳液的透光率增大; 当反应温度升高到一定程度后, 八甲基环四硅氧烷的转化率、透光率几乎不受温度变化的影响. 反应温度越低, 平衡时聚硅氧烷的摩尔质量越大, 越有助于被整理织物手感的提高, 综合考虑, 反应温度选择 80 .

2.2 反应时间对乳液性能的影响

反应时间对乳液性能的影响见表 2

由表 2 可以看出: 随着反应时间的增加, 八甲基环四硅氧烷的转化率增加, 乳液的透光率增大, 各种稳定性增强, 当反应时间延长到一定程度后, 继续延长反应时间, 乳液的透光率和八甲基环四硅氧烷的转化率无明显变化. 所以, 反应时间选择 3 h

表 2 反应时间对乳液性能的影响

反应时间 (h)	1	2	3	4	5
八甲基环四硅氧烷转化率 (%)	69.3	75.4	85.0	85.1	85.2
乳液透光率 (%)	76.0	85.0	89.0	89.1	89.0
乳液离心稳定性	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液电解质稳定性	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液硬水稳定性	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液酸稳定性	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液碱稳定性	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
乳液热稳定性	不稳定	稳定	稳定	稳定	稳定

2.3 十六烷基三甲基溴化铵用量对乳液性能的影响

十六烷基三甲基溴化铵用量对乳液性能的影响见表 3。

表 3 十六烷基三甲基溴化铵用量对乳液性能的影响

十六烷基三甲基溴化铵质量分数 (%)	2	3	4	5	6
八甲基环四硅氧烷转化率 (%)	0	0.5	82.6	85.7	90.0
乳液透光率 (%)	不透明	不透明	78.8	88.0	75.6
乳液离心稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	不稳定
乳液电解质稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	不稳定
乳液硬水稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	不稳定
乳液酸稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	不稳定
乳液碱稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	不稳定
乳液热稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	不稳定

十六烷基三甲基溴化铵是阳离子表面活性剂,主要起乳化作用,由表 3 可以看出:十六烷基三甲基溴化铵用量较少时,反应速度较慢,透光率低,乳液不稳定;随着十六烷基三甲基溴化铵用量的增加,反应速度加快,乳液的透光率增大,稳定性增强;当十六烷基三甲基溴化铵用量增加到一定程度后,会产生部分盐,从而使乳液的透光率降低,稳定性降低。所以,十六烷基三甲基溴化铵的用量控制在 5% 为宜。

2.4 脂肪醇聚氧乙烯醚用量对乳液性能的影响

脂肪醇聚氧乙烯醚用量对乳液性能的影响见表 4。

表 4 脂肪醇聚氧乙烯醚用量对乳液性能的影响

脂肪醇聚氧乙烯醚质量分数 (%)	2	3	4	5	6
八甲基环四硅氧烷转化率 (%)	0	0.8	82.3	85.6	90.0
乳液透光率 (%)	不透明	不透明	79.1	89.0	76.4
乳液离心稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液电解质稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液硬水稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液酸稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液碱稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液热稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定

脂肪醇聚氧乙烯醚是非离子表面活性剂,它具有优良的增溶性和乳化性,由表 4 可以看出:脂肪醇聚氧乙烯醚用量较少时,反应速度较慢,透光率低,乳液不稳定;随着脂肪醇聚氧乙烯醚用量的增加,反应速度加快,乳液的透光率增大,稳定性增强;当脂肪醇聚氧乙烯醚用量增加到一定程度后,乳液的透光

率和稳定性不再发生明显的变化. 所以, 脂肪醇聚氧乙烯醚的用量控制在 5% 为宜.

2.5 预乳液滴加时间对乳液性能的影响

预乳液滴加时间对乳液性能的影响见表 5.

表 5 预乳液滴加时间对乳液性能的影响

滴加时间 (h)	0	1	2	3	4
乳液透光率 (%)	不透明	半透明	88.2	89.4	90.3
乳液离心稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液电解质稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液硬水稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液酸稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液碱稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定
乳液热稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定	稳定

由表 5 可以看出: 随着预乳液滴加时间的延长, 单体分散均匀, 反应安全, 乳液的透光率提高, 稳定性好; 当滴加时间在 2 h 左右时, 乳液的透光性, 稳定性已经很好, 继续延长滴加时间将增加生产成本, 所以, 预乳液滴加时间选择 2 h.

3 结论

通过以上实验和分析, 得出一步法合成阳离子型氨基改性有机硅微乳的最适宜条件: 反应温度: 80 ; 反应时间: 3 h; 十六烷基三甲基溴化铵用量: 5%; 脂肪醇聚氧乙烯醚用量: 5%; 预乳液滴加时间: 2 h.

[参考文献]

- [1] 卿宁, 张晓镭, 周建华, 等. 氨基聚硅氧烷柔软剂的研制及应用 [J]. 中国皮革, 2000, 29(11): 27.
- [2] 梁治齐, 李金华. 功能性乳化剂与乳状液 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004. 54.

Synthesis of Amino - modified Organic Siloxane Micro - emulsion of Cationic Style by One Step

WEI Xiang - ping, WANG Zi - zhong, ZHOU Fang

(Jingmen Technical College, Jingmen, Hubei, 448000, China)

Abstract: This paper is studied on a new synthesis method of amino - modified organic silicone micro - emulsion of cationic style by one step with a silane - alkyl coupling, 3 - (2 - aminoethyl) - aminopropyl methyl dimethoxy silane while opening - cyclo polymerization of the octa - methyl cyclo tetra siloxane, thus the optimal manufacturing conditions are determined by comparing test of their properties.

Key words: one step method; organic siloxane; micro - emulsion