

织物后整理用氨基硅油的合成研究

罗正鸿 詹晓力 陈丰秋 阳永荣
(浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘要:研究了本体阴离子聚合合成织物后整理用氨基硅油,考察了温度、催化剂浓度、原料单体配比等对聚合过程及产物性能的影响。就氨基硅油产品的氨值指标而言,在聚合达到平衡时,原料中氨基单体的含量是其主要影响因素;对黏度而言,则受 3 种因素共同影响,并且与 3 种因素近似呈正比关系。而要大幅度提高聚合产物黏度,只有通过排除聚合过程中产生的小分子如水及甲醇使总平衡强制移动来实现。

关键词: 氨基取代基有机硅单体;八甲基环四硅氧烷;本体阴离子聚合
中图分类号: TQ264.1 **文献标识码:** A

Synthesis of amino-silicone oil used as a textile softening agent

LUO Zheng-hong, ZHAN Xiao-li, CHEN Feng-qiu, YANG Yong-rong
(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Amino-silicone oil used as a softening agent for bulk-anion polymerized textile and the effects of operating parameters such as the polymerization temperature, catalyst concentration, monomer ratio on the performance of the product and the copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane with amino-silicone monomer were studied, and the optimum conditions were obtained. The content of amidogen monomer is a major factor affecting the product's ammonia standard, but the viscosity is affected by direct ratio of the three factors. Riddance of small molecules such as water or methanol, which is made by the polymerization reaction, to force the total equilibrium to move is the only way to increase the polymer's viscosity.

Key words: amino-silicone monomer; octamethylcyclotetrasiloxane; bulk-anion polymerization

改性氨基硅油广泛用于织物柔软处理高档后整理剂,其合成多采用八甲基环四硅氧烷(简称 D₄)与氨基取代基有机硅单体等功能性单体(如 N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,简称 DL-103)进行阴离子本体开环共聚方法。目前国内织物后整理剂用的改性氨基硅油材料普遍存在漂油、泛黄等质量缺陷^[1],对 D₄ 与氨基取代基有机硅单体的共聚规律进行研究实有必要。

笔者对 D₄ 与氨基取代基有机硅单体间的本体共聚规律进行研究,研究了目前广泛用到的功能性氨基取代基有机硅单体(DL-103)与 D₄ 的共聚特性,考察了影响聚合过程及产物性能因素的作用,并获得了指导实际工业生产的工艺控制策略。

1 实验部分

1.1 反应机理^[1~4]

D₄ 与氨基取代基有机硅单体间本体共聚机理目

前鲜见报道。单独的 D₄ 本体开环聚合报道较多^[2,3],均认为 D₄ 的本体聚合属于典型的阴离子连锁机理。如 Grubb^[2]和李宝莲^[3]在对 D₄ 本体开环聚合动力学进行研究时,均确定该聚合属于阴离子开环聚合,甚至在假设聚合为一级反应条件下得出了一致的本征化学反应动力学模型。在文献^[2,3]基础上,本课题组通过大量实验研究认为^[4],D₄/氨基取代基有机硅单体的本体共聚与单独 D₄ 的本体开环聚合在反应机理上存在不同,就整个 D₄/氨基取代基有机硅单体本体共聚反应机理,是介于连锁反应与逐步反应之间。总之,单独的 D₄ 开环为阴离子聚合机制,单独的氨基取代基有机硅单体则为典型的水解缩合(逐步反应机理),二者共聚由于 D₄ 反应活性及数量原因,整个共聚反应主要表现出连锁反应机理,但带有逐步反应机理特征。该反应机理包括活性位的引发、链增长。即首先 D₄ 开环引发、氨基取代基有

机硅单体水解引发,接着各自活性中心进行链增长,其中又包括各活性中心之间的相互缩合。在不存在第三单体情况下,不存在链终止,反应至活性中心消耗完毕终止。

由以上反应机理^[4]可知,氨取代有机硅单体水解引发的水来自 D₄ 开环反应,而 D₄ 属于催化剂引发机制,催化剂一般选用碱,所用的碱可以是碱金属(K、Na、Li 等)的氢氧化物、季铵氢氧化物(R₄NOH)或季磷氢氧化物(R₄POH, R = Me、Bu),其活性顺序如下:铵碱 > 季磷碱 > 氢氧化钾 > 氢氧化钠。考虑到工业实际情况,通常使用的是 KOH^[1]。这样,兼具引发剂作用、催化剂效果的 KOH 浓度必然会影响聚合反应过程及聚合产物性能(笔者以工业考核氨基硅油产品指标^[1]——氨值、运动黏度以及反映聚合速率的转化率-时间关系作为具体的优化目标)。其他如反应温度、原料单体配比等与 KOH 一样也对所选定的优化目标产生影响。

1.2 主要实验原料

DL-103,分析纯,杭州大路实业有限公司;八甲基环四硅氧烷(D₄),分析纯,江西星火化工厂;其余所用试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

聚合在带有搅拌、N₂ 保护、回流冷凝管及抽真空系统的密闭四口烧瓶中进行,油浴加热并用温控仪控制反应温度,温度波动范围为 ±1.5℃。反应前需预热,并用 N₂ 置换反应系统中的空气。

所选用的催化剂 KOH 极易吸水,故按文献[2]方法配制成 KOH 的 D₄ 悬浮液。其余实验操作同文献[2]。加入 KOH 瞬时开始计时,定时取样,样品立即用浓醋酸中止反应,然后进行表征。

采用单因素法进行实验,实验条件是参考典型工业产品配方^[1,5]选取的。从实验结果分析得出催化剂(KOH)浓度($c_0, \mu\text{g}$)、聚合反应温度(T)、原料单体配比(m_1/m_2)对聚合反应速率、产物氨值及运动黏度的影响。

1.4 样品表征

样品在进行表征前按文献[6]方法处理。转化率($x, \%$)用称重法^[6]测定;产物运动黏度($\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$)用 NJD-1 黏度仪测定;氨值($A, \text{ml/g}$)用滴定法^[7]测定。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂浓度的影响

首先进行催化剂(KOH)浓度影响的单因素实

验。不同 c_0 的实验条件及实验结果见图 1、图 2、图 3(实验条件均为 $T = 403 \text{ K}$, $m_1/m_2 = 16.72$)。

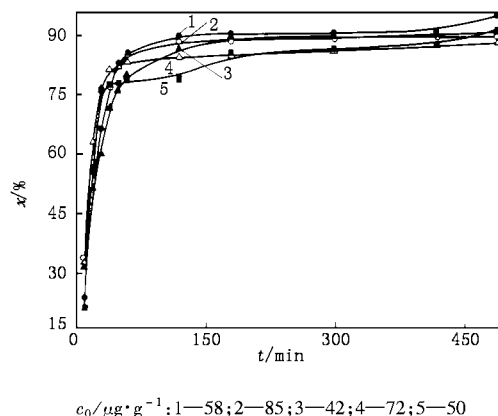


图 1 转化率-时间关系

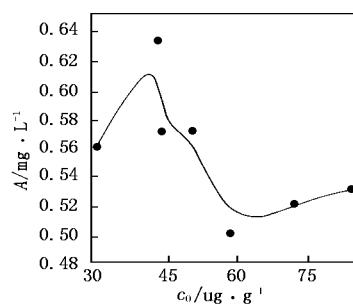


图 2 产物氨值-催化剂浓度曲线

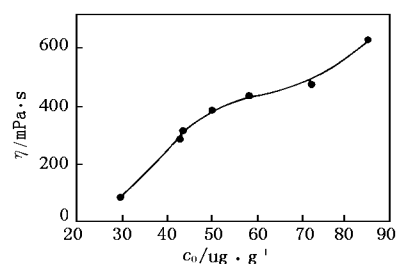


图 3 产物运动黏度-催化剂关系

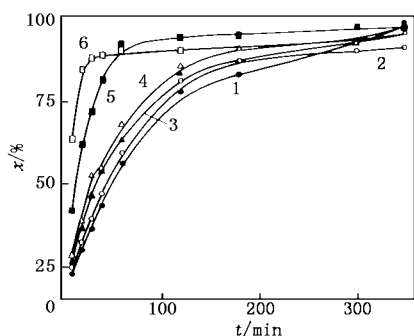
从图 1 可知随 KOH 浓度的增加,反应速率增加,并且聚合反应前期,聚合反应速率随 KOH 浓度的变化较后期更敏感。从图 1 结果还可得出,反应 7 h 后,转化率仍没达到最大值,故工业上在可能的情况下仍需继续反应。

图 2 表示的是聚合 7 h 的产物氨值随催化剂浓度变化关系。该图表明产物氨值与催化剂关系不大,在本次单因素实验范围内,催化剂浓度最大相差 2 倍,而氨值差别也不过 0.1 多,并且这个差值很可能是共聚反应还没达到平衡,氨基有机硅单体还没完全反应造成的,可以认为催化剂浓度并非影响产物氨值的主要因素。

图3表明的是产物(也是聚合7 h产物,下同)运动黏度随催化剂浓度的变化情况。该图表明产物黏度随催化剂浓度增加而增加。从黏度的具体涵义出发,它表明的是产物中聚合物所占的比例,因此,若以黏度/转化率对催化剂浓度作图,黏度/转化率的数值随催化剂浓度的增加而增加。理论分析也是如此,即随催化剂浓度增加,反应速率增加,产物黏度增加。从图3还发现,在实验条件下,产物的黏度不超过 $700 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,而催化剂质量浓度最大已接近 $100 \mu\text{g}/\text{g}$,此时反应的转化率也接近最大值,此种条件下,聚合反应已达平衡状态。即使如此,该最大黏度值与工业要求的中等黏度 $1200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,甚至高黏度如 $4000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 相差甚远。出现这种现象的原因是,本体系的反应机理是介于反应之间,开始黏度随时间、转化率逐步递增,至某一状态下突变,突变点过后则又趋于平缓。而此变化过程中的突变点受实验条件的限制,具体而言,是受实验条件中聚合过程所生成的小分子物质如水、甲醇排除程度的影响。

2.2 聚合温度效应

反应温度的单因素实验条件及结果见图4至图6(三图的实验条件均相同, $c_0 = 60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $m_1/m_2 = 10$)。



T/K: 1—373; 2—423; 3—403; 4—388; 5—413; 6—433

图4 转化率-时间关系

反应温度对聚合速率的影响类同催化剂浓度的影响,就图1与图4相比较,可以认为温度效应较明显些。在长时间高温这种条件下聚合产物由于氨基单元的易氧化,可能会出现最终产品的泛黄、漂油现象,因此要解决此类问题只有通过改进催化剂,以降低聚合反应总的活化能,从而缩短反应时间、降低反应温度达到改善产品质量的目的。

图5表示的是聚合终产物氨值与聚合温度的关系。总体而言,随温度增加,产物氨值增加,但变化可分为两个温度段。体系常压且在反应温度 373 K

以下,产物氨值随温度变化较快, 373 K 以上则几乎不变。对聚合产物黏度-温度关系(图6)也存在这样的规律。结合1.1部分机理分析,常压 373 K 以下,随温度增加,聚合反应速率变化较明显,即在实验最后取样时间下,反应并没达到平衡;而 373 K 以上,实验最后取样时间下,所有的样品体系均接近平衡。

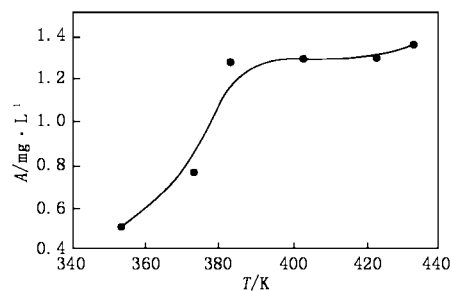


图5 产物氨值-聚合温度曲线

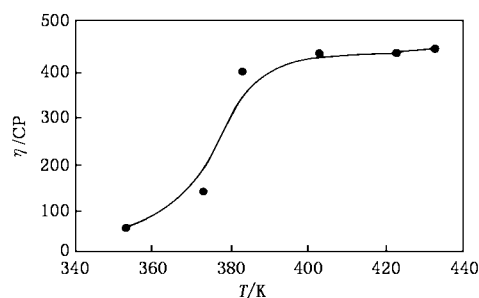
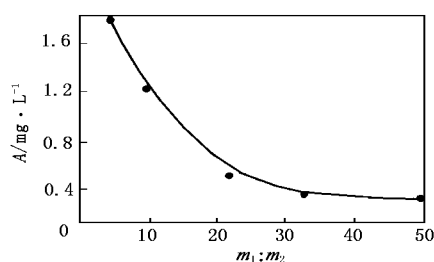


图6 产物运动黏度-聚合温度关系曲线

总之,聚合过程的热效应很大,但反应临近结束时,温度对聚合最后产物的固含量、氨值以及黏度影响虽然在实验范围内,随温度递增,三者均递增,但变化不明显。故可以认为,假定反应的副反应不存在,在反应平衡时,产物的固含量、氨值及黏度差别可忽略。

2.3 原料单体配比的影响

原料单体配比的单因素实验条件及结果见图7、图8。



$c_0 = 73.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 403 K

图7 产物氨值-原料单体配比关系曲线

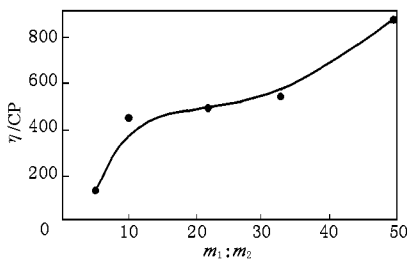


图 8 产物运动黏度-原料单体配比关系曲线

由于原料配比转化率-原料配比关系与图 1、图 4 类同,这里略去^[4]。实验结果表明,随原料配比中 D_4 含量越高,共聚反应速率越快,结合文献[2~4]单独 D_4 的本体阴离子聚合规律可以得出,共聚反应接近 D_4 的本体开环聚合反应。

结合前面有关机理分析,从图 7 和图 8 两图也可得出上面结论。在反应平衡时,其氨值的主要影响因素为氨基单体在原料中的比例。氨基单体比例越高,最后产物的氨值越高,近似呈线性关系,工业上运用此结论时最好对图 7 采用内插法初步确定配比。对黏度而言,产物黏度随配比的增加而增加,原因是氨基单体越少,反应越接近 D_4 开环反应,而同样条件下, D_4 的开环反应程度明显高于 D_4 与 DL-103 的本体共聚。

3 结论

(1)就 D_4 /DL-103 本体阴离子聚合速率而言,其

随催化剂浓度、反应温度、原料配比中 D_4 含量的增加而递增,其中共聚反应的热效应很明显。这也是目前工业上类似产品易泛黄、漂油的主要原因。

(2)就氨基硅油产品的氨值指标而言,在聚合达到平衡时,原料中氨基单体的含量是其主要影响因素;对黏度而言,则受三种因素共同影响,并且与三种因素近似呈正比关系。

(3)要大幅度提高聚合产物黏度,依靠调整温度、催化剂浓度及原料单体配比是不可行的,只有通过排除聚合过程中产生的小分子水及甲醇使总平衡强制移动来实现。

参考文献

- [1] 黄文润. 纺织用氨基硅油柔软剂[J]. 有机硅材料及应用, 1998(5):16~18
- [2] Grubb W T, Robert C, Osthoff. Kinetics of the polymerization of a cyclic dimethylsiloxane[J]. J Polymer Sci(Part C), 1955, 55(6):1408~1411
- [3] 李宝莲. 八甲基环四硅氧烷聚合动力学[J]. 有机硅材料及应用, 1998(5):1~4
- [4] 罗正鸿, 詹晓力, 陈丰秋, 等. 八甲基环四硅氧烷与氨取代基有机硅单体的共聚动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(1):58~65
- [5] 黄文润. 纺织用氨基硅油柔软剂[J]. 有机硅材料及应用, 1998(6):15~17
- [6] Cazacu M, Marcu M, Vlad A, et al. Synthesis of functional telechelic polydimethylsiloxanes by ion-exchangers catalysis[J]. European Polymer Journal, 1999, 35(9):1629~1635
- [7] 王树根, 苏开第, 等. 氨基硅油的研制[J]. 印染助剂, 1998, 15(6):6

中国粉体网简介

中国粉体网(www.chinapowder.com.cn)是由国内多年从事粉体研究的专家、教授提供专业技术支持,同时由多年从事国内外粉体贸易的专家提供权威的信息支持的大型粉体行业专业网站。覆盖建材、食品、化工、医药、材料、冶金、涂料、饲料等十余个与粉体相关的行业,它荟萃行业著名专家学者、权威研究机构的重要研究成果和评测分析信息,敏锐追踪热点,实时报道要闻动态,快速更新数据信息,是社会各界及时了解行业发展和国内外行情动态的窗口。专业的数据和行业分类、强大的在线检索功能和集中定制的文献信息数据库、行业项目数据库、专利信息数据库、行业标准数据库、供求信息数据库,为上网用户提供了更方便的服务和友好的平台,同时配合网站出版发行内部资料《粉体工业》通讯。中国粉体网为会员单位提供一系列服务,欢迎加盟。

通讯地址:中国农业科学院南门百成科技楼(中国粉体网) 邮编:100081

电话/传真:010-62110169 联系人:付信涛(13911583291),赵自军(13911801817)

网址:http://www.chinapowder.com.cn E-mail:webmaster@chinapowder.com.cn