

# 十二烷基/羧基改性聚二甲基硅氧烷的合成、膜形貌及其应用性能研究

安秋凤, 王科峰, 李献起, 贾 ■

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**通过氨基硅烷、十二烷基硅烷与  $D_4$  的聚合反应制得了中间体氨基/十二烷基改性聚二甲基硅氧烷(RASO), 利用 RA-SO 与马来酐的开环反应制得一种新型织物整理剂羧基/十二烷基改性聚二甲基硅氧烷(RCAS), 并对其结构及膜形貌进行了表征。结果表明 RCAS 形成微观形态学非均一结构的硅膜, 其膜形貌主要由不清晰的连续相与竖直的尖峰构成, 在  $1 \mu\text{m}^2$  的扫描范围内, RCAS 所形成的硅膜的均方粗糙度为 0.583 nm, 远远大于 ASO-1 硅膜的均方粗糙度(0.072 nm)。RCAS 整理前后织物柔软性有了明显改变, 虽然织物的柔软性仍不及 ASO-1 所整理的织物, 但是织物的吸湿性明显提高, 而且有效抑制了氨基硅整理织物时所引起热泛黄性。

**关键词:** RCAS; 膜形貌; 织物; 性能

中图分类号: O634.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)10-0044-03

## Synthesis, film morphology and application characteristics of dodecyl/carboxyl modified aminopropylpolysiloxane

AN Qiu-feng, WANG Ke-feng, LI Xian-qi, JIA Yun

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

**Abstract:** An intermediate, amino/dodecyl modified polysiloxane (RASO), is firstly synthesized by copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane ( $D_4$ ) with aminosilane and dodecylsilane. Then a novel softener, dodecyl/carboxyl modified aminopropylpolysiloxane is prepared by the reaction of RASO and maleic anhydride. Chemical structure and film morphology are characterized. The results show that the film is inhomogeneous in micromorphology, which is composed of non-vivid continuous phase and amount of verticle spikes. In  $1 \mu\text{m}^2$  of scanning area, the average roughness of RCAS film is 0.583 nm which is far bigger than that of the ASO-1 film(0.072 nm). Comparing with the fabrics treated by different polysiloxanes the softness of the fabrics treated by RCAS is worse than that of ASO-1. However, the fabrics treated by RCAS exhibits an excellent water absorbibility and the yellowing due to the amino groups is greatly inhibited.

**Key words:** RCAS; film morphology; fabrics; properties

氨基硅用于纤维织物的后整理, 能赋予织物理想的柔软平滑性能和手感<sup>[1-3]</sup>, 但经其整理的织物强疏水、吸湿性差、易泛黄<sup>[4]</sup>, 严重影响其应用。氨基硅的这种疏水作用与其硅甲基朝外、阳离子氨基以及极性硅氧键指向纤维表面<sup>[5-7]</sup>的结构有关, 而热泛黄性则是伯/仲氨基高温下被氧化、分子中产生易发色基团所致<sup>[8]</sup>。将氨基硅侧链的部分氨基转化成羧基, 可增加聚硅氧烷的亲水性、改善其耐热抗氧化能力, 在一定程度上抑制氨基的热泛黄性。但是羧基改性聚硅氧烷整理的织物手感较为粗糙。在聚

硅氧烷侧链上引入长链烷基则可以改善织物的柔软性, 同时赋予织物理想的蓬松、增厚手感<sup>[9]</sup>。如果同时利用羧基和长链烷基对氨基硅进行改性, 将可能使所得的改性聚硅氧烷同时具有羧基聚硅氧烷和长链烷基聚硅氧烷用于织物整理时所赋予织物的性能, 使得整理的织物具有更特殊的手感。笔者通过八甲基环四硅氧烷( $D_4$ )与氨基硅烷、十二烷基硅烷的混合物的共聚反应, 合成了中间体氨基/十二烷基改性聚二甲基硅氧烷(RASO), 然后利用 RASO 与马来酸酐的开环反应制得一种新型织物整理剂羧基/

收稿日期: 2009-05-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50373025); 教育部博士点基金项目(200807080002); 陕西科技大学创新团队项目(SUST-B23)

作者简介: 安秋凤(1965-), 女, 博士, 教授, 主要从事功能性聚有机硅氧烷的合成、应用及其基础理论研究, anqf@sust.edu.cn.

十二烷基改性聚二甲基硅氧烷(RCAS),用原子力显微镜(AFM)对其成膜性及膜形态进行了观察,并对其在织物上的应用性能进行了比较研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料及试剂

八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>),江西蓝星化工股份有限公司;γ-氨丙基甲基二乙氧基硅烷(KH-551)、甲基二甲氧基十二烷基硅烷(HD-109),杭州大地化工有限公司;六甲基二硅氧烷(MM),南京曙光化工厂;顺丁烯二酸酐(马来酸酐,MAN)、四甲基氢氧化铵(THMA),均为分析纯。

### 1.2 RCAS的合成

取适量 D<sub>4</sub>、KH-551、HD-109、MM、催化剂 THMA 依次加入 250 mL 三颈瓶中,通氮气,搅拌、加热至 90 ~ 100℃ 反应数小时,然后再升温至 140 ~ 145℃ 分解催化剂,减压脱除低沸物,得透明状液体,即中间体氨基/十二烷基聚二甲基硅氧烷,记作 RASO。

另取一个 250 mL 三颈瓶中加入中间体 RASO,通氮气搅拌 10 min,加热至 70℃,再分批加入一定量顺丁烯二酸酐反应 60 min,冷却至室温,产物依次用甲苯、氯仿进行洗涤除杂,然后再除去溶剂,得黏稠状可流动性液体,即十二烷基/羧基改性聚二甲基硅氧烷 RCAS(图 1)。羧值(单位聚硅氧烷所含羧基的摩尔数,参照文献[10]方法测定):0.3 mmol/g。烷值(以每克聚硅氧烷所含侧基 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 的摩尔数):0.3 mmol/g。

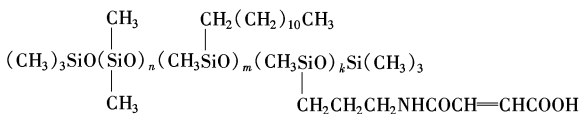


图 1 RCAS 的结构

### 1.3 单晶硅基质上 RCAS 硅膜的制备及其微观形貌的观察

单晶硅的预处理:取抛光后的单晶硅片,用玻璃刀裁成面积为 0.5 cm × 1 cm 的小块,置于  $m(\text{H}_2\text{SO}_4)/m(\text{H}_2\text{O}_2) = 4/1$  [其中  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.98$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.27$ ] 的混合溶剂中浸泡 24 h,经大量清水冲洗后再用去离子水充分洗涤,然后于 120℃ 烘 30 min,备用。

RCAS 的成膜:参照 Langmuir 法和文献[1]方法进行。即准确称取一定量 RCAS,用乙酸乙酯溶解配成质量分数为 0.03% 的有机硅溶液。将处理后的

单晶硅片垂直插入该溶液中数秒,取出,在 100℃ 烘 10 min,再于 170℃ 固化 3 min,然后置于干燥器中室温平衡 24 h。

RCAS 膜形貌:用 Nanoscope III A 型原子力探针扫描电镜 AFM(Digital Instrument)进行观察,测试温度 22℃,空气相对湿度 39.5%,操作方式为轻敲模式。

### 1.4 RCAS 整理的织物性能测定

布样为 100% 棉纤维织物,密度(经 × 纬, 10 cm × 10 cm):267 × 267。将该布样放入质量分数为 0.03% 的 RCAS 的乙酸乙酯溶液中数秒,取出,挤掉多余的溶剂,在 100℃ 烘 5 min,再于 130℃ 固化 3 min,然后置于干燥器中室温平衡 24 h。

取 RCAS 处理后的 100% 棉布样,在温度为 (20 ± 2)℃、相对湿度为 65% ± 2% 条件下平衡 24 h,进行性能测试。柔软性以弯曲刚度表示,参照 ASTM-D1388—64 标准用 DC-RRY1000 型电脑测控柔软度仪测定,布样面积为 16.3 cm × 12.6 cm,其中弯曲刚度越小,布样的柔软性越好。白度用 YQ-Z-48B 型荧光白度仪测定。吸水性的测定参考文献[3]方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 RCAS 的结构表征

图 2 为 RCAS 的红外光谱,2 960 cm<sup>-1</sup> 的中强峰为该分子中甲基中 C—H 键的反对称伸缩振动吸收;2 926、2 855 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub>— 的反对称和对称伸缩振动吸收;1 710(ν<sub>C=O</sub>) cm<sup>-1</sup> 和 1 640(ν<sub>C=C</sub>) cm<sup>-1</sup> 处的弱峰,分别归属于 RCAS 分子侧链中羰基 C=O 键和 C=C 双键的伸缩振动;而 1 260(s, δ<sub>C-H</sub><sup>s</sup>, Si—CH<sub>3</sub>)、1 100 ~ 1 020(s, ν<sub>Si-O</sub>)、800(s, ν<sub>Si-C</sub>, Si—CH<sub>3</sub>, Si—CH<sub>2</sub>—) cm<sup>-1</sup> 三处的强峰显然为目标分子主链——聚二甲基硅氧烷链段中的 S—CH<sub>3</sub>、Si—O 以及 Si—C 键所产生。3 300 cm<sup>-1</sup> 附近

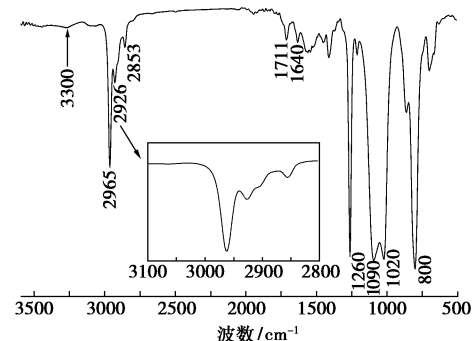


图 2 RCAS 的红外光谱图

弱小峰包为 RCAS 分子的羟基伸缩振动。

## 2.2 RCAS 的膜形貌

图 3 显示 RCAS 在单晶硅基质表面形成微观形态学非均一结构的硅膜,其膜形貌主要由不清晰的连续相与竖直的尖峰构成,其中模糊不清晰的连续相来自 RCAS 分子的聚硅氧烷主链,不太明亮且高矮不同的尖峰可能为侧基中的长链烷基及羧基所致,其余的异常明亮的、体积较大的削顶柱状峰则为表面吸附的固体灰尘引起,由于在膜平衡之前,硅膜

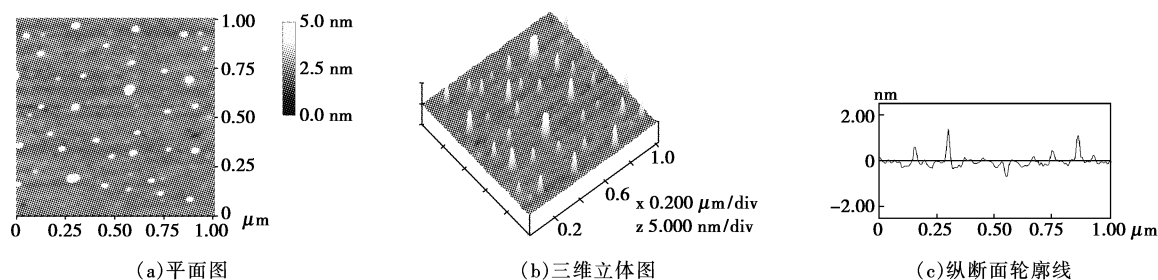


图 3 RCAS/sil 的 AFM 图

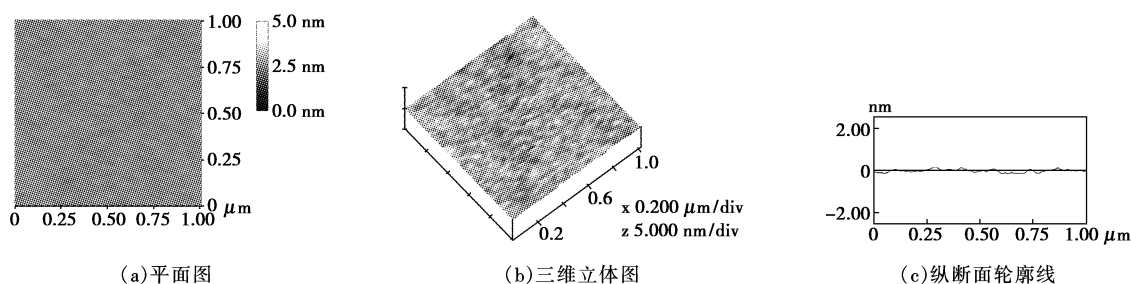


图 4 ASO-1/sil 的 AFM 图

## 2.3 RCAS 织物整理性能

一般来讲,膜表面形貌越光滑,其中分子相对运动时的摩擦阻力就越小,聚硅氧烷所产生的滑感就越强,织物的手感就越软。和未处理布样相比,RCAS 整理的织物弯曲刚度明显减小,说明织物的柔软性有了显著提高,但和 ASO-1 整理的织物相比,柔软性还是有一定差距(表 1),这和 2 种硅膜的 AFM 形貌所表现出来的结果一致。

表 1 不同聚硅氧烷处理的织物应用性能

	白度	弯曲刚度/mN			静态吸水 时间/s
		径向	纬向	径向+纬向	
ASO-1/织物	85.88	94.2	220.2	314.4	375.25
RCAS/织物	87.85	104.3	232.4	336.7	8.24
空白织物	89.53	129.8	253.8	383.6	0.59

注:ASO-1, *N*-β-氨基乙基-γ-氨基丙基聚二甲基硅氧烷,氨值为 0.6 mmol/g;ASO-1/织物为质量分数 0.03% ASO-1 乙酸乙酯溶液处理的棉织物。

不完整,高能的单晶硅基质极易吸附灰尘,而在 AFM 实验中硅膜也不可避免与空气接触。图 4 则显示,*N*-β-氨基乙基-γ-氨基丙基聚二甲基硅氧烷(ASO-1)在单晶硅基质表面形成了微观形态学均一结构的硅膜。比较图 3 和图 4,可以发现 RCAS 所形成的硅膜比较粗糙,在  $1 \mu\text{m}^2$  的扫描范围内,RCAS 所形成的硅膜的均方粗糙度为 0.583 nm,而 ASO-1 硅膜的均方粗糙度只有 0.072 nm。从图中 2 个表面的纵断面轮廓线也能得到同样的结论。

而 RCAS 整理的织物亲水性和 ASO-1 整理的织物相比也有明显改善,其原因有 2 方面,首先是极性基团羧基的引入增加了织物表面的极性,其次是长链烷基的引入势必打乱聚二甲基硅氧烷链段所采取的硅甲基朝外、硅氧偶极键指向纤维表面的排列方式,结果降低了聚硅氧烷膜的疏水性。经 RCAS 整理的织物白度较 ASO-1 整理的织物要好,说明所得的聚硅氧烷有效抑制了氨基硅用于织物整理时所引起的热泛黄性。

## 3 结语

通过氨基硅烷和十二烷基硅烷与  $\text{D}_4$  的共聚反应制得了中间体 RASO,然后利用 RASO 与马来酸酐的开环反应制得一种新型织物整理剂 RCAS,并对其结构及膜形貌进行了表征,结果表明 RCAS 形成微观形态学非均一结构的硅膜,其膜形貌主要由不清晰的连续相与竖直的尖峰构成,在  $1 \mu\text{m}^2$  的扫描范围内,RCAS 所形成的硅膜的均方粗糙度为 0.583 nm。

(下转第 48 页)

铁产品质量指标达到 GB 14591—2006 I 类标准。

将有机高分子絮凝剂配成质量分数为 1% 的溶液, PFS 配成浓度为 0.2 mol/L (以 Fe 计) 的溶液。将聚合硫酸铁缓慢加入到强烈搅拌的有机高分子絮凝剂溶液中, 至达到一定的无机与有机高分子絮凝剂的溶液质量比  $m(F)/m(P)$ 。在常温下磁力搅拌一夜后, 静置熟化 10 d。

将 PFS 和复配絮凝剂烘干得到固体, 在 Nicolet-20XB 型红外光谱仪上用 KBr 压片法测试红外谱图; 复配絮凝剂陈化 10 d 后, 分别取一滴 P(AM-DMC)/PFS 和 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 复配型絮凝剂滴在干净的盖玻片上, 在室温下干燥器中干燥, 使用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察颗粒形貌。

### 1.3 絮凝实验

用自来水配制质量浓度为 100 mg/L 的 M-8B 和分散橙染料废水。实际印染废水为大连市某染织厂的印染废水, 废水  $\text{pH} \approx 3.5$ , 化学需氧量 (COD) 为 378 mg/L, 最大吸收波长处的吸光度为 1.20070。

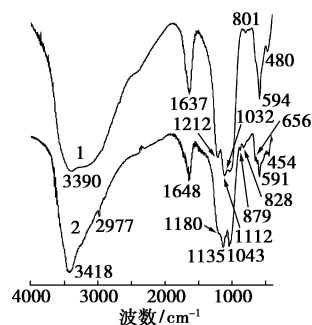
在 100 mL 的烧瓶中加入染料废水, 在机械搅拌下加入絮凝剂溶液, 先 250 r/min 快速搅拌 3 min, 然后 60 r/min 低速搅拌 12 min, 然后倒入 100 mL 烧杯中, 静置 40 min, 取上层清液, 用 HP8453 型分光光度计在废水最大吸收波长处测定吸光度。脱色效果用脱色率表征。化学需氧量按照 GB 11914—89 标准测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外谱图

红外谱图如图 1。谱线 1 中 3 390  $\text{cm}^{-1}$  处是

—OH 和吸附水的伸缩振动, 1 637  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是水分子在区域内有角度的变形频率引起的, 1 212 ~ 1 032  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{SO}_4^-$  的 S=O 伸缩振动, 801  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为 Fe—OH—Fe 弯曲振动; 592、480  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰应归属于 Fe—O 不对称和对称伸缩振动峰。



1—PFS; 2—P(AM-DMC-MPMS)/PFS

图 1 PFS 和 P(AM-DMC-MPMS)/PFS 的红外谱图

复配絮凝剂 (谱线 2) 与 PFS 的谱线相比, 在 3 418  $\text{cm}^{-1}$  的一OH 和吸附水的伸缩振动峰变窄, 与 1 648  $\text{cm}^{-1}$  处的水分子变形频率的吸收强度降低一致, 说明了复配絮凝剂中的吸附水量降低; 2 977  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 P(AM-DMC-MPMS) 中在 2 972  $\text{cm}^{-1}$  处的甲基蓝移引起的。P(AM-DMC-MPMS) 1 134  $\text{cm}^{-1}$  和 1 049  $\text{cm}^{-1}$  处酯基的对称和不对称伸缩振动峰位移也发生不同程度的改变, 和  $\text{SO}_4^-$  的 S=O 的伸缩振动叠加而变强。而 PFS 在 801  $\text{cm}^{-1}$  处的 Fe—OH—Fe 的伸缩振动峰也蓝移到了 828  $\text{cm}^{-1}$  和 879  $\text{cm}^{-1}$ , Fe—O 的对称和不对称伸缩振动峰

(上接第 46 页)

RCAS 整理前后织物柔软性有了明显改变, 虽然织物的柔软性仍不及 ASO-1 所整理的织物, 但是织物的吸湿性明显提高且有效抑制了氨基硅整理织物时引起的热泛黄性。

### 参考文献

- [1] An Qiufeng, Li Linsheng, Huang Liangxian, *et al.* Film morphology and characterization of functional polysiloxane softeners [J]. AATCC Review, 2006, 6(2): 39-43.
- [2] Kang T J, Kim M S. Effects of silicone treatment on the dimensional properties of wool fabric [J]. Textile Res J, 2001, 71(4): 295-300.
- [3] Sabia A J. Modification of the tactile and physical properties of microfiber fabric blends with silicone polymers [J]. Text Chem Color, 1995, 27(9): 79-81.
- [4] Czech A M, Sabia A J. Reducing yellowing properties in amino modified silicone fabric softeners [J]. Am Dyest Rep, 1993, 82(9): 58-61.
- [5] Burrell M C, Butts M D, Derr D, *et al.* Angle-dependent XPS study of functional group orientation for aminosilicone polymers absorbed onto cellulose surface [J]. Appl Surf Sci, 2004, 227(1): 1-6.
- [6] An Qiufeng, Li Linsheng, Li Mingtao, *et al.* Film morphology and orientation of *N*- $\beta$ -aminoethyl- $\gamma$ -propyl polysiloxane on cellulose model substrates [J]. AATCC Review, 2007, 7(5): 36-41.
- [7] Li Mingtao, An Qiufeng, Huang Liangxian. Film morphology and orientation of *N*-cyclohexyl- $\gamma$ -aminopropyl polydimethylsiloxane [J]. Surf Interface Anal, 2008, 40(5): 914-918.
- [8] 陈荣圻. 低黄变和亲水性氨基聚硅氧烷的开发 [J]. 有机硅材料, 2006, 20(3): 138-143.
- [9] An Qiufeng, Cheng Guangwen, Li Linsheng. Synthesis, characterization, and film morphology of dodecylpolysiloxane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 480-486.
- [10] 安秋风, 李临生, 黄良仙, 等. 官能团转化法制备氨基硅油及其柔软性能研究 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14(2): 163-168. ■