

自乳化嵌段硅油的制备

赵浩伟 樊丽霞 张高奇*

(上海应用技术大学,上海 201418)

摘 要 以聚醚胺和自制环氧硅油为原料,分别以异丙醇或乙二醇丁醚作为反应溶剂,制备自乳化嵌段硅油。研究了反应物摩尔比、反应时间、反应温度、溶剂种类及用量对产物乳化性能的影响。用红外光谱对其结构进行表征。结果表明:自乳化嵌段硅油最佳合成条件为:自制环氧硅油(分子量 $M=6000$)与聚醚胺(ED-600)摩尔比为 1:1.4,反应时间为 10h、反应温度为 80℃、乙二醇丁醚用量为反应总质量的 50%,所得乳液澄清透明、稳定。

关键词 环氧硅油,聚醚胺,自乳化,嵌段硅油

Preparation of self-emulsifying block silicone oil

Zhao Haowei Fan Lixia Zhang Gaoqi

(Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

Abstract The self-emulsified block silicone oil was prepared by using polyetheramine and self-made epoxy silicone oil as raw materials, and isopropanol or ethylene glycol butyl ether as a reaction solvent. The influences of reactant molar ratio, reaction time, reaction temperature, type and amount of solvent on the emulsifying properties of the product were studied. The structure of the product was characterized by infrared spectroscopy. Results showed that the optimal reaction conditions were that the mole ratio of self-made epoxy silicone oil ($M=6k$) to polyetheramine (ED-600) was 1:1.4, the reaction time was 10 hours, the reaction temperature was 80℃. Ethylene glycol butyl ether was used as a solvent and the amount was 50% of the total mass of the reaction, and the obtained emulsion was clear and transparent.

Key words epoxy silicone oil, polyetheramine, self-emulsification, block-silicone oil

氨基硅油及改性氨基硅油作为目前应用最为广泛的后整理剂,对织物的柔软性有着显著的提升效果。但存在泛黄、稳定性差等缺点,对整理织物的外观有着严重影响,直接影响产品的市场价值^[1-5]。相比氨基硅油,三元嵌段共聚硅油不仅表现出优越的抗黄变性和稳定性,在提升平滑、柔软和亲水性方面还表现出巨大的优势,并且对于纺织品耐久性和档次的提升也有着明显效果^[6-9]。

然而三元嵌段硅油在制备乳液时往往需要加入大量乳化剂进行乳化,这不仅会影响产品的性能,而且会对环境产生负面影响。针对目前嵌段硅油使用时需要加入乳化剂的这个缺点,本课题组通过分子设计,在分子主链上引入聚醚亲水链段,通过调节聚醚基团与二甲硅氧烷链段的比例来提高硅油的亲水性,从而实现嵌段硅油的自乳化^[10-14]。

在自乳化嵌段共聚硅油的合成过程中,采用聚醚胺和自制环氧硅油为原料,在有机溶剂中,聚合生成自乳化嵌段硅油。本实验通过改变原料配比、选择不同结构的聚醚胺与环氧硅油及溶剂用量与种类、调节反应温度与时间,合成性能较好的自乳化嵌段硅油。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

端环氧硅油(分子量 $M=6000$),自制;聚醚胺 ED-600(工业级)、聚醚胺 ED-900(工业级),恩科化工有限公司;盐酸(AR)、氢氧化钠(AR)、异丙醇(AR)、乙二醇丁醚(AR)、上海泰坦科技股份有限公司。

智能数显恒温油水浴锅,上海道京仪器有限公

基金项目:上海高校青年教师培养资助计划(ZZZZyyx16008)

作者简介:赵浩伟(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为有机硅表面活性剂的合成。

联系人:张高奇,男,副教授,主要研究水性高分子树脂的制备、特殊表面活性剂的合成及其应用。

司;搅拌机,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;傅里叶变换显微红外光谱仪(NICOLET-iZ10),美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 嵌段硅油的制备

实验步骤:在洁净干燥的 500mL 三口烧瓶中加入一定量的端环氧硅油($M=6000、8000$),随后加入一定配比的聚醚胺(ED-600、ED-900)和占总质量一定的溶剂,装好回流装置,稳定转速,缓慢升温,其后稳定 80°C 下,反应 10h,最后冷却至 50°C ,蒸馏出溶剂,制得自乳化嵌段硅油。

1.3 嵌段硅油乳液的制备

在制备的自乳化嵌段硅油中加入适量乙酸,搅拌 15min,在机械搅拌下控制一定转速,边搅拌边加入适量蒸馏水,分多次加入所需的蒸馏水,静置至完全澄清,即可得自乳化嵌段硅油乳液。

1.4 测试与表征

采用 FT-IR 对嵌段硅油进行测试,在红外灯照射下,将嵌段硅油均匀涂抹到 KBr 薄片上进行测定。

环氧值的测定^[15-16]:采用盐酸-丙酮法测定嵌段硅油的环氧值。盐酸和丙酮的体积比为 1:40,用 0.2mol/L NaOH 标准溶液滴定。测定步骤:精准称取一定量的待测样品,放入 250mL 锥形瓶中,滴入一定浓度的盐酸-丙酮溶液 20mL,静置 30min,加入酚酞指示剂 2—3 滴,用自配的氢氧化钠标准溶液滴定到待测样品,直到变为紫红色,记录下读数,作为空白对照组,重复以上步骤。按式(1)计算环氧值。

$$E = \frac{(V_1 - V_2)C}{10m} \quad (1)$$

式中, E 为环氧值, $\text{mol}/100\text{g}$; V_1 为滴定空白样消耗的 NaOH 的体积, mL; V_2 为滴定试样所消耗的 NaOH 的体积, mL; m 为反应混合物的质量, g; C 为 NaOH 的浓度, mol/L 。

根据嵌段硅油制备前后环氧值的变化来计算产率,见式(2)。

$$\alpha = \frac{E_1 - E_2}{E_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, E_1 为自制环氧硅油的环氧值; E_2 为自乳化嵌段硅油的环氧值; α 为反应产率, %。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为端环氧硅油和自乳化嵌段硅油的 FT-IR 谱图。

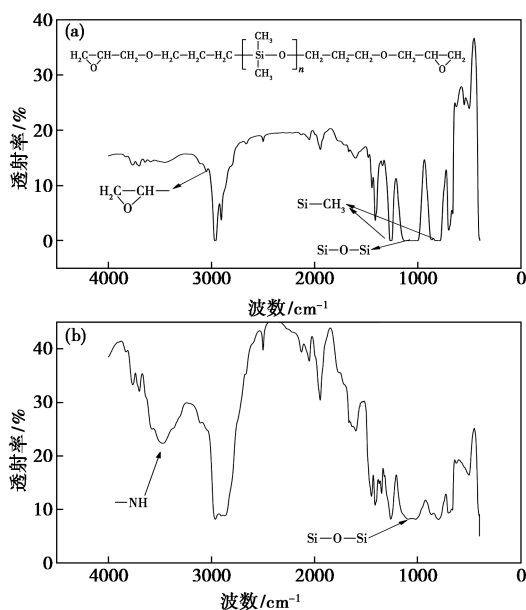


图 1 环氧硅油(a)和自乳化嵌段硅油(b)的 FT-IR 谱图

由图 1(a)可见, 1200cm^{-1} 处的吸收峰是由 Si—O—Si 键引起的, 750 和 1250cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 键的反对称伸缩振动峰, 3100cm^{-1} 处为端环氧基团的特征吸收峰。

由图 1(b)可见, 1200cm^{-1} 处的吸收峰是由 Si—O—Si 键引起的, 1230cm^{-1} 处的吸收峰是由 R₁—O—R₂ 引起的, 因两峰位置重合, 此处峰宽变宽。 3500cm^{-1} 处的吸收峰是由 —NH 引起的, 说明在聚醚胺中 —NH₂ 反应后变为 —NH。 3100cm^{-1} 处的环氧基吸收峰强度减弱^[17-19], 说明环氧硅油中的环氧基已经反应了。

2.2 反应原料对嵌段硅油及其乳液性能的影响

固定自制环氧硅油与聚醚胺的摩尔比为 1:1.2, 以异丙醇为溶剂且用量为 50%, 在 80°C 下反应时间 10h, 考察用不同硅油和聚醚胺组合对嵌段硅油及其乳液性能的影响, 结果见表 1。

表 1 反应原料对嵌段硅油及其乳液性能的影响

序号	端环氧硅油	聚醚胺	环氧值/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	产率/ %	乳液外观
1	6000	ED-600	0.0079	76.3	乳白色、少许分层
2	6000	ED-900	0.0084	74.9	乳白色、静置分层
3	8000	ED-600	0.0064	74.6	乳白色、静置分层
4	8000	ED-900	0.0067	73.8	乳白色、静置分层

从表 1 可知, 环氧值越小, 自乳化嵌段硅油产率越高。在端环氧硅油($M=6000$)和聚醚胺 ED-600 组合下产率较高(76.3%), 因为大分子双端环氧硅

油不易与氨基聚醚反应,使亲水性氨基聚醚和亲油性双端环氧硅油的嵌段反应不能充分完成。但所得嵌段硅油乳液稳定性不佳。

2.3 原料配比对嵌段硅油及其乳液性能的影响

在反应时间 10h,反应温度 80℃,异丙醇对反应物为其质量的 50%,聚醚胺(ED-600)的条件下,考察原料配比对嵌段硅油自乳化效果的影响,结果见表 2。

表 2 原料配比对嵌段硅油及其乳液性能的影响

序号	端环氧 硅油	端环氧硅油: 聚醚胺 (ED-600)	环氧值/ (g·mol ⁻¹)	产率/ %	乳液外观
1	6000	1:1.2	0.0079	76.3	乳白色、少许分层
2	6000	1:1.4	0.0061	81.6	乳白色、略发蓝光、 静置不分层
3	8000	1:1.2	0.0064	74.6	乳白色、静置分层
4	8000	1:1.4	0.0050	80.2	乳白色、静置不分层

由表 2 可知,通过改变聚醚基团与二甲基硅氧烷链段的比例,增加分子主链中的聚醚亲水链段,环氧值变小,自乳化嵌段硅油的产率升高。故在端环氧硅油分子量为 6000 和聚醚胺(ED-600)的条件下,两者比例为 1:1.4 时,自乳化嵌段硅油产率较高,此时嵌段硅油乳液状态稳定,但是仍未达到无色透明的状态^[20]。

2.4 溶剂种类和用量对嵌段硅油及其乳液性能的影响

选用自制端环氧硅油($M = 6000$)和聚醚胺(ED-600)作为研究对象,两者的摩尔比为 1:1.4,反应时间 10h,反应温度 80℃,考察溶剂种类和用量对嵌段硅油及其乳液性能的影响,结果见表 3。

表 3 溶剂种类和用量对嵌段硅油及其乳液性能的影响

序号	异丙醇 占比/%	乙二醇丁醚 占比/%	环氧值/ (g·mol ⁻¹)	产率/ %	乳液外观
1	40	0	0.0065	80.5	乳白色、略发蓝光、静 置不分层
2	0	40	0.0032	90.2	半透明、静置不分层
3	50	0	0.0061	81.6	乳白色、略发蓝光、静 置不分层
4	0	50	0.0012	96.4	无色透明、静置不分层
5	70	0	0.0044	86.7	半透明、静置分层
6	0	70	0.0016	95.3	无色透明、静置不分层
7	80	0	0.0031	90.4	无色透明、静置分层
8	0	80	0.0018	94.7	无色透明、静置不分层

从表 3 可知,随着反应体系中异丙醇或乙二醇丁醚用量的增加,自乳化嵌段硅油的环氧值逐渐变小,其中用乙二醇丁醚作为溶剂时,自乳化嵌段硅油的环氧值变化更明显,其产率更高,说明在自制端环氧硅油和聚醚胺的非均相反应体系中,用乙二醇丁醚作为溶剂更适合此反应,环氧基和氨基接触更充分,聚合反应进行地较为彻底。

当乙二醇丁醚用量为 50%时,产物的自乳化性能较好,乳液澄清透明。乙二醇丁醚用量增大时,产率增长趋势变缓,这是因为溶剂用量过大会使反应物浓度变低,从而影响反应速率,而且用量过多浪费溶剂。综合考虑性能、成本、安全等因素优选乙二醇丁醚作为溶剂且用量为 50%,此时自乳化嵌段硅油的乳化性能较好。

2.5 反应时间对嵌段硅油及其乳液性能的影响

固定以环氧硅油($M = 6000$)与聚醚胺(ED-600)为反应物,两者的摩尔比为 1:1.4,以乙二醇丁醚为溶剂,其用量为总反应物的 50%,反应温度 80℃,探究反应时间对嵌段硅油及其乳液性能的影响,结果见表 4。

表 4 反应时间对嵌段硅油及其乳液性能的影响

序号	反应时 间/h	环氧值/ (g·mol ⁻¹)	产率/ %	乳液外观
1	6	0.0061	81.7	乳白色、略发蓝光、静置不分层
2	8	0.0032	90.3	半透明、静置不分层
3	10	0.0012	96.4	无色透明、静置不分层
4	12	0.0011	96.7	无色透明、静置不分层

由表 4 可知,随着反应时间延长,嵌段硅油的环氧值逐渐降低,其产率逐渐升高。当反应时间超过 10h 之后,产率随时间的延长变化趋势减缓,因此选择最佳反应时间为 10h。这是因为随着反应时间的增加,发生有效反应的反应物越来越多,环氧硅油和聚醚胺之间发生的基团反应更加充分,生成了更多的产物,使得产率逐渐增加,当时间足够长时,功能基团已经基本消耗完毕,故产率增长幅度变小。

2.6 反应温度对嵌段硅油及其乳液性能的影响

在环氧硅油($M = 6000$)与聚醚胺(ED-600)为原料,两者的摩尔比为 1:1.4,以乙二醇丁醚为溶剂,其用量为总反应物的 50%,反应时间 10h,探究反应温度对嵌段硅油及其乳液性能的影响,结果见表 5。

表 5 反应温度对嵌段硅油及其乳液性能的影响

序号	反应 温度/℃	环氧值/ (g·mol ⁻¹)	产率/ %	乳液外观
1	60	0.0032	90.5	半透明、静置不分层
2	70	0.0021	93.8	无色透明、静置不分层
3	80	0.0012	96.4	无色透明、静置不分层
4	90	0.0011	96.8	无色透明、静置不分层

由表 5 可知,随着反应温度的升高,嵌段硅油的环氧值变小,其产率升高,当温度高于 80℃后,产率随着温度升高变化趋势减缓,且嵌段硅油乳液外观澄清透明,因此选温度为 80℃时较为合适,即 80℃为最佳反应温度。这是因为反应温度升高后,双端环氧硅油与氨基聚醚分子均获得较高动能,分子间反应概率增加,有效产物随之增加;当升高至一定温度时,达到了最大比例的分子活化状态,继续增加温度,分子活化率较之会有所下降。

3 结语

自乳化嵌段硅油制备最佳条件为:自制环氧硅油($M=6000$),聚醚胺(ED-600),两者的摩尔比为 1:1.4,乙二醇丁醚作为溶剂且用量为 50%、反应时间 10h、反应温度 80℃,自乳化嵌段硅油的乳液澄清透明、稳定。

本实验通过调节聚醚基团与二甲基硅氧烷链段的比例,实现了嵌段硅油的自乳化,其乳液在纺织、皮革、涂料等领域具有很广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 雷志涛.三元共聚嵌段硅油的结构及应用性能[J].印染,2013,39(5):39-42.
- [2] 刘瑞霞.多功能嵌段硅油的制备及其性能[J].印染,2014,40

(11):31-34.

- [3] 洪加勇.新型蓬松嵌段硅油 SH-572 的制备及应用[J].针织工业,2017(10):50-54.
- [4] 袁洁,贺江平,贾爱平,等.高亲水软滑型三元嵌段硅油 EGH-1200 的合成及应用[J].有机硅材料,2016,30(6):445-450.
- [5] 袁洁,贺江平,颜怀谦,等.三元嵌段共聚硅油合成工艺的研究[J].有机硅材料,2016,30(5):393-399.
- [6] 王晓红,章国立.新型三元嵌段共聚硅油合成及其织物整理性能研究[J].印染助剂,2017,34(9):28-31.
- [7] 林静,周翔,孙中良.棉织物的三元共聚有机硅柔软剂复配物柔软整理[J].印染,2015,41(13):10-13.
- [8] 尹志红.聚氨酯改性嵌段硅油合成的研究进展[J].有机硅材料,2018,32(1):77-80.
- [9] 颜吉校,金一丰,郭玉峰,等.聚醚胺(HMA ED900)在三元共聚嵌段硅油中的应用[J].宁波化工,2014(3):21-24.
- [10] 袁洁,贺江平,颜怀谦.亲水改性三元嵌段共聚有机硅柔软剂的合成[J].印染,2016,42(15):10-15.
- [11] 胡灿辉,朱泉,郭玉良.亲水有机硅柔软剂的应用性能[J].印染,2016,42(7):31-33.
- [12] 汤金伟,刘锦凡,方伟洪,等.亲水嵌段硅油整理剂的合成研究[J].有机硅材料,2018,32(4):274-278.
- [13] Wang Yue, Fang Shijiang. Preparation and characterization of cationic silicone-acrylic latex surface sizing agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 88: 144-149.
- [14] 卢涛,游奎一,易兵,等.新型三元共聚嵌段硅油的合成及应用[J].印染,2016,42(16):39-42.
- [15] 佟哲.端环氧硅油环氧值测定方法的探讨[J].有机硅材料,2012,26(4):258-261.
- [16] 周贤国,武臻,袁琳,等.多环氧基腰果酚缩水甘油醚环氧值的测定方法及表征[J].化工新型材料,2015,43(3):207-209.
- [17] 赵莹.氨基聚醚端-侧基改性硅油的合成及其乳液制备[D].长春:长春工业大学,2015.
- [18] 崔晴晴,李同国,赵莹,等.环氧-聚醚端基改性硅油合成与工艺研究[J].化工新型材料,2017,45(4):221-223.
- [19] 赵莹,崔晴晴,李同国,等.三端环氧改性硅油的制备及表征[J].化工新型材料,2015,43(12):140-142.
- [20] 陈焜,周向东.无溶剂亲水嵌段硅油 M-5175 的合成及应用[J].印染,2017,43(23):7-11.

收稿日期:2018-09-20

(上接第 243 页)

- [2] Wang Z M, Ning A M, Xie P H, et al. Synthesis and swelling behaviors of carboxymethyl cellulose-based superabsorbent resin hybridized with graphene oxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 48-56.
- [3] Huang Z H, Liu S X, Fang G Z, et al. Synthesis and swelling properties of β -cyclodextrin-based superabsorbent resin with network structure[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 2314-2320.
- [4] 甘颖,徐继红,陶俊,等.阿拉伯胶基高吸水树脂的合成与吸水性能[J].精细化工,2017,34(9):983-987.
- [5] Wang L, Zhang J P, Wang A Q. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composite[J]. Desalination, 2011,

266:33-39.

- [6] Shankar P, Gomathi T, Vijayalakshmi K, et al. Comparative studies on the removal of heavy metals ions onto crosslinked chitosan-g-acrylonitrile copolymer[J]. International Journal Biological Macromolecules, 2014, 67: 180-188.
- [7] Huang D J, Wang W B, Kang Y R, et al. Efficient adsorption and recovery of Pb(II) from aqueous solution by a granular pH-sensitive chitosan-based semi-IPN hydrogel[J]. Journal of Macromolecules Science: Part A, 2012, 49: 971-979.
- [8] 申艳敏,刘文举,朱春山,等.反相乳液法芋头淀粉/丙烯酸/丙烯酰胺接枝共聚[J].热固性树脂,2014,29(1):12-24.
- [9] 申艳敏,孙保帅,王天贵.红薯淀粉-丙烯酰胺-丙烯酸三元共聚吸水性树脂的研究[J].粮油食品科技,2013,21(5):16-22.

收稿日期:2018-03-22