

滑挺增深硅油816的合成与应用

郭雷超,姚庆祥,王艾

(中山市汉科精细化工有限公司,广东 中山 528412)

摘要:以八甲基环四硅氧烷(D₄)、十二烷基甲基二甲氧基硅烷、 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷为原料,在催化剂和增深改性剂BTA作用下,通过本体聚合的方法合成氨基改性有机硅平滑剂,采用复合型乳化剂对其进行乳化,得到滑挺增深硅油816。探讨了聚合温度、聚合时间、偶联剂组分比例、改性剂BTA用量、原油和乳化剂比例对滑挺增深硅油816合成及乳化的影响。测试分析其黏度和增深效果,且应用于棉织物滑挺增深整理并与氨基硅油平滑剂815对比。结果表明,优化合成工艺为:聚合温度125~130℃、反应时间8 min、催化剂用量为D₄量的0.04%、 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷和十二烷基甲基二甲氧基硅烷质量比1:3、原油和乳化剂比例为3:1;合成的滑挺增深转化率为93.3%,性能稳定、平滑剂挺括性良好;滑挺增深硅油816的平滑效果与氨基硅油平滑剂815的效果相当,且在棉织物上的增深效果更好,活性黑增深20%~30%,硫化黑增深30%~40%。

关键词:氨基改性硅油;合成;乳化;增深;滑挺

中图分类号:TS 195.2

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2017)08-0044-04

Synthesis and Application of Slippery Crisp and Deepening Silicone Oil 816

Guo Leichao, Yao Qingxiang, Wang Ai

(Zhongshan Hanke Fine Chemical Co., Ltd., Zhongshan, Guangdong 528412, China)

Abstract: By using octamethylcyclotetrasiloxane (D₄), dodecylmethyldimethoxysilane, γ -piperazinylpropylmethyldimethoxysilane as raw materials under the action of catalyst and deepening modifier BTA, using synthesized amino modified silicone smoothing agent in the body polymerization method, then synthesized amino modified silicone smoothing agent was emulsified by the compound emulsifier, and the slippery deepening silicone 816 was obtained. The effects of polymerization temperature, polymerization time, proportion of coupling agent component, amount of modifier BTA, ratio of crude oil and emulsifier on synthesis and emulsification of slippery deepening silicone 816 were discussed, and the viscosity and deepening effect were tested and analyzed, and it was applied in the slippery crisp and deepening finishing of cotton fabric. And it was compared with the amino silicone oil smoothing agent 815. The results show that the synthesis process is optimized as follows: polymerization temperature is 125~130℃, reaction time 8 hours, catalyst dosage is 0.04% of D₄, the mass ratio of γ -piperazinyl propyl methyldimethoxysilane and dodecyl methyl dimethoxysilane is 1:3, the ratio of crude oil and emulsifier is 3:1; the conversion rate slippery deepening silicone is 93.3%, and the performance is stable and the smoothing agent is good. The effect of the smoothing of slippery deepening silicone 816 is similar to that of the amino silicone oil smoothing agent 815, and the effect of the deepening on the cotton fabric is better, active black dye can be deepened 20%~30%, vulcanized black deepened 30%~40%.

Key words: Amino-modified Silicone Oil; Synthesis; Emulsification; Deepening; Slippery Crisp

印染是高污染、高能耗的行业,污水处理及能耗成本较大。近年来,随着环保要求的不断提高,

染色成本不断增加,印染企业的压力不断增大。客户对深色面料(特别是活性黑、硫化黑)的要求越来越

高,也给印染企业提出更高的要求。目前,对织物进行增深处理的方法主要有:对织物表面进行阳

作者简介:郭雷超(1972—),男,工程师,本科。主要从事纺织印染助剂新产品开发方面的研究工作。

离子改性,提高染料在织物上的上染率和固色率,从而达到染深色的目的;用丙烯酸酯聚合的增深剂可以使染色达到增深的目的,但其不能改善织物手感,需做柔软后整理,浪费能源又提高成本;对纤维表面进行光学改性,后整理时,在织物表面覆盖一层低折射率的物质,减弱织物对光的反射和散射能力,从而达到增深的目的。滑挺增深硅油 816 是通过降低织物表面折射率达到增深效果的一种有机硅整理剂,使织物手感整理和色泽增深同时进行,既节能、环保,又增深,节省染料,降低成本。本文采用 D_4 、十二烷基甲基二甲氧基硅烷, γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷为原料,在催化剂和增深改性剂 BTA 作用下,通过本体聚合的方法合成氨基改性有机硅平滑剂,采用复合型乳化剂对其进行乳化,得到滑挺增深硅油乳液 816,研究合成工艺条件对整理剂整理效果的影响并应用于棉织物的滑挺增深整理。

1 试验

1.1 试剂与仪器

试剂:八甲基环四硅氧烷(D_4 , 蓝星有机硅材料有限公司)、十二烷基甲基二甲氧基硅烷(HD-109, 杭州大地化工有限公司)、 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷(GP-108, 上海硅普化学品有限公司)、增深改性剂 BTA(自制)、冰醋酸、氢氧化锂等均为分析纯。

仪器:NDJ-1 旋转黏度计(上海上天精密仪器有限公司)、Data-color600 测色仪(美国 Datacolor 公司)、电子天平(常熟双杰测试仪器厂)、电热恒温鼓风干燥箱(泉州市美邦仪器有限公司)、搅拌机(江苏金坛荣华仪器制造有限公司)、离心机(上海安亭科学仪器厂)、小轧

车(佛山市亚诺精密机械制造有限公司)、定形机(佛山市亚诺精密机械制造有限公司)、3 口烧瓶。

1.2 试验方法

1.2.1 滑挺增深硅油原油的合成

将一定量的 D_4 、十二烷基甲基二甲氧基硅烷和 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷依次加入到装有搅拌器和温度计的 3 口烧瓶中^[1],开机搅拌并升温到 80 $^{\circ}\text{C}$,然后加入一定量的催化剂,搅拌 20 min,升温到 125~130 $^{\circ}\text{C}$,保温 4 h,加入增深改性剂 BTA 继续反应 2 h,保温完成以后开启真空泵,真空度控制在 -0.095~-0.100 Mpa 之间,抽真空 1 h,然后去除真空,继续反应 1 h,共需 8 h。反应完后降温到 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下出料,即得到滑挺增深硅油原油。反应方程式见图 1。

滑挺增深硅油原油合成主要是八甲基环四硅氧烷 D_4 在催化剂作用下开环并与偶联剂平衡反应制得。聚合过程中主要受到催化剂、反应温度、反应时间、偶联剂用量等因素的影响。滑挺增深硅油原油的合成采用本体聚合及改性,有机硅本体聚合的催化剂可以选用四甲基氢氧化铵、KOH 和氢氧化锂。目前常用的催化剂是四甲基氢氧化铵、KOH 和其他碱金属的氢氧化物。四甲基氢氧化铵的催化活性比 KOH 强,但是使用四甲基氢氧化铵时,平衡反应结束后,需要升高到 135~140 $^{\circ}\text{C}$ 分解去除催化剂,一般情况下,四甲基氢氧化铵

不能完全分解,在体系中会有少量的残留,导致产品产生氨臭味,外观变黄,放置较长时间后,产品性能也会发生变化,稳定性差。用 KOH 作催化剂合成的原油,外观透明性好,硅烷偶联剂在分子链上的分布均匀,但是放置较长时间后,原油的黏度会继续上升,产品性能也会发生变化,稳定性差。而氢氧化锂的催化反应比较温和,作为催化剂合成的原油,外观透明性好,硅烷偶联剂在分子链上的分布均匀,放置较长时间后,原油的黏度不会变化,稳定性好。因而,试验中选用氢氧化锂作为聚合反应的催化剂。

催化剂的用量对有机硅原油合成的黏度和稳定性有重要的影响,用量少,反应缓慢,甚至反应不完全,需要较长时间,不利于大生产,催化剂用量过多,反应速度太快,会导致偶联剂在有机硅链上的分布不均匀,产品的应用性能和乳液的稳定性差。根据以往有机硅原油合成的经验,催化剂的用量选择占 D_4 用量的 0.04% 比较合适。

偶联剂的选择和用量对氨基硅油的应用性能有较大的影响^[2]。不同官能团的偶联剂赋予织物不同的手感风格,并且采用两种或者两种以上的偶联剂进行合成的改性硅油效果更丰富。并且可以通过选用不同比例的硅烷偶联剂,可以得到不同效果的改性硅油。本试验选用 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基

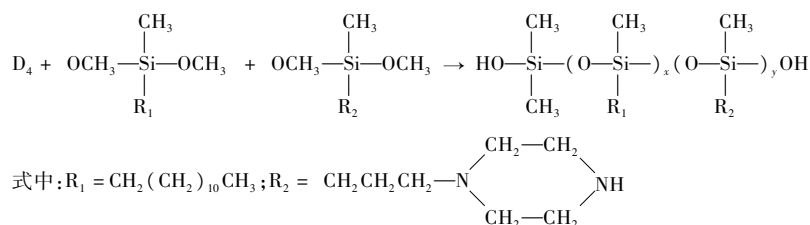


图 1 滑挺增深硅油的合成

硅烷和十二烷基甲基二甲氧基硅烷作为偶联剂。

1.2.2 滑挺增深硅油的乳化

选用硅油专用乳化剂,加入少量的乙二醇苯醚作为乳化剂对滑挺增深硅油原油进行乳化,乳化剂与原油按照一定的质量比进行高速剪切乳化^[3],加入适量的水,用冰醋酸调节体系 pH 值为 6.5,得到 40% 含量的乳白略带蓝光的滑挺增深硅油乳液。

滑挺增深硅油的乳化中原油和乳化剂比例直接影响乳化后滑挺增深硅油的稳定性,原油和乳化剂比例分别选用 2:1、3:1、4:1、5:1 4 个不同比例来进行试验^[3],测定乳液的离心稳定性。

1.3 测试

1.3.1 黏度

在 (25±1) °C 下,用 NDJ-1 旋转黏度计对滑挺增深硅油原油的黏度进行测试。

1.3.2 稳定性

将乳化好的滑挺增深硅油乳液开稀成 10% 的水溶液,装入配套的离心管中,设定离心机的转速为 3 500 r/min,离心 30 min。观察滑挺增深硅油乳液是否分层,如果不分层,表明滑挺增深硅油乳液的稳定性好。

1.3.3 增深效果

测试织物颜色深度 K/S, 每块布折 4 层,测 8 个点,取平均值。增深效果采用增深率来表示,其计算方法如公式(1)所示。

1.3.4 转化率

称量经烘干和冷却的培养皿质量 m_0 ,准确称取 5 g 左右的样品于培养皿中,记录样品净质量 m_1 ,将培养皿置于烘箱中,烘箱温度控制在 103~105 °C,2 h 从烘箱中取出培养皿置于干燥器中,冷却至室温后称质量 m_2 ,转化率计算见式(2)。

$$\text{增深率} = \frac{\text{增深后织物 } K/S \text{ 值} - \text{增深前织物 } K/S \text{ 值}}{\text{增深前织物 } K/S \text{ 值}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{转化率} = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 滑挺增深硅油合成条件

2.1.1 复合偶联剂组分比例

探讨偶联剂 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷(A)和十二烷基甲基二甲氧基硅烷(B)比例对原油应用性能的影响,如表 1 所示。

表 1 偶联剂组分质量比对原油应用性能的影响

质量比 (A:B)	平滑效果	挺括效果	增深率/ %
3:1	中	中	12
2:1	良	良	21
1:1	良	良	23
1:2	良	优	22
1:3	优	优	35

由表 1 可知,当 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷和十二烷基甲基二甲氧基硅烷质量比为 1:3 时,增深率达到 35%,滑挺增深硅油的滑挺和增深效果最佳,因而选用 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷和十二烷基甲基二甲氧基硅烷质量比为 1:3。

2.1.2 改性剂 BTA 浓度

探讨增深改性剂 BTA 的浓度对原油稳定性、反应转化率及增深效果的影响,如表 2 所示。

表 2 增深改性剂 BTA 浓度对原油稳定性、转化率及增深效果的影响

BTA 用量/%	稳定性	转化率/%	增深率/%
1.0	不分层	88.4	15
1.5	不分层	90.2	22
2.0	不分层	93.3	35
2.5	产生轻微分层现象	93.1	30
3.0	产生分层现象	92.5	29

由表 2 可知,增深改性剂 BTA

的浓度为原油总量的 2% 时,转化率为 93.3%,增深率达到 35%。BTA 的浓度小于 2%,则改性不足,转化率为 88.4%~90.2%,增深率在 15%~22% 之间。浓度超过 2%,原油容易产生分层现象,转化率为 92.5%~93.1%,增深率反而下降只有 29%~30%。因而增深改性剂 BTA 的浓度选用原油总量的 2% 最合适。

2.1.3 聚合时间

参照 1.2.1,探讨不同聚合时间对原油的外观、黏度和转化率有的影响,如表 3 所示。

表 3 聚合时间对原油黏度和转化率的影响

聚合时间/h	外观	黏度/ (mpa·s ⁻¹)	转化率/%
6	无色透明黏稠液体	7 000	85.2
7	无色透明黏稠液体	11 000	88.3
8	无色透明黏稠液体	14 600	92.8
9	微黄透明黏稠液体	25 000	93.6
10	浅黄透明粘稠液体	70 000	94.3

由表 3 可知,在引发剂和温度相同的条件下,聚合时间越长,黏度越大,偶联剂在分子链上的分布会更加均匀。但是聚合时间过长,原油的分子量太大,原油外观泛黄,甚至产生交联,影响产品的乳化。但是如果聚合时间过短,聚合反应不充分,会导致原油的黏度低,原油的转化率低,整理效果达不到要求。因此,选择聚合时间为 8 h (其中 1 h 抽真空),原油的黏度为 14 600 mpa·s,转化率达到 92.8%。

2.1.4 聚合温度

参照 1.2.1,采用氢氧化锂作为

催化剂,探讨不同的聚合温度对滑挺增深硅油的性能影响,如表4所示。

由表4可知,随温度的升高,硅油转化率和粘度逐渐增大;聚合温度低,反应缓慢,转化率较低,产物不稳定易分层;聚合温度太高,反应速度太快,会导致偶联剂在有机硅链上的分布不均匀,甚至产生交联,产物不稳定且颜色比较深,黄变大,效果差。因此,用D₄作为单体聚合时,选择聚合温度为125~130℃,制成的滑挺增深硅油稳定且外观无色透明,转化率可达93%左右,乳化后产品较稳定。

2.2 滑挺增深硅油的乳化

参照1.2.2,探讨不同原油和乳化剂比例乳化后滑挺增深硅油的稳定性,如表5所示。

由表5可知,原油和乳化剂的比例为2:1和3:1时,滑挺增深硅油乳液离心稳定性较好;但乳化剂的加入会降低织物手感,且提高生产成本上,因此,选择原油和乳化剂的比例为3:1。

2.3 不同滑挺增深硅油应用性能对比

将合成的滑挺增深硅油乳化成为40%含量的乳液,与本厂同等含量的平滑剂815进行对比,以空白样为标样,测试整理后棉织物的平滑性和增深效果,结果如表6所示。

从表6可知,滑挺增深硅油816的平滑效果与氨基硅油平滑剂815的效果相当,但在棉织物上的增深效果更优,活性黑能增深20%~30%,硫化黑能增深30%~40%。

3 结论

3.1 氨基硅油其合成工艺优化为,聚合温度125~130℃、反应时间8h、催化剂用量为D₄量的0.04%、 γ -哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷和十二烷基甲基二甲氧基硅烷质

表4 聚合温度对原油黏度和转化率的影响

聚合时间/h	外观	黏度/(mpa·s ⁻¹)	转化率/%
6	无色透明黏稠液体	7 000	85.2
7	无色透明黏稠液体	11 000	88.3
8	无色透明黏稠液体	14 600	92.8
9	微黄透明黏稠液体	25 000	93.6
10	浅黄透明黏稠液体	70 000	94.3

表5 滑挺增深硅油乳液外观及离心稳定性

原油和乳化剂比例	外观	离心稳定性
2:1	乳白带蓝光液体	不分层
3:1	乳白带蓝光液体	不分层
4:1	乳白液体	轻微分层
5:1	乳白液体	分层

量比1:3;滑挺增深硅油乳液816的乳化工艺为:原油和乳化剂比例为3:1,合成的氨基硅油转化率为93.3%,性能稳定、平滑剂挺括性良好。

3.2 滑挺增深硅油816的平滑效果与氨基硅油平滑剂815的效果相当,棉织物上的增深效果比平滑剂816较好,活性黑上可增深20%~30%,硫化黑可增深30%~40%。

表6 滑挺增深硅油816与平滑剂815的应用性能对比

整理剂	平滑效果	增深率/%	
		活性黑	硫化黑
空白	差	—	—
平滑剂815	优	10	15
滑挺增深硅油816	优	20~30	30~40

参考文献

- [1]幸松民,王一路.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [2]单巨川,郑庆康,曾凡超.官能团对有机硅柔软剂结构和性能的影响[J].针织工业,2008(6):56-59.
- [3]赵陈超,章基凯.有机硅乳液及其应用[M].北京:化学工业出版社,2008.

收稿日期 2017年5月5日

信息直通车

《针织工业》官方微信邀您访问!

《针织工业》微信公众平台是针织行业重要的资讯与技术交流平台。登陆微信加关注,您即可以通过微信与我们进行互动交流,并可以每天获得即时的行业新闻、企业动态、技术知识、经营管理等信息资讯,提前了解每期《针织工业》刊登内容,而且微信平台特别开设印花、圆机、面料、检测等专栏,让您关注一个微信号可知行业技术动态,学习行业知识。

关注方法:微信搜索针织工业官方微信“zzgy1973”或扫描二维码加关注。

关注微信后,本刊作者输入“3”并按提示回复,即可成为微信会员,享有随时查询稿件信息和发表进度,反馈文章信息等权益。普通读者也可申请微信会员,回复“申请+姓名”,并按照回复提示输入信息,即可享有微信会员权益,并享有加入针织工业微信会员精英QQ群(93279812)与大家互动交流的权益。

