

环氧基改性有机硅乳液的制备

苏喜春¹, 王树根², 苏开第²

(1. 上海联碳化学有限公司, 上海 201424; 2. 西安工程科技学院, 陕西西安 710048)

摘要: 以八甲基环四硅氧烷(D₄)及含环氧基团的硅烷偶联剂为原料,在碱性催化剂作用下,采用乳液聚合的方法制备了环氧基改性有机硅乳液.测定了聚合反应因素对聚合反应速率、乳液粘度、乳液透光率的影响,结果表明:60~70℃聚合反应 9~11 h(单体滴加时间 2~4 h),催化剂用量为乳液总体质量分数的 0.25%~0.75%、偶联剂用量和乳化剂用量分别为 D₄ 单体质量分数的 2%~5%、30%~40%、相比为 30%~45%.红外光谱验证了环氧基改性有机硅分子结构的存在.测试了环氧基改性有机硅乳液的稳定性.结果表明该产品具有优异的稳定性.

关键词: 环氧基改性硅; 乳液聚合; 合成; 稳定性

中图分类号: TQ264.1¹⁷ 文献标识码: A 文章编号: 1004-0439(2005)06-0027-04

Preparation of epoxy-modified silicone emulsion

SU Xi-chun¹, WANG Shu-gen², SU Kai-di²

(1. Shanghai Liantan Chem. Co., Ltd., Shanghai 201424, China; 2. Xi'an Inst. Eng. Sci. Technol., Xi'an 710048, China)

Abstract: Octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and epoxy-contg. siloxane coupling agent were used as raw materials to prep. epoxy-modified silicone emulsion with basic catalyst using emulsion polymn. method. The influences of polymn. factors on the polymn. rate, emulsion viscosity and emulsion transparency were measured. It indicated that polymn. reaction temp. at 60~70℃ and time for 9~11 h (monomer dropping for 2~4 h), catalyst amt. at 0.25%~0.75% based on the total wt of the emulsion, coupling agent amt. at 2%~5% of the D₄ wt, emulsifier amt. 30%~40% of the D₄ wt, and the phase ratio of 30%~45%. IR test confirmed the existence of the epoxy-modified silicone molecules. The emulsion stability was tested to demonstrate that it was a product with excellent stability.

Key words: epoxy-modified silicone; emulsion polymn.; synthesis; stability

有机硅柔软剂是较佳的织物柔软整理剂之一,目前广泛采用的是侧链氨基、环氧基改性,其次是聚醚改性^[1],根据改性基团的不同,其特征及主要用途相异.氨基改性有机硅(如 LTR-1418、LTR-7205、LTR-6208)具有反应性、吸附性、柔软性,用于织物的柔软整理;环氧基改性有机硅(如 AV-920)具有柔软性、平滑性、不黄变,用于织物,尤其是浅色织物的柔软整理,提高织物的平滑性;聚醚改性有机硅(如 LTR-380),分子结构中含有大量的亲水基团,用来提高织物的亲水性及抗静电性.

有机硅乳液的制备方法根据原料和工艺的不同分成两类:(1)以 D₄ 等单体为原料,用乳液聚合法制备;(2)以含极性基团的硅油为原料,用机械乳化法制备.氨基改性有机硅及聚醚改性有机硅乳液的制备多采用机械乳化法,而环氧基改性有机硅乳液用机械乳化法很难,因此多采用乳液聚合法.目前,商品化的环氧基改性有机硅乳液大多数不透明,粘度小,乳胶粒径大,稳定性差.

本实验用直接滴加单体法制备了一种性能优异的环氧基改性有机硅乳液,研究了各聚合反应因素对

收稿日期: 2004-08-18

作者简介: 苏喜春(1979-),女,河北承德人,硕士,主要从事染整新技术、新工艺以及印染助剂的研究和开发.

乳液性能的影响.

1 实验

1.1 材料与仪器

药品:八甲基环四硅氧烷[D₄,道康宁有机硅(上海)有限公司],乳化剂、改性剂(进口),聚乙二醇 400、尿素、氢氧化钠、冰醋酸(深圳先进华联精细化工公司).

仪器:JB-2 型磁力搅拌器,上海雷磁新泾仪器有限公司;Rapid R-3 型离心分离器,LABORTEX CO.LTD;DV-E 型旋转粘度计,BROOKFIELD ENGINEERING LABS;UV-160A 型分光光度计,SHIMADZU;YH140-I 型恒温烘箱,广州东方红医疗器械厂;pHS-3C 型数字酸度计,上海理达仪器厂;5MXFT-IR 型红外光谱仪,NICOLET.

1.2 环氧基改性硅乳液的合成

将 D₄ 和改性剂混合均匀,放入滴液漏斗中;将去离子水、乳化剂、聚乙二醇 400、尿素、氢氧化钠倒入四口烧瓶中,用磁力搅拌器搅拌并加热至 60~70 °C,然后将滴液漏斗中的混合液体在 2~4 h 内滴入聚合体系中,恒温反应 9~11 h;最后将聚合物乳液急剧冷却至 35 °C,用 50%的冰醋酸中和,终止聚合反应.

1.3 测试方法

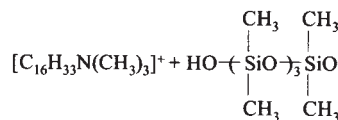
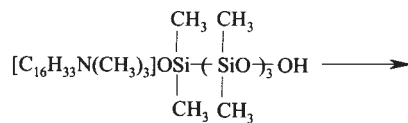
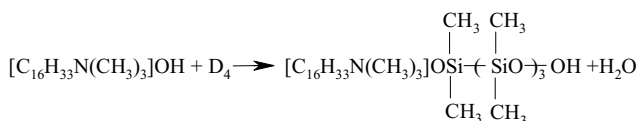
聚合反应速率以 D₄ 单体的转化率来表示,转化率的测定采用烘干恒重法^[2];乳液粘度:采用粘度计测定;乳液透光率:采用分光光度计测定;乳液聚合物的分析:测试之前,用 3 倍乳液体积的异丙醇将乳液中的有机化合物萃取出来,用 95%的无水乙醇进行洗涤,将洗涤后的有机化合物于 50~60 °C 烘至恒重.用 KBr 压片法及涂膜法在红外光谱仪上进行光谱测试;环氧基改性硅乳液理化性能测试.^[3]

2 结果与讨论

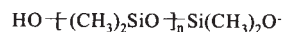
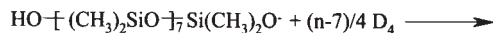
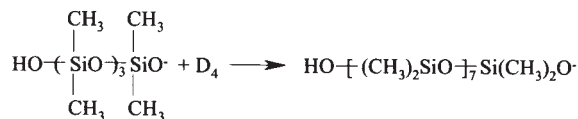
2.1 聚合反应机理

碱与阳离子型乳化剂首先发生离子交换,生成位于增溶胶束表面的季铵碱;在该季铵碱的引发下,胶束中或胶束表面的 D₄ 开环形成活性中心;接着进行链增长、缩合等反应;同时,环氧基单体发生水解反应、缩合反应,并伴随与 D₄ 缩合产物进行的共聚反应.

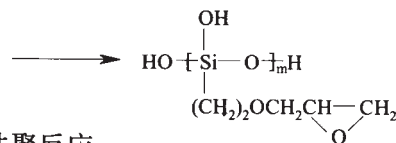
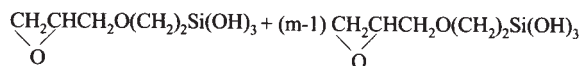
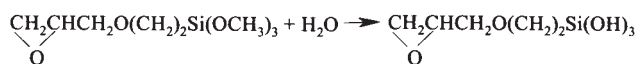
(a)链引发



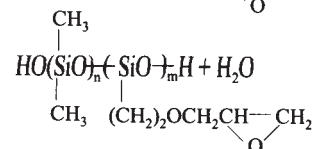
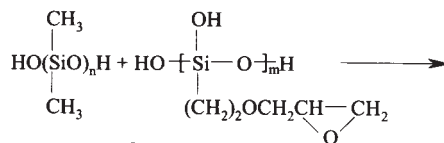
(b)链增长



(c)环氧基硅烷偶联剂的水解缩合反应



(d)共聚反应



事实上,整个聚合过程中,开环、水解、自缩、异缩、环化、重排同时进行.

2.2 聚合温度

离子聚合反应的温度控制十分重要.由表 1 看出,提高聚合反应温度有利于 D₄ 单体的开环,降低乳液中剩余单体的质量分数,在一定程度上提高了乳液的稳定性.同时,聚合温度还直接影响聚合物乳液的乳胶粒径和粘度.

聚合反应温度太高,聚合物乳液的粘度下降,不利于聚合物乳液的稳定性,同时,在碱性条件下,易造成环氧基的开环.因此,环氧基改性有机硅乳液的制备宜在低温条件下进行.综合考虑聚合反应速率、乳液粘度及乳胶粒径的大小,选择制备环氧基改性有机硅乳液温度 60~70 °C.

表1 聚合反应温度对 D₄ 单体转化率、乳液粘度、乳液透光率的影响

温度/°C	转化率/(%)	粘度/mPa·s	透光率/(%)
50	81.62	77.3	63.2
60	85.37	65.5	55.15
70	87.93	60.0	38.15
80	90.62	54.7	26.72

2.3 催化剂用量

催化剂在乳液聚合的过程中起重要的作用,催化剂用量不足,聚合反应速率慢,推迟了缩合反应的时间,催化剂用量过大,环氧基易水解开环.同时,催化剂的用量也影响乳液的透光率和粘度.

由表 2 看出,催化剂用量增加可提高 D₄ 单体转化率,但会使聚合物乳液的透光率、乳液的粘度下降.不利于聚合物乳液的稳定性(注:乳胶粒径的大小可以通过乳液的透光率来表示,乳液的透光率越大,乳胶粒径越小;但乳液的稳定性和乳胶粒径的大小和乳液的透光率没有必然的关系,而与乳胶粒径分布是否均匀有关,乳胶粒径分布越均匀,乳液越稳定.).因此,选择 w (催化剂)为 0.25%~0.75%(对乳液质量).

表2 催化剂用量对 D₄ 单体转化率、乳液粘度、透光率的影响

催化剂用量/(%)	转化率/(%)	粘度/mPa·s	透光率/(%)
0.125	81.23	152.3	43.43
0.25	83.08	82.3	64.91
0.45	85.37	65.5	53.50
1.0	87.11	61.3	31.05

2.4 单体滴加时间

单体滴加时间主要影响聚合物乳液的粘度和透光率,而对平衡时乳液的固体质量分数没影响.由表 3 可知,滴加单体的时间越长,乳液透光率越大,乳胶粒径越小,粘度越大.这是因为单体加入速度越慢,未反应的环硅氧烷液珠在聚合递质中的质量分数越低,分散、溶解得越好,越利于反应快速进行,更有利于聚合物乳液稳定性的提高.但对于一个固定的乳液聚合体系,最大的、有效的加料速度是一定的,无限制的延长滴加时间并不能使聚合物乳液的乳胶粒径无限的减小.因此,乳液聚合时,单体滴加时间一般为 2~4 h.

表3 单体滴加时间对乳液粘度、透光率、固体质量分数的影响

滴加时间/h	固体质量分数/(%)	粘度/mPa·s	透光率/(%)
1	39.35	68.3	20.29
2	39.77	71.0	40.14
3	40.39	73.3	44.19
4	40.20	75.6	52.91

2.5 偶联剂用量

乳液聚合中偶联剂的用量很重要.用量太少,达不到改性的效果;用量太多,造成浪费,增加成本,影响聚合物乳液的稳定性.由表 4 可以看出,D₄ 单体的转化率、聚合物乳液的粘度与透光率是随偶联剂用量的增加而增加,当硅烷偶联剂用量达到 D₄ 单体质量分数的 6%时,D₄ 单体的转化率、乳液的粘度与透光率又下降.所以,乳液聚合中硅烷偶联剂的用量并非越多越好,通常用量为 D₄ 单体质量分数的 2%~5%.

表4 偶联剂用量对 D₄ 单体转化率、乳液粘度、透光率的影响

偶联剂用量/(%)	转化率/(%)	粘度/mPa·s	透光率/(%)
2	70.48	97.3	75.68
4	80.62	118.0	77.98
6	74.69	80.3	71.12

2.6 乳化剂

乳液聚合法制备乳液的关键是乳化剂种类和用量的选择.乳化剂选择不当,则聚合体系不稳定,无法得到稳定的乳液.采用阳/非离子型乳液聚合体系时,由于非离子型乳化剂具有优良的乳化和增溶性能,阳离子型乳化剂和非离子型乳化剂交替吸附在乳胶粒子表面,形成复合乳化剂界面这种界面膜强度高,所得乳液稳定性好.采用将阳、非离子复配乳化剂的亲水亲油平衡值接近于环氧基改性有机硅聚合物的 HLB 值,有利于聚合反应顺利进行,可得到稳定的环氧基改性有机硅乳液.

2.7 相比

乳液聚合体系中初始加入的单体和水的质量比叫做相比.相比的大小直接关系到 D₄ 单体的转化率、聚合物乳液的粘度与透光率的大小.结果见表 5.

表5 相比对 D₄ 单体转化率、乳液粘度、透光率的影响

相比/(%)	转化率/(%)	粘度/mPa·s	透光率/(%)
31.3	84.15	59.0	76.03
42.4	82.12	69.3	74.47
52.8	74.72	98.7	57.94

由表 5 看出,随着相比的增加,D₄ 单体的转化率降低、乳液粘度增大,透光率减小.D₄ 单体的转化率的降低不利于乳液稳定性,而乳液粘度的增大可以提高乳液的稳定性.所以,乳液聚合相比的选择要适当,一般选择的相比为 30%~45%.

2.8 环氧基改性有机硅乳液聚合物的红外光谱分析

环氧基改性有机硅聚合物的红外光谱图数据为 940、3 040、3 050 cm⁻¹ 处的吸收峰:环氧基团的吸收峰; 1 000~1 150 cm⁻¹ 处的宽吸收峰:Si—O、Si—O—Si 的

伸展振动以及 C—O—C 的伸缩振动;1 200 cm^{-1} 附近尖锐中强的单吸收峰:Si—CH₃、Si—(CH₃)₂ 的—CH₃ 的吸收峰以及 Si—C 的伸展振动;1 413 cm^{-1} 附近尖锐中强的单吸收峰: C—H 的面内弯曲振动;2 872、2 962 cm^{-1} 处的吸收峰:—CH₂、—CH₃ 的吸收峰;3 250 cm^{-1} 宽强的吸收峰:表明大分子中含有—OH.因此,可以确认大分子中有改性环氧基团的存在.也说明了环氧基改性有机硅柔软剂合成过程的正确.

2.9 环氧基改性硅乳液的物化性能

由表 6 看出,该环氧基改性硅乳液具有优异的稳定性能.

表 6 环氧基改性硅微乳液的理化性能

理化性能	自制(小试)	自制(中试)
粘度/(mPa·s,25℃)	118.00	92.70
透光率/(%)	76.81	69.34
固体质量分数/(%)	39.30	38.30

注:小试、中试相同的理化性能:外观为蓝色微乳液,离子性为弱阳离子,密度约为 1 000 kg/m^3 ,pH 值为 6~7,离心稳定性稳定,耐酸、碱、硬水、电解质、热,放置稳定性 ≥ 6 个月.

3 结论

3.1 以八甲基环四硅氧烷和含环氧基团的硅烷偶联

剂为原料,采用乳液聚合法制备了环氧基有机硅乳液.通过对影响乳液聚合因素的研究,确定了乳液聚合的最佳工艺.即偶联剂和乳化剂用量分别为 D₄ 单体质量分数的 2%~5%、30%~40%、催化剂用量为乳液总质量分数的 0.25%~0.75%,相比为 30%~45%,于 60~70 $^{\circ}\text{C}$ 下 9~11 h (滴加 2~4 h)完成反应,得到环氧基改性有机硅乳液.红外光谱验证了环氧基有机硅分子结构.

3.2 乳液聚合中采用直接滴加有机硅单体(D₄及硅烷偶联剂)法和传统的两步法(采用预乳化的方法先制成羟基硅乳,再对羟基硅乳进行改性)相比,操作简单,节时、节能可降低生产成本,所得产品为透明带蓝色荧光液体.

3.3 产品乳液稳定性好、乳胶粒径小、粘度大,2003年6月在深圳先进华联精细化工有限公司已经中试成功并投入了生产.

参考文献:

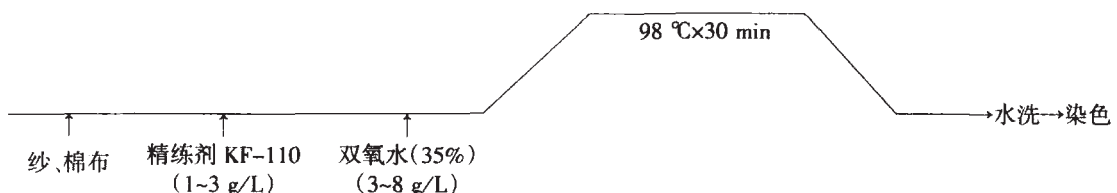
- [1] 薛允连.有机硅及其在纺织工业中的应用[J].天津纺织科技,2000(2):33;56.
- [2] 余樟清,李伯耿,陈焕钦,等.聚合物乳液的稳定性[J].涂料工业,1998(11):41-44.
- [3] 苏喜春,文水平.呱嗪基改性硅乳液的合成[J].有机硅材料,2003,17(4):9-12.

杭州科峰化工有限公司

一剂型精练漂白剂 KF-110

优越性

- ★ 本品为粉状固体,集精练润湿剂、乳化洗涤剂、双氧水安定剂、碱剂于一体。用于棉及棉混纺交织物之精练漂白时,只需添加本精练剂 KF-110 和双氧水就可完成精练漂白工艺,工艺简单,使用方便,重演性好。
- ★ 白度高,比传统的精练漂白工艺要高。
- ★ 毛效好,因本精练剂 KF-110 有较强的乳化洗涤能力,精练漂白后的织物具有较高的毛效,用于筒子纱精练时,效果就更加明显。
- ★ 织物强力损伤小,具有较高的 DP 值。



地址:杭州市九堡镇九横路 100 号

邮编:310019

电话:0571-86902550 86906505 13905715800

传真:0571-86704343