

Synthesis of Anionic Silicone Emulsion

Zheng Cao, Jiquan Cai, Bajin Chen

Zhejiang Transfar Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang
Email: cjq6834@163.com

Received: Jun. 25th, 2015; accepted: Jul. 12th, 2015; published: Jul. 15th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

An active monomer was lent into synthesis of anionic silicone emulsion. Amino group modified silicone translucent micro-emulsion was prepared by micro-emulsion polymerization. We studied temperature control, system and activator system to enhance the properties of emulsion. The results show that the prepared anionic emulsion provides excellent smoothness and better elasticity, especially suitable for the soft finishing process of T/R and T/C blended fabric.

Keywords

Anion, Micro-Emulsion, Active Groups, Smoothness

阴离子有机硅乳液的制备

曹 政, 蔡继权, 陈八斤

浙江传化股份有限公司, 浙江 杭州
Email: cjq6834@163.com

收稿日期: 2015年6月25日; 录用日期: 2015年7月12日; 发布日期: 2015年7月15日

摘 要

从阴离子有机硅乳液的合成出发, 引入活性单体, 采用微乳液聚合方法制备成氨基及活性基团改性半透明有机硅微乳液, 研究了温度控制、乳化体系、活化物体系等方面对乳液性能的影响, 并进行了应用试验。结果证明, 制备的阴离子乳液的手感滑弹性较好, 特别适用于T/R、T/C混纺织物的浸轧柔软

整理工艺。

关键词

阴离子，微乳液，活性基团，滑度

1. 引言

以氨基硅油为主体的柔软剂应用极其广泛，不仅用于各种合成纤维、天然纤维的柔软整理，而且也大量用于丙烯腈、聚酯短纤维的处理，赋予其兽毛、羽毛的风格，用作填充棉[1]。阴离子型氨基硅油乳液抗剪切稳定性、耐热稳定性十分优异，多年来该类型产品的生产技术得到较大的推广，但市场上鲜有兼备手感特点突出、环境稳定性好的阴离子氨基硅油乳液产品。本文采用反应性乳化体系，将八甲基环四硅氧烷、氨基硅烷偶联剂与活性交联剂聚合制备成稳定的微乳液。反应性乳化体系使得该产品在硅烷主链结构上的活性基团在定型加工中缓慢释放，自交联形成网状弹性膜，大大提高了有机硅链段在织物纤维上的成膜效率，从而赋予被加工织物出色的爽滑、回弹、活络的手感特点。

2. 实验部分

2.1. 仪器与设备

电子恒速搅拌机，数显恒温水浴锅，电加热套，循环水式多用真空泵，离心机，电子天平，VPM-1A型轧车，PT-2A 销板拉幅机；

凝胶色谱仪：1100 series，美国 Agilent 公司；Datacolor 测色仪，SF300，美国 Datacolor 公司。

2.2. 化学药品

八甲基环四硅氧烷(D₄)：浙江新安化工股份有限公司；十二烷基 DBSA (DBSA)：工业级；助乳化剂 A：工业级；硅烷偶联剂：工业级；活性交联剂 H，自制。

2.3. 实验方法

2.3.1. 阴离子滑弹整理剂的合成

采用乳液聚合技术，以 DBSA 为主乳化剂及催化剂，将 D₄ 开环聚合而成[2]。

(1) 反应机理

由 D₄ 开环聚合、硅烷偶联剂、活性交联剂 H 接枝共聚改性氨基硅烷而成，主要反应如图 1。

R 为带氨基基团，H 为活性基团。

(2) 合成方法

称取 180 g 去离子水，加入 8 g DBSA、2 g 乳液稳定剂，开动搅拌，升温至 60℃ 左右，搅拌 30 分钟制得反应液；将 5 g 硅烷偶联剂、0.5 g 活性交联剂 H 加入到 150 g D₄ 当中，预乳化 30 分钟；将预乳液逐步滴加到反应液中，控制在 60 分钟内完成，升温至 75℃ 左右，保温 2 小时，再升温至 80℃，保温 2 小时，降温至 50℃ 保温 1 小时，用氨水中和，过滤出料，得到半透明乳液产品。

2.3.2. 阴离子滑弹整理剂的手感评价

柔软剂用量：根据不同织物以及手感要求选择柔软剂用量；

浸轧加工流程：常温浸轧→烘干或定型(150℃~190℃, 60 S)；

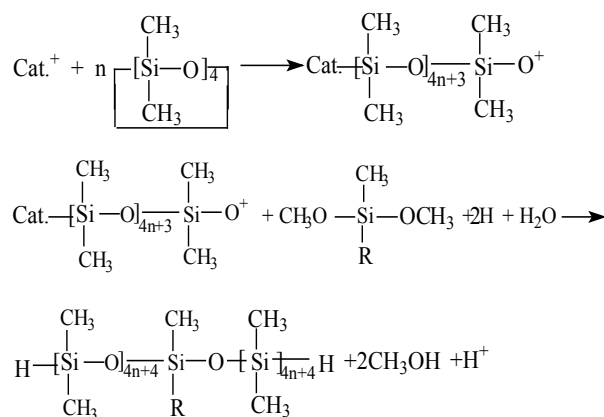


Figure 1. Ring opening copolymerization mechanism of Octamethylcyclotetrasiloxane
图 1. D₄ 开环共聚机理

整理布样冷却后经多位有经验的手感评价专家从滑度、弹性、柔软度等方面综合评价，将原布手感定为 1 分，手感评定最好为 5 分，最后取平均值来确定评价结果。

2.4. 结果与讨论

2.4.1. 反应过程控制

(1) 聚合温度

乳液体系中，除了直径约 0.2 μm 的基本粒子外，还存在着 1~10 μm，甚至更大的乳胶粒子，且分布较宽，较大的粒子在有机硅乳液中将会上浮凝聚，导致“漂油”[3]，乳液粒径分布对乳液稳定性影响较大。同时，温度高时，乳液的布朗运动加剧，使乳胶粒子之间进行撞击而发生聚结的速率增大，故稳定性下降。另外，温度高的时候，会使乳胶粒表层上的水化层减薄，这也使稳定性下降。特别是当温度大于或等于乳化剂的浊点时，乳化剂就失去作用，此时将导致破乳，因此温度最好在 90℃ 以下[4]。表 1 中列出了不同反应温度对乳液稳定性的影响。

微乳液中硅油的质量分数及改性基团的含量对整理效果有影响。一般来说，硅油的摩尔分数越大，在织物表面的成膜性能越好，滑度和弹性手感也越好[5]。

从表中数据来分析，反应温度高，分子量容易增大，但超过 80℃ 后，稳定性变差。考虑到分子量大，应用评价滑度越好，追求大分子量及乳液稳定性，采用了程序升温模式，分阶段控制反应速率，在低温时缓慢成核，形成稳定乳液体系后，利用高温增大分子量，以大分子量、高稳定性为目标，设计了温度控制工艺。

(2) 乳化体系

阴离子乳液聚合反应普遍采用 DBSA 作为催化剂，同时它也是反应体系重要的乳化剂。乳化剂用量大，乳液易稳定，但聚合反应成核过多，乳液粒径不易长大，分子量很难有突破[6]。但乳化剂用量太少又影响到稳定性，所以本实验采用了特殊表面活性剂组分的乳液稳定剂，在聚合反应中乳液稳定剂逐步释放表面活性成分，以控制成核数量，同时确保乳液稳定，表 2 显示了乳液稳定剂用量与乳液稳定性的关系，实验证明采用 DBSA/乳液稳定剂为 4 时，即用乳液稳定剂替代 20% DBSA 比较合适。

(3) 活化物体系

分子中引入活性交联剂 H，主要作用是在印染加工定型中强化与纤维的粘接性及有机硅自身的成膜性，从而达到弹性及滑度手感的提升。在一定的定型工艺下，活性交联剂 H 不同的添加量，产生不同应

用手感结果, 活性交联剂 H 添加量大, 弹性、滑度增加明显, 但到 3% 添加量时, 已经达到最优化, 同时过量的活性交联剂 H 使得软度下降。同时, 活性交联剂 H 的受热活化及缓慢释放也是关键。表 3 说明了不同活化物用量对手感的影响。

2.4.2. 阴离子滑弹整理剂的手感评价

选用采用本体聚合工艺生产的阳离子氨基硅油乳液为手感评价参照目标, 进行了系统应用评价。表 4 中列出了各柔软剂在 T/R 机织物上的手感特点。

阴离子滑弹整理剂与阳离子氨基硅油乳液相比, 在滑度和弹性上表现优秀, 能赋予织物一定的抗皱

Table 1. The influence of polymerization temperature
表 1. 聚合温度的影响

温度/ °C	稳定性	分子量
65 ± 2	半透明偏白液体, 带絮状物	-
70 ± 2	半透明液体, 略有漂浮物	57,988
75 ± 2	半透明液体, 略带蓝光	63,273
80 ± 2	半透明, 带蓝光液体, 略有漂浮物	66,160
85 ± 2	透明液体, 带絮状物	48,344

注: 聚合时间在 4 h 下不同温度考察, 分子量以凝胶色谱法测得数均分子量。

Table 2. The influence of the amount of emulsion stabilizer
表 2. 乳液稳定剂用量对乳液的影响

DBSA/乳液稳定剂(质量比)	乳液稳定性	分子量
5	半透明带蓝光	64,232
4	半透明带蓝光	68,514
3	半透明有漂浮物	58,856
2	乳白色带絮状物	-

注: 设定 80°C、反应 4 h, 一定工艺下考察, 分子量以凝胶色谱法测得数均分子量。

Table 3. The influence of the amount of the active crosslink agent H
表 3. 活性交联剂 H 添加量对手感的影响

活性交联剂 H (对 D4 质量)%	滑度	弹性	软度
0	略差	略差	好
1	好	好	好
3	较好	较好	好
5	较好	较好	略差
7	较好	较好	差

注: 设定 80°C、反应 4 h, 一定工艺下考察, 分子量以凝胶色谱法测得数均分子量。

Table 4. The comparison of the handfeel
表 4. 手感对比

指标	样品	阴离子乳液	阳离子乳液	原布
浸轧用量		20-100 g/L	20-100 g/L	—
滑度		4-5	4	1
弹性		4-5	2-3	1
柔软性		3	2-3	1

注: 手感对比评价, 通过触摸评分, 5 分为最佳, 1 分为原布, 5 人一组, 取平均值。

性能。

3. 结论

阴离子乳液聚合温度控制十分重要，本实验选择的程序升温验证是对乳液稳定性、乳液分子量有益处；乳液稳定剂的引入，有利于乳液体系更加稳定，形成较大乳液粒径，从而形成更大分子量硅烷链段，提升产品应用中的滑度特点；活性交联剂 H 的引入，在定型工艺中增加了乳液成膜能力，通过应用评价验证有利于弹性手感的提升。

阴离子滑弹整理剂经系统应用实验评价和工厂实际应用，具有极好的清爽感和一定的软度，整理织物在轧光、罐蒸后表现出极好的滑弹、活络的手感风格。特别适用于 T/R、T/C 混纺织物的浸轧柔软整理工艺。

参考文献 (References)

- [1] 黄文润 (2001) 氨基改性聚有机硅氧烷柔软整理剂. *有机硅材料*, **15**, 27-39.
- [2] 张墩明, 蒋锡群, 杨昌正 (2003) 有机硅微乳液的研究进展. *有机硅材料*, **17**, 17-21.
- [3] 黄英, 刘香鸾, 师彤 (1994) 硅氧烷乳液聚合过程中大颗粒形成机理研究. *应用化学*, **11**, 44-47.
- [4] 祝海霞 (2003) 亲水性氨基改性有机硅微乳液的合成及应用. *染整技术*, **25**, 34-37.
- [5] Perwuelz, A., Novais De Olivera, T. and Caze, C. (1999) Study of wetting at the silicone oil/fiber interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **147**, 317-329.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00712-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00712-2)
- [6] 章基凯, 主编 (1999) 有机硅材料. 中国物资出版社, 北京, 99-101.