

# 聚硅氧烷在改善丙纶染色中的应用

游革新 刘海敏 赵耀明 严玉蓉 郭熙桃

(华南理工大学材料科学与工程学院,广州,510640)

**摘要:** 阐述聚硅氧烷在改善 PP/聚酯共混体系的可纺性、相态结构及降低共混纤维染色温度中的作用,展望聚硅氧烷在改善 PP/聚酯共混纤维染色性中的应用前景。

**关键词:** 染色 聚丙烯纤维 聚硅氧烷 应用

**中图分类号:** TS 193.1

**文献标识码:** A

染色作为丙纶的一项重要功能指标,市场对其要求也日新月异。丙纶主要采用母粒法着色,但该方法只适合大批量生产,在后处理造时不能进行调色、换色和印花,限制了织物品种多样化,色谱方面远跟不上消费市场多方面不断更新的要求<sup>[1]</sup>,而纺后染色正好可以弥补母粒着色的不足。但是聚丙烯结晶度高,缺乏可与染料分子相作用的极性基团,从而导致其染色困难。欲使丙纶具有可染性,必须进行改性<sup>[2~3]</sup>。

在丙纶中混入聚酯是提高其染色性常用的方法之一<sup>[4]</sup>。由于普通 PET 熔点与 PP 熔点相差近 100℃,用普通 PET 改性的丙纶只能在高温高压下染色,同时该共混体系成型加工温度难以控制,可纺性差,需对用做共混的 PET 进行改性处理,在 PET 中引入具有柔性链结构的聚二元醇,降低其熔点和玻璃化温度,提高共混体系的可纺性,同时实现共混纤维常压低温(≤100℃)可染。但聚二元醇含有大量醚键(—C—O—C—),在空气中慢慢会生成过氧化物,使聚酯热稳定性变差。为了提高聚酯的热稳定性,应选择化学稳定性和热稳定性高、具有柔性结构的化合物代替聚乙二醇,参与 PET 的共聚改性。

## 1 聚硅氧烷的特点和性质

聚硅氧烷(Siloxane)兼具有机和无机聚合物的特性,其主链为—Si—O—Si 结构,Si—O 键的离解能(460.5kJ/mol)远远大于 C—O 键(358.0kJ/mol)和 C—C 键(304.0kJ/mol)等键的离解能<sup>[4]</sup>。因此,聚硅氧烷具有比普通有机聚合物高得多的热稳定性。聚硅氧烷分子呈螺旋状结构,自由空间大,故聚硅氧烷具有优良的柔韧性,玻璃化转变温度低( $T_g = -125^\circ\text{C}$ ),以聚二甲基硅氧烷为例,分子体积大(75cm<sup>3</sup>/mol)和溶度参数(25℃)小(见表 1),分子间作用力和空间位阻也小。因此,用聚硅氧烷代替聚二元醇参与聚酯的共缩聚,不仅可提高聚酯的热稳定性,而且可大大降低共聚酯的玻璃化温度和熔点。由于聚二甲基硅氧烷的空间位阻较其它各类聚硅氧烷小,故通常用聚二甲基硅氧烷(聚硅氧烷)来制备

改性聚酯。

表 1 PET、PP 和聚二甲基硅氧烷溶度参数

聚合物	PET	PP	聚硅氧烷
溶度参数 $\delta$ (cal/ml) <sup>1,2</sup>	10.7	8.1	7.2

### 1.1 常用聚硅氧烷的封端类型

共混纤维的可纺性要求作为共混改性的共聚酯结构为线性结构。这不仅要求聚硅氧烷本身具有线性结构,还要求聚硅氧烷只能为双官能团封端结构。封端双官能团通常是氢原子、氯原子、羟基、胺基、环氧基或烷氧基等具有反应活性的原子或官能团。由于羟基封端聚硅氧烷<sup>[5]</sup>和烷氧基封端聚硅氧烷<sup>[6]</sup>都能与乙二醇反应,形成羟基硅烷  $\text{Si—OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,进而参与缩聚反应。同时,这两类聚硅氧烷具有结构简单、制备方便等优点。但这类改性聚酯含有—C—O—Si—链结构,容易水解。若将聚酯中的—C—O—Si—链结构改变成—C—Si—链结构,则改性共聚酯无论是热稳定性,还是水解稳定性都会大幅度地提高。封端基团为图 1 中 A 结构的羟烷基改性聚硅氧烷和封端基团为图 1 中 B 结构的环氧烷基改性聚硅氧烷以碳原子直接与硅原子相连,在聚酯中形成—C—Si—链结构。因此,可以预期这两类改性聚硅氧烷将来在聚酯的改性中会有很大地应用前景。

A:  $(\text{—CH}_2\text{—})_n\text{OH}$  ( $n=1-5$ ),  $\text{—C}_3\text{H}_6\text{O—C}_2\text{H}_4\text{OH}$

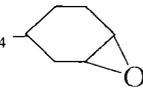
B:  $\text{—C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ ,  $\text{—C}_2\text{H}_4\text{—}$  

图 1 改性聚硅氧烷的结构

### 1.2 聚硅氧烷相畴

聚硅氧烷的溶度参数比聚酯的要小很多,若共聚酯主链中聚硅氧烷的分子量太大,分子内的聚酯链节和聚硅氧烷链节会出现相分离,此时,分子内和分子间的聚硅氧烷会聚集形成一相,在纤维中形成“肿块”,致使共聚酯的可纺性劣化。

## 2 聚硅氧烷对共聚酯熔点的影响

聚合物的可纺性表征成纤聚合物在纺丝成型过程中形成连续丝条的能力。为了改善该共混体系的可纺性,应设法降低共聚酯的熔点,以减小 PET 与 PP 的熔点差,提高共混体系的可纺性。共聚酯的熔点是在一定条件下,共聚酯分子固-液两相平衡时的温度,其熔融过程自由能变化为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

在熔点温度下,两相处于平衡状态,则  $\Delta G = 0$ , 此时,熔点  $T = \Delta H / \Delta S$ 。共聚酯主链中引入柔性链结构的聚硅氧烷,降低了聚酯的立体规整度,减小了共聚酯分子间的作用力, $\Delta H$  不会增加,但体系的混乱度增加了, $\Delta S$  增加,因此,熔点  $T$  下降。

不同聚硅氧烷对共聚酯熔点的影响是不同的。加入相同重量的不同类型聚硅氧烷,聚二甲基聚硅氧烷使共聚酯熔点下降幅度最大;同一种聚硅氧烷,并不是加入量越大,共聚酯熔点下降幅度越大,而是存在一个最佳加入量;在相同条件下,小分子量聚硅氧烷使共聚酯熔点下降幅度要大些,但分子量大小应适当。一方面,如果聚硅氧烷分子量太小,则不能充分发挥硅氧烷增柔作用,达不到降低聚酯熔点和玻璃化温度的目的。另一方面,小分子量聚硅氧烷的分子量不易控制,不易进行共缩聚反应,容易发生自聚而使分子量增大。聚硅氧烷分子量通常以 200~1500 为宜。

## 3 聚硅氧烷对 PP/PET 共混纤维染色温度的影响

PP/PET 共混纤维的染色温度取决于共聚酯染色温度,而共聚酯染色温度则取决于其玻璃化温度,共聚酯玻璃化温度是其大分子链段开始运动所对应的温度。只有当链段开始运动,染料分子才能进入聚酯本体。纯 PET 的玻璃化温度较高,故 PP/纯 PET 共混纤维也只能在高温高压条件下染色<sup>[7~8]</sup>。但是当染色温度高于 100℃ 时,需使用耐压容器,导致染色操作不便和染色成本上升。为了能在低于 100℃ 的温度下染色,可从共聚酯结构入手,即大幅降低共聚酯的玻璃化温度。将柔性结构的聚硅氧烷引入共聚酯分子主链上,降低其玻璃化温度<sup>[9]</sup>,原理与前述聚硅氧烷降低共聚酯熔点的原理相同。

## 4 聚硅氧烷对共聚酯溶度参数的影响

塑料可用增溶剂来改善不相容聚合物间的相容性。良好的可纺性要求成纤物质是线性分子,聚丙烯体系中使用的增溶剂通常为聚丙烯接枝物,这类增溶剂常是非线性的,因此,在共混纤维体系中增溶剂的使用受到一定的限制。

溶度参数是聚合物的一项物理指标,可以衡量聚合物共混体系的相容性。对于纤维共混体系而言,相容性相差太大会导致共混体系可纺性劣化。但相容性太好,则不能原位成纤,形成基体-微纤两相结构,封闭了染色“通道”,不利于染色。只有适宜的相容性,才能有合乎要求的相态结构,获得具有良好染色性的共混纤维。

用纯聚酯如 PET 改性的丙纶只能在高温高压条件下采用分散染料染色<sup>[5]</sup>。在聚酯中引入阳离子染料可染组分,可拓宽丙纶的染色适应范围,不仅分散染料可染,而且还能阳离子染料可染。PP/PET 属不相容共混体系,聚酯溶度参数比聚丙烯溶度参数大,引入阳离子染料可染组分如间苯二甲酸二甲酯磺酸钠(SIPM)等极性成分会增加共聚酯的溶度参数,进一步加大两者溶度参数差距,导致共混体系相容性劣化。但溶度参数具有加和性,小溶度参数的聚硅氧烷的引入能在较大范围内降低聚酯的溶度参数,该特性对于改善由溶度参数较小的组分如 PP 与聚酯组成的共混纤维间的相容性十分有用,此时,即使聚酯中引入 SIPM 等强极性基团,聚酯的溶度参数也不会增加,能保持与 PP 有适宜的相容性。因此只要选择合适的共聚酯原料配比,就能得到相容性合乎要求的共聚酯。

## 5 共聚酯缩聚温度的控制

在酸、碱、胺、Zn、Pb、Co、Sn 等金属羧酸盐等催化剂作用下,300℃ 时聚硅氧烷的封端羟基 Si-OH 会发生脱水缩合反应,这是在共聚过程中不希望发生的副反应。在共聚过程中既有对苯二甲酸,又有钴盐催化剂,因此只有控制缩聚温度在 270℃ 以下,才能避免该副反应发生。

## 6 结 语

聚硅氧烷具有优良的柔韧性、热稳定性和化学稳定性,用共缩聚方法将聚硅氧烷引入共聚酯分子链中,可以达到如下效果:1)降低共聚酯的玻璃化温度和共混纤维染色温度,减少染色设备投资和能源消耗,避免高温高压染色技术对 PP 共混纤维的损伤;2)降低共聚酯的熔点,缩小共聚酯与聚丙烯两者之间熔点的差异,改善共混体系的可纺性;3)聚硅氧烷的引入能在较大范围降低聚酯的溶度参数,这样即使聚酯中引入间苯二甲酸二甲酯磺酸钠等强极性组分,聚酯的溶度参数也不会增加,保持与 PP 有适宜的相容性。总之,用含聚硅氧烷的聚酯为添加剂的共混纤维具有染色温度低、易于着色、色泽鲜艳均匀、染色牢度高、热稳定性和化学稳定性好、相态结构可控、可纺性好的优点,是一个很有发展前景的方法。

# 本体共聚合成氨基硅油的反应动力学模型

罗正鸿 詹晓力 陈丰秋 阳永荣

(浙江大学化工系,杭州,310027)

**摘要:**分析八甲基环四硅氧烷与氨基有机硅单体的共聚机理,将其看作是介于连锁与逐步共聚机制并由此确定了动力学模型。通过理论计算分析本体共聚过程的动力学特征。

**关键词:**氨基硅油 八甲基环四硅氧烷 氨基有机硅单体 共聚机理 动力学模型

**中图分类号:**TS 190.2 **文献标识码:**A

改性氨基硅油广泛用于织物柔软处理高档后整理剂,其合成多采用八甲基环四硅氧烷(下简称  $D_4$ )与氨基有机硅单体等功能性单体进行阴离子本体开环共聚。 $D_4$  本体开环聚合的报道较多<sup>[1~3]</sup>,且  $D_4$  与乙烯基单体的共聚也见有报道<sup>[4]</sup>,但  $D_4$  与氨基有机硅单体间共聚鲜见报道。就目前国内织物后整理剂用的改性氨基硅油材料而言,普遍存在漂油、泛黄等质量缺陷,遵循“材料-结构-工艺(过程)”之间关系,材料质量缺陷是在合成过程中产生的,合成过程始终伴随反应规律(主指动力学)行为,因而对  $D_4$  与氨基有机硅单体的共聚规律进行研究有助于改进、优化工艺条件,提高材料质量。

## 1 共聚反应机理与动力学模型

### 1.1 反应机理

$D_4$  与氨基有机硅单体的共聚为含开环作用的共聚反应,该共聚过程包含两种单体各自的反应以及各自反应产物间的反应,甚至存在反应产物的降解等,反应过程极其复杂。因此,对整个过程甚至单独研究其中某一种反应几乎是不可能的。在对此类体系研究时一般作如下处理:仅考虑主反应,对大多数的副反应忽略。一般认为, $D_4$  与氨基有机硅单体的本体共聚存在着链引发、链增长、链终止三个阶段,并且在整个过程中存在“分子量突变”特征<sup>[5]</sup>。

用改性聚硅氧烷代替聚硅氧烷参与聚酯的共缩聚,会使改性共聚酯的热稳定性和化学稳定性得到进一步地提高。

### 参 考 文 献

- 1 吴立峰. 合成纤维着色技术. 北京:中国石化出版社,1996. 138~196.
- 2 Samanta. A K, Dyeing of PP Fiber. The Indian Textile Journal. 1988. (3):208.
- 3 马克塔·阿迈德著. 吴宏仁等. 聚丙烯纤维的科学与工艺. 北京:纺织工业出版社,1987.

据此以  $D_4$  (以  $M_1$  表示,下同)与氨基乙基氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(DL-103,即单体  $M_2$ ,下同)在 KOH 引发下的本体共聚为例阐述共聚机理。机理过程简述如下,更详细的描述及基元反应参见文献<sup>[5~6]</sup>。

首先链引发,即单体在催化剂 KOH 作用下形成活性中心,即催化剂引发机制<sup>[6]</sup>;

活性中心生成后进入链增长期,环体开环与活化后的活性中心形成端羟基短链状活性物;同时,存在各种副反应如活性短链物之间的缩合、各自的分解、闭环等,但形成短链活性物为主;单体活化完全时(表现的是转化率接近最大值时),以上所形成的短链状物相互缩合形成高聚物(主要),分子量增长相对快速。

链终止:活性基团与单官能团单体或杂质反应失活,如 MM。

以上所提出的机理特征类似于逐步反应,但单体并没迅速消失,而是参与了与活性中心的结合,这一点又不同于逐步反应,更象连锁反应。所以本节所提出的机理介于以上所提及的两种聚合机理之间,下面的动力学模型确定也基于此而进行的。

### 1.2 动力学模型的确定

根据上面的共聚机理及相应的基元反应<sup>[5~6]</sup>,基于经典的质量守恒定理,分别对 KOH、 $M_1$ 、 $M_2$  及  $M_1^*$ 、 $M_2^*$  (上标“\*”表示活性,下同)进行“物料”衡算即可推导出共聚反应的动力学模型。具体推导

- 4 幸松民等. 有机硅合成工艺及产品应用. 北京:化学工业出版社,2000. 346.
- 5 武荣瑞等. 聚酯、聚醚、聚硅氧烷三元共聚物纤维. CN1035022C, 1997.
- 6 罗伯特·利奥波德·奥斯特罗津斯基等. 硅氧烷改性的聚酯树脂以及用它制造的硅氧烷包膜聚酯纤维. CN1007901B. 1990.
- 7 陈彦模等. 丙纶改性新进展. 合成纤维工业,2000(1):22~27.
- 8 武荣瑞. 新型成纤共聚酯. 高分子通报,1999(3):83~87.
- 9 刘凌云等. 酰胺基改性聚酯的研究及发展. 广东化纤,1999(4):30~34.