

氨烷基硅油，俗称氨基硅油，是二甲基硅油分子中的部分甲基(包括侧位和端位)被氨烷基取代后的产物。二甲基硅油具有高表面活性、高热稳定性和高化学稳定性，氨烷基的引入又赋予其非凡的反应性和吸附性。使得氨基硅油在纤维整理、树脂改性、化妆品和涂料等领域有着广泛的应用。

## 1 氨基硅油的合成

按反应类型，氨基硅油的合成方法主要分为 3 类：

- ①八甲基环四硅氧烷(D4)与氨基硅单体等的聚合反应；
- ②含氢硅油与烯胺等的硅氢化反应；
- ③其他合成方法，如环氧硅油与胺等的开环反应、带有腈烷基的硅油的还原反应等。

### 1.1 D4 与氨基硅单体等的聚合反应

聚合反应有本体聚合与乳液聚合两类。本体聚合是制备氨基硅油最常用的一种反应。原料 D4、氨基硅单体和封端剂(如六甲基二硅氧烷)在碱性催化剂(如 KOH、NaOH、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  和  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{POH}$  等)作用下反应可得到氨基硅油。制备过程中若改变氨基硅单体的结构，则可制得不同结构与性能的氨基硅油；若改变氨基硅单体与 D4 等的相对摩尔比，则可得结构相同而氨值不同的硅油；封端剂的用法与用量要根据分子设计来定。此法合成氨基硅油工艺简单、易控制，适合大规模生产。乳液聚合是本体聚合的发展，它是将氨基硅单体或其水解制得的低聚物与 D4，必要时加入少量的六甲基二硅氧烷，在表面活性剂存在下，在水中乳化分散，然后加入碱催化

剂开环聚合。此法的特点：①制得的是氨基硅乳液且稳定性较好，较本体聚合，其制备简单，一步到位；②合成的氨基硅油相对分子质量较大；③控制乳液聚合的条件，可以制成普通乳液或微乳液。不足之处就是有少量的聚硅氧烷低聚物存在于乳液中，易形成表面浮油。反应式如下：

### 1. 2 含氢硅油与不饱和胺的硅氢加成反应

含氢硅油与不饱和胺在催化剂(如 Pt、Rh、Ru、Pd 和 Ni 等)作用下发生加成反应，可得到氨基硅油。反应式如下：

用红外光谱检测反应进行的程度，当 Si—H 键的吸收( $2100\text{ cm}^{-1}$ )和 C=C 双键的吸收( $1650\text{ cm}^{-1}$ )消失时，反应结束。此法的特点是不受分子中 NR<sub>2</sub>、Cl 和 COOR 等活性基团的干扰，在室温和稍高一些温度下即可进行，反应条件温和且产率高。

### 1. 3 其他合成方法

环氧硅油比较活泼，轻易和胺、醇胺发生开环加成反应，所以利用这类反应也可制得某些氨基硅油。反应式如下：

中国树脂在线可以 QQ:342105148 联系【重复加的不通过】

带有腈烃基的硅油在催化剂 LiAlH<sub>4</sub> 的作用下，发生还原反应，也能制备某些氨基硅油：

此外带有卤代烃的硅油与胺反应，也可制备某些氨基硅油：

## 2 氨基硅油的表征

通常以氮值、黏度和反应性 3 个参数来表征氨基硅油的分子结构。

氮值:氨基含量的表征,即中和 1 g 氨基硅油所消耗摩尔浓度为 1 mol / L 的盐酸的毫摩尔数。单位为 mmol / g, 可用高氯酸-冰醋酸溶液或标准盐酸溶液滴定。黏度:氨基硅油摩尔质量的表征。分子两端为  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  封端的聚二甲基硅氧烷, 其摩尔质量与特性黏数满足 Mark—Houwink 方程式:  $[\eta]=K \cdot M(e^\alpha)$ , M 为摩尔质量;  $[\eta]$  为特性黏数;  $\alpha=0.66$ ;  $K=2 \times 10^{-4}$ 。侧链取代基的氨基硅油, 黏度与摩尔质量的关系因受分子中取代基的量及分布情况等因素的影响, 很难用一个公式来表示它们的关系, 但一般来说, 黏度与分子质量成正比, 黏度越大, 分子质量也越大。反应性: 氨羟基在侧链取代的氨基硅油, 假如其分子末端含有活性官能基(如氢、羟基或烷氧基等), 这类氨基硅油具有反应性, 能自交联或在适当的交联剂存在下交联, 这样可以增加其使用效果。

### 3 氨基硅油的应用

#### 3.1 纤维整理剂

##### 3.1.1 织物柔软剂

氨基硅油在织物的后整理中主要用作柔软剂。由于氨基的极性, 能与纤维表面的羟基、羧基等相互作用, 使硅氧烷主链定向吸附在纤维表面, 从而降低了纤维之间的摩擦系数, 以很小的力就能使纤维之间产生滑动, 从而表现出柔软特性。一般来说, 经氨基硅乳液处理后的织物具有柔软、滑爽与丰满的手感, 并具有良好的防缩性、耐洗性和透气性。但它却存在两方面的不足: ① 易泛黄, 导致处理后的织

物白度下降；② 整理后的织物亲水性 下降。改善的途径也主要表现在以下两个方面：通过 酰胺化、仲胺化等抑制氨基硅油的泛黄性以及醚化改 性氨基硅油，提高其亲水性。 酰胺化即用酰化剂如乙酐、丁内酯及二烷基碳酸 酯等与硅油中的氨烷基反应，从而降低了氨烷基活 性，达到抑制其黄变的目的。DowComing 公司用这 种方法曾使氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷整理织物的 白度从 105.2 提高到了 107.3。 被不同结构的氨基硅油整理后的织物其白度按 伯、仲、叔胺基依次提高，而柔软性以仲胺基最 佳 。因此，仲胺基硅油有可能获得最佳的综合整 理效果。仲胺基硅油可以通过对伯胺进行酰化或在合 成时引入新的硅烷偶联剂得到。如 DowComing 公 司开发的哌嗪硅油，用它和氨乙基氨丙基硅油分 别整理白棉布(洗过)发现，用前者整理后布的白度比 用后者提高了 12.2% ， 柔软性提高了 56.3% ； Wacker 公司用偶联剂  $\gamma$ -环己氨丙基甲基二甲氧基硅烷或端羟基二甲基硅油反应合成的含环己胺官能基的聚硅氧烷柔 软剂，在干燥条件下不变黄，非凡适于白色或浅色棉 织物和聚酯 / 棉混纺织物； Rhone—Poulenc 公司开 发的高位阻仲胺硅油也有明显的抑泛黄性能。 哌嗪硅油和高位阻仲胺油结构式如下：

醚化主要是用环氧乙烷、环氧丙烷及缩水甘油醚 等对氨基硅油改性使其侧链增长、亲水性增加或结构 上嵌段有亲水性聚醚基团，从而改进氨基硅油整理织 物的吸湿性，使其由改性前大于 300 S 降为 5 S~ 6 s 。 随着生活水平的提高，人们对穿着的美观、舒适 和多功

能化要求也越来越高，单一组分的氨基硅油已不能满足要求，把氨基硅油与其他组分复配，往往能产生更加神奇的整理效果。例如：氨基硅油与高摩尔质量的聚二甲基硅氧烷复配，可使整理后的织物在柔软性、洗涤耐久性、平滑性、回弹性和抗皱性等方面得到显著改善；氨基硅油与少量聚硅酸酯或异氰酸酯进行复配，可以得到较好的浓色效果；氨基硅油与氯铂酸、磷酸单酯和多溴化合物等复配，能产生良好的阻燃效果等。

有机颜料 - 珠光颜料 - 陶瓷颜料 - 油画颜料 - 荧光颜料 - 纳米材料 - 二氧化钛 - 钛白粉 - 分散染料 - 活性染料 - 酸性染料  
中国树脂在线包括以上。。。

#### 4 展望

氨基硅油作为一种无毒无污染的“绿色”产品，已得到了广泛应用，但关于其应用基础理论的研究如泛黄机理、在纤维表面的成膜形态等还比较少；氨基硅油的乳化非凡是微乳化技术还不是很成熟，给氨基硅油的运输、贮存甚至应用都带来了一定的影响；各种功能性基团如氟等引入氨基硅油分子中或氨基硅油与其他物质复配使用，可能产生一些新的附加功能或效果，这方面还有待继续开发。相信随着研究的深入，氨基硅油将得到更广泛的应用。

### 一种亲水性氨基硅油的合成方法

发布时间：2008-0-3-

本发明公开了一种主要应用于纺织行业的亲水性氨基硅油的合成方法，其主要原理是：采用低粘度的羟基硅油和环硅氧烷中的一种、或两种的混合物为一种原料，采用含聚醚链节的氨基偶联剂为另一种原料，采用醇或酯作为溶剂，使上述两种原料在

所述溶剂中进行缩合反应，就可制得亲水性氨基硅油。所得的氨基硅油无须乳化可直接分散于水中，在使用的过程中不会出现破乳和漂油现象，更不会在面料上形成油斑，另外经处理后的面料(尤其是棉织物)仍能保持良好的亲水性。