第 51 卷 第 4 期 厦门大学学报(自然科学版) Vol. 51 No. 4
2012 年 7 月 Journal of Xiamen University (Natural Science) Jul. 2012

含氟聚硅氧烷的结构与性能研究

吕 莉[1],张 超[2],曾小兰[1],李毅伟[1],陈晓琳[1],林国良[1*]
(1. 厦门大学材料学院,福建 厦门 361005;2. 宁德公安消防支队,福建 宁德 355200)

摘要: 以含氢硅油、丙烯酸全氟己基乙基酯(APHEE)为原料,氯铂酸为催化剂,采用硅氢加成合成了含氟聚硅氧烷. 通过红外光谱仪、光学接触角测量仪、差式扫描量热仪对产物结构进行表征分析,探讨了不同组分比例对产物性能的影响,并研究了不同固化剂对产物固化性能的影响及不同阻聚剂对产物储存稳定性的影响. 结果表明:APHEE 组分比例越大,含氟聚硅氧烷的憎水憎油性能越好. 异辛酸铅的固化活性最大,添加 N,N-二甲基甲酰胺的产物储存稳定性最好.

关键词: 含氢硅油;丙烯酸全氟己基乙基酯(APHEE);硅氢加成;固化
中图分类号: TS 195.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0438-0479(2012)04-0725-04

聚硅氧烷的主要结构特性是含硅氧型无机键,能提供令人满意的热稳定性和化学惰性,具有耐氧化和抗水解作用. 在 130~250 ℃内能显示出相当稳定的机械性能和流变性,但其耐溶剂性差,特别是耐油性差,因此限制了它们的广泛应用[1].

由于氟原子的独特性质,有机氟化合物具有碳氢聚合物所无法比拟的化学性能,被概括为"三高两憎",即高表面活性、高耐热稳定性、高化学稳定性、憎水性和憎油性[2]. 因此在聚硅氧烷的侧链或者支链上引入全氟烷基,能够有机地结合有机硅与有机氟化物的优点,使含氟聚硅氧烷既具有类似氟的低表面能,又具有有机硅的灵活和柔软性,从而得到既防水又防油的聚合物. 因而含氟聚硅氧烷可作为润滑剂、消泡剂、表面处理剂、脱模剂和添加剂广泛用于化妆品、石油、皮革、药物、汽车、橡胶、润滑、宇航、织物、油墨、涂料、建筑物、陶瓷、玻璃等领域[3-5],并成为材料领域的新研究热点[6].

近年来,含氟烷基聚硅氧烷方面的研究发展迅速,而且开发的重点是在硅原子上引入长链氟烷基的产品. 硅氢加成反应是制备氟硅油的常用方法之一,直接通过硅氢加成制得的含氟聚硅氧烷的性能研究鲜有见报. 本文以含氢硅油、丙烯酸全氟己基乙基酯(APHEE)为原料,在氯铂酸催化剂的作用下,利用硅氢加成反应,通过控制实验反应条件,成功制备了链段上既含有活泼氢原子,又有氟原子的含氟聚硅氧烷. 探讨了不同组分比例与含氟聚硅氧烷憎水憎油性能的关系,并研究了不同固化剂对产物的促进固化作用,不同阻聚剂对产物稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 试 剂

含氢硅油(氢的摩尔分数>1.55%,安徽新瑞有机硅科技有限公司,工业级);APHEE(山东中福氟科技有限公司,工业级);氯铂酸/异丙醇(1 g/100 mL,上海试剂一厂,化学纯);乙酸乙酯(国药集团化学试剂有限公司,分析纯).

1.2 仪 器

傅里叶红外光谱仪:Nicolet FTIR-AvATAR360;光学接触角测量仪:JC2000A,华东师范大学环境和界面科学中心;差示扫描量热仪:NETZSCH STA 409EP.

1.3 含氟聚硅氧烷的合成

称取一定质量比的含氢硅油和 APHEE 于 100 mL 三口瓶中,将三口瓶置于水浴锅中,边搅拌边滴加氯铂酸/异丙醇溶液(用量为原料总质量的 0.05%),于 60 ℃下反应 4 h.

产品的纯化:可用减压蒸馏法除去未反应的 APHEE 单体.

1.4 涂层的制备与固化

固化膜:取适量产物于载玻片上自然流延均匀后,置于 120 ℃的干燥箱中干燥 1 h 制得.

1.5 表征方法

红外表征:采用液膜法测试;接触角测量:憎水角

收稿日期:2012-03-13
* 通信作者:clgllin@sina.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

以去离子水为试剂,每次测量的固定体积为 5 μL,憎油角以煤油为试剂,每次测量的固定体积为 2 μL;差示扫描量热法(DSC)测定:空气气氛,升温速率为 10 ℃/min,升温范围为 25～140 ℃.

2 结果与讨论

2.1 含氟聚硅氧烷的红外光谱图分析

以含氢硅油、APHEE 为原料,氯铂酸为催化剂,用硅氢加成合成了含氟聚硅氧烷.其制备历程如下:

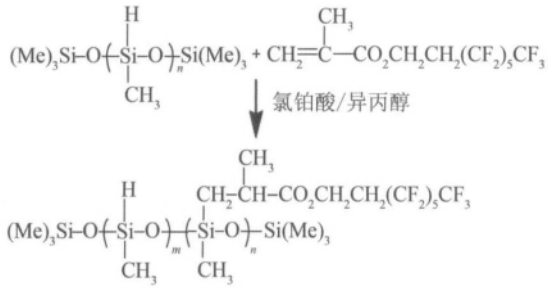
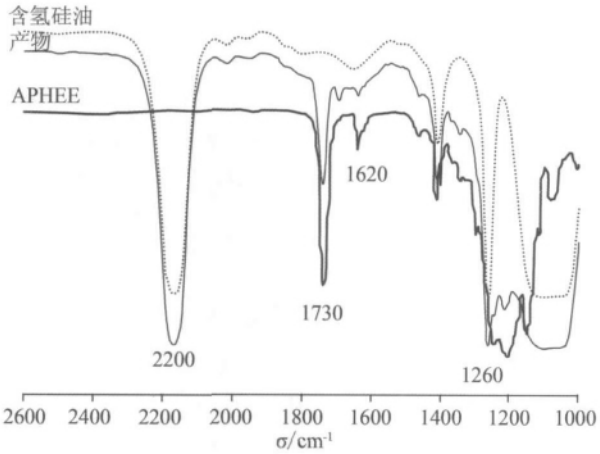


图 1 为含氟聚硅氧烷、含氢硅油和 APHEE 在 1 000～2 600 cm^{-1} 范围内的红外谱图.谱图中 1 260 和 1 730 cm^{-1} 分别是碳氟键(—C—F—)和羰基(—C═O—)的特征吸收峰,它们是 APHEE 的特征吸收峰,说明含氢硅油和 APHEE 发生了反应,含氢硅油链段上已接入长链氟烷基.2 200 cm^{-1} 是硅氢键(—Si—H—)的特征吸收峰,产物和含氢硅油的此峰强度并没有明显差别.由此证明,产物为链段上既含有活泼氢原子,又有氟原子的含氟聚硅氧烷,其产物的分子式正如上述所示.



产物原料 m(含氢硅油):m(APHEE)=2:1.

图 1 含氢硅油、产物和 APHEE 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of polymethyl thydroxane, product and APHEE

1 620 cm^{-1} 为碳碳双键(—C═C—)的特征吸收峰,由图 1 可以看出产物在 1 620 cm^{-1} 处没有峰强度,说明绝大部分反应物 APHEE 都与含氢硅油反生了反应,此时反应转化率较高.

2.2 组分对含氟聚硅氧烷的憎水、憎油性能的影响

采用光学接触角测量仪来测量固化膜的憎水角和憎油角,如图 2 所示.

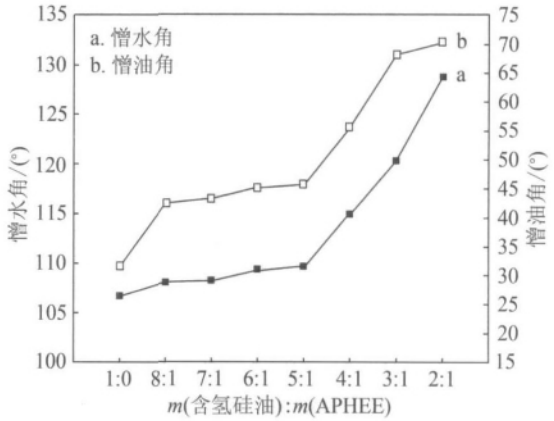


图 2 不同组分对含氟聚硅氧烷的憎水角和憎油角的影响

Fig. 2 Eeffect of mass ration on the hydrophobic and oleophobic argle for pseudoperfluoroalkyl polysiloxanes

由图 2-a 可知,当 APHEE 组分比例增大时,含氟聚硅氧烷的憎水角变大.当 m(含氢硅油):m(APHEE)=5:1 时,憎水角曲线出现了一个向上的拐点,说明憎水性能开始随着 APHEE 组分比例的增加有了显著的提高.其原因可能为当 m(含氢硅油):m(APHEE)>5:1 时,有机氟的接枝密度不高,且接枝不均匀,故对憎水性能的改善不明显.当 m(含氢硅油):m(APHEE)<5:1 时,有机氟接枝均匀且接枝密度较大,故对憎水性能的改善呈现出剧增的趋势.当 m(含氢硅油):m(APHEE)=2:1 时,其憎水角可达到 128.8°.

由图 2-b 可知,当 APHEE 组分比例增大时,含氟聚硅氧烷的憎油角也增大.m(含氢硅油):m(APHEE)=8:1 时,与未加 APHEE 的体系相比,憎油角迅速增加了 10.9°.这说明 APHEE 对含氢硅油憎油性能的改善有很大影响,即在含氢硅油链段上接入少量的长链氟烷基后,能有效的改善含氢硅油的憎油性能.当 m(含氢硅油):m(APHEE)的比例从 8:1 减小到 5:1 时,憎油角并无明显变化,可能是由于有机氟的接枝密度不高,且接枝不均匀,覆盖在玻片上的侧链长链氟烷基相互间还未形成完整的薄

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

膜. 当 m(含氢硅油)∶m(APHEE)<5∶1 时,憎油角迅速增大,其原因可能为覆盖在玻片上的侧链长链氟烷基间形成的薄膜已开始趋向完整. m(含氢硅油)∶m(APHEE)达到 3∶1 之后,覆盖在玻片上的侧链长链氟烷基间形成的薄膜已基本完整,所以憎油角并没有随着 APHEE 组分比例的继续提高而有明显的增大. 当 m(含氢硅油)∶m(APHEE)=2∶1 时,其憎油角可达到 70.2°.

2.3　不同固化剂对含氟聚硅氧烷的促进固化作用

分别测定了乙酰丙酮铝、有机锡、异辛酸铅对含氟聚硅氧烷的促进固化作用(固化剂用量为产物总质量的 2%),其 DSC 曲线如图 3 所示. 从图 3 可以看出,含氟聚硅氧烷/异辛酸铅体系的起始固化温度最低,含氟聚硅氧烷/有机锡体系的起始固化温度稍大一些,不加固化剂的含氟聚硅氧烷体系起始固化温度约在 115 ℃,而添加乙酰丙酮铝的体系在此温度范围内不出现固化现象.

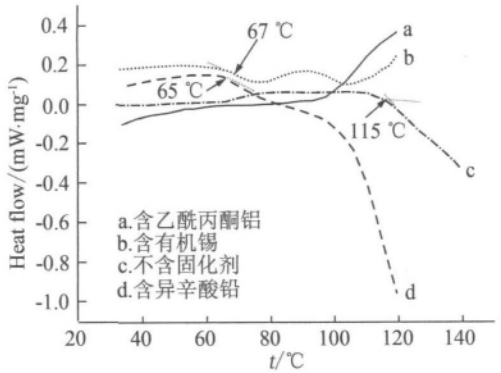


图 3　含氟聚硅氧烷和含氟聚硅氧烷/固化剂体系的 DSC 曲线

Fig. 3　DSC curves of pseudo-perfluoroalkyl polysiloxanes and pseudo-perfluoroalkyl polysiloxanes/curing agent systems

为了更好地了解固化过程,研究了 3 种含氟聚硅氧烷/固化剂体系在 120 ℃下完全固化所需时间,其 DSC 曲线如图 4 所示.

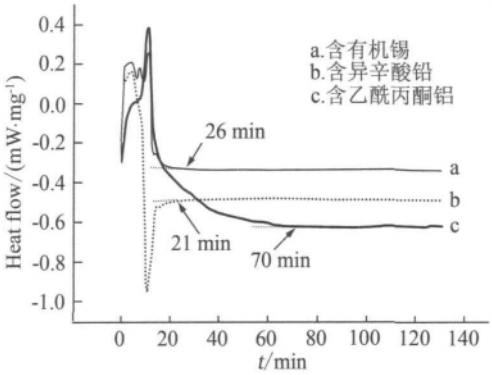


图 4　不同固化剂对含氟聚硅氧烷固化时间的影响

Fig. 4　Effect of curing agent on curing time of pseudo-perfluoroalkyl polysiloxanes

由图 4 可知含氟聚硅氧烷/异辛酸铅体系固化终止时间约为21 min,有机锡体系约为26 min,乙酰丙酮铝体系则在 70 min 左右. 综上所述,异辛酸铅的促进固化作用最好,有机锡的次之,乙酰丙酮铝不仅没有促进作用,可能有阻聚趋势.

2.4　不同阻聚剂对含氟聚硅氧烷储存稳定性的影响

由于含氟聚硅氧烷链段上仍含有活泼氢原子,反应停止后,体系内的催化剂并未失活,产物在不加阻聚剂的情况下会发生凝胶现象,导致其储存稳定性变差. 所以为了延长含氟聚硅氧烷的储存时间,必须在体系中加入阻聚剂. 在含氟聚硅氧烷体系中分别加入四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D4vi)、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、磷酸三丁酯 4 种阻聚剂,其阻聚剂用量为总质量的 0.1%,阻聚效果如表 1 所示.

由表 1 可知,吡啶和 N,N-二甲基甲酰胺的阻聚效果最好. 由于吡啶会改变体系颜色,所以应选用 N,N-二甲基甲酰胺作为含氟聚硅氧烷体系的阻聚剂. 吡啶、N,N-二甲基甲酰胺和磷酸三丁酯的阻聚效果都比 D4vi 好,其原因可能为氢原子和磷原子都含有孤对电子,可以和氯铂酸形成络合物,使其失活,故稳定性较好.

表 1　阻聚剂对含氟聚硅氧烷稳定性的影响

Tab. 1　Effect of inhibitor on the stability of pseudo-perfluoroalkyl polysiloxanes

含氟聚硅氧烷/阻聚体系	D4vi	吡啶	N,N-二甲基甲酰胺	磷酸三丁酯
室温保存天数(天)	23	>32	>32	>32
粘度变化	完全凝胶	无明显变化	无明显变化	变大
外观颜色	乳白色	变为黄色	乳白色	乳白色

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结 论

以含氢硅油和 APHEE 为原料,氯铂酸/异丙醇溶液为催化剂,利用硅氢加成反应合成含氟聚硅氧烷. APHEE 组分比例越大,含氟聚硅氧烷的憎水憎油性能越好. 当 m(含氢硅油) : m(APHEE) = 2 : 1 时,其憎水角可达到 128.8°,憎油角为 70.2°. 异辛酸铅的促进固化活性最大,含氟聚硅氧烷/N,N-二甲基甲酰胺体系的稳定性最好.

参考文献:

[1] 于学玉. 氟化聚硅氧烷的应用[J]. 辽宁化工,1987,3:16-20.

[2] 李媛媛,房俊卓,郑帼. 氟烷基聚硅氧烷防水防油剂的制备与性能研究[J]. 化工新型材料,2006,34(6):49-51.

[3] 冯武. β-环糊精侧基聚硅氧烷的合成与表征[J]. 日用化学工业,2008,38(4):214-218.

[4] Peng Hui, Huang Guang. Kinetics and nucleation mechansism of organosilicon composite emulsion polymerization [J]. Joural of Functional Polymers, 2000, 13(2): 173-176.

[5] 佚名. 含氟硅聚合物的应用[J]. 有机硅氟资讯,2006,6(9):49-50.

[6] Peter H, Masayuk I H, Tadash I O. Fluorosilicone materials: WO, 2008057128[P]. 2008-05-15.

Study on Structure and Properties of Pseudo-perfluoroalkyl Polysiloxanes

LÜ Li[1], ZHANG Chao[2], ZENG Xiao-lan[1], LI Yi-wei[1], CHEN Xiao-lin[1], LIN Guo-liang[1]*

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Fire Prevention Detachment of Ningde, Ningde 355200, China)

Abstract: The pseudo-perfluoroalkyl polysiloxanes were synthesized by the hydrosilylation reaction of polymethyl thydroxane and acrylic perfluorinated hexyl ethyl ester (APHEE) using isopropanol solution of H_2PtCl_6 as catalyst. The product was characterized by FTIR spectra, contact-angle measurements and differential scanning calorimetry (DSC). The effect of mass ratio, curing agents and inhibitor on properties of product were discussed. The results showed that the properties of hydrophobicity and oleophobicity was increased with increasing the APHEE proportion. The product cured with curing agent ethylhexanoate lead showed higher reaction activity. And the stability of product added N,N-dimethylformamide was best.

Key words: polymethyl thydroxane; acrylic perfluorinated hexyl ethyl ester(APHEE); hydrosilylation; curing

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net