

# 聚醚改性氟硅表面活性剂的合成与溶液性质研究

田小平<sup>a,b</sup>, 易玲敏<sup>a,b</sup>, 孟晓美<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘要:** 通过阴离子开环聚合和硅氢加成反应得到聚醚改性氟硅表面活性剂和聚醚改性硅氧烷表面活性剂;并用核磁和红外来表征其结构。对聚醚改性有机硅表面活性剂和氟硅氧烷表面活性剂以及全氟表面活性剂进行溶液性质的研究发现:全氟表面活性剂的最小表面张力最低,聚醚改性氟硅表面活性剂的最小表面张力比聚醚改性的硅氧烷要高;对于相同的亲水链段和疏水链段聚醚改性的氟硅氧烷,其临界胶束浓度(CMC)比聚醚改性硅氧烷小;聚醚改性硅氧烷亲水链段的长度增加,CMC减少;而聚醚改性氟硅氧烷的疏水链段长度增加,CMC增加。

**关键词:** 氟硅; 硅氢加成; 表面活性剂; 溶液性质

**中图分类号:** TS195.644

**文献标志码:** A

## 0 引言

有机硅独特结构使其兼备了无机材料与有机材料的性能。有机硅材料具有表面张力低、粘温系数低、压缩性高、气体渗透性高等基本性质,同时又具有耐高低温、电气绝缘、抗氧化稳定性、耐候性、难燃、憎水、耐腐蚀、无毒无味以及生理惰性等优点<sup>[1-2]</sup>;被广泛应用于航空航天、电子电气、建筑、运输、化工、纺织、食品、轻工、医疗等行业<sup>[3]</sup>。氟硅聚合物是一类把氟原子引入到聚硅氧烷中的功能性高分子材料<sup>[4]</sup>。该聚合物既具有有机硅聚合物优异的性能还具有含氟聚合物优越的低表面能、耐溶剂性等性能<sup>[5-6]</sup>。把有机氟硅聚合物的优异性能引用到表面活性剂中,形成具有独特的性能和功能的有机氟硅表面活性剂,已经引起了人们越来越多的关注和研究。其中聚醚改性有机氟硅两亲性表面活性剂应用最为广泛<sup>[7-8]</sup>。然而,两亲性表面活性剂由于两链段间的热力学不相容性,不同于常规的表面活性剂,在溶液中容易形成自组装结构,如棒状胶束、球状胶束、囊泡等<sup>[9-10]</sup>。表面活性剂两链段的组成以及链段间的比例影响其在溶液中的自组装结构,从

而影响表面活性剂的溶液性质。

本文以正丁基锂为引发剂,对氟硅单体1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3',3',3'-三氟丙基)环三硅氧烷(F<sub>3</sub>)进行阴离子开环反应;得到末端具有硅氢封端的氟硅大分子,再通过硅氢加成反应合成得到聚醚改性氟硅氧烷的表面活性剂;同时,通过聚醚与三硅氧烷的硅氢加成反应合成得到聚醚改性三硅氧烷表面活性剂;然后详细考察聚醚改性氟硅氧烷、聚醚改性三硅氧烷、市场上的全氟表面活性剂的溶液性质,分析亲水链段、疏水链段的长短对不同表面活性剂溶液性质的影响。

## 1 试验

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:聚乙二醇烯丙基甲基醚(AM=380,含量99%,扬州晨化科技集团有限公司);七甲基三硅氧烷RH-H121(含量99%,浙江润禾化工新材料有限公司);异丙醇(分析纯,杭州双林化工试剂厂);1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3',3',3'-三氟丙基)环三硅氧烷(F<sub>3</sub>,99%,3M上海有限公司),加入氢钙通过高纯氮气置换三次抽真空,在一定的真空度下加热

收稿日期: 2014-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(21276243);浙江省重点科技创新团队项目(2012R10038-14)

作者简介: 田小平(1986-),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要从事有机氟硅高分子材料的研究。

通信作者: 易玲敏, E-mail, lmyi@zstu.edu.cn

回流数小时后蒸馏,现蒸现用;四氢呋喃(THF,分析纯,杭州双林化工试剂厂),加入金属钠,以二苯甲酮作为指示剂,在氮气保护下回流至蓝紫色,常压下蒸馏,现蒸现用;二苯甲酮(化学纯,上海双乡助剂厂);正丁基锂(99%, 2.4M (Hexane), Sigma-Aldrich. Co);二甲基氯硅烷(分析纯, Sigma-Aldrich. Co);Karstedt's 催化剂(2% Pt, Sigma Aldrich Co. Ltd);无水碳酸钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);甲醇(分析纯,上海振兴化工一厂);FC-(HX-401)分子式  $C_4H_9SO_2F$ 、FOS(HX-134)分子式  $C_{13}H_{13}F_{17}N_2SO_2I$ (分析纯,浙江传化集团)。

实验仪器:实验室自制聚合反应瓶和氮气纯化装置以及高真空系统; Nicolet 5700 傅立叶红外光

谱仪(美国热电尼高力公司); Bruker Avance AV 400 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); DSA20 接触角测量仪(德国 Krüss 公司)。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 聚醚改性三硅氧烷表面活性剂的合成

将一定量的 Karstedt's 催化剂和三硅氧烷溶于异丙醇溶剂中,在氮气保护下加入三口烧瓶中。同时在  $N_2$  保护下磁力搅拌,活化一段时间,慢慢升温至  $70^\circ\text{C}$ ;并向其中连续滴加聚乙二醇丙基甲基醚( $n_{\text{三硅氧烷}} : n_{\text{聚醚}} = 1 : 1.2$ ),反应 3 h,待反应完全转化(反应式见图 1)。反应结束后对聚合物溶液进行减压蒸馏,以除去溶剂和未反应的分子。产物经过甲醇洗涤和沉淀纯化后,放在真空烘箱中干燥 24 h。利用核磁和红外表征其结构。

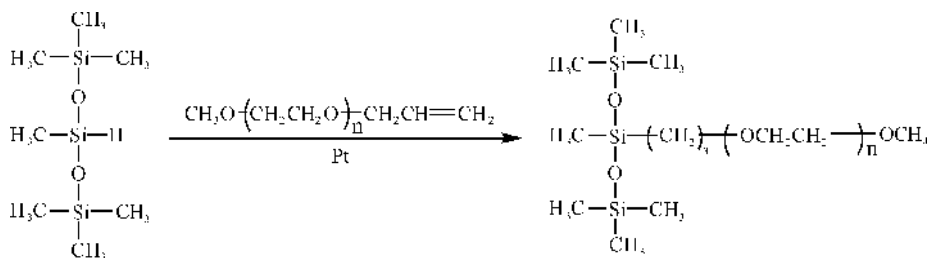


图 1 聚醚改性三硅氧烷表面活性剂的合成步骤

### 1.2.2 聚醚改性氟硅氧烷表面活性剂的合成

首先在纯化的氮气保护下,以正丁基锂为引发剂,  $0^\circ\text{C}$  进行  $F_3$  的阴离子开环聚合,再加入二甲基氯硅烷封端 12 h,获得末端含有硅氢功能基团的氟硅大分子 PMTFPS-H;然后将一定量的 Karstedt's 催化剂和 PMTFPS-H 溶于异丙醇溶剂中,在氮气的

保护下,加入三口烧瓶中,磁力搅拌一段时间,升温至  $70^\circ\text{C}$ ,向其中连续滴加聚乙二醇丙基甲基醚( $n_{\text{PMTFPS}} : n_{\text{聚醚}} = 1 : 1.2$ ),反应 3 h;反应结束后对聚合物溶液进行减压蒸馏,以除去溶剂和杂质,产物经过甲醇洗涤和沉淀纯化后,放入真空烘箱中干燥 24 h。合成反应步骤如图 2 所示。

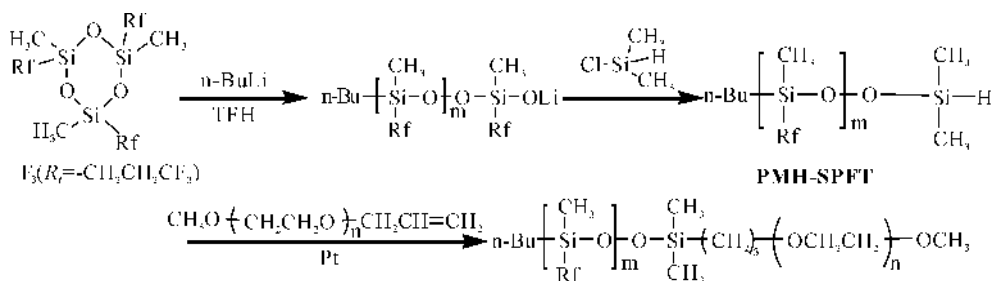


图 2 聚醚改性氟硅氧烷表面活性剂的合成步骤

### 1.2.3 所选的市售全氟表面活性剂的结构式

市场中的全氟表面活性剂 FC-(HX-401)分子

式  $C_4H_9SO_2F$ , FOS(HX-134)分子式  $C_{13}H_{13}F_{17}N_2SO_2I$  的结构式如图 3 所示。

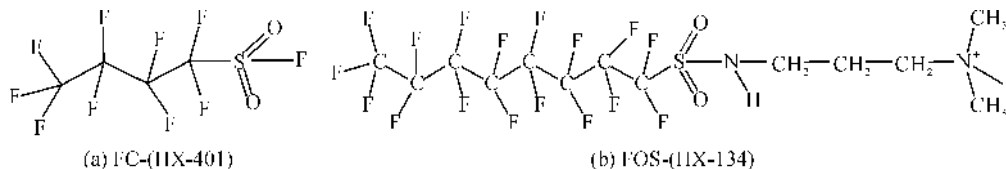


图 3 全氟表面活性剂的结构

### 1.2.4 表面活性剂的溶液性质的测定

应用德国 Krüss 公司生产的 CAM200 型表面张力和接触角仪对上述的含硅表面活性剂,含氟硅表面活性剂和市场中含全氟表面活性剂 FC-(HX-401)、FOS(HX-134)的溶液性质进行测定,同时考察亲水链段以及疏水链段的长度对表面活性剂的溶液性质的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚醚改性三硅氧烷表面活性剂的合成与分子结构表征

本文利用硅氢加成反应,合成得到聚乙二醇烯丙基甲基醚改性三硅氧烷表面活性剂 PDMS<sub>3</sub>-g-PEO<sub>7</sub>,并通过核磁、红外对其结构进行了表征,结果

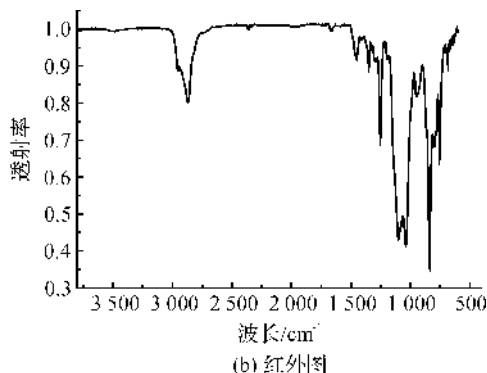
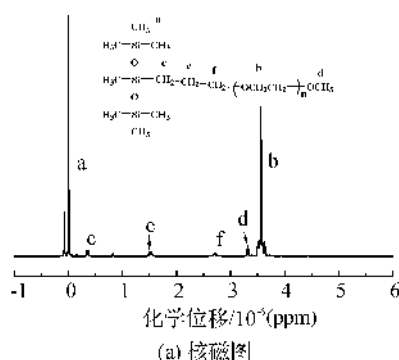


图4 聚醚改性三硅氧烷 PDMS<sub>3</sub>-g-PEO<sub>7</sub> 的核磁图和红外图

### 2.2 聚醚改性氟硅氧烷表面活性剂的合成与分子结构

首先,合成得到了末端含有硅氢功能基团的氟硅大分子 PMTFPS-H;然后,通过 PMTFPS-H 与聚醚的硅氢加成反应,获得了聚醚改性氟硅氧烷表面活性剂 PMTFPS-*b*-PEO,并通过<sup>1</sup>H-NMR 和红外对产物的结构进行了表征。PMTFPS<sub>3</sub>-H 核磁和红外图谱如图 5(a)和(a')所示<sup>[11]</sup>;其中,4.70×10<sup>-6</sup>(ppm)左右为硅氢的质子峰(Si—H),红外 2150 cm<sup>-1</sup>为 Si—H 的特征吸收峰,通过核磁特征峰的面积比来计算开环聚合度(DP=(S<sub>c+c'</sub>/S<sub>b</sub>)/(4/3))和封端效率(CE=3S<sub>d</sub>/S<sub>b</sub>),计算得出其封端效率达到 98%。聚醚改性氟硅表面活性剂 PMTFPS-*b*-PEO 的核磁和红外图谱如图 5(b)和(b')所示,其中,δ=(3.6~4.0) ppm 左右为聚醚的特征峰(—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O),同时 δ=4.7 ppm 处硅氢(—Si—H)质子特征峰消失,说明硅氢加成反应已经完全。进一步通过红外分析并与图中 PMTFPS-H 的红外谱图对比发现,2150 cm<sup>-1</sup>附近的 Si—H 特征

如图 4 所示。图 4 中,δ=0.1 ppm 附近是硅氧烷的与硅相连甲基(—Si—CH<sub>3</sub>)质子峰,δ=0.5 ppm 左右为 Si 相连的亚甲基质子峰(—Si—CH<sub>2</sub>),δ=3.55~4.0 ppm 左右为聚醚的特征峰(—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O),核磁图上没出现 δ=4.7 ppm 硅氢(—Si—H)质子特征峰,说明硅氢加成反应已经完全。同时红外图谱中也没有出现 2150 cm<sup>-1</sup>附近 Si—H 特征吸收峰,说明硅氢加成反应完全,1400 cm<sup>-1</sup>为聚醚的特征吸收峰,1267 cm<sup>-1</sup>左右为 Si—CH<sub>3</sub> 的特征吸收峰,1010~1123 cm<sup>-1</sup>处是 Si—O 的不对称伸缩振动吸收峰,同时 2800~3000 cm<sup>-1</sup>为聚醚中亚甲基(—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O)的特征吸收峰。通过核磁和红外分析证明,聚醚改性三硅氧烷的硅氢加成反应基本 100% 完全转化。

吸收也消失,可见聚醚改性氟硅氧烷已经反应完全,同时红外图谱中 2800~3000 cm<sup>-1</sup>强度明显增强,其为聚醚中亚甲基(—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O)的特征吸收峰。因此,核磁和红外分析结果表明,聚醚改性氟硅表面活性剂的合成成功,硅氢加成反应基本 100% 完全反应。

### 2.3 表面活性剂溶液性质

通过对聚醚改性氟硅氧烷、聚醚改性三硅氧烷、市场上的全氟表面活性剂的溶液性质分析,利用去离子水配成一系列浓度的溶液,通过 Krüss 公司生产的 CAM200 型表面张力和接触角仪测试获得了 25℃ 下各表面活性剂表面张力与浓度的变化关系曲线和临界胶束浓度。主要测定方法是根据球形液滴的外形来计算悬滴法;通过以下关系式来计算表面张力,

$$\gamma = (\rho_1 - \rho_2) g \frac{de_2}{H}$$

其中  $\rho_1$  和  $\rho_2$  分别为空气和待测液滴的密度,  $g$  为重力加速,  $de_2$  为液滴的最大直径,  $H$  为最大直径液滴的形状函数。具体结果如图 6 所示,以表面张力为  $Y$  轴,浓度为  $X$  轴,绘制表面张力与浓度的关系曲

线;通过做曲线切线与 X 轴的交点确定 CMC 值。

测试结果如表 1 所示。

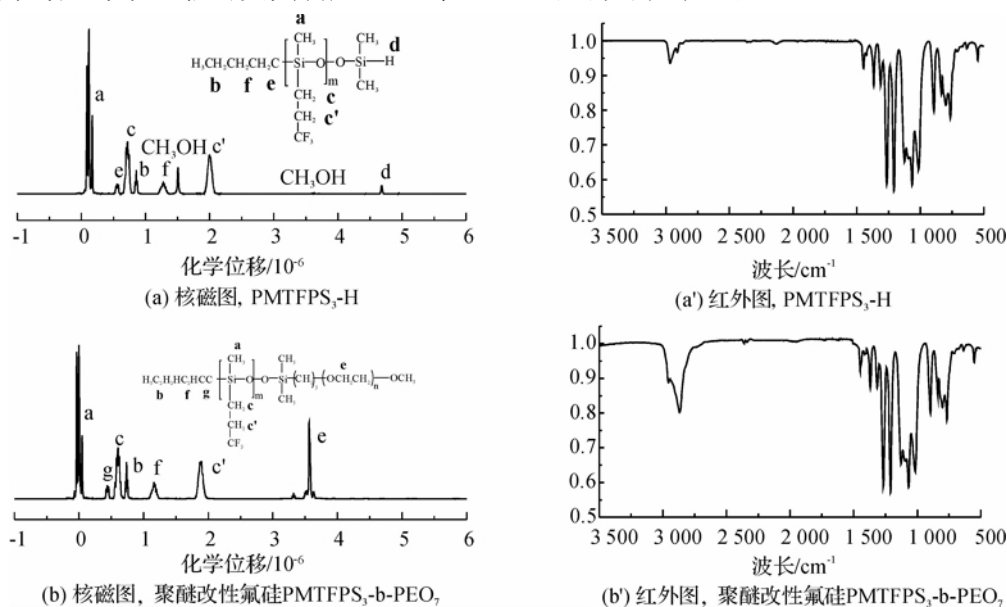


图 5 聚醚改性氟硅表面活性剂的核磁图和红外图

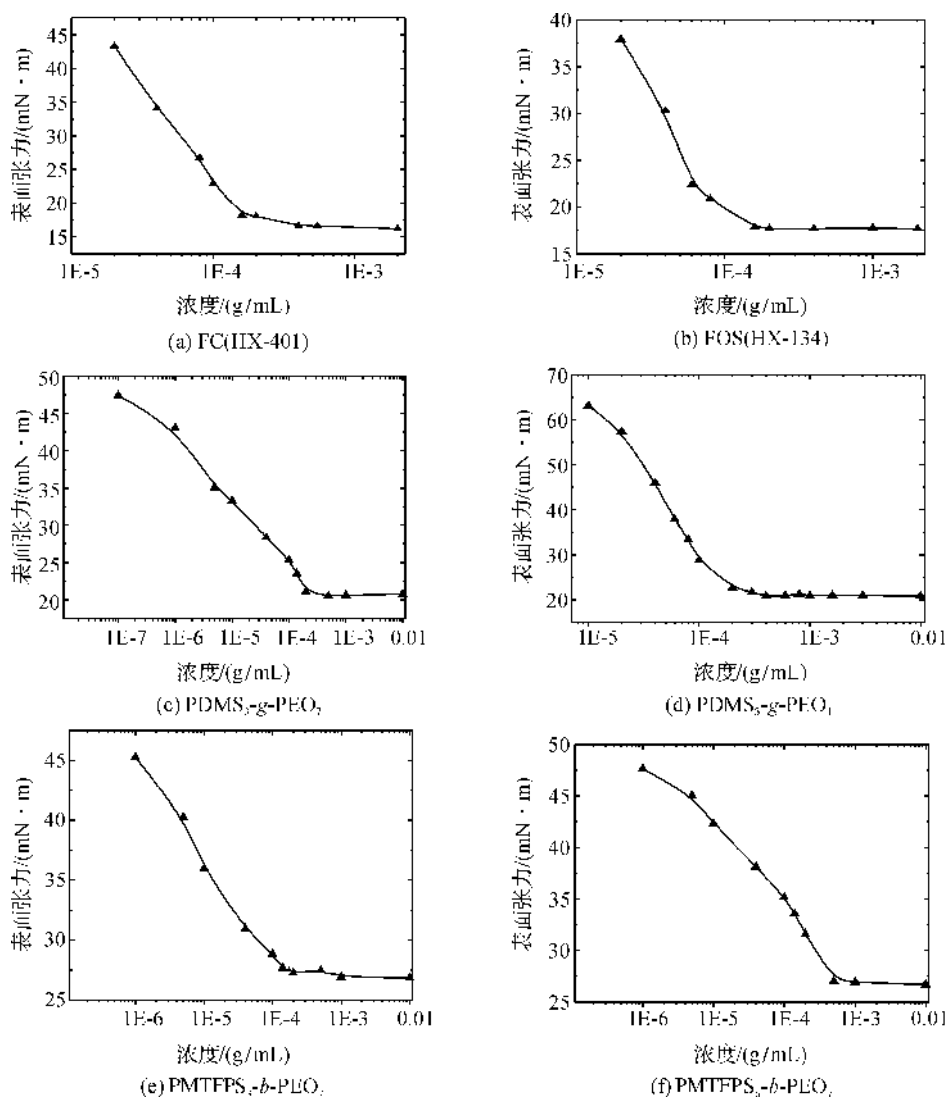


图 6 25℃表面活性剂的表面张力与浓度的关系

表1 不同表面活性剂的最低表面张力和临界胶束浓度(CMC)

表面活性剂	最低的表面张力/(mN/m)	临界胶束浓度/(mg/mL)
FC(HX-401)	16.84	0.173
FOS(HX-134)	17.69	0.958
PDMS <sub>3</sub> -g-PEO <sub>7</sub>	20.94	0.233
PDMS <sub>3</sub> -g-PEO <sub>11</sub>	21.13	0.154
PMTFPS <sub>3</sub> -b-PEO <sub>7</sub>	27.10	0.174
PMTFPS <sub>6</sub> -b-PEO <sub>7</sub>	27.04	0.537

由表1可知,聚醚改性氟硅表面活性剂 PMTFPS<sub>3</sub>-b-PEO<sub>7</sub> 和 PMTFPS<sub>6</sub>-b-PEO<sub>7</sub> 的最小表面张力均在 27 mN/m 左右;而聚醚改性三硅氧烷的表面活性剂 PDMS<sub>3</sub>-g-PEO<sub>7</sub> 和 PDMS<sub>3</sub>-g-PEO<sub>11</sub> 的最低表面张力在 20~22 mN/m。相同聚合物的聚醚改性氟硅表面活性剂 PMTFPS<sub>3</sub>-b-PEO<sub>7</sub> 的最小表面张力比聚醚改性的三硅氧烷 PDMS<sub>3</sub>-g-PEO<sub>7</sub> 要大,临界胶束浓度(CMC)比 PDMS-g-PEO 明显小些。主要是因为聚醚改性的三硅氧烷中聚醚接枝在三硅氧烷的中间,从而富集在表面时候能够形成类似伞状的结构,亲水链段类似伞柄,疏水链段类似撑开的伞,从而具有比较低的表面张力。全氟的表面活性剂 FC(HX-401)和 FOS(HX-134)的表面张力比较小,在 20 mN/m 以下。这主要是因为氟链段有比较强的疏水能力。

传统理论认为,两亲性表面活性剂的 CMC 值随着亲水链段增加而增加,随疏水链段增加而减少。然而研究发现,PDMS-g-PEO 表面活性剂的亲水链段 PEO 的长度从 7 增加到 11,临界胶束浓度(CMC)减小;PMTFPS-b-PEO 表面活性剂的疏水链段 PMTFPS 从 3 增加到 6,临界胶束浓度(CMC)增大。这主要是由于两亲性表面活性的临界胶束浓度不仅与亲水疏水链段的性质有关,并且与其在溶液中形成的自组装结构有很大的关系,表面活性剂在溶液中形成的不同自组装结构,对应其 CMC 值也会有所不同<sup>[12]</sup>。

### 3 结论

通过考察聚醚改性氟硅氧烷、聚醚改性三硅氧烷、全氟表面活性剂的溶液性质,发现聚醚改性氟硅表面活性剂 PMTFPS-b-PEO 的最低表面张力在 27 mN/m 左右;而聚醚改性三硅氧烷的表面活性剂 PDMS-g-PEO 最低表面张力在 20~22 mN/m;市售全氟表面活性剂 FC(HX-401)和 FOS(HX-134)的最低表面张力最小,在 20 mN/m 以下。对于相同的亲水链段和疏水链段长度的 PMTFPS-b-PEO 和 PDMS-g-PEO, PMTFPS-b-PEO 的 CMC 明显比

PDMS-g-PEO 小些,而且 PDMS-g-PEO 表面活性剂的亲水链段的长度增加,CMC 减小, PMTFPS-b-PEO 表面活性剂的疏水链段长度增加,CMC 增大。

### 参考文献:

- [1] Polmanteer K E. Silicone rubber, its development and technological progress[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(3): 470-502.
- [2] Pouget E, Tonnar J, Lucas P, et al. Well-architected poly (dimethylsiloxane)-containing copolymers obtained by radical chemistry[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(3): 1233-1277.
- [3] Yilgör I, McGrath J E. Polysiloxane containing copolymers: a survey of recent developments[J]. Adv Polym Sci, 1988, 86: 81-86.
- [4] Clarson S J, Owen M J, Smith S D, et al. Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2010: 99-108.
- [5] Maxson M T, Norris A W, Owen M J. In Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications[M]. New York: Wiley, 1997: 359-372.
- [6] Boutevin B, Pietrasanta Y. The synthesis and applications of fluorinated silicones, notably in high-performance coatings [J]. Prog Org Coat, 1985, 13: 297-331.
- [7] 陈晓红. 聚硅氧烷表面活性剂的研究进展及应用[J]. 日用化学科学, 1997, 20(5): 4.
- [8] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 428.
- [9] Canmeron N S, Eisenberg C M K. 1998 EWR steacie award lecture: assernmetrie amphiphilic block copolymers in solution: a morphologies wonderland [J]. Can J Chem, 1999, 77: 1311-1326.
- [10] Riegel I C, Eisenberg A, Petzold C L, et al. Novel bowl-shaped morphology of crew-cut aggregates from amphiphilic block copolymers of styrene and 5-(N, N-Dimethylamino) isoprene [J]. Langmuir, 2002, 18: 3358-3363.
- [11] Yi L, Huang C, Zhou W. Synthesis, surface properties, and morphologies of poly [methyl (3, 3, 3-trifluoropropyl) siloxane]-b-polystyrene-b-poly (tert-butyl acrylate) triblock copolymers by a combination of anionic ROP and ATRP [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50(9): 1728-1739.
- [12] Kickelbick G, Bauer J, Huesing N, et al. Aggregation behavior of short-chain PDMS-b-PEO diblock copolymers in aqueous solutions [J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10073-10076.

(下转第 660 页)

## Research on Preparation of $\text{TiO}_2$ Spherical Crystal with LSS Method and Its Mechanism

OUYANG Shen-shen, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper prepares monodisperse  $\text{TiO}_2$  spherical crystal with liquid-solid-solution synthesis method and investigates the influence of each reaction component (NaOH, oleic acid, water and ethyl alcohol) in LSS system on the morphology of the final product  $\text{TiO}_2$  spherical crystal. In monocomponent and two-component experiments, alcoholic system mainly produces spherical product and alkali system produces rhomboid and rodlike structures. Oleic acid used as surfactant can reduce product agglomeration. Four-component system produces a sphere with regular morphology. The reaction mechanism of LSS synthesis method is discussed according to different product forms.

**Key words:** LSS; titanium dioxide; spherical crystal; mechanism

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 640 页)

## Research on Synthesis and Solution Properties of Polyether Modified Fluorosilicone Surfactant

TIAN Xiao-ping<sup>1,2</sup>, YI Ling-min<sup>1,2</sup>, MENG Xiao-mei<sup>1,2</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This research obtains polyether modified fluorosilicone surfactant and polyether modified siloxane surfactant through anion ring opening polymerization and hydrosilylation reaction and characterizes their structure through nuclear magnetism and infrared. The research on solution properties of polyether modified organosilicone surfactant, fluorosilicone surfactant and perfluoro surfactant finds that perfluoro surfactant has the lowest minimum surface tension and polyether modified fluorosilicone surfactant has a higher minimum surface tension than polyether modified siloxane; for the same polyether modified fluorosilicone in hydrophilic chain and hydrophobic chain segments, its critical micelle concentration (CMC) is lower than that of polyether modified siloxane; CMC decreases with the increase of length of hydrophilic chain segment of polyether modified siloxane; CMC increases with the increase of length of hydrophobic chain segment of polyether modified fluorosilicone.

**Key words:** fluorosilicone; hydrosilylation; surfactant; solution property

(责任编辑: 张祖尧)