

# 亚麻织物用新型氟硅油的合成及表征

李海楠, 赵欣, 刘琨

(齐齐哈尔大学 轻工与纺织学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**摘要:** 以钯金属化合物为催化剂,以甲基丙烯酸十二氟庚酯和含氢硅油为原料,通过硅氢加成反应合成氟硅油。采用正交试验的方法,得出较佳的合成条件为:反应时间 11 h、催化剂质量分数  $20 \times 10^{-6}$ 、反应温度  $100^\circ\text{C}$ 、物料比 1.1。并对原料和氟硅油进行了红外光谱测试,同时,通过扫描电子显微镜对氟硅油整理前后的亚麻表面形态进行表征。结果表明:氟烷基基团已成功地引入到含氢硅油侧链上,合成了新型氟硅油;经氟硅油整理后亚麻纤维的表面变得光滑,提高了服用性能。

**关键词:** 亚麻织物; 加成反应; 服用性能; 含氢硅油; 氟烷基

**中图分类号:** TS125.5

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1001-2044(2019)01-0018-03

## Synthesis and characterization of novel fluorosilicone oils for linen fabric

LI Hainan, ZHAO Xin, LIU Kun

(College of Light Industry and Textiles, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

**Abstract:** Fluorosilicone oils are prepared by the hydrosilylation using dodecyl heptafluoromethyl methacrylate and hydrogen silicone oil as materials. The orthogonal experimental method is used to obtain the preferred synthesis conditions; reaction time is 11 h, catalyst dosage is  $20 \times 10^{-6}$ , reaction temperature is  $100^\circ\text{C}$ , and material ratio is 1.1. The raw materials and fluorosilicone oil are characterized by FTIR. Meanwhile, the structural changes and surface morphology of pristine linen and finished are characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the fluoroalkyl group is introduced into the side chain of hydrogen silicone oil, and fluorosilicone oil is synthesized. The flax fibers treated with fluorosilicone feature smooth surface and improved wearability.

**Key words:** linen fabric; addition reaction; wearability; hydrogen silicone oil; fluoroalkyl

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2019.01.006

氟硅油是侧链为氟烷基取代的线型聚硅氧烷。在有机硅聚合物中引入含氟基团,不仅可以增加其耐候性、耐磨性和抗溶剂性,还能减小表面能<sup>[1]</sup>。氟硅油具有有机氟材料耐化学腐蚀与有机硅材料耐高温的优点<sup>[2]</sup>。氟烷基改性有机硅在聚合物材料研究方面受到了科研人员的密切关注,其在纺织、飞机、化工和汽车等领域都得到了广泛应用<sup>[3]</sup>。为了使含氢硅油具有多功能性,科研工作者在硅油的侧链引入氨基、氟烷基与羟基等,从而满足人们的不同需求<sup>[4-6]</sup>。氟硅油对织物防水、防污、柔软及抗溶剂性等有一定的作用,且绿色环保,因此,在纺织工业上的应用量较大<sup>[7]</sup>。氟烷基基团通过硅氢加成反应接枝到含氢硅油侧链上<sup>[8]</sup>,通过红外光谱表征,证明合成了目标产物。

## 1 试验

### 1.1 原料及仪器

原料:亚麻布;含氢硅油,活性氢质量分数 0.18%,分析纯,克拉玛尔有限公司产;甲基丙烯酸十二氟庚酯,分析纯,哈尔滨雪佳有限公司产;钯金属化合物

(PHB),分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;柠檬酸、二甲苯、丙酮,分析纯,天津市凯通化学试剂公司产。

仪器:HH-S 型恒温电子水浴锅;DF-II 型集热式磁力加热搅拌器;BS223 型电子天平,氮气减压器,浙江临海市压力表厂产;RE-52AA 型旋转蒸发器,上海嘉鹏科技有限公司产;智能温度控制仪,齐齐哈尔大学轻工与纺织学院产;真空干燥箱,上海一恒科技有限公司产;Spectrum 100 型傅里叶红外变换光谱仪,美国 PE 公司产;TGL-16 型高速离心机;101-3 型热风干燥箱,上海飞龙仪表电器有限公司产;S-3400 型扫描电子显微镜,日本日立有限公司产;SHE-D 型循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂产。

### 1.2 有机氟的制备

#### 1.2.1 反应原理

反应物中的含氢硅油,又称为甲基含氢硅油,其分子链中含有硅氢键聚二甲基硅氧烷,试验中使用的加成原料聚二甲基硅氧烷的结构见图 1。

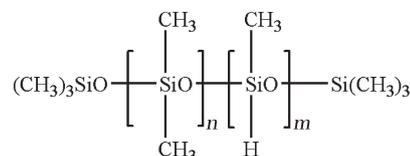


图1 含氢硅油结构示意图

收稿日期: 2018-07-13

作者简介: 李海楠(1992—),男,在读硕士研究生,主要从事纺织助剂制备与应用研究。

通信作者: 赵欣。E-mail: ZX427213@sina.com。

在含氢硅油中的硅氢键具有反应活性,当催化剂作用时,含氢硅油与甲基丙烯酸十二氟庚酯完成加成反应,反应式见图2。

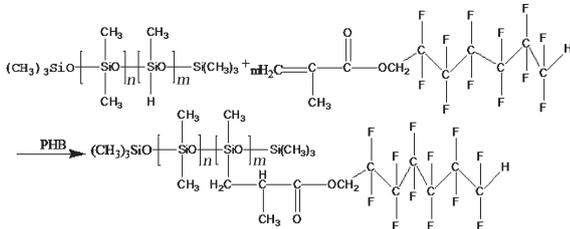


图2 含氢硅油与甲基丙烯酸十二氟庚酯加成反应式

含氢硅油的主要质量参数为:含氢量 $\geq 0.18\%$ ,折光率( $n_{25}$ ) 1.410%~1.420%,密度(25℃) 0.990~1.010 g/cm<sup>3</sup>,粘度(25℃) 15.00~45.00 mm<sup>2</sup>/s,挥发分 $\leq 1.5\%$ 。

### 1.2.2 反应方法

在装有温度计、回流冷凝管和滴液漏斗的250 mL 4口烧瓶中,依次加入阻聚剂、含氢硅油、二甲苯、钨碳加氢催化剂 PHB。其中二甲苯的质量为含氢硅油和甲基丙烯酸十二庚酯质量总和的2倍, $n$ (含氢硅油): $n$ (单体)=1:1.1,阻聚剂0.5%(对单体的质量),通入氮气隔绝空气,加入一定量催化剂,开通冷凝水及磁力搅拌。当温度到达预定值时,甲基丙烯酸十二氟庚酯须在2~2.5 h内滴加完。之后继续升温到设定温度,温度不变,直至反应完成。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 红外光谱表征

利用 FTIR-ATR 法,使用 Spectrum 100 型红外变换光谱仪,对样本进行表征。

#### 1.3.2 SEM 表征

对整理前后的亚麻织物样品使用 S-3400 型扫描电子显微镜进行表征。

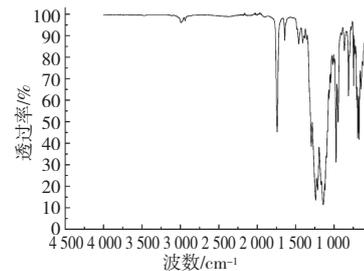
## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱表征

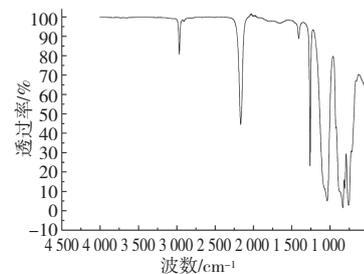
随着反应的进行,在一定时间内对反应物中的 Si-H 进行监测,当吸收峰 2 165 cm<sup>-1</sup> 消失时,确定反应结束。

原料甲基丙烯酸十二氟庚酯和含氢硅油及合成产物的红外光谱图见图3。由图3(b)可知,2 165 cm<sup>-1</sup> 处的是 Si-H 特征吸收峰,在图3(c)的红外光谱中,此特征峰消失;比较图3(a)、(c)的红外光谱图,原料甲基丙烯酸十二氟庚酯中 1 745 cm<sup>-1</sup> 处为 C=O 的吸收峰,

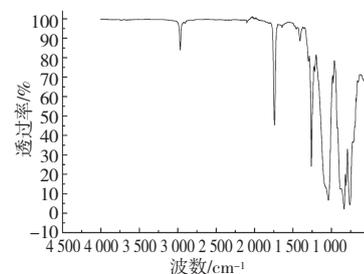
1 259 cm<sup>-1</sup> 处为 C-F 键的伸缩振动吸收峰<sup>[9-11]</sup>,随着反应的进行都未消失,说明未参与反应,且 1 640 cm<sup>-1</sup> 处的碳碳双键特征吸收峰在反应结束后基本消失,这进一步说明了甲基丙烯酸十二氟庚酯的碳碳双键和含氢硅油发生了加成反应,而并非在碳氧双键上发生的反应。综合上述结果可知,反应达到了预期目的<sup>[12]</sup>,合成了氟烷基改性含氢硅油。



(a) 原料甲基丙烯酸十二氟庚酯



(b) 原料含氢硅油

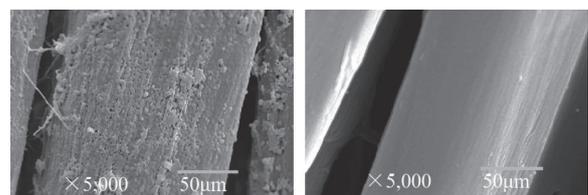


(c) 产物氟硅油

图3 红外光谱图

### 2.2 扫描电子显微镜(SEM)表征

经氟硅油整理前后的亚麻织物 SEM 表征见图4。



(a) 亚麻织物原样

(b) 整理后亚麻布

图4 氟硅油整理前后的亚麻织物 SEM 图

由图4(a)可知,未整理的亚麻纤维表面凹凸不平,而且手感较差;在图4(b)中,经过氟硅油整理后的织物表面平整,手感比较舒服,有一定的亲肤性。氟硅油通过形成一层薄膜覆盖在整理后的亚麻纤维上,使

亚麻纤维表面变得平整,毛羽和纤维头端明显减少,这也是氟硅油具有一定防水作用的原因,其可使水珠不能接触亚麻织物而从纤维表面滑落。

### 2.3 正交试验

试验的主要影响因素有反应温度 A、反应时间 B、催化剂用量 C 和物料比 D。根据上述 4 个因素分别选取 3 个水平,建立  $L_9(3^4)$  的正交试验,见表 1、2。

表 1 水平因素表

水平	反应温度 A/℃	反应时间 B/h	催化剂质量分数 ( $\times 10^{-6}$ )C	物料比 D
1	100	9	20	1.0
2	110	10	28	1.1
3	120	11	36	1.2

表 2 正交试验结果

试验号	反应温度 A	反应时间 B	催化剂质量分数 C	物料比 D	转化率/%
1	1	1	1	1	95.4
2	1	2	2	2	83.4
3	1	3	3	3	86.2
4	2	2	1	3	82.2
5	2	3	2	1	96.9
6	2	1	3	2	85.1
7	3	3	1	2	94.3
8	3	1	2	3	88.0
9	3	2	3	1	67.3
$K_1$	265	268.5	271.9	259.6	—
$K_2$	264.2	232.9	268.3	262.8	—
$K_3$	249.6	277.4	238.6	256.4	—
$k_1$	88.33	89.50	90.63	86.53	—
$k_2$	88.07	77.63	89.43	87.60	—
$k_3$	83.20	92.47	79.53	85.47	—
R	5.13	14.84	11.10	2.13	—

由表 2 可知,通过对产物转化率的测量,采用极差分析法可以比较直观地反映出影响因素的主次顺序,极差越大对产物转化率的影响越大。综上分析得出,各因素对产物转化率的影响从大到小依次是:反应时间、催化剂的用量、反应温度和物料比。在正交试验选定的参数条件下,各因素的不同水平对于反应时间的排序是  $B_3 > B_1 > B_2$ ,对催化剂用量的排序是  $C_1 > C_2 > C_3$ ,

对反应温度的排序是  $A_1 > A_2 > A_3$ ,对物料比的排序是  $D_2 > D_1 > D_3$ 。综上可知,较佳反应时间为 11 h、催化剂质量分数为  $20 \times 10^{-6}$ 、反应温度  $100^\circ\text{C}$ 、物料比 1.1。

### 3 结 语

甲基丙烯酸十二氟庚酯和含氢硅油以钨碳加氢作为催化剂,使甲基丙烯酸十二氟庚酯和含氢硅油的硅氢键完成加成反应,制得了氟硅油。较佳的合成工艺为:反应时间 11 h、催化剂质量分数  $20 \times 10^{-6}$ 、反应温度  $100^\circ\text{C}$ 、物料比 1.1。采用红外光谱表征,证明了硅氢加成反应完成,氟烷基基团成功接入到含氢硅油侧链上;通过对氟硅油整理前后的亚麻织物电子扫描电镜图谱分析得出,经氟硅油整理后的亚麻纤维表面更加光滑,亚麻纤维的毛羽和头端明显减少,亚麻织物的服用性能得到了一定程度的提高。



#### 参考文献:

- [1] JIANG K J, ZHANG X. Lubricity of fluorosilicone[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(4): 81-85.
- [2] 夏建俊. 有机硅表面活性剂的合成方法和应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2006(3): 69-72.
- [3] 张德琪, TARIQ A, 范宏. 氟硅油合成工艺与应用性能研究进展[J]. 精细化工, 2016, 33(8): 841-849.
- [4] 赵欣, 朱文英, 刘苏. 二甲氨基丙基丙烯酸酰胺改性含氢硅油的合成[J]. 印染助剂, 2012, 29(4): 16-17.
- [5] 赵欣, 程金亮, 刘琨. 氨基硅油的合成及其对亚麻的整理工艺[J]. 上海纺织科技, 2017(4): 41-43.
- [6] WANG D. Synthesis and application of organosilicone surfactant[J]. Surfactant Industry, 1999, 21(3): 53-58.
- [7] 刘岳, 安秋风, 黄良仙. 含氟氨基硅油的制备及其与氨基硅油的应用性能比较[J]. 印染助剂, 2010, 27(3): 39-41.
- [8] 郑幅, 刘燕军, 葛启. 加成法合成氨基硅油[J]. 纺织学报, 2005, 26(1): 73-75.
- [9] 郑满. 含氟烷基改性氨基硅油的制备及织物整理应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.
- [10] 李颖慧. 氨基硅油的合成及其乳化[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [11] 唐恢同. 有机化合物光谱鉴定[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992.
- [12] 许燕, 李战雄, 蔡露, 等. 氟烷基改性氨基硅油的合成及在织物增深整理中的应用[J]. 有机硅材料, 2013(2): 87-91.

欢迎订阅《合成纤维》杂志!

单月刊 邮发代号: 4-238

编辑部电话: (021) 55210011-458 电子邮件: hcxw@chinajournal.net.cn

地 址: 上海市平凉路 988 号 邮 编: 200082