

# 硕士学位论文

氟硅离型剂的合成与性能的研究

**STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
FLUORINATED RELEASE AGENT**

韩佰洋

哈尔滨工业大学

2018年6月

国内图书分类号：TQ453.2+4

学校代码：10213

国际图书分类号：66.

密级：公开

## 工程硕士学位论文

# 氟硅离型剂的合成与性能的研究

硕士研究生：韩佰洋

导师：白永平教授

申请学位：工程硕士

学科：化学工程

所在单位：化工与化学学院

答辩日期：2018年6月

授予学位单位：哈尔滨工业大学

Classified Index: TQ453.2+4

U.D.C: 66.

Dissertation for the Master Degree in Engineering

**Study on Synthesis and Properties of Fluorinated  
Release Agent**

<b>Candidate :</b>	Han Baiyang
<b>Supervisor :</b>	Prof. Bai Yongping
<b>Academic Degree Applied for :</b>	Master of Engineering
<b>Speciality :</b>	Chemical Engineering
<b>Affiliation :</b>	School of Chemistry and Chemical Engineering
<b>Date of Defence :</b>	June, 2018
<b>Degree-Conferring-Institution :</b>	Harbin Institute of Technology

## 摘 要

氟硅离型剂是一种将含氟基团嵌入聚硅氧结构的特种高分子材料，可实现有机硅材料和基材的高效分离。氟硅离型剂凭借其超低表面能、超高耐候性和超强耐磨性，在电子通讯、交通运输和国防军工等领域发挥不可替代的作用。目前，氟硅离型剂被欧美日本少数几家公司所垄断，严重制约了我国先进制造业的发展。本课题将特殊含氟基团引入到自主设计的有机硅聚合物中，获得高性能氟硅离型剂，并对其配方设计、合成工艺进行系统讨论。

首先通过高含氢硅油（PMHS）、八甲基环四硅氧烷（ $C_8H_{24}O_4Si_4$ ）以及六甲基二硅氧烷（MM）为原料，制备光学性能优异、粘度适中的低含氢硅油。系统讨论了催化剂种类和用量、反应温度、反应时间、理论含氢量、加料工艺等对低含氢硅油结构与性能的影响，得出最佳的工艺条件和设计配方。

然后通过硅氢加成反应，将全氟烷基基团引入到低含氢硅油中，合成含氟聚硅氧烷。系统地讨论了通过改变催化剂种类和用量、反应时间、反应温度、反应基团摩尔比，对含氟聚硅氧烷的结构与性能的影响，得到最佳的工艺条件。并讨论了含氟聚硅氧烷中含氟量的改变对其热稳定性的影响。

最后以含氟聚硅氧烷为原料通过改变溶剂种类、溶液涂布厚度、溶液浓度以及含氟聚硅氧烷的含氟量并对样品进行接触角、离型效果的测试，从而对氟硅离型剂性能进行讨论。含氢量 1.20% 的低含氢硅油与全氟己基乙烯制备的含氟聚硅氧烷测得去离子水和二碘甲烷的接触角分别为  $109.5^\circ$ 、 $78.5^\circ$ ，表面张力降至  $18.91\text{ mN/m}$ 。

**关键词：**低含氢硅油；氟硅离型剂；硅氢加成反应；低表面能

## Abstract

The fluorine release agent is a special polymer material that incorporates a fluorine-containing group in a polysilicone structure and can achieve efficient separation of the silicone material and the substrate. Fluorine release agent plays an irreplaceable role in the fields of electronic communications, transportation defense, military, etc. due to its ultra-low surface energy, high weather resistance and super wear resistance. At present, the fluorine release agent is monopolized by a few companies in Europe, America and Japan, which seriously restricts the development of China's advanced manufacturing industry. In this project, special fluorine-containing groups were introduced into self-designed silicone polymers to obtain high-performance fluorine release agents, and their formulation design and synthesis process were systematically discussed.

First, high hydrogen silicone oil (PMHS), octamethylcyclotetrasiloxane ( $C_8H_{24}O_4Si_4$ ), and hexamethyldisiloxane (MM) were used to prepare low-hydrogen silicone oils with excellent optical properties and moderate viscosity. In this part, the influence of the type and amount of catalyst, reaction temperature, reaction time, theoretical hydrogen content and feeding process on the structure and properties of low-hydrogen silicone oil was discussed systematically, and the best process conditions and design formulae were obtained.

The fluorine-containing polysiloxane is then synthesized by introducing a perfluoroalkyl group into the low-hydrogen silicone oil through a hydrosilylation reaction. The influence of the type and amount of catalyst, the reaction time, the reaction temperature and the molar ratio of the reactive groups on the structure and properties of the fluorinated polysiloxanes were systematically discussed, and the best process conditions were obtained. The effect of the change in the fluorine content of the fluoropolysiloxane on its thermal stability was discussed.

Finally, fluorosilicone was used as the raw material to modify the solvent type, solution coating thickness, solution concentration, and fluorine content of the fluorine-containing polysiloxane, and the contact angle and release effect of the sample were tested. Release agent properties are discussed. The contact angles of deionized water and diiodomethane measured with a hydrogen-containing

silicone oil having a hydrogen content of 1.20% and a fluorine-containing polysiloxane prepared with perfluorohexylethylene were 109.5° and 78.5°, respectively, and the surface tension decreased to 18.91 mN/m.

**Keywords:** low hydrogen-containing silicone oil, Fluorosilicone release agent, hydrosilylation, low surface energy

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第 1 章 绪 论 .....	1
1.1 有机硅材料的发展概况 .....	1
1.2 含氟聚硅氧烷的性能 .....	2
1.2.1 聚硅氧烷的结构与性能 .....	2
1.2.2 含氟高聚物的性能特点 .....	3
1.2.3 含氟聚硅氧烷的性能特点.....	4
1.3 含氟聚硅氧烷的制备方法 .....	4
1.3.1 一步法 .....	5
1.3.2 三步法 .....	5
1.4 含氟聚硅氧烷的应用 .....	7
1.4.1 含氟聚硅氧烷在橡胶中的应用 .....	7
1.4.2 含氟聚硅氧烷在涂料中的应用 .....	7
1.4.3 含氟聚硅氧烷在离型剂中的应用 .....	9
1.4.4 含氟聚硅氧烷在润滑油中的应用 .....	12
1.4.5 含氟聚硅氧烷在压敏胶中的应用 .....	13
1.5 本文的研究意义和研究内容.....	13
第 2 章 实验部分 .....	15
2.1 主要实验原料和仪器 .....	15
2.2 表征与测试 .....	16
2.2.1 含氢聚硅氧烷的含氢量测定 .....	16
2.2.2 动力粘度测定 .....	17
2.2.3 傅里叶转换红外光谱分析.....	17
2.2.4 折光率测定 .....	17
2.2.5 热重分析 .....	17
2.2.6 凝胶渗透色谱测试 .....	17
2.2.7 表面张力测试 .....	18
2.2.8 180°离型力的测试 .....	18
2.2.9 离型剂脱模性能测试 .....	18

<b>第 3 章 低含氢硅油的合成及其表征</b> .....	19
3.1 低含氢硅油的合成 .....	19
3.2 传统酸催化剂对低含氢硅油性能的影响 .....	20
3.2.1 用浓硫酸作为催化剂 .....	20
3.2.2 三氟甲磺酸作为催化剂 .....	22
3.3 新型强酸性树脂做催化剂 .....	23
3.3.1 反应温度对低含氢硅油的影响 .....	24
3.3.2 反应时间对低含氢硅油的影响 .....	25
3.3.3 催化剂用量对低含氢硅油的影响 .....	26
3.4 理论分子量对低含氢硅油的影响 .....	27
3.5 含氢量对低含氢硅油的影响 .....	28
3.6 其他因素对制备低含氢硅油的影响 .....	30
3.7 反应产物红外表征 .....	30
3.8 本章小结 .....	31
<b>第 4 章 氟硅离型剂的合成与性能研究</b> .....	32
4.1 含氟聚硅氧烷的制备 .....	32
4.1.1 反应条件对含氟聚硅氧烷的影响 .....	33
4.1.2 催化剂种类对含氟聚硅氧烷的影响 .....	33
4.1.3 反应温度对含氟聚硅氧烷的影响 .....	34
4.1.4 催化剂用量对含氟聚硅氧烷的影响 .....	36
4.1.5 Si-H 与 C=C 摩尔比对含氟聚硅氧烷的影响 .....	37
4.1.6 反应时间对含氟聚硅氧烷的影响 .....	38
4.1.7 不同含氢量的低含氢硅油对含氟聚硅氧烷的影响 .....	39
4.1.8 其他因素对含氟聚硅氧烷的影响 .....	40
4.2 含氟聚硅氧烷的红外表征 .....	40
4.3 含氟聚硅氧烷涂膜的表面性能研究 .....	41
4.3.1 含氟聚硅氧烷成膜要求 .....	41
4.3.2 含氟聚硅氧烷成膜过程 .....	42
4.3.3 不同溶剂对含氟聚硅氧烷涂膜的影响 .....	42
4.3.4 不同含氢量含氢硅油制备的含氟聚硅氧烷对涂膜性能的影响 .....	45
4.3.5 溶液涂布厚度对含氟聚硅氧烷涂膜的影响 .....	47
4.3.6 离型剂的应用实验 .....	48
4.4 本章小结 .....	49

---

---

结 论.....	51
参考文献.....	52
攻读硕士期间发表的论文及专利.....	59
哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明 .....	60
致 谢.....	61

## 第1章 绪 论

### 1.1 有机硅材料的发展概况

硅是地球表层上含量较为丰富的元素，在地球含量排名第二占 25.8%，仅次于排名第一的氧元素（46.6%）<sup>[1]</sup>。自人类文明诞生以来，硅基材料的价值就得到了广泛的认可，在人类社会的发展中发挥了巨大的作用。古人所使用的石器，再到硅酸盐建筑材料如玻璃、陶瓷和水泥，以及以及具有良好功能性的有机硅产品（功能型有机硅材料），有机硅材料因其成本低廉且地球储量丰富受到了人们广泛的关注<sup>[1-3]</sup>。

19 世纪初，伯齐利厄斯第一次分离出硅元素<sup>[4]</sup>。1863 年，法国化学家弗里德尔将二乙基锌与四氯硅烷在 160°C 下的密封管中进行反应，制得了第一种含 Si-C 键的有机硅化合物 SiEt<sub>4</sub>，这便是有机硅化学的开端<sup>[3]</sup>。基平博士开始合成一系列的硅碳化合物，并把这种粘性物质命名为“有机硅”<sup>[5]</sup>。进入 20 世纪，美隆工业研究院的科学家们开始把基平博士的研究成果转化为具有商业价值的聚合物。1937 年，美国康宁玻璃厂化学家海德博士生产出第一件具有划时代意义的有机硅产品——一种用于玻璃布浸渍及涂层的硅树脂<sup>[6]</sup>。20 世纪 40 年代，罗乔博士和米勒博士各自独立地发明了直接合成有机氯硅烷的工艺，为高分子有机硅行业的大规模工业化生产奠定了基础。该法因此被称为罗乔-米勒直接法，并作为主流工艺不断发展完善至今<sup>[7-9]</sup>。瓦里克博士发明了首款具有性能优异的硅胶<sup>[9]</sup>。进入 50 年代，德国的瓦克、拜耳，日本的信越化学、东丽有机硅公司纷纷建立有机硅生产装置。中国的有机硅技术正式起步，同时第一款现代有机硅离型涂料诞生，为新一代可剥离胶带和标签奠定了基础<sup>[10]</sup>。

在二战期间有机硅材料作为飞机、导弹等武器的特殊材料而兴起<sup>[11]</sup>。通过多年的研发与探索，有机硅材料被广泛的应用于国防科技、现代化制造以及新兴技术，同时也走进了人们的日常生活中<sup>[11-13]</sup>。聚硅氧烷产品的基本链节如图 1-1。

各种有机基团与无机的硅原子相连，使得有机硅同时拥有有机高分子化合物和无机化合物的特性，如低介电常数、憎水性、高弹性，同时有机硅材料表面能低，不易集聚灰尘，耐污性良好，其这些特殊性能是其它高分子材料无法达到的<sup>[14-16]</sup>。

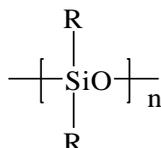


图 1-1 聚硅氧烷产品的基本链节

## 1.2 含氟聚硅氧烷的性能

含氟聚硅氧烷的主链为硅氧硅结构，主链拥有优良的柔顺性，在侧链与主链中使用表面自由能较低且化学性质极其稳定的氟化基团<sup>[17]</sup>。同时克服了有机氟材料耐低温性能差和有机硅材料耐化学腐蚀差等缺点，具有耐高低温性、耐溶剂、较低介电常数、较低表面张力、耐油等优异特性，其应用前景广阔<sup>[18-20]</sup>。

### 1.2.1 聚硅氧烷的结构与性能

有机硅聚合物中的 Si-O 键共价键能高达 425kJ/mol，使得聚硅氧烷拥有良好的热稳定性，如  $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$  在 400℃ 下氮气中长期加热也不裂解。其键能比 C-C 键的键能高，同时电负性较大，使得 Si-O 有较强的极性，从而对有机硅高分子中的侧链基团产生一定的屏蔽效果，降低氧原子以及其他化学因素对分子链的破坏，从而给予聚硅氧烷材料优良的耐氧性、耐候性、化学稳定性等。此外有机硅聚合物分子链呈螺旋状，甲基向外排列并围绕 Si-O 键旋转，分子摩尔体积大，内聚能密度低，表面自由能小，使聚硅氧烷材料具有良好的防尘性、憎水性等特点<sup>[21-23]</sup>。

Si-C 键是有机硅化合物特征化学键。因碳原子与硅原子的电负性相差较小，Si-C 键为共价键，使得有机硅化合物在容易发生均裂和异裂反应。Si-C 键热稳定性较高， $\text{Ph}_4\text{Si}$  在 425℃ 下仍能保持稳定。Si-C 键对离子反应虽敏感度不如 Si-Cl 键及 Si-O-Si 键，但依旧能受到亲核试剂和亲电试剂的进攻，发生取代、消除以及重分配反应。取代基中引入电负性基团可影响 Si-C 键的稳定性，且与取代位置有关。其中， $\beta$ -碳原子上的电负性取代可强烈促进亲核以及亲电试剂对 Si-C 键的攻击。 $\alpha$ -碳原子转移电子云的效果优于  $\beta$ -碳原子，故 Si-C 键的稳定性不会受到  $\alpha$ -碳原子上电负性取代基团的影响。 $\gamma$ -碳原子的电负性基团离硅原子较远，它对 Si-C 的影响效果与  $\alpha$ -取代基相近。至于  $\delta$ -碳原子的电负性取代基、其影响微不足道。因此取代基促进 Si-C 键断裂的顺序为： $\beta > \alpha \sim \gamma > \delta$ <sup>[24-26]</sup>。

Si-H 键是有机硅材料重要的活性基团之一，可通过硅氢加成向硅油中引入更有官能团。因 Si 电负性比 H 小，而 C 的电负性比 H 大，使得 Si-H 与 C-H 的极化及方向性不同。同时，Si 与 H 的电负性差值只有 0.3，故 Si-H 键主要表现为共价键特征，且 Si-H 键能小于相似有机化合物中的 C-H 键。尽管，Si-H 键具有较高的热稳定性，如 SiH<sub>4</sub> 在 380~400℃ 下才开始分解，但 Si-H 键比 C-H 键更具活性，Si-H 键的反应活性，随硅原子上有机取代基数量的增加而减弱，活性顺序为：SiH<sub>4</sub> > RSiH<sub>3</sub> > R<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> > R<sub>3</sub>SiH<sup>[25]</sup>。

### 1.2.2 含氟高聚物的性能特点

将氟原子引入有机高分子聚合物中，该聚合物具有耐酸性、拒油性、憎水性、耐粘性和耐污染性等优良特性。氟元素拥有最大的电负性，较低的原子极化率（0.557），较小的原子半径（0.13nm），使得 C-F 键拥有较短的键长以及较高的键能<sup>[26-28]</sup>。由于氟碳聚合物不易发与氧生反应，使得氟碳聚合物拥有良好的耐氧性和化学稳定性。同时 C-F 键对有机物主链起到了良好的屏蔽作用<sup>[27,30]</sup>，使其具有较好的稳定性。其中引人注目的性能有以下四点：

#### （1）耐盐雾性

含氟涂料，特别是含氟聚氨酯涂料具有良好的耐盐雾性，日本企业可将含氟材料制备成室温固化涂料，其经耐盐雾实验测得经过 3000h 不发生起泡和脱落。我国研究所将现有的氟碳涂料中加入少量的氟硅表面活性剂以及纳米填料，实现了氟碳涂料在海洋与极地等极端环境条件下保持涂料 20 年完整。

#### （2）低表面自由能性

有机化合物的表面自由能普遍在 30~80mJ/m<sup>2</sup> 之间，但含氟化合物的表面自由能通常为 11~30mJ/m<sup>2</sup>，由于含氟材料拥有较低的表面自由能，这使得材料表面难以被润湿，具有疏水疏油的特性，以及优异的抗污能力。

#### （3）耐候性

因含氟高聚物具有独特的分子结构，使得含氟聚合物材料具有优异的耐候性和耐久性。与其他产品相比，含氟聚合物涂料给予被涂器件较为长期的保护和装饰。

#### (4) 耐污性

含氟聚合物材料的耐污性主要与涂层的表面形貌和表面张力有关。在含氟高聚物中，由于氢的位置被电负性最强的氟所取代，并且氟原子拥有较小的原子半径，C-F 键拥有较小的极化率，在两方面的影响下，分子间相对致密，呈现出优良的耐污性。

### 1.2.3 含氟聚硅氧烷的性能特点

含氟聚硅氧烷是含 F-C 键、Si-O-Si 键以及 Si-C 键，而不含有 Si-F 的聚合物<sup>[31]</sup>。20 世纪八十年代，人们注意到氟元素为材料带来了优异的性能，并将氟原子引入有机硅中，含氟聚硅氧烷所含有的独特分子结构使其拥有良好的耐高低温性能、优异的抗氧化性能和耐候性等。由于氟原子的原子半径极小，将硅油中的氢原子取代为氟原子后甲基与三氟甲基空间位阻无明显变化，同时氟原子具有较强的电负性，使得化学稳定的含氟基团对含氟聚硅氧烷中 Si-O 主链起到了一定的屏蔽作用，提高了含氟聚硅氧烷的稳定性。在含氟侧基的作用下有效的对外界的进攻起到了阻滞作用，这种效应着重表现在电子效应引起的化学转移，以及化学作用对体系稳定性的影响<sup>[32]</sup>。因为含氟材料拥有较低的表面能，将氟原子引入聚硅氧烷中使其拥有较低的表面活性。含氟聚硅氧烷作为一类新型的有机硅材料，同时具备聚硅氧烷与含氟材料的特性，使其成为 21 世纪最为受关注的材料之一<sup>[33]</sup>。

### 1.3 含氟聚硅氧烷的制备方法

含氟聚硅氧烷是指其主链为-Si-O-Si-结构，拥有含氟基团侧链。其结构如图 1-2 所示。

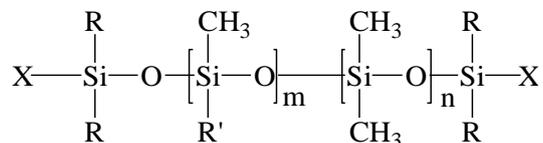


图 1-2 含氟聚硅氧烷的结构式

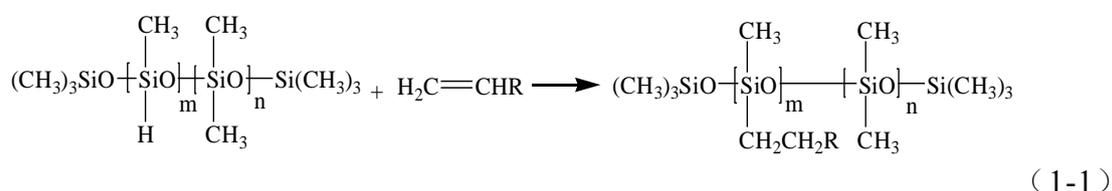
图 1-2 中 R 为烷基、聚醚链；R' 为含氟基团；X 为羟基、烃基、烷氧基、氢等）。

合成含氟聚硅氧烷的方法大致分为两种：一种是采用一步法，即直接将带有活性官能团的聚硅氧烷与具有含氟基团的化合物发生反应合成含氟聚硅氧烷；另一种则是三步法，首先将硅烷与氟烷基进行反应合成含氟烷基硅烷，

再进行含氟烷基硅烷的水解成环反应，最终将成环的含氟硅氧烷通过聚合反应制得含氟聚硅氧烷。

### 1.3.1 一步法

一步法合成含氟聚硅氧烷拥有多种途径，其中应用最为广泛的合成反应为硅氢加成反应。硅氢加成反应是将不饱和化合物和具有 Si-H 键的含氢硅油在特定催化条件下进行的加成反应。硅氢加成的反应条件相对温和、产率较高，是目前合成含氟聚硅氧烷的主要方法之一。硅氢加成反应式如式（1-1）所示。



除了硅氢加成反应，还有很多一步合成含氟聚硅氧烷的方法：例如，氨基聚硅氧烷与氟烷基羧酸衍生物的酰胺化反应；氟烷基硫醇与烯烷基聚硅氧烷在 AIBN 催化下发生反应；含羟基聚硅氧烷与氟烷基羧酸衍生物的酯化反应等<sup>[34]</sup>。

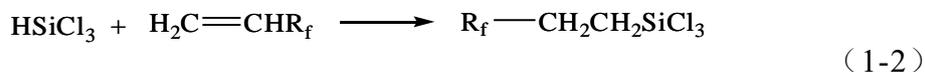
班文彬等人<sup>[35]</sup>将烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚和含氟丙烯酸烷基酯与含氢聚硅氧烷反应，成功地制得含氟聚硅氧烷产品。并经过乳化产物制得乳液，通过红外、核磁对产物进行结构表征，同时研究了乳液的表面自由能以及流变特性。得出含氟有机硅聚合物水分散体的表面张力随质量分数降低至 22.00~26.00mN/m，聚合物粘度随剪切速率的增大而增加，且当投料质量比不同时，乳液中颗粒的大小和形状也有所不同。

### 1.3.2 三步法

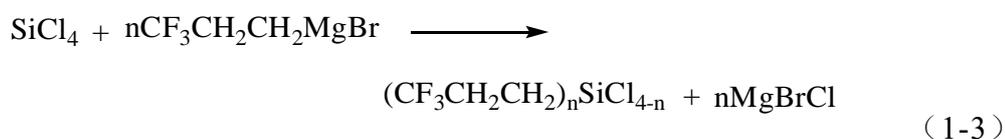
即先合成氟烷基硅烷再通过聚合反应合成含氟聚硅氧烷。该方法是先将氟烷基与有机氯硅烷反应合成氟烷基氯硅烷，氟烷基氯硅烷进行水解成环，最终通过开环聚合得到含氟聚硅氧烷。

第一步为氟烷基氯硅烷的合成，第一步是制备含氟聚硅氧烷的重要环节，根据不同的机理可分为硅氢加成反应和格氏试剂反应<sup>[34]</sup>。利用硅氢加成法：以氯铂酸作为催化剂，含氟烷基乙烯与含氢氯硅烷进行硅氢加成反应，

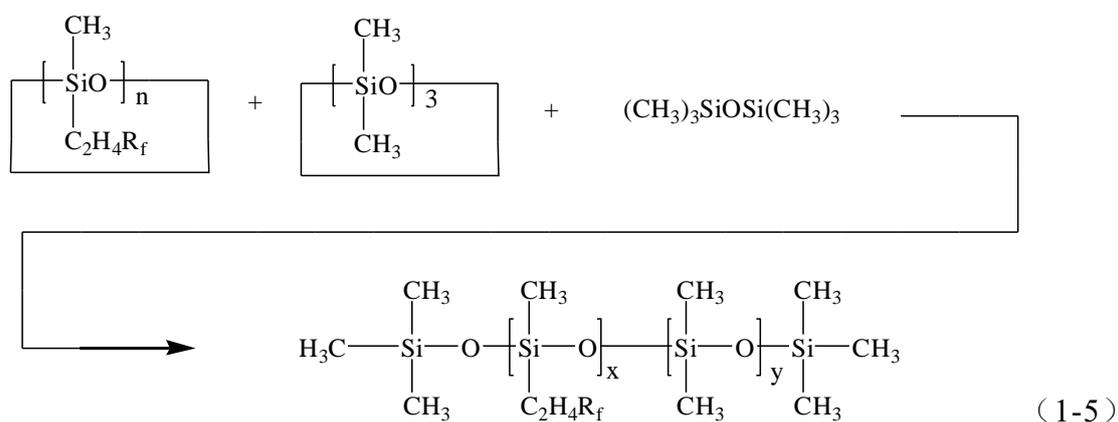
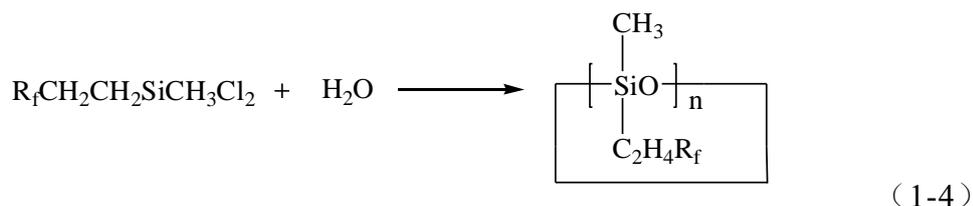
反应式如式 (1-2)。



格氏试剂反应制备氯硅烷的方法：以含氟烷基格氏试剂与氯硅烷或烷氧基硅烷为原料进行反应，氟烷基能够与氯或是烷氧基发生取代，从而合成出含氟烷基硅烷<sup>[36]</sup>，反应式如式 (1-3)。



第二步为氯硅烷的水解成环反应，第三步是环硅烷开环聚合反应，下图分别为水解反应式如 (1-4)，以及缩聚反应式如 (1-5)。



开环聚合反应中环体可以单独发生反应形成由羟基封端的含氟聚硅氧烷，也可与六甲基二硅氧烷，聚甲基氢硅氧烷等一起，开环聚合制得三甲基封端的含氟聚硅氧烷。氟烷基改性含氢硅油与聚二甲基硅氧烷的制备方法不同，该过程只能使用强酸做催化剂，这是由于含氢硅油在碱性环境下会出现脱氢现象。这两种方法广泛的应用在制备有机硅产品中。

传统方法产生大量酸性副产物，无法回收利用，且需进行多次水洗，浪费水资源，污染环境。柏凤登<sup>[36]</sup>发明了连续化生产聚硅氧烷的方法，改进了工艺。采用逆水解法，将水滴加到装有单体混合溶液的反应釜中，因为HCl在有机溶剂中溶解度要比水中的溶解度低得多，从而降低了水解产物中酸的残留，减少水洗次数。

## 1.4 含氟聚硅氧烷的应用

含氟聚硅氧烷拥有耐高低温、耐腐蚀、防水、耐油耐溶剂、低表面自由能以及低介电常数等卓越性能，常被应用于橡胶、涂料、离型剂、压敏胶、润滑剂、消泡剂等领域中<sup>[37-39]</sup>。

### 1.4.1 含氟聚硅氧烷在橡胶中的应用

氟硅橡胶其种类繁多，根据产品的形态可分为液体型与混炼型。其中液体氟硅橡胶分为中温硫化型、常温硫化型和非硫化型。氟硅橡胶按照用途，又可分为氟硅耐油胶、耐腐蚀胶、自润滑胶、气体分离膜和辊筒胶等<sup>[40,41]</sup>。其中批量生产的橡胶产品主要是以 $\gamma$ -三氟丙基甲基硅氧烷为结构单元的均聚物<sup>[42]</sup>。通过加入普通硅烷单体和功能硅烷单体可制备得到反应型氟硅橡胶，从而赋予氟硅橡胶更多的性能。

由于氟硅橡胶综合性能优良，生胶种类繁多，加工方法多样，生产的产品种类繁多，其应用较为广泛。

其在飞机制造中，主要用来制造：润滑油、耐燃料油、液压油和耐溶剂等密封产品，如动态、静态工作的O型圈、垫片、垫圈等；油箱和管路系统连接、压力调节产品，如活门、导管、膜片、薄膜等；液体氟硅橡胶也广泛用作表面涂覆剂、密封胶、润滑剂、粘合剂等，并且在航天器中也有类似的应用<sup>[43]</sup>。

除了航空航天和汽车行业的大量应用外，该产品在炼油和化工，精密机械，电子，通信，电力，建筑，船舶，医疗机械等领域有着广泛的应用。<sup>[44-46]</sup>。

### 1.4.2 含氟聚硅氧烷在涂料中的应用

氟硅涂料主要是氟硅改性丙烯酸树脂材料<sup>[47]</sup>。丙烯酸树脂是一种被广泛使用的涂料基质材料，具有优良的成膜性及耐光性、防水性、机械稳定性

和抗黏附性，原料来源丰富，成本较低。但是丙烯酸树脂在特定场合存在一定的缺陷，如硬度低、抗污染性差、耐溶剂性差、机械性能弱等，限制了它的进一步应用<sup>[48-50]</sup>。经氟硅改性后的丙烯酸树脂具有更好的疏水性和疏油性，化学稳定性，玻璃化温度降低，柔韧性增加，并且具有优异的抗紫外线和抗静电集尘性能<sup>[50]</sup>。因氟硅改性丙烯酸涂料能发挥出引入基团所带来的各自优势，使得其逐渐成为关注及研究热点。

氟硅改性丙烯酸涂料因其优异的性能，使得氟硅改性丙烯酸涂料的室外使用年限长达二十年。被用于飞机防风挡板和窗玻璃，以提高雨天飞行员的能见度。也常被用做金属，陶瓷，皮革表面涂料。在上个世纪五六十年代，国外开始推广使用氟硅改性丙烯酸涂料。目前氟硅改性丙烯酸主要应用于高级车辆装饰，飞机，火箭表面涂层，舰船防腐防污等特种涂料领域，建筑防腐等重要领域<sup>[51-53]</sup>。

我国逐渐重视重型防腐氟硅改性丙烯酸涂料开发与应用。氟硅丙烯酸涂料因其较低的表面张力，优异的耐溶剂性，在高端涂料领域中获得重要应用。将氟硅改性丙烯酸涂料用于海洋舰船上，其性能优于有机硅的自抛光涂料，为开发无毒的船底防污涂料提供了新途径。在，氟硅改性丙烯酸涂料因其低表面能、自洁的特性，该涂料可为沙漠环境中的太阳能设备提供长期的保护。因其具有低磨擦性，氟硅改性丙烯酸常被用作磁记录介质的润滑和保护涂料，以及用作某些光学设备镜头的保护涂料<sup>[54-56]</sup>。氟硅改性丙烯酸涂料比任何树脂涂料都具有更好的伸长率，并且不容易开裂和剥落，是良好的引擎涂料。<sup>[57,58]</sup>

王宇<sup>[59]</sup>将甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基苯乙烯、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与引发剂 BPO、甲苯混合后，按一定条件发生聚合反应，滴加溶解有含甲氧基氟硅树脂、十三氟辛基三甲氧基硅烷，甲苯的混合溶液，得到氟硅丙烯酸涂料。该氟硅丙烯酸涂料用作 PCB 电路板三防涂料。该涂料固化方式简单，并且耐碱性、耐盐雾性、抗冲击性等方面效果优异。

Tsibouklis J<sup>[60]</sup>将含氟醇与丙烯酰氯反应制备全氟烷基烯丙基醚，在 Karstedt 催化剂的催化下，与含氢硅油发生硅氢加成反应。经测试研究后发现，这种聚合物具有较低的表面自由能，可在基材上形成较为光滑的膜，可以用作阻止细菌粘附到表面上的涂料。

张人韬等人<sup>[61]</sup>制备了一种水性室温固化型氟硅金属质感涂料，它由水性氟碳乳液、自交联硅氧烷改性丙烯酸乳液和丙烯酸乳液作为成膜粘结料，

并添加太有金属质感的填料。本发明所制备的氟硅丙烯酸涂料具有杰出的耐候性与抗污性，良好的涂层透气性，不易剥落，优异的化学稳定性与耐老化性，VOC 值接近零。将纳米透明氧化铁系颜料与云母基颜料组合添加到氟硅丙烯酸中可使得涂料呈现出逼真的金属质感，同时拥有十分绚丽的色彩。该涂料主要适用于建筑内外墙的涂装，也应用于石膏板、混凝土、塑料外壳。

随着生产技术的提升以及大众对环境与身体健康更加重视，目前氟硅改性丙烯酸涂料逐渐向环保方向发展。为降低涂料中溶剂的挥发，不同国家的研究者寻求更好的涂料性能的同时，也积极的朝水性化、粉末涂料、高固体份涂料等方向发展。

### 1.4.3 含氟聚硅氧烷在离型剂中的应用

离型剂又称脱模剂、防黏剂，是一种能降低或消除表面粘连，使难以分离或无法分离的两个表面分隔开的物质。离型剂用于基材和胶粘剂胶层之间，它主要的功能是减小产品与模具之间的附着力，并减少开模过程中对产品造成机械损伤。离型剂广泛应用在注塑、挤出、压延、模压、层压等加工工艺中，以防止压敏胶胶层被污染或粘附到其他物质上而失效<sup>[62]</sup>。常用的离型剂分为有机硅系列、蜡系列、有机氟系列、无机粉末系列、表面活性剂系列和聚醚系列，其中硅油具有表面张力小，耐高温，溶解度参数低等特点，是一种理想的离型剂，广泛应用于各种材料的成型加工过程中。相对于其他种类的离型剂，硅油能够快速渗透和铺展，尤其适用于结构复杂的精细模具；硅油类离型剂的用量少；硅油的离型力小，不会污染模具和制品；无毒无味，适用于医疗卫生和食品包装领域。

适合用作硅油离型剂的硅油种类主要有二甲基硅油、甲基苯基硅油、羟基硅油、烷氧基硅油、长链烷基改性硅油、氨烷基硅油、酚羟基硅油等。硅油可是直接使用，也可加入溶剂配制成溶液、加入乳化剂配制成乳液、加入无机微粉制备成硅膏或者加入低沸点的溶剂配制成喷雾。常用的硅油可以满足绝大多数条件下的离型要求，但是对于聚氨酯、橡胶等高粘附力材料的离型以及高精密件的成型加工领域，常用的硅油离型剂和硅橡胶有界面相容性，导致无法剥离或者剥离力大，从而无法完全满足需求。其离型剂脱模界面如下图 1-3 所示。

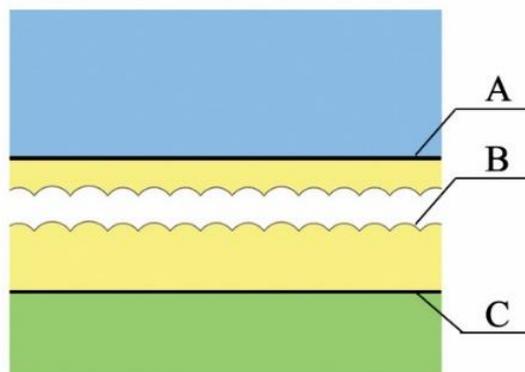


图 1-3 氟硅离型剂在脱模中的应用

图 1-3 中 A 面为待脱产品与离型剂的接触面，B 面为离型剂面，C 面为模具与离型剂的接触面。离型时，当在 A、C 面剥离时称作界面玻璃，当剥离发生在 B 面时称作凝聚层破坏。氟碳链因其具有低表面能的特性，将含氟链段引入到传统硅油中，能够进一步提高硅油的脱模性能，有研究表明，氟碳链只需要引入 1/10000~1/100，就能达到很好的脱模效果<sup>[63]</sup>。

氟硅离型剂能使有机硅压敏胶实现稳定且优异的离型，因此可制造转移膜、标签、双面胶带和其他离型产品。氟硅离型剂的优异离型效果<sup>[62]</sup>。氟硅离型剂在胶带中的应用如图 1-4 所示。

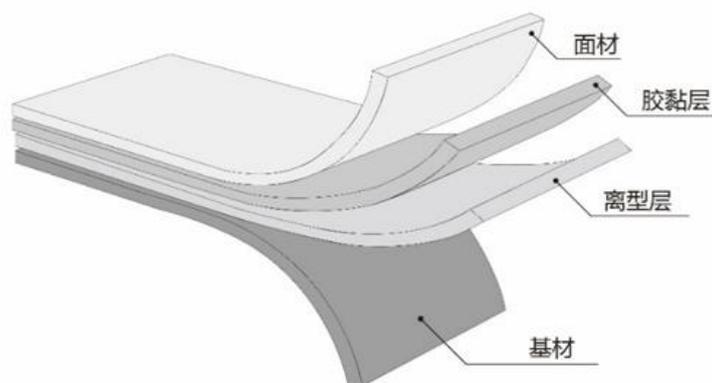


图 1-4 氟硅离型剂在胶带中的应用

胶带中的氟硅离型剂通常包含聚合物主胶、交联剂、催化剂、锚固剂以及其他填料，主胶是离型剂中最主要的成分，影响离型力，涂层的稳定性以及反应活性，同时也影响固化速度、附着力和表面自由能；交联剂影响附着力，溶液寿命和固化时间；催化剂影响固化速度，溶液寿命和稳定性；锚固剂影响离型剂的附着力和可涂性<sup>[64]</sup>。氟硅离型剂具有许多突出的优点，离型效果好，透明度较高、剥离力在很大的范围内可调整、耐高低温、耐溶剂、

应用范围广、可以重复使用等优点。因此，可固化氟硅离型剂成为最受关注的离型剂材料之一，并已广泛用于压敏胶带，防水材料，汽车模塑材料制造和电子通讯行业。随着科学的发展，氟硅离型剂将会在更多行业中发挥重要作用<sup>[65-67]</sup>。

日本东丽道康宁公司发明了一款含有不饱和双键的含氟聚硅氧烷、含氢聚硅氧烷和含铂催化剂的离型涂料组合物。该涂料是一种可固化的离型涂料，其在固化后对胶粘剂具有良好的玻璃效果<sup>[68]</sup>。其主胶的结构式如下图 1-5 所示。

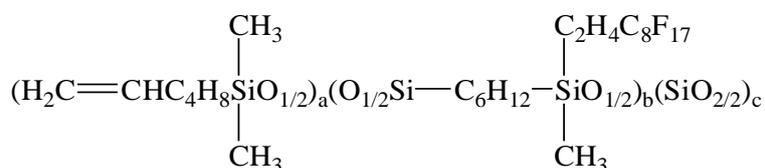


图 1-5 一种氟硅离型剂主胶的结构式

上述图 1-5 所示主胶结构式中的 a、b、c 皆为正整数。该组合物中含氢聚硅氧烷起到了交联剂的作用，每个分子中至少包含三个 Si-H 键，其具体结构如下图 1-6 所示。

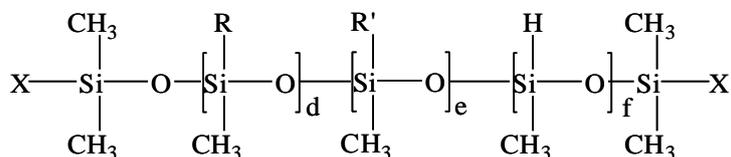


图 1-6 一种氟硅离型剂交联剂的结构式

上述图 1-6 所示的交联剂结构中的 d、e、f 皆为正整数。其中 X 为氢或甲基，R 为甲基、苯基，R' 为全氟丁基乙基、全氟己基乙基的一种。

将该离型剂混合物涂布到基材如纸/树脂以及布的表面上，然后再 120~150℃ 的烘箱中加热 20~30min 从而获得完全固化的离型层。固化后的涂层具有非常稳定的离型性能，离型力可达到 4g/25mm。

市面上常见的氟硅离型剂与基材表面的附着力和耐热性较差，离型力和残余粘附力有待改善，同时又对胶黏剂产生残留。同时传统的氟硅离型剂组分较为复杂，以道康宁 7785 氟硅离型剂为例，有四部分组成：母胶、交联剂、铂金催化剂、锚固剂。使用时需要按照一定比例混合，稀释，操作相对繁琐，且锚固剂与其他组分相容性较差。王宇<sup>[69]</sup>公开了一种氟硅离型剂与现有氟硅离型剂相比，该发明的氟硅离型剂使用简便、无须锚固剂。其化学结构式如下图 1-7 所示。

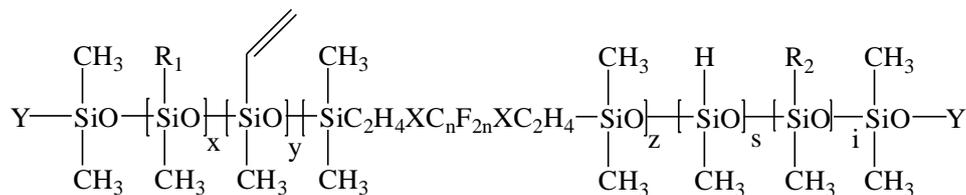


图 1-7 一种氟硅离型剂化学结构式

该离型剂中带有可以自交联的双键基团和硅氢基团，其中  $x=1\sim 5000$ ， $y=1\sim 5000$ ， $z=1\sim 5000$ ， $s=1\sim 5000$ ， $i=1\sim 5000$ ；R1 为苯基或芳香基团；R2 为  $C_nF_{2n+1}$  或者  $C_nH_{2n+1}$ ， $n=1\sim 18$ ；X 为  $C_mH_{2m}$ ， $m=0\sim 10$ ；Y 为固化基团或者附着力促进基团。

徐涛<sup>[70]</sup>发明了一种含氟聚硅氧烷离型剂。其中，含氟聚硅氧烷离型剂由具有酰亚胺杂环的乙烯基含氟聚硅氧烷作为主胶，与含氢硅油、催化剂以及抑制剂混合而成。该含氟聚硅氧烷离型剂的 VOC 为零，且通过引入含氟长链取代基使得固化后的离型膜拥有较低的表面自由能，降低离型力。同时，将酰亚胺杂环取代基引入乙烯基含氟聚硅氧烷中有效的提高离型剂与基材的附着力。

#### 1.4.4 含氟聚硅氧烷在润滑油中的应用

聚甲基硅氧烷拥有良好的密封性、耐高低温性能等特性，但聚甲基硅氧烷的润滑性能差，只能应用在较小负荷摩擦机件中。通过向聚甲基硅氧烷侧链中引入卤素元素，可以有效地提高聚硅氧烷的的润滑性能，其中含氟聚硅氧烷中润滑性能最好的是  $\gamma$ -三氟丙基甲基聚硅氧烷<sup>[71]</sup>。其分子结构式如图 1-8 所示。

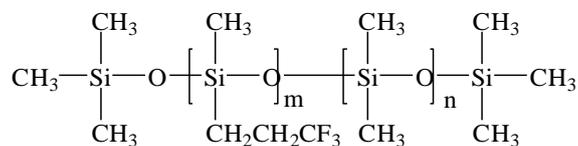


图 1-8 三氟丙基甲基聚硅氧烷的分子结构式

三氟丙基甲基聚硅氧烷具有较小的金属腐蚀性，较好的热稳定性，其使用范围可达  $-54\sim 250^\circ\text{C}$ ，可用于航空航天器、加速度计、回转计等器械上。该含氟聚硅氧烷同时具有良好的耐溶剂型。氟硅油具有良好的密封性能，其摩擦性能比石油系机油好，因此可用于压缩机油使用<sup>[72]</sup>。

通过在  $\gamma$ -三氟丙基甲基聚硅氧烷的侧链中引入卤素元素 Cl，含氟聚硅

氧烷的润滑性能得到明显改善，及其极压性能也优于脂类润滑油。含 C1 的含氟聚硅氧烷也具有良好的高温氧化安定性，对金属腐蚀性大大降低，因此可应用在发动机中。

但氟硅油也具有一定缺点，由于含氟硅油被认为所世界上表面积最低的聚合物之一，很难添加其他的常规添加剂，从而很难进一步通过物理改性方法来提高含氟硅油的氧化稳定性和润滑性能。同时，由于其高昂成本，难以得到广泛的应用。

#### 1.4.5 含氟聚硅氧烷在压敏胶中的应用

含氟聚硅氧烷压敏胶通常用作保护膜以保护商品的表面保护和包装材料。保护膜的应用不但能够提高产品的表面质量，助于材料再加工，还可以减少材料的损耗，节约生产成本<sup>[73-75]</sup>。

保护膜由基材和压敏胶层复合而成，即在将胶粘剂乳液或溶液涂布在制备好的基材膜上，然后加热除去溶剂或者分散剂<sup>[76-78]</sup>。随着社会对环保的重视，各国的研究者在大力的研发水性含氟聚硅氧烷胶粘剂。

莫门蒂夫公司等人采聚硅氧烷树脂与氟烷基硅烷反应合成含氟烷基甲基硅烷化的聚硅氧烷树脂，其中添加增粘剂并于硅橡胶组合制得压敏胶，使得压敏胶表现出杰出的耐溶剂性<sup>[79]</sup>。为提高氟硅压敏胶与基材的附着力，可向分子链中添加具有较高极性的基团。Riehle N 等人探讨了的氟硅高分子链中引入了具有极大极性的脲基的性能<sup>[80]</sup>。

### 1.5 本文的研究意义和研究内容

本课题是将含氟基团引入聚硅氧烷，获得相对高效且具有一定广泛离型效果的离型剂。离型剂是将两个界面的年副作用消除的材料，可减小橡胶、塑料、聚氨酯等产品与模具之间的附着力，并减少开模过程中对产品造成机械损伤。在聚合物的生产加工以及使用的过程中都离不开离型剂的使用。

由于有机硅材料具有较好的耐高温性，较低的玻璃化转变温度以及较低的表面自由能。同时含氟化合物则具有较低表面能和高的热稳定性及化学稳定性。将氟引入硅油制备离型剂与其他离型剂相比具有以下优点：氟硅离型剂具有良好的耐氧化性、拥有较长的储存周期；使用浓度低，用量较少；对高粘度原料具有良好的离型性。本论文思路构想如下：

首先使用高含氢硅油与八甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷等原料制备

低含氢硅油，讨论了通过改变催化剂种类和用量、反应时间、反应温度、反应基团摩尔比，对低含氢硅油结构与性能的影响，得到最佳的工艺条件。

第二步，将制备好的低含氢硅油与含氟烯烃进行硅氢加成反应。通过对含氢硅油的含氢量以及分子量、全氟烯烃种类、催化剂种类、催化剂用量、反应时间、反应温度等影响因素对合成氟烯烃改性含氢硅油的条件进行探索。综合实验得出最佳氟烯烃改性硅油的制备工艺。

最后将制得的含氟聚硅氧烷进行涂布并进行性能测试。通过改变所使用溶剂种类、浓度以及涂布厚度制得离型涂层。在通过对其进行表面张力测试、剥离强度测试等方法对产品进行评价。从而获得性能较好的离型涂层配方。

## 第2章 实验部分

### 2.1 主要实验原料和仪器

实验所需的主要试剂如表 2-1 所示。

表 2-1 主要实验原料和试剂

名称	规格	生产厂家
高含氢硅油	含氢量 1.6%	佛山市华谷有机硅有限公司
八甲基环四硅氧烷	化学纯	阿拉丁
1, 3, 5, 7-四甲基 环四硅氧烷	化学纯	深圳市欧斯邦新材料有限公司
六甲基二硅氧烷	99%	阿拉丁
浓硫酸	98% 分析纯	阿拉丁
292-1 酸性催化剂	-	江苏色可赛思树脂有限公司
三氟甲磺酸	分析纯	阿拉丁
全氟丁基乙烯	分析纯	武汉赛沃尔化工有限公司
全氟己基乙烯	分析纯	武汉赛沃尔化工有限公司
全氟癸基乙烯	分析纯	武汉赛沃尔化工有限公司
Karstedt 催化剂	Pt, ~2% 二甲苯溶液	阿拉丁
氯铂酸水合物	分析纯	阿拉丁
异丙醇	分析纯	阿拉丁
无水乙醇	分析纯	阿拉丁
甲苯	化学纯	阿拉丁
二甲苯	化学纯	阿拉丁
正庚烷	化学纯	阿拉丁
环己烷	化学纯	阿拉丁
APET 薄膜	工业级	上海山富数码喷绘复合材料有限 公司

主要实验仪器如下表 2-2 所示。

表 2-2 主要测试仪器

名称	生产厂家
ALC-210/4 分析天平	美国 ACCULAB 公司
101-2 电热鼓风干燥箱	上海路达实验仪器有限公司

表 2-2 (续表)

名称	生产厂家
TG209 F3 型热分析仪	德国耐驰公司
1260 型凝胶色谱仪	美国安捷伦公司
Nicolet iS5 红外光谱仪	美国 Nicolet 公司
DF101S 集热式恒温磁力水浴锅	巩义予华
OS20 型 LCD 数显式搅拌桨	美国 Scilogex 公司
安东帕 MCR302	奥地利安东帕公司
OCA20 接触角测量仪	德国 dataphysics 公司
WAY-2D 阿贝折射仪	上海光学仪器五厂有限公司
AR-1000 剥离力测试仪	美国 ChemInstruments 公司
平板硫化机	无锡市中凯橡塑机械有限公司

## 2.2 表征与测试

### 2.2.1 含氢聚硅氧烷的含氢量测定

含氢聚硅氧烷含氢量为 100g 含氢聚硅氧烷中所含氢原子的质量所占含氢聚硅氧烷总质量的比。测定含氢聚硅氧烷含氢量的方法分别为化学滴定法、气体法以及红外定量分析法。化学滴定法相对繁琐，但测量精度较高，所以本文采用化学滴定法。测定具体方法为将 0.1g 含氢聚硅氧烷加入锥形瓶中，并向锥形瓶中加入 20ml  $\text{CCl}_4$ 。再向锥形瓶中加入 0.2mol/L 的 10ml 溴-乙酸溶液，摇匀后将锥形瓶放于背光处静置反应 1h，然后加入质量分数为 10% 的 KI 溶液 25ml，指示剂选用 1% 淀粉溶液，用 0.05mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液进行滴定。当溶液从蓝色变为无色且在半分钟内不恢复时即为滴定终点，记录溶液所消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的体积。同时做空白实验进行比较。计算含氢聚硅氧烷含氢量的公式如下 2-1:

$$W_H = \frac{M(v_1 - v_0) \times 1.008}{2m \times 1000} 100\% \quad (2-1)$$

式中  $W_H$ ——含氢量 (%)；

$M$ ——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度 (mol/L)；

$V_1$ ——样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 (ml)；

$V_0$ ——空白实验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积 (ml)；

$m$ ——滴定的样品质量 (g) [3]。

### 2.2.2 动力粘度测定

本文采用安东帕 MCR302 旋转流变仪测试硅油的动力粘度，固定设定剪切速率 1 rad/s，固定循环水温度为 25℃，测试粘度 300s，每 15s 计点一次，共计 20 次。最终取其平均值。

### 2.2.3 傅里叶转换红外光谱分析

制备样品时采用溴化钾压片法，取少量制备好的聚硅氧烷，均匀的涂抹在溴化钾压片上，使用 Nicolet iS5 红外光谱仪在室温下扫描 32 次，扫描范围 400~4000 $\text{cm}^{-1}$ ，光谱分辨率 4 $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.2.4 折光率测定

本论文采用 WAY-2D 型阿贝折光仪测定低含氢聚硅氧烷以及含氟聚硅氧烷的折光率。

将折射仪放置于平整的桌面上，连接电动恒温水浴，调节温度在 25℃。恒温后，先矫正仪器，向棱镜中滴加 1~2 滴去离子水，关上棱镜，调整反光镜，从测量镜中观察使视野场最亮，再调节测量镜得到最清晰的视野。转动消色散镜调节器，消除色散，在转动镜下螺丝使视野中的明暗界线与“十”紫交叉重合，矫正完毕。擦干去离子水，将待测液体滴加到折射棱镜表面，盖上棱镜，转动首轮，将分界线位于“十”字交叉线中心，将目镜下方显示的数据读取并记录。

### 2.2.5 热重分析

本实验使用德国耐驰 TG209 F3 型热分析仪对含氟聚硅氧烷进行热失重测试。准确称取样品 3-5mg，在氮气的气氛下，以 10K/min 升温速率从室温升温到 800℃，气体流速为 50mL/min。

### 2.2.6 凝胶渗透色谱测试

本文使用美国安捷伦公司 1260 型凝胶渗透色谱对制备的硅油产物进行分子量分布测试。流动相采用四氢呋喃（THF），测试温度为 35℃，流速为 1ml/min，采用单分散聚苯乙烯作为内标物测量其分子量分布。

## 2.2.7 表面张力测试

将待测物均匀涂布在 PET 膜上，使用 OCA20 接触角测量仪在室温下测量其表面静态接触角大小，多次测定膜表面与去离子水和二碘甲烷的接触角，并进行记录。

根据 Fowkes<sup>[81]</sup>等人的观点，固体或是液体的表面张力可表示为分子色散相互作用和极性相互作用之和：

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2-2)$$

式中  $\gamma^d$ 、 $\gamma^p$ ——分别表示表面张力的色散作用和极性作用。

Owens 与 Wendt 建立在 Fowkes 固体表面能加和理论上提出了 OWRK 法<sup>[82,83]</sup>。相应的方程为：

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_c) = 2(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (2-3)$$

其中去离子水的  $\gamma_{LV}$ 、 $\gamma_{LV}^d$ 和 $\gamma_{LV}^p$ 分别为 0.0728J/m<sup>2</sup>、0.0218J/m<sup>2</sup>；二碘甲烷的  $\gamma_{LV}$ 、 $\gamma_{LV}^d$ 和 $\gamma_{LV}^p$ 分别为 0.0508J/m<sup>2</sup>、0.0495J/m<sup>2</sup>和 0.0013J/m<sup>2</sup>。通过测定膜表面去离子水和二碘甲烷的接触角，带入公式 2-2 和 2-3，可求得产品的表面张力。

## 2.2.8 180° 离型力的测试

按照 GB2792-1998，将标准胶带制成 25mm×200mm 的标准试样，然后将其贴在已经贴附好离型膜的 1.5mm×40mm×120mm 的不锈钢板上，用标准压辊来回压延 3 次后，放置 20min，然后在 AR-1000 剥离力测试仪上进行 180° 剥离强度的测试，实验所用的剥离速度为 300mm/min。

## 2.2.9 离型剂脱模性能测试

使用 140×120×2mm 模具，离型剂用毛刷均匀的涂刷在碳钢模具上，低发泡和高发泡的一段发泡用小模具涂刷离型剂 10ml，高发泡的第二段发泡使用大模具涂刷离型剂 20ml，离型剂分 2 次涂刷，第一次离型剂涂刷过后烘干溶剂，再进行涂刷一次，将剩余的溶剂在进行烘干，使离型剂在模具上形成一层均匀的无溶剂的离型层。LDPE 发泡用的胶料经过 105℃~115℃充分混合塑化后加入到模具中，在设定的条件下发泡成型，开模，模制品能够完整的从模具中取出计算脱模 1 次. 重复上述操作，直至制品在模具上粘连为止，记录离型剂连续脱模的次数。

## 第3章 低含氢硅油的合成及其表征

通过对多家市面购买的低含氢硅油进行实验以及测试，发现市面上的低含氢硅油具有一定杂质，如水、无机盐等，对于接下来接入活性较低的含氟基团影响较大。同时传统的低含氢硅油的制备具有繁琐、危险性较大、腐蚀反应釜、副产物去除较为复杂等缺点。

本文使用高含氢硅油与八甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷等原料制备低含氢硅油，并通过对硅油的外观、折光率、分子量、粘度、产率、含氢量的测试，系统地讨论了通过改变催化剂种类和用量、反应时间、反应温度、反应基团摩尔比对含氟聚硅氧烷结构与性能的影响，得到最佳的工艺条件。

### 3.1 低含氢硅油的合成

低含氢硅油的制备流程图如图 3-1 所示。

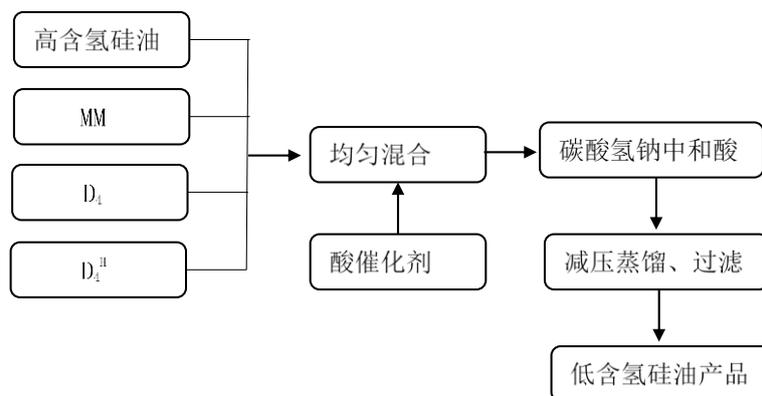
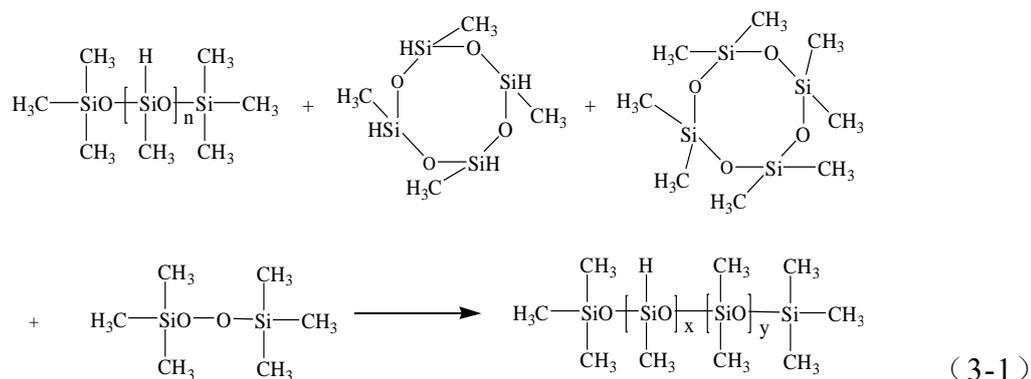


图 3-1 低含氢硅油的制备流程图

第一步，称取已除水的含氢量为 1.6% 的高含氢硅油加入到三口瓶中，再依次加入八甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷和四甲基环四硅氧烷搅拌两小时。

第二步，向三口瓶混合物中添加酸性催化剂，加温搅拌使其反应一段时间。

第三步，待反应接近完全，向三口瓶加入碳酸氢钠颗粒将产物中酸催化剂中和，升温加压蒸馏、脱除低沸物。反应式如式 (3-1)。



## 3.2 传统酸催化剂对低含氢硅油性能的影响

### 3.2.1 用浓硫酸作为催化剂

工业制备低含氢硅油均是使用浓度 98%的浓硫酸作为催化剂，加入 D<sub>4</sub>、高含氢硅油、D<sub>4</sub><sup>H</sup> 以及封端剂等原料，在一定温度下反应一定时间，并通过碳酸氢钠中和过滤、脱除低分子等一系列工序得到低含氢硅油<sup>[84]</sup>。

用浓硫酸作为催化剂，优点在于工艺相对成熟，无需过高的反应温度便可发生反应，但是用浓硫酸会产生硫酸酯等杂质，且浓硫酸会对设备造成腐蚀，无法彻底的去除产物中的硫酸，同时在中和产物时会产生小分子杂质，半成品产物处理耗时较长。尽管具有较多缺点，但由于这种该种制备方法较为成熟，具有成本较低，产品质量相对稳定等特点，使得国内厂商仍选择这种方法。

使用单因素变量法，以浓硫酸作为催化剂进行制备低含氢硅油的实验。所涉及实验参数如表 3-1 所示、单因素变量对产物性能的影响如表 3-2 所示。

表 3-1 单因素变量试验设计表

序号	催化剂用量 (%)	反应时间 (h)	反应温度 (°C)
1	1	4	45
2	2	4	45
3	3	4	45
4	5	4	45
5	2	2	45
6	2	4	45
7	2	6	45
8	2	10	45
9	2	4	30
10	2	4	45

表 3-1 (续表)

序号	催化剂用量 (%)	反应时间 (h)	反应温度 (°C)
11	2	4	60
12	2	4	75

表 3-2 单因素变量对产物性能的影响

序号	实际分子量 (g/mol)	产率 (%)	动力粘度 (mPa·s)	含氢量 (%)	外观
1	9023	75.6	82.360	0.48	无色透明
2	11267	88.2	104.47	0.48	无色透明
3	17321	92.5	152.65	0.47	无色透明
4	27253	88.1	237.36	0.47	发白浑浊
5	6210	43.3	32.426	0.49	无色透明
6	11267	88.2	104.47	0.48	无色透明
7	12347	90.1	130.32	0.48	无色透明
8	15320	91.2	158.32	0.47	无色透明
9	8230	88.2	40.269	0.48	无色透明
10	11267	88.2	104.47	0.48	无色透明
11	14520	76.9	146.41	0.48	发白浑浊
12	30430	71.5	274.23	0.46	发白浑浊

从上表 3-2 可以看出, 固定投料比、反应温度等参数, 低含氢硅油随着催化剂用量由 1% 增加至 5% 其产率由 75.6% 增至 88.1%。随着浓硫酸催化剂用量增加, 反应物粘度增大至 237.36mPa·s, 且产物中出现大量凝胶状物质。这是因为催化剂添加过多且催化剂不溶于硅油, 同时搅拌不均匀部分催化剂堆积, 导致局部高浓度  $H^+$  条件下产物形成不规则网状硅凝胶, 而不是直线型硅油, 从而导致催化剂用量变化对产物的影响不够准确。因此为防止催化剂局部堆积, 产物产率较高、粘度适中且不产生凝胶, 浓硫酸的最佳用量在 2%。

同时, 在固定投料比例、反应温度、催化剂用量一定的条件下, 随着反应时间由 2h 增至 6h 产率逐由 43.3% 增至 90.1%, 当时间达到 6h 后, 产率变化不再显著、且含氢量逐渐下降至 0.47%, 这主要由于低含氢硅油的合成伴随着硅氢交联的副反应产生, 随着反应时间的增加使得体系粘度增大的同时含氢量也随之降低。综合考虑生产效果和生产成本, 可以确定反应时间在 6h 左右。

反应温度也是影响反应的重要因素，随着反应温度由 30℃ 升至 75℃，产物粘度增至 274.23 mPa·s，当温度升高到 60℃ 后产物发生明显的凝胶现象，外观变为白色浑浊。这主要是由于脱氢交联反应为吸热反应，随着温度的提高，浓硫酸引发的脱氢现象更为明显。因此综合考虑浓硫酸作为催化剂其最佳反应温度应在 40℃ 左右。

### 3.2.2 三氟甲磺酸作为催化剂

三氟甲磺酸催化与浓硫酸催化工艺近乎相同，都需要使用碳酸氢钠中和产物，过滤，抽取小分子等步骤得到目标产物。但由于其催化能力较强、所需要的用量较少。

使用单因素变量实验法，对使用三氟甲磺酸作为催化剂进行制备低含氢硅油的实验，所涉及具体试验参数如表 3-3 所示，单因素变量对产物性能的影响如表 3-4。

表 3-3 单因素变量试验设计表

序号	催化剂用量 (%)	反应时间 (h)	反应温度 (°C)
1	0.25	4	60
2	0.5	4	60
3	1	4	60
4	2	4	60
5	0.5	2	60
6	0.5	4	60
7	0.5	6	60
8	0.5	10	60
9	0.5	4	20
10	0.5	4	40
11	0.5	4	60
12	0.5	4	80

表 3-4 单因素变量对产物性能的影响

序号	实际分子量 (g/mol)	产率 (%)	动力粘度 (mPa·s)	含氢量 (%)	外观
1	4328	40.3	62.362	0.49	无色透明
2	6201	74.2	104.47	0.48	无色透明
3	10742	88.5	122.65	0.48	无色透明
4	27253	73.1	237.36	0.46	轻微凝胶
5	5320	41.6	32.420	0.49	无色透明

表 3-4 (续表)

序号	实际分子量 (g/mol)	产率 (%)	动力粘度 (mPa·s)	含氢量 (%)	外观
6	6201	74.2	104.47	0.48	无色透明
7	11347	89.2	110.32	0.48	无色透明
8	13820	92.0	158.32	0.47	无色透明
9	4230	37.2	40.526	0.49	无色透明
10	7230	76.9	91.410	0.48	无色透明
11	6201	74.2	104.47	0.48	无色透明
12	9203	85.2	98.230	0.47	无色透明

根据上表 3-4 可以发现, 固定其他参数, 低含氢硅油的产率随着三氟甲磺酸用量由 0.25% 增至 1%, 产物产率由 40.3% 增至 88.5%。但随着催化剂用量的增加, 反应物中出现大量凝胶状物质。这与浓硫酸做催化剂相似, 因为催化剂添加过多且催化剂不溶于硅油, 同时搅拌不均匀使得部分催化剂堆积, 导致局部高浓度  $H^+$  条件下产物形成不规则网状硅凝胶。因此为防止催化剂局部堆积, 使催化剂充分催化反应, 三氟甲磺酸用量为 0.5%。

同时, 在投料比例、反应温度、催化剂用量一定的条件下, 随着反应时间由 2h 增至 6h 产率逐渐由 41.6% 增至 89.2%, 当时间达到 6h 后, 产率变化不再显著, 且含氢量逐渐下降至 0.47%, 这主要由于低含氢硅油的合成伴随着硅氢交联的副反应产生, 随着反应时间的增加使得体系粘度增大的同时含氢量也随之降低。综合考虑生产效果和生产成本, 可以确定反应时间在 6h 左右。随着反应时间的增加, 产率逐渐增加, 当时间达到 6h 后, 产率变化不再显著, 且含氢量逐渐下降。综合考虑生产效果和生产成本, 可以确定反应时间在 6h 左右。

反应温度也是影响反应的重要因素, 随着反应温度的提高, 产物的变化较为明显, 当温度升高到 70℃ 后产物趋近稳定, 同时产率也达到较高水平。因此综合考虑反应温度应在 60℃ 左右。

### 3.3 新型强酸性树脂做催化剂

在强酸性树脂的催化下, 加入原料, 在一定温度和条件下, 进行开环聚合是相对叫新型的合成硅油的方法。由于强酸性树脂催化反应温和, 后处理容易, 因此工艺条件更易控制, 所制备得到的低含氢硅油的批次稳定性较传统酸催化剂高。因此下文对以新型强酸性树脂作催化剂的反应体系进行了系

统研究，并确定了最佳反应工艺。

### 3.3.1 反应温度对低含氢硅油的影响

反应温度是影响低含氢硅油合成的一个重要因素，由于沸点最低的原料固定封端剂 MM 的沸点为 99.5℃，因此应选取 99.5℃ 以下的温度进行实验。固定其他条件如催化剂种类为强酸性树脂、催化剂用量为总原料质量的 2%、理论分子量 2000g/mol、含氢量 0.50%、反应时间 8h 等不变的条件进行实验，所得数据如表 3-5、图 3-2、图 3-3 所示。

表 3-5 反应温度对低含氢硅油的影响

序号	反应温度 (°C)	实际分子量 (g/mol)	PDI	折光率 ( $n_D^{25}$ )
1	35	8320	1.203	1.332
2	50	11420	1.363	1.421
3	65	10280	1.525	1.432
4	80	10618	1.950	1.433
5	95	12140	1.693	1.523

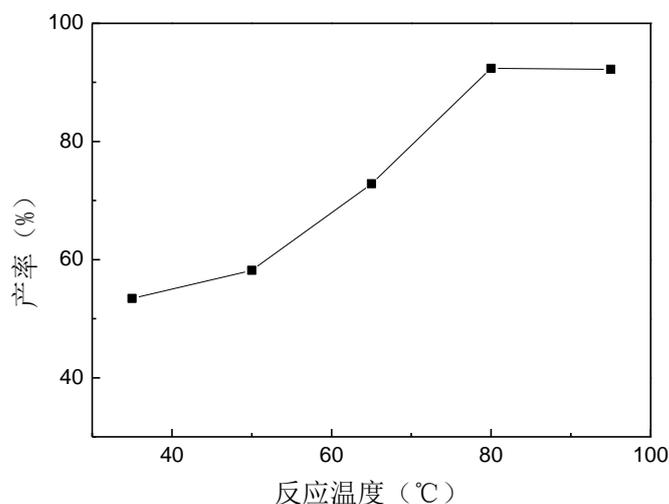


图 3-2 反应温度对低含氢硅油产率的影响

从表 3-5 可以看出，固定其他条件，低含氢硅油的实际分子量是随着反应温度的增加而增大。根据图 3-2，随着反应温度的提高，其产率逐渐增加，当温度在 80℃ 时，可以得到最高产率为 92.3%。温度继续增加，其产率无明显变化，这主要是由于随着温度的增加，反应速率得到提高，反应所需时间大大降低，反应 8h 后 80℃ 与 95℃ 两组反应均反应完全。

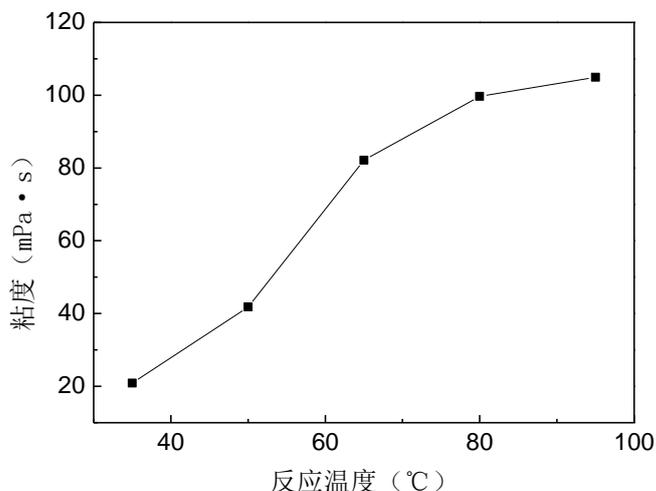


图 3-3 反应温度对低含氢硅油粘度的影响

根据图 3-3，粘度随着反应温度的增加，其粘度也逐渐增加。当温度在 80℃ 时，其粘度为 99.657 mPa·s，该温度下产品与 95℃ 下产品性质相近。这表明在其他相同条件下，80℃ 温度下时反应相对迅速。同时在该温度下分子量相对稳定，继续升温对产率无明显影响，但粘度的增加会降低硅油产品再加工的难度，同时降低了硅油的含氢量。综合考虑生产成本以及产物质量，可以确定最佳反应温度在 80℃。

### 3.3.2 反应时间对低含氢硅油的影响

反应时间也是影响低含氢硅油合成的一个重要因素，因此固定其他条件如催化剂用量为总原料质量 2%、理论分子量 2000g/mol、含氢量 0.50%、反应温度 80℃ 不变的条件进行实验，反应温度设定在 80℃ 所得数据如表 3-6 所示，反应时间对低含氢硅油分子量的影响如图 3-4 所示。

表 3-6 反应时间对低含氢硅油的影响

序号	反应时间 (h)	PDI	含氢量 (%)	粘度 (mPa·s)
1	2	1.803	0.49	9.218
2	4	1.763	0.48	32.826
3	6	1.925	0.48	82.165
4	8	1.950	0.47	99.657
5	10	1.893	0.47	104.91
6	12	1.850	0.46	120.65
7	14	1.742	0.45	132.51

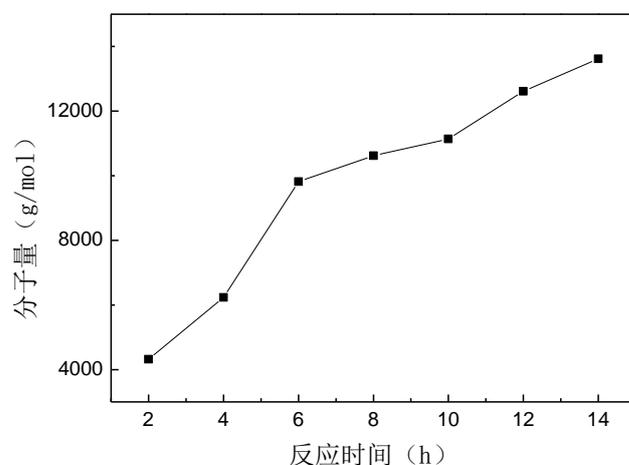


图 3-4 反应时间对低含氢硅油分子量的影响

从上图 3-4 中我们可以看出，在酸性催化剂的催化作用下，随着反应时间的增加分子量在逐渐增大，在反应达到 6h 时，分子量的增速出现放缓的趋势。同时上表 3-6 中可以观察到，随着反应时间的增加，含氢硅油的含氢量也逐渐降低。根据上表的数据，可以发现反应时间在 6h 至 10h 之间，分子量相对稳定，同时含氢量也相对较高，粘度适中。综合考虑生产成本和产品质量，选用反应时间为 7h 较为合适。

### 3.3.3 催化剂用量对低含氢硅油的影响

固定其他条件如仅使用强酸性树脂、反应温度设定在 80℃、理论分子量为 2000g/mol、含氢量为 0.5%、反应时间为 8h，通过改变催化剂用量制备低含氢硅油，根据测试数据讨论催化剂用量对低含氢硅油的影响。所得数据如表 3-7 所示。

表 3-7 催化剂用量对低含氢硅油的影响

序号	催化剂用量(%)	实际分子量(g/mol)	PDI	含氢量(%)	动力粘度(mPa·s)	产率 (%)	外观
1	1	13307	1.327	0.49	29.045	81.2	无色透明
2	2	10618	1.950	0.48	99.657	92.3	无色透明
3	3	10432	1.824	0.48	82.165	92.2	无色透明
4	5	12147	1.950	0.47	122.32	87.6	无色透明
5	8	12484	1.901	0.47	131.79	92.6	无色透明

根据上表 3-7 所示，随着催化剂用量增加至 8%，产率随之增加至 92.6%，同时粘度增大，但变化都不够明显，同时外观均保持无色透明。当催化剂用量占总质量 2%之后，低含氢硅油性质变化较小。在综合成本以及产物品质，实验选取催化剂用量为 2%较为合适。

对三种催化剂进行对比可以发现，选择不同的催化剂，不仅对产率有一定影响，而且对合成硅油粘度、含氢量、分子量都有一定的影响。其中，使用强酸性树脂合成低含氢硅油，其粘度较小，色泽好，同时气味也更小。工艺条件方面，使用强酸性树脂不需要碳酸氢钠中和酸，反应完后直接过滤，同时催化剂可用于下次制备硅油。

同时也可以发现，通过对其他因素的改变可控制三种催化剂催化的产品拥有相似的产品物理以及化学性质，因此可知催化剂对反应的影响不大。但由于三氟甲磺酸和浓硫酸在产物的后处理上需要向产物中加入大量的碳酸氢钠进行酸中和，后处理较为繁琐，且不能完全去除小分子杂质。且传统的酸催化剂具有较强的危险性，而强酸性树脂则对人体无明显的直接接触伤害，催化剂通过直接过滤进行回收，可进行反复利用，同时产物中不易出现凝胶状物质。因强酸性树脂具有以上的优点选其作为制备低含氢硅油的催化剂较为合适。

### 3.4 理论分子量对低含氢硅油的影响

在高含氢硅油扩链制备低含氢硅油时，是通过添加封端剂 MM 控制其硅油的分子量。封端剂用量越大，产物的分子量越小、粘度越小，反之越大。在含氢量不变的前提下，通过改变含氢硅油的分子量，可以获得不同粘度的含氢硅油，从而选取最适宜改性的含氢硅油。固定催化剂用量为总原料质量 2%、含氢量 0.50%、反应时间 7h、反应温度 80℃，通过改变理论分子量设计实验。实验结果如表 3-8 示。图 3-5 和图 3-6 为低含氢硅油的粘度随理论分子量的变化趋势以及含氢量随理论分子量的变化趋势。

表 3-8 理论分子量对低含氢硅油的影响

序号	理论分子量(g/mol)	PDI	实际含氢量 (H%)
1	1000	1.149	0.46
2	2000	1.924	0.47
3	3000	1.916	0.47
4	4000	1.952	0.48
5	5000	3.815	0.46

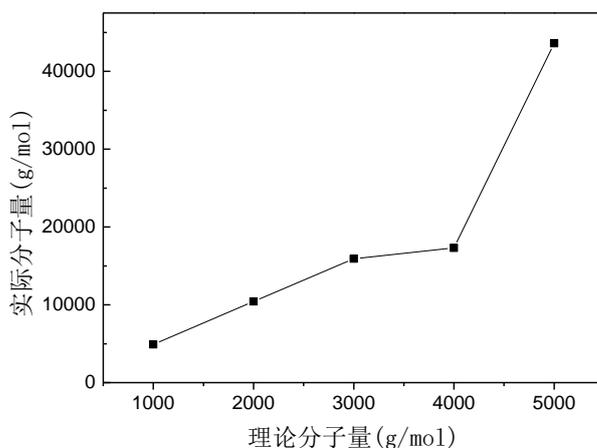


图 3-5 理论分子量对低含氢硅油的实际分子量的影响

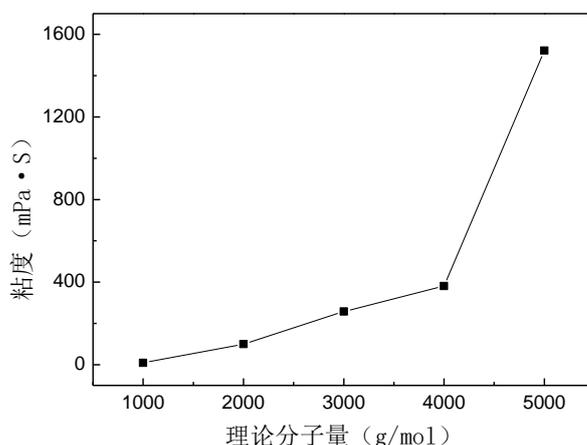


图 3-6 理论分子量对低含氢硅油的粘度的影响

产品外观均呈无色透明液体，变化不明显，透光性良好。根据图 3-5 和图 3-6 所示，随理论分子量的增加，实际分子量和粘度也随之增大。我们发现理论分子量与实际分子量差距较大，同时实际含氢量略小于理论含氢量，这主要是由于含氢硅油会在酸性催化剂的作用下发生少量的脱氢交联现象，从而使分子量增加，分子量分布变宽。该现象普遍出现在含氢硅油的合成中。可根据理论分子量与粘度的关系寻找目标粘度下的原料比例，通过调节分子量将低含氢硅油产品的粘度控制在一定范围内。考虑到后续实验对硅油相对分子质量以及粘度的要求，选取理论分子量 2000g/mol，实际 1040g/mol 的硅油。

### 3.5 含氢量对低含氢硅油的影响

含氢量为每 100g 含氢硅油中所含氢质子的克数，其是含氢硅油重要的

性能参数。因含氢硅油中含有丰富的 Si-H 键，使得可通过硅氢加成等反应在硅油中引入不同种类的功能基团，从而制备具有特定性能的改性硅油。

固定其他条件如仅使用强酸性树脂、催化剂用量为原料总质量 2%、反应温度设定在 80℃、理论分子量为 2000g/mol、反应时间为 8h，通过改变理论含氢量的设计值制备低含氢硅油，根据测试数据讨论含氢量对低含氢硅油的影响。具体数据如表 3-9 所示，理论含氢量对低含氢硅油实际分子量的影响如图 3-7 所示。

表 3-9 含氢量对低含氢硅油的影响

序号	理论含氢量 (%)	含氢量 (%)	PDI	动力粘度 (mPa · s)
1	0.10	0.10	1.331	11.352
2	0.35	0.34	1.470	42.687
3	0.50	0.48	1.981	99.657
4	0.80	0.87	1.880	135.32
5	1.20	1.15	1.858	361.32

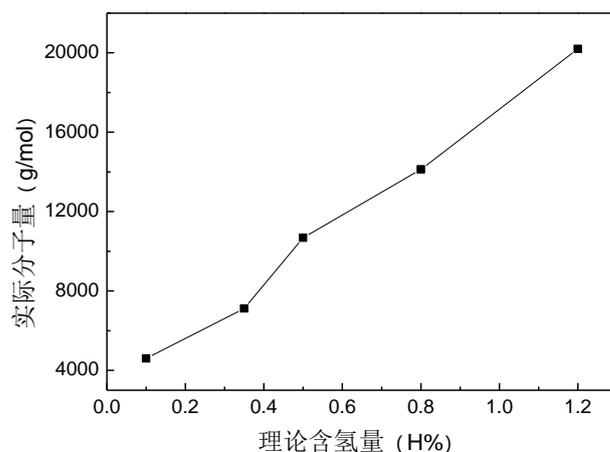


图 3-7 理论含氢量对低含氢硅油实际分子量的影响

随着含氢量的改变，硅油的外观变化不大，透光率较好。根据表 3-9 以及图 3-7 所示，固定其他条件如催化剂种类、催化剂用量、理论分子量、反应温度、反应时间等不变的条件下，随着含氢量的增加，实际含氢量与理论含氢量偏差逐渐增加，含氢硅油的实际分子量逐渐增大，粘度逐渐增加。同时可以发现实验 1-3 随着含氢量的增加，分子量分布也逐渐增宽。出现这一系列现象原因主要是含氢硅油中的 Si-H 键数量的增加，在催化剂的参与下发生脱氢交联的现象，使得含氢硅油不再是线性分子。考虑到后续实验对硅

油相对分子质量、含氢量以及粘度的要求，选取含氢量为 0.35、0.5 以及 0.8 的硅油。

### 3.6 其他因素对制备低含氢硅油的影响

除以上影响因素对反应的影响以外，还考虑了通氮气除水是否会影响产物的相应性质。使用总质量份 2% 的固体酸做催化剂、反应时间 8h、反应温度 80℃ 制备理论分子量 2000、含氢量为 0.50% 的含氢硅油，氮气气氛做对照变量。具体实验数据如下表 3-10 所示。

表 3-10 气氛因素对低含氢硅油的影响

序号	气氛	含氢量 (H%)	实际分子量 (g/mol)	PDI	动力粘度 (mPa·s)
1	氮气	0.48	10681	1.981	99.657
2	空气	0.48	11613	1.663	91.314

根据表 3-10 所示，是否通氮气对产物的分子量、含氢量以及粘度无明显的影响，同时有文献提到，将浓硫酸加入去离子水稀释到浓度为 70% 的硫酸溶液作为催化剂，可降低制备硅油过程中的交联现象。因此可以确定空气气氛中的水汽不会对低含氢硅油的合成造成影响。

### 3.7 反应产物红外表征

将制备好的低含氢硅油，用红外光谱进行定性分析。其红外表征如下图 3-8 所示。

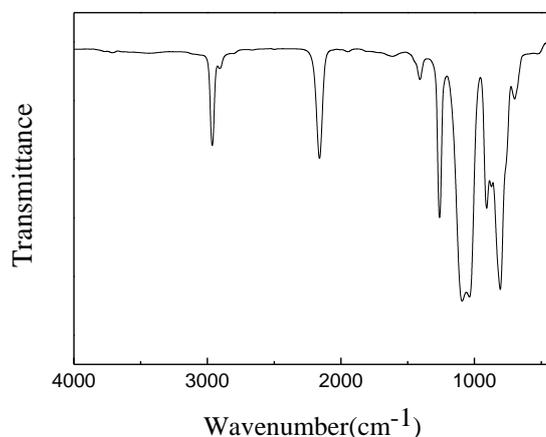


图 3-8 合成产物的红外光谱

观察图 3-8 合成产物的红外光谱，该谱图中完好的体现低含氢硅油各个基团的吸收峰。其中，在  $879\text{cm}^{-1}$  和  $2159\text{cm}^{-1}$  左右处出现分别为 Si-H 的弯曲振动峰和伸缩振动峰，表明产物中存在 Si-H 键；在  $1094\text{cm}^{-1}$  处出现较强的 Si-O 的伸缩振动峰，表明了产物中存在 Si-O 键；在  $760\text{cm}^{-1}$  及  $1261\text{cm}^{-1}$  处分别为 Si-CH<sub>3</sub> 中 Si-C 键的弯曲振动峰和伸缩振动峰；在  $2963\text{cm}^{-1}$  附近出现尖锐的中强峰为 CH<sub>3</sub> 中 C-H 键的伸缩振动峰。这些特征峰都与低含氢硅油一致，根据上述所示图中所出现的各个基团吸收峰表明该产物为低含氢硅油。

### 3.8 本章小结

本章讨论了使用不同的原料配比、不同催化剂种类、不同催化剂用量、不同的反应时间和温度、不同的含氢量条件下制备低含氢硅油，分析在不同实验条件下合成低含氢硅油的性质表现。

1. 研究了浓硫酸、三氟甲磺酸和强酸性树脂三种催化剂对合成低含氢硅油的影响。确定选用强酸性树脂作为催化剂，反应温度选为  $80^{\circ}\text{C}$ ，反应时间选为 7h，催化剂用量为总质量的 2% 较为合适。

2. 研究了理论分子量对低含氢硅油的影响，发现理论分子量与实际分子量差距较大，同时实际含氢量略小于理论含氢量，这主要是由于含氢硅油会在合成过程中发生少量的脱氢交联现象，从而使分子量增加，分子量分布变宽。考虑到后续实验对硅油相对分子质量以及粘度的要求，选取理论分子量  $2000\text{g/mol}$ ，实际  $10400\text{g/mol}$  的硅油。

3. 研究了含氢量对低含氢硅油的影响，随着含氢量的增加，实际含氢量与理论含氢量偏差逐渐增加，含氢硅油的实际分子量逐渐增大，粘度逐渐增加，在催化剂的参与下发生脱氢交联的现象，使得含氢硅油不再是线性分子。考虑到后续实验对硅油相对分子质量、含氢量以及粘度的要求，选取含氢量为 0.35、0.5 以及 0.8 的硅油。

## 第4章 氟硅离型剂的合成与性能研究

含氟聚硅氧烷拥有耐高低温、耐化学腐蚀、耐油耐溶剂、低表面张力以及低介电常数等优异性能，借以被广泛应用。制备改性有机硅氧烷的方法大致分为两种方法：一种是采用一步法，即直接将带有活性官能团的聚硅氧烷与具有含氟基团的化合物发生反应合成含氟聚硅氧烷；而另一种采用三步法，首先将氟烷基与硅烷反应合成含氟烷基硅烷，再进行含氟烷基硅烷的水解成环反应，最终将成环的含氟硅氧烷通过聚合反应制得含氟聚硅氧烷。由于一步法制备含氟聚硅氧烷步骤较少，反应条件相对简单，因此本章选用一步法制备含氟聚硅氧烷。

针对含氟聚硅氧烷具有低表面自由能等特点，选择将含氟聚硅氧烷作为离型剂使用，并使用 PET 作为基材进行涂膜实验，对制得膜产品进行相应的表面自由能测试、剥离力测试等一系列测试。同时进行脱模剂应用实验从而讨论含氟聚硅氧烷的表面性能与脱模性能。

### 4.1 含氟聚硅氧烷的制备

氟烯烃改性硅油制备流程图如图 4-1。

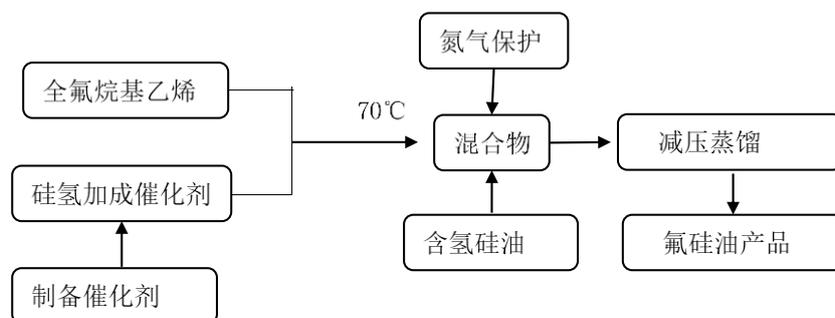
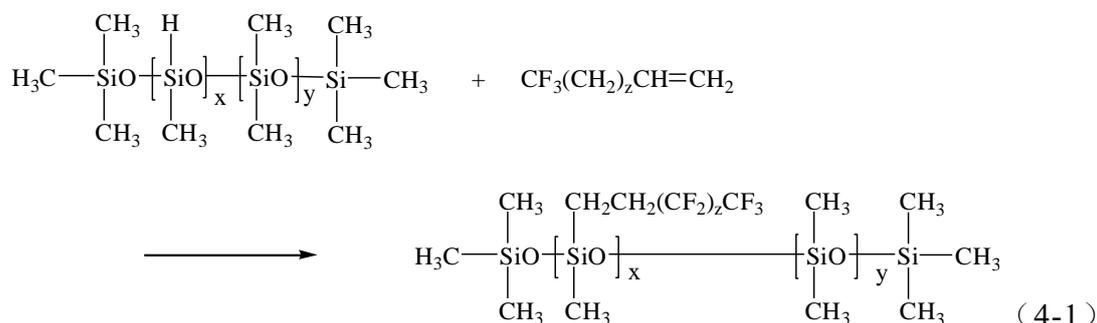


图 4-1 氟烯烃改性硅油的制备流程图

第一步，在氮气保护下，向三口烧瓶中加入全氟烷基乙烯，再滴加硅氢加成催化剂，安装回流冷凝装置。将烧瓶升温至 70℃ 后活化 10min。

第二步，向活化好的全氟烷基乙烯中滴加含氢硅油，升温并使用磁力搅拌。

第三步，待反应完全后减压蒸馏、脱除低沸物。最后得到透明油状液体。含氢硅油与含氟烷基烯烃硅氢加成反应式如式（4-1）。



通过改变催化剂种类和用量、反应时间、反应温度、反应基团摩尔比，通过红外以及含氢量滴定等手段确定改性情况。通过对其采用 GPC、粘度、TG、傅立叶红外光谱测试等方法进行表征，分析合成工艺对含氟聚硅氧烷结构与性能的影响，得到最佳的工艺条件。

其中，Speier 催化剂需要自行制备，具体方法为在氮气保护下，将氯铂酸水合物  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在异丙醇中制得溶液，并将溶液放置一周从而得到均相的 Speier 催化剂，溶液呈橙黄色。由于催化剂长时间放置其中的 Pt 金属析出影响催化剂活性，因此需要将催化剂放入冰箱中冷藏。

#### 4.1.1 反应条件对含氟聚硅氧烷的影响

本文一步法合成含氟聚硅氧烷是使用均相催化剂与反应物直接混合，按一定条件进行硅氢加成反应最终得到目标产物。通过采用化学滴定法滴定产物含氟聚硅氧烷中剩余含氢量，从而得到低含氢硅油中 Si-H 键的转化率，同时测定产物的动力粘度、红外光谱、折光率以及观察产品外观，并通过对不同反应条件下产物结构与性能的分析，从而得到合成含氟聚硅氧烷的最佳条件。具体反应因素有以下六种：催化剂种类、反应温度、催化剂用量、Si-H 与 C=C 摩尔比、反应时间。

#### 4.1.2 催化剂种类对含氟聚硅氧烷的影响

在合成含氟聚硅氧烷反应中，常用的催化剂有两种，分别为 Speier 催化剂和 Karstedt 催化剂，两种催化剂相比较，Speier 催化剂具有成本较低、副反应较少等优点，但其催化活性较低，且制备催化剂周期较长、储存不够稳定；相比较 Karstedt 催化剂则具有用量小、活性高、储存相对稳定等优点。为直观比较两种催化剂的催化活性，设计一组实验进行对比，固定催化剂用量 20ppm、反应温度  $70^\circ\text{C}$ 、Si-H 与 C=C 摩尔比 1: 1.1、硅油含氢量 0.5，

观察不同的催化剂在不同的反应时间对合成含氟聚硅氧烷的影响。催化剂种类对产物 Si-H 键转化率以及动力粘度的影响如图 4-2 所示。

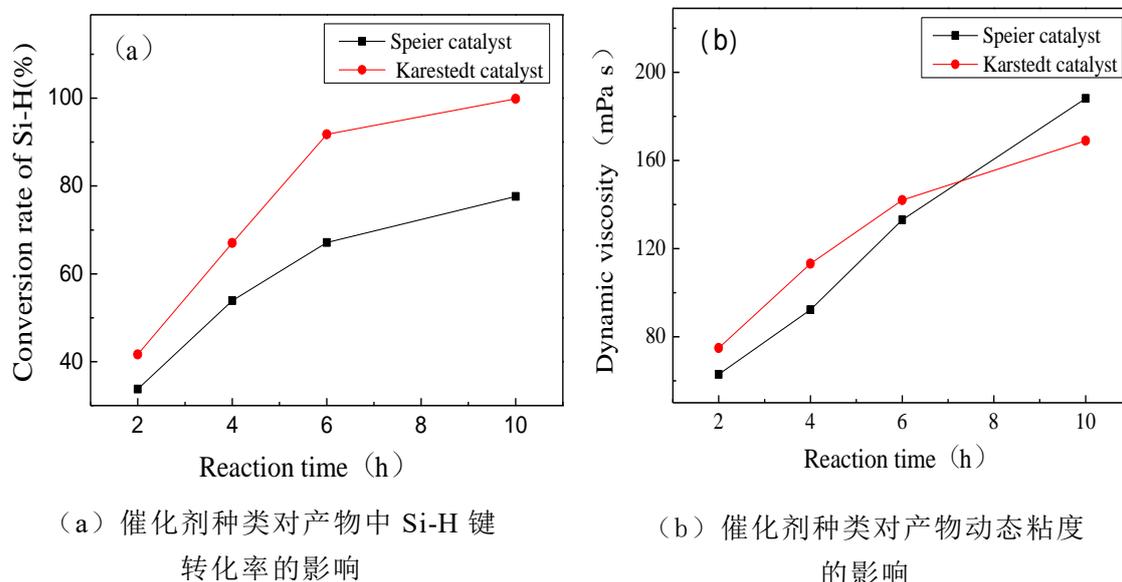


图 4-2 催化剂种类对产物性能的影响

由图 4-2 可直观的看出在其他条件相同下，Karstedt 催化剂相比 Speier 催化剂具有相对更高的催化活性，使用 Karstedt 催化剂进行硅氢加成催化反应将节省更多能源，降低成本；两种催化剂在催化反应时都会产生脱氢交联现象，这使得粘度逐渐增大，其中 Karstedt 催化剂促使粘度增加较为明显，但由于反应较为迅速，Si-H 键在实验后期剩余较少使得脱氢交联相对停止，而使用 Speier 催化剂由于反应较为缓慢使得脱氢交联现象持续发生，对产物后续影响较大。因此选用 Karstedt 催化剂作为合成含氟聚硅氧烷的催化剂更为理想。

#### 4.1.3 反应温度对含氟聚硅氧烷的影响

温度是影响硅氢加成的重要因素。固定催化剂用量 20ppm，Si-H 与 C=C 摩尔比为 1:1.1、硅油含氢量为 0.50%，研究反应温度对改性含氢硅油的影响，其结果如表 4-1。

根据表 4-1 可以发现，反应温度达到 70℃ 后催化反应能够正常进行。但随着温度的继续升高，催化活性没有明显改变，合成时间未发生明显改变，且升高温度使得粘度明显增大。在试验中发现，将反应原料与催化剂混合后放在室温环境下逐渐升温到 70℃ 后再继续加热反应，这将反应所需时间大

大降低。固定温度之外其他变量，观察逐渐升温到 70℃与直接在 70℃环境下反应对含氟聚硅氧烷 Si-H 键转化率的影响如图 4-3。

表 4-1 反应温度对改性含氢硅油的影响

序号	所使用温度 (°C)	所用时间 (h)	动力粘度 (mPa·s)	外观
1	30	不反应	-	-
2	50	未完全反应	-	无颜色
3	70	10	168.90	呈淡黄色
4	90	11	509.63	呈土黄色
5	110	8	1013.4	呈土黄色

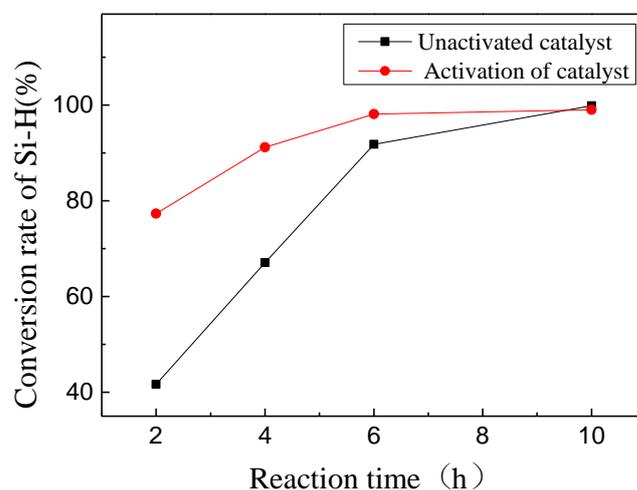


图 4-3 催化剂活化对含氟聚硅氧烷的影响

由图 4-3 逐渐升温至 70℃较直接在 70℃环境下反应的 Si-H 键转化率得到大幅度的提升。这是由于 Karstedt 催化剂在使用过程在需要一定的活化过程，通过逐渐升温使得催化剂充分活化。同时观察到，随着温度的继续升高，反应所需时间未得到减少；温度升高导致动力粘度增至 1013mPa·s，其 Si-H 键的脱氢交联现象随着温度的升高而越发剧烈，影响硅氢加成反应，同时含氟烯烃原料的沸点也较低，温度升高不可避免的会损失部分原料。由于含氟烯烃原料价格高昂，综合考虑反应时间、能源消耗、产品性能等因素，选取将原料与催化剂混合后从室温加热到 70℃后继续反应作为最优的反应温度条件。

#### 4.1.4 催化剂用量对含氟聚硅氧烷的影响

使用 Karstedt 催化剂催化硅氢加成。该催化剂较为高效，使用较少即可催化反应。同时由于催化剂不容易回收且价格较贵，因此应相对减少用量。控制温度、原料以及比例等其他因素，对催化剂用量进行改变，测试对硅氢加成的影响。固定反应温度 70℃、Si-H 与 C=C 摩尔比为 1:1.1、硅油含氢量为 0.50%、反应时间 4h，改变 Karstedt 催化剂用量对合成含氟聚硅氧烷结果如表 4-2，图 4-4。

表 4-2 催化剂用量对氟烯烃改性含氢硅油的影响

编号	催化剂用量 (ppm)	剩余含氢量 (%)	产品外观
1	5	65.12	无色透明
2	10	45.23	呈淡黄色
3	15	33.71	呈淡黄色
4	20	32.95	呈橙黄色
5	40	29.18	呈橙黄色

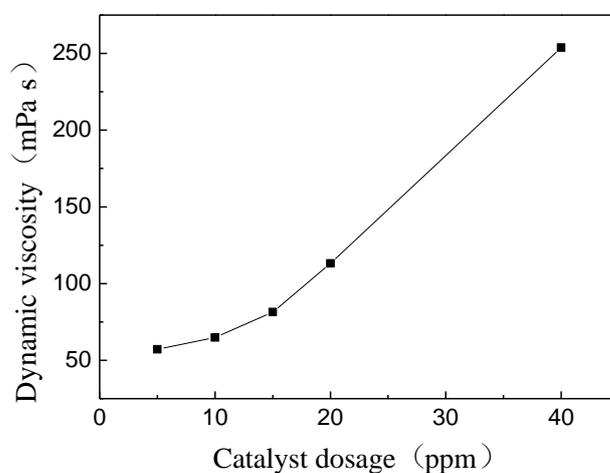


图 4-4 催化剂用量对含氟聚硅氧烷动力粘度的影响

从上表 4-2 以及图 4-4 可以发现，随着 Karstedt 催化剂用量的增加，产品外观颜色逐渐由无色变为淡黄色最后变成橙黄色，这是由于催化剂在加热环境下会发生铂金析出，但根据多次实验发现铂金对催化活性影响较小；随着催化剂的加入，其产物的粘度也逐渐增大，这是由于催化剂在催化硅氢加成反应的同时也在催化脱氢交联反应的进行，且催化剂的增加会促进脱氢交联反应的速率。当催化剂用量从 5ppm 增至 15ppm 时，低含氢硅油的 Si-H

键的转化率由 34.88%增至 66.29%，硅氢加成反应进行的更加完善，可以看出在催化剂用量低时催化效果不够明显，催化剂用量的增加会提高反应的效率，促进反应进行。

当催化剂浓度由 15ppm 增至 40ppm 时，产品在外观上颜色变深、粘度增大，同时低含氢硅油中 Si-H 键的转化率由 66.29%增至 70.82%，起变化较小，这说明增加催化剂用量对提高催化效率不再明显。增加催化剂用量不但不再有益，而且还会降低产品的性能与品质，同时由于催化剂价格昂贵，综合考虑成本以及产物性能，可选用 15ppm 作为催化剂最佳用量。

#### 4.1.5 Si-H 与 C=C 摩尔比对含氟聚硅氧烷的影响

由于含氟烯烃具有相对较低的沸点，在实验过程中不可避免的会部分损失，同时由于催化剂效率的限制，导致原料 Si-H 与 C=C 摩尔比为 1:1 时会有部分 Si-H 键剩余，在催化剂的作用下产生脱氢交联现象，影响产品的性能与品质。因此选取以下四个大于 1 的点，同时固定催化剂用量 20ppm、反应温度 70℃、硅油含氢量为 0.50%、反应时间 10h，通过改变低含氢硅油中 Si-H 与含氟烯烃中 C=C 的摩尔比来讨论原料比对合成含氟聚硅氧烷的影响，如表 4-4，图 4-5 所示。

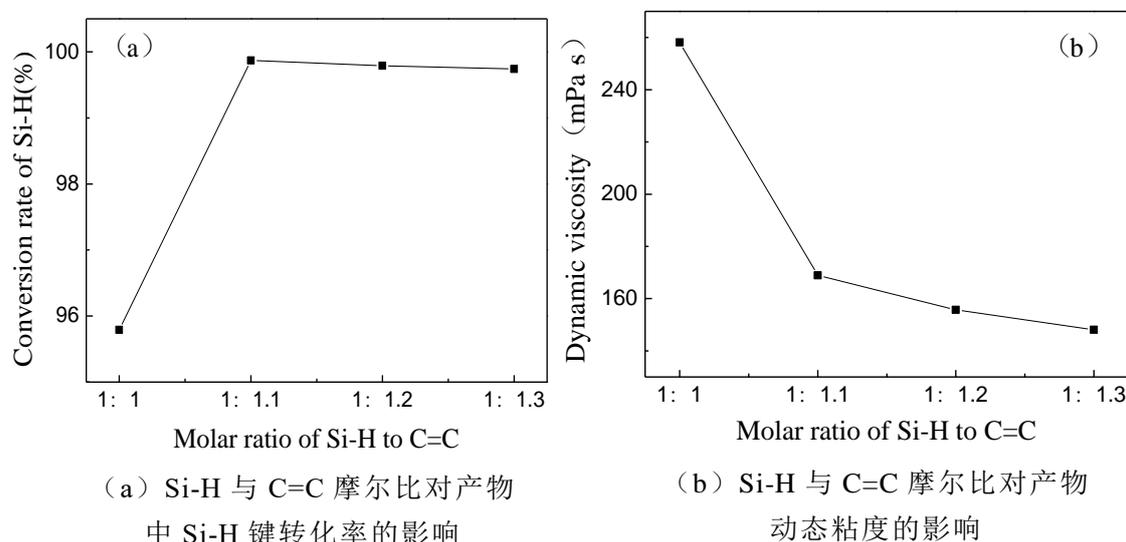


图 4-5 Si-H 与 C=C 摩尔比对产物性能的影响

如图 4-5 (a) Si-H 与 C=C 摩尔比对 Si-H 键转化率的影响可以看出，随着氟烯烃用量的增加，Si-H 键的转化率也随之增加。在 Si-H 与 C=C 摩尔比由 1:1 变化至 1:1.1 时，反应 10 小时后的硅油转化率由 95.79%升至 99.87%，

并且 (b) 图中产品动力粘度从  $258.1\text{mPa}\cdot\text{s}$  降低至  $168.9\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 这说明在此比例区间, 烯烃的增加促进了硅氢加成反应的进行, 同时弥补了由于氟烯烃沸点较低导致的原料损失; 降低 Si-H 键的剩余, 从而抑制了脱氢交联现象的发生, 粘度得到了降低。当氟烯烃的用量继续增加后, Si-H 键的转化率没有明显的改变, 动力粘度继续下降, 但动力粘度下降相对缓慢。可以发现在原料充足的条件下, 硅氢加成反应便可反应近乎完全, 原料比例对合成含氟聚硅氧烷的影响较小。综合成本考量, 选用 Si-H 与 C=C 摩尔比 1:1.1 作为最优比例。

#### 4.1.6 反应时间对含氟聚硅氧烷的影响

固定催化剂用量 20ppm、反应温度  $70^\circ\text{C}$ 、硅油含氢量为 0.50%、Si-H 与 C=C 摩尔比 1:1.1, 探究不同的反应时间对合成含氟聚硅氧烷的影响, 图 4-6 所示。

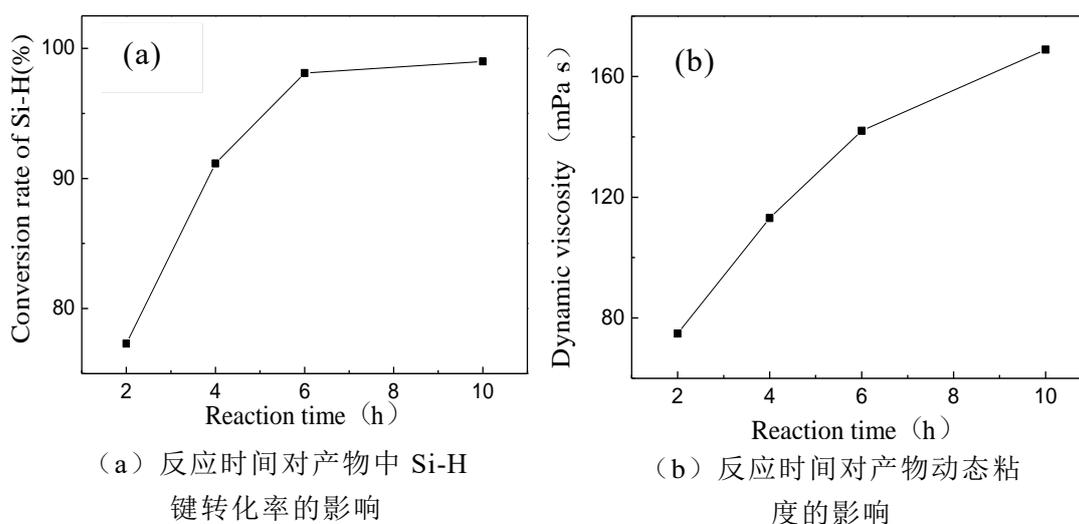


图 4-6 反应时间对产物性能的影响

由图 4-6 (a) 图可看出低含氢硅油中 Si-H 键的转化率随着时间的增加呈现上升趋势, 当反应时间为 6h 时, 继续延长反应时间, Si-H 键转化率趋于平稳, 动态粘度的变化趋势与 Si-H 键近乎相同; 当采用将原料与催化剂混合后从室温加热到  $70^\circ\text{C}$  后继续反应的最优合成工艺进行实验, 根据图 4-6 (a), 可以发现当反应时间为 6h 时, 低含氢硅油中 Si-H 键转化率接近 100%。随着反应的继续进行, 产物的动力粘度如图 4-6 (b) 所示将继续增加, 脱氢现象伴随着反应的全过程, 粘度因此会继续增加。根据以上实验数据可以得

到当反应时间到达 6h 时，产物反应较为完全，粘度适中。因此综合考量，选用 6h 作为最优反应时间。

#### 4.1.7 不同含氢量的低含氢硅油对含氟聚硅氧烷的影响

固定催化剂用量 20ppm、反应温度 70℃、硅油含氢量为 0.50%、Si-H 与 C=C 摩尔比 1:1.1，反应温度 70℃，分别采用含氢量为 0.35%、0.50%、0.80% 和 1.20% 的低含氢硅油合成含氟聚硅氧烷，并对产物的结构和性能进行分析。以氮气为气氛，进行热重分析。其分析结果如图 4-7。

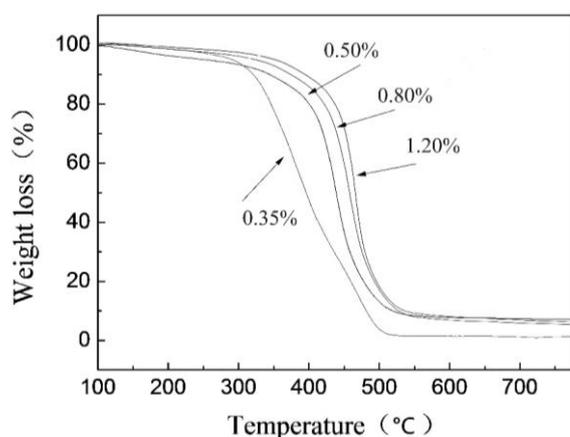


图 4-7 不同含氢量硅油制备含氟聚硅氧烷的热失重图

一般认为当质量剩余 95% 时所对应的温度即为分解开始的温度，由图 4-7 可以看出，随着原料含氢量的增加， $T_{5\%}$  值（热失重 5%）从 294℃ 上升至 349℃； $T_{50\%}$ （热失重 50%）从 397℃ 升至 468℃。这表明随着含氟聚硅氧烷分子中含氟基团含量的增加，聚合物的热稳定性也得到一定程度的提高，具体数据如下表 4-3 所示。

表 4-3 不同全氟烷基乙烯对含氟聚硅氧烷的影响

序号	含氢量 (%)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
1	0.35	294	397
2	0.50	234	441
3	0.80	316	455
4	1.2	349	468

二甲基硅油的热分解温度在 316℃ 左右，由表 4-3 所示，原料含氢量在 0.80% 以下的含氟聚硅氧烷的分解温度小于二甲基硅油，这表明所合成的硅油由于引入了含氟基团，氟原子的电负性大，使得相邻氟原子之间相互排斥，

聚合物分子链出现差异，进而使得聚合物的耐热性相对降低。但随着含氟基团的增加，硅氧烷主链被含有带有负电荷的氟原子包围。氟原子紧密的排列在硅氧烷主链的四周，起到了良好的屏蔽作用，从而随着含氢量的增加热稳定得到了显著的提高。

#### 4.1.8 其他因素对含氟聚硅氧烷的影响

由于可用于制备含氟聚硅氧烷的含氟烯烃的种类有限，在此共选择三种全氟烷基乙烯：全氟丁基乙烯、全氟己基乙烯、全氟辛基乙烯进行研究。同时固定催化剂用量 20ppm、反应温度 70℃、硅油含氢量为 0.50%、低含氢硅油中 Si-H 与含氟烯烃中 C=C 的摩尔比 1:1.1，通过滴定含氢量以及对产物进行红外表征确定反应终点，探究改变全氟烷基乙烯对合成含氟聚硅氧烷的影响。具体数据如填表 4-4。

表 4-4 不同全氟烷基乙烯对含氟聚硅氧烷的影响

序号	全氟烷基乙烯	反应时间 (h)	动力粘度 (mPa·s)
1	全氟丁基乙烯	-	-
2	全氟己基乙烯	6	142.01
3	全氟辛基乙烯	18	821.64

经过多次的重复试验，以及改变各个变量均未能催化全氟丁基乙烯与低含氢硅油进行硅氢加成反应，通过红外表征未能发现含氟基团的特征峰，这是因为反应温度高于全氟丁基乙烯的沸点，导致全氟丁基乙烯在体系中的停留时间太短，来不及进行催化反应。同时根据文献所述，随着全氟烷基乙烯中烷基碳数的增加反应活性也随之降低，因此全氟辛基乙烯比全氟己基乙烯需要更长的反应时间，但是由于脱氢反应伴随着反应的全过程，反应时间过长反而会导致副反应增加，体系粘度相应增加，在剩余含氢量相同的情况下，反应时间太长反而接枝率降低，这也是采用全氟辛基乙烯所合成的含氟硅油的粘度更大的原因。

## 4.2 含氟聚硅氧烷的红外表征

对含氢硅油改性前后进行红外测试对比，结果如下图 4-8。

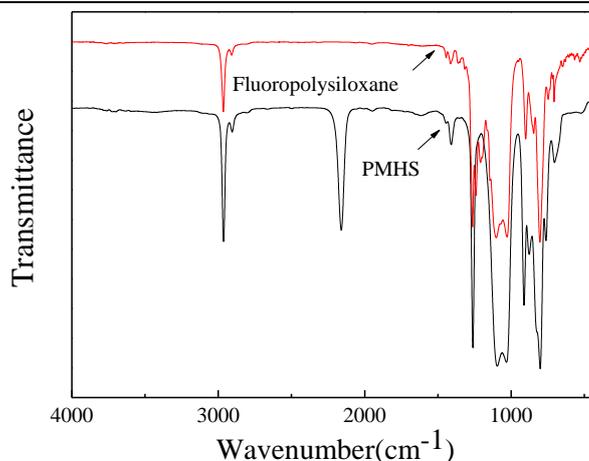


图 4-8 含氢硅油与含氟硅油红外对比图

根据图 4-8 点含氢硅油与含氟聚硅氧烷的红外光谱可以看出。其中，含氟聚硅氧烷的光谱中在  $1050\text{cm}^{-1}$  处出现的强吸收峰为 Si-O 的伸缩振动峰；在  $760\text{cm}^{-1}$  及  $1261\text{cm}^{-1}$  处分别为 Si-CH<sub>3</sub> 中 Si-C 键的弯曲振动峰和伸缩振动峰；在  $2963\text{cm}^{-1}$  附近出现尖锐的中强峰为 CH<sub>3</sub> 中 C-H 键的伸缩振动峰。同时在  $1350\text{cm}^{-1}$  附近出现吸收峰，这是 -CF<sub>3</sub> 中 C-F 的伸缩振动引起，在  $1220\text{cm}^{-1}$  附近为 -CF<sub>2</sub> 中 C-F 的伸缩振动引起。在  $810\text{cm}^{-1}$  附近为 -CF<sub>3</sub> 中的 C-F 键的弯曲振动引起，在  $590\text{cm}^{-1}$  附近为 -CF<sub>2</sub> 中 C-F 的弯曲振动引起。与低含氢硅油的红外谱图相比，含氟聚硅氧烷的红外光谱中 Si-H 键的特征峰消失，同时相应的出现了含氟基团的特征峰。根据这些特征峰的存在表征出了氟烷基改性含氢硅油的所有基本结构。

### 4.3 含氟聚硅氧烷涂膜的表面性能研究

针对含氟聚硅氧烷具有低表面自由能等特点，选择将含氟聚硅氧烷作为离型剂使用，并使用 PET 作为基材进行涂膜实验，对制得膜产品进行相应的表面自由能测试、剥离力测试等一系列测试。同时进行离型剂应用实验从而讨论含氟聚硅氧烷的表面性能与脱模性能。

#### 4.3.1 含氟聚硅氧烷成膜要求

对于将含氟聚硅氧烷作为离型或脱模材料来使用，要求涂布膜与基材具有良好的浸润性，溶解在有机溶剂的含氟聚硅氧烷溶液能够较好的铺展到基材表面，并具有一定的附着力。

同时对于离型或脱模材料，一般要求能够形成很薄的涂层即可达到较好

的离型或脱模效果，因此含氟聚硅氧烷在使用过程中需要用溶剂进行稀释，保证在较低的固含量情况下易可形成连续完整的膜层。

根据粘接理论，光滑平整的表面不利于粘接，但是却有利于脱模或离型，因此对于含氟聚硅氧烷而言，其在应用过程中需要在基材表面形成光滑平整的膜层，避免出现彩虹纹甚至是液滴聚集的现象。

#### 4.3.2 含氟聚硅氧烷成膜过程

成膜过程中发生化学反应称为转化型膜，成膜过程中仅发生溶剂挥发的过程称作非转化型膜。本实验所制得离型膜不发生化学反应，其主要为溶剂挥发成膜，因此属于非转化型膜。将含氟聚硅氧烷涂布后挥发具体包含以下几个过程。

过程一是指涂布后随着溶剂的挥发，表面层聚合物浓度、体系粘度相应增加，其自由体积逐渐减少。在此过程中溶剂的挥发速度主要取决于温度、相对湿度、涂层所受到的气流强度、溶剂的蒸气压、溶剂蒸汽密度、溶液的表面张力、膜的比表面积。

过程二是指溶剂通过聚合物层扩散至表面，进行进一步地挥发。该过程中溶剂是克服表层的阻力，溶剂蒸气压继续下降。

过程三是指最后残余溶剂的挥发，这部分与成膜物质连接最为牢固，该过程溶剂的渗透与挥发速度取决于成膜物质的分子量、溶剂的分子量以及涂膜的自由体积<sup>[30,85]</sup>。

#### 4.3.3 不同溶剂对含氟聚硅氧烷涂膜的影响

选用甲苯、二甲苯、正庚烷以及环己烷作为溶剂，将含氢量为 0.5% 的含氢硅油与全氟己基乙烯制备的含氟聚硅氧烷配制成浓度为 5% 的溶液，并在 PET 膜上使用 10 $\mu\text{m}$  线棒进行涂布，具体溶液外观以及涂布表面数据如下表 4-5。

表 4-5 溶剂对含氟聚硅氧烷涂膜的影响

序号	溶剂	溶液外观	涂布外观
1	甲苯	发白半透明	聚成小液滴
2	二甲苯	透明无色	聚成小液滴
3	正庚烷	透明无色	完全铺展
4	环己烷	透明无色	完全铺展

从表 4-5 可以看出，甲苯作为溶剂溶液发白，这是由于含氟聚硅氧烷具有一定的极性，当体系中只含有甲苯时，在极性的作用下体系中的含氟聚硅氧烷分子发生卷曲，形成乳液颗粒的状态，故体系为白色。而庚烷则具有较高的极性，体系极性增加，含氟硅氧烷分子在溶液中展开，从而其溶解度较高。溶解性较差将直接影响到涂布过程中溶液与基材的浸润性。当不能达到良好的浸润效果时，硅油无法完全地铺展在 PET 膜基材上，从而导致溶液自身聚集成小液滴，直接影响成膜后的离型效果。

将涂布好离型剂的 PET 膜放入 100℃ 的烘箱内 1min，使溶剂充分挥发最终制得剥离膜。使用标准高粘度有机硅胶带德莎 TESA07475 进行剥离测试实验，测试离型剂在具有高黏性有机硅材料下的离型效果，测试结果如表 4-6 所示。

表 4-6 溶剂对含氟聚硅氧烷涂膜的影响

序号	溶剂	最小 (g/25mm)	平均 (g/25mm)	最高 (g/25mm)
1	甲苯	17.3	64.3	161.1
2	二甲苯	3.29	49.0	174.2
3	正庚烷	0	0	0
4	环己烷	0	12.5	42.3

观察剥离膜外观可以发现，以甲苯、二甲苯作溶剂的离型剂在涂布中无法完全铺展，出现聚成小液滴的现象。根据上表 4-6 可以发现，使用甲苯与二甲苯做溶剂制得离型剂在基材上无法得到均匀的涂布效果，导致部分基材裸露，从而使得剥离测试数据不稳定。使用正庚烷以及环己烷作为溶剂，涂布后得到的剥离膜则具有优异的剥离效果。

将使用不同溶剂的溶液涂布好的 PET 膜在规定条件下用接触角测定仪进行测试，得到不同剥离膜与去离子水和二碘甲烷的接触角。测得接触角如图 4-9：a、b 分别为 A1 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角，c、d 分别为 A2 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角，e、f 分别为 A3 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角，g、h 分别为 A4 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角。其具体数据列于表 4-7。

表 4-7 剥离膜与去离子水、二碘甲烷的接触角

序号	溶剂	膜与去离子水接触角	膜与二碘甲烷接触角
		( $^{\circ}$ )	( $^{\circ}$ )
A1	甲苯	93.5	46.5
A2	二甲苯	96.1	46.8
A3	正庚烷	108.6	69.4
A4	环己烷	99.5	44.2

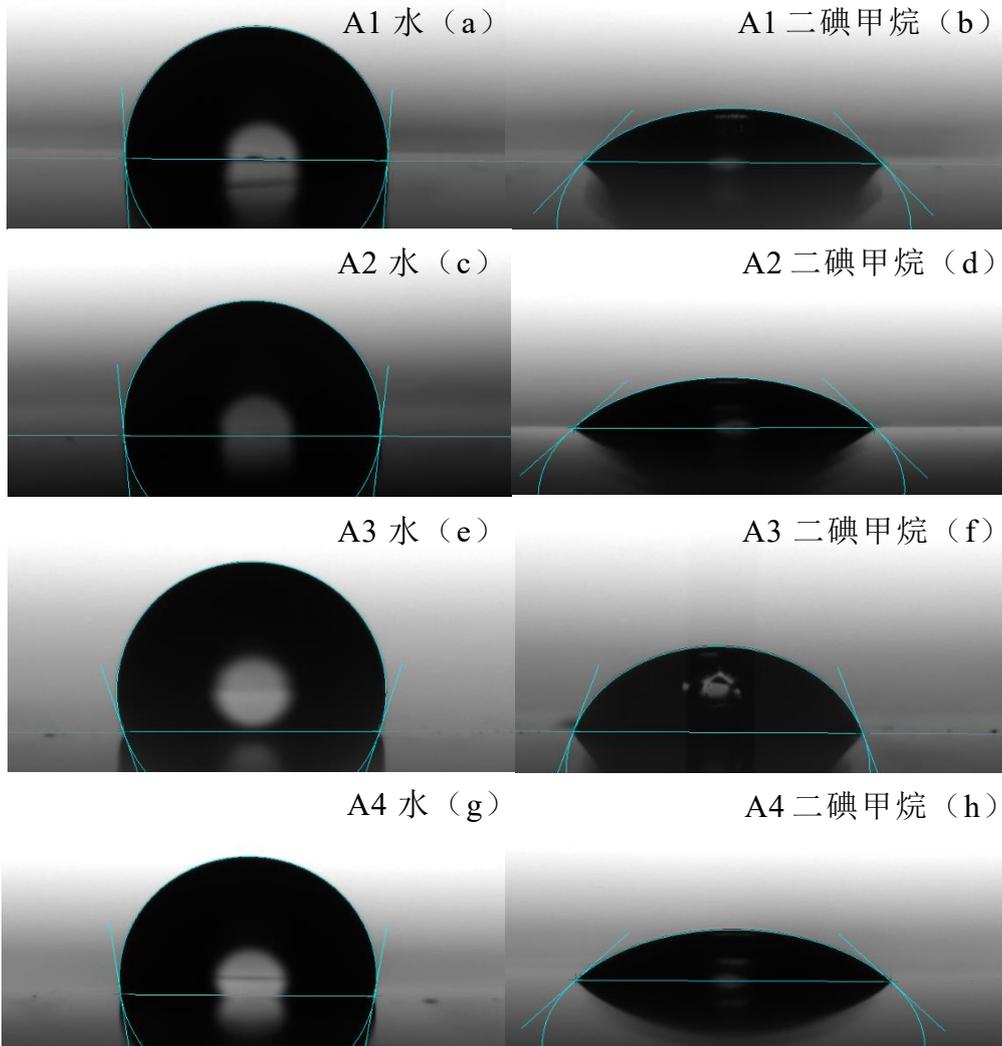


图 4-9 A1-A4 剥离膜与去离子水、二碘甲烷的接触角

由表 4-7 和上图 4-9 可以看出，不同溶剂制备的溶液涂布出的剥离膜其测得的接触角差异相对较大。从图中可以看到 A1、A2、A4 与标准液的左右接触角并不完全相等，其中 A2 与二碘甲烷的接触角左右两角相差  $2.4^{\circ}$ ，这

主要是由于涂布液没有完全铺展在 PET 基材上，使得膜不均匀甚至导致部分基材裸露出来，从而影响膜与标准液的接触角。通过使用 OWRK 方法计算膜的表面张力，其具体数据如表 4-8 所示。

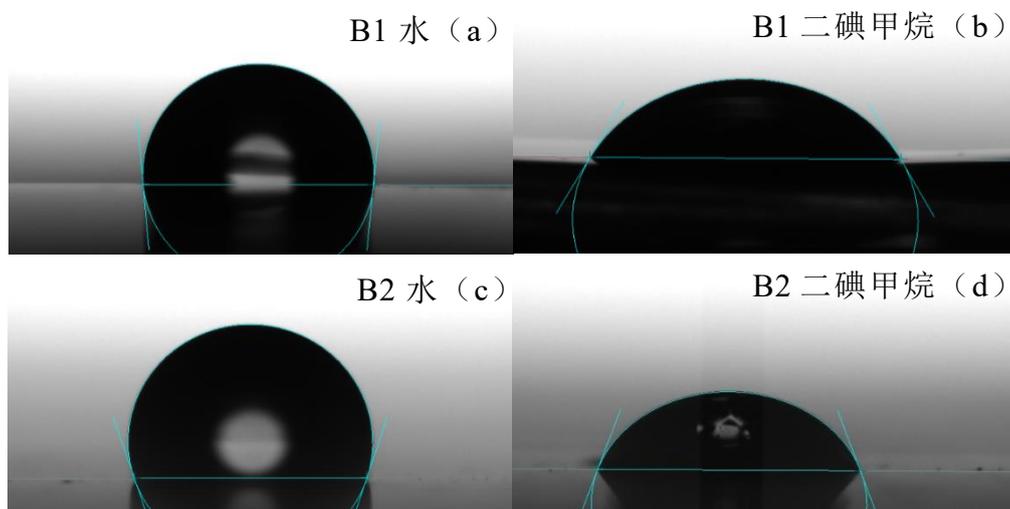
从表 4-7 可以看到使用正庚烷作为溶剂时，可使得涂布出的膜具有相对较低的表面张力 24.07mN/m。以及根据表 4-8 所示数据，当使用正庚烷作为溶剂时能达到较好的离型效果。因此、综合考虑选用正庚烷作为溶剂最佳。

表 4-8 几种剥离膜的表面张力

序号	溶剂	表面张力 (mN/m)
A1	甲苯	37.45
A2	二甲苯	38.05
A3	正庚烷	24.07
A4	环己烷	38.10

#### 4.3.4 不同含氢量含氢硅油制备的含氟聚硅氧烷对涂膜性能的影响

为研究含氟聚硅氧烷中含氟量的改变对涂膜性能与性质的影响，分别选取含氢量为 0.35%、0.5%、0.8%、1.2% 的低含氢硅油与全氟己基乙烯制备含氟聚硅氧烷。并将制得的含氟聚硅氧烷溶于正庚烷中配制成浓度为 5% 的溶液、涂布厚度为 20 $\mu$ m，将在 PET 膜上涂布好的离型剂放入 100 $^{\circ}$ C 的烘箱 1min。对制备好的膜在规定条件下用接触角测定仪进行测试，得到不同剥离膜与去离子水、二碘甲烷的接触角。测得接触角如图 4-10 其具体数据列于表 4-9。



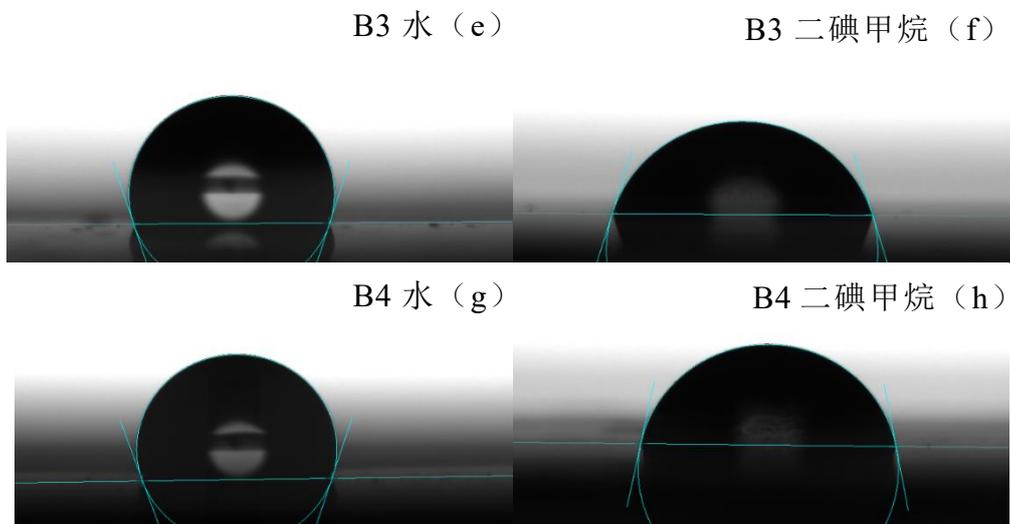


图 4-10 B1-B4 剥离膜与去离子水、二碘甲烷的接触角

图 4-10 其中 a、b 分别为 B1 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角，c、d 分别为 B2 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角，e、f 分别为 B3 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角，g、h 分别为 B4 膜与去离子水、二碘甲烷的接触角。

表 4-9 剥离膜与去离子水、二碘甲烷的接触角

序号	含氢量 (%)	膜与去离子水接触角 (°)	膜与二碘甲烷接触角 (°)
B1	0.35	95.6	59.6
B2	0.50	108.6	69.4
B3	0.80	108.1	73.0
B4	1.20	109.5	78.5

根据表 4-9 以及图 4-10 所示，随着原料中低含氢硅油含氢量的提高，经含氟聚硅氧烷涂布后的 PET 膜与去离子水和二碘甲烷的接触角也逐渐增大，含氢量由 0.35% 升 1.2%，氟硅膜与去离子水的接触角由 95.6° 升至 109.5°，提升 23.9°；同时氟硅膜与二碘甲烷的接触角由 59.6° 提高到 78.5°，提升 18.9°。这表明氟烯烃的接入同时提高了硅油与去离子水和二碘甲烷的接触角。通过使用 OWRK 方法计算膜的表面张力，其具体数据如表 4-10 所示。

表 4-10 几种剥离膜的表面张力

序号	含氢量 (%)	表面张力 (mN/m)
B1	0.35	28.77
B2	0.50	24.07
B3	0.80	22.34
B4	1.20	18.91

由表 4-10 可以看出，随着原料低含氢硅油含氢量的增加，产物中含氟量增加，使得膜表面张力由 28.77 mN/m 降低至 18.91 mN/m，材料获得较好的疏水性。这是由于硅油本身就具有较低的表面张力，同时全氟烷烃的表面张力在 10mN/m 左右，随着氟碳基团的大量接入，含氟聚硅氧烷的表面张力显著降低。

作为离型剂，表面张力太小容易污染模具和影响产品质量，太大则离型剂不能在模具上完全铺展，使得离型效果差。离型剂所起到的隔离效果与其表面张力有关，硅油和聚四氟乙烯等优良的离型剂其表面张力都在 17-23 mN/m<sup>[86]</sup>，它们都对模具表面具有良好的浸润性，同时又对模具具有较小污染。表面张力在这范围之外的材料则不能起到很好的离型效果。因此为提供较好的离型效果，同时综合成本考量，选用含氢量为 0.80% 的低含氢硅油合成含氟聚硅氧烷其离型性能最优。

#### 4.3.5 溶液涂布厚度对含氟聚硅氧烷涂膜的影响

选用正庚烷作为溶剂、将含氢量为 0.5% 的含氢硅油与全氟己基乙烯制备的含氟聚硅氧烷配制成浓度为 5% 的溶液，将涂布好离型剂的 PET 膜放入 100℃ 的烘箱 1min。其溶液涂布厚度别为 5 $\mu$ m、10 $\mu$ m、15 $\mu$ m、20 $\mu$ m、25 $\mu$ m。对制备好的膜在规定条件下用接触角测定仪进行测试，得到不同剥离膜与去离子水、二碘甲烷的接触角。其具体数据列于表 4-11。

根据表 4-11 中的数据采用 OWRK 方法计算膜的表面张力，其具体数据如表 4-12 所示。

表 4-11 剥离膜与去离子水、二碘甲烷的接触角

序号	厚度 ( $\mu$ m)	膜与去离子水接触角 ( $^{\circ}$ )	膜与二碘甲烷接触角 ( $^{\circ}$ )
1	5	108.5	70.9
2	10	108.3	71.5
3	15	108.1	71.5
4	20	108.6	69.4
5	25	108.5	70.4

根据表 4-12 所示，随着涂布厚度的增加，其表面张力在 23.40 mN/m 与 24.28 mN/m 之间，其无明显变化，这是由于涂布的含氟聚硅氧烷本身未有变化，涂布厚度的增加对含氟聚硅氧烷本身的表面张力不产生影响。但厚度的提高将会增加可剥离次数。将涂布厚度别为 5 $\mu$ m、10 $\mu$ m、15 $\mu$ m、20 $\mu$ m、

25 $\mu\text{m}$  的剥离膜采用标准高粘度有机硅胶带德莎 TESA07475 进行剥离测试实验，并进行重复剥离记录剥离力为 0g/25mm 的剥离次数，测试离型剂在不同厚度的剥离效果，其数据如下图 4-11 所示。

表 4-12 几种剥离膜的表面张力

序号	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	表面张力 (mN/m)
1	5	23.92
2	10	24.02
3	15	23.40
4	20	24.07
5	25	24.28

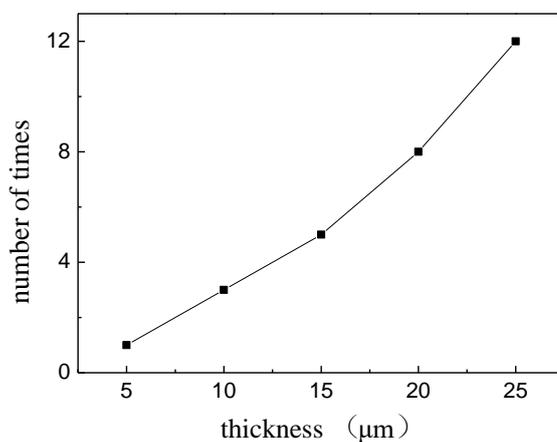


图 4-11 几种剥离膜的剥离次数

根据图 4-11 所示，随着涂布厚度的增加，可剥离胶带次数也随之增加。从涂布厚度为 5 $\mu\text{m}$  可剥离一次到涂布厚度为 25 $\mu\text{m}$  可剥离 12 次。

#### 4.3.6 离型剂的应用实验

选用含氢量为 0.35%、0.5%、0.8%、1.2% 的低含氢硅油与全氟己基乙烯制备含氟聚硅氧烷，使用正庚烷作为溶剂配置成浓度为 10% 的溶液，制备氟硅油脱模剂，采用接触角测量仪测试其表面张力，同时记录可脱模次数，如下表 4-13 所示。

表 4-13 几种离型剂的脱模效果对比的实验结果

序号	含氢量 (%)	表面张力 (mN/m)	脱模次数
1	0.35	28.77	3
2	0.50	24.07	8
3	0.80	22.34	12
4	1.20	18.91	13

根据文献所知当离型剂的表面张力在 17~23 mN/m 时，离型剂对模具的润湿性与污染性达到相对平衡<sup>[86]</sup>。当离型剂表面张力在 20 mN/m 时具有最为优异的性能。从表 4-13 可以发现，随着原料硅油含氢量由 0.35% 升至 1.20%，表面张力由 28.77 mN/m 降低至 18.91 mN/m，使得离型剂脱膜次数由 3 次提高到 13 次。这可能是由于随着表面张力的降低，离型剂得到良好均匀的铺展，避免出现涂布时离型剂聚成小液滴，从而得到良好的脱模效果。低含氢硅油含氢量为 1.20% 所制备的含氟聚硅氧烷具有较为优异的离型效果。但由于氟烯烃单价较高，含氟量提高 0.40% 使得脱模次数增加一次意义较小。为保证具有较低的表面张力的同时，降低相应成本，综合考虑选用原料低含氢硅油为 0.80% 制备含氟聚硅氧烷离型剂较为合适。

选用含氢量为 0.8% 的低含氢硅油与全氟己基乙烯制备含氟聚硅氧烷，使用正庚烷作为溶剂配置成浓度为 0.5%、3%、6%、10%、15% 的氟硅油离型剂。使用制备好的离型剂进行脱模性能的测试。记录脱模次数如下表 4-14 所示。

表 4-14 几种离型剂的脱模效果对比的实验结果

序号	溶液浓度 (%)	脱模次数
1	0.5	1
2	3	3
3	6	8
4	10	12
5	15	20

根据表 4-14 所示，随着溶液浓度从 0.5% 提高到 15%，脱膜次数随之从 1 次提高到 20 次，将制备的含氟聚硅氧烷稀释 200 倍仍然具有离型效果，说明含氟聚硅氧烷离型剂能够以较高的倍率稀释使用。

#### 4.4 本章小结

本章讨论了不同溶剂、原料低含氢硅油不同含氢量以及涂布厚度对含氟

聚硅氧烷表面性能的影响，并进行了相应应用试验。

1. 本章系统讨论了催化剂种类和用量、反应温度、反应时间、理论含氢量、加料工艺等对含氟聚硅氧烷结构与性能的影响，得出最佳的工艺条件和设计配方。同时以含氟聚硅氧烷为原料，通过改变溶剂种类、溶液涂布厚度、含氟聚硅氧烷的含氟量配制了相应离型剂样品，并对样品进行接触角测试和离型效果的表征。

2. 使用低含氢硅油与全氟己基乙烯为原料，选用 Karstedt 催化剂作为合成含氟聚硅氧烷反应的催化剂。其最佳条件：催化剂用量 15ppm，反应时间 6h，Si-H 与 C=C 摩尔比 1:1.1，反应温度 70℃。Karstedt 催化剂在使用前需要进行活化，活化过程为将原料与催化剂混合后从室温加热到 70℃，之后方可继续反应。

3. 低含氢硅油含氢量的增加所制备的含氟聚硅氧烷的热稳定性较之二甲基硅油得到了一定程度的提高，使产品能够适应更宽的离型或脱模工艺范围。

4. 研究确定了当采用正庚烷为溶剂配制离型剂，使用含氢量为 0.80% 的低含氢硅油为原料所制备的含氟聚硅氧烷具有较好的离型脱模效果。

5. 随着原料低含氢硅油的含氢量提高至 1.20% 时，所制备的含氟聚硅氧烷与去离子水和二碘甲烷的接触角分别为 109.5°、78.5°，表面张力降至 18.91 mN/m。离型剂稀释 200 倍后涂布模具仍具有脱模效果，说明该离型剂能够以较高的倍率稀释使用。

## 结 论

本课题主要研究了制备含氟聚硅氧烷离型剂的工艺条件，并进行相应的性能测试。首先，研究了通过酸催化高含氢硅油开链以及八甲基环四硅氧烷开环制备低含氢硅油的工艺条件；其次，研究了通过低含氢硅油与全氟烷基乙烯在铂金催化剂催化下通过硅氢加成反应制备含氟聚硅氧烷的工艺条件。最后，研究了含氟聚硅氧烷离型剂的性能。结论如下：

1. 确定了使用含氢量为 1.6% 的高含氢硅油、八甲基环四硅氧烷以及六甲基二硅氧烷封端剂为原料，以强酸性树脂作为开环聚合催化剂制备低含氢硅油的工艺条件。其最佳的工艺条件如下，催化剂用量为原料总质量的 2%，反应温度为 80℃，反应时间为 7h，最后经减压蒸馏脱除低沸物制备得到所需含氢量的低含氢硅油。其中在制备低含氢硅油的过程中会发生少量脱氢交联反应，使得分子量明显增加、分子量分布变宽、硅油粘度增大、实际含氢量降低。

2. 确定了以低含氢硅油与全氟己基乙烯为原料，以 Karstedt 催化剂作为硅氢加成反应的催化剂来制备含氟聚硅氧烷的工艺，其最佳的工艺条件如下，催化剂用量 15ppm，反应时间 6h，Si-H 与 C=C 摩尔比 1:1.1，反应温度 70℃。其中 Karstedt 催化剂在使用前需要进行活化，其活化过程为将原料与催化剂混合后从室温加热到 70℃。随着所使用低含氢硅油的含氢量提高至 1.20%，含氟聚硅氧烷的 Td (5%) 达到 349℃，使其具备了在高温条件下使用的潜力。

3. 确定了以正庚烷为溶剂，使用含氢量为 0.80% 的低含氢硅油所制备的含氟聚硅氧烷而配置成的离型剂溶液具有最佳使用效果，配置浓度为 10% 可进行 LDPE 发泡脱模 12 次，离型剂稀释 200 倍后涂布模具仍具有脱模效果，能够以较高的倍率稀释使用。随着原料低含氢硅油的含氢量提高至 1.20%，制备的含氟聚硅氧烷与去离子水和二碘甲烷的接触角分别为 109.5°、78.5°，表面张力降至 18.91 mN/m。

## 参考文献

- [1] 李晓光, 赵宏伟, 吴茵. 国内外有机硅工业进展[J]. 吉林化工学院学报, 2006, 23(2): 30-34.
- [2] 冯圣玉. 有机硅高分子及其应用[M]. 化学工业出版社, 2004: 2.
- [3] 白雪. 高含氢硅油的合成及其环氧/长链烷基的改性研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2014: 1.
- [4] Muller R. One Hundred Years of Organosilicon Chemistry[J]. Journal of Chemical Education, 1965, 42(1): 41.
- [5] Linti G. Organosilicon chemistry VI: from Molecules to Materials[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2005.
- [6] Belfield K D, Chandrasekhar Chinna A, Najjar O. Synthesis of Novel Polysiloxanes Containing Charge Transporting and Second-Order Nonlinear Optical Functionalities with Atom Economical Constructs[J]. Macromolecules, 1998, 31(9): 2918-2924.
- [7] Zhang Z, Wang Y, Ren W, et al. Scalable Synthesis of Interconnected Porous Silicon/Carbon Composites by the Rochow Reaction as High - Performance Anodes of Lithium Ion Batteries[J]. Angewandte Chemie, 2014, 126(20): 5265-5269..
- [8] 张爱霞, 周勤, 陈莉. 2015 年国内有机硅进展[J]. 有机硅材料, 2016, 27(3): 120-137.
- [9] Meng F B, Du C, Zhou N Y, et al. Synthesis and Characterization of Fluorinated Liquid-Crystalline Elastomers Containing Chiral Liquid-Crystalline Crosslinking Units[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(10): 3392-3401.
- [10] Long J D M, Judah F M. Polysiloxane Carrier for Controlled Release of Drugs and other Agents: U.S. Patent 3,279,996[P]. 1966-10-18.3.
- [11] Liu Y, Liu H, Zhang R, et al. Preparation and properties of heat curable blended methylfluorosilicone rubber[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(1): 52-58.
- [12] Han D, Zhu L, Chen Y, et al. Synthesis of Fluorosilicone Monomer and Application in Hydrophobic Surface of Acrylic Copolymer[J]. Journal of

- Applied Polymer Science, 2015, 132(18).
- [13] Yan Z, Liu W, Wang H, et al. Synthesis and Characterization of Novel Fluorinated Siloxane Star-like Copolymer with Short Perfluoroalkyl Chain and Used for Modification the Epoxy Resin[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2014, 157(10): 63-72.
- [14] Smith, R. E., E. D. Groenhof, and W. O. Winer. "The Behavior of Fluorosilicones as Lubricants." Synthetic Lubricants Symposium, AIChE Conference, Atlanta, Ga. 1970.
- [15] Nicklin M, Rees R, Pockley A G, et al. Development of an Hydrophobic Fluoro-silica Surface for Studying Homotypic Cancer Cell Aggregation-disaggregation as a Single Dynamic Process in Vitro[J]. Biomaterials Science, 2014, 2(10): 1486-1496.
- [16] Li Z, Tan D, Ren Q, et al. Synthesis and Properties of UV-Curable Polysiloxane Methacrylate Obtained by One-step Method[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(2): 363-370.
- [17] Wang J W, Zhang B Y. Synthesis and Properties of Novel Chiral Side-Chain Liquid Crystalline Polysiloxanes Containing Different Chiral Pendant Groups[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(2): 604-613.
- [18] 李涛, 原华, 周楠, 等. 窄分布双氢基封端硅氧烷低聚物的合成[J]. 有机硅材料, 2014(2): 77-83.
- [19] Ren Z, Yan S. Polysiloxanes for Optoelectronic Applications[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83: 383-416.
- [20] 臧雄. 基于单电子转移反应的聚硅氧烷侧链氟烷化及性能研究[D]. 苏州大学, 2015: 4.
- [21] 蔡海军, 谢洪德, 胡军. 一种氟硅丙烯酸酯共聚乳液、制备方法及应用: CN, CN 103242479 A[P]. 2013.
- [22] Cancouët, Patrick, Daudet, Elodie, Héлары, Gérard, et al. Functional Polysiloxanes. I. Microstructure of Poly(Hydrogenmethylsiloxane - co - Dimethylsiloxane)s Obtained by Cationic Copolymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2015, 38(5): 826-836.
- [23] Hou S S, Chung Y P, Chan C K, et al. Function and Performance of Silicone Copolymer. Part IV. Curing Behavior and Characterization of Epoxy-

- Siloxane Copolymers Blended with Diglycidyl ether of Bisphenol-A[J]. *Polymer*, 2000, 41(9): 3263-3272.
- [24] Buriak J M. Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(5): 1271-1308..
- [25] 张伟. 有机硅化合物的制备及性能研究[D]. 大连工业大学, 2013: 4.
- [26] Pavlović D, Lafond S, Margailan A, et al. Facile Synthesis of Graft Copolymers of Controlled Architecture. Copolymerization of Fluorinated and Non-Fluorinated Poly (Dimethylsiloxane) Macromonomers with Trialkylsilyl Methacrylates Using RAFT Polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(15): 2652-2664.
- [27] Liu X, Wang C, Liu L, et al. Properties of Low Surface Energy Fluorocarbon Polymers with Fluoro-Acrylic Resins[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2008, 23(3): 285-288.
- [28] 成西涛. 氟硅嵌段共聚物的合成、表面性能及应用研究[D]. 西北大学, 2016: 6.
- [29] 孙复钱, 李新松. 一种高透氧氟硅氧烷水凝胶接触镜材料及其制备方法: CN 101503491 B[P]. 2011.
- [30] 于淑娜. 含氟硅丙烯酸酯离型剂的制备及成膜性的研究[D]. 东南大学, 2014: 8.
- [31] Cui Y, Jiang W, Li D, et al. Preparation and Properties of Fluorosilicone and Fluorosilicone Elastomer with Various Contents of Trifluoropropyl Groups[J]. *e-Polymers*, 2011, 11(1): 302-314.
- [32] Goldman P. The Carbon-Fluorine Bond in Compounds of Biological Interest[J]. *Science*, 1969, 164(3884): 1123-1130.
- [33] Munoz-Bonilla A, Fernández-García M. Polymeric Materials with Antimicrobial Activity[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(2): 281-339..
- [34] 王昌尧. 两种新型氟硅油的制备、性能及应用[D]. 苏州大学, 2009: 8.
- [35] 班文彬, 刘伟区, 申德妍, 等. 从含氢硅油制取水性氟硅聚合物[J]. *化学学报*, 2006, 64(12): 1260-1264.
- [36] 柏凤登. 甲基含氢硅油的合成[J]. *化工新型材料*, 1998(2):34-35.
- [37] Critchley J P, Knight G J, Wright W W. Heat-Resistant Polymers:

- Technologically Useful Materials[M]. Springer Science & Business Media, 2013..
- [38] 刘骏. 改性含氟聚硅氧烷的制备及性能研究[D]. 华东理工大学, 2015: 5.
- [39] Niu M, He L, Liang J, et al. Effect of Side Chains and Solvents on the Film Surface of Linear Fluorosilicone Pentablock Copolymers[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(11): 1603-1612.
- [40] Zang X, Cai L, Yuan Y, et al. Fluoroalkylation of Silsesquioxanes-Modified Polysiloxane and Its Surface Property[J]. Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials, 2015, 25(4): 975-981.
- [41] 肖九梅. 氟硅橡胶的制品及其应用探密[J]. 乙醛醋酸化工, 2016(9): 1-8.
- [42] 李振环, 杨家义, 孔建. 氟硅橡胶及其制品和应用[J]. 橡胶参考资料, 2011(2): 10-12.
- [43] 邬一凡, 黄巍, 徐京生. 国内外氟橡胶生产消费现状及发展趋势(续)[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3): 1-3.
- [44] Xu X, Xu Z, Chen P, et al. Preparation of Fluorosilicone Random Copolymers with Properties Superior to Those of Fluorosilicone/Silicone Polymer Blends[J]. Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials, 2015, 25(5): 1-10.
- [45] 王荣华, 李晖, 刘亚平, 等. 特种氟硅橡胶耐介质老化行为规律研究[J]. 材料导报, 2014, 28(4): 99-102.
- [46] 戈风行. 高电致伸缩弹性体材料的制备研究[D]. 北京化工大学, 2016: 8.
- [47] 徐岩, 和玲, 王娜. 含氟/硅丙烯酸酯乳液的合成进展[J]. 高分子通报, 2008(5): 33-38.
- [48] Li L, Li B, Dong J, et al. Roles of Silanes and Silicones in Forming Superhydrophobic and Superoleophobic Materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(36): 13677-13725.
- [49] Cauffman, Timothy E. "Formulating Urethane Acrylate Coatings to Reduce Degradation." Mod. Paint Coatings 85.6(1995): 32.
- [50] 王斌, 吴警. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 安徽化工, 2009, 35(2): 41-43.
- [51] 桂泰江. 有机硅氟低表面能防污涂料的制备和表征[D]. 中国海洋大学, 2008: 4.

- [52] 时米超, 王明刚. 有机硅改性氟树脂涂料研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 16-17.
- [53] Rodríguez R, Barandiaran M J, Asua J M. Polymerization Strategies to Overcome Limiting Monomer Conversion in Silicone-Acrylic Miniemulsion Polymerization[J]. Polymer, 2008, 49(3): 691-696.
- [54] 汪海伟, 袁莽龙, 吴树森. 含氟丙烯酸酯乳液及膜表面性能[J]. 华东理工大学学报, 2006, 32(6): 648-654.
- [55] 熊征蓉. 含氟丙烯酸共聚物的制备及性能研究[D]. 武汉科技大学, 2006.
- [56] 唐文静, 谢德龙, 张心亚, 等. 水性氟涂料的制备及应用[C]. 第 4 届环保型水性树脂涂料暨第 6 届 PU 涂料技术研讨会. 2005.
- [57] R. R. Thomas, K. G. Lloyd, K. M. Stika, et al. Low Free Energy Surfaces Using Blends of Fluorinated Acrylic Copolymer and Hydrocarbon Acrylic Copolymer Latexes[J]. Macromolecules, 2000, 33(23): 8828-8841.
- [58] 刘敬芹. 有机硅改性丙烯酸酯复合乳液的研究及其在建筑外墙涂料中的应用[D]. 华南师范大学, 2002: 3.
- [59] 王宇. 一种 PCB 电路板三防氟硅涂料及其制备方法: CN 107603398 A [P]. 2018.
- [60] Tsibouklis J, Stone M, Thorpe A A, et al. Inhibiting Bacterial Adhesion onto Surfaces: the Non-Stick Coating Approach[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2000, 20(2): 91-96.
- [61] 张人韬. 水性常温固化氟硅金属质感涂料: CN1364838[P]. 2002.
- [62] 张俊苗, 付永山, 伍安国, 等. 离型纸用离型剂研究的新进展[J]. 纸和造纸, 2015, 34(9): 70-73.
- [63] Itami Y, Mitsuhashi H, Masutani T, et al. Fluorosilicone Mold Release Composition: US, US8497340[P]. 2013.
- [64] Seyidov F T, Mansoori Y, Nezhad J T. Hydrophobicizing Mould Release Agent for Press Moulding[J]. Industrial Lubrication & Tribology, 2007, 59(5): 236-241.
- [65] 顾莹一, 缪惟民. 道康宁向中国和亚洲市场推出重剥离力添加剂[J]. 中国包装工业, 2014(3): 9.
- [66] 史君儒. 道康宁有机硅离型剂[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(4): 54-55.
- [67] Han J L, Li H L, Shao K C, et al. Study on Synthesis of Epoxy Resin

- Modified with Polysiloxane[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2014, 496-500: 193-197.
- [68] Hamada Y, Kobayashi H, Nishiumi W. Release Coating Compositions: US, US 5578381 A[P]. 1996.
- [69] 王宇,白永平,郑晓强, 一种含氟聚硅氧烷离型剂及其制备方法: CN107619479 A[P]. 2018.
- [70] 徐涛,杨冲,陈秀杰. 一种含氟聚硅氧烷离型剂及其制备方法:, CN 103694892 A[P]. 2014.
- [71] 王传萍. 含氟聚硅氧烷及功能性有机硅化合物的研究[D]. 烟台大学, 2017.
- [72] 辛虎,王军. 含氟润滑油在氧气压缩机中的应用[J]. *合成润滑材料*, 2009, 36(2): 24-26.
- [73] 邢平平. 含氟聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯粘合剂的制备及应用[D]. 浙江理工大学, 2017: 6.
- [74] 徐涛,刘鹤,宋湛谦,等. 含氟聚硅氧烷应用进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(1): 140-143.
- [75] 胡元结. 一种聚乙烯保护膜用氟硅改性水性压敏胶及其制备方法: CN 103952105 A[P]. 2014.
- [76] 尹朝辉,潘慧铭. 有机硅压敏胶的研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2001, 10(6): 31-32.
- [77] Griswold R M, Frye R L, Eckberg R P. Laminates Utilizing Pressure Sensitive Adhesive Composition and Conventional Silicon Liners: US, EP2057240[P]. 2011.
- [78] Melancon K C, Kremer A M, Sherman A A, et al. Silicone Pressure Sensitive Adhesives, Articles and Methods[J]. 2004.
- [79] Griswold R M, Eckberg R P. Fluoroalkylsilylated MQ Resin and Solvent-Resistant Pressure Sensitive Adhesive Composition Containing Same: WO, US7253238[P]. 2007.
- [80] Riehle N, Thude S, Götz T, et al. Influence of PDMS Molecular Weight on Transparency and Mechanical Properties of Soft Polysiloxane-urea-Elastomers for Intraocular Lens Application[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101: 190-201.

- [81] Fowkes F M. Attractive Forces at Interfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964, 56(12): 40-52.
- [82] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [83] Janssen D, De Palma R, Verlaak S, et al. Static Solvent Contact Angle Measurements, Surface Free Energy and Wettability Determination of Various Self-Assembled Monolayers on Silicon Dioxide[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1433-1438..
- [84] 凤怡, 刘志强, 郑强. 高分子量含氢聚硅氧烷的合成[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(2): 33-36.
- [85] Mazurek M, Kinning D J, Kinoshita T. Novel Materials Based on Silicone–Acrylate Copolymer Networks[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80: 159-180.
- [86] 人泉. 塑料加工助剂[M]. 中国物资出版社, 1997: 45.

## 攻读硕士期间发表的论文及专利

白永平；韩佰洋；王宇.一种水性阻燃含氟硅油及其制备方法. 国家发明专利申请号：201710751849.6

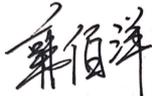
白永平；韩佰洋；王宇.一种氟代烷基含氢硅油及其制备方法. 国家发明专利申请号：201710718611.3

白永平；韩佰洋；王宇.一种可交联阻燃含氟硅油、其制备方法及其阻燃离型涂料. 国家发明专利申请号：201810281576.8

## 哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明

### 学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《氟硅离型剂的合成与性能的研究》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果，且学位论文中除已标注引用文献的部分外不包含他人完成或已发表的研究成果。对本学位论文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。

作者签字： 日期：2018年7月2日

### 学位论文使用权限

学位论文是研究生在哈尔滨工业大学攻读学位期间完成的成果，知识产权归属哈尔滨工业大学。学位论文的使用权限如下：

(1) 学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文，并向国家图书馆报送学位论文；(2) 学校可以将学位论文部分或全部内容编入有关数据库进行检索和提供相应阅览服务；(3) 研究生毕业后发表与此学位论文研究成果相关的学术论文和其他成果时，应征得导师同意，且第一署名单位为哈尔滨工业大学。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名： 日期：2018年7月2日

导师签名： 日期：2018年7月2日

## 致 谢

值此论文完成之际，首先要感谢我的导师白永平教授，很荣幸能在白老师的知道些完成成为的硕士生涯。白老师不仅仅教授了我学习与实验的经验与方法，更是以身作则教会我做人的道理。在与老师共同工作生活的这两年来我受到了很大地启发，使我受益终生。

该课题是在哈尔滨工业大学无锡新材料研究院完成的，感谢李卫东院长，邵志敏师姐郭建平等领导与工作人员对我工作以及生活上的帮助。还要感谢研究院的冯阿姨和曲德智师兄平日对我生活上的帮助，让我远在无锡仍能够感受到家的温暖。

感谢课题组的师兄师姐们对我实验和生活上的帮助，尤其要尤其感谢王宇师兄和郑晓强师兄对我的课题方面的引导与帮助。感谢白杨师兄、王利鹏师兄、赵延彪师兄，张晓勇师兄和孙帅师姐在实验与生活中给予我的帮助。此外还要感谢尹玮达同学，施旭同学，王秋霞同学和张鸞鹭等同学对我的关心。祝他们在将来的职业生涯中一切顺利。

最后更要感谢我的家人，没有他们的鼓励与付出就不会有今天的喔，感谢他们一直以来对我的支持与付出。