



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105778103 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610160228.6

(22)申请日 2016.03.21

(71)申请人 青岛科技大学

地址 266042 山东省青岛市郑州路53号

(72)发明人 刘月涛 朱丹 高传慧 王传兴

武玉民

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限

公司 37221

代理人 曹丽

(51) Int. Cl.

C08G 77/24(2006.01)

C08G 77/20(2006.01)

C08G 77/06(2006.01)

C09D 183/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

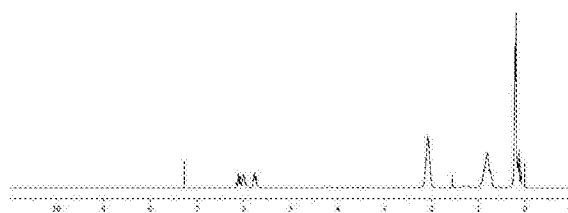
(54)发明名称

一种乙烯基氟硅树脂及其制备方法

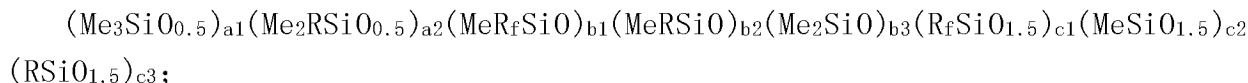
(57)摘要

本发明涉及一种乙烯基氟硅树脂及其制备方法,包括M单元、D单元和T单元,具体结构式为:  
 $(Me_3SiO_{0.5})_{a1}(Me_2RSiO_{0.5})_{a2}(MeRfSiO)_{b1}$   
 $(MeRSiO)_{b2}(Me_2SiO)_{b3}(RfSiO_{1.5})_{c1}(MeSiO_{1.5})_{c2}$   
 $(RSiO_{1.5})_{c3}$ ,其中R为乙烯基,Rf为三氟丙基,有机氟硅单体经水解、水洗、干燥、缩合、中和、脱低沸制得。本发明制备的氟硅树脂含有乙烯基不饱和基团,可交联固化,并具有优异的防水、防油、耐热、耐沾污等性能,可广泛应用于军工设备的外层防护、输油管道外层的防水防腐、厨卫用具、挡风玻璃、木材和建筑物等生产生活方面。

Figure 1: 1H NMR spectrum of the vinyl fluoride silane resin. The x-axis represents the chemical shift in ppm, ranging from 0 to 10. The spectrum shows several peaks: a sharp peak at approximately 7.2 ppm, a cluster of peaks between 4.5 and 6.5 ppm, and a very large, sharp peak at approximately 0.1 ppm. There are also smaller peaks at approximately 1.2 ppm and 1.8 ppm.



1. 一种乙烯基氟硅树脂,其特征在于,其结构式为:



其中, $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$ 为大于0的自然数,R为乙烯基, $R_f$ 为三氟丙基。

2. 如权利要求1所述的乙烯基氟硅树脂,其特征在于,所述乙烯基氟硅树脂的R/Si比为1.0~2.0。

3. 如权利要求1所述的乙烯基氟硅树脂,其特征在于,所述乙烯基氟硅树脂中乙烯基的摩尔含量 $\leq 33\%$ 。

4. 一种乙烯基氟硅树脂的制备方法,其特征在于,以M、D、T单体为原料,在催化剂存在条件下经水解、缩聚和聚合反应后,制得乙烯基氟硅树脂;

其中,所述M单体为六甲基二硅氧烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷或二者的组合;

所述D单体为甲基三氟丙基环三硅氧烷、甲基三氟丙基二氯硅烷、甲基三氟丙基二甲氧基硅烷、甲基三氟丙基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基环四硅氧烷、甲基乙烯基二氯硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅氧、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、八甲基环四硅氧烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二甲氧基硅烷或二甲基二乙氧基硅烷中的至少一种;

所述T单体为三氟丙基三氯硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷中的至少一种。

5. 如权利要求书1所述的方法,其特征在于,所述水解反应中,催化剂为浓盐酸与三氟甲磺酸的混合物。

6. 如权利要求书1所述的方法,其特征在于,所述缩聚反应中,催化剂为碱金属氢氧化物。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述聚合反应的条件为于120~180℃、减压条件下,脱低沸0.5~4h。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述减压条件为133~1330Pa。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述缩聚反应后,加入弱酸中和反应体系中残留的碱。

10. 权利要求1-3任一项所述的乙烯基氟硅树脂在军工设备的外层防护、输油管道外层的防水防腐、厨卫用具、挡风玻璃、木材和建筑物表面处理和涂料制备领域的应用。

## 一种乙烯基氟硅树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机硅高分子技术领域,特别涉及一种乙烯基氟硅树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 氟硅树脂不但具有普通甲基硅树脂优异的耐氧化、电绝缘、耐候、憎水、阻燃、耐盐雾等特性,而且由于氟烷基的引入,赋予其特殊的耐溶剂、耐燃油性能,因此可满足现代涂料及表面处理领域日益增长的需求,广泛应用于军工设备的外层防护、输油管道外层的防水防腐、厨卫用具、挡风玻璃、木材和建筑物等生产生活方面。

[0003] 目前,专利中所涉及到的氟硅树脂的制备方法可大致分为以下三类:(1)采用化学接枝法将含氟聚合物或者含氟单体接到有机硅氧烷主链中,如CN102643434A等;(2)含氟聚合物或含氟单体与烷氧基硅烷的共水解法,如CN101775144A等;(3)氟树脂与硅树脂的催化缩合法,如CN102924734A等,以上氟硅树脂的制备方法一般会涉及到特殊结构含氟单体或者特殊的制备过程。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述不足,提供一种乙烯基氟硅树脂及其制备方法,采用普通硅树脂的合成步骤:如水解、水洗、缩聚、脱溶剂合成乙烯基氟硅树脂,避免特殊结构含氟单体的使用以及繁琐的制备过程(现有技术的氟硅树脂制备过程中普遍以硅树脂、氟碳单体为原料进行缩聚而得)。研究中发现:氟硅树脂的性能与有机基团R的种类密切相关,当有机基为 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 时,可改善硅树脂的固化性能并赋予偶联性,赋予氟硅树脂热稳定性、憎水性、脱模性、耐电弧性、耐燃油性能;当有机基为长链烷基时,可提高硅树脂的憎水性。因此,本发明中“含氟有机硅单体的使用”使氟硅树脂的合成可根据不同的固化性能而设计不同的分子结构,且具有较优的耐氧化、电绝缘、耐候、憎水、阻燃、耐盐雾等特性和特殊的耐溶剂、耐燃油性能。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术手段:

[0006] 一种乙烯基氟硅树脂,其结构式为:

[0007]  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5})_{a1}(\text{Me}_2\text{RSiO}_{0.5})_{a2}(\text{MeR}_f\text{SiO})_{b1}(\text{MeRSiO})_{b2}(\text{Me}_2\text{SiO})_{b3}(\text{R}_f\text{SiO}_{1.5})_{c1}(\text{MeSiO}_{1.5})_{c2}(\text{RSiO}_{1.5})_{c3}$ ;

[0008] 其中, $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$ 为大于0的自然数,R为乙烯基, $R_f$ 为三氟丙基。

[0009] 优选的,所述乙烯基氟硅树脂的R/Si比为1.0~2.0,此时,树脂的耐燃油性能最好。

[0010] 优选的,所述乙烯基氟硅树脂中乙烯基的摩尔含量 $\leq 33\%$ 。

[0011] 本发明还提供了一种乙烯基氟硅树脂的制备方法,以M、D、T单体为原料,在催化剂存在条件下经水解、缩聚和聚合反应后,制得乙烯基氟硅树脂;

[0012] 其中,所述M单体为六甲基二硅氧烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷或二者的组合;

[0013] 所述D单体为甲基三氟丙基环三硅氧烷、甲基三氟丙基二氯硅烷、甲基三氟丙基二甲氧基硅烷、甲基三氟丙基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基环四硅氧烷、甲基乙烯基二氯硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅氧、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、八甲基环四硅氧烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二甲氧基硅烷或二甲基二乙氧基硅烷中的至少一种；

[0014] 所述T单体为三氟丙基三氯硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷中的至少一种。

[0015] 优选的,所述水解反应中,催化剂为浓盐酸与三氟甲磺酸的混合物。

[0016] 更优选的,所述浓盐酸与三氟甲磺酸的混合物中,浓盐酸占反应物的3~10%,三氟甲磺酸占反应物的0.1%~1.0%。

[0017] 优选的,所述缩聚反应中,缩合温度为80~120℃

[0018] 优选的,所述缩聚反应中,催化剂为碱金属氢氧化物。

[0019] 更优选的,所述碱金属氢氧化物为氢氧化锂、氢氧化钠或氢氧化钾中的至少一种。

[0020] 更优选的,所述碱金属氢氧化物用量占反应物的0.1%~1.0%。

[0021] 优选的,所述聚合反应的条件为于120~180℃、减压条件下,脱低沸0.5~4h。

[0022] 更优选的,所述减压条件为133~1330Pa。

[0023] 优选的,所述缩聚反应后,加入弱酸中和反应体系中残留的碱。

[0024] 更优选的,所述弱酸的用量占反应物的0.1%~1.0%。

[0025] 本发明还提供了一种优选的乙烯基氟硅树脂制备方法,包括:

[0026] (1)水解

[0027] M、D、T单体混合均匀,室温下逐滴加入含溶剂、H<sub>2</sub>O以及催化剂的反应瓶中,搅拌,滴加完毕后,升温至60~120℃,回流反应2~10h,静置,分层;

[0028] (2)水洗、干燥

[0029] 水解液用蒸馏水洗涤至pH=6~7,静置,无水氯化钙或硫酸镁干燥8~24h;

[0030] (3)缩合

[0031] 水洗液脱除溶剂,升温至80~120℃,催化缩合,反应4~8h;

[0032] (4)中和

[0033] 缩合液加入与步骤(3)催化剂等摩尔的中和剂进行中和;

[0034] (5)脱低沸

[0035] 中和液升温至120~180℃,减压,脱低沸0.5~4h,得乙烯基氟硅树脂。

[0036] 本发明所述的乙烯基氟硅树脂在现代涂料及表面处理领域,如军工设备的外层防护、输油管道外层的防水防腐、厨卫用具、挡风玻璃、木材和建筑物等的应用。

[0037] 本发明的有益效果

[0038] (1)本发明采用普通硅树脂的合成步骤:如水解、水洗、缩聚、脱溶剂合成乙烯基氟硅树脂,避免特殊结构含氟单体的使用以及繁琐的制备过程。另外,本发明中含氟有机硅单体的使用使得氟硅树脂的合成可根据不同的固化性能而设计不同的分子结构。

[0039] (2)本发明制备方法简单、实用性强、易于推广。

附图说明

[0040] 图1乙烯基氟硅树脂的<sup>1</sup>H NMR图；

[0041] 图2乙烯基氟硅树脂的<sup>29</sup>Si NMR图。

### 具体实施方式

[0042] 以下通过实施例对本发明特征及其它相关特征作进一步详细说明,以便于同行业技术人员的理解:

[0043] 实施例1

[0044] 四甲基二乙烯基二硅氧烷415g、甲基三氟丙基环三硅氧烷780g、甲基三氟丙基三甲氧基硅烷1280g混合均匀,室温下逐滴加入含溶剂5000g、盐酸175g、三氟甲磺酸25g、H<sub>2</sub>O 270g的水解反应釜中,搅拌,滴加完毕后,升温至80℃,回流反应4h,静置,分层,水解液蒸馏水洗至pH=6~7,静置,无水氯化钙干燥12h后脱除溶剂,并加入氢氧化钾5.0g在80℃缩合4h,冷至室温,加入5.5g冰醋酸中和,过滤,升温至150℃,133~1330Pa下脱除溶剂及低沸物,得M/D/T=1/1/1的乙烯基氟硅树脂,<sup>1</sup>H NMR与<sup>29</sup>Si NMR表征产物分子结构。

[0045] 实施例2

[0046] 重复实施例1所述的步骤,只是M/D/T=1/1/2,<sup>1</sup>H NMR与<sup>29</sup>Si NMR表征产物分子结构。

[0047] 实施例3

[0048] 重复实施例1所述的步骤,只是M/D/T=1/1/3,<sup>1</sup>H NMR与<sup>29</sup>Si NMR表征产物分子结构。

[0049] 实施例4

[0050] 重复实施例1所述的步骤,只是M/D/T=1/1/4,<sup>1</sup>H NMR与<sup>29</sup>Si NMR表征产物分子结构。

[0051] 实施例5

[0052] 重复实施例1所述的步骤,只是M/D/T=1/1/5,<sup>1</sup>H NMR与<sup>29</sup>Si NMR表征产物分子结构。

[0053] 对比例1

[0054] 重复实施例1所述的步骤,只是D为甲基三氟丙基二氯硅烷,<sup>1</sup>H NMR与<sup>29</sup>Si NMR表征产物分子结构。

[0055] 对比例2

[0056] 重复实施例1所述的步骤,只是T为甲基三氟丙基三甲氧基硅烷,<sup>1</sup>H NMR与<sup>29</sup>Si NMR表征产物分子结构。

[0057] 最后应该说明的是,以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。上述虽然结合附图对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对本发明保护范围的限制,所属领域技术人员应该明白,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。

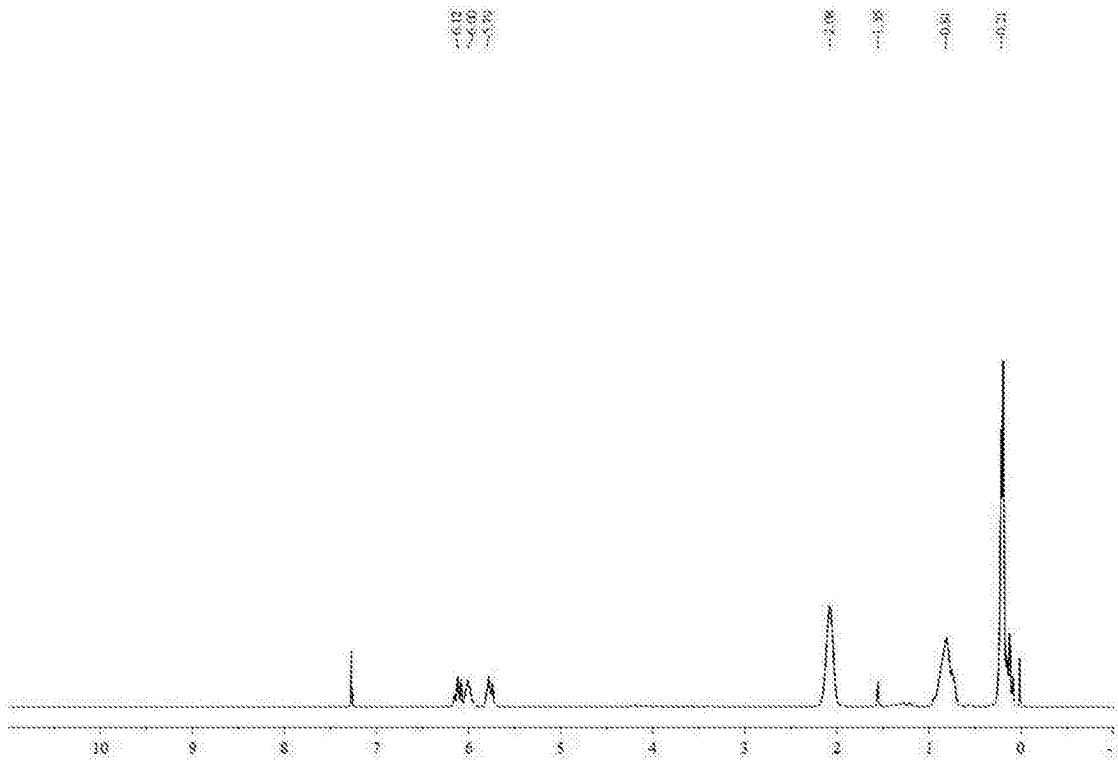


图1

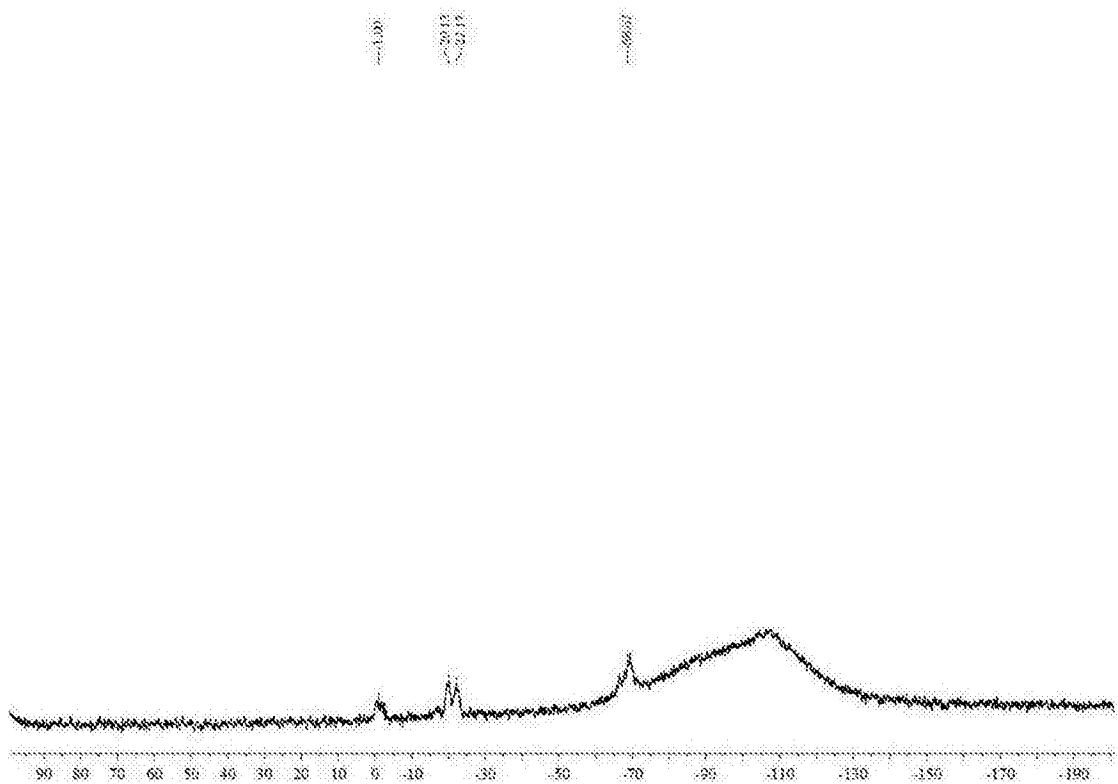


图2