



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105061769 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201510461145. 6

(22) 申请日 2015. 07. 29

(71) 申请人 华南理工大学

地址 511458 广东省广州市南沙区环市大道  
南路 25 号

(72) 发明人 孙东成 谭珠燕

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 何淑珍

(51) Int. Cl.

C08G 77/24(2006. 01)

权利要求书3页 说明书6页 附图2页

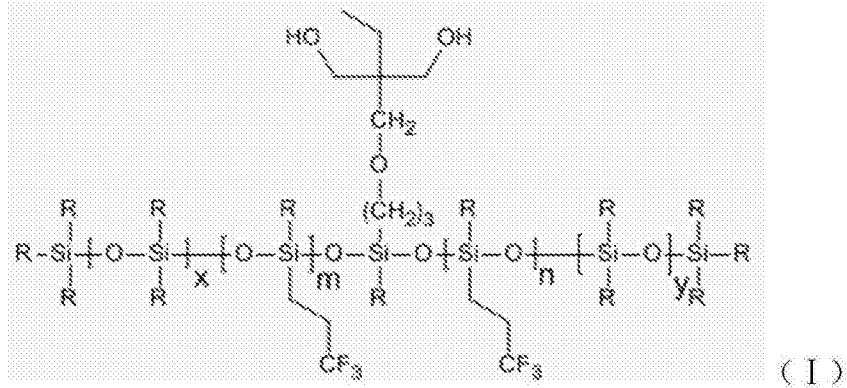
(54) 发明名称

一种聚硅氧烷二醇及其制备方法

(57) 摘要

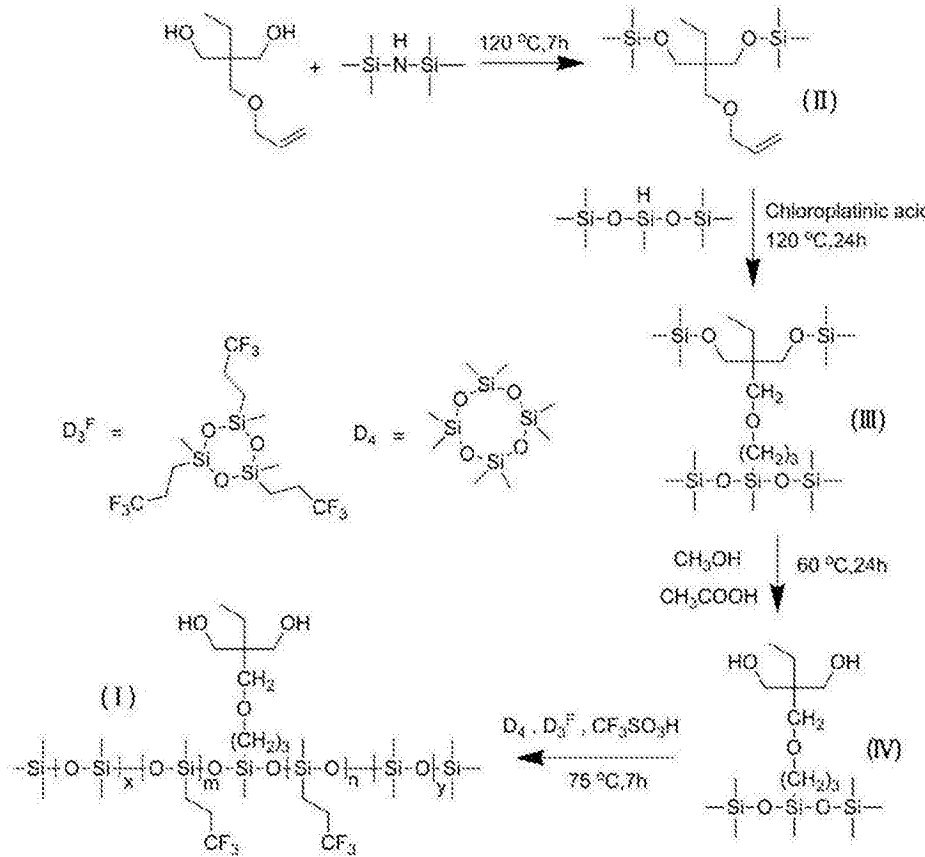
本发明公开一种聚硅氧烷二醇及其制备方法。本发明通过三甲基化反应、硅氢加成反应、醇解反应和开环反应制备一种聚硅氧烷二醇。该聚硅氧烷二醇具有以下特征:(1) 该聚硅氧烷二醇的羟基为等活性的伯羟基,羟基通过烃基与硅氧烷链段相连;(2) 该聚硅氧烷二醇具有双硅氧烷支链的结构特征;(3) 开环反应中采用不同单体与它们之间不同的物质的量之比可调节聚硅氧烷二醇的分子量和氟含量。

1. 一种聚硅氧烷二醇, 其特征在于, 聚硅氧烷二醇的结构式如下:



式中, R 为甲基、乙基或苯基;  $x+m+n+y$  的和为 0-1000 的自然数。

2. 制备权利要求 1 所述的一种聚硅氧烷二醇的方法, 其特征在于, 该聚硅氧烷二醇的合成路线如下:



3. 根据权利要求 2 所述的一种聚硅氧烷二醇的制备方法, 其特征在于, 该聚硅氧烷二醇的合成步骤如下:

(1) 三甲基化反应: 在容器中加入三羟甲基丙烷单烯丙基醚, 升高温度至 80-100°C, 缓慢滴加六甲基二硅氮烷于反应体系中, 滴加完毕后, 升温至 80-100°C, 保温 4h-8h, 反应完毕后, 抽真空除去过量的六甲基二硅氮烷;

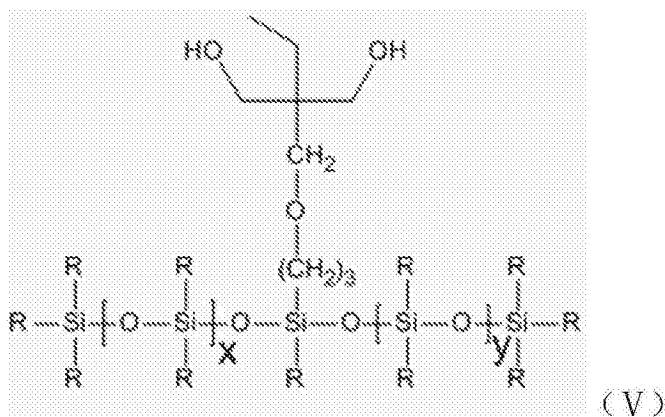
(2) 硅氢化反应: 向步骤 (1) 所得产物中加入七甲基三硅氧烷, 体系升温至 90-120°C, 加入 Pt-烯络合物催化剂, 升温至 80-100°C 保温 2h-4h, 抽真空除去过量的七甲基三硅氧烷;

(3) 醇解反应 :向步骤 (2) 所得产物中加入甲醇和冰醋酸,在 60-65℃ 下回流反应,保温 4-10h,反应完毕后,将液体在一定真空度和温度下,抽真空除去过量的甲醇和冰醋酸,过滤;

(4) 开环聚合反应 :取步骤 (3) 得到的溶液加入环状硅氧烷和含氟环状硅氧烷混合液中,加入浓硫酸催化剂,升温至 50-60℃ 下反应,保温 4h-7h,用碳酸钠除去多余的酸,过滤,抽真空脱除多余的低沸物,即可合成一种聚硅氧烷二醇。

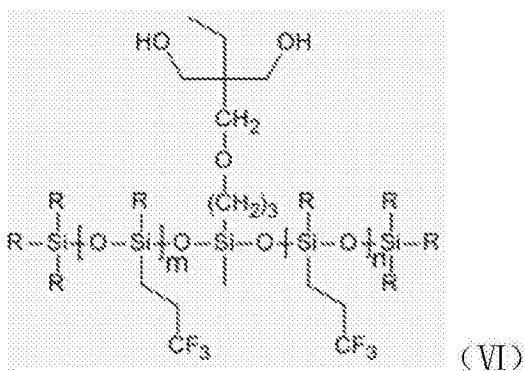
4. 根据权利要求 1 所述的一种聚硅氧烷二醇,其特征在于,该聚硅氧烷二醇的羟基为等活性的伯羟基,羟基通过烃基与硅氧烷链段相连;该聚硅氧烷二醇具有双硅氧烷支链的结构特征。

5. 根据权利要求 1 所述的一种聚硅氧烷二醇,其特征在于若  $m = n = 0$ ,聚硅氧烷二醇为不含氟的聚硅氧烷二醇,结构式如下:



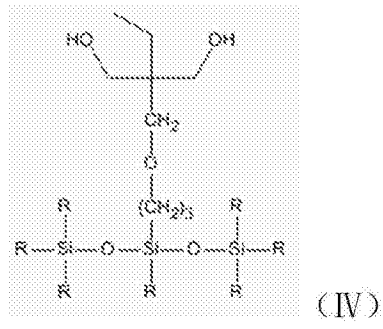
式中,R 为甲基、乙基或苯基; $x+y$  的和为 0-1000 的自然数。

6. 根据权利要求 1 所述的一种聚硅氧烷二醇,其特征在于,若  $x = y = 0$ ,则当聚硅氧烷二醇分子量一定时,氟在该聚硅氧烷二醇中含量最高,结构式如下:



式中,R 为甲基、乙基或苯基; $m+n$  的和为 0-1000 的自然数。

7. 根据权利要求 1 所述的一种聚硅氧烷二醇,其特征在于若  $m = n = x = y = 0$ ,则该聚硅氧烷二醇为含硅氧烷的小分子二元醇,结构式如下:



式中, R 为甲基、乙基或苯基。

## 一种聚硅氧烷二醇及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机硅功能性单体、有机硅橡胶及其改性聚酯的应用领域，具体涉及一种聚硅氧烷二醇及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚有机硅氧烷（简称聚硅氧烷）兼具有有机聚合物及无机材料的特性，表现出良好的热稳定性，同时聚硅氧烷还具有玻璃化温度低、透气性高、介电性优良、与生物相容性好等优点和特殊的表面性能。由于聚硅氧烷分子间的作用力比较弱，使其作为一种特殊材料使用时力学性能比较差，因此在一定程度上限制了其应用范围。为了提高有机硅在聚酯材料领域中的应用，则需在硅氧烷链段引进活性反应基团，如  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{C}$  等。羟烷基硅氧烷改性聚酯化合物属于半无机、半有机结构的高分子化合物，兼具无机材料与有机材料的性能，其介电性能在较大的温度、湿度、频率范围内保持稳定，还具有优良的耐氧化、耐化学品、电绝缘、耐辐射、耐候、憎水、阻燃、耐盐雾、防霉菌等特性，广泛用于电子电气、轻工纺织、建筑、医疗等行业。

[0003] 由于羟烷基可与多种有机基团反应，如可与  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NCO}$  等基团反应生成酯、氨基甲酸酯等，因此在聚硅氧烷链段中引入羟烷基，是使之成为具有反应活性碳官能团聚硅氧烷的有效方式之一。通过缩聚反应将聚有机硅氧烷主链的末端或侧链上的羟基与  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NCO}$  等基团相链接，形成嵌段、接枝或互穿网络共聚物，借助化学键使这两种极性相差较大的聚合物结合在一起的方法，从而制备符合要求的高性能材料。

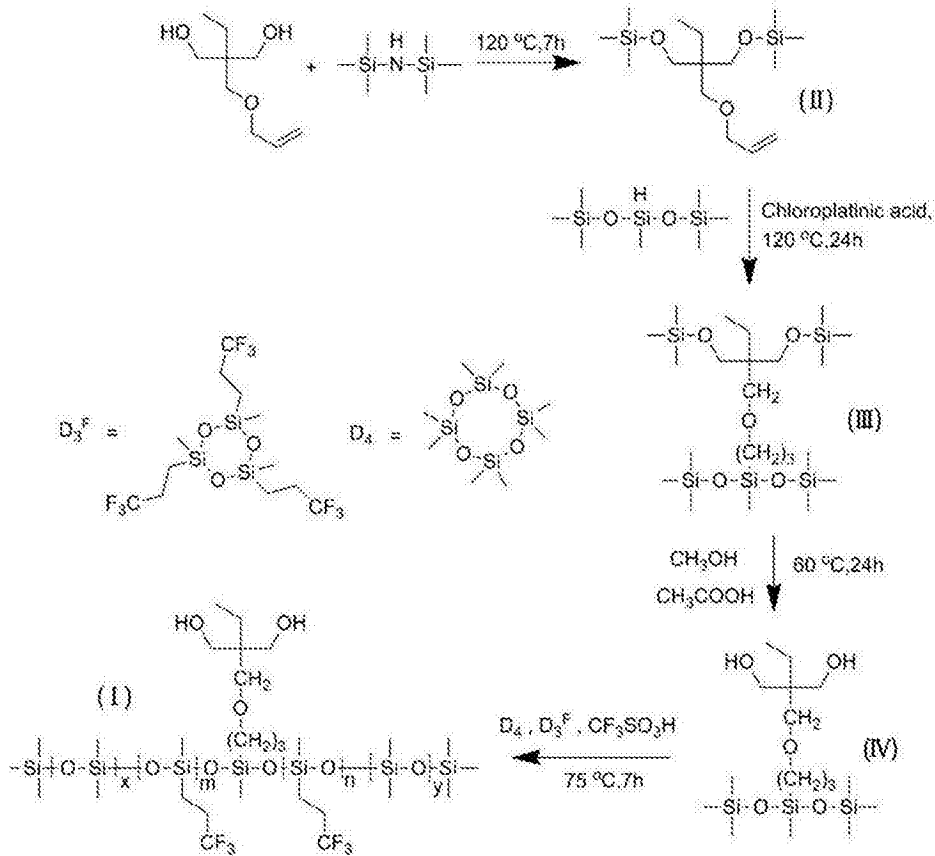
[0004] Motegi 等人在专利 US5059707 用了 2-亚甲基-1,3-丙二醇与长链段的含氢硅氧烷反应生成单条硅氧烷支链的端双羟烷基聚硅氧烷。在实施案例中，以 2-亚甲基-1,3-(三甲基硅氧烷基)丙烷在氯铂酸的催化下与长链段的单端含氢硅氧基进行硅氢加成反应；随后得甲醇回流作用下，脱去三甲基硅氧烷基的保护，释放羟基，生成带长支链的单端双羟烷基硅氧烷。该合成方法存在诸多缺点：反应物 2-亚甲基-1,3-丙二醇较难购买，原料成本高；生成的产物只含一条硅氧烷支链，硅含量较低等。Kevin Anthony O'Lenick 等人在专利 US20100016501 用烯丙醇与双端含氢硅氧烷进行硅氢加成，合成了双端羟烷基聚硅氧烷聚合物。生成的聚硅氧烷聚合物的羟基在硅氧烷链段的两端，故在与  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NCO}$  反应时生成嵌段型聚酯。在嵌段结构中，为了达到较好的表面性能，通常需要添加较大量的硅氧烷，但是硅氧烷与聚酯相容性差，这将导致改性的聚酯发生严重的微相分离，影响其机械性能。而接枝结构的硅氧烷改性聚酯其硅氧烷链段自由度较大，故较少的硅氧烷加入量，聚酯就能达到理想的表面改性效果。

[0005] 这些方案制备的双羟烷基聚硅氧烷均有其缺点，但本发明合成的是双支链结构，同时可以根据环状硅氧烷和含氟环状硅氧烷的用量和比例不同，制备支链长度可调，氟含量可变的（含氟）聚硅氧烷二醇，用该二醇合成所得的聚酯表面性能改善得更明显，应用前景更广阔。

[0006] 聚硅氧烷二醇是一类含有有机链段与无机链段相结合的聚合物，结构中以羟链段

为主链,含有两个伯羟基,羟基的活性基本相同,且易于与 -NCO、-COOH、环氧等基团发生共聚反应,接枝到聚酯中;且可以用同一合成路线通过改变最后一步的反应物的比例,制备氟含量不同和硅氧烷支链长短不同的(含氟)聚硅氧烷二醇;同时含有两条含氟聚硅氧烷支链,在与其它物质形成聚酯共聚物时,由于硅元素和氟元素的表面能小,硅氧烷链段会向表面伸展,从而使得聚酯具有优异的表面特性,鉴于其结构与性能的优点,本发明针对羟基硅油结构的不足之处,提出新的合成方法,举例反应式如下:

[0007]

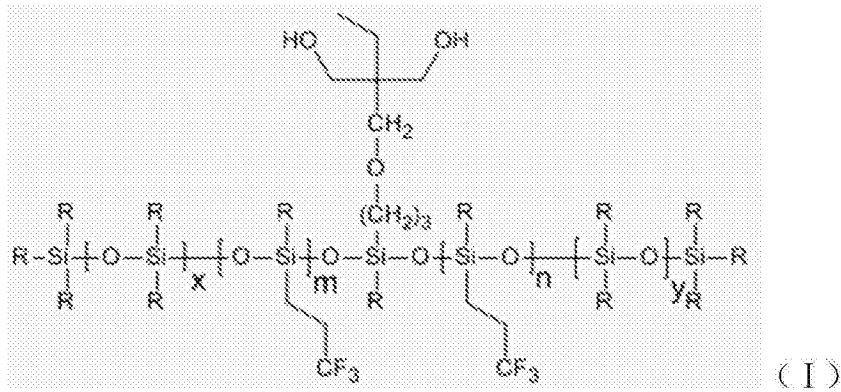


发明内容

[0008] 针对目前制备的双羟基聚硅氧烷均存在很多缺点,本发明合成了一种双支链结构,同时可以根据环状硅氧烷和含氟环状硅氧烷的用量和比例不同,制备支链长度可调,氟含量可变的(含氟)聚硅氧烷二醇,用该二醇合成所得的聚酯表面性能改善得更明显,应用前景更广阔。

[0009] 一种聚硅氧烷二醇,该聚硅氧烷二醇的结构式如下:

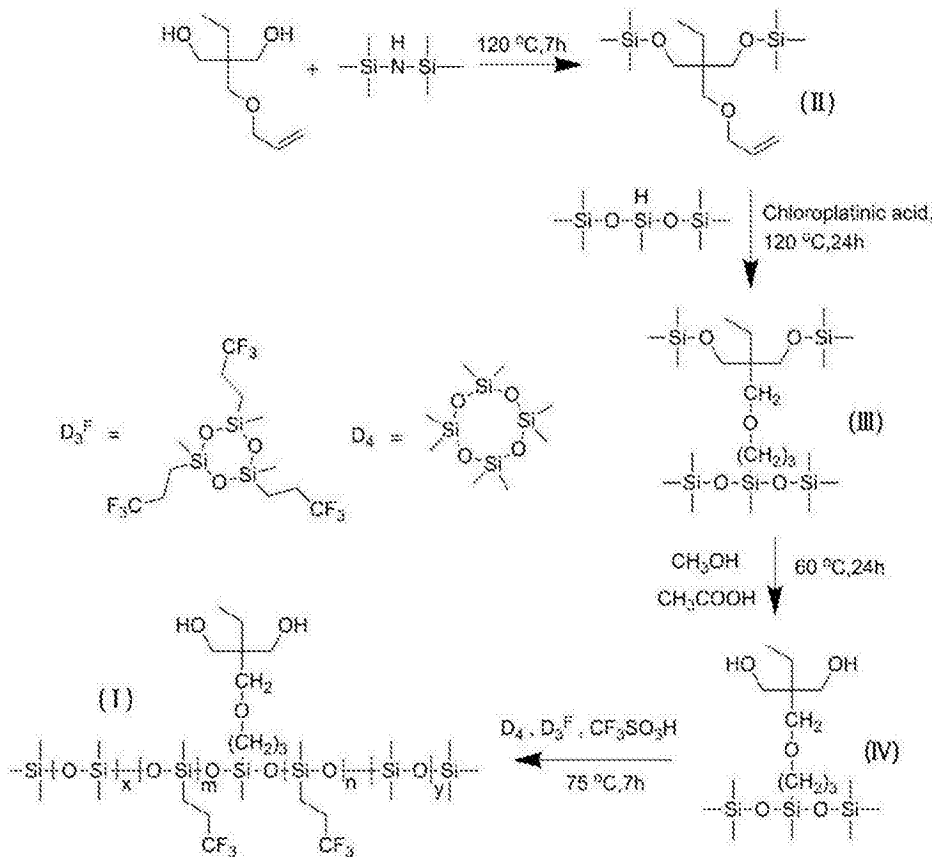
[0010]



[0011] 式中, R 为甲基、乙基或苯基 ;x+m+n+y 的和为 0-1000 的自然数。

[0012] 所述的聚硅氧烷二醇的合成路线如下 :

[0013]



[0014] 所述聚硅氧烷二醇的合成步骤如下 :

[0015] (1) 三甲基化反应 : 在容器中加入三羟甲基丙烷单烯丙基醚, 升高温度至 80-100℃, 缓慢滴加六甲基二硅氮烷于反应体系中, 滴加完毕后, 升温至 80-100℃, 保温 4h, 反应完毕后, 脱除多余的六甲基二硅氮烷 ;

[0016] (2) 硅氢化反应 : 向步骤 (1) 所得产物中加入七甲基三硅氧烷, 体系升温至 90-120℃, 加入 Pt- 烯烃络合物催化剂, 升温至 80-100℃ 保温 6h, 脱除多余的七甲基三硅氧烷 ;

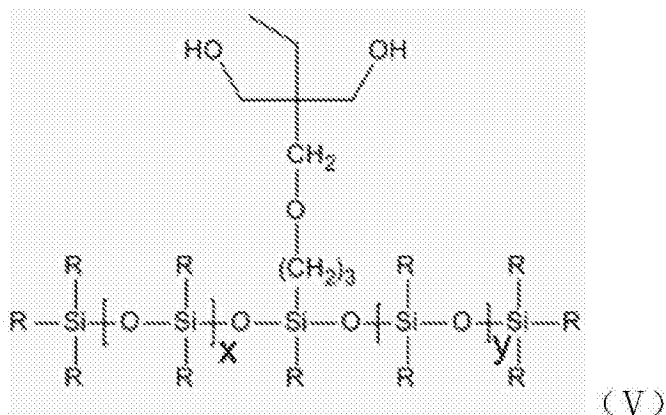
[0017] (3) 醇解反应 : 向步骤 (2) 所得产物中加入甲醇, 加入少量冰醋酸, 在 65℃ 下回流反应, 保温 6h, 反应完毕后, 脱除多余的甲醇, 过滤 ;

[0018] (4) 开环聚合反应:取步骤(3)得到的溶液加入环状硅氧烷和含氟环状硅氧烷混合液中,加入催化剂,升温至 50-60℃下反应,保温 4h,用碳酸钠除去多余的酸,过滤,脱除多余的低沸物,即可合成一种聚硅氧烷二醇。

[0019] 进一步地,所述聚硅氧烷二醇的羟基为等活性的伯羟基,羟基通过烃基与硅氧烷链段相连;该聚硅氧烷二醇具有双硅氧烷支链的结构特征;开环反应中采用不同单体及不同单体之间不同的物质的量之比可调节聚硅氧烷二醇的分子量和氟含量。

[0020] 进一步地,所述聚硅氧烷二醇结构式中,若  $m = n = 0$ ,为不含氟的聚硅氧烷的二醇,结构式如下:

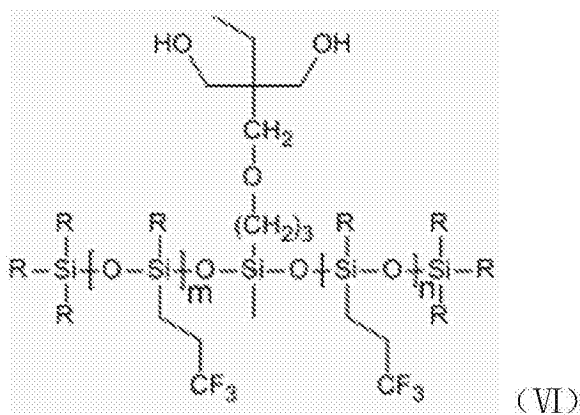
[0021]



[0022] 式中,R为甲基、乙基或苯基; $x+y$ 的和为 0-1000 的自然数。

[0023] 进一步地,所述聚硅氧烷二醇结构式中,若  $x = y = 0$ ,则当聚硅氧烷二醇分子量一定时,氟在该聚硅氧烷二醇中含量最高,结构式如下:

[0024]

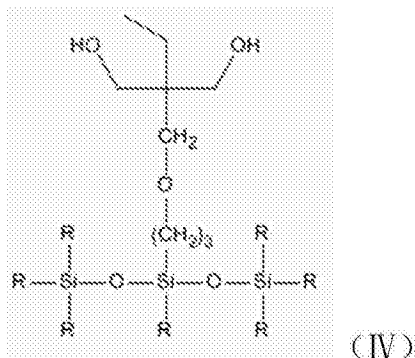


[0025] 式中,R为甲基、乙基或苯基; $m+n$ 的和为 0-1000 的自然数。

[0026] 所述聚硅氧烷二醇结构式中,若  $m = n = x = y = 0$ ,则该聚硅氧烷二醇为含硅氧烷的小分子二元醇,结构式如下:

[0027]





[0028] 式中, R 为甲基、乙基或苯基。

[0029] 进一步优化地, (含氟) 聚硅氧烷二醇的制备方法包括四步反应, 合成步骤如下:

[0030] 步骤 (1) 中, 三羟甲基丙烷单烯丙基醚与羟基保护剂的投料摩尔比为 1:1.2-1:3。

[0031] 进一步优化地, 步骤 (2) 中, 步骤 (1) 所得产物与七甲基三硅氧烷摩尔比为 1:2-1:3, 体系升温至 90-120°C, 加入 Pt- 烯炔络合物催化剂, 催化剂的用量为单体总质量 6-9ppm, 升温至 80-100°C 保温 6h, 脱除多余的七甲基三硅氧烷;

[0032] 进一步优化地, 步骤 (3) 中, 向步骤 (2) 所得产物中加入甲醇, 步骤 (2) 所得产物与甲醇的摩尔比是 1:2-1:3, 加入的冰醋酸用量为单体总质量的 1%-5%, 在 65°C 下回流反应, 保温 6h, 反应完毕后, 将液体脱除多余的甲醇, 过滤。

[0033] 进一步优化地, 步骤 (4) 取量步骤 (3) 得到的溶液加入环状硅氧烷和含氟环状硅氧烷混合液中, 摩尔比根据所合成的羟基硅油的分子量而定, 加入催化剂, 升温至 50-60°C 下反应, 保温 4h。

[0034] 与现有技术相比, 本发明具有如下优点和技术效果:

[0035] 本发明合成的是双支链结构, 同时可以根据环状硅氧烷和含氟环状硅氧烷的用量和比例不同, 制备支链长度可调, 氟含量可变的 (含氟) 聚硅氧烷二醇, 用该二醇合成所得的聚酯表面性能改善得更明显, 应用前景更广阔。

#### 附图说明

[0036] 图 1 是化合物 (IV) 的核磁图。

[0037] 图 2 是实施例 2 产物聚硅氧烷二醇的核磁图。

[0038] 图 3 是实施例 3 产物含氟聚硅氧烷二醇的核磁图。

#### 具体实施方式

[0039] 以下结合附图和实例对本发明的具体实施作进一步说明, 但本发明的实施和保护不限于此。

[0040] 实施例 1

[0041] 取 174g 三羟甲基丙烷单烯丙基醚于装有搅拌装置和温度计的四口烧瓶中, 缓慢滴入 300g 六甲基二硅氮烷, 滴加完毕后在 90°C 左右保温 4h。反应过程中有大量氨气生成, 用质量分数为 30% 的稀硫酸吸收, 反应完毕后, 抽真空除去过量的六甲基二硅氮烷。得到澄清无色液体, 为化合物 A, 产率为 97%。

[0042] 取 159g 化合物 A 和 200g 七甲基三硅氧烷于带有搅拌装置、冷凝回流管和温度计

的三口烧瓶,升高温度至 80℃ -100℃,加入约 0.60g Pt- 烯炔络合物催化剂,保温反应 6 小时。生成化合物 B。反应完毕后,抽真空除去过量的七甲基三硅氧烷。得到澄清淡黄色液体,为化合物 B,产率为 93%。

[0043] 取 135g 化合物 B、4.0g 冰醋酸和 30g 甲醇于带有搅拌装置、冷凝回流管和温度计的三口烧瓶,升温至 65℃,保温回流。反应完毕后,抽真空除去过量的甲醇和冰醋酸。反应完得到澄清淡黄色液体,为化合物 C,产率为 95%。

[0044] 取 63g 化合物 C 和 96gD<sub>4</sub>于带有搅拌装置、冷凝回流管和温度计的三口烧瓶,升温至 55℃,加入 2.5ml 浓硫酸催化剂,保温 4h。反应完毕后,加入碳酸钠除去过量的酸,过滤,抽真空度脱除有机层脱多余的低沸物,即得到含双聚硅氧烷支链的二醇。反应完得到澄清无色液体,为化合物 D,产率为 80%。按照 GB120083-2009 测得羟烷基硅氧烷的平均相对分子质量为 1156。

[0045] 实施例 2

[0046] 制备化合物 C 步骤与实施例 1 相同。

[0047] 取 63g 化合物 C 和 96gD<sub>4</sub>于带有搅拌装置、冷凝回流管和温度计的三口烧瓶,升温至 55℃,加入约 2.5ml 浓硫酸催化剂,保温 4h。反应完毕后,加入碳酸钠除去过量的酸,过滤,抽真空脱除多余的低沸物,即得到含双聚硅氧烷支链的二醇。反应完得到澄清无色液体,为化合物 E,产率为 79%。按照 GB120083-2009 测得羟烷基硅氧烷的平均相对分子质量为 1173。

[0048] 实施例 3

[0049] 制备化合物 C 步骤与实施例 1 相同。

[0050] 取 59.4g 化合物 C 和 90.6gD<sub>3</sub><sup>F</sup>于带有搅拌装置、冷凝回流管和温度计的三口烧瓶,升温至 55℃,加入约 2.5ml 浓硫酸催化剂,保温 4h。反应完毕后,加入碳酸钠除去过量的酸,过滤,抽真空将有机层脱除多余的低沸物,即得到含双聚硅氧烷支链的二醇。反应完得到澄清无色液体,为化合物 F,产率为 83%。按照 GB120083-2009 测得羟烷基硅氧烷的平均相对分子质量为 1146。

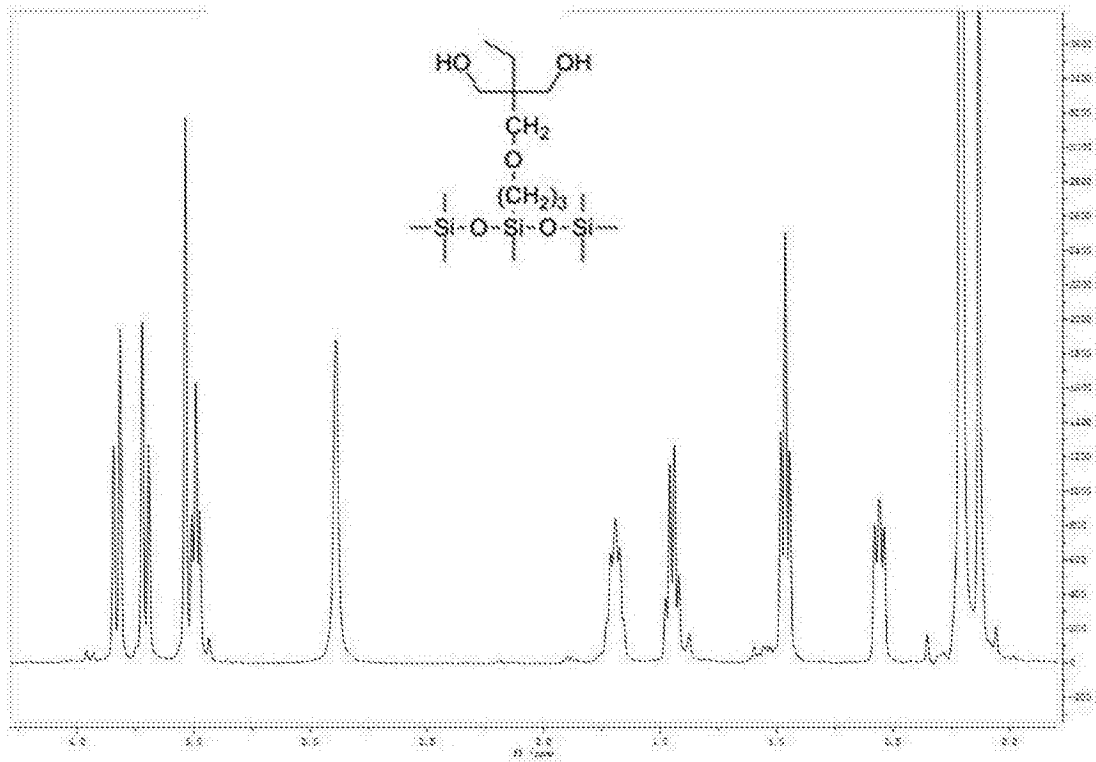


图 1

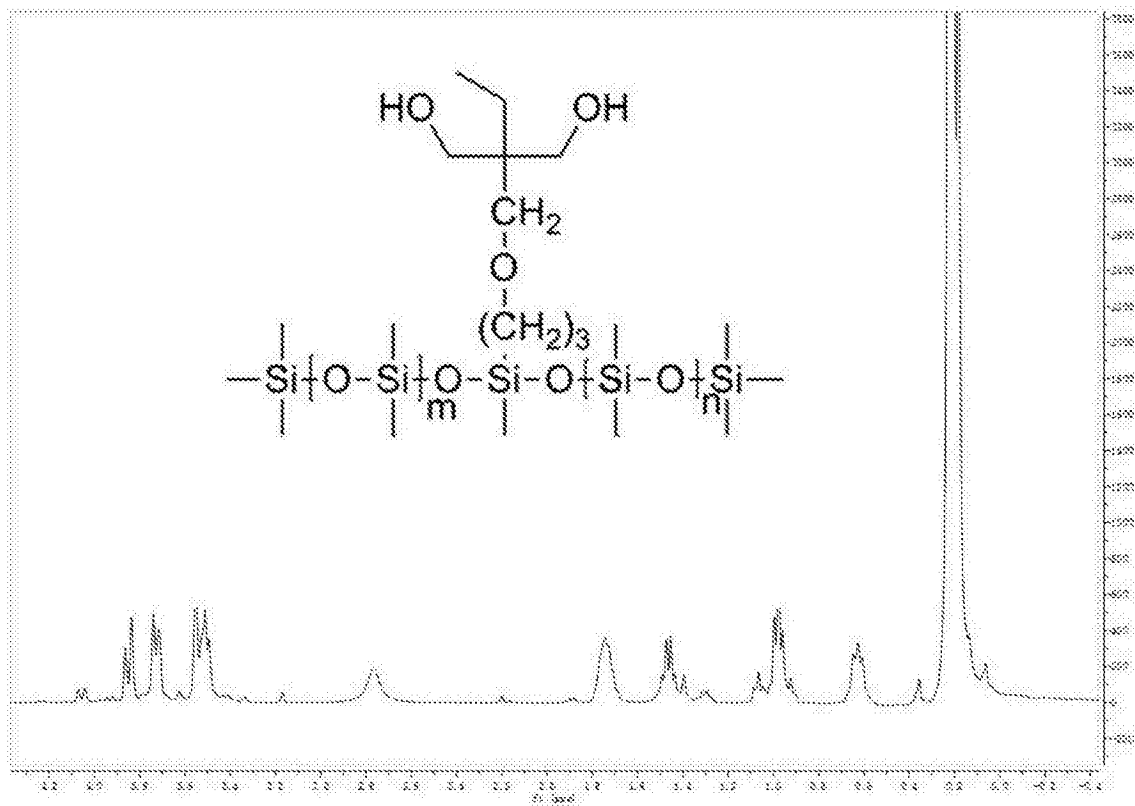


图 2

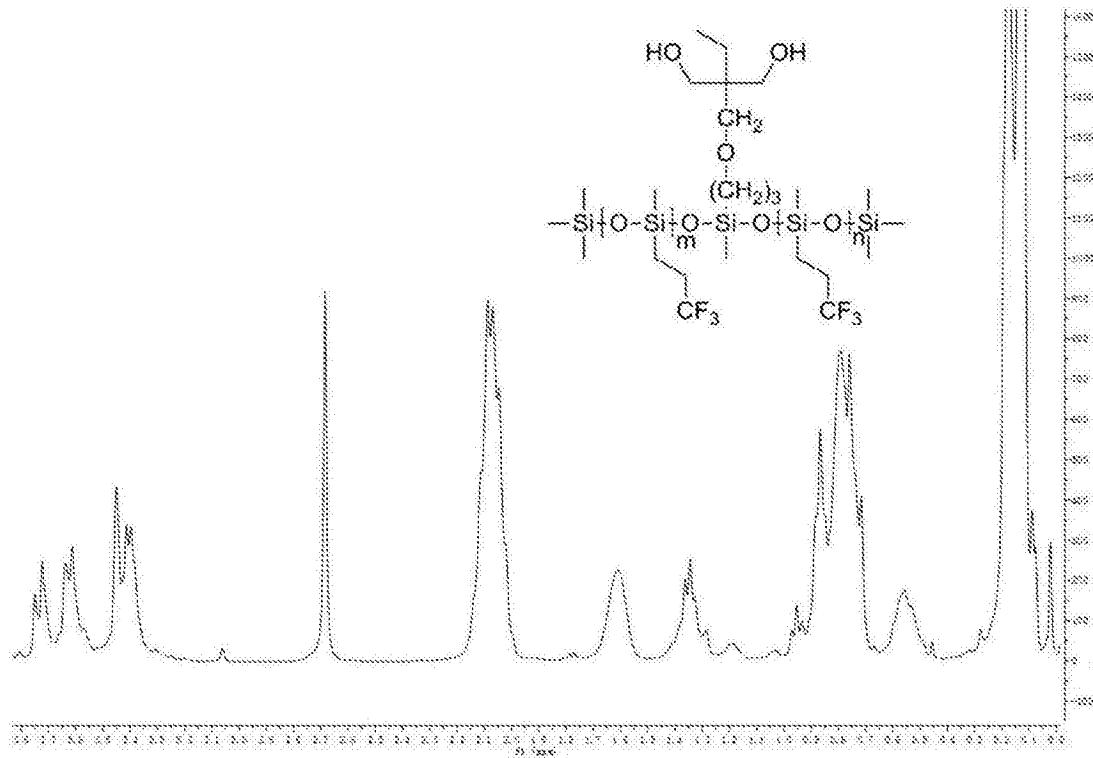


图 3