



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102391297 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201110252005. X

CN 1712425 A, 2005. 12. 28, 全文.

(22) 申请日 2011. 08. 30

CN 101103064 A, 2008. 01. 09, 全文.

(73) 专利权人 华南理工大学

审查员 解肖鹏

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

(72) 发明人 刘述梅 杨燕 赵建青 赵颖

(51) Int. Cl.

C07F 7/08 (2006. 01)

C08G 77/14 (2006. 01)

C08K 5/5435 (2006. 01)

C08L 83/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040197284 A1, 2007. 10. 07, 全文.

WO 2010121873 A1, 2010. 10. 28, 全文.

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

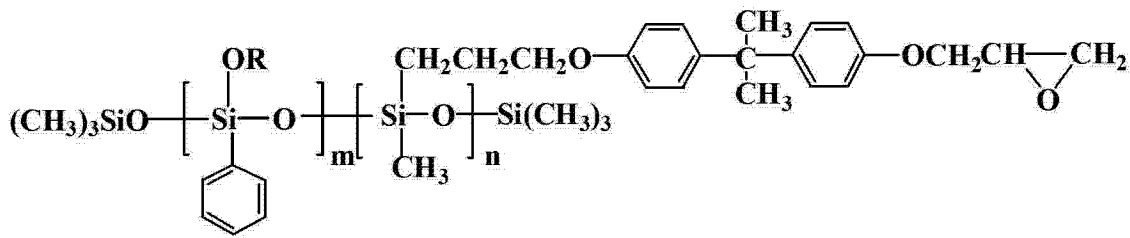
(54) 发明名称

侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物及其制备方法。该方法先将  $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷、苯基三烷氧基硅烷和甲苯混合, 加热升温至 85~90℃, 滴加稀盐酸, 反应 5~8h 后, 加入封端剂, 继续反应, 冷却后得聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液; 然后将双酚 A 钠盐或钾盐溶液加入到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液中, 再加入相转移催化剂, 加热升温至, 反应 4~6h; 加入环氧氯丙烷反应, 冷却后分离除去水层和甲苯后, 真空干燥即得侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。本发明侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物耐热氧稳定性好、难燃, 用作高分子材料共混体系的相容剂可引入聚硅氧烷结构的耐高低温性、难燃性等, 且适合较高的加工温度。

1. 一种侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物,其特征在于结构式为:



其中 R 为 -H、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, m、n 均为整数, 1 ≤ m ≤ 5, 1 ≤ n ≤ 5。

2. 权利要求 1 所述的侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤一、将 γ-氯丙基甲基二烷氧基硅烷、苯基三烷氧基硅烷和甲苯混合,加热升温至 85 ~ 90℃,滴加质量浓度 5 ~ 7% 的稀盐酸,反应 5 ~ 8h 后,加入封端剂,继续反应 3 ~ 5h,冷却后除去水层,清洗甲苯层至中性,得聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液;所述 γ-氯丙基甲基二烷氧基硅烷为 γ-氯丙基甲基二甲氧基硅烷或 γ-氯丙基甲基二乙氧基硅烷,苯基三烷氧基硅烷为苯基三甲氧基硅烷或苯基三乙氧基硅烷;γ-氯丙基甲基二烷氧基硅烷与苯基三烷氧基硅烷摩尔比为 0.2 ~ 1:1;所述甲苯的加入量为 γ-氯丙基甲基二烷氧基硅烷和苯基三烷氧基硅烷总质量的 2 ~ 4 倍;所述稀盐酸的加入量为 γ-氯丙基甲基二烷氧基硅烷和苯基三烷氧基硅烷总质量的 0.3 ~ 0.6 倍;所述封端剂为六甲基二硅氧烷、三甲基氯硅烷,封端剂的加入量为 γ-氯丙基甲基二烷氧基硅烷与苯基三烷氧基硅烷摩尔总数的 2 ~ 10%;

步骤二、将双酚 A 钠盐或钾盐溶液加入到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液中,再加入相转移催化剂,加热升温至 70 ~ 85℃,搅拌下回流反应 4 ~ 6h;

所述相转移催化剂为十四烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵,加入量为双酚 A 摩尔数的 5 ~ 10%;

所述双酚 A 钠盐或钾盐溶液的制备方法为:在 N<sub>2</sub> 氛围下,加入双酚 A、氢氧化钾或氢氧化钠以及去离子水,混合均匀后加热升温至 80 ~ 100℃,搅拌下回流反应 1 ~ 2h 后即得;按摩尔数计,双酚 A 的加入量为 γ-氯丙基甲基二烷氧基硅烷的 0.8 ~ 1 倍,氢氧化钾或氢氧化钠的加入量为双酚 A 的 2 ~ 2.1 倍,去离子水的加入量为双酚 A 的 50 ~ 150 倍;

步骤三、将上述反应体系降温至 40 ~ 50℃,加入环氧氯丙烷反应 2 ~ 4h,环氧氯丙烷的加入量为双酚 A 摩尔数的 1 ~ 5 倍,冷却后反应体系分为水层和甲苯层,分离除去水层,将甲苯层用蒸馏水洗至中性,蒸除甲苯后在 80 ~ 100℃ 下真空干燥即得侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。

3. 根据权利要求 2 所述的侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物的制备方法,其特征在于:所述的清洗甲苯层至中性是用饱和硫酸钠水溶液。

## 侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物及其制备方法

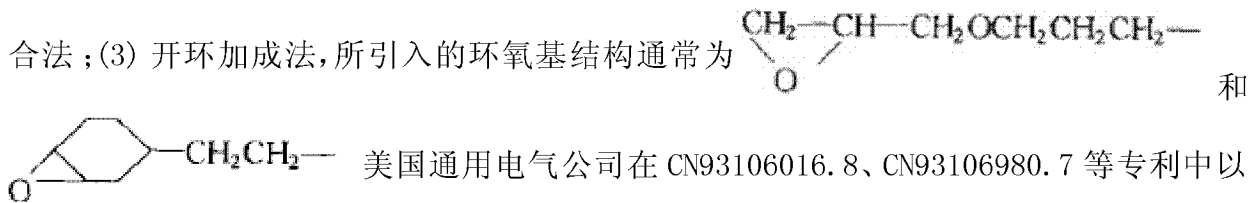
### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物及其制备方法。

### 背景技术

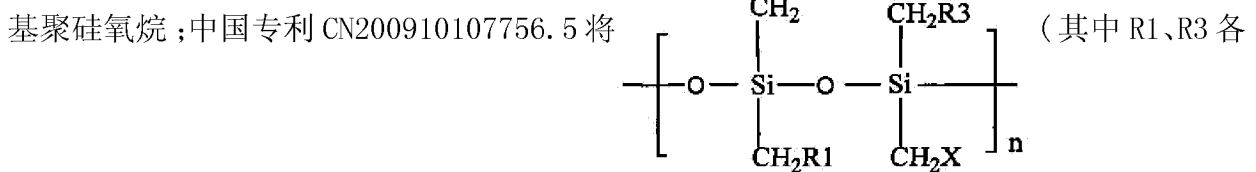
[0002] 有机聚硅氧烷主链由 Si-O-Si 键构成,具有良好的耐高低温性、阻燃性、耐候性、生物相容性等,分子结构中硅氧比例、侧基的种类、分子量等还会较大程度地影响其性能。侧基带环氧基的聚硅氧烷反应活性较高,可以利用环氧基团与胺基、醇羟基、酚羟基、羧基、硫醇基等的反应用作反应中间体,也可利用环氧基团的反应性用作极性高分子材料共混体系的相容剂。通用带有环氧基的乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (PTW)、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (X8900) 等高分子相容剂耐热氧稳定性差,在空气氛中 5% 质量失重温度仅为 250℃ 左右,而侧基带环氧基的聚硅氧烷耐热氧稳定性好,且难燃,用作高分子材料共混体系的相容剂可引入聚硅氧烷结构的耐高低温性、难燃性等,且适合较高的加工温度,具有普通带环氧基共聚物相容剂无法比拟的优势。

[0003] 侧基带环氧基聚硅氧烷的主要制备方法有三种:(1) 氢硅化加成法;(2) 异官能缩合法;(3) 开环加成法,所引入的环氧基结构通常为



美国通用电气公司在 CN93106016.8、CN93106980.7 等专利中以

含有 SiH 的硅烷或硅氧烷与烯烃环氧化物在铂或钨化合物作用下硅氢加成制备了带环氧



自独立地为氢、烷基或苯基;X 为氯原子)与环氧氯乙烷在十氢萘溶剂中,钨碳催化剂作用下,在 120 ~ 160℃ 下反应缩合得到了侧基带环氧基的聚硅氧烷,以上专利合成环氧基聚硅氧烷均需采用贵金属化合物作催化剂,反应条件较苛刻。专利 CN201010115028.1 采用含环氧基的硅烷单体水解缩聚或与其他硅烷单体水解共缩聚的方法制备了带环氧基聚硅氧烷,但该方法中硅烷单体在酸性和碱性条件下水解缩聚的同时其环氧基会产生较严重的开环反应。

### 发明内容

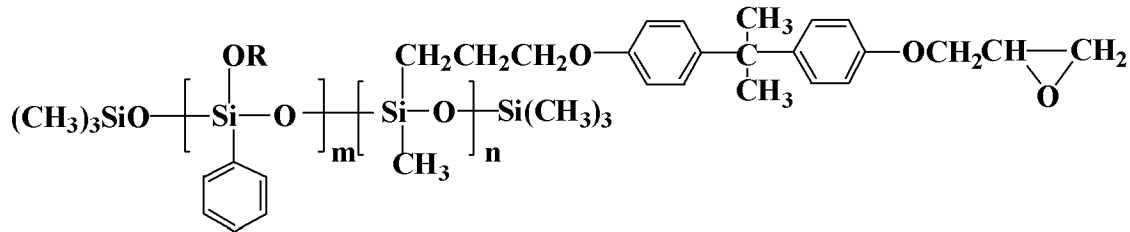
[0004] 本发明的目的在于克服上述已有技术的不足,提供一种耐热氧稳定性好,有反应活性且难燃的侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物;该低聚物的制备方法是先将带有氯丙基的

硅烷单体与苯基三烷氧基水解共缩聚得到侧基带反应性氯丙基和高耐热性苯基的聚硅氧烷,然后利用氯丙基与双酚 A 在相转移催化剂作用下的亲核取代反应引入双酚 A 钠盐或钾盐,再利用其与环氧氯丙烷的反应接上环氧基团。

[0005] 本发明目的通过如下技术方案实现:

[0006] 一种侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物,其结构式为:

[0007]



[0008] 其中 R 为  $-H$ 、 $-Si(CH_3)_3$ ,  $m$ 、 $n$  均为整数,  $1 \leq m \leq 5$ ,  $1 \leq n \leq 5$ 。

[0009] 侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤一、将  $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷、苯基三烷氧基硅烷和甲苯混合,加热升温至  $85 \sim 90^\circ C$ ,滴加质量浓度  $5 \sim 7\%$  的稀盐酸,反应  $5 \sim 8h$  后,加入封端剂,继续反应  $3 \sim 5h$ ,冷却后除去水层,清洗甲苯层至中性,得聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液;所述  $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷为  $\gamma$ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷或  $\gamma$ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷,苯基三烷氧基硅烷为苯基三甲氧基硅烷或苯基三乙氧基硅烷; $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷与苯基三烷氧基硅烷摩尔比为  $0.2 \sim 1 : 1$ ;所述甲苯的加入量为  $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷和苯基三烷氧基硅烷总质量的  $2 \sim 4$  倍;所述稀盐酸的加入量为  $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷和苯基三烷氧基硅烷总质量的  $0.3 \sim 0.6$  倍;所述封端剂为六甲基二硅氧烷、三甲基氯硅烷,封端剂的加入量为  $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷与苯基三烷氧基硅烷摩尔总数的  $2 \sim 10\%$ ;

[0011] 步骤二、将双酚 A 钠盐或钾盐溶液加入到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液中,再加入相转移催化剂,加热升温至  $70 \sim 85^\circ C$ ,搅拌下回流反应  $4 \sim 6h$ ;

[0012] 所述相转移催化剂为十四烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵,加入量为双酚 A 摩尔数的  $5 \sim 10\%$ ;

[0013] 所述双酚 A 钠盐或钾盐溶液的制备方法为:在  $N_2$  氛围下,加入双酚 A、氢氧化钾或氢氧化钠以及去离子水,混合均匀后加热升温至  $80 \sim 100^\circ C$ ,搅拌下回流反应  $1 \sim 2h$  后即得;按摩尔数计,双酚 A 的加入量为  $\gamma$ -氯丙基甲基二烷氧基硅烷的  $0.8 \sim 1$  倍,氢氧化钾或氢氧化钠的加入量为双酚 A 的  $2 \sim 2.1$  倍,去离子水的加入量为双酚 A 的  $50 \sim 150$  倍;

[0014] 步骤三、将上述反应体系降温至  $40 \sim 50^\circ C$ ,加入环氧氯丙烷反应  $2 \sim 4h$ ,环氧氯丙烷的加入量为双酚 A 摩尔数的  $1 \sim 5$  倍,冷却后反应体系分为水层和甲苯层,分离除去水层,将甲苯层用蒸馏水洗至中性,蒸除甲苯后在  $80 \sim 100^\circ C$  下真空干燥即得侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。

[0015] 所述的清洗甲苯层至中性是用饱和硫酸钠水溶液清洗甲苯层至中性。

[0016] 相对于现有技术,本发明具有如下特征:

[0017] (1) 本发明侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物耐热氧稳定性好、难燃,用作高分子材料共混体系的相容剂可引入聚硅氧烷结构的耐高低温性、难燃性等,且适合较高的加工温

度,具有普通带环氧基共聚物相容剂无法比拟的优势;

[0018] (2) 与硅氢加成方法相比,本发明反应原料易得,反应温度较低,反应条件温和,易于实现,本发明还利用相转移催化剂实现了双酚 A 与氯丙基和环氧氯丙烷的亲核取代反应,反应效率高;

[0019] (3) 与带环氧基硅烷单体直接水解法相比,很好地避免了环氧基的开环反应。

#### 附图说明

[0020] 图 1 为实施例 1 所得侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物的红外光谱图 (FTIR);

[0021] 图 2 为实施例 1 所得侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物的核磁共振氢谱图 ( $^1\text{H-NMR}$ )。

#### 具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明,但是本发明的实施例不限如此。

[0023] 实施例 1

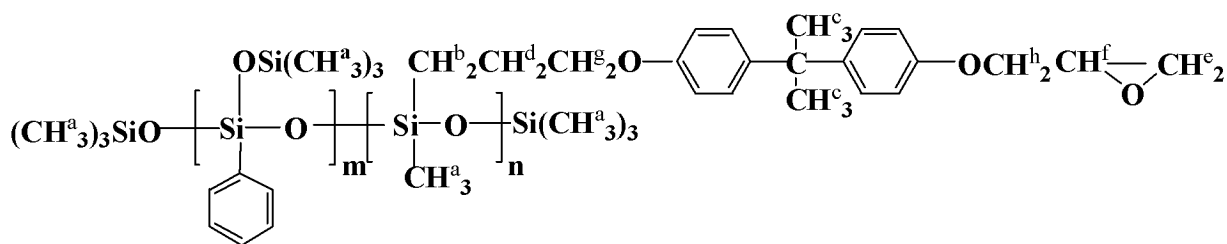
[0024] 步骤一、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中加入 0.08mol  $\gamma$ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、0.1mol 苯基三乙氧基硅烷、116g 甲苯,将反应体系加热升温至 85 $^{\circ}\text{C}$ ,滴加质量分数 7% 的稀盐酸 17.5g,反应 5h 后,加入 0.0108mol 三甲基氯硅烷,继续反应 3h,冷却后除去水层,用饱和硫酸钠水溶液清洗甲苯层至中性,得到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液,将该溶液全部转移到装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中;

[0025] 步骤二、在另一装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的 250ml 四口烧瓶中通入  $\text{N}_2$ ,加入 0.07mol 双酚 A、0.14mol 氢氧化钠以及 90g 去离子水,加热升温至 90 $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌下回流反应 1.5h,冷却后得双酚 A 钠盐溶液;将所制得的双酚 A 钠盐溶液全部加入到盛有聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液的 250ml 四口烧瓶中,另加入 2.21g 十八烷基二甲基苄基氯化铵,加热升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌下回流反应 6h;

[0026] 步骤三、将上述反应体系降温至 50 $^{\circ}\text{C}$ ,加入 0.35mol 环氧氯丙烷反应 3h,冷却后反应体系分为水层和甲苯层,分离除去水层,将甲苯层用蒸馏水洗至中性,蒸除甲苯后在 80 $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥即得粘稠状无色侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。该低聚物耐热氧稳定性优良,在空气氛中 5% 质量失重温度为 321 $^{\circ}\text{C}$ ,对其进行红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱测试,所得谱图分别如图 1 和图 2 所示。产物 FTIR 谱图 (图 1) 上各主要峰的归属为:912 $\text{cm}^{-1}$  为环氧基团特征吸收峰,1088 $\text{cm}^{-1}$ 、1042 $\text{cm}^{-1}$  为 Si-O-Si 伸缩振动双峰,1182 $\text{cm}^{-1}$  为芳醚 C-O 伸缩振动峰,1248 $\text{cm}^{-1}$  为 Si- $\text{CH}_3$  伸缩振动峰,1607 $\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架振动峰,3648 $\text{cm}^{-1}$  为硅醇上的 O-H 伸缩振动峰。

[0027] 为了简单明确地表示产物  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 谱图上各氢化学位移 ( $\delta$ ) 归属,现将侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物结构式上的氢用 a、b、c、d、e、f、g、h、Ph (表示苯环) 标示如下:

[0028]



[0029] 实施例 2 ~ 6 产物结构上的氢采用同样的标示。由图 2 可知各氢的  $\delta$  分别为： $H_a \approx 0.15$ ,  $H_b \approx 0.69$ ,  $H_c \approx 1.65$ ,  $H_d \approx 1.84$ ,  $H_e \approx 2.76$ ,  $H_f \approx 2.90$ ,  $H_g \approx 3.37$ ,  $H_h \approx 4.13$ ,  $H_{ph} = 6.71 \sim 7.25$ , 另外硅醇上氢的  $\delta$  为 4.40。

[0030] 实施例 2

[0031] 步骤一、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中加入 0.02mol  $\gamma$ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷、0.1mol 苯基三甲氧基硅烷、96g 甲苯, 将反应体系加热升温至 85℃, 滴加质量分数 5% 的稀盐酸 14.4g, 反应 8h 后, 加入 0.012mol 六甲基二硅氧烷, 继续反应 3h, 冷却后除去水层, 用饱和硫酸钠水溶液清洗甲苯层至中性, 得到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液, 将该溶液全部转移到装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中;

[0032] 步骤二、在另一装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的 250ml 四口烧瓶中通入  $N_2$ , 加入 0.02mol 双酚 A、0.06mol 氢氧化钾以及 81g 去离子水, 加热升温至 80℃, 搅拌下回流反应 1h, 冷却后得双酚 A 钾盐溶液; 将所制得的双酚 A 钾盐溶液全部加入到盛有聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液的 250ml 四口烧瓶中, 另加入 0.79g 十六烷基二甲基苄基氯化铵, 加热升温至 70℃, 搅拌下回流反应 4h;

[0033] 步骤三、将上述反应体系降温至 48℃, 加入 0.06mol 环氧氯丙烷反应 4h, 冷却后反应体系分为水层和甲苯层, 分离除去水层, 将甲苯层用蒸馏水洗至中性, 蒸除甲苯后在 85℃ 下真空干燥即得浅黄色树脂状侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。该低聚物耐热氧稳定性优良, 在空气氛中 5% 质量失重温度为 334℃, 对其进行红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱测试。

[0034] 产物 FTIR 谱图上各主要峰的归属为:  $910\text{cm}^{-1}$  为环氧基团特征吸收峰,  $1131\text{cm}^{-1}$ 、 $1049\text{cm}^{-1}$  为 Si-O-Si 伸缩振动双峰,  $1172\text{cm}^{-1}$  为芳醚 C-O 伸缩振动峰,  $1248\text{cm}^{-1}$  为 Si-CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰,  $1607\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架振动峰,  $3650\text{cm}^{-1}$  为硅醇上的 O-H 伸缩振动峰。

[0035] 产物  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  谱图上各氢  $\delta$  归属为:  $H_a \approx 0.15$ ,  $H_b \approx 0.68$ ,  $H_c \approx 1.64$ ,  $H_d \approx 1.85$ ,  $H_e \approx 2.77$ ,  $H_f \approx 2.91$ ,  $H_g \approx 3.35$ ,  $H_h \approx 4.18$ ,  $H_{ph} = 6.68 \sim 7.03$ , 另外硅醇上氢的  $\delta$  为 4.37。

[0036] 实施例 3

[0037] 步骤一、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中加入 0.05mol  $\gamma$ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷、0.1mol 苯基三甲氧基硅烷、91g 甲苯, 将反应体系加热升温至 90℃, 滴加质量分数 7% 的稀盐酸 12.1g, 反应 6h 后, 加入 0.003mol 六甲基二硅氧烷, 继续反应 4h, 冷却后除去水层, 用饱和硫酸钠水溶液清洗甲苯层至中性, 得到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液, 将该溶液全部转移到装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中;

[0038] 步骤二、在另一装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的四口烧瓶中加入通入  $N_2$ ,

0.05mol 双酚 A、0.1mol 氢氧化钠以及 108g 去离子水,加热升温至 100℃,搅拌下回流反应 2h,冷却后得双酚 A 钠盐溶液;将所制得的双酚 A 钠盐溶液全部加入到盛有聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液的 250ml 四口烧瓶中,另加入 1.47g 十四烷基二甲基苄基氯化铵,加热升温至 75℃,搅拌下回流反应 6h;

[0039] 步骤三、将上述反应体系降温至 50℃,加入 0.25mol 环氧氯丙烷反应 2h,冷却后反应体系分为水层和有机层,分离除去水层,将有机层用蒸馏水洗至中性,蒸除甲苯后在 100℃ 下真空干燥即得浅黄色树脂状侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。该低聚物耐热氧稳定性优良,在空气氛中 5% 质量失重温度为 330℃,对其进行红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱测试。

[0040] 产物 FTIR 谱图上各主要峰的归属为:  $914\text{cm}^{-1}$  为环氧基团特征吸收峰,  $1117\text{cm}^{-1}$ 、 $1040\text{cm}^{-1}$  为 Si-O-Si 伸缩振动双峰,  $1181\text{cm}^{-1}$  为芳醚 C-O 伸缩振动峰,  $1248\text{cm}^{-1}$  为 Si-CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰,  $1607\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架振动峰。

[0041] 产物 <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱图上各氢  $\delta$  归属为:  $H_a \approx 0.15$ ,  $H_b \approx 0.69$ ,  $H_c \approx 1.66$ ,  $H_d \approx 1.85$ ,  $H_e \approx 2.77$ ,  $H_f \approx 2.92$ ,  $H_g \approx 3.38$ ,  $H_h \approx 4.20$ ,  $H_{ph} = 6.72 \sim 7.33$ 。

[0042] 实施例 4

[0043] 步骤一、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中加入 0.1mol  $\gamma$ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷、0.1mol 苯基三甲氧基硅烷、82g 甲苯,将反应体系加热升温至 85℃,滴加质量分数 7% 的稀盐酸 12.3g,反应 7h 后,加入 0.008mol 三甲基氯硅烷,继续反应 5h,冷却后除去水层,用饱和硫酸钠水溶液清洗甲苯层至中性,得到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液,将该溶液全部转移到装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中;

[0044] 步骤二、在另一装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的 250ml 四口烧瓶中通入 N<sub>2</sub>,加入 0.08mol 双酚 A、0.168mol 氢氧化钾以及 108g 去离子水,加热升温至 80℃,搅拌下回流反应 2h,冷却后得双酚 A 钾盐溶液;将所制得的双酚 A 钾盐溶液全部加入到盛有聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液的 250ml 四口烧瓶中,另加入 2.53g 十六烷基二甲基苄基氯化铵,加热升温至 75℃,搅拌下回流反应 5h;

[0045] 步骤三、将上述反应体系降温至 50℃,加入 0.16mol 环氧氯丙烷反应 3h,冷却后反应体系分为水层和甲苯层,分离除去水层,将甲苯层用蒸馏水洗至中性,蒸除甲苯后在 90℃ 下真空干燥即得粘稠状无色侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。该低聚物耐热氧稳定性优良,在空气氛中 5% 质量失重温度为 316℃,对其进行红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱测试。

[0046] 产物 FTIR 谱图上各主要峰的归属为:  $916\text{cm}^{-1}$  为环氧基团特征吸收峰,  $1106\text{cm}^{-1}$ 、 $1042\text{cm}^{-1}$  为 Si-O-Si 伸缩振动双峰,  $1173\text{cm}^{-1}$  为芳醚 C-O 伸缩振动峰,  $1246\text{cm}^{-1}$  为 Si-CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰,  $1605\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架振动峰,  $3646\text{cm}^{-1}$  为硅醇上的 O-H 伸缩振动峰。

[0047] 产物 <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱图上各氢  $\delta$  归属为:  $H_a \approx 0.15$ ,  $H_b \approx 0.68$ ,  $H_c \approx 1.64$ ,  $H_d \approx 1.82$ ,  $H_e \approx 2.75$ ,  $H_f \approx 2.86$ ,  $H_g \approx 3.30$ ,  $H_h \approx 4.09$ ,  $H_{ph} = 6.68 \sim 7.08$ , 另外硅醇上氢的  $\delta$  为 4.38。

[0048] 实施例 5

[0049] 步骤一、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中加入

0.06mol  $\gamma$ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、0.1mol 苯基三乙氧基硅烷、140g 甲苯,将反应体系加热升温至 90℃,滴加质量分数 5%的稀盐酸 17.5g,反应 6h 后,加入 0.0128mol 三甲基氯硅烷,继续反应 5h,冷却后除去水层,用饱和硫酸钠水溶液清洗甲苯层至中性,得到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液,将该溶液全部转移到装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中;

[0050] 步骤二、在另一装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的 250ml 四口烧瓶中通入  $N_2$ ,加入 0.05mol 双酚 A、0.1mol 氢氧化钾以及 120g 去离子水,加热升温至 100℃,搅拌下回流反应 1h,冷却后得双酚 A 钾盐溶液;将所制得的双酚 A 钾盐溶液全部加入到盛有聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液的 250ml 四口烧瓶中,另加入 0.92g 十四烷基二甲基苄基氯化铵,加热升温至 70℃,搅拌下回流反应 6h;

[0051] 步骤三、将上述反应体系降温至 49℃,加入 0.20mol 环氧氯丙烷反应 4h,冷却后反应体系分为水层和甲苯层,分离除去水层,将甲苯层用蒸馏水洗至中性,蒸除甲苯后在 95℃ 下真空干燥即得浅黄色树脂状侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。该低聚物耐热氧稳定性优良,在空气氛中 5%质量失重温度为 327℃,对其进行红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱测试。

[0052] 产物 FTIR 谱图上各主要峰的归属为:914 $cm^{-1}$  为环氧基团特征吸收峰,1128 $cm^{-1}$ 、1045 $cm^{-1}$  为 Si-O-Si 伸缩振动峰,1188 $cm^{-1}$  为芳醚 C-O 伸缩振动峰,1248 $cm^{-1}$  为 Si-CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰,1608 $cm^{-1}$  为苯环骨架振动峰。

[0053] 产物 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 谱图上各氢  $\delta$  归属为:  $H_a \approx 0.15$ ,  $H_b \approx 0.67$ ,  $H_c \approx 1.63$ ,  $H_d \approx 1.82$ ,  $H_e \approx 2.79$ ,  $H_f \approx 2.93$ ,  $H_g \approx 3.39$ ,  $H_h \approx 4.16$ ,  $H_{ph} = 6.73 \sim 7.20$ 。

[0054] 实施例 6

[0055] 步骤一、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中加入 0.1mol  $\gamma$ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、0.1mol 苯基三甲氧基硅烷和 82g 甲苯,将反应体系加热升温至 85℃,滴加质量分数 5%的稀盐酸 12.3g,反应 5h 后,加入 0.008mol 六甲基二硅氧烷,继续反应 5h,冷却后除去水层,用饱和硫酸钠水溶液清洗甲苯层至中性,得到聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液,将该溶液全部转移到装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中;

[0056] 步骤二、在另一装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的四口烧瓶中通入  $N_2$ ,加入 0.1mol 双酚 A、0.2mol 氢氧化钾以及 90g 去离子水,加热升温至 90℃,搅拌下回流反应 1h,冷却后得到双酚 A 钾盐溶液;将所制得的双酚 A 钾盐溶液全部加入到盛有聚氯丙基苯基硅氧烷甲苯溶液的 250ml 四口烧瓶中,另加入 2.12g 十八烷基二甲基苄基氯化铵,加热升温至 75℃,搅拌下回流反应 4h;

[0057] 步骤三、将上述反应体系降温至 50℃,加入 0.1mol 环氧氯丙烷反应 2h,冷却后反应体系分为水层和甲苯层,分离除去水层,将甲苯层用蒸馏水洗至中性,蒸除甲苯后在 90℃ 下真空干燥即得粘稠状无色侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物。该低聚物耐热氧稳定性优良,在空气氛中 5%质量失重温度为 322℃,对其进行红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱测试。

[0058] 产物 FTIR 谱图上各主要峰的归属为:914 $cm^{-1}$  为环氧基团特征吸收峰,1096 $cm^{-1}$ 、1044 $cm^{-1}$  为 Si-O-Si 伸缩振动双峰,1180 $cm^{-1}$  为芳醚 C-O 伸缩振动峰,1246 $cm^{-1}$  为 Si-CH<sub>3</sub> 伸



缩振动峰,  $1607\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架振动峰,  $3650\text{cm}^{-1}$  为硅醇上的 O-H 伸缩振动峰。

[0059] 产物  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  谱图上各氢  $\delta$  归属为:  $\text{H}_a \approx 0.15$ ,  $\text{H}_b \approx 0.68$ ,  $\text{H}_c \approx 1.67$ ,  $\text{H}_d \approx 1.88$ ,  $\text{H}_e \approx 2.80$ ,  $\text{H}_f \approx 2.96$ ,  $\text{H}_g \approx 3.35$ ,  $\text{H}_h \approx 4.18$ ,  $\text{H}_{\text{ph}} = 6.75 \sim 7.28$ , 另外硅醇上氢的  $\delta$  为 4.35。

[0060] 经测试, 本发明所制备的侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物, 耐热氧稳定性优良, 在空气氛中 5% 质量失重温度均在  $315^\circ\text{C}$  以上, 其结构上的环氧基有很好的反应性, 可以如同带有环氧基的乙烯 - 丙烯酸丁酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (PTW)、乙烯 - 丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (X8900) 等常用高分子相容剂一样用作高分子共混材料的相容剂。PTW、X8900 等常用高分子相容剂耐热氧稳定性差, 在空气氛中 5% 质量失重温度仅为  $250^\circ\text{C}$  左右, 不适合在加工温度超过  $250^\circ\text{C}$  的工程塑料、半芳香尼龙和特种工程塑料等体系中使用, 而本侧基带环氧基的聚硅氧烷低聚物则有较高的耐热氧稳定性, 可在  $300^\circ\text{C}$  左右的高温下使用, 且自身难燃, 因此在用作高温加工体系的增容剂特别是对阻燃性要求高的体系应用优势十分明显。

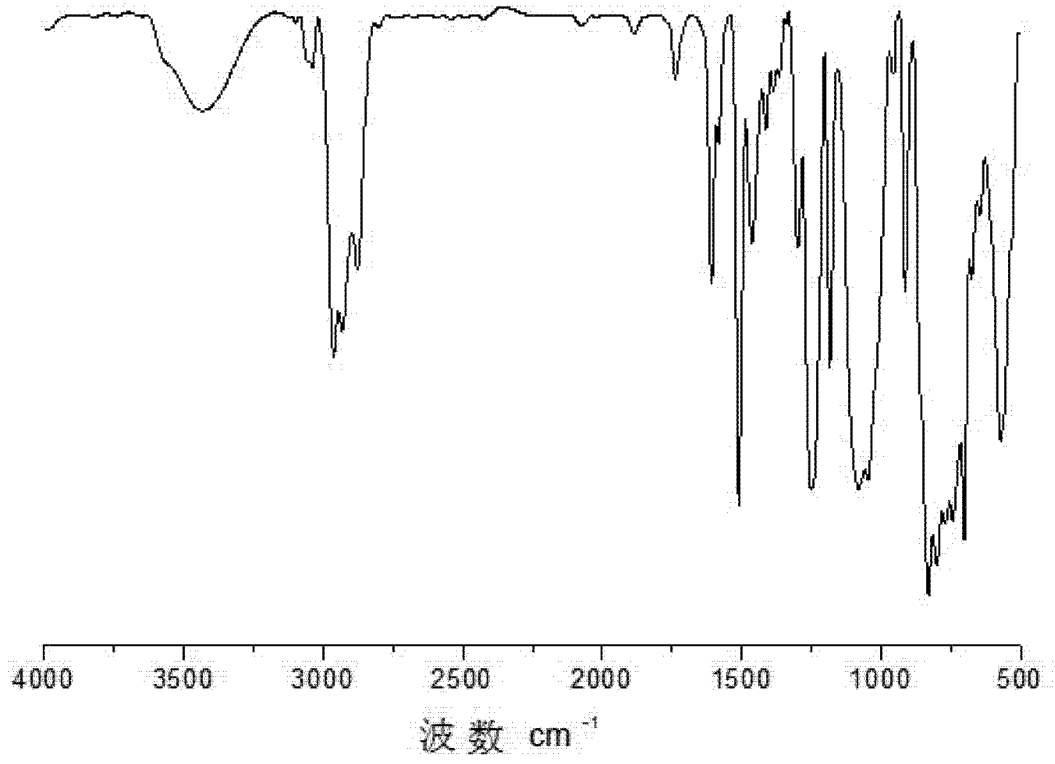


图 1

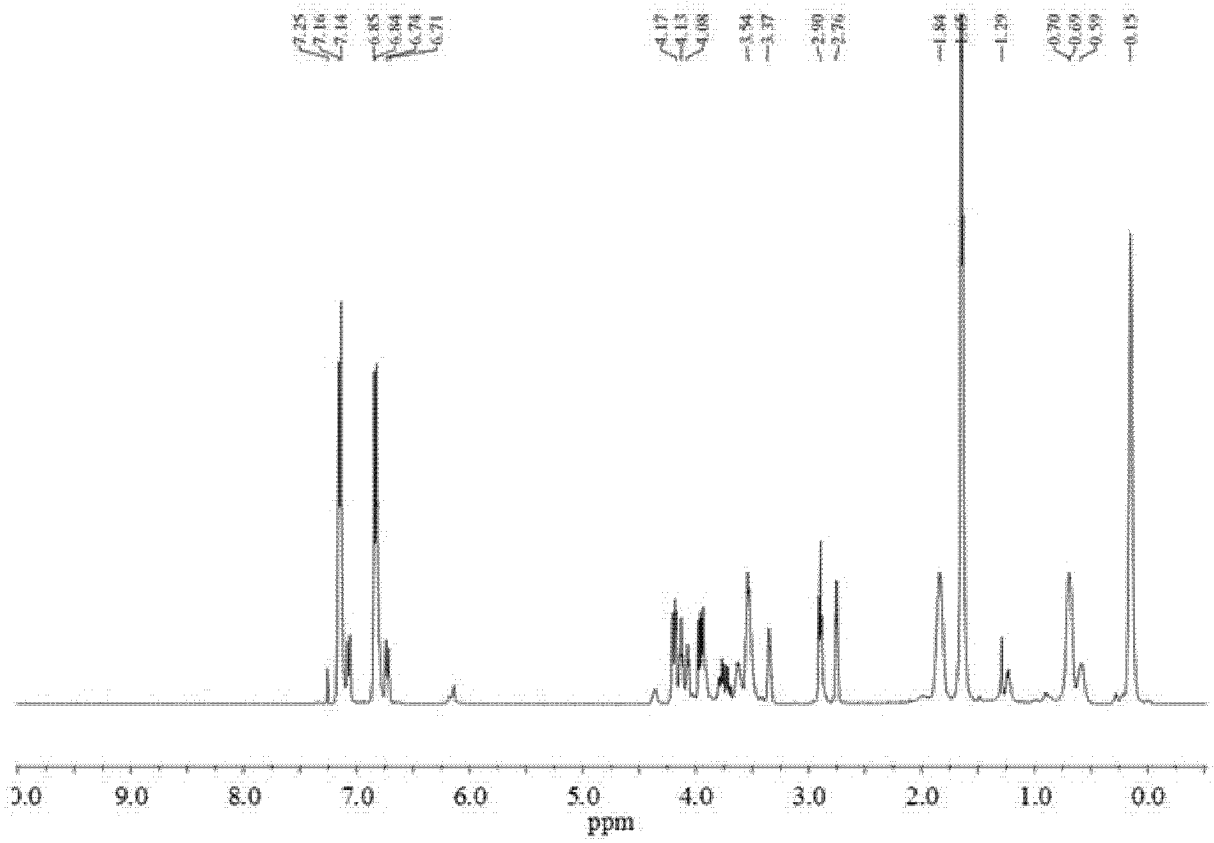


图 2