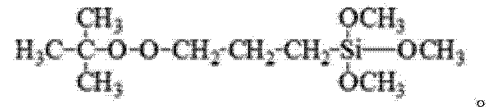


1. 一种过氧化硅烷偶联剂,其特征在于该偶联剂为 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷,其结构式为:



2. 制备权利要求 1 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的方法,其特征在于该方法按以下步骤进行:

一、将过氧化叔丁醇与金属钠或氢氧化钠按摩尔比 (1 ~ 10) :1 在容器内混合后放入反应釜中,用氮气保护,在温度低于 5°C 的条件下搅拌反应 4h ~ 6h,过滤后,将固相物用三氯甲烷洗涤,然后放在温度为 30 ~ 40°C 的真空干燥箱干燥 30 ~ 60min,得到过氧化叔丁醇钠;

二、将步骤一得到的过氧化叔丁醇钠与 3-氯丙基三甲氧基硅烷按摩尔比 (1-10) :1 的比例溶于溶剂中,再将得到的溶液放入反应釜中,用氮气保护,在温度为 0°C ~ 30°C 的条件下,搅拌反应 5h ~ 24h;所述的溶剂为水、甲苯或三氯甲烷;

三、反应结束后,去除产物中未反应的反应物、反应后产生的副产物和溶剂,得到粗产品;

四、按正己烷与乙酸乙酯的体积比为 2:1 配制萃取剂,将萃取剂加入到粗产品中,低温储藏 2 ~ 10h 后,过滤,将萃取液旋蒸,得到 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷。

3. 根据权利要求 2 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤一中过氧化叔丁醇与金属钠或氢氧化钠的摩尔比 (5 ~ 8) :1。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤一中在氮气保护下,在温度为 0 ~ 4°C 的条件下搅拌反应 4.5h ~ 5.5h。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤二中过氧化叔丁醇钠与 3-氯丙基三甲氧基硅烷的摩尔比为 (2 ~ 5) :1。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤二中在氮气保护下,在温度为 2°C ~ 15°C 的条件下,搅拌反应 8h ~ 15h。

7. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤四中低温储藏时的温度为 0 ~ 5°C。

8. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤二中的溶剂为甲苯,步骤三中去除产物中未反应的反应物、反应后产生的副产物和溶剂的操作如下:向产物中加入足量 10% 氢氧化钠水溶液,搅拌混合后分层,将下层的水相去除后,得到上层的有机相溶液;再向有机相溶液中加入甲醇,使甲苯与甲醇的体积比为 27.5:72.5,混合均匀后,利用旋转蒸发仪在 35°C, 26kPa 时加热进行共沸去除甲苯。

9. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤二中的溶剂为水,步骤三中去除产物中未反应的反应物、反应后产生的副产物和溶剂的操作如下:向产物中加入足量 10% 氢氧化钠水溶液,搅拌混合后分层,将下层的水相去除后,得到上层的有机相溶液;再向有机相溶液中加入三氯甲烷,混合后将三氯甲烷提液层分离出来,利用旋转蒸发仪在 35°C, 26kPa 下加热除去三氯甲烷。

10. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种过氧化硅烷偶联剂的制备方法,其特征在于步骤二

中的溶剂为三氯甲烷,步骤三中去除产物中未反应的反应物、反应后产生的副产物和溶剂的操作如下:向产物中加入足量 10%氢氧化钠水溶液,搅拌混合后分层,将下层的水相去除后,得到上层的有机相溶液,利用旋转蒸发仪在 35℃,26kPa 下加热除去有机相溶液中的三氯甲烷。

一种过氧化硅烷偶联剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硅烷偶联剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 硅烷偶联剂是由硅氯仿 (HSiCl₃) 和带有反应性基团的不饱和烯烃在伯氯酸催化下加成,再经醇解而得。近年来,高分子材料助剂硅烷偶联剂包覆无机粒子的应用越来越广泛,通过使用硅烷偶联剂,可在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”,把两种性质悬殊的材料连接在一起提高复合材料的性能和增加粘接强度的作用。

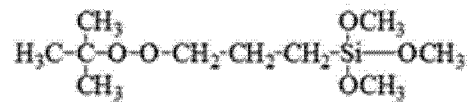
[0003] 目前,无机粒子表面改性和接枝聚合物联合应用对聚合物基体的改性取得良好的成效。为了在无机材料表面接枝聚合高聚物,通常先用含有乙烯基和环氧基的偶联剂对无机材料经行表面处理,引入不饱和碳碳双键或者环氧基团,然后在此基础上引发剂进而引发聚合高聚物。利用偶联剂包覆无机粒子的同时在其表面接枝聚合物,大大的提高了无机粒子与聚合物基体的相容性,同时也提高了其综合性能。但现有的硅烷偶联剂只能对无机粒子表面进行改性,另一端单体的聚合仍需要再次添加引发剂引发聚合,功能单一。

发明内容

[0004] 本发明是要解决现有的硅烷偶联剂功能单一,用于无机粒子改性聚合物时,还需要加入引发剂才能实现聚合高聚物的问题,而提供一种过氧化硅烷偶联剂及其制备方法。

[0005] 本发明的一种过氧化硅烷偶联剂为 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂,其结构式为:

[0006]



[0007] 上述的过氧化硅烷偶联剂的制备方法,按以下步骤进行:

[0008] 一、将过氧化叔丁醇与金属钠或氢氧化钠按摩尔比 (1~10):1 在容器内混合后放入反应釜中,用氮气保护,在温度低于 5℃ 的条件下搅拌反应 4h~6h,过滤后,将固相物用三氯甲烷洗涤,然后放在温度为 30~40℃ 的真空干燥箱干燥 30~60min,得到过氧化叔丁醇钠;

[0009] 二、将步骤一得到的过氧化叔丁醇钠与 3-氯丙基三甲氧基硅烷按摩尔比 (1-10):1 的比例溶于溶剂中,再将得到的溶液放入反应釜中,用氮气保护,在温度为 0℃~30℃ 的条件下,搅拌反应 5h~24h;所述的溶剂为水、甲苯或三氯甲烷;

[0010] 三、反应结束后,去除产物中未反应的反应物、反应后产生的副产物和溶剂,得到粗产品;

[0011] 四、按正己烷与乙酸乙酯的体积比为 2:1 配制萃取剂,将萃取剂加入到粗产品中,低温储藏 2~10h 后,过滤,将萃取液旋蒸,得到 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷。

[0012] 本发明利用过氧化叔丁醇与金属钠或氢氧化钠反应制取过氧化叔丁醇钠,再将过

一相同。

[0025] 具体实施方式七：实施方式与具体实施方式二至六之一不同的是步骤四中低温储藏时的温度为 0 ~ 5℃。其它与具体实施方式二至六之一相同。

[0026] 具体实施方式八：实施方式与具体实施方式二至七之一不同的是步骤二中的溶剂为甲苯，步骤三中去除产物中未反应的反应物、反应后产生的物质和溶剂的操作如下：向产物中加入足量 10% 氢氧化钠水溶液，搅拌混合后分层，将下层的水相去除后，得到上层的有机相溶液；再向有机相溶液中加入甲醇，使甲苯与甲醇的体积比为 27.5:72.5，混合均匀后，利用旋转蒸发仪在 35℃, 26kPa 时加热进行共沸去除甲苯。其他与具体实施方式二至七之一相同。

[0027] 具体实施方式九：实施方式与具体实施方式二至七之一不同的是步骤二中的溶剂为水，步骤三中去除产物中未反应的反应物、反应后产生的物质和溶剂的操作如下：向产物中加入足量 10% 氢氧化钠水溶液，搅拌混合后分层，将下层的水相去除后，得到上层的有机相溶液；再向有机相溶液中加入三氯甲烷，混合后将三氯甲烷提液层分离出来，利用旋转蒸发仪在 35℃, 26kPa 下加热除去三氯甲烷。其他与具体实施方式二至七之一相同。

[0028] 具体实施方式十：实施方式与具体实施方式二至七之一不同的是步骤二中的溶剂为三氯甲烷，步骤三中去除产物中未反应的反应物、反应后产生的物质和溶剂的操作如下：向产物中加入足量 10% 氢氧化钠水溶液，搅拌混合后分层，将下层的水相去除后，得到上层的有机相溶液，利用旋转蒸发仪在 35℃, 26kPa 下加热除去有机相溶液中的三氯甲烷。其他与二至七之一相同。

[0029] 用以下试验验证本发明的有益效果：

[0030] 试验 1：本试验的过氧化硅烷偶联剂的制备方法，按以下步骤进行：

[0031] 一、将 1 克过氧化叔丁醇与 0.2323 克金属钠加入到三颈瓶中混合后放入反应釜中，用氮气保护，在温度为 3 ~ 5℃ 的条件下搅拌反应 5h，反应结束后，用三氯甲烷洗涤除去未反应的过氧化叔丁醇，经 40℃ 真空干燥箱干燥 30min，得到白色粉末过氧化叔丁醇钠；

[0032] 二、将 1.1313 克过氧化叔丁醇钠与 1.8182 克 3-氯丙基三甲氧基硅烷溶于 10 毫升甲苯中，再将得到的溶液放入反应釜中，用氮气保护，在温度为 25℃ 的条件下，搅拌反应 12h；

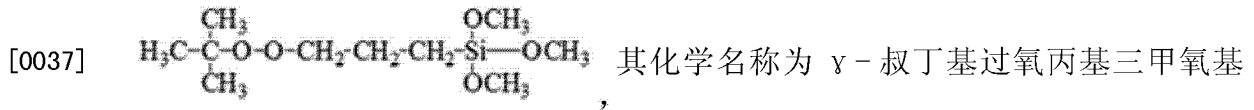
[0033] 三、反应结束后，首先加入 10% 氢氧化钠溶液除去生成物中混杂的过氧化叔丁醇钠、过氧化叔丁醇和氯化钠，利用分液漏斗将下层水相溶液除去，得到上层有机相溶液；体积组成按 27.5:72.5 (甲苯：甲醇) 向有机相溶液中加入甲醇，混合后，利用旋转蒸发仪在 35℃, 26kPa 时加热进行共沸除去甲苯；

[0034] 四、按正己烷与乙酸乙酯的体积比为 2:1 配制萃取剂，加入至除去溶剂后的体系中，在温度为 5℃ 以下的低温条件下储藏 2h，然后过滤，并在 35℃, 26kPa 条件下进行旋转蒸发，得到 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷。

[0035] 本试验得到的过氧化硅烷偶联剂的核磁 H 谱图如图 1 所示，图中：

[0036] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3 , TMS) : δ 4.16 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.55 (s, 9H, OCH_3), 1.87 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.21 (s, 9H, CH_3), 0.81 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)。由核磁谱峰可知位移在 4.16 处的峰为 1 号位置的亚甲基，位移在 3.55 处的峰为 2 号位置的甲氧基，位移在 1.87 处的峰为 3 号位置的亚甲基，位移在 1.21 处的峰为 4 号位置的甲基，位移在 0.81 处的峰为 5

号位置的亚甲基。由核磁谱图可知所合成的物质为目标产物,结构式为:

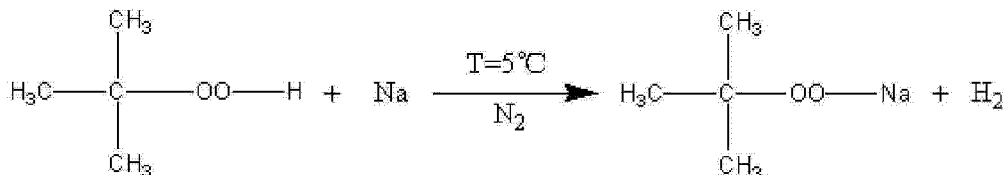


硅烷偶联剂。

[0038] 用反应式表示试验 1 的反应过程如下:

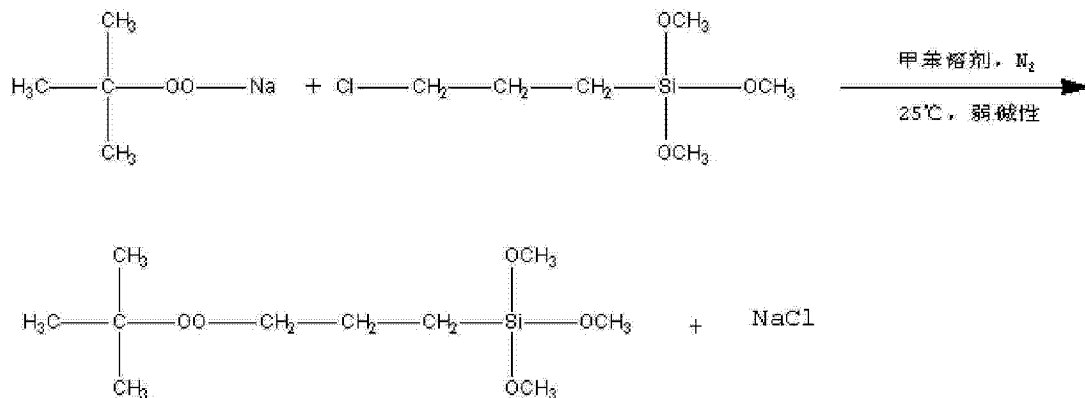
[0039] 1. $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-\text{Na}$ 的合成

[0040]



[0041] 2. $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 的合成

[0042]



[0043] 本试验制备的 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂的应用试验如下:

[0044] 一、将 2.5826 克 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂、2 克纳米 TiO_2 以及 50ml 甲苯混合于三颈瓶中,室温下搅拌 10min,然后超声分散 30min,在 60°C 恒温水浴中搅拌反应 4h,反应结束后离心、洗涤、干燥,得到有机改性纳米 TiO_2 ;

[0045] 二、称量 2.5g 改性纳米 TiO_2 、0.15g 十二烷基苯磺酸钠及 100ml 去离子水混于三颈瓶中,室温下搅拌 10min,超声分散 20min;加入 6ml 丙烯腈 (AN),在 75°C 下反应 5h,反应结束后将产品用 N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF) 洗涤,然后离心分离以除去未反应的单体以及 PAN 均聚物,再用丙酮洗涤去除 DMF,过滤后放入 50°C 真空干燥箱干燥 6h,得到高聚物改性纳米 TiO_2 -g-AN。

[0046] 高聚物改性纳米 TiO_2 的制备工艺,过程比较简单,省去了另加入引发剂的麻烦,减少接枝产物中的杂质,接枝效率为 21%。

[0047] 试验 2:本试验的过氧化硅烷偶联剂的制备方法,按以下步骤进行:

[0048] 一、将 1 克过氧化叔丁醇与 0.404 克氢氧化钠加入到三颈瓶中混合后放入反应釜中,用氮气保护,在温度为 $3\sim 5^\circ\text{C}$ 的条件下搅拌反应 6h;反应结束后,用三氯甲烷洗涤除去未反应的过氧化叔丁醇,经 40°C 真空干燥箱干燥 30min,得到白色粉末过氧化叔丁醇钠;

[0049] 二、将 1.1313 克过氧化叔丁醇钠与 1.8182 克 3-氯丙基三甲氧基硅烷溶于 10 毫升甲苯中,再将得到的溶液放入反应釜中,用氮气保护,在温度为 25°C 的条件下,搅拌反应

18h ;

[0050] 三、反应结束后,首先加入去离子水除去生成物中混杂的过氧化叔丁醇钠和氯化钠,利用分液漏斗将下层水相溶液除去,得到上层有机相溶液;体积组成按 27.5:72.5(甲苯:甲醇)向有机相溶液中加入甲醇,混合后,利用旋转蒸发仪在 35℃,26kPa 时加热进行共沸除去甲苯;

[0051] 四、按正己烷与乙酸乙酯的体积比为 2:1 配制萃取剂,加入到除去甲苯后的溶液中,在温度为 5℃ 以下的低温条件下储藏 2h,然后过滤,并在 35℃,26kPa 条件下进行旋转蒸发,得到 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷。

[0052] 本试验得到的过氧化硅烷偶联剂为 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂,其化学式为 $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,其应用试验如下:

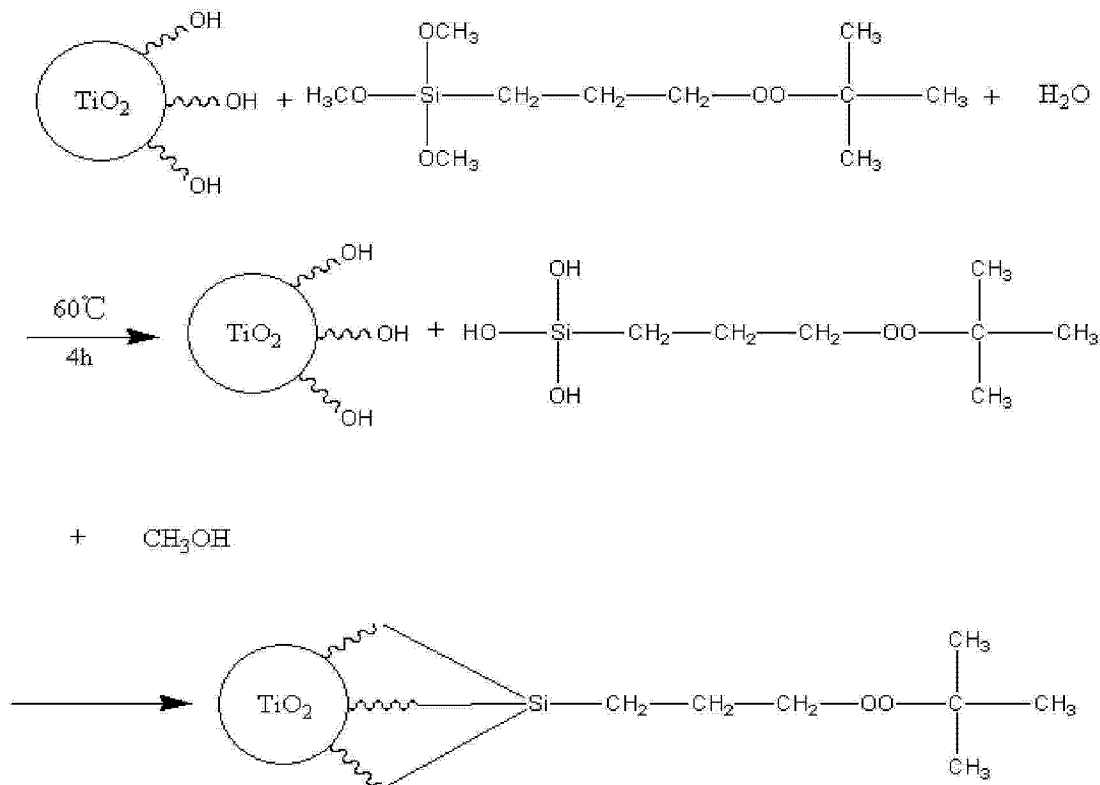
[0053] 一、将 2.76 克 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂、2 克纳米 TiO_2 以及 50ml 甲苯混合于三颈瓶中,室温下搅拌 10min,然后超声分散 30min,在 60℃ 恒温水浴中搅拌反应 4h,反应结束后离心、洗涤、干燥,得到有机改性纳米 TiO_2 ;

[0054] 二、称量 2.8g 改性纳米 TiO_2 、0.15g 十二烷基苯磺酸钠及 100ml 去离子水混于三颈瓶中,室温下搅拌 10min,超声分散 20min;加入 6ml 丙烯腈 (AN),在 75℃ 下反应 5h,反应结束后将产品用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 洗涤,然后离心分离以除去未反应的单体以及 PAN 均聚物,再用丙酮洗涤去除 DMF,过滤后放入 50℃ 真空干燥箱干燥 6h,得到高聚物改性纳米 TiO_2 -g-AN。

[0055] 本试验的反应过程用以下的反应式表示:

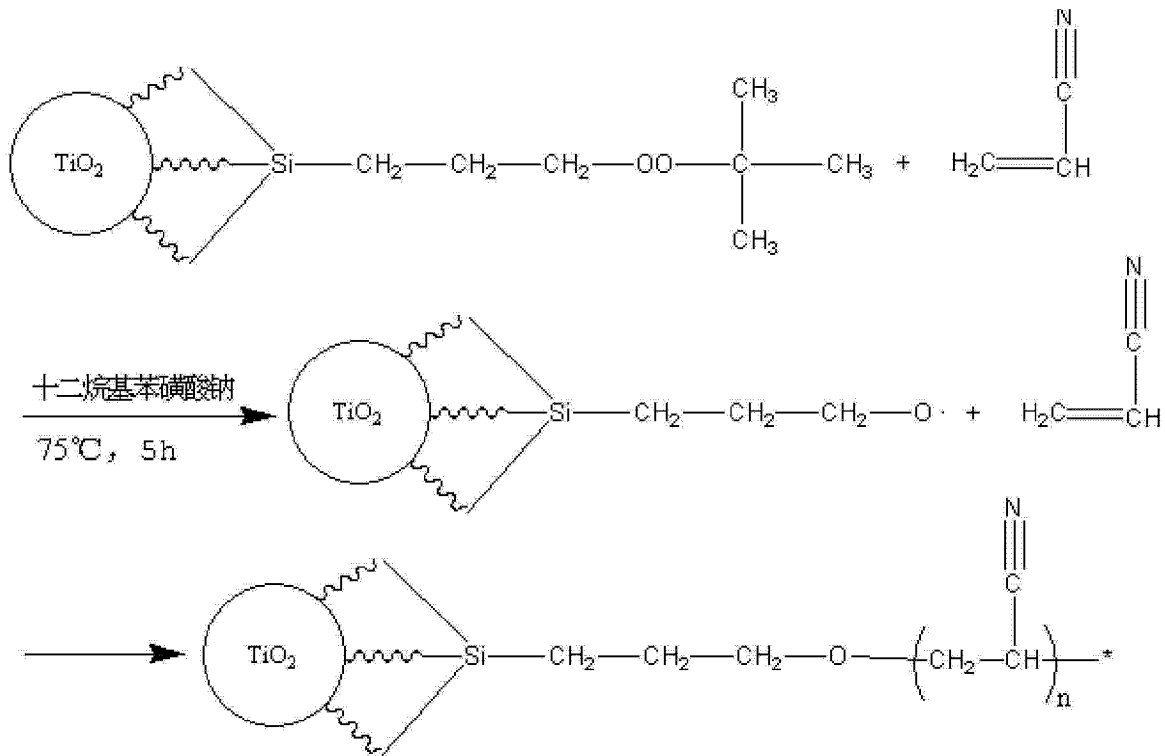
[0056] 1、有机改性纳米 TiO_2 的制备:

[0057]



[0058] 2、改性纳米 TiO_2 -g-AN 的制备:

[0059]



[0060] 高聚物改性纳米 TiO_2 的制备工艺,过程比较简单,省去了另加入引发剂的麻烦,减少接枝产物中的杂质,接枝效率为 20.5%。

[0061] 试验 3:本试验的过氧化硅烷偶联剂的制备方法,按以下步骤进行:

[0062] 一、将 1 克过氧化叔丁醇与 0.418 克氢氧化钠加入到三颈瓶中混合后放入反应釜中,用氮气保护,在温度为 $3\sim 5^\circ\text{C}$ 的条件下搅拌反应 6h;反应结束后,用三氯甲烷洗涤除去未反应的过氧化叔丁醇,经 40°C 真空干燥箱干燥 30min,得到白色粉末过氧化叔丁醇钠;

[0063] 二、将 1.1516 克过氧化叔丁醇钠与 1.8362 克 3-氯丙基三甲氧基硅烷溶于 10 毫升水中,再将得到的溶液放入反应釜中,用氮气保护,在温度为 25°C 的条件下,搅拌反应 18h;

[0064] 三、反应结束后,向产物中加入足量 10% 氢氧化钠水溶液,搅拌混合后分层,将下层的水相去除后,得到上层的有机相溶液;再向有机相溶液中加入三氯甲烷,混合后将三氯甲烷提液层分离出来,利用旋转蒸发仪在 35°C , 26kPa 下加热除去三氯甲烷;

[0065] 四、按正己烷与乙酸乙酯的体积比为 2:1 配制萃取剂,加入到除去甲苯后的溶液中,在温度为 5°C 以下的低温条件下储藏 2h,然后过滤,并在 35°C , 26kPa 条件下进行旋转蒸发,得到 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷。

[0066] 本试验得到的过氧化硅烷偶联剂为 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂,其化学式为 $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,其应用试验如下:

[0067] 一、将 2.83 克 γ -叔丁基过氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂、2 克纳米 TiO_2 以及 50ml 甲苯混合于三颈瓶中,室温下搅拌 10min,然后超声分散 30min,在 60°C 恒温水浴中搅拌反应 4h,反应结束后离心、洗涤、干燥,得到有机改性纳米 TiO_2 ;

[0068] 二、称量 2.76g 改性纳米 TiO_2 、0.14g 十二烷基苯磺酸钠及 100ml 去离子水混于三颈瓶中,室温下搅拌 10min,超声分散 20min;加入 6ml 丙烯酸酯 (AC),在 80°C 下反应 5h,反应结束后将产品用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 洗涤,然后离心分离以除去未反应的

单体,再用丙酮洗涤去除 DMF,过滤后放入 50℃真空干燥箱干燥 6h,得到高聚物改性纳米 TiO₂-g-AC。

[0069] 经过测试丙烯酸酯聚合物改性纳米 TiO₂ 的接枝效率为 21.6%,制备工艺简单,省去了另加入引发剂的麻烦,减少接枝产物中的杂质。

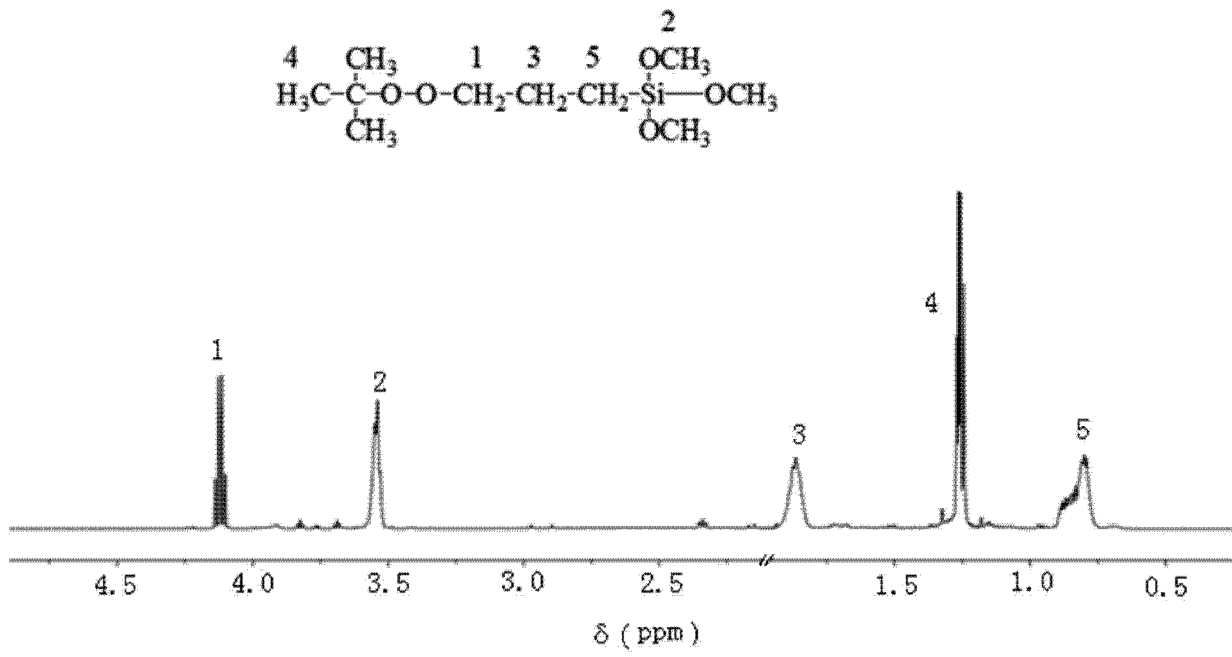


图 1