



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103387672 B

(45) 授权公告日 2016.01.13

(21) 申请号 201310364451.9

审查员 孙兴春

(22) 申请日 2013.08.20

(73) 专利权人 黑龙江省科学院高新技术研究院

地址 150010 黑龙江省哈尔滨市道外区南马路 135 号

(72) 发明人 姜海健 苏桂明 宫禹 姚立明  
李鹏 宋美慧 陈明月 李岩  
于倩 方雪 刘晓东 王珏

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 牟永林

(51) Int. Cl.

C08G 77/20(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102181159 A, 2011.09.14, 说明书第 2 页第 5 段.

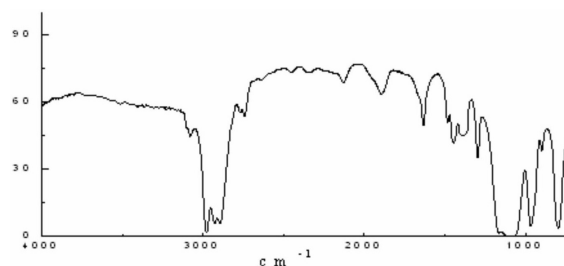
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54) 发明名称

一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂的制备方法

(57) 摘要

一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂的制备方法,它涉及一种聚硅氧烷树脂的制备方法,本发明是要解决现有有机硅体系耐高温树脂的耐温性差的问题,本发明是一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂,按体积份数是由 1 份精制后的烯丙基硅烷、1-5 份有机溶剂、1~3 份去离子水和 0.05~0.1 份催化剂制成。本发明的含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂比乙烯基体系分子量更大,分布窄,笼形结构比例未减少,理论耐温性更好,本发明应用于高性能有机材料领域。



1. 一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂的制备方法,其特征在于该方法通过以下步骤进行:一、通过蒸馏装置蒸馏原料烯丙基三乙氧基硅烷,收取 160℃ -170℃ 馏分,得到精制后的烯丙基硅烷;二、按体积份数取精制后 1 份的烯丙基硅烷与 1-5 份有机溶剂混合加入反应釜中,升温至 20~80℃,在升温过程中加入 1-3 份的去离子水和 0.05~0.1 份催化剂,水解反应 3-5h;然后继续升温至 80~120℃使用分水器分离产物中的水、醇类及小分子催化剂,得到粗产物树脂;三、将所得粗产物树脂置入分液漏斗中分层,取有机相树脂,在 60-150℃ 温度区间及 0.05-0.09MPa 真空度下进行两次减压蒸馏,除去其中的溶剂后,即制得含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂;

其中所述的催化剂为质量浓度为 35~38% 的浓盐酸或质量浓度为 96% 的有机锡溶液;所述的含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂中的含烯丙基端基笼形基团的摩尔浓度为 15~25%;所述的有机溶剂为甲醇、丙酮、甲苯、四氢呋喃和无水乙醇的一种或几种按任意比组成的混合物。

## 一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚硅氧烷树脂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 我国家的许多重大型号工程等急需耐高温,薄壁高透波复合结构材料。尽管我国有许多耐高温树脂的制备技术,但存在的主要问题是基体树脂满足不了高温使用及成型工艺的要求,目前高速高温场合还是以用陶瓷和金属材料为主。总体在高温树脂体系方面现有技术以乙烯基硅烷出发制备乙烯基倍半聚硅氧烷(Vi-POSS)的技术,这种有机-无机杂化材料是目前有机硅体系耐高温树脂的主要研究方向,已经形成产品,但其官能团合成工艺较为复杂,硅羟基含量较高,水解反应不完全,分子量相对较低,耐温性还不理想。

### 发明内容

[0003] 本发明是要解决现有有机硅体系耐高温树脂的耐温性差的问题,提供了一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂。

[0004] 本发明是一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂,按体积份数是由1份精制后的烯丙基硅烷、1-5份有机溶剂、1~3份去离子水和0.05~0.1份催化剂制成。

[0005] 本发明合成了一种常温液态树脂,主要成分为含烯丙基端基的硅树脂,其中含有较高含量的烯丙基硅倍半笼形结构,由于烯丙基基团的供电效应,单体的水解反应活性比传统的乙烯基基团更好,水解较完全,产物分子量更大,分布较窄,具有更好的理论耐温性。

### 附图说明

[0006] 图1为试验1中的烯丙基三乙氧基硅烷的红外谱图;

[0007] 图2为试验1制备的含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂水解后的红外谱图。

### 具体实施方式:

[0008] 具体实施方式一:本实施方式一种含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂,按体积份数是由1份精制后的烯丙基硅烷、1-5份有机溶剂、1~3份去离子水和0.05~0.1份催化剂制成。

[0009] 本实施方式合成了一种常温液态树脂,主要成分为含烯丙基端基的硅树脂,其中含有较高含量的烯丙基硅倍半笼形结构,由于烯丙基基团的供电效应,单体的水解反应活性比传统的乙烯基基团更好,水解较完全,产物分子量更大,分布较窄,具有更好的理论耐温性。

[0010] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:所述的精制后的烯丙基硅烷是通过蒸馏装置蒸馏原料烯丙基三乙氧基硅烷,收取160℃-170℃馏分得到的。其他与具体实施方式一相同。

[0011] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:所述的有机溶剂

为甲醇、丙酮、甲苯、四氢呋喃和无水乙醇的一种或几种按任意比组成的混合物。其他与具体实施方式一或二相同。

[0012] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：所述的催化剂为质量浓度为 35 ~ 38% 的浓盐酸或质量浓度为 96% 的有机锡溶液。其他步骤和参数与具体实施方式一至三之一相同。

[0013] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：所述的含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂中的含烯丙基端基笼形基团的摩尔浓度为 15 ~ 25%。其他步骤和参数与具体实施方式一至四之一相同。

[0014] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是：所述的含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂的制备方法通过以下步骤进行：一、通过蒸馏装置蒸馏原料烯丙基三乙氧基硅烷，收取 160℃ -170℃ 馏分，得到精制后的烯丙基硅烷；二、按体积份数取精制后 1 份的烯丙基硅烷与 1-5 份有机溶剂混合加入反应釜中，从室温升温至 20 ~ 80℃，在升温过程中加入 1-3 份的去离子水和 0.05 ~ 0.1 份催化剂，水解反应 3-5h；然后继续升温至 80 ~ 120℃ 使用分水器分离产物中的水、醇类及小分子催化剂，得到粗产物树脂；三、将所得粗产物树脂置入分液漏斗中分层，取有机相树脂，在 60-150℃ 温度区间及 0.05-0.09Mpa 真空度下进行两次减压蒸馏，除去其中的溶剂后，即制得含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂。其他步骤和参数与具体实施方式一至五之一相同。

[0015] 通过以下试验验证本发明的有益效果：

[0016] 试验 1、本试验含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂，体积份数是由 1 份精制后的烯丙基硅烷、2 份有机溶剂、1 份去离子水和 0.05 份催化剂制成，其中有机溶剂为甲苯，催化剂为质量浓度为 35% ~ 38% 的盐酸。

[0017] 本试验中含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂的制备方法为：一、通过蒸馏装置蒸馏原料烯丙基三乙氧基硅烷，收取 160℃ -170℃ 馏分，得到精制后的烯丙基硅烷；二、按体积份数取精制后 1 份的烯丙基硅烷与 2 份有机溶剂混合加入反应釜中，从室温升温至 80℃，加入 1 份的去离子水和 0.05 份催化剂，水解反应 4h；然后继续升温至 120℃ 使用分水器分离产物中的水、醇类及小分子催化剂，得到粗产物树脂；三、将所得粗产物树脂置入分液漏斗中分层，取有机相树脂，在 60-150℃ 温度区间及 0.05-0.09Mpa 真空度下进行两次减压蒸馏，除去其中的溶剂后，即制得含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂。

[0018] 对本试验制备的含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂进行傅里叶红外光谱表征（见图 2）对比试验步骤一的原料烯丙基三乙氧基硅烷的红外谱图（见图 1）可发现合成产物在 1081cm<sup>-1</sup>和 1105cm<sup>-1</sup>处的尖锐双峰变成了较宽的双峰 1097cm<sup>-1</sup>和 1166cm<sup>-1</sup>，说明原料中的 Si-O 键发生了水解缩合形成了 Si-O-Si 键，部分形成了硅倍半笼形结构，另一部分形成了不规整的硅树脂结构。产物中 1632cm<sup>-1</sup>处的烯丙基集团双键特征峰无变化，而且证明烯丙基中的双键 C 并未参与反应，所以根据红外结构表征，可以确定得到了带有烯丙基端基的硅树脂，其中含有部分硅倍半笼形结构。

[0019] 对本试验制备的含烯丙基端基的聚硅氧烷树脂进行凝胶色谱测试（THF, 1ml/min, PS, 303K），测得合成产物含有两个组分，组分一 Mn 约为 3000 左右，分散系数约为 1.50，峰面积为 82.1%；组分 2Mn 约为 650，分散系数约为 1.21，峰面积为 17.9%，说明了本实验获得的产物中大部分为不规整结构的硅树脂，少部分为硅倍半结构聚硅氧烷。

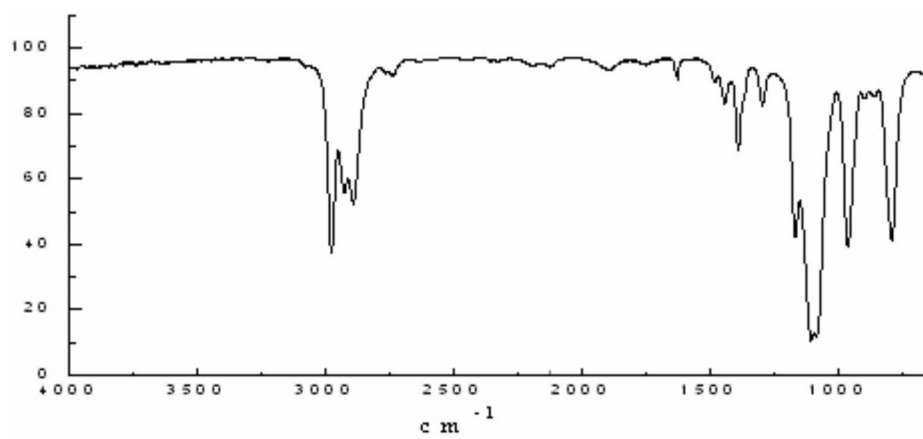


图 1

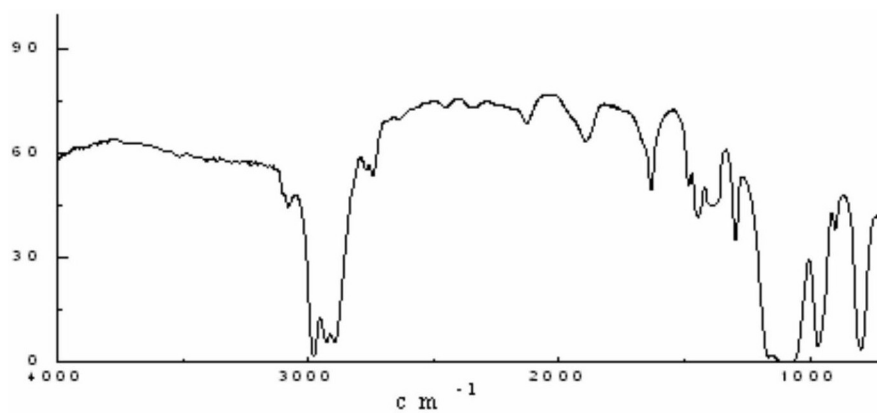


图 2