



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073741 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(21) 申请号 202210517521.9

(22) 申请日 2022.05.12

(71) 申请人 青岛科技大学

地址 266000 山东省青岛市崂山区松岭路
99号

(72) 发明人 李志波 赵娜 刘正阳 时金凤

(74) 专利代理机构 青岛中天汇智知识产权代理
有限公司 37241

专利代理师 许莉

(51) Int. Cl.

C08G 77/20 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

权利要求书3页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

一种耐低温硅橡胶的制备方法

的弹性和拉伸性能,易于进行工业化生产。

(57) 摘要

本发明公开了一种耐低温乙基聚硅氧烷无规共聚物及其硫化硅橡胶的制备方法。采用不含金属元素的有机磷腈碱作为催化剂,催化六乙基环三硅氧烷(D₃^{Et})、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷(D₄^{Vi})与含甲基、苯基、三氟丙基的第三环硅氧烷单体在室温条件下的快速开环共聚合反应,在极短时间内制备耐低温的乙基聚硅氧烷无规共聚物。然后取乙基聚硅氧烷无规共聚物100份、补强剂10-50份、交联剂0-2份,混合均匀并热压交联,得到耐低温的硫化硅橡胶。本发明的耐低温乙基聚硅氧烷无规共聚物聚合工艺简单高效,室温条件下在极短的时间内可制备高分子量乙基聚硅氧烷无规共聚物,聚合反应产率高,聚合物产品分子量和组成可控,得到共聚物为完全无规的共聚物,玻璃化转变温度低,无低温结晶现象,以制得的乙基聚硅氧烷无规共聚物制备耐低温硅橡胶的方法简单,产品透明性好,具有非常低的玻璃化转变温度,且兼具优良

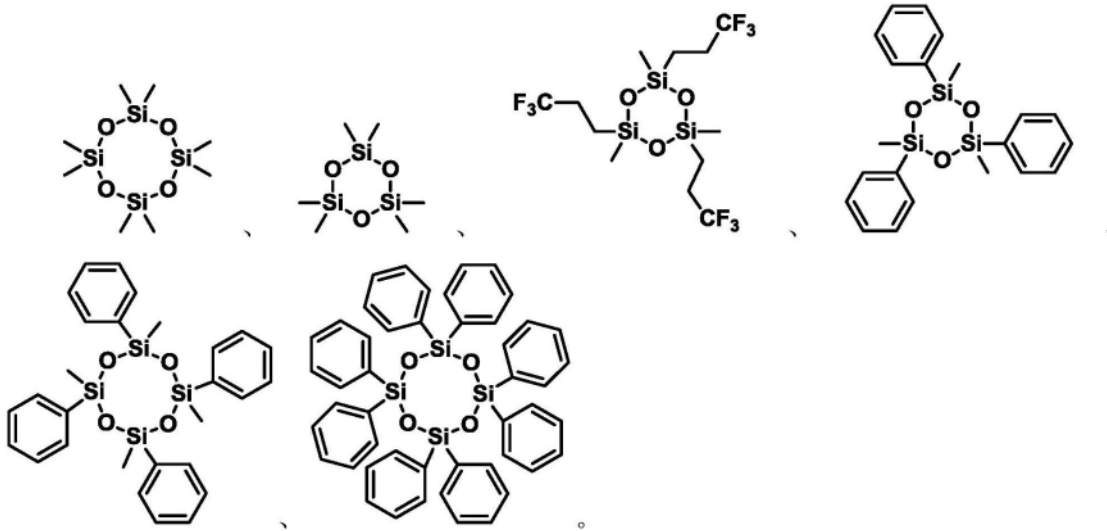
1. 一种高分子量乙基聚硅氧烷无规共聚物的制备方法。其特征在于,包括:

(1) 在氮气保护下,将无水六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})、第三环硅氧烷单体在室温条件下混合均匀;

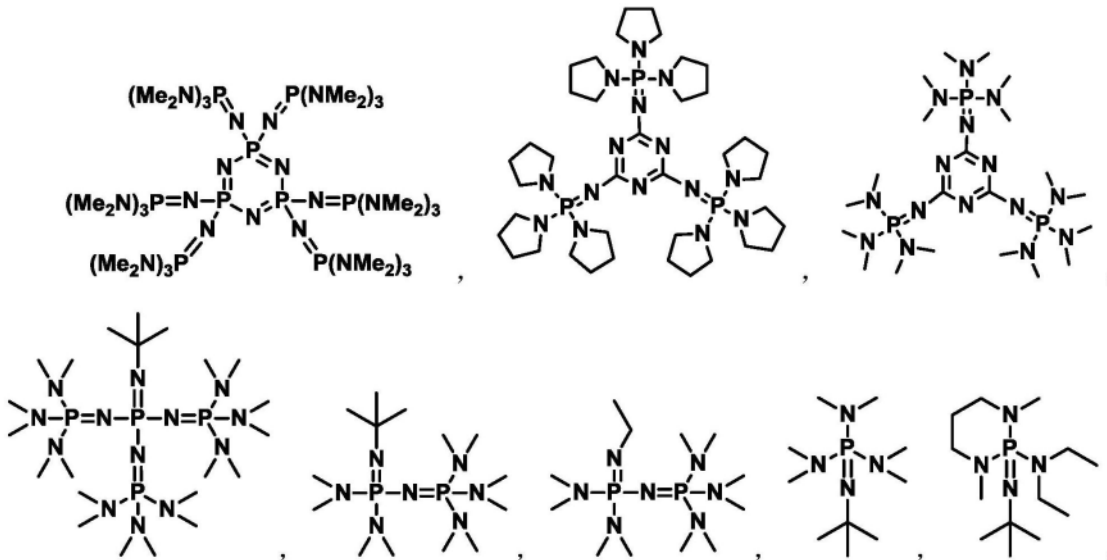
(2) 在氮气保护下,有机磷腈碱催化剂和起始剂、促进剂接触,混合均匀,与步骤(1)所述的环硅氧烷单体混合物接触,在室温条件下发生聚合反应,得到高分子量乙基聚硅氧烷无规共聚物;

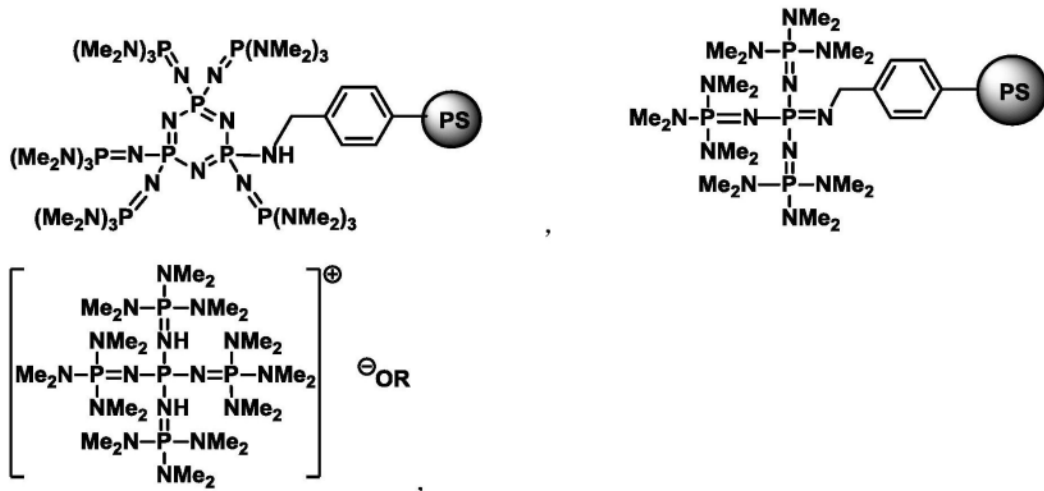
(3) 加入中和剂终止反应,加入封端剂进行封端。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,采用以下化合物中的至少之一作为第三环硅氧烷单体,



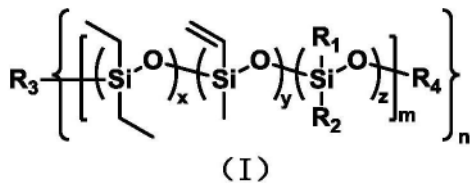
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,采用以下化合物中的至少之一作为有机磷腈碱催化剂,





其中,R为任选烷基或芳基。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述乙基聚硅氧烷无规共聚物为式(I)所示的化合物,



其中,式(I)所示的化合物中的 R_1 与 R_2 分别或同时为甲基、苯基或三氟丙基, R_3 为起始剂, R_4 包括但不限于H、 SiMe_3 、 SiMe_2H 、 SiMe_2Vi 、 $\text{SiMe}_2\text{Allyl}$ 、 $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 SiMe_2Ph 、 $\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 、 SiEt_3 、 $\text{Si}(\text{OEt})_3$, n 为1~6的任意整数。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})和所述第三环硅氧烷单体的摩尔比为(1~1000):(1~500):(1~1000)。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述环硅氧烷单体、所述有机磷腈碱催化剂和所述起始剂的摩尔比为(100~100 000):(1~100):(0~100),所述促进剂的用量为所述环硅氧烷单体总体积的0%~100%。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述聚合反应是在室温下进行30秒~30分钟完成的。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述起始剂包括水,醇类包括但不限于苯醇、甲醇、乙醇、乙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、丙三醇、季戊四醇、烯丙醇、炔丙醇,胺类包括但不限于乙醇胺、三乙醇胺、苯胺、正丁胺、乙二胺、二异丙胺,酸类包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸,所述促进剂为非质子性溶剂,包括但不限于苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、正己烷、二氯甲烷。

9. 一种由乙基聚硅氧烷无规共聚物制备耐低温硅橡胶的方法,其特征在于,包括:

将乙基聚硅氧烷无规共聚物、白炭黑、交联剂2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷接触,混合均匀,在100~180°C,2~15MPa下,热压1~10分钟,使所述聚硅氧烷交联,冷却后,得到耐低温硅橡胶。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述乙基聚硅氧烷无规共聚物采用权利

要求1~8任一项所述方法制备得到,以重量份计,所述乙基聚硅氧烷无规共聚物100份、白炭黑0-50份、交联剂0-2份。

一种耐低温硅橡胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐低温乙基聚硅氧烷无规共聚物及其硫化硅橡胶的制备方法,涉及高分子合成领域,具体涉及采用无金属的有机磷腈催化剂催化环硅氧烷单体开环共聚,制备高分子量乙基聚硅氧烷无规共聚物的方法,还涉及由上述聚硅氧烷制备耐低温硅橡胶的方法。

背景技术

[0002] 随着航空航天技术的飞速发展,对应用于极端环境的橡胶制品提出了越来越高的要求。在目前所有的橡胶品种中,硅橡胶具有良好的低温柔韧性,是耐寒性最好的橡胶。

[0003] 聚硅氧烷凭借其优异的高温稳定性、低温柔韧性、耐辐射性、高密封性和生理惰性,广泛应用于航空航天、机械制造、国防军工、建筑纺织、医美医疗等领域。其中,聚二乙基硅氧烷(PDES)的玻璃化转变温度为 -145°C ,是已知玻璃化转变温度最低的聚合物。但PDES在 -68°C 存在低温结晶现象,极大的限制了PDES在低温领域的应用。

[0004] 在PDES主链中引入甲基、苯基、三氟丙基等硅氧烷单元,可有效破坏PDES主链的规整度,解决聚合物低温结晶的问题,得到非晶的乙基聚硅氧烷共聚物,且可保持较低的玻璃化转变温度。Brewer J.R.发现引入少量的苯基硅氧烷单元就能成功抑制PDES聚合物的低温结晶,以KOH为催化剂,在 160°C 反应24h,得到非晶的硅氧烷共聚物,数均分子量为 $1.2 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ 。谢择民等以四甲基氢氧化铵硅醇盐为催化剂,在 110°C 下进行六乙基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷与甲基苯基环硅氧烷开环共聚,反应12h,得到数均分子量为 $3.0 \times 10^4 \sim 7.5 \times 10^4$ 的乙基聚硅氧烷共聚物,具有较低的玻璃化转变温度。张洁等以四甲基氢氧化铵硅醇盐为催化剂,在 90°C 下催化六乙基环三硅氧烷与八甲基环四硅氧烷共聚,反应5h得到非晶的硅氧烷共聚物,分子量 M_n 为 $1.1 \times 10^4 \sim 3.7 \times 10^4$ 。冯圣玉等采用氢氧化钾、氢氧化铯、四甲基氢氧化铵及其硅醇盐催化八甲基环四硅氧烷、六乙基环三硅氧烷和四甲基四乙基环四硅氧烷的开环共聚反应,2~4小时可制备耐低温生胶,但仍需要较高的反应温度($90 \sim 170^{\circ}\text{C}$) (CN 102532548B)。

[0005] 上述研究虽然都能抑制PDES的结晶,但聚合条件都较为苛刻,存在聚合温度高,聚合时间长,聚合产率低等问题。因此,开发温和高效的聚合方法对耐低温硅橡胶的工业化生产具有十分重要的意义。

发明内容

[0006] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术难题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种耐低温乙基聚硅氧烷无规共聚物及其硫化硅橡胶的高效制备方法。本发明的乙基聚硅氧烷无规共聚物合成方法温和高效,在室温条件下,在极短的时间内,可制备出高分子量乙基聚硅氧烷无规共聚物,聚合反应产率高,聚合物产品分子量和组成可控,玻璃化转变温度低,无低温结晶现象,同时本发明的耐低温硅橡胶制备方法简单,产品透明性好,玻璃化转变温度低,且兼具优良的弹性和拉伸性能,易于进行工业化生产。

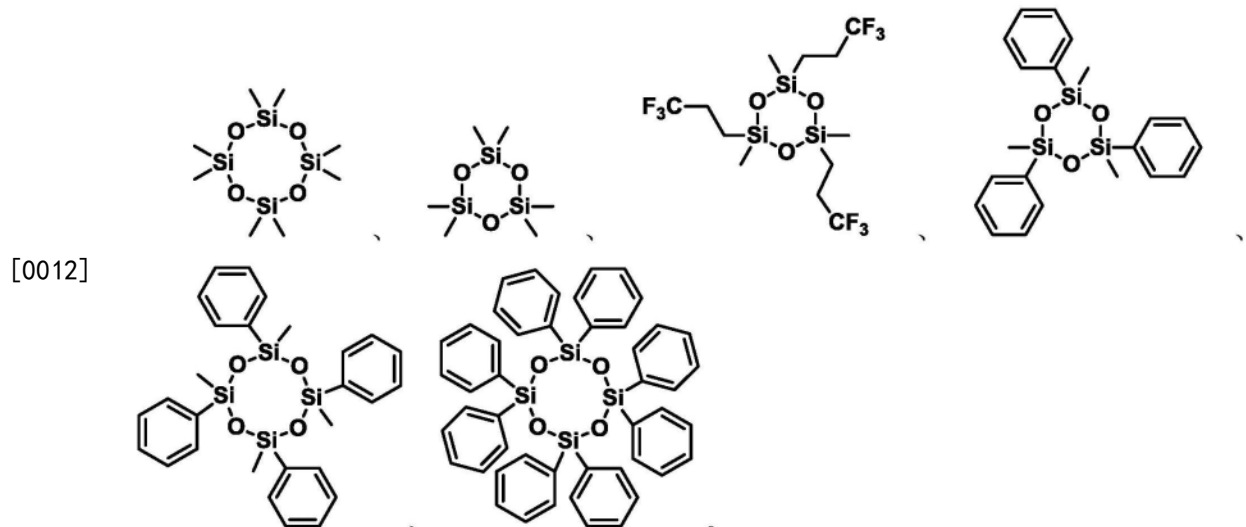
[0007] 在本发明的第一方面,本发明提出了一种高效制备乙基聚硅氧烷无规共聚物的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:

[0008] (1) 在氮气保护下,将无水六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙氧基环四硅氧烷(D_4^{Vi})、第三环硅氧烷单体在室温条件下混合均匀;

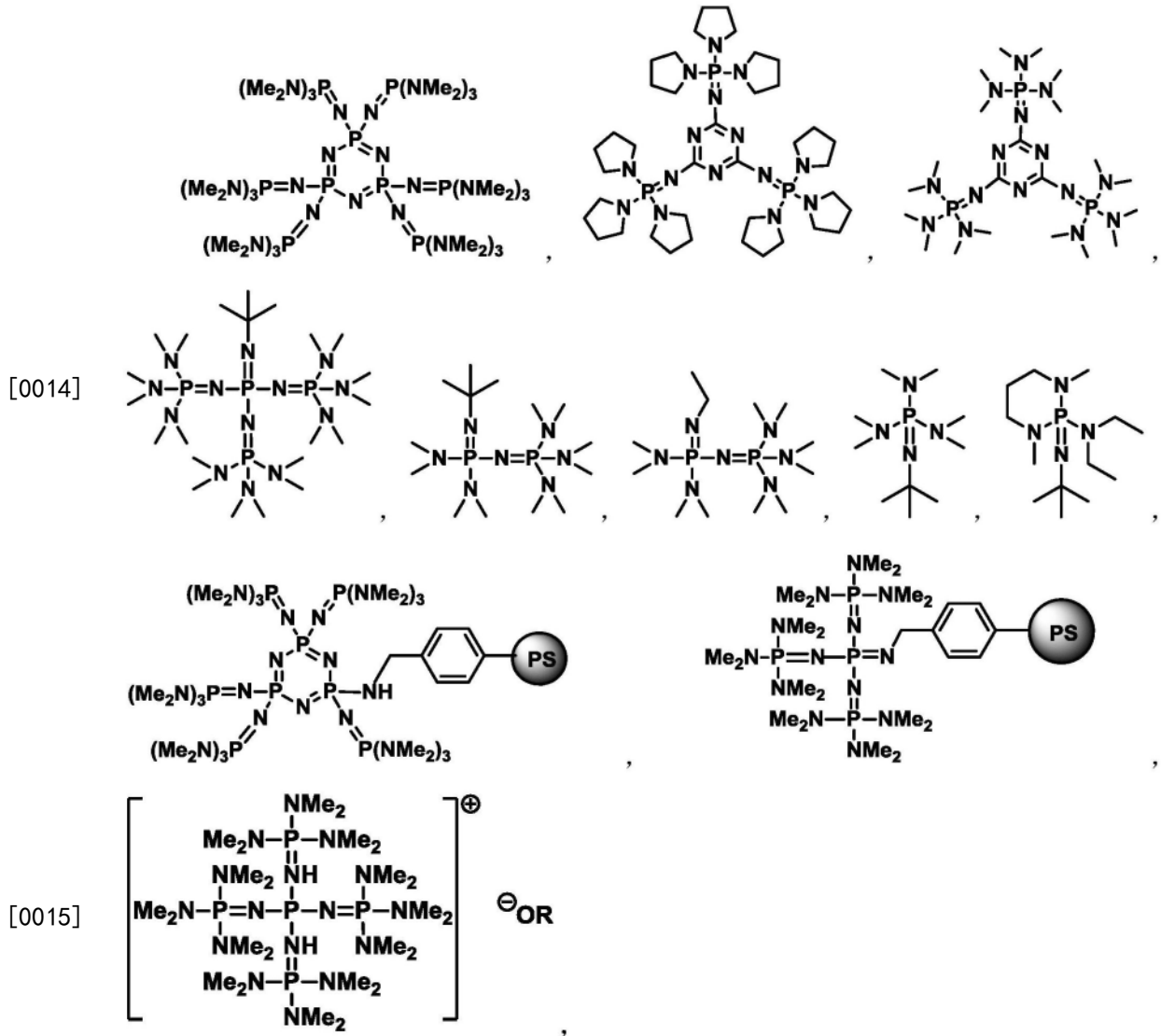
[0009] (2) 在氮气保护下,有机磷腈碱催化剂和起始剂、促进剂接触,混合均匀,与步骤(1)所述的环硅氧烷单体混合物接触,在室温条件下发生聚合反应,得到高分子量乙基聚硅氧烷无规共聚物;

[0010] (3) 加入中和剂终止反应,加入封端剂进行封端。

[0011] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,采用以下化合物中的至少之一作为第三环硅氧烷单体,

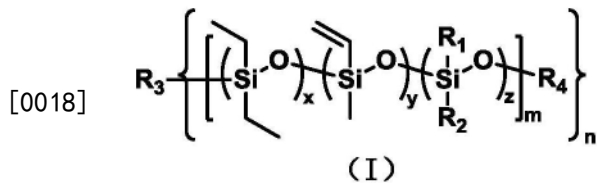


[0013] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,采用以下化合物中的至少之一作为有机磷腈碱催化剂,



[0016] 其中,R为任选烷基或芳基。

[0017] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述乙基聚硅氧烷无规共聚物为式(I)所示的化合物,



[0019] 其中,式(I)所示的化合物中的R₁与R₂分别或同时为甲基、苯基或三氟丙基,R₃为起始剂,R₄包括但不限于H、SiMe₃、SiMe₂H、SiMe₂Vi、SiMe₂Allyl、SiMe₂CH₂CH₂CF₃、SiMe₂CH₂Cl、SiMe₂CH₂Br、SiMe₂Ph、SiMe₂C₆F₅、SiEt₃、Si(OEt)₃,n为1~6的任意整数。

[0020] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述六乙基环三硅氧烷(D₃^{Et})、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷(D₄^{Vi})和所述第三环硅氧烷单体的摩尔比为(1~1000):(1~500):(1~1000)。

[0021] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述环硅氧烷单体、所述有机磷腈碱催化剂和所述起始剂的摩尔比为(100~100 000):(1~100):(0~100),所述促进剂的用量为

所述环硅氧烷单体总体积的0%~100%。

[0022] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述聚合反应是在室温下进行30秒~30分钟完成的。

[0023] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述起始剂包括水,醇类包括但不限于苯醇、甲醇、乙醇、乙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、丙三醇、季戊四醇、烯丙醇、炔丙醇,胺类包括但不限于乙醇胺、三乙醇胺、苯胺、正丁胺、乙二胺、二异丙胺,酸类包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸,优选苯醇,所述促进剂为非质子性溶剂,包括但不限于苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、正己烷、二氯甲烷,优选甲苯。

[0024] 根据本发明的实施例,本发明的乙基聚硅氧烷无规共聚物合成方法温和高效,在室温条件下,在极短的时间内,可制备出高分子量乙基聚硅氧烷无规共聚物,聚合反应产率高,聚合物产品分子量和组成可控,玻璃化转变温度低,无低温结晶现象。

[0025] 在本发明的第二方面,本发明提出了一种由乙基聚硅氧烷无规共聚物制备耐低温硅橡胶的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:

[0026] 将乙基聚硅氧烷无规共聚物、白炭黑、交联剂2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷接触,混合均匀,在100~180℃,2~15MPa下,热压1~10分钟,使所述聚硅氧烷交联,冷却后,得到耐低温硅橡胶。

[0027] 在本发明的一些实施例中,所述乙基聚硅氧烷无规共聚物采用本发明上述实施例的方法制备得到。

[0028] 在本发明的一些实施例中,以重量份计,所述乙基聚硅氧烷无规共聚物100份、白炭黑0-50份、交联剂0-2份。

[0029] 根据本发明的实施例,本发明的耐低温硅橡胶制备方法简单,透明性好,玻璃化温度低,且兼具优良的弹性和拉伸性能,易于规模化生产。

[0030] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0031] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0032] 图1是根据本发明的一个实施例的聚甲基乙基硅氧烷无规共聚物的GPC图;

[0033] 图2是根据本发明的一个实施例的聚甲基乙基硅氧烷无规共聚物的DSC图;

[0034] 图3是根据本发明的一个实施例的耐低温硅橡胶的DSC图。

[0035] 图4是根据本发明的一个实施例的聚甲基乙基硅氧烷无规共聚物的实物照片。

[0036] 图5是根据本发明的一个实施例的耐低温硅橡胶的实物照片。

具体实施方式

[0037] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0038] 实施例1

[0039] 在氮气保护下,将6.9mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、6.7mL八甲基环四硅氧烷(D_4)、0.08mL四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取36mg磷腈碱催化剂、3.1 μ L苄醇和1mL甲苯混合均匀。将磷腈碱CTPB和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应30秒,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的甲基乙基聚硅氧烷共聚物。测定聚合物的聚合物的GPC图见图1,DSC图见图2。

[0040] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。硅橡胶的DSC图见图3。

[0041] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0042] 测定六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})和八甲基环四硅氧烷(D_4)共聚反应竞聚率,结果为 D_3^{Et} ($r=1.04$), D_4 ($r=0.89$),进一步证明聚合过程为无规共聚,所得聚合物为完全无规的共聚物。

[0043] 采用等量的KOH和四甲基氢氧化铵作为催化剂替代磷腈碱催化剂,在相同条件下进行室温反应,反应时间延长至2小时,得不到高分子量聚合物。

[0044] 实施例2

[0045] 在氮气保护下,将27mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、37mL八甲基环四硅氧烷(D_4)、0.16mL四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取240mg磷腈碱CTPB、21 μ L苄醇和5mL甲苯混合均匀。将磷腈碱催化剂和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应30秒,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的甲基乙基聚硅氧烷共聚物。

[0046] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0047] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0048] 采用等量的KOH和四甲基氢氧化铵作为催化剂替代磷腈碱催化剂,在相同条件下进行室温反应,反应时间延长至2小时,得不到高分子量聚合物。

[0049] 实施例3

[0050] 在氮气保护下,将12mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、108mL八甲基环四硅氧烷(D_4)、0.64mL四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取480mg磷腈碱 $tBuP_4$ 、42 μ L苄醇和5mL甲苯混合均匀。将磷腈碱催化剂和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应1分钟,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的甲基乙基聚硅氧烷共聚物。

[0051] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0052] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0053] 实施例4

[0054] 在氮气保护下,将6.1mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、1.9mL六甲基环三硅氧烷(D_3)、120 μ L四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取30mg磷腈碱tBuP₂、2.6 μ L苄醇和1mL甲苯混合均匀。将磷腈碱催化剂和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应5分钟,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的甲基乙基聚硅氧烷共聚物。

[0055] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0056] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0057] 实施例5

[0058] 在氮气保护下,将4.9mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、4.5mL六甲基环三硅氧烷(D_3)、63 μ L四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取36mg磷腈碱CTPB、1 μ L水和1mL甲苯混合均匀。将磷腈碱催化剂和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应30秒,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的甲基乙基聚硅氧烷共聚物。

[0059] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0060] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0061] 实施例6

[0062] 在氮气保护下,将4.2mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、2.6mL1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷(D_3^F)、34 μ L四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取48mg磷腈碱催化剂、4.2 μ L苄醇和1mL甲苯混合均匀。将磷腈碱CTPB和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应30分钟,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的乙基三氟丙基聚硅氧烷共聚物。

[0063] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分

钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0064] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0065] 实施例7

[0066] 在氮气保护下,将2.1mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、8.6mL1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷(D_3^F)、63 μ L四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取24mg磷腈碱催化剂、2.1 μ L苄醇和1mL甲苯混合均匀。将磷腈碱CTPB和甲醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应30分钟,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的乙基三氟丙基聚硅氧烷共聚物。

[0067] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0068] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0069] 实施例8

[0070] 在氮气保护下,将6.4mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、1.4g八苯基环四硅氧烷(D_4^{Ph})、64 μ L四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取30mg磷腈碱CTPB、2.6mg季戊四醇和5mL甲苯混合均匀。将磷腈碱催化剂和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应30分钟,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的乙基苯基聚硅氧烷共聚物。

[0071] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0072] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0073] 采用等量的KOH和四甲基氢氧化铵作为催化剂替代磷腈碱催化剂,在相同条件下进行室温反应,反应时间延长至2小时,得不到聚合物。

[0074] 实施例9

[0075] 在氮气保护下,将5.5mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、3.6g 1,3,5-三甲基-1,3,5-三苯基环三硅氧烷($D_3^{Me,Ph}$)、64 μ L四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取12mg磷腈碱CTPB、1 μ L苄醇和1mL四氢呋喃混合均匀。将磷腈碱催化剂和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应10分钟,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的乙基苯基聚硅氧烷共聚物。

[0076] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0077] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0078] 采用等量的KOH和四甲基氢氧化铵作为催化剂替代磷腈碱催化剂,在相同条件下进行室温反应,反应时间延长至2小时,得不到聚合物。

[0079] 实施例10

[0080] 在氮气保护下,将4.4mL六乙基环三硅氧烷(D_3^{Et})、1mL四甲基四苯基环四硅氧烷($D_4^{Me,Ph}$)、124 μ L四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})混合均匀。在氮气保护下,取12mg磷腈碱CTPB、1 μ L苄醇和1mL甲苯混合均匀。将磷腈碱催化剂和苄醇的混合溶液快速注入到单体混合物中,室温反应10分钟,加入冰醋酸终止反应。反应结束后,加入一定量的二氯甲烷溶解聚合物,甲醇沉降,30摄氏度真空烘箱中干燥至恒重,得到含有乙烯基的乙基苯基聚硅氧烷共聚物。

[0081] 取12g含有乙烯基的乙基聚硅氧烷共聚物、2.4g白炭黑和124 μ L的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混合均匀至透明的凝胶状态,在150 $^{\circ}$ C、10MPa的条件下,热压8分钟,经冷却水降温,得到厚度为0.5毫米的耐低温硅橡胶片。裁剪成0.5cm宽和5cm长的哑铃状长条,然后在室温条件下以50mm/min的速度力学强度的测试。

[0082] 测定聚合产物的乙基含量、乙烯基含量、分子量及其分布,耐低温硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率,结果列于表1。

[0083] 采用等量的KOH和四甲基氢氧化铵作为催化剂替代磷腈碱催化剂,在相同条件下进行室温反应,反应时间延长至2小时,得不到聚合物。

[0084] 表1

实施 例	乙基含量 (mol%)	乙烯基 含量 (mol%)	数均分 子量 (kg/mol)	分 子 量 分 布	拉伸强 度 (MPa)	断裂 伸长 率(%)	共聚单体
1	51	0.13	520.7	1.66	5.36	742	E_3+D_4+ D_4^{Vi}
2	70	0.51	433.7	1.68	4.01	689	E_3+D_4+ D_4^{Vi}
3	10	1.01	441.9	1.64	3.19	588	E_3+D_4+ D_4^{Vi}
[0085] 4	69	2.05	473.7	1.72	2.92	438	E_3+D_3+ D_4^{Vi}
5	42	1.02	775.5	1.55	7.23	526	E_3+D_3+ D_4^{Vi}
6	72	0.49	212.3	1.61	1.14	576	E_3+F_3+ D_4^{Vi}
7	26	0.98	331.9	1.52	1.08	477	E_3+F_3+ D_4^{Vi}
8	92	1.02	285.5	1.66	4.31	688	$E_3+D_4^{Ph+}$ D_4^{Vi}
9	73	0.99	357.7	1.86	5.06	886	$E_3+D_3^{Me,Ph+}$ D_4^{Vi}
10	89	2.24	220.3	1.74	3.06	412	$E_3+D_4^{Me,Ph+}$ D_4^{Vi}

[0086] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0087] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

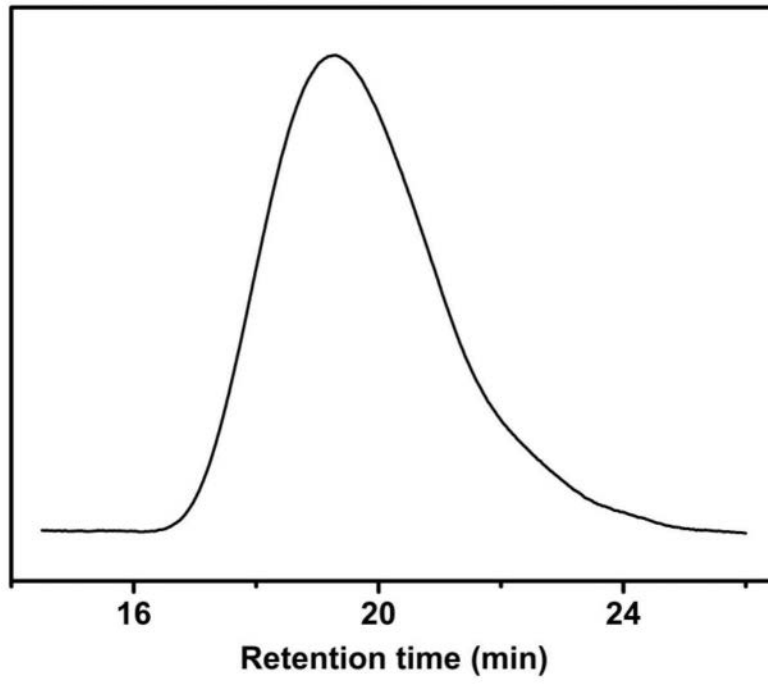


图1

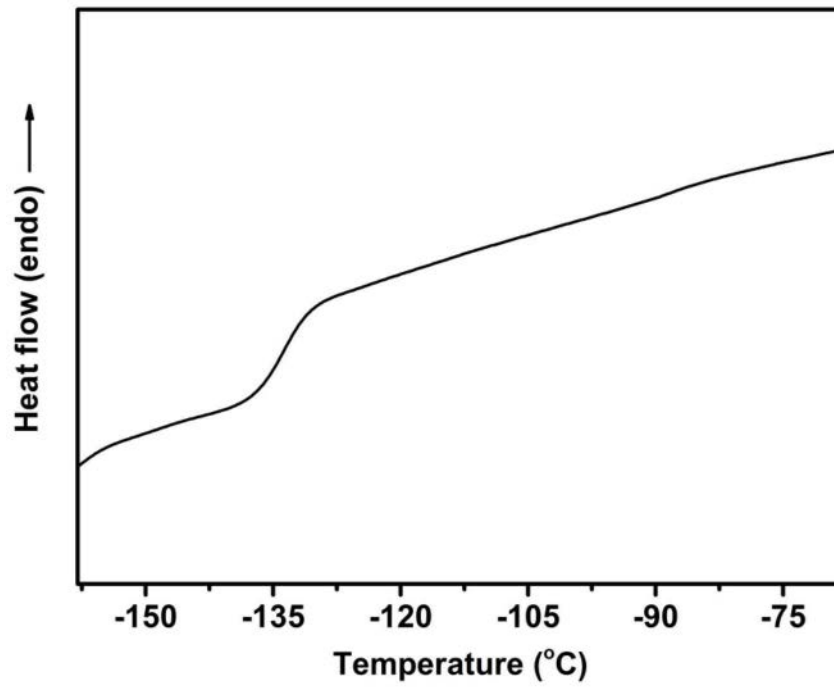


图2

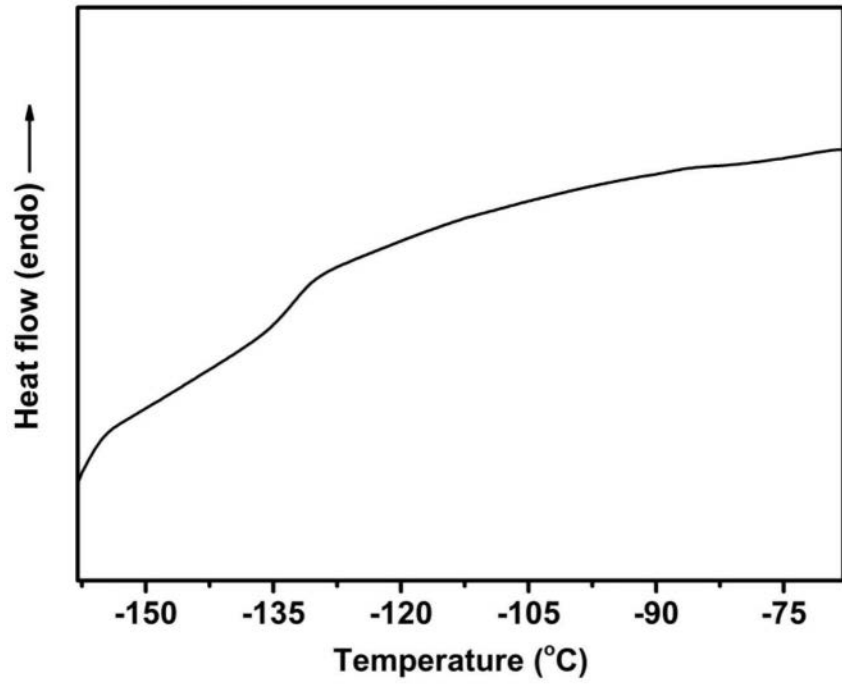


图3



图4

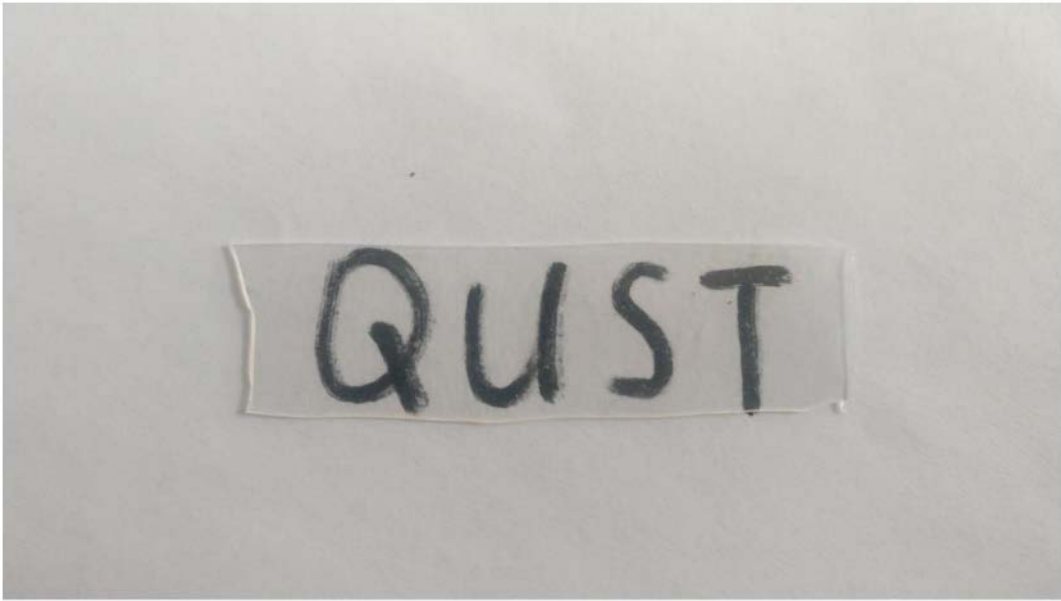


图5