



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117069758 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202311031538.4

C08L 83/04 (2006.01)

(22) 申请日 2023.08.16

(71) 申请人 仲恺农业工程学院

地址 510225 广东省广州市海珠区纺织路
东沙街24号

申请人 广东省林业科学研究院

(72) 发明人 李侨光 谢桂军 阎杰 高婕

李万菊 李永泉 何雨欣

(74) 专利代理机构 南京正律知识产权代理事务

所(普通合伙) 32744

专利代理师 李建芳

(51) Int. Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

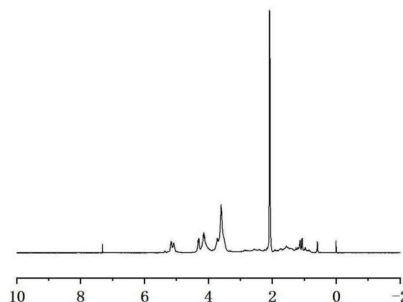
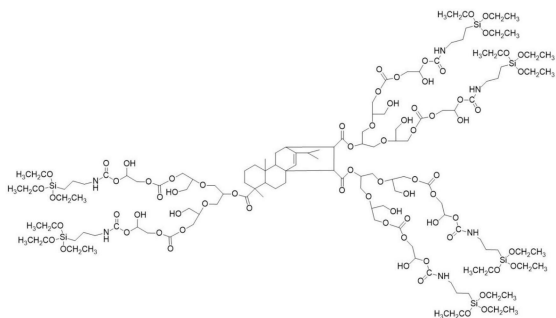
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种超支化松香基有机硅烷交联剂、其制备方法及其应用

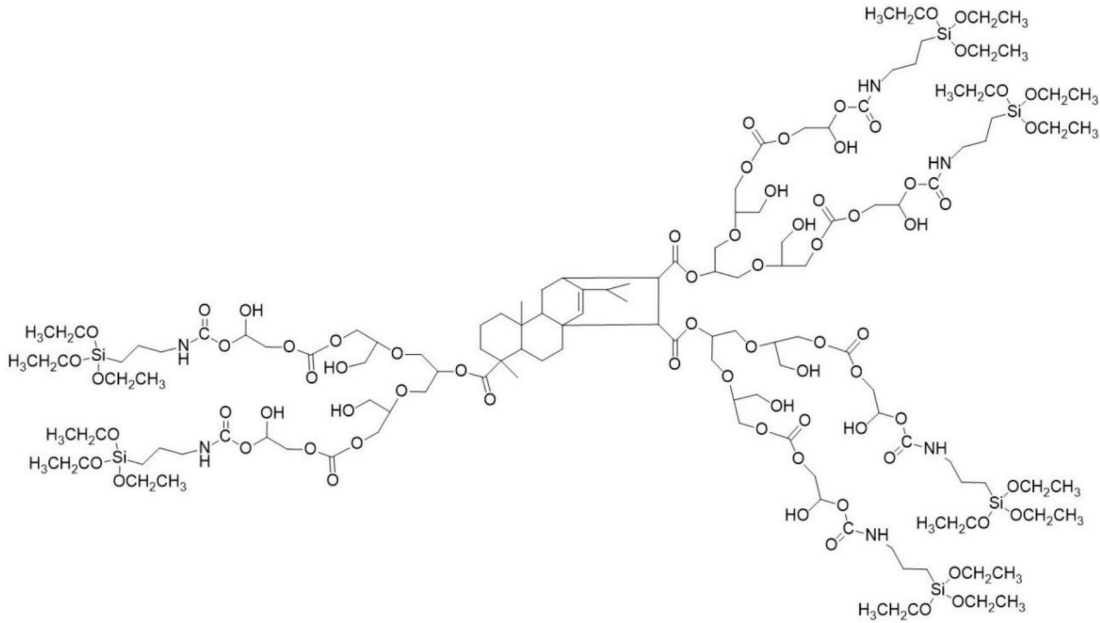
(57) 摘要

本发明公开了一种超支化松香基有机硅烷交联剂、其制备方法及其应用,超支化松香基有机硅烷交联剂,结构式为:



本发明超支化松香基有机硅烷交联剂,可单独作为交联剂用于硅橡胶的制备,用量少,交联效果好,表干时间短,可完全替代现有石化产品;以可再生的松香基材料为原料,绿色环保,且拓宽了松香的应用。

1. 一种超支化松香基有机硅烷交联剂,其特征在于:结构式为:



2. 权利要求1所述的超支化松香基有机硅烷交联剂的制备方法,其特征在于:由富马海松酸缩水甘油酯与有机硅烷在温度为80-110℃的条件下反应4-7h,得到超支化松香基有机硅烷交联剂,富马海松酸缩水甘油酯与有机硅烷的摩尔比为1:(6-8)。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于:有机硅烷为异氰酸丙基三乙氧基硅烷或异氰酸丙基三甲氧基硅烷。

4. 权利要求1所述的超支化松香基有机硅烷交联剂的用途,其特征在于:超支化松香基有机硅烷交联剂单独作为硅橡胶的交联剂。

5. 如权利要求4所述的用途,其特征在于:将硅油和填料混合,并在100~120℃和搅拌条件下真空脱水干燥1~2h,冷却至室温,加入超支化松香基有机硅烷交联剂,真空脱泡搅拌10~15min,倒入模具室温固化4~7d,得硅橡胶。

6. 如权利要求5所述的用途,其特征在于:超支化松香基有机硅烷交联剂的质量用量为硅油质量的1~5%。

7. 如权利要求5或6所述的用途,其特征在于:硅油为粘度为30000~50000mpa.s的端羟基二甲基硅油。

8. 如权利要求5或6所述的用途,其特征在于:填料为白炭黑。

9. 如权利要求5或6所述的用途,其特征在于:填料的质量用量为硅油质量的20~30%。

一种超支化松香基有机硅烷交联剂、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超支化松香基有机硅烷交联剂、其制备方法及其应用,属于交联剂技术领域。

背景技术

[0002] 硅橡胶是兼具有机和无机性质的高分子弹性材料,因其独特的结构和优异的性能,硅橡胶被广泛应用于电子电器、建筑和汽车等行业。

[0003] 硅橡胶分子主链(—Si—O—)呈柔顺性,从而导致硅橡胶机械力学性能差,限制了其应用。目前普遍采用石油基化合物为原料,对生胶进行改性,如乙烯基化合物、苯基化合物和长链烷烃化合物改性生胶;或制备新型交联剂等,如POSS交联剂;或添加硅烷偶联剂,如氨丙基三乙氧基硅烷,缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷,以获得粘接性、耐高温性和耐溶剂性等性能显著提高的硅橡胶,扩大其应用范围。

[0004] 随着全球资源危机和环境保护呼声的日益增强,迫切需要寻求安全有效的新型生物物质资源替代传统石化资源改性硅橡胶。松香是以松树松脂为原料,加工得到的非挥发性天然树脂,具有产量大、分布广、可再生、安全环保等特点。本申请提供一种超支化松香基有机硅烷交联剂,以松香为原料,可有效替代传统石化产品,用量少、交联性能好。

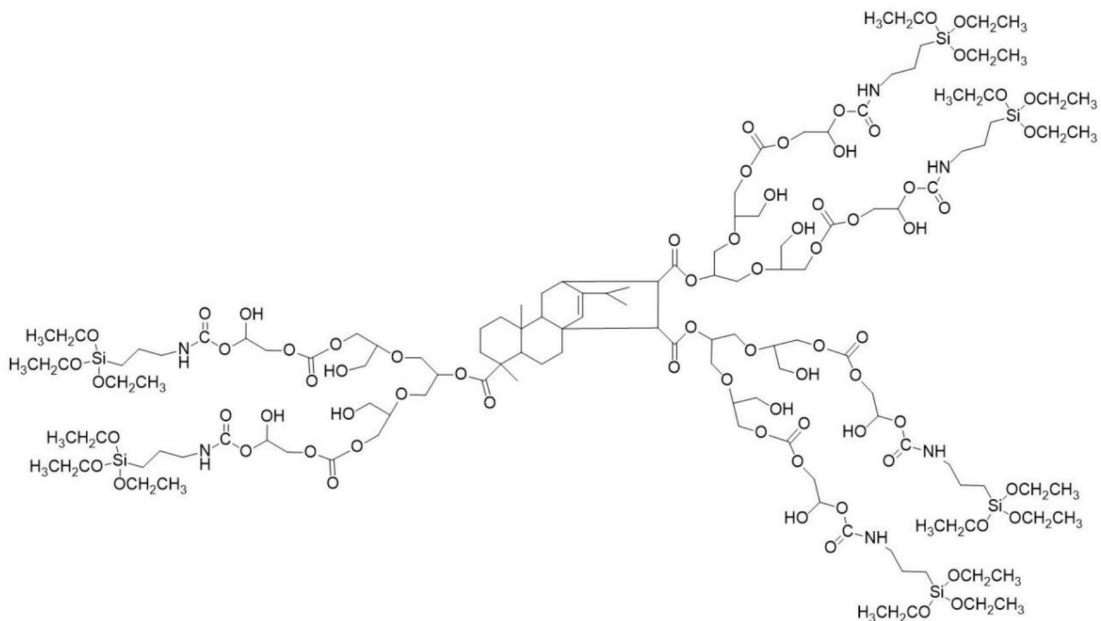
发明内容

[0005] 本发明提供一种超支化松香基有机硅烷交联剂、其制备方法及其应用,可单独作为交联剂用于硅橡胶的制备,用量少,交联效果好。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种超支化松香基有机硅烷交联剂,结构式为:

[0008]



[0009] 发明人经研究发现,上述超支化松香基有机硅烷交联剂可单独作为硅橡胶的交联

剂,也即无需与任何石化交联剂复配,即可达到非常优异的交联效果;本申请超支化松香基有机硅烷交联剂其能与端羟基二甲基硅油发生脱醇缩合反应形成交联网络结构,同时其能与填料气相白炭黑的表面羟基发生缩合反应,本超支化松香基有机硅烷交联剂含量强刚性氢化菲环结构,羟基和氨基能与结构体系内形成强氢键作用力,通过形成强交联网络结构和强氢键作用力,从而补强体系的机械力学性能和抑制其分解提升热稳定性。

[0010] 上述超支化松香基有机硅烷交联剂的具体使用方法为:将硅油和填料混合,并在100~120℃和搅拌条件下真空脱水干燥1~2h,冷却至室温,加入超支化松香基有机硅烷交联剂,真空脱泡搅拌10~15min,倒入模具室温固化4~7d。前述搅拌速度均优选为500~1000r/min。

[0011] 上述超支化松香基有机硅烷交联剂的用量为硅油质量的1~5%。

[0012] 为了进一步确保硅橡胶力学性能,上述硅油优选为粘度为30000~50000mpa.s的端羟基二甲基硅油。

[0013] 上述填料优选为白炭黑。填料的质量用量为硅油质量的20~30%。

[0014] 上述超支化松香基有机硅烷交联剂由富马海松酸缩水甘油酯与有机硅烷在温度为80~110℃的条件下反应4~7h,得到超支化松香基有机硅烷交联剂,富马海松酸缩水甘油酯与有机硅烷的摩尔比为1:(6-8)。

[0015] 上述富马海松酸缩水甘油酯由富马海松酸和缩水甘油反应制得。富马海松酸由松香、富马酸和乙酸反应制得。富马海松酸在制得后,要先提纯,提纯步骤如下:取富马海松酸粗品于60~70℃溶于乙醇中得富马海松酸乙醇溶液,将氢氧化钾乙醇溶液,加入到40~50℃的富马海松酸乙醇溶液中,有白色浑浊物富马海松酸钾盐生成;过滤,滤渣(富马海松酸钾盐)于50~60℃乙醇中洗涤0.2~0.5h,重复两次;在烧杯中加入富马海松酸钾盐和去离子水,并加入氢氧化钾,调节pH=10,待富马海松酸钾盐完全溶解,滴加8wt%盐酸水溶液,加过量的去离子水至pH=2,过滤,去离子水洗涤滤渣到中性,于60~70℃干燥,再用乙酸溶剂重结晶,得富马海松酸纯品。

[0016] 上述有机硅烷为异氰酸丙基三乙氧基硅烷或异氰酸丙基三甲氧基硅烷。

[0017] 本发明未提及的技术均参照现有技术。

[0018] 本发明超支化松香基有机硅烷交联剂,可单独作为交联剂用于硅橡胶的制备,用量少,交联效果好,表干时间短,可完全替代现有石化产品;以可再生的松香基材料为原料,绿色环保,且拓宽了松香的应用。

附图说明

[0019] 图1为实施例1得到的超支化松香基有机硅烷交联剂的红外光谱图(图中,A为富马海松酸;B为富马海松酸缩水甘油酯;C为超支化松香基有机硅烷交联剂;D为缩水甘油);

[0020] 图2为实施例1得到的超支化松香基有机硅烷交联剂的¹H NMR谱图;

[0021] 图3为实施例1得到的超支化松香基有机硅烷交联剂的核磁¹³C NMR谱图。

具体实施方式

[0022] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0023] 各例中未特别说明的,均在室温(15~25℃)下操作。

[0024] 实施例1

[0025] 一种超支化松香基有机硅烷交联剂的制备方法,包括如下步骤:

[0026] 富马海松酸的合成

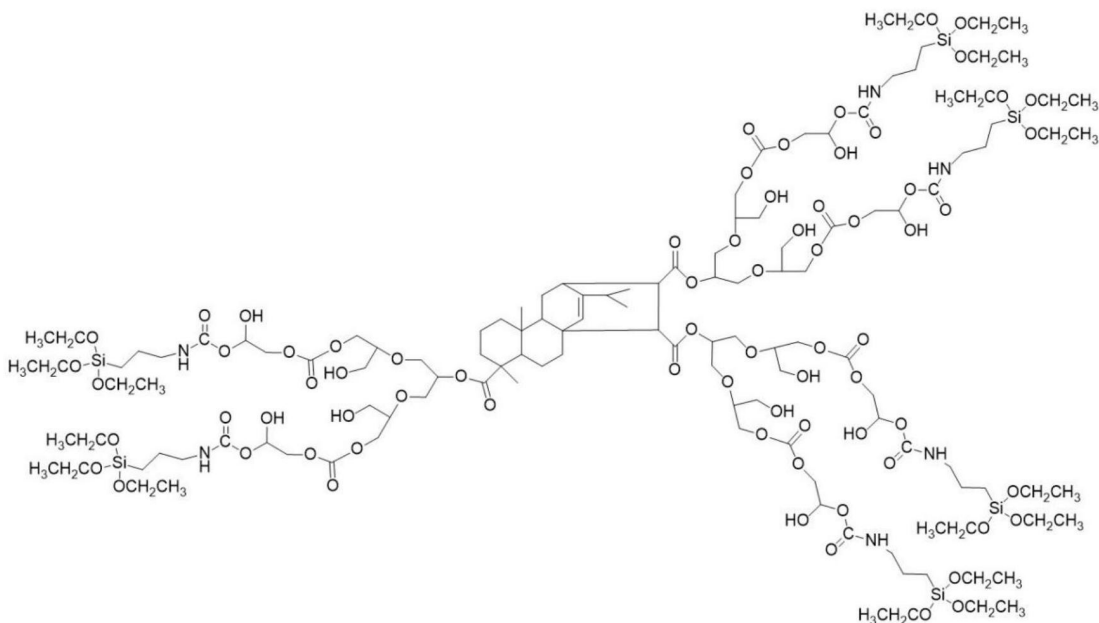
[0027] 将松香(200g)、富马酸(77g)和乙酸(5mL)加入到三口烧瓶中,在氮气保护下于200℃反应6h。得富马海松酸粗品,纯度50-60%。

[0028] 富马海松酸的提纯

[0029] 取富马海松酸粗品(200g)于70℃溶于乙醇(700mL)中得富马海松酸乙醇溶液,将氢氧化钾(25g)溶于乙醇(100mL)中,加入到50℃的富马海松酸乙醇溶液中,有白色浑浊物富马海松酸钾盐生成。过滤,滤渣(富马海松酸钾盐)于60℃乙醇中洗涤0.5h,重复两次。在烧杯中加入富马海松酸钾盐和去离子水,并加入氢氧化钾,调节pH=10,待富马海松酸钾盐完全溶解,滴加8wt%盐酸水溶液,调节pH=2,加10L的去离子水,。过滤,去离子水洗涤滤渣到中性,得富马海松酸粗品,于70℃干燥,最后用乙酸溶剂将粗品进行重结晶,得富马海松酸纯品,收率85%,纯度达95%。

[0030] 用天平称量17.58g富马海松酸,28.20g缩水甘油和0.1031g催化剂苄基三乙基氯化铵于三口烧瓶,110℃下反应5h,反应完毕后降至室温,得到富马海松酸缩水甘油酯;称取反应产物富马海松酸缩水甘油酯10.92g和异氰酸丙基三乙氧基硅烷17.28g于三口烧瓶中,在油浴锅中90℃反应5h,得到超支化松香基有机硅烷交联剂,结构式为:

[0031]



[0032] 图1为实施例1的红外光谱图,根据红外谱图分析,富马海松酸中,1700 cm^{-1} 的峰为羧基上的C=O双键伸缩振动的吸收峰。在缩水甘油得谱图中,3394 cm^{-1} 的峰为羟基的吸收峰,912 cm^{-1} 的峰为环氧基的吸收峰。

[0033] 而在富马海松酸缩水甘油酯的红外谱图中,富马海松酸中1700 cm^{-1} 的羧基峰以及缩水甘油中912 cm^{-1} 的环氧基吸收峰消失得几乎看不见,取而代之的是1721 cm^{-1} 的峰为酯基上的C=O双键伸缩振动峰和3351 cm^{-1} 的峰为-OH的伸缩振动峰,说明缩水甘油环氧基开环与富马海松酸反应。

[0034] 富马海松酸异氰酸丙基三乙氧基硅烷的红外谱图中,3364 cm^{-1} 的峰为-OH伸缩振动

峰, 1699cm^{-1} 的峰为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 952cm^{-1} 的峰为硅氧键的吸收峰。

[0035] 图2、图3分别为实施例1超支化松香基有机硅烷交联剂的核磁H谱图和核磁C图谱。在 ^1H NMR谱图中, $\delta_{\text{H}}=2.08$ 、 $\delta_{\text{H}}=3.59$ 和 $\delta_{\text{H}}=5.16$ 处的峰分别为硅乙氧基上的质子峰和超支化松香基有机硅烷交联剂碳碳双键上的质子峰; $\delta_{\text{H}}=7.31$ 处的峰为氨基的质子峰。在 ^{13}C NMR谱图中, $\delta_{\text{C}}=20.9$ 和 $\delta_{\text{C}}=62.6$ 为硅乙氧基的碳原子峰; $\delta_{\text{C}}=170.6$ 的峰为酯基上的碳。 $\delta_{\text{C}}=122.0$ 和 $\delta_{\text{C}}=142.9$ 的峰为超支化松香基有机硅烷交联剂结构中碳碳双键的碳原子峰。

[0036] 实施例2

[0037] 一种超支化松香基有机硅烷交联剂的制备方法, 包括如下步骤:

[0038] 用天平称量19.70g富马海松酸, 33.12g缩水甘油和0.1069g催化剂苄基三乙基氯化铵于三口烧瓶, 105°C 下反应5.5h, 反应完毕后降至室温, 得到富马海松酸缩水甘油酯; 称取反应产物富马海松酸缩水甘油酯12.50g和异氰酸丙基三乙氧基硅烷21.34g于三口烧瓶中, 在油浴锅中 105°C 反应4h, 得到超支化松香基有机硅烷交联剂。

[0039] 经分析, 实施例2所得产物的谱图与实施例1无实质差异, 不再重复提供。

[0040] 实施例3

[0041] 一种超支化松香基有机硅烷交联剂的制备方法, 包括如下步骤:

[0042] 用天平称量16.60g富马海松酸, 27.91g缩水甘油和0.0901g催化剂苄基三乙基氯化铵于三口烧瓶, 120°C 下反应4h, 反应完毕后降至室温, 得到富马海松酸缩水甘油酯; 称取反应产物富马海松酸缩水甘油酯8.90g, 异氰酸丙基三乙氧基硅烷13.70g于三口烧瓶中, 在油浴锅中 85°C 反应6h, 得到超支化松香基有机硅烷交联剂。

[0043] 经分析, 实施例3所得产物的谱图与实施例1无实质差异, 不再重复提供。

[0044] 实施例4

[0045] 一种超支化松香基有机硅烷交联剂的制备方法, 包括如下步骤:

[0046] 用天平称量20.00g富马海松酸, 31.90g缩水甘油和0.1080g催化剂苄基三乙基氯化铵于三口烧瓶, 115°C 下反应5h, 反应完毕后降至室温, 得到富马海松酸缩水甘油酯; 称取反应产物富马海松酸缩水甘油酯13.5g和异氰酸丙基三乙氧基硅烷21.60g于三口烧瓶中, 在油浴锅中 90°C 反应5h, 得到超支化松香基有机硅烷交联剂。

[0047] 经分析, 实施例4所得产物的谱图与实施例1无实质差异, 不再重复提供。

[0048] 实施例5

[0049] 一种超支化松香基有机硅烷交联剂的制备方法, 包括如下步骤:

[0050] 用天平称量15.90g富马海松酸, 25.33g缩水甘油和0.0902g催化剂苄基三乙基氯化铵于三口烧瓶, 100°C 下反应7h, 反应完毕后降至室温, 得到富马海松酸缩水甘油酯; 称取反应产物富马海松酸缩水甘油酯9.00g和异氰酸丙基三乙氧基硅烷14.75g于三口烧瓶中, 在油浴锅中 90°C 反应5h, 得到超支化松香基有机硅烷交联剂。

[0051] 经分析, 实施例5所得产物的谱图与实施例1无实质差异, 不再重复提供。

[0052] 各例中份为质量份。

[0053] 应用例1

[0054] 将100份粘度为 $40000\text{mpa}\cdot\text{s}$ 的端羟基二甲基硅油(湖北新四海化工股份有限公司), 30份气相白炭黑于真空行星搅拌机中, 于 120°C 搅拌(800r/min, 下述各例均相同)真空脱水干燥2h, 冷却至室温, 加入5份实施例1制得的超支化松香基有机硅烷交联剂和0.5份二

月桂酸二丁基锡,真空脱泡搅拌(800r/min,下述各例均相同)15min,倒入模具室温固化6d。

[0055] 对比例1

[0056] 将100份粘度为40000mpa.s的端羟基二甲基硅油(湖北新四海化工股份有限公司),30份气相白炭黑于真空行星搅拌机中,于120℃搅拌真空脱水干燥2h,冷却至室温,加入5份正硅酸乙酯交联剂和0.5份二月桂酸二丁基锡,真空脱泡搅拌15min,倒入模具室温固化6d。

[0057] 对比例2

[0058] 将100份粘度为40000mpa.s的端羟基二甲基硅油(湖北新四海化工股份有限公司),30份气相白炭黑于真空行星搅拌机中,于120℃搅拌真空脱水干燥2h,冷却至室温,加入15份正硅酸乙酯交联剂和0.5份二月桂酸二丁基锡,真空脱泡搅拌15min,倒入模具室温固化6d。

[0059] 对比例3

[0060] 称取10.0g氢化松香、20.6g缩水甘油和0.08g催化剂苄基三乙基氯化铵加入到装有冷凝装置、温度计和氮气保护的三口烧瓶中,电热恒温磁力搅拌油浴锅于117℃下反应2h,得到产物1多羟基氢化松香(全部用于下步反应)。于产物1多羟基氢化松香中加入9.1g 3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷,于70℃下反应5h,即得多羟基氢化松香改性3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷。

[0061] 将100份粘度为40000mpa.s的端羟基二甲基硅油(湖北新四海化工股份有限公司),30份气相白炭黑于真空行星搅拌机中,于120℃搅拌真空脱水干燥2h,冷却至室温,加入5份多羟基氢化松香改性3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷和0.5份二月桂酸二丁基锡,真空脱泡搅拌15min,倒入模具室温固化6d。

[0062] 按照国标GB/T 528-2009测试力学性能,按照国标GB/T 531.1-2008测试邵氏硬度,按照国标GB/T13477.5-2002测试表干时间,力学性能、硬度和表干时间均恒温恒湿条件下进行;结果如表1所示。

[0063] 表1

	拉伸强度 MPa	断裂伸长率%	硬度邵氏 A	表干时间 min	5%质量损失 温度
[0064] 应用例 1	6.2	650	55	4	380
对比例 1	3.0	380	50	20	320
对比例 2	3.4	420	53	28	343
对比例 3	3.5	430	52	25	352

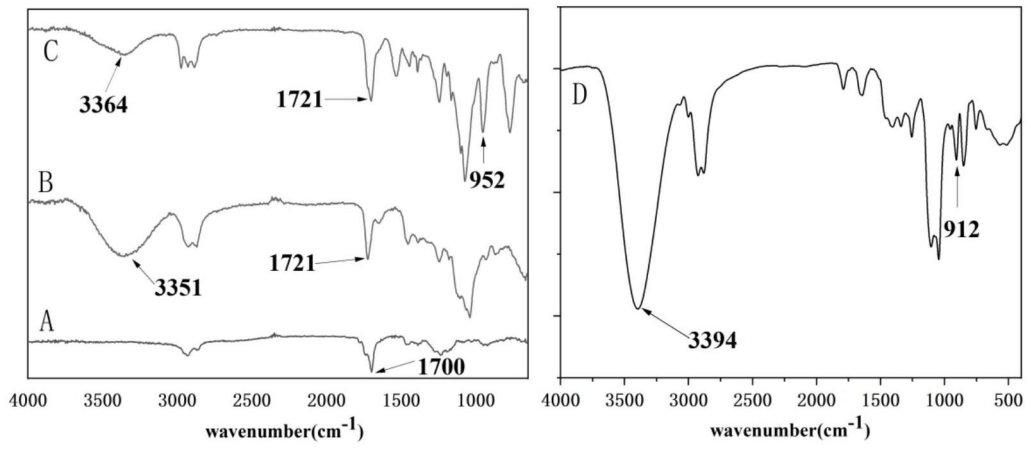


图1

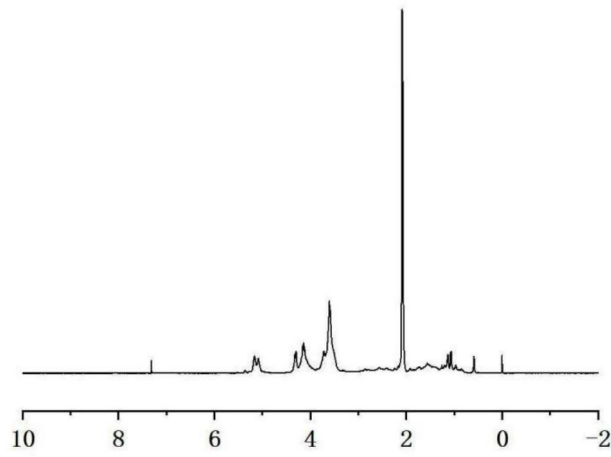


图2

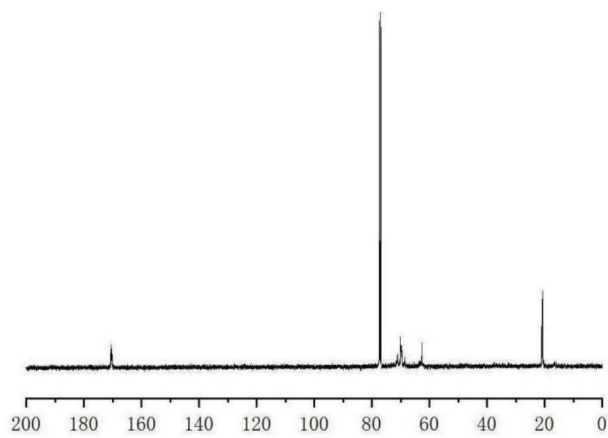


图3