



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115073745 B

(45) 授权公告日 2023.09.15

(21) 申请号 202210775463.X

(22) 申请日 2022.07.01

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115073745 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 安徽恒光聚氨酯材料有限公司

地址 247100 安徽省池州市东至经济开发区

(72) 发明人 李光

(74) 专利代理机构 北京知果之信知识产权代理

有限公司 11541

专利代理师 苏利

(51) Int. Cl.

C08G 77/44 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 113698607 A, 2021.11.26

CN 104788488 A, 2015.07.22

CN 110041553 A, 2019.07.23

CN 114015011 A, 2022.02.08

CN 106188125 A, 2016.12.07

US 2020048427 A1, 2020.02.13

刘宏民等.《药物合成技巧与策略》.河南科学技术出版社, 48.

姜志钢.耐辐照硅橡胶研究.《中国博士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2007, B016-20: 1-198.

葛铁军等.四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的合成及性能研究.《化工新型材料》.2019, 62-65.

审查员 李晨

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种环保抗氧化改性硅油及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种新型环保抗氧化改性硅油及其制备方法,属于有机高分子的制备技术领域。本发明以环五聚二甲基硅氧烷与四甲基四乙基环四硅氧烷经开环聚合制得一种硅油,并在硅油侧链引入萘基团;通过萘基团的刚性结构以及基团之间的 $\pi-\pi$ 共轭作用来影响硅氧键的断裂,降低分子链的扭转、弯曲,使硅油的分子的排列更加规整,相互作用增强,自由基的扩散程度降低。本发明应用于发泡聚氨酯材料中能够降低紫外光造成的自由基氧化,有利于提升其抗氧化性。

1. 一种环保抗氧化改性硅油的制备方法,其特征在于:通过下述方法制备而成:

S1、将35kg环五聚二甲基硅氧烷与15kg四甲基四乙烯基环四硅氧烷经混合、干燥,得到反应混合物;向所述反应混合物中添加4.5kg 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷及0.00015kg三氟甲基磺酸,升温并在无氧条件下进行反应;反应结束后冷却至室温,经水洗、减压蒸馏得到硅油,备用;

S2、另取15kg步骤S1得到的硅油与4kg 1-溴萘混合,得到硅油混合物;向所述硅油混合物中依次加入14kg三乙胺、150kg甲苯及0.025kg四(三苯基膦)钯,升温并在无氧条件下开始反应;反应结束后冷却至室温,经过滤得滤液,滤液经减压蒸馏、甲醇沉淀,最后过滤得滤饼、干燥,得到所述环保抗氧化改性硅油;

步骤S1中所述反应的温度为65℃,反应时间为4h;

步骤S1中所述减压蒸馏的温度为155℃,处理时间1h;

步骤S2中所述反应的温度为125℃,反应时间为24h;

步骤S2中所述减压蒸馏的温度为150℃,处理时间1h。

2. 一种环保抗氧化改性硅油,其特征在于:采用如权利要求1所述的方法制备而成。

## 一种环保抗氧化改性硅油及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机高分子的制备技术领域,尤其涉及一种新型环保抗氧化改性硅油及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 硅油是一个泡沫稳定剂,在制备聚氨酯发泡材料的过程中具有稳定泡沫的功能。硅油有助于保持发泡后泡沫的形态,减小表面张力利于制得均匀微泡和稳定泡孔减少气体扩散,能够极大程度地影响产品品质。

[0003] 专利CN102838752A提供了一种制备聚氨酯泡沫用聚醚改性硅油合成方法,包括以下步骤:(1)将有机聚含氢硅氧烷和单端烯丙基聚氧化烯烴醚按照配比放入反应器中搅拌均匀;(2)在步骤(1)的反应器中加入催化剂溶液,升温至反应液变澄清后恒温反应至结束,所述催化剂溶液为氯铂酸的醇溶液,在使用前将氯铂酸的醇溶液放入具塞透光玻璃容器中用远红外加热器加热。该发明方法中将氯铂酸溶于醇溶剂后置于透光玻璃容器中用远红外加热器加热活化,可以有效提高氯铂酸催化剂与溶剂醇形成的络合物催化活性。专利CN114230799A公开了一种一种疏水蓬松聚氨酯海绵用硅油,采用全氟癸基三甲氧基硅烷对含氢硅油改性,在含氢硅油的侧链或者主链上引入全氟烷基团,不仅使含氢硅油具有与氟相似的低表面能,而且还保留硅氧基团的柔软性;之后再使用烯丙基聚醚对氟硅烷改性含氢硅油进行封端,引入醚键基团有利于提升硅油的抑泡能力;当硅油应用到聚氨酯海绵生产中时,较低的表面能有利于降低聚氨酯泡沫的表面张力,从而提升聚氨酯泡沫的致密性,硅氧基团的柔软性有利于确保聚氨酯海绵的回弹性,而硅油优秀的抑泡能力有利于提升聚氨酯泡沫的均匀度,上述硅油各基团之间的协同作用有利于提高聚氨酯海绵的疏水蓬松性。然而上述专利都没有对体系的抗氧化性能进行优化,实际应用中可能会出现自由基造成氧化老化使力学性能下降地技术问题。

### 发明内容

[0004] 有鉴于现有技术的上述缺陷,本发明所要解决的问题是提供一种与聚氨酯具有良好相容性及较强抗氧化性的改性硅油。

[0005] 一种新型环保抗氧化改性硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0006] S1、将环五聚二甲基硅氧烷与四甲基四乙炔基环四硅氧烷经混合、干燥,得到反应混合物;向所述反应混合物中添加1,1,3,3-四甲基二硅氧烷及催化剂,升温并在无氧条件下进行反应;反应结束后冷却至室温,经水洗、减压蒸馏得到硅油,备用;

[0007] S2、另取步骤S1得到的硅油与1-溴萘混合,得到硅油混合物;向所述硅油混合物中依次加入三乙胺、溶剂及催化剂,升温并在无氧条件下开始反应;反应结束后冷却至室温,经过滤得滤液,滤液经减压蒸馏、甲醇沉淀,最后过滤得滤饼、干燥,得到所述新型环保抗氧化改性硅油。

[0008] 具体的,一种新型环保抗氧化改性硅油的制备方法,包括如下步骤,以重量份计:

[0009] S1、将35~70份环五聚二甲基硅氧烷与7.5~35份四甲基四乙烯基环四硅氧烷经混合、干燥,得到反应混合物;向所述反应混合物中添加4.5~9份1,1,3,3-四甲基二硅氧烷及0.00015~0.00030份三氟甲基磺酸,升温并在无氧条件下进行反应;反应结束后冷却至室温,经水洗、减压蒸馏得到硅油,备用;

[0010] S2、另取5~30份步骤S1得到的硅油与4~8份1-溴萘混合,得到硅油混合物;向所述硅油混合物中依次加入14~35份三乙胺、150~300份甲苯及0.025~0.050份四(三苯基膦)钯,升温并在无氧条件下开始反应;反应结束后冷却至室温,经过滤得滤液,滤液经减压蒸馏、甲醇沉淀,最后过滤得滤饼、干燥,得到所述新型环保抗氧化改性硅油。

[0011] 优选的,步骤S1中所述反应的温度为55~70℃,反应时间为3~9h。

[0012] 优选的,步骤S1中所述减压蒸馏的温度为145~160℃,处理时间0.5~2h。

[0013] 优选的,步骤S2中所述反应的温度为110~130℃,反应时间为18~36h。

[0014] 优选的,步骤S2中所述减压蒸馏的温度为140~150℃,处理时间0.5~2h。

[0015] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可以任意组合,即得本发明各较佳实施例。

[0016] 1-溴萘中的萘基团具有平而刚性结构,空间位阻大,并且分子之间还存在着强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,将萘基引入到硅油分子链的侧链上,萘基团的刚性结构以及基团之间的 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用会在一定程度上影响硅氧键的断裂,对分子链的扭转、弯曲等运动产生影响,从而使硅油的分子的排列更佳规整,相互作用增强,不利于自由基的扩散。将改性硅油添加于聚氨酯树脂后,有利于提升体系的抗氧化性能。

[0017] 本发明配方中部分原料的介绍及作用如下:

[0018] 环五聚二甲基硅氧烷:别名十甲基环五硅氧烷,是一种有机化合物,分子式为 $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ ,与大部分的醇和其他溶剂有很好的相容性。

[0019] 四甲基四乙烯基环四硅氧烷:无色透明液体,主要用于高乙烯基硅油、加成型硅橡胶、液体硅胶、高乙烯基硅橡胶、乙烯基羟基硅油等生产过程中的添加剂(中间体),也是合成各种硅橡胶的基础原料之一。

[0020] 1-溴萘:性状无色或微黄色液体,不溶于水,能与醇、醚、苯和氯仿混溶。用作有机合成原料,用作冷冻剂以及分子量大的物质的溶剂,也是干燥物品的热载体。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] 与现有技术相比,本发明以环五聚二甲基硅氧烷与四甲基四乙烯基环四硅氧烷经开环聚合制得一种硅油,并在硅油侧链引入萘基团;通过萘基团的刚性结构以及基团之间的 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用来影响硅氧键的断裂,降低分子链的扭转、弯曲,使硅油的分子的排列更佳规整,相互作用增强,自由基的扩散程度降低,有利于抗氧化性的提升。

[0023] 相比于现有技术,本发明制备的改性硅油与聚氨酯的结合能力强,相容性好;发泡固化后,体系的抗氧化性增强,拓展了聚氨酯的应用领域。

## 具体实施方式

[0024] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0025] 本发明对照例及实施例中部分原材料参数如下：

[0026] 高羟值聚醚多元醇，羟值500mgKOH/g，廊坊永昱昌保温材料有限公司提供；

[0027] 201型二甲基硅油，湖北艺康化工有限公司提供。

[0028] 实施例1

[0029] 一种新型环保抗氧化改性硅油，通过下述方法制备而成：

[0030] S1、将35kg环五聚二甲基硅氧烷与15kg四甲基四乙烯基环四硅氧烷经混合、干燥，得到反应混合物；向所述反应混合物中添加4.5kg1,1,3,3-四甲基二硅氧烷及0.00015kg三氟甲基磺酸，升温并在无氧条件下进行反应；反应结束后冷却至室温，经水洗、减压蒸馏得到硅油，备用；

[0031] S2、另取15kg步骤S1得到的硅油与4kg 1-溴萘混合，得到硅油混合物；向所述硅油混合物中依次加入14kg三乙胺、150kg甲苯及0.025kg四(三苯基膦)钼，升温并在无氧条件下开始反应；反应结束后冷却至室温，经过滤得滤液，滤液经减压蒸馏、甲醇沉淀，最后过滤得滤饼、干燥，得到所述新型环保抗氧化改性硅油。

[0032] 步骤S1中所述反应的温度为65℃，反应时间为4h。

[0033] 步骤S1中所述减压蒸馏的温度为155℃，处理时间1h。

[0034] 步骤S2中所述反应的温度为125℃，反应时间为24h。

[0035] 步骤S2中所述减压蒸馏的温度为150℃，处理时间1h。

[0036] 实施例2

[0037] 一种新型环保抗氧化改性硅油，通过下述方法制备而成：

[0038] S1、将35kg环五聚二甲基硅氧烷与15kg四甲基四乙烯基环四硅氧烷经混合、干燥，得到反应混合物；向所述反应混合物中添加4.5kg1,1,3,3-四甲基二硅氧烷及0.00015kg三氟甲基磺酸，升温并在无氧条件下进行反应；反应结束后冷却至室温，经水洗、减压蒸馏得到硅油，备用；

[0039] S2、另取15kg步骤S1得到的硅油与8kg 1-溴萘混合，得到硅油混合物；向所述硅油混合物中依次加入14kg三乙胺、150kg甲苯及0.025kg四(三苯基膦)钼，升温并在无氧条件下开始反应；反应结束后冷却至室温，经过滤得滤液，滤液经减压蒸馏、甲醇沉淀，最后过滤得滤饼、干燥，得到所述新型环保抗氧化改性硅油。

[0040] 步骤S1中所述反应的温度为65℃，反应时间为4h。

[0041] 步骤S1中所述减压蒸馏的温度为155℃，处理时间1h。

[0042] 步骤S2中所述反应的温度为125℃，反应时间为24h。

[0043] 步骤S2中所述减压蒸馏的温度为150℃，处理时间1h。

[0044] 测试例1

[0045] 将本发明制备的新型环保抗氧化改性硅油作为发泡聚氨酯的原料，制备对应的发泡材料，对发泡材料的抗老化性能进行测试。测试方法参考国家标准GB/T 14274-2003《高聚物多孔弹性材料加速老化试验》中的具体步骤进行。测试用发泡聚氨酯的原料组分为35wt%甲苯二异氰酸酯、18wt%1,1,3,3-五氟丙烷、5.5wt%新型环保抗氧化改性硅油、0.5wt%1,6-己二醇、0.2wt%2,2-二羟甲基丁醇以及余量的高羟值聚醚多元醇；采用现有的一步发泡工艺成型制成符合上述标准的试样；对照组中将新型环保抗氧化改性硅油替换为市售二甲基硅油，空白对照组中不添加任何硅油。采用湿气老化，使用100%的相对湿度，

在105℃老化3h;老化试验后,进行湿气老化的试样每25mm厚度在70℃干燥3h,湿气老化试样然后在该标准所规定的环境下每25mm厚度重新停放3h,重新停放以后,测量老化试样的性能。测试结果依据上述标准以物理性能的百分率变化来表示,本测试物理性能以拉伸性能为测试项,测试结果见表1。

[0046] 表1

名称	物理性能的百分率变化(%)
实施例1	14.3
实施例2	20.9
对照组	25.4
空白对照组	29.6

[0048] 热老化过程中,材料受到活性自由基的影响发生氧化,分子链降解导致力学性能下降,物理性能的百分率变化反映了氧化老化的程度。通过上述各组的测试结果可以看出,实施例1的新型环保抗氧化改性硅油添加至发泡聚氨酯材料后具有最低的物理性能的百分率变化,代表其老化实验中发生的氧化程度相对较低。出现这种现象的原因可能在于,实施例1以环五聚二甲基硅氧烷与四甲基四乙烯基环四硅氧烷经开环聚合制得硅油,并在硅油侧链引入萘基团;通过萘基团的刚性结构以及基团之间的 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用来影响硅氧键的断裂,降低分子链的扭转、弯曲,使硅油的分子的排列更佳规整,相互作用增强,自由基的扩散程度降低,有利于抗氧化性的提升。实施例2中萘基团的比例较高,硅油分子链柔性较低,其重排过程受到阻碍,测试结果与实施例1相比较差。