



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111423585 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010349614.6

(22)申请日 2020.04.28

(71)申请人 镇江利德尔复合材料有限公司

地址 212114 江苏省镇江市丹徒区高资经济开发区高资镇精细化工园2号

(72)发明人 谢富平 张侃

(74)专利代理机构 北京挺立专利事务所(普通合伙) 11265

代理人 许翠玲

(51) Int. Cl.

C08G 75/045(2016.01)

C08G 75/0227(2016.01)

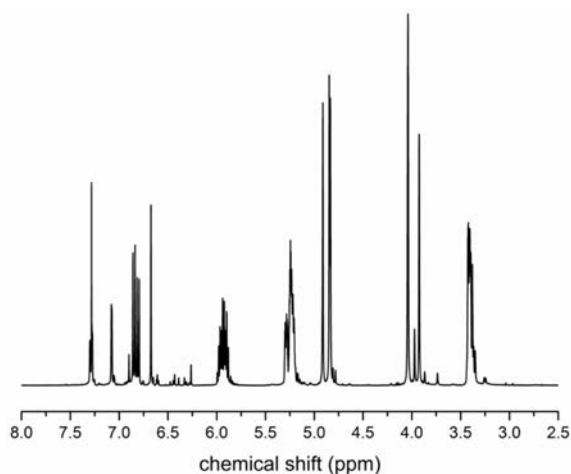
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

一种耐高温高交联热固性树脂体系及其制备方法

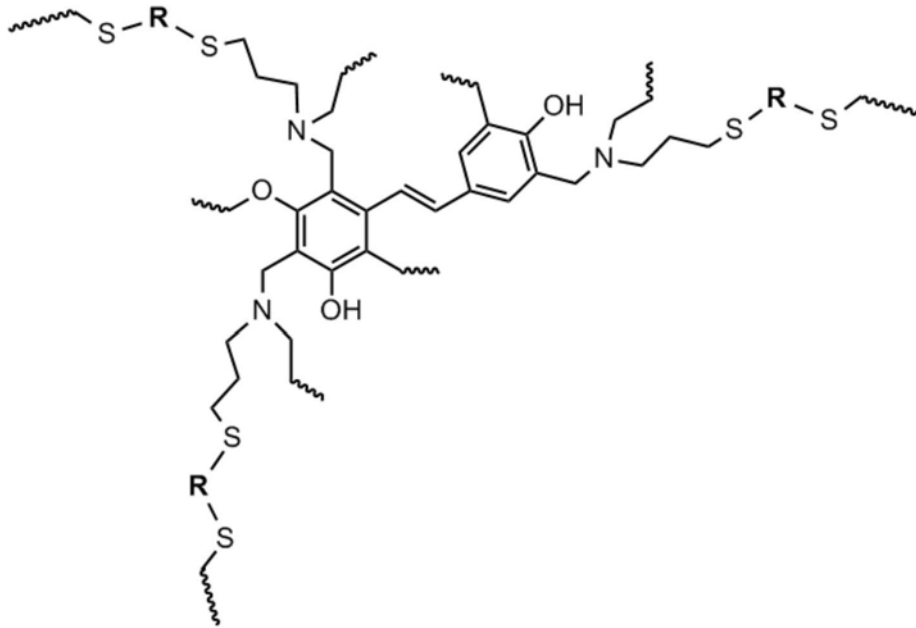
(57)摘要

本发明公开了一种耐高温高交联热固性树脂体系及其制备方法,制备方法包括将白藜芦醇、烯丙胺和多聚甲醛混合加入有机溶剂中,后升温至110-125℃继续反应4-8h,反应完成后对反应液进行碱洗,旋蒸,烘干,得到含丙烯基三官能苯并噁嗪单体;将含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比例在室温下进行物理共混,混合均匀后,升温固化共聚交联后即得到耐高温高交联热固性树脂。通过二硫醇的引入降低了苯并噁嗪固化温度,从而提高树脂的可加工性;苯并噁嗪中丙烯基与硫醇在硫醇-烯反应下,进一步交联并提高热固性树脂材料的交联密度,使得固化后的新型交联材料具有更加优异的热力学及机械性能,且阻燃性能也进一步提升。

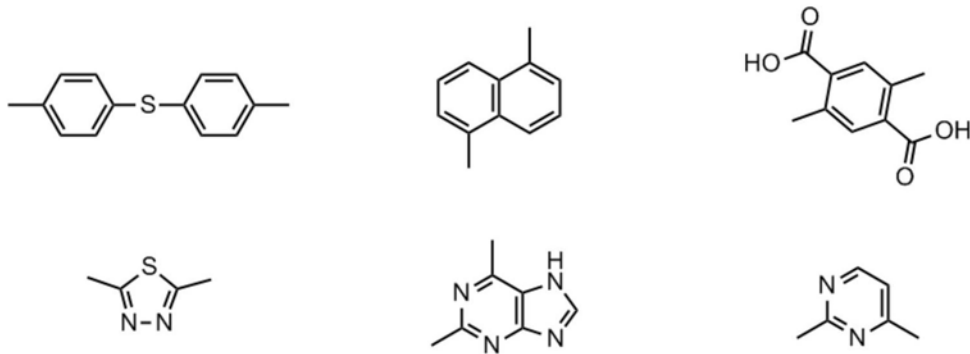


1. 一种耐高温高交联热固性树脂体系,其特征在於,是由含丙烯基三官能苯并噁嗪单体和二硫醇类化合物共混后升温固化得到;

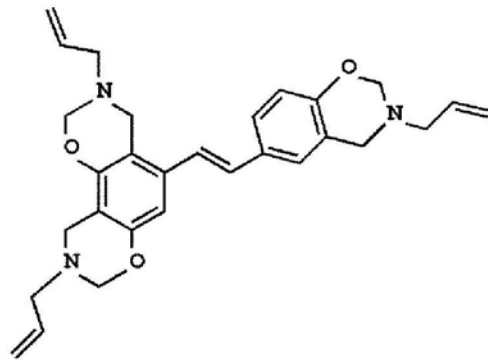
所述耐高温高交联热固性树脂体系的结构式为:



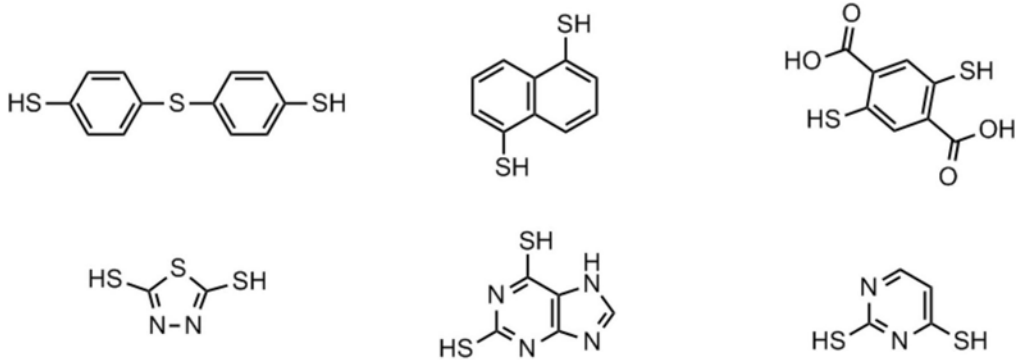
其中,-R-的结构为以下结构之一:



2. 如权利要求1所述的耐高温高交联热固性树脂体系,其特征在於,所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的结构式为:



3. 如权利要求1所述的耐高温高交联热固性树脂体系,其特征在於,所述二硫醇类化合物的结构式为HS-R-SH,为以下结构之一:



4. 一种耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法,其特征在于,包括:

将白藜芦醇、烯丙胺和多聚甲醛按摩尔比1:3:6混合加入有机溶剂中,升温至110-125℃反应4-8小时;

对反应液进行碱洗,旋蒸,烘干,得到含丙烯基三官能苯并噁嗪单体;

将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:1~2:4在室温下进行物理共混,混合均匀后,升温固化共聚交联后得到耐高温高交联热固性树脂体系。

5. 根据权利要求4所述的耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为甲苯、二甲苯、二氧六环中的一种或者混合物。

6. 如权利要求4所述的耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法,其特征在于,升温固化共聚的具体升温过程为:

依次升温140℃保温1h、160℃保温1h、180℃保温1h、200℃保温1h、220℃保温1h。

7. 根据权利要求5所述的耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法,其特征在于,将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:1~2:4在室温下进行物理共混,具体包括:

将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:3在室温下进行物理共混。

一种耐高温高交联热固性树脂体系及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热固性树脂技术领域,尤其涉及一种耐高温高交联热固性树脂体系及其制备方法。

背景技术

[0002] 苯并噁嗪是基于传统酚醛树脂发展而来的一种含O、N原子组成的六元杂环新型热固性树脂。苯并噁嗪树脂在加热无催化剂条件下,可发生开环自聚或与环氧树脂类物质发生共聚,生成三维的网状交联结构。在其固化过程中无小分子生成,体积收缩率接近于零。克服了传统的酚醛树脂尺寸稳定性较差的弊端,具有较高的玻璃化转变温度和热稳定性,以及优异的阻燃性能和力学性能。在实际的工业生产中可根据其具有的灵活的分子设计特性,设计出特定的分子结构,制备出相符的高性能苯并噁嗪。苯并噁嗪树脂现已成为热固性树脂版块的研发热点,凭借其优异的综合性能,被广泛用于汽车零部件、航空航天、电子封装等技术领域。

[0003] 目前主流的苯并噁嗪研发工作都比较依赖于石油工业,这在很大程度上限制了苯并噁嗪的长远发展。这一问题在石油资源日益枯竭的今天显得尤为突出,缓解乃至克服这一瓶颈性难题变得迫在眉睫。随着绿色植物提取物的不断丰富发展,并遵循可持续发展的绿色化学理念,将生物质引入苯并噁嗪制备,可在很大程度上解决石油资源紧缺的难题。但是,苯并噁嗪树脂的固化温度普遍偏高,导致其可加工性较差。

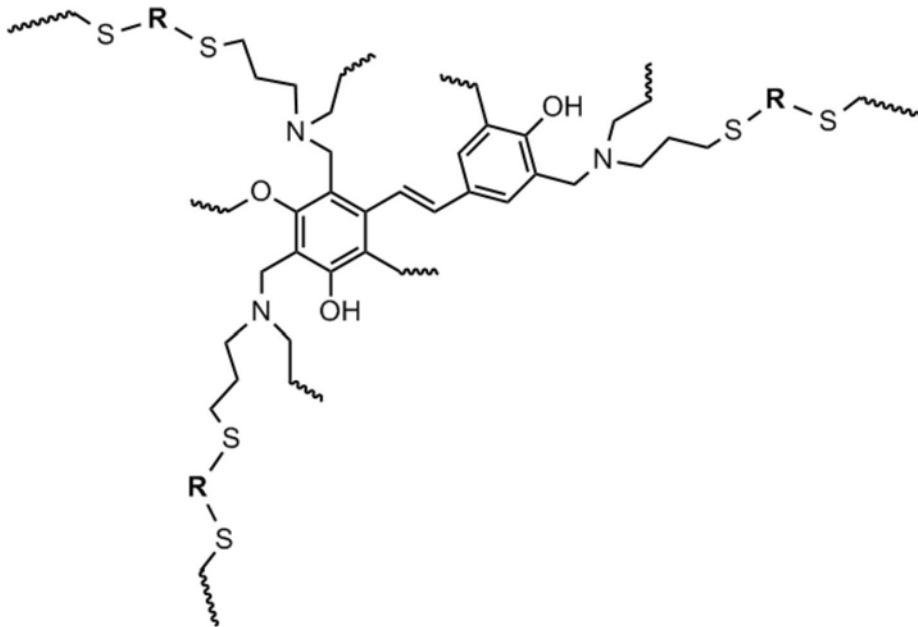
发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种耐高温高交联热固性树脂体系及其制备方法,通过二硫醇的引入降低了苯并噁嗪固化温度,从而提高树脂可加工性能;苯并噁嗪中丙烯基与硫醇在硫醇-烯反应下,进一步交联并提高热固性树脂材料的交联密度,从而提高其耐热性和阻燃性。

[0005] 为实现上述目的,第一方面,本发明提供了一种耐高温高交联热固性树脂体系,是由含丙烯基三官能苯并噁嗪单体和二硫醇类化合物共混后升温固化得到;

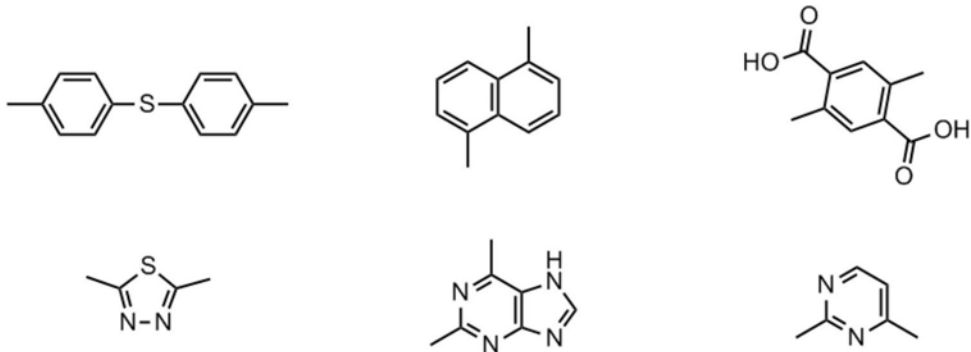
[0006] 所述耐高温高交联热固性树脂体系的结构式为:

[0007]



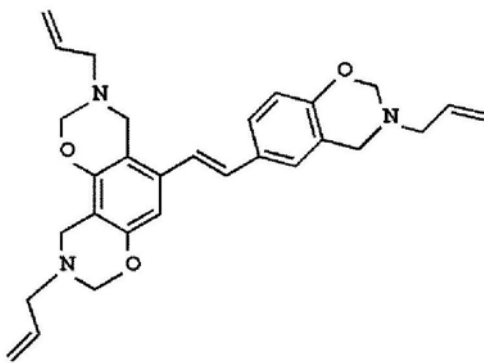
[0008] 其中,-R-的结构为以下结构之一:

[0009]

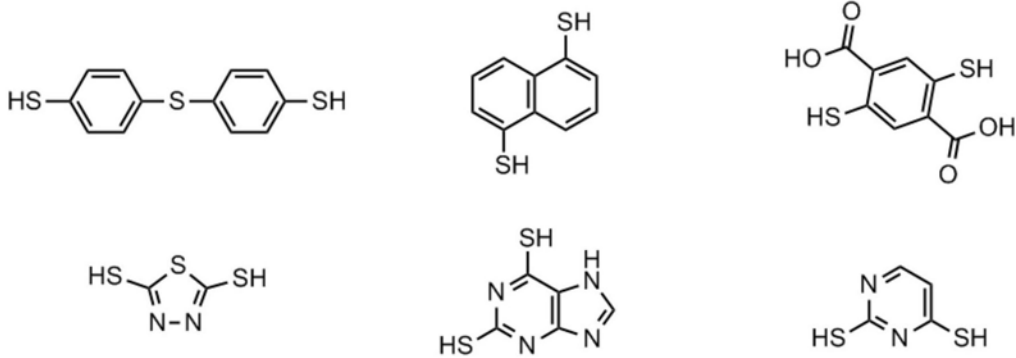


[0010] 其中,所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的结构式为:

[0011]



[0012] 其中,所述二硫醇类化合物的结构式为HS-R-SH,为以下结构之一:



[0013]

[0014] 第二方面,本发明提供一种耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法,包括:

[0015] 将白藜芦醇、烯丙胺和多聚甲醛按摩尔比1:3:6混合加入有机溶剂中,升温至110-125℃反应4-8小时;

[0016] 对反应液进行碱洗,旋蒸,烘干,得到含丙烯基三官能苯并噁嗪单体;

[0017] 将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:1~2:4在室温下进行物理共混,混合均匀后,升温固化共聚交联后得到耐高温高交联热固性树脂体系。

[0018] 在一实施例中,所述有机溶剂为甲苯、二甲苯、二氧六环中的一种或者混合物。

[0019] 在一实施方式中,升温固化共聚的具体升温过程为:

[0020] 依次升温140℃保温1h、160℃保温1h、180℃保温1h、200℃保温1h、220℃保温1h。

[0021] 在一实施方式中,将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:1~2:4在室温下进行物理共混,具体包括:

[0022] 将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:3在室温下进行物理共混。

[0023] 本发明的一种耐高温高交联热固性树脂体系及其制备方法,通过将白藜芦醇、烯丙胺和多聚甲醛混合加入有机溶剂中,后升温至110-125℃继续反应4-8h,反应完成后对反应液进行碱洗,旋蒸,烘干,得到含丙烯基三官能苯并噁嗪单体;将含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比例在室温下进行物理共混,混合均匀后,升温固化共聚交联后即得到耐高温高交联热固性树脂。通过二硫醇的引入降低了苯并噁嗪固化温度,提高了树脂的加工性能;苯并噁嗪中丙烯基与硫醇在硫醇-烯反应下,进一步交联并提高热固性树脂材料的交联密度,使得固化后的新型交联材料具有更加优异的热力学及机械性能,且阻燃性能也进一步提升。本发明生产工艺简单,合成产率高,设备要求较低,适用于大规模工业化生产。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

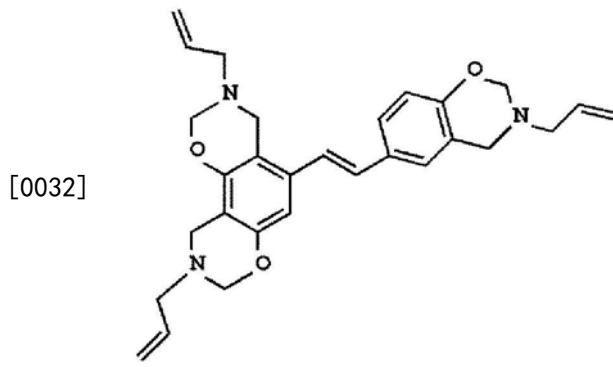
[0025] 图1是实施例1得到的含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的核磁共振氢谱图;

- [0026] 图2是实施例1得到的含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的红外光谱图；
 [0027] 图3是实施例1得到的含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的DSC谱图；
 [0028] 图4是实施例1得到的固化后热固性树脂的TGA谱图；
 [0029] 图5是本发明实施例的提供一种耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法的流程图示意图。

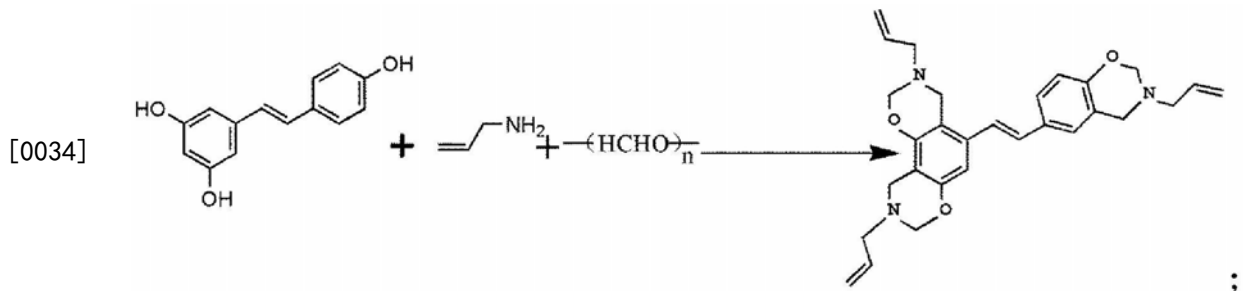
具体实施方式

[0030] 下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

[0031] 第一方面，本发明提供一种耐高温高交联热固性树脂体系，所述耐高温高交联热固性树脂体系是由含丙烯基三官能苯并噁嗪单体和二硫醇类化合物共混后升温固化得到，所述二硫醇类化合物为4,4'-硫代二苯硫醇、1,5-二巯基萘或2,5-二巯基噻二唑。所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的结构式为：

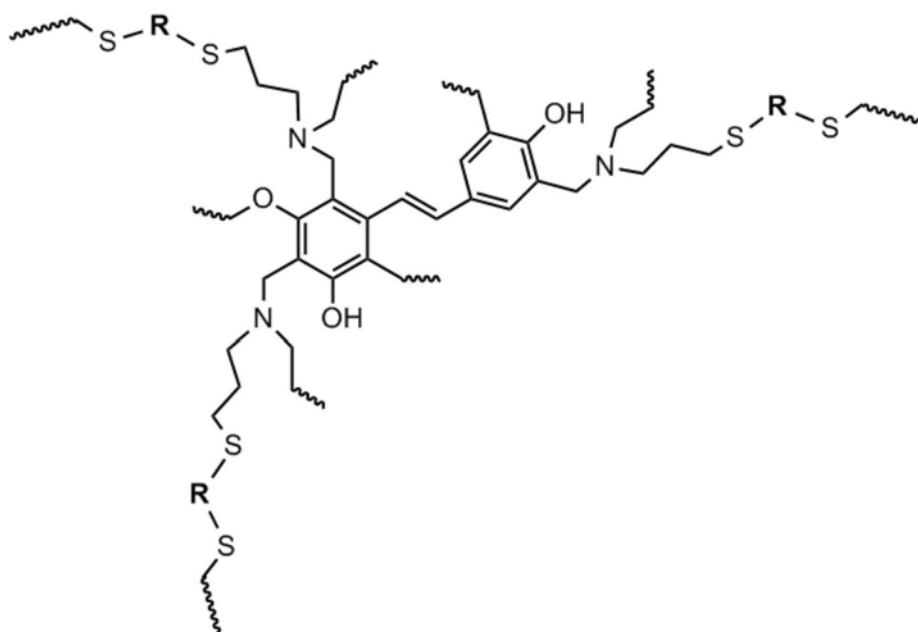


[0033] 所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的合成过程为：



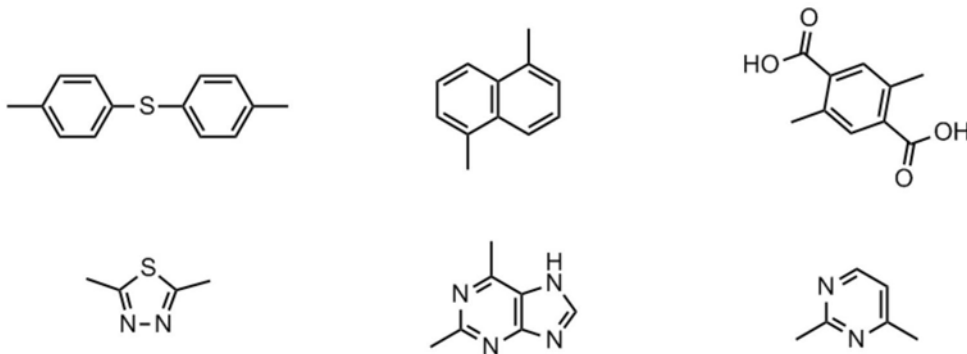
[0035] 所述耐高温高交联热固性树脂体系的结构式为：

[0036]

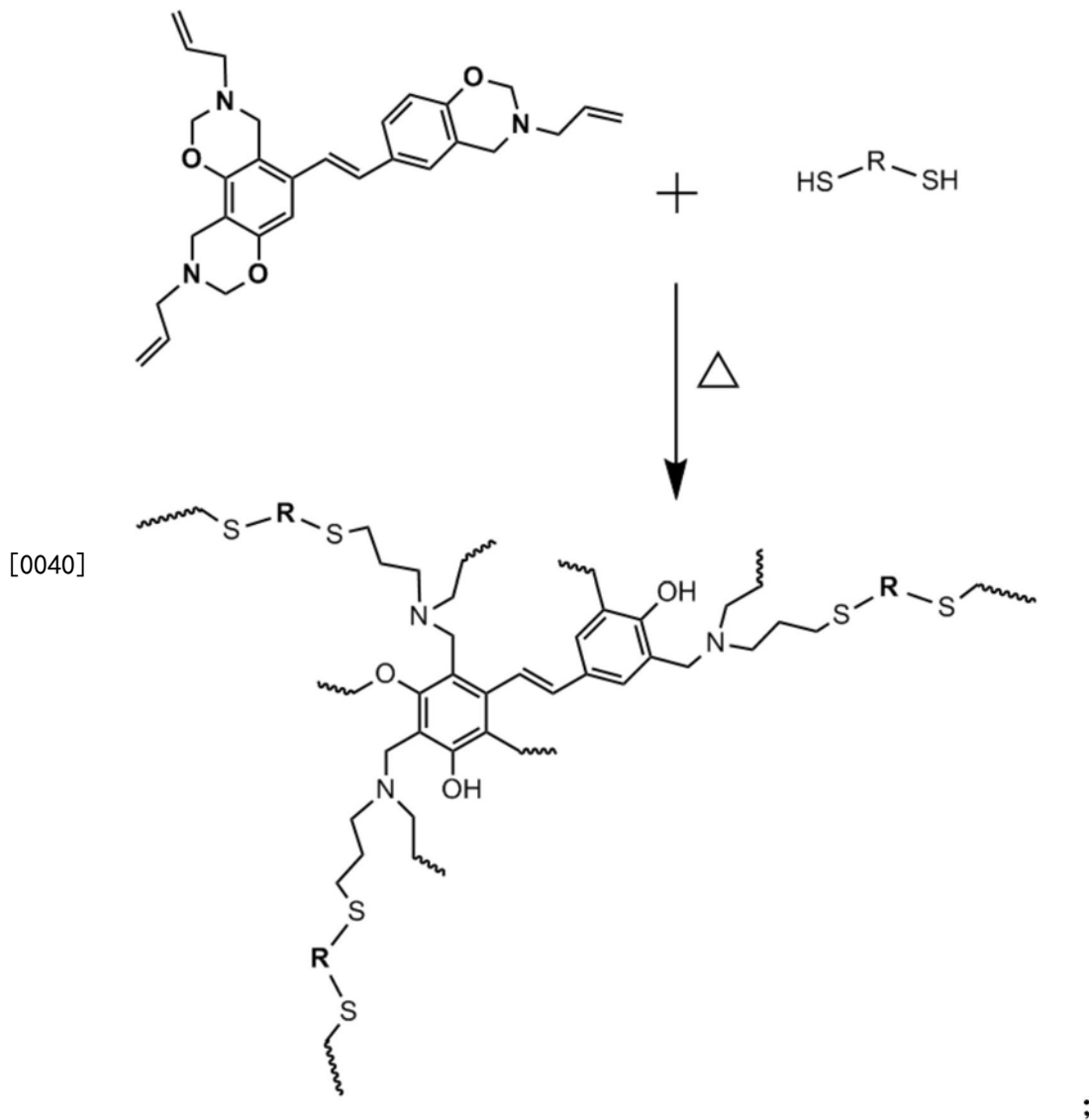


[0037] 其中,-R-的结构为以下结构之一:

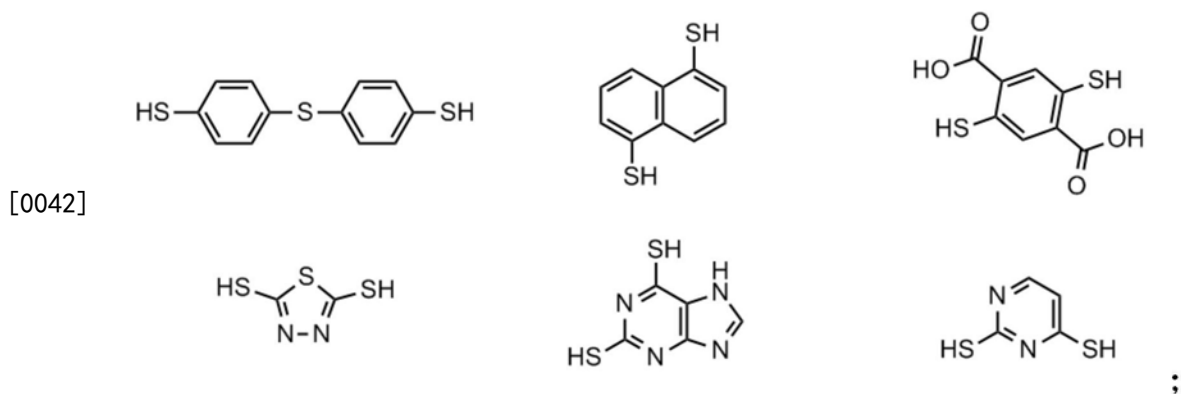
[0038]



[0039] 所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物共聚物的合成过程为:



[0041] 所述二硫醇类化合物的结构式为HS-R-SH,为以下结构之一:



[0043] 所述耐高温高交联热固性树脂体系在氮气保护下热失重5%时温度为350-400℃, 800℃时,残炭率为65-80%;燃烧热释放能为20-80Jg⁻¹K⁻¹。

[0044] 第二方面,本发明提供一种耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法,具体的,所述耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法可以包括以下步骤:

[0045] 将白藜芦醇、烯丙胺和多聚甲醛按摩尔比1:3:6混合加入有机溶剂中,升温至110-

125℃反应4-8小时；

[0046] 所述有机溶剂为甲苯、二甲苯、二氧六环中的一种或者混合物；

[0047] 对反应液进行碱洗，旋蒸，烘干，得到含丙烯基三官能苯并噁嗪单体；

[0048] 将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:1~2:4在室温下进行物理共混，混合均匀后，升温固化共聚交联后得到耐高温高交联热固性树脂体系。

[0049] 升温固化共聚的具体升温过程为：

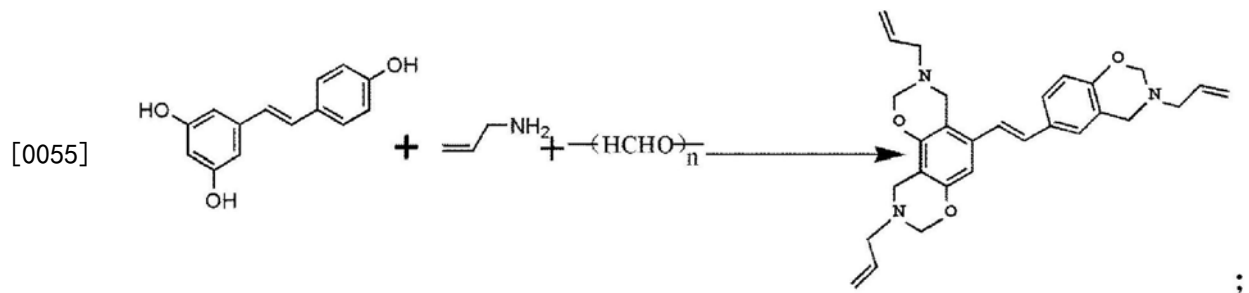
[0050] 依次升温140℃保温1h、160℃保温1h、180℃保温1h、200℃保温1h、220℃保温1h。

[0051] 其中，将所述含丙烯基三官能苯并噁嗪单体与二硫醇类化合物按摩尔比为2:3在室温下进行物理共混，为最佳比例。

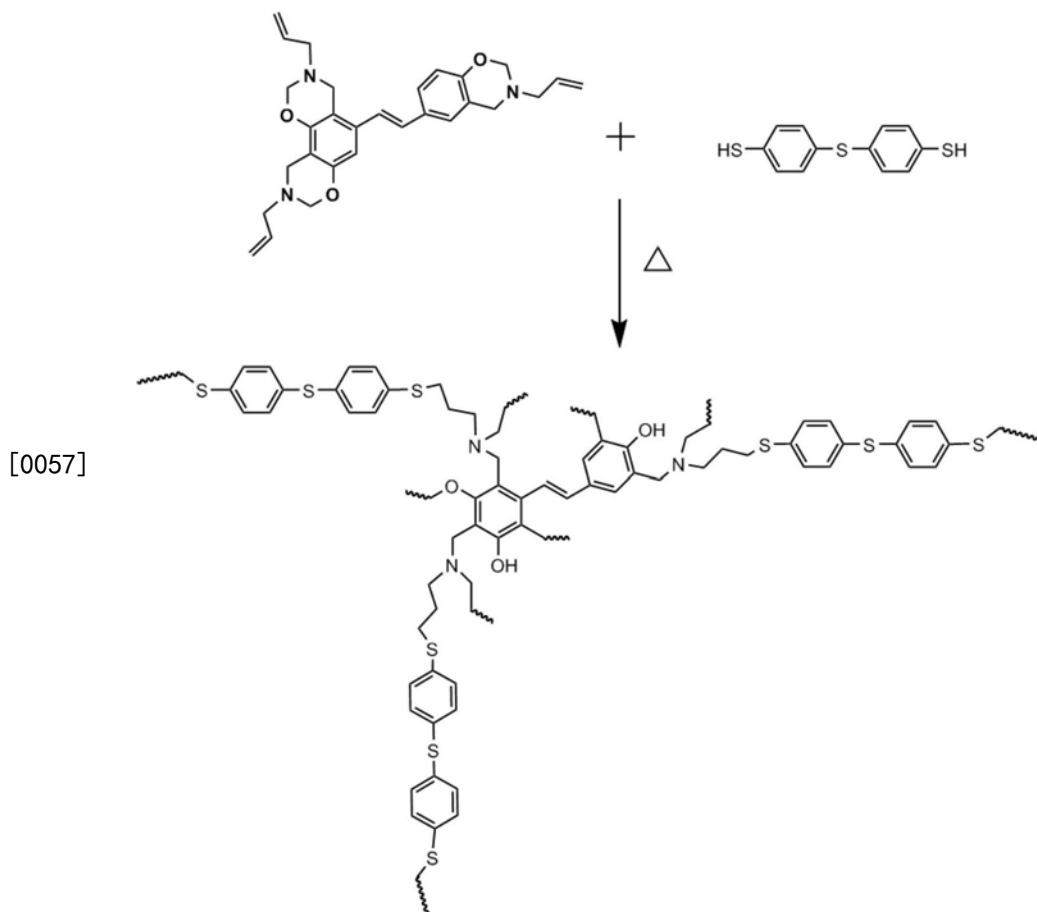
[0052] 请参阅图5，图5是本发明实施例1提供的一种耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法的流程示意图，具体的，所述耐高温高交联热固性树脂体系的制备方法可以包括以下步骤：

[0053] S101、将白藜芦醇2.283g (0.01mol)，烯丙胺1.713g (0.03mol)，多聚甲醛1.80g (0.06mol) 加入烧瓶中，加入50ml甲苯溶液，接上冷凝管，在110℃下搅拌并反应6h。

[0054] S102、反应完成后对反应液进行碱洗，旋蒸，烘干，得到固体产物含丙烯基三官能苯并噁嗪单体3.77g，收率80%。化学反应方程式如下：



[0056] S103、将含丙烯基三官能苯并噁嗪单体4.71g (0.01mol)，4,4'-硫代二苯硫醇3.76g (0.015mol) 在室温下进行物理共混，混合均匀后，依次升温140℃保温1h、160℃保温1h、180℃保温1h、200℃保温1h、220℃保温1h，得到高交联热固性树脂产物。化学反应方程式如下：



[0058] 含丙烯基三官能苯并噁嗪单体的核磁共振氢谱图、红外光谱图和DSC谱图见附图1、附图2、附图3；固化后得到的热固性树脂的TGA谱图见附图4。

[0059] 附图1核磁共振氢谱图，化学位移3.9~4.1ppm和4.8~5.0ppm左右为噁嗪环上亚甲基特征峰。图2为红外光谱图，其中930和1236 cm^{-1} 处为苯并噁嗪环的特征吸收峰。附图3为DSC曲线图，苯并噁嗪单体固化放热峰值温度为212 $^{\circ}\text{C}$ 。附图4为固化后树脂材料的TGA曲线图，可以看出，高交联热固性树脂产物热失重5%时的温度为363 $^{\circ}\text{C}$ ，800 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率为67%。此外，本实施例得到的苯并噁嗪树脂固化后阻燃测试结果的热释放能为56 $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，UL94等级为V0。

[0060] 实施例2

[0061] 将实施例1中的第二步中的反应物4,4'-硫代二苯硫醇替换为1,5-二巯基萘，反应物的量做相应的改变，其它操作步骤同实施例1中的步骤。

[0062] 在第二步反应中，反应物的量更改为：含丙烯基三官能苯并噁嗪单体4.71g (0.01mol)，1,5-二巯基萘2.88g (0.015mol)。得到的高交联热固性树脂产物的具体化学结构为：

中硫元素的引入,也可提高聚合物的耐热与阻燃性能。此外,硫醇也可促进苯并噁嗪的开环固化反应,显著降低苯并噁嗪的固化温度。

[0071] 为了克服现有技术的缺陷,本发明提供一种耐高温高交联热固性树脂体系及其制备方法。利用白藜芦醇作为生物质三酚,与烯丙胺、多聚甲醛反应合成含丙烯基三官能苯并噁嗪单体。再将三官能苯并噁嗪单体与二硫醇进行加热共聚,得到高交联热固性树脂材料。硫醇的引入可促进苯并噁嗪的开环反应,降低固化温度;除了苯并噁嗪环的交联反应外,烯丙胺中的双键可与硫醇进行硫醇-烯加成反应,进一步提高树脂的交联密度,从而提高树脂材料的耐热性与阻燃性。

[0072] 本发明先将白藜芦醇、烯丙胺和多聚甲醛进行反应,合成含丙烯基三官能苯并噁嗪单体。该新型苯并噁嗪单体一方面保持苯并噁嗪原有的优异特性,另一方面,引入丙烯基可与二硫醇类化合物发生硫醇-烯反应,升温共聚得到目标产物。

[0073] 通过苯并噁嗪与硫醇类化合物共聚,苯并噁嗪单体与共聚物的结构式对比可以看出,本发明合成的高交联热固性树脂,相比于苯并噁嗪而言,引入了硫元素至交联物种,可显著提高树脂材料的耐热性与阻燃性能。

[0074] 与现有技术相比,本发明的优势在于:将硫醇引入苯并噁嗪树脂的固化过程,能有效地降低苯并噁嗪的开环温度;利用硫醇-烯反应,进一步加大树脂的交联密度,制备出一种耐高温高交联热固性树脂,具有优异的耐热性和阻燃性,在氮气保护下热失重5%时温度为350-400℃,800℃时,残炭率为65-80%;燃烧热释放能为20-80Jg⁻¹K⁻¹。所得交联产物材料具有非常优异的热、力学性能;合成工艺简单,产率高,对设备要求较低,适于大规模生产。

[0075] 以上所揭露的仅为本发明一种较佳实施例而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,本领域普通技术人员可以理解实现上述实施例的全部或部分流程,并依本发明权利要求所作的等同变化,仍属于发明所涵盖的范围。

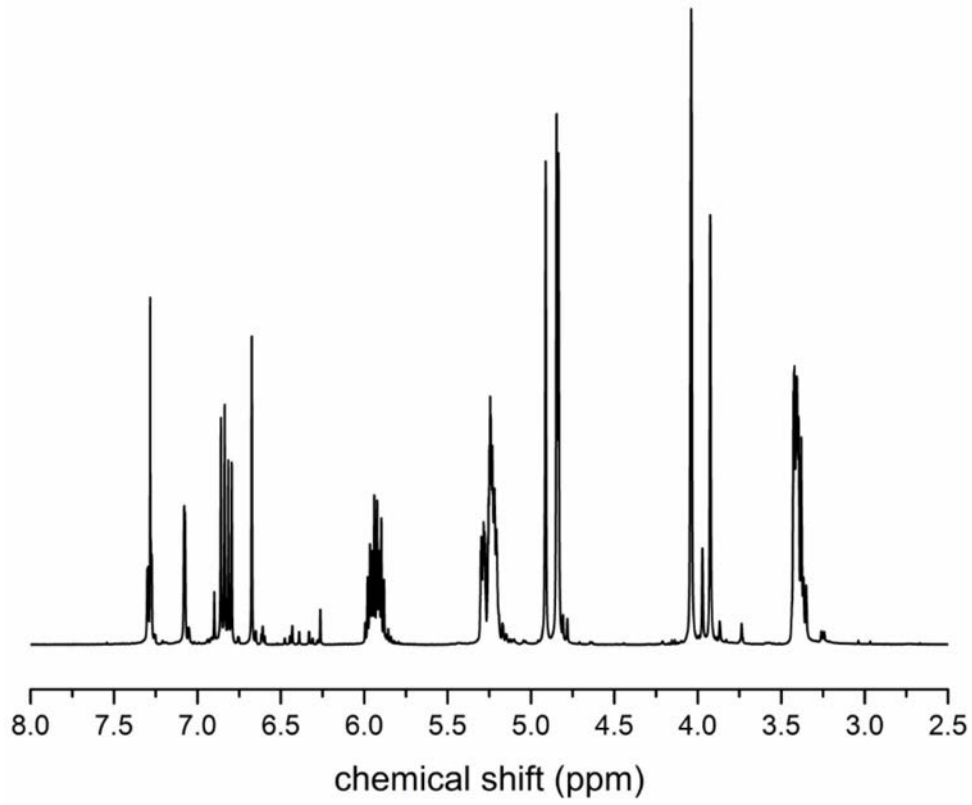


图1

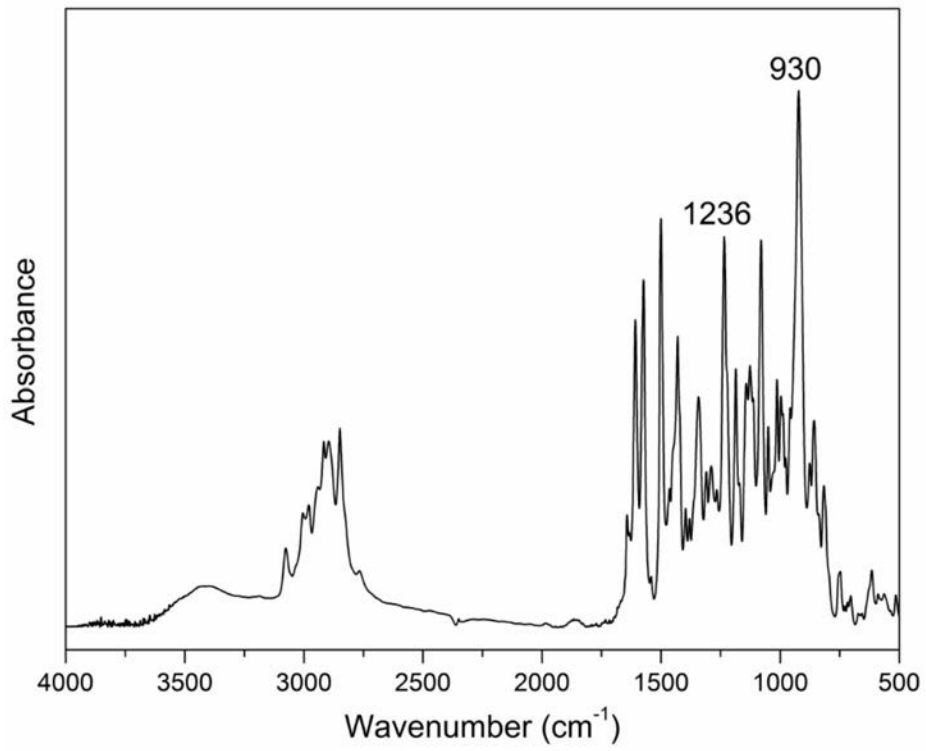


图2

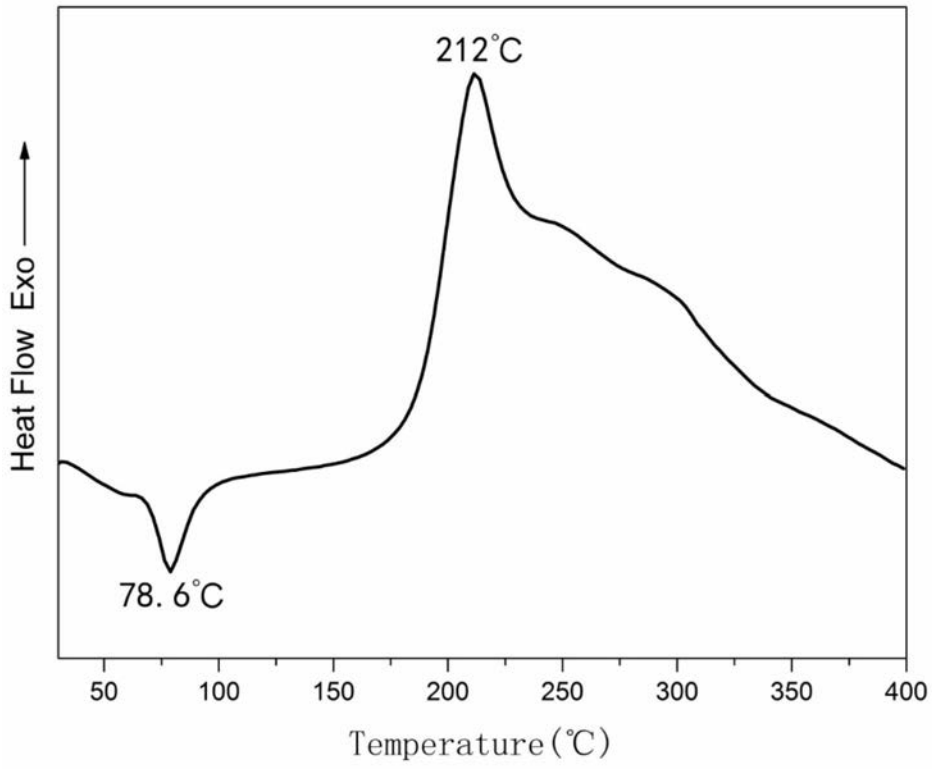


图3

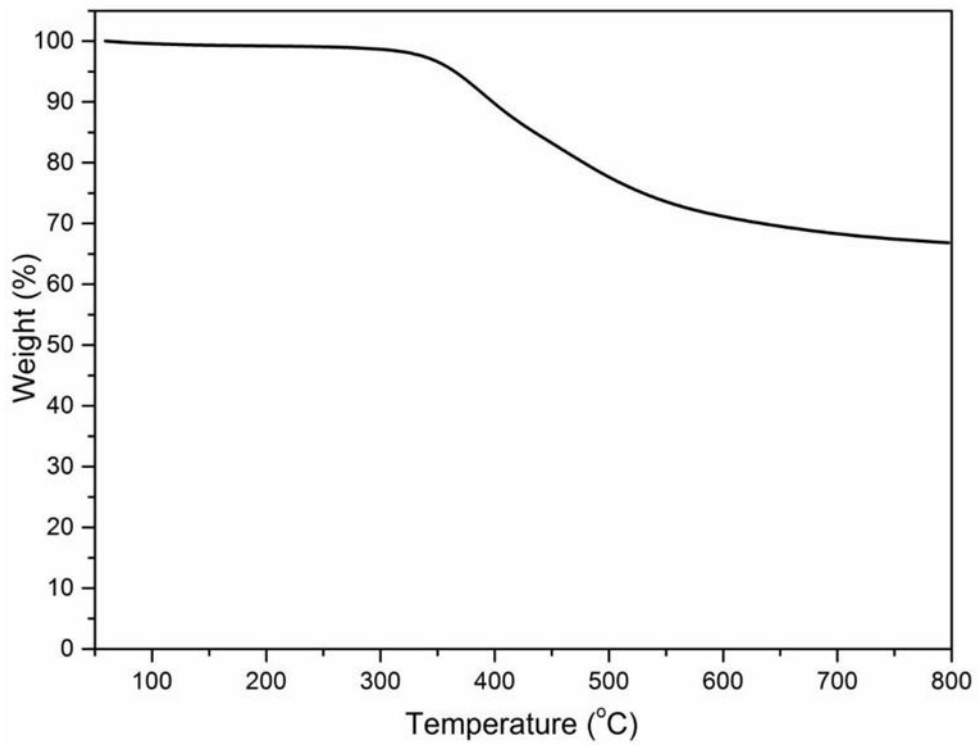


图4

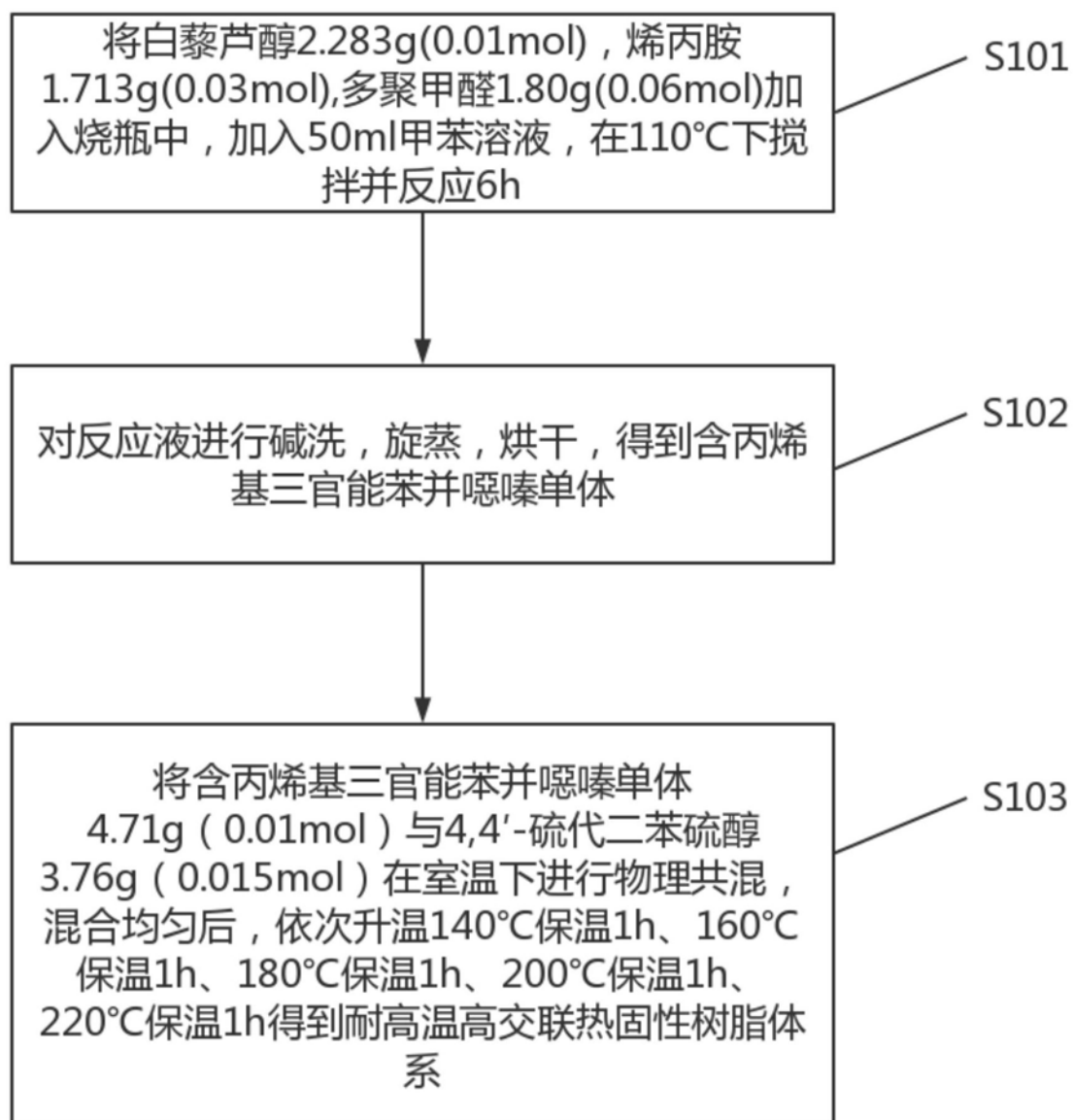


图5