



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108191840 B

(45) 授权公告日 2020. 11. 24

(21) 申请号 201711327134.4

(22) 申请日 2017.12.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108191840 A

(43) 申请公布日 2018.06.22

(73) 专利权人 华南理工大学
地址 511458 广东省广州市南沙区环市大
道南路25号华工大广州产研院

(72) 发明人 袁彦超 郑小星 赵建青 刘述梅

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 宫爱鹏

(51) Int.Cl.

C07D 405/14 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105384914 A, 2016.03.09

DE 2031162, 1970.11.26

CN 105884753 A, 2016.08.24

CN 1119444 A, 1996.03.27

CN 103319469 A, 2013.09.25

袁彦超 等. 可多次循环回收利用的聚六氢
三嗪树脂基先进复合材料. 《2017全国高分子学
术论文报告会》. 2017, 第574页.

审查员 付丹

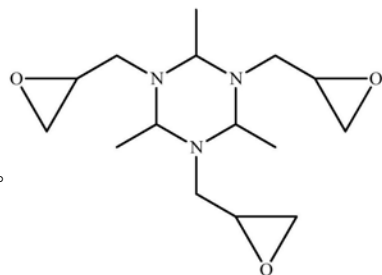
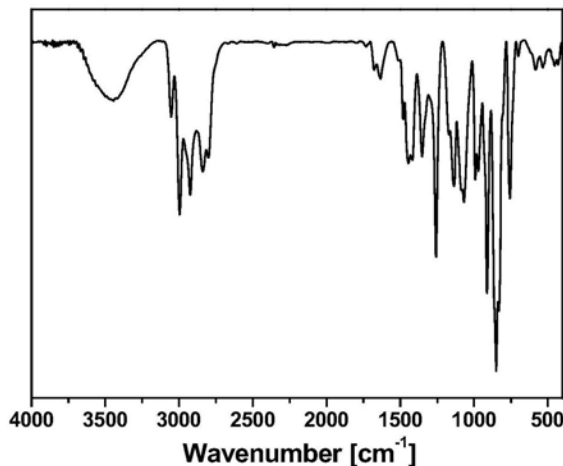
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物及其
制备方法

(57) 摘要

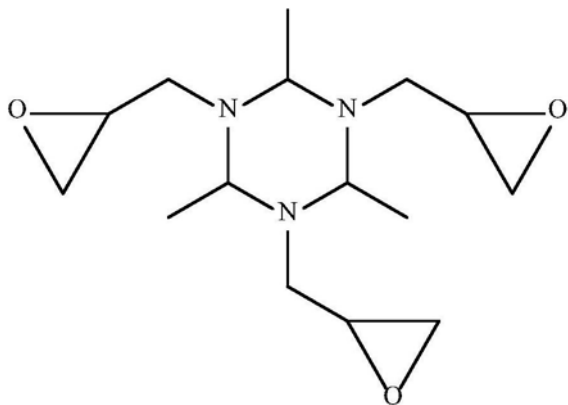
本发明公开一种含六氢三嗪结构环氧树脂
预聚物及其制备方法, 结构如式I, 制备方法包括
步骤: 1) 在惰性气体保护下, 将乙醛合氨三聚体
和环氧氯丙烷加入反应器中, 搅拌下逐渐升温至
80~100℃, 待乙醛合氨三聚体完全溶解后, 继续
回流0.5~2h进行开环反应; 2) 将温度降到40~
60℃, 0.5~1.5h内均匀滴加碱金属氢氧化物溶
液进行闭环反应, 滴加完毕后继续反应0.5~1h;
3) 通提纯后获得红棕色粘稠液体产物。该环氧树
脂预聚物具有制备工艺简单、反应过程可控可
调、产率较高, 制得的复合材料可以回收再利用,



I

适合扩大生产。

1. 一种含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物,其特征在于,结构式如下:



2. 权利要求1所述的含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 在惰性气体保护下,将乙醛合氨三聚体和环氧氯丙烷加入反应器中,搅拌下逐渐升温至80~100℃,待乙醛合氨三聚体完全溶解后,继续回流0.5~2h进行开环反应;

2) 将温度降到40~60℃,0.5~1.5h内均匀滴加碱金属氢氧化物溶液进行闭环反应,滴加完毕后继续反应0.5~1h;

3) 通过提纯后获得红棕色粘稠液体产物。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的乙醛合氨三聚体和环氧氯丙烷物质的量比为1:3~1:15。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述的碱金属氢氧化物溶液为氢氧化钠水溶液,质量浓度为40%~60%,其氢氧化钠总用量为比理论值过量5%~20%。

5. 根据权利要求2或3或4所述的制备方法,其特征在于,所述提纯为依次经过滤、洗涤、40~80℃下旋转蒸发。

一种含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂领域,具体是一种含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物及其制备方法。

背景技术

[0002] 碳纤维增强环氧树脂基复合材料具有比强度和比刚度高、耐腐蚀性能佳、结构尺寸稳定等特点,已经在航空航天、风力发电、交通运输等高科技领域中得到了广泛应用。但与热塑性树脂相比,热固性树脂一般先形成预聚物,成型时其中潜在的官能团继续反应形成交联体型结构而固化,这种转变不可逆,加热时不能熔融塑化,也不溶于溶剂,导致复合材料难以回收利用。废弃物通常作为填料、垃圾掩埋或焚烧处理,不但对资源造成巨大浪费,同时也带来严重的环境污染。因此,复合材料难以回收利用的问题亟待解决。

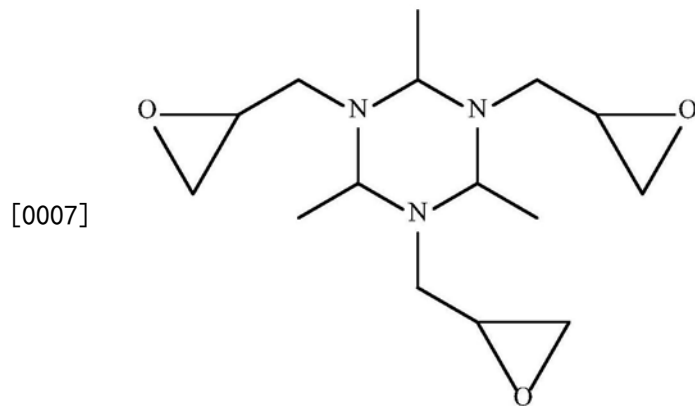
发明内容

[0003] 本发明的目的是提出一种含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物。

[0004] 本发明的另一目的是提出含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物的制备方法。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0006] 一种含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物,即2,4,6-三甲基-1,3,5-三(缩水甘油)-1,3,5-六氢三嗪,其结构式如下:



[0008] 所述的含六氢三嗪结构环氧树脂预聚物的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 1) 在惰性气体(氮气或氩气)保护下,将乙醛合氨三聚体和环氧氯丙烷加入反应器中,搅拌下逐渐升温至80~100℃,待乙醛合氨三聚体完全溶解后,继续回流0.5~2h进行开环反应;

[0010] 2) 将温度降到40~60℃,0.5~1.5h内均匀滴加碱金属氢氧化物溶液进行闭环反应,滴加完毕后继续反应0.5~1h;

[0011] 3) 通过提纯后获得红棕色粘稠液体产物(2,4,6-三甲基-1,3,5-三(缩水甘油)-1,3,5-六氢三嗪)。

[0012] 所述的乙醛合氨三聚体和环氧氯丙烷物质的量比为1:3~1:15。

[0013] 所述的碱金属氢氧化物溶液为氢氧化钠水溶液,质量浓度为40%~60%,其氢氧化钠总用量为比理论值过量5%~20%。

[0014] 所述提纯为依次经过滤、洗涤、40~80℃下旋转蒸发。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和有益效果:

[0016] (1) 本发明采用乙醛合氨三聚体和环氧氯丙烷作为原料,在无任何外加催化剂作用下合成含六氢三嗪结构的环氧树脂预聚物。产物具有较低的粘度和较高的流动性,可加工性强。利用本发明环氧树脂预聚物制备的固化物及其纤维增强复合材料具有优良的机械性能,利用树脂在有机溶剂强酸混合溶液中可完全降解的特性,可实现复合材料的回收和纤维的再利用。

[0017] (2) 本发明具有制备反应条件温和、反应过程可控可调、产率较高等特点,适合扩大生产。

附图说明

[0018] 图1为实施例1环氧树脂预聚物的红外光谱图。

[0019] 图2为实施例1环氧树脂预聚物的核磁氢谱图。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明的作进一步说明,但本发明的内容不限于下述的实施例。

[0021] 实施例1

[0022] 将50g乙醛合氨三聚体和320g环氧氯丙烷加入带有回流装置的1L三口玻璃烧瓶中,然后往烧瓶中充入氮气,将三口烧瓶放入恒温磁力水浴锅中,缓慢升温至90℃,在乙醛合氨三聚体完全溶解后再继续反应1h;反应结束后降温至55℃,1h内向三口烧瓶中均匀滴加50%氢氧化钠水溶液105g,滴完后再继续反应0.5h完成闭环反应,降至室温。过滤除去不溶物,然后向滤液中加入200ml蒸馏水,摇匀静止后,取下层溶液。连续用蒸馏水洗涤3次,最后通过旋转蒸发脱除、回收未反应的环氧氯丙烷,得到本发明的环氧树脂预聚物110g,产率95.6%,环氧当量108g/eq,粘度0.35Pa·S。环氧树脂预聚物红外光谱和核磁氢谱如图1、2所示。

[0023] 采用50g二氨基二苯甲烷与100g环氧树脂预聚物在120℃1h、150℃1h条件下固化,固化物弯曲强度达到210MPa、模量达到4.8GPa,固化物在1M盐酸、四氢呋喃混合溶液中80℃反应2h后可完全降解。

[0024] 实施例2

[0025] 将50g乙醛合氨三聚体和215g环氧氯丙烷加入带有回流装置的1L三口玻璃烧瓶中,然后往烧瓶中充入氮气,将三口烧瓶放入恒温磁力水浴锅中,缓慢升温至80℃,在乙醛合氨三聚体完全溶解后再继续反应2h;反应结束后降温至45℃,1.5h内向三口烧瓶中均匀滴加40%氢氧化钠水溶液130g,滴完后再继续反应1h完成闭环反应,降至室温。过滤除去不溶物,然后向滤液中加入200ml蒸馏水,摇匀静止后,取下层溶液。连续用蒸馏水洗涤3次,最后通过旋转蒸发脱除、回收未反应的环氧氯丙烷,得到本发明的环氧树脂预聚物101.5g,产率88.2%,环氧当量112g/eq,粘度0.34Pa·S。

[0026] 实施例3

[0027] 将50g乙醛合氨三聚体和120g环氧氯丙烷加入带有回流装置的1L三口玻璃烧瓶中,然后往烧瓶中充入氮气,将三口烧瓶放入恒温磁力水浴锅中,缓慢升温至100℃,在乙醛合氨三聚体完全溶解后再继续反应0.5h;反应结束后降温至50℃,1h内向三口烧瓶中均匀滴加60%氢氧化钠水溶液85g,滴完后再继续反应1h完成闭环反应,降至室温。过滤除去不溶物,然后向滤液中加入200ml蒸馏水,摇匀静止后,取下层溶液。连续用蒸馏水洗涤3次,最后通过旋转蒸发脱除、回收未反应的环氧氯丙烷,得到本发明的环氧树脂预聚物102.8g,产率89.4%,环氧当量110g/eq,粘度0.34Pa·S。

[0028] 实施例4

[0029] 将50g乙醛合氨三聚体和500g环氧氯丙烷加入带有回流装置的1L三口玻璃烧瓶中,然后往烧瓶中充入氮气,将三口烧瓶放入恒温磁力水浴锅中,缓慢升温至85℃,在乙醛合氨三聚体完全溶解后再继续反应1h;反应结束后降温至60℃,0.5h内向三口烧瓶中均匀滴加50%氢氧化钠水溶液110g,滴完后再继续反应0.5h完成闭环反应,降至室温。过滤除去不溶物,然后向滤液中加入200ml蒸馏水,摇匀静止后,取下层溶液。连续用蒸馏水洗涤3次,最后通过旋转蒸发脱除、回收未反应的环氧氯丙烷,得到本发明的环氧树脂预聚物100.1g,产率87.5%,环氧当量111g/eq,粘度0.36Pa·S。

[0030] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

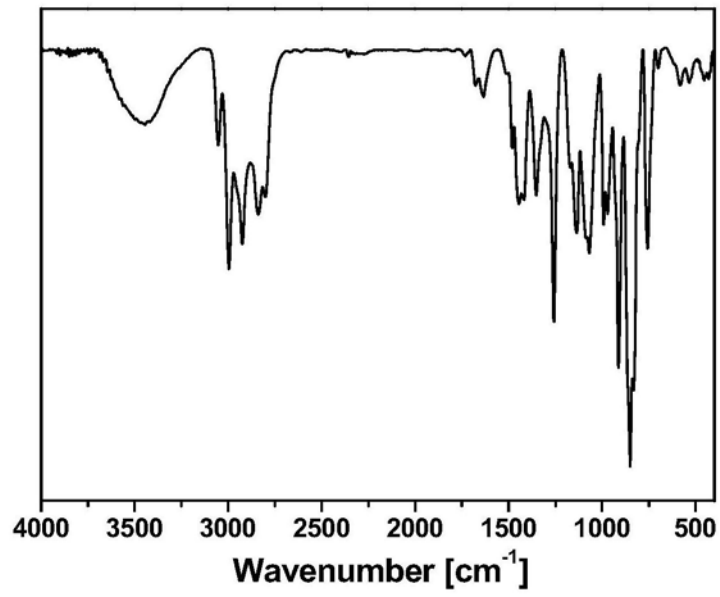


图1

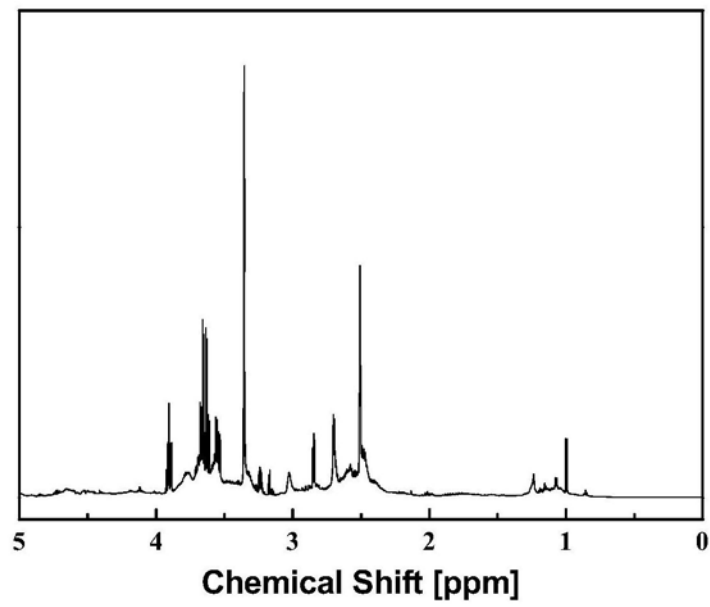


图2