



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105061417 B

(45)授权公告日 2017.11.21

(21)申请号 201510458886.9

CN 102108068 A, 2011.06.29,

(22)申请日 2015.07.30

CN 102382074 A, 2012.03.21,

CN 102702129 A, 2012.10.03,

(65)同一申请的已公布的文献号

Heshmatollah Alinezhad, et al..

申请公布号 CN 105061417 A

“Synthesis of Quinoxaline Derivatives Using TiO₂ Nanoparticles as an Efficient and Recyclable Catalyst”.《Bull. Korean Chem. Soc.》.2011,第32卷(第10期),3720-3725.

(43)申请公布日 2015.11.18

(73)专利权人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学科技处知识产权办公室

审查员 沈芳

(72)发明人 王军 张彤 刘文彬 冯甜甜

(51)Int.Cl.

C07D 413/14(2006.01)

C08G 73/06(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0069533 A1, 2009.03.12,

权利要求书1页 说明书6页

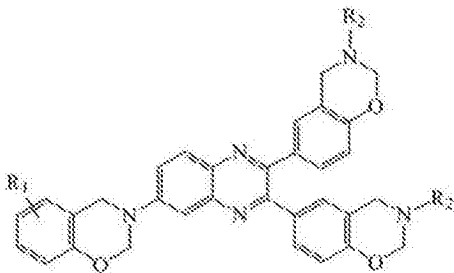
(54)发明名称

单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪及其制备方法。以4-二羟基苯偶酰和4-硝基邻苯二胺为原料,合成了含有一个硝基和两个酚羟基的喹喔啉中间体,经催化还原得到单氨基-双酚基喹喔啉,再与水杨醛反应,生成含亚甲基胺基团的喹喔啉三酚化合物,经硼氢化钠还原后,再与伯胺和多聚甲醛进行闭环反应,获得了一种单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪单体。本发明借助于喹喔啉分子本身所具有的优异耐热性,通过引入柔性的烷基链和可聚合基团,使得该类单体具有较低的熔点和额外的聚合交联位,从而改善加工性能,加上更多噁嗪环的引入,其聚苯并噁嗪树脂呈现出优异的耐热性能和良好的力学性能,可用于制造高性能结构材料等。

1. 一种单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪,其特征是具有如下结构:



式中, R_1 为H、 CH_3 、 OCH_3 、F、Cl或Br中的一种, R_2 为 $C_2 \sim C_{12}$ 的烷基、烯丙基、炔丙基或呋喃亚甲基中的一种。

2. 一种权利要求1所述的单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪的制备方法,其特征是:

(1) 向容器中加入4,4-二羟基苯偶酰、4-硝基邻苯二胺和冰乙酸,其中,4,4-二羟基苯偶酰和4-硝基邻苯二胺的摩尔比为1:1~1.2,混合物在回流温度下反应4~8h,然后冷却至室温,过滤,滤饼烘干,所得粗产物用冰乙酸重结晶1~3次,得到2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉;

(2) 将2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉和钨碳加入乙醇中,再加入质量浓度为80%水合肼,其中,2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉和钨碳的质量比为1:0.02,水合肼同2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉的摩尔比为3.2~4:1,在回流温度下反应5~10h,然后趁热过滤,滤液冷却室温,析出晶体,再经过滤、真空干燥,得到2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉;

(3) 分别将2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉、取代或非取代水杨醛、硫酸和乙醇加入到反应容器中,其中,2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉与取代或非取代水杨醛的摩尔比为1:1,2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉与硫酸的摩尔比为5:1,在搅拌下加热回流反应6~10h,然后冷却至室温,加入硼氢化钠,在室温下继续搅拌5~10min,其中,2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉与硼氢化钠的摩尔比为1:2,反应结束后,加水和二氯甲烷,用蒸馏水洗涤有机相数次后,经旋转蒸发除去二氯甲烷,得到2,3-双(4-羟苯基)-6-(取代或非取代邻羟基-苄胺基)喹喔啉,简称喹喔啉三酚;

(4) 向反应器中加入喹喔啉三酚、伯胺、多聚甲醛和三氯甲烷,其中,喹喔啉三酚、伯胺和多聚甲醛的摩尔比为1:2:5,回流反应16~24h,冷却至室温,再经0.1~0.5mol/L的氢氧化钠溶液碱洗、水洗,有机相经旋转蒸发除去三氯甲烷,真空干燥,得到单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪单体。

3. 根据权利要求2所述的单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪的制备方法,其特征是:所述的取代或非取代水杨醛为2-羟基苯甲醛、4-甲基-2-羟基苯甲醛、5-甲基-2-羟基苯甲醛、4-甲氧基-2-羟基苯甲醛、5-甲氧基-2-羟基苯甲醛、5-氟-2-羟基苯甲醛、4-氟-2-羟基苯甲醛、5-氯-2-羟基苯甲醛或5-溴-2-羟基苯甲醛中的一种。

4. 根据权利要求2或3所述的单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪的制备方法,其特征是:所述的伯胺为 $C_2 \sim C_{12}$ 脂肪胺或糠胺中的一种。

单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种有机高分子材料,本发明也涉及一种有机高分子材料的制备方法。具体地说是一种新型单胺-双酚型三官能度不对称喹喔啉基苯并噁嗪单体及其制备方法。

背景技术

[0002] 苯并噁嗪是一种由酚类化合物、甲醛和伯胺经Mannich缩合反应得到的化合物,可以在加热或路易斯酸催化作用下发生开环聚合,形成结构上类似于酚醛树脂的固化产物,是一种新型的酚醛树脂。这种树脂除具有酚醛树脂优良的耐热性和阻燃性之外,还在一定程度上改善了酚醛树脂的脆性和尺寸不稳定性。它最显著的优点是通过自身开环聚合形成三维网络结构,固化时无小分子释放,制品孔隙率低,其体积近似零收缩,有高的几何热稳定性,以及良好的机械性能、电气性能、阻燃性能和高的残碳率。这些优异的性能使得苯并噁嗪在先进复合材料基体树脂、电子封装、胶黏剂、阻燃材料、耐烧蚀材料、绝缘材料等领域有广泛的应用。近年来,随着苯并噁嗪单体的种类、合成方法及催化聚合研究的不断深入,多官能度苯并噁嗪已引起许多研究者的关注。如林庆炫等合成了含磷三酚和三胺型苯并噁嗪单体,聚合物的 T_g 分别为220和242°C,初始热分解温度(T_5)为324和349°C,800°C残炭率达48%和58%(Lin CH,Cai SX,Leu TS,Hwang TY, Lee HH.Synthesis and properties of flame-retardant benzoxazines by three approaches.J Polym Sci A Polym Chem, 2006,44:3454-3468P;Chang CW,Lin CH,Lin HT,Huang HJ,Tu AP.Development of an aromatic triamine-based flame-retardant benzoxazine and its high-performance copolybenzoxazines.Eur Polym J,2009,49:680-689P)。刘承美等制备了三聚磷腈基四官能度和六官能度苯并噁嗪单体,其聚苯并噁嗪的 T_g 分别为254°C和152°C, T_5 分别为442°C和403°C,由于交联位的增加,聚合物的热性能和阻燃性能大幅提高(Wu X,Liu SZ,Tian DT,Qiu JJ,Liu CM.Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene:Synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines.Polym,2011,52:1004-1012P;Wu X,Liu SZ,Tian DT,Qiu JJ,Liu CM.Well-defined organic-inorganic hybrid benzoxazine monomers based on cyclotriphosphazene:Synthesis,properties of the monomers and polybenzoxazines.Polym,2011,52:4235-4245P)。除此之外,还有以三嗪结构、POSS结构等为基本骨架结构的多官能度苯并噁嗪单体的报道。但上述苯并噁嗪单体绝大多数属于对称噁嗪环结构。

[0003] 喹喔啉是一种杂环化合物,由一个苯环与一个吡嗪环稠合而成,其2、3、6位可引入多种活性基团,具有非常灵活的分子设计性,可用于合成聚苯基喹喔啉、喹喔啉基聚酰亚胺、聚醚、聚酯等聚合物。与此同时,这种喹喔啉结构具有较高的键能、庞大的摩尔体积以及较弱的极性,赋予了该类聚合物优良的耐热及热氧化稳定性、耐环境稳定性、低介电常数与

介电损耗、在有机溶剂中良好的溶解性以及良好的力学性能。

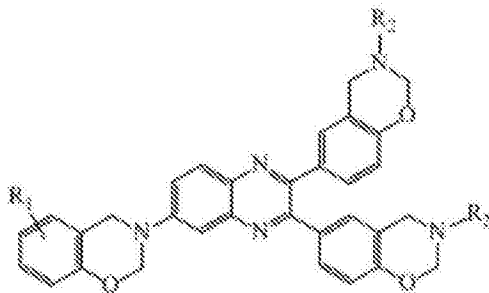
发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种具有优良的热性能、力学性能以及良好的加工性能和韧性的单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪。本发明的目的还在于提供一种单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪的制备方法。

[0005] 本发明的目的是这样实现的：

[0006] 本发明的单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪具有如下结构：

[0007]



[0008] 式中, R_1 为 H、 CH_3 、 OCH_3 、F、Cl 或 Br 中的一种, R_2 为 $C_2 \sim C_{12}$ 的烷基、烯丙基、炔丙基或呋喃亚甲基中的一种。

[0009] 本发明的单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪的制备方法包括：

[0010] (1) 向容器中加入 4-二羟基苯偶酰、4-硝基邻苯二胺和冰乙酸, 其中, 4-二羟基苯偶酰和 4-硝基邻苯二胺的摩尔比为 1:1~1.2, 混合物在回流温度下反应 4~8h, 然后冷却至室温, 过滤, 滤饼烘干, 所得粗产物用冰乙酸重结晶 1~3 次, 得到 2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉；

[0011] (2) 将 2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉和钨碳加入乙醇中, 再加入质量比浓度为 80% 水合肼, 其中, 2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉和钨碳的质量比为 1:0.02, 水合肼同 2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉的摩尔比为 3.2~4:1, 在回流温度下反应 5~10h, 然后趁热过滤, 滤液冷却室温, 析出晶体, 再经过滤、真空干燥, 得到 2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉；

[0012] (3) 分别将 2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉、取代或非取代水杨醛、硫酸和乙醇加入到反应容器中, 其中, 2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉与取代或非取代水杨醛的摩尔比为 1:1, 2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉与硫酸的摩尔比为 5:1, 在搅拌下加热回流反应 6~10h, 然后冷却至室温, 加入硼氢化钠, 在室温下继续搅拌 5~10min, 其中, 2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉与硼氢化钠的摩尔比为 1:2, 反应结束后, 加水和二氯甲烷, 用蒸馏水洗涤有机相数次后, 经旋转蒸发除去二氯甲烷, 得到 2,3-双(4-羟苯基)-6-(取代或非取代邻羟基-苄胺基)喹喔啉简称喹喔啉三酚；

[0013] (4) 向反应器中加入喹喔啉三酚、伯胺、多聚甲醛和三氯甲烷, 其中, 喹喔啉三酚、伯胺和多聚甲醛的摩尔比为 1:2:5, 回流反应 16~24h, 冷却至室温, 再经 0.1~0.5mol/L 的氢氧化钠溶液碱洗、水洗, 有机相经旋转蒸发除去三氯甲烷, 真空干燥, 得到单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪单体。

[0014] 本发明的不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪的制备方法还可以包括：

[0015] 1、所述的取代或非取代水杨醛为2-羟基苯甲醛、4-甲基-2-羟基苯甲醛、5-甲基-2-羟基苯甲醛、4-甲氧基-2-羟基苯甲醛、5-甲氧基-2-羟基苯甲醛、5-氟-2-羟基苯甲醛、4-氟-2-羟基苯甲醛、5-氯-2-羟基苯甲醛或5-溴-2-羟基苯甲醛中的一种。

[0016] 2、所述的伯胺为C₂~C₁₂脂肪胺、烯丙基胺、炔丙基胺或糠胺中的一种。

[0017] 3、得到单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪单体采用程序升温法对单体进行热固化,得到聚苯并噁嗪树脂,固化制度为:180℃/2h,200℃/2h,220℃/3h,240℃/2h。

[0018] 本发明通过分子设计,合成了一类同时含有一个氨基和两个羟基的喹喔啉分子,在此基础上,将噁嗪环引入到喹喔啉分子结构中,得到一类单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪单体(注:所谓不对称是指噁嗪环为非对称结构,既有胺型又有酚型噁嗪环),通过调控脂肪链和芳香环的数量,并赋予此类聚苯并噁嗪具有优良的热性能、力学性能以及良好的加工性能和韧性。

[0019] 本发明的单胺-双酚型不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪单体热固化后,得到具有优良的阻燃性能、耐热性能、耐湿热性能以及良好韧性的不对称三官能度喹喔啉基聚苯并噁嗪树脂,通过调整脂肪胺和酚类化合物中的刚性和柔性基团,以降低苯并噁嗪单体的熔点,提高聚苯并噁嗪的交联密度和韧性,解决具有较大空间位阻结构的喹喔啉基聚苯并噁嗪分子量小、交联密度低、韧性差以及因柔性基团的引入导致热性能下降的问题,改善聚合物的加工性能,实现聚苯并噁嗪的结构和性能可控,拓展苯并噁嗪树脂应用领域。

[0020] 本发明的不对称三官能度喹喔啉基苯并噁嗪单体结构表征利用红外光谱(Spotlight 100,美国PE公司)和核磁共振谱仪(AVANCE-500,瑞士Bruker),红外光谱测试采用溴化钾压片法,样品扫描4次,分辨率4cm⁻¹,扫描范围到4000~500cm⁻¹;核磁共振氢谱是以四甲基硅烷(TMS)作内标,氘代二甲基亚砷(DMSO)作溶剂;聚合物性能测试采用热重分析仪(TGA,美国TA公司)和动态热机械分析仪(DMA,美国TA公司)。其中TGA使用氮气氛围,升温速率为20℃/min;DMA使用空气氛围,单悬臂模式,升温速率为3℃/min。

具体实施方式

[0021] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,有必要在此指出的是,本发明实施例只用于对本发明进行进一步说明,但不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

[0022] 实施例1

[0023] (1)向三口烧瓶中分别加入4-二羟基苯偶酰(24.2g,0.1mol)和4-硝基邻苯二胺(16.8g,0.11mol)和50mL冰乙酸,混合物回流反应5h,然后冷却至室温后,过滤收集形成的沉淀,烘干,所得粗产物用冰乙酸重结晶2次,得到2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉(30.4g),收率84.6%;

[0024] (2)将2,3-双(4-羟苯基)-6-硝基喹喔啉(18.1g,0.05mol)和钨碳催化剂(0.37g)加入300mL乙醇中,然后逐滴加入80%水合肼8.8g,在回流温度下反应8h,趁热过滤,除去钨碳催化剂,滤液冷却至室温,析出晶体,过滤,再用蒸馏水水洗3~4次,最后经真空干燥,得到2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉(15.1g),收率91.2%;

[0025] (3)将2,3-双(4-羟苯基)-6-氨基喹喔啉(16.5g,0.05mol)、2-羟基苯甲醛(6.1g,

0.05mol)、浓硫酸(1.0g,0.01mol)和100mL乙醇加入到装有搅拌器、冷凝管、温度计的三口烧瓶中,加热回流8h,反应结束后冷却至室温,加入硼氢化钠(3.8g,0.10mol),室温下继续搅拌7min,然后加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取,水洗5次,最后分离出有机相,经旋转蒸发除去二氯甲烷,得到2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-苄胺基)喹啉(17.5g),收率80.4%;

[0026] (4)向反应器中加入2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-苄胺基)喹啉(8.7g,0.02mol)、正丁胺(2.93g,0.04mol)、多聚甲醛(3.0g,0.10mol)和50mL三氯甲烷,回流反应20h后结束,冷却至室温,用0.3mol的NaOH溶液碱洗,再用蒸馏水洗涤3~5次,然后分离出有机相,旋转蒸发除去三氯甲烷,真空干燥,最后得到丁胺-单胺-双酚型不对称三官能度喹啉基苯并噁嗪单体(10.6g),收率为82.6%,熔点为79℃。

[0027] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.33~6.63(m,13H,Ar-H),5.20(s,2H,0-CH₂-N),4.93(s,2H,0-CH₂-N),4.86(s,2H,0-CH₂-N),4.36(s,2H,Ar-CH₂-N),3.92(s,2H,Ar-CH₂-N),3.87(s,2H,Ar-CH₂-N),2.77(t,4H,N-CH₂-CH₂),1.32~1.55(m,8H,CH₂-CH₂-CH₂),0.92(t,6H,-CH₃);红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):1495(苯环三取代特征峰),1375和1324(分别为与喹啉环和苯环相连的噁嗪环上CH₂摇摆振动),1233~1242和1077(分别为C-O-C不对称和对称伸缩振动),1155(C-N-C不对称伸缩振动),928~949(分别为与苯环和喹啉环相连的噁嗪环上C-H键面外弯曲振动,也是苯环上带有噁嗪环的特征吸收峰),742(苯环邻位二取代的特征峰),结合核磁共振氢谱和红外光谱证实所得产物中含有三个噁嗪环,为目标产物。

[0028] 将所得的苯并噁嗪单体放入电热鼓风干燥箱内,采用程序升温法对单体进行热固化,固化制度为:180℃/2h,200℃/2h,220℃/3h,240℃/2h,得到聚苯并噁嗪树脂,经DMA和TGA测试,得到聚苯并噁嗪树脂的玻璃化转变温度(简写为T_g)为335℃、失重5%和10%所对应的热分解温度(简写为T₅和T₁₀)分别为360和392℃,800℃下的残炭率(简写为Y_c)高达52.3%。

[0029] 实施例2

[0030] 除步骤(3)中原料2-羟基苯甲醛改为4-甲基-2-羟基苯甲醛(6.8g,0.05mol),步骤(4)中的2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-苄胺基)喹啉改为2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-5-甲基-苄胺基)喹啉(9.1g,0.02mol)外,其他条件同实施例1,最后得到含甲基的丁胺-单胺-双酚型不对称三官能度喹啉基苯并噁嗪单体(10.8g),收率82.3%,熔点为91℃。

[0031] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.22~6.62(m,12H,Ar-H),5.16(s,2H,0-CH₂-N),4.95(s,2H,0-CH₂-N),4.87(s,2H,0-CH₂-N),4.33(s,2H,Ar-CH₂-N),3.90(s,2H,Ar-CH₂-N),3.86(s,2H,Ar-CH₂-N),2.76(t,4H,N-CH₂-CH₂),1.31~1.56(m,8H,CH₂-CH₂-CH₂),0.91(t,9H,-CH₃);红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):1496,1372,1322,1230~1244,1072,1172,924~944,结合核磁共振氢谱和红外光谱证实所得产物中含有三个噁嗪环,为目标产物。

[0032] 固化和测试条件同实施例1,聚苯并噁嗪树脂的T_g、T₅、T₁₀和Y_c值分别为330℃、364℃、382℃和50.6%。

[0033] 实施例3

[0034] 除步骤(3)中原料2-羟基苯甲醛改为5-氟-2-羟基苯甲醛(7.0g,0.05mol),步骤

(4) 中的2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-苄胺基)喹啉改为2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-5-氟-苄胺基)喹啉(9.1g,0.02mol),正丁胺改为正辛胺(5.2g,0.04mol)外,其他条件同实施例1,最后得到含氟的辛胺-单胺-双酚型不对称三官能度喹啉基苯并噁嗪单体(12.1g),收率78.3%,熔点为67℃。

[0035] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.34~6.65(m,12H,Ar-H),5.24(s,2H,0-CH₂-N),4.94(s,2H,0-CH₂-N),4.83(s,2H,0-CH₂-N),4.42(s,2H,Ar-CH₂-N),3.91(s,2H,Ar-CH₂-N),3.83(s,2H,Ar-CH₂-N),2.73(t,4H,N-CH₂-CH₂),1.30~1.55(m,24H,CH₂-CH₂-CH₂),0.89(t,6H,-CH₃);红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):1495,1370,1324,1232~1242,1070,1167,925~946,结合核磁共振氢谱和红外光谱证实所得产物中含有三个噁嗪环,为目标产物。

[0036] 固化和测试条件同实施例1,聚苯并噁嗪树脂的T_g、T₅、T₁₀和Y_c值分别为323℃、358℃、377℃和43.1%。

[0037] 实施例4

[0038] 除步骤(3)中原料2-羟基苯甲醛改为5-甲氧基-2-羟基苯甲醛(7.6g,0.05mol),步骤(4)中的2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-苄胺基)喹啉改为2,3-双(4-羟苯基)-6-(2-羟基-5-甲氧基-苄胺基)喹啉(9.3g,0.02mol),正丁胺改为糠胺(3.9g,0.04mol)外,其他条件同实施例1,最后得到含甲氧基的糠胺-单胺-双酚型不对称三官能度喹啉基苯并噁嗪单体(11.2g),收率77.8%,熔点为83℃。

[0039] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.27~6.60(m,12H,Ar-H),7.40(s,2H,呋喃环-CH=CH-O-),6.22~6.34(s,4H,呋喃环=CH-CH=),5.13(s,2H,0-CH₂-N),4.88和4.69(s,4H,呋喃环O-CH₂-N),4.30(s,2H,Ar-CH₂-N),4.13(s,2H,与呋喃环相连的Ar-CH₂-N),4.03(s,2H,与呋喃环相连的Ar-CH₂-N),3.93(s,3H,-OCH₃),3.84(s,4H,N-CH₂-);红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):1496,1375,1325,1231~1240,1068,1174和922~946,1570、974和763(呋喃环的特征峰),结合核磁共振氢谱和红外光谱证实所得产物中含有三个噁嗪环,为目标产物。

[0040] 除后固化温度增加了260℃/2h外,前期固化制度和测试条件同实施例1,最终得到的聚苯并噁嗪树脂的T_g、T₅、T₁₀和Y_c值分别为377℃、412℃、444℃和65.3%。

[0041] 实施例5

[0042] 除步骤(4)中的正丁胺改为丙烯胺(2.28g,0.04mol)外,其他条件同实施例1,最后得到丙烯胺-单酚-二胺型三官能度喹啉基苯并噁嗪单体(10.1g),收率82.7%,熔点82℃。

[0043] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.32~6.61(m,18H,Ar-H),5.85(m,2H,烯丙基中=CH-),5.18(m,4H,烯丙基中=CH₂),5.24(s,2H,0-CH₂-N),4.83和4.79(d,4H,与烯丙基相连噁嗪环O-CH₂-N),4.33(s,2H,Ar-CH₂-N),3.97和3.91(d,4H,与烯丙基相连噁嗪环Ar-CH₂-N),3.33(s,4H,N-CH₂-);红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):1644(C=C伸缩振动),1493,1372,1325,1234~1245,1066,1163,991(=C-H面外摇摆),923~950和744,结合核磁共振和红外光谱证实所得产物中含有三个噁嗪环,为目标产物。

[0044] 固化制度和测试条件同实施例4,最终得到的聚苯并噁嗪树脂的T_g、T₅、T₁₀和Y_c值分别为369℃、387℃、412℃和58.5%。

[0045] 本发明借助于喹啉分子本身所具有的优良耐热性,通过在喹啉分子结构中引入不同类型的噁嗪环,获得了一类新型单胺-双酚型三官能度喹啉基苯并噁嗪单体,通过引入柔性的烷基链和可聚合基团,使得该类单体具有较低的熔点和额外的聚合交联位,从而改善加工性能,加上更多噁嗪环的引入,由此单体制备的聚苯并噁嗪树脂呈现出优异的耐热性能和良好的力学性能,可用于制造高性能结构材料、电子封装材料、耐高温胶黏剂、耐烧蚀材料、耐腐蚀材料等,在电子、航空航天、机械制造等领域具有广泛的应用前景。