



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115181264 B

(45) 授权公告日 2023.05.23

(21) 申请号 202210856023.7

(22) 申请日 2022.07.20

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115181264 A

(43) 申请公布日 2022.10.14

(73) 专利权人 中国航空工业集团公司济南特种  
结构研究所  
地址 250000 山东省济南市济齐路19号

(72) 发明人 孙晓鹏 周凯运 苏韬

(74) 专利代理机构 中国航空专利中心 11008  
专利代理师 张武鹏

(51) Int.Cl.  
C08G 73/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112341349 A, 2021.02.09

CN 108641055 A, 2018.10.12

US 5420126 A, 1995.05.30

EP 0432893 A2, 1991.06.19

CN 1100422 A, 1995.03.22

CN 108840983 A, 2018.11.20

龚蕊;李胜方;.2种溴化苯并噁嗪单体的合成与表征.黄石理工学院学报.2009,(05),全文.

审查员 孟熙

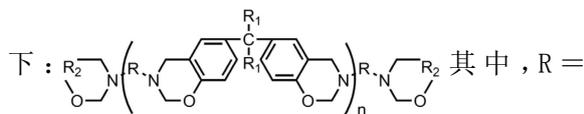
权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

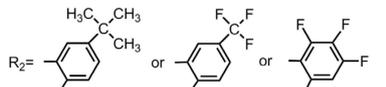
一种苯并噁嗪中间体及其制备方法和聚苯并噁嗪树脂制备方法

(57) 摘要

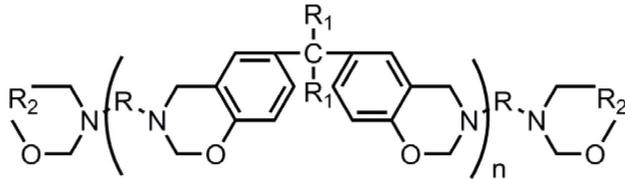
本发明属于聚合物树脂合成技术领域,特别涉及一种苯并噁嗪中间体及其制备方法和聚苯并噁嗪树脂制备方法,苯并噁嗪中间体结构式如下:



(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> 或者 CF<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> 结构式如下:

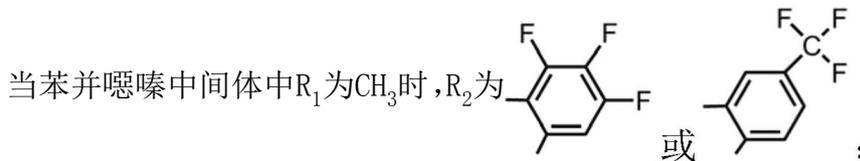


1. 一种苯并噁嗪中间体,其特征在于:所述苯并噁嗪中间体分子结构式如下:



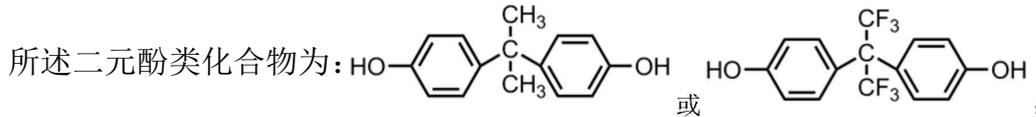
其中,  $R = (CH_2)_6$ ;

$R_1 = CH_3$  或者  $CF_3$ ;



2. 一种苯并噁嗪中间体制备方法,所述方法用于制备权利要求1所述的苯并噁嗪中间体,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

步骤一:向反应容器中加入甲醛多聚体、二元胺类化合物、二元酚和一元酚类化合物;再加入溶剂,在  $85 \sim 110^\circ C$  反应  $8 \sim 12h$ ;所述甲醛多聚体的醛基、酚类化合物的酚羟基、二元胺类化合物中的氨基官能团摩尔比为  $2:1:1$ ;



所述一元酚类化合物为:对叔丁基苯酚或4-三氟甲基苯酚或3,4,5-三氟苯酚;

步骤二:反应结束后,通过低压蒸馏,从反应液中蒸馏出至少80%溶剂,随后将剩余反应液倒入甲醇中,产生沉淀之后,去除上层清液得到沉淀;

步骤三:在真空干燥箱中烘干沉淀,将干燥后的沉淀物研磨得到苯并噁嗪中间体。

3. 根据权利要求2所述的苯并噁嗪中间体制备方法,其特征在于:向反应容器中加入二元酚和一元酚类化合物,且二元酚类化合物和一元酚类化合物摩尔比为  $2:1 \sim 2:5$ 。

4. 根据权利要求2所述的苯并噁嗪中间体制备方法,其特征在于:所述溶剂为丙酮、丁酮、二氧六环、乙醇、甲苯、二甲苯中的任意一种或多种。

5. 一种聚苯并噁嗪树脂制备方法,通过权利要求1或2所述的苯并噁嗪中间体制备,其特征在于:将苯并噁嗪中间体在  $100 \sim 220^\circ C$  下固化反应  $8 \sim 16h$  得到聚苯并噁嗪树脂。

## 一种苯并噁嗪中间体及其制备方法和聚苯并噁嗪树脂制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚合物树脂合成技术领域,特别涉及一种苯并噁嗪中间体及其制备方法和聚苯并噁嗪树脂制备方法。

### 背景技术

[0002] 透波复合材料是一类能在特定频率下传输电磁波的功能复合材料,在飞机、导弹的雷达天线罩、高性能印刷线路板(PCB)以及5G通讯设备等领域被广泛应用,在航空航天、电子电工及通讯领域发挥着重要的作用。复合材料的介电性能(介电常数和损耗角正切)直接影响其透波率。损耗角正切越大,电磁波能量在透过复合材料过程中转化为热量而损耗掉的能量就越多。介电常数越大,则电磁波在空气与复合材料界面上的反射就越大,这将增加镜象波瓣电平并降低传输效率。因此,要求复合材料的损耗角正切接近于零,介电常数尽可能低。树脂基透波复合材料一般由增强纤维和树脂基体组成,树脂基体的介电性能直接影响复合材料的最终介电性能,因此,低介电高分子材料的研制对透波复合材料的发展至关重要。

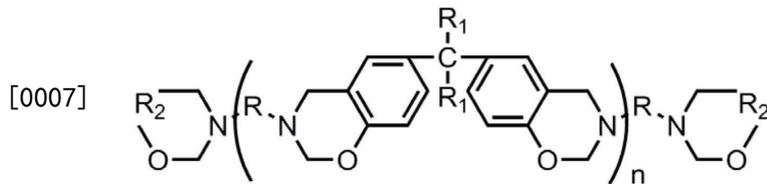
[0003] 聚苯并噁嗪树脂是一种由苯并噁嗪中间体通过开环聚合反应,形成结构类似于酚醛树脂的热固性树脂,具有较高的玻璃化转变温度、优异的力学性能和低固化收缩率等优点,相比于传统酚醛树脂和环氧树脂展示出低的介电常数和损耗角正切,在透波复合材料中具有潜在的应用前景,近年被广泛研究报道。然而,当前常用聚苯并噁嗪树脂的介电常数和损耗角正切仍旧偏高,因此需要研制低介电常数和损耗角正切的聚苯并噁嗪树脂以满足透波复合材料对电磁波高透过性能需求。目前制备低介电聚苯并噁嗪树脂的技术途径主要包括:(1)与低介电高分子共聚或共混;(2)添加无机填料;(3)引入低极性或大体积的官能团,减小分子极化率,降低极化分子密度。CN 107987471 B在聚苯并噁嗪树脂中引入碳氢树脂和环氧树脂共聚合制备低介电三元树脂体系。CN108003564A报道将功能化氧化石墨烯引入到聚苯并噁嗪树脂中,制备得到的复合材料具有低介电常数、低损耗角正切、良好的耐热性和机械性能。

[0004] 通过与低介电树脂共聚合的方法制备低介电聚苯并噁嗪树脂存在两相不相容、共聚合过程需要使用大量溶剂、不适合工业化生产的问题;添加纳米粒子改性方法存在纳米粒子易团聚、难均匀分散、纳米粒子同聚合物基质相容性差导致性能难以调控的问题。

### 发明内容

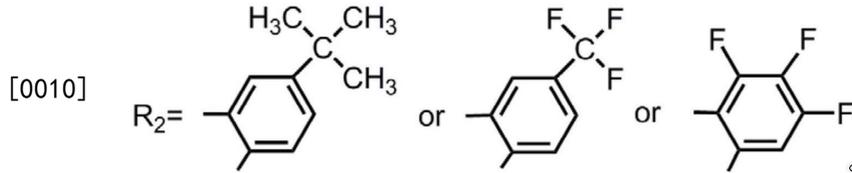
[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种苯并噁嗪中间体及其制备方法和聚苯并噁嗪树脂制备方法,通过分子结构设计制备本征型低介电聚苯并噁嗪树脂,为高性能透波复合材料的发展提供低介电树脂基体。

[0006] 一方面,本发明提供一种苯并噁嗪中间体,所述苯并噁嗪中间体分子结构式如下:



[0008] 其中,  $R = (CH_2)_6$ ,  $R_1 = CH_3$  或者  $CF_3$ ;

[0009]  $R_2$  结构式如下:



[0011] 进一步, 当苯并噁嗪中间体中  $R_1$  为  $CH_3$  时,  $R_2$  为 ;

[0012] 当苯并噁嗪中间体中  $R_1$  为  $CF_3$  时,  $R_2$  为 。

氟元素的引入可以降低介电常数和介电损耗。

[0013] 另一方面, 本发明提供一种苯并噁嗪中间体制备方法, 所述方法用于制备所述的苯并噁嗪中间体, 所述方法包括以下步骤:

[0014] 步骤一: 向反应容器中加入甲醛多聚体、二元胺类化合物、二元酚和/或一元酚类化合物; 再加入溶剂, 在  $85 \sim 110^\circ C$  反应  $8 \sim 12h$ ;

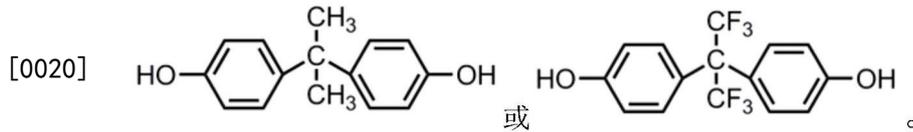
[0015] 步骤二: 反应结束后, 通过低压蒸馏, 从反应液中蒸馏出至少  $80\%$  溶剂, 随后将剩余反应液倒入甲醇中, 产生沉淀之后, 去除上层清液得到沉淀;

[0016] 步骤三: 在真空干燥箱中烘干沉淀, 将干燥后的沉淀物研磨得到苯并噁嗪中间体。

[0017] 进一步, 所述甲醛多聚体的醛基、酚类化合物的酚羟基、二元胺类化合物中的氨基官能团摩尔比为  $2:1:1$ 。在此摩尔比下可以使得酚类化合物和胺类化合物反应更加充分。

[0018] 进一步, 向反应容器中加入二元酚和一元酚类化合物, 且二元酚类化合物和一元酚类化合物摩尔比为  $2:1 \sim 2:5$ 。二元酚类化合物和一元酚类化合物在此摩尔比下, 最终合成的苯并噁嗪中间体的数均分子量在  $1000g/mol$  左右, 具有较好的粘性, 二元酚类化合物和一元酚类化合物摩尔比太大, 会导致最终合成的苯并噁嗪中间体的数均分子量低, 形成的主链型苯并噁嗪链结构单元数量少, 无法充分发挥主链型苯并噁嗪中间体结构对称性进而降低介电常数和损耗角正切的优势。二元酚类化合物和一元酚类化合物摩尔比太小, 会导致最终合成的苯并噁嗪中间体的数均分子量高, 形成的主链型苯并噁嗪链结构单元数量多, 无法充分发挥封端基团大自由体积的作用, 进而无法有效降低材料的介电常数和损耗角正切。

[0019] 进一步, 所述二元酚类化合物为:



[0021] 进一步,所述一元酚类化合物为:对叔丁基苯酚或4-三氟甲基苯酚或3,4,5-三氟苯酚。

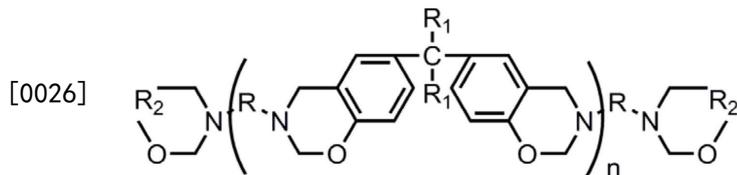
[0022] 进一步,所述溶剂为丙酮、丁酮、二氧六环、乙醇、甲苯、二甲苯中的任意一种或多种。

[0023] 再一方面,本发明提供一种聚苯并噁嗪树脂制备方法,通过所述的苯并噁嗪中间体制备,将苯并噁嗪中间体在100~220℃下固化反应8~16h得到聚苯并噁嗪树脂。

[0024] 有益效果:本发明以多聚甲醛、酚类和胺类化合物为原料采用一步溶剂法合成了苯并噁嗪中间体,原料易得,制备工艺简单。苯并噁嗪中间体具有较宽的加工窗口,固性后的聚苯并噁嗪树脂具有较高的玻璃化转变温度和较高的机械强度。由于氟原子、己二胺中低介电脂肪族己烷碳链以及叔丁基、三氟甲基等大体积封端基团的引入,聚苯并噁嗪树脂具有低的介电常数和损耗角正切,可以用作透波复合材料的树脂基体,在雷达天线罩、PCB基板、5G通讯设备等领域具有极大的应用前景。

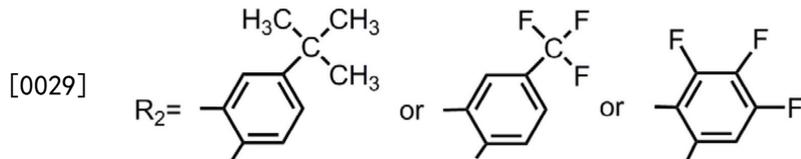
### 具体实施方式

[0025] 苯并噁嗪中间体,具有如下分子结构式:



[0027] 其中,R=(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>,R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>或者CF<sub>3</sub>;

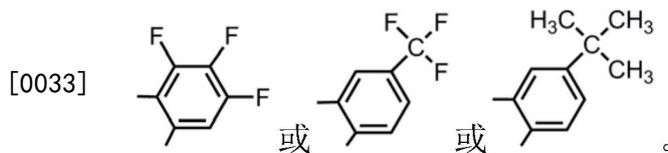
[0028] R<sub>2</sub>结构式如下:



[0030] 当苯并噁嗪中间体中R<sub>1</sub>为CH<sub>3</sub>时,R<sub>2</sub>为



[0032] 当苯并噁嗪中间体中R<sub>1</sub>为CF<sub>3</sub>时,R<sub>2</sub>为



[0034] 本发明还提供上述苯并噁嗪中间体的制备方法,具体的步骤如下:向反应器中加入甲醛多聚体、二元酚或者一元酚类化合物和二元胺类化合物,加入溶剂,在85~110℃反

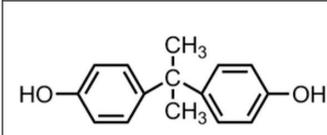
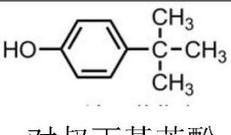
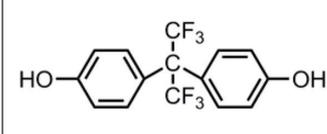
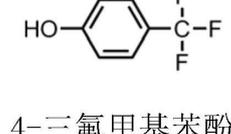
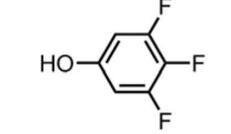
应8~12h,反应结束后,通过低压蒸馏,从反应液中蒸馏出至少80%溶剂,随后将剩余反应液倒入甲醇中,产生沉淀之后,去除上层清液得到沉淀;在真空干燥箱中烘干沉淀,将干燥后的沉淀物研磨得到苯并噁嗪中间体。

[0035] 所述的甲醛多聚体的醛基、酚类化合物的酚羟基、二元胺类化合物中的氨基官能团摩尔比为2:1:1。在此摩尔比下可以使得酚类化合物和胺类化合物反应更加充分。

[0036] 按上述方案,二元酚化合物和一元酚化合物摩尔比优选为2:1~2:5。二元酚类化合物和一元酚类化合物在此摩尔比下,最终合成的苯并噁嗪中间体的数均分子量在1000g/mol左右,具有较好的粘性,二元酚类化合物和一元酚类化合物摩尔比太大,会导致最终合成的苯并噁嗪中间体的数均分子量低,形成的主链型苯并噁嗪链结构单元数量少,无法充分发挥主链型苯并噁嗪中间体结构对称性进而降低介电常数和损耗角正切的劣势。二元酚类化合物和一元酚类化合物摩尔比太小,会导致最终合成的苯并噁嗪中间体的数均分子量高,形成的主链型苯并噁嗪链结构单元数量多,无法充分发挥封端基团大自由体积的作用,进而无法有效降低材料的介电常数和损耗角正切。

[0037] 按上述方案,所述的二元酚、一元酚类化合物具体可选自下表中的化合物。

[0038] 表1.二元酚、一元酚类化合物结构式

二元酚	一元酚
	 对叔丁基苯酚
	 4-三氟甲基苯酚
	 3, 4, 5-三氟苯酚

[0040] 按上述方案,所述溶剂为丙酮、丁酮、二氧六环、乙醇、甲苯、二甲苯中的任意一种或多种。

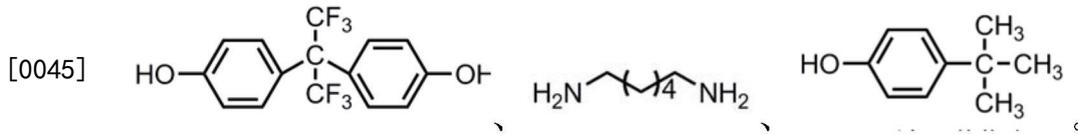
[0041] 聚苯并噁嗪树脂是苯并噁嗪中间体在100~220℃下固化反应8~16h得到的。

[0042] 实施例1

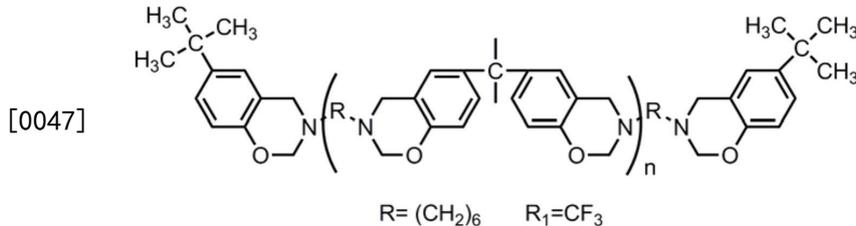
[0043] 将33.6g (0.1mol) 双酚AF、23.24g (0.2mol) 己二胺、30.04g (0.2mol) 对叔丁基苯酚和24.02g (0.8mol) 多聚甲醛加入到1000mL配有冷凝管的三口烧瓶中,醛基、酚羟基和氨基官能团摩尔比为2:1:1,双酚AF和对叔丁基苯酚中酚羟基官能团的摩尔比为1:1,随后加入甲苯:乙醇混合溶剂210mL,其中甲苯同乙醇的体积比为2:1,,在集热式磁力搅拌器上95℃下反应8h,反应结束后利用旋转蒸发仪减压蒸馏溶剂,至蒸馏出的溶剂量不低于168mL,将反应液倒入甲醇溶剂中,静置12h,去除上层溶液得到沉淀,将沉淀放于70℃下真空干燥

48h,将干燥后的产物研磨粉碎即为苯并噁嗪中间体。

[0044] 本实施例所用双酚AF、己二胺、对叔丁基苯酚的分子结构式分别为:



[0046] 本实施例制备得到的苯并噁嗪中间体分子式为:



[0048] 本实施例苯并噁嗪中间体产率为50.0%。将上述制备的苯并噁嗪中间体粉末置于模具中,放入烘箱,在100℃,120℃,140℃,160℃,180℃,190℃下分别固化2h,得到聚苯并噁嗪树脂,其玻璃化转变温度为190.3℃,压缩强度为141.0MPa,弯曲强度为84.0MPa,10GHz下介电常数为2.55,介电损耗为0.003。

[0049] 实施例2

[0050] 将33.6g (0.1mol) 双酚AF、23.24g (0.2mol) 己二胺、30.04g (0.2mol) 对叔丁基苯酚和24.02g (0.8mol) 多聚甲醛加入到1000mL配有冷凝管的三口烧瓶中,醛基、酚羟基和氨基官能团摩尔比为2:1:1,双酚AF和对叔丁基苯酚中酚羟基官能团的摩尔比为1:1,随后加入甲苯:乙醇混合溶剂210mL,其中甲苯同乙醇的体积比为2:1,在集热式磁力搅拌器上95℃下反应12h,反应结束后利用旋转蒸发器减压蒸馏溶剂,至蒸馏出的溶剂量不低于168mL,将反应液倒入甲醇溶剂中,静置12h,去除上层溶液得到沉淀,将沉淀放于70℃下真空干燥48h,将干燥后的产物研磨粉碎即为苯并噁嗪中间体。

[0051] 本实施例苯并噁嗪中间体产率为55.0%。将上述制备的苯并噁嗪中间体粉末置于模具中,放入烘箱,在100℃,120℃,140℃,160℃,180℃,190℃下分别热处理2h,得到聚苯并噁嗪树脂,其玻璃化转变温度为190.3℃,压缩强度为141.0MPa,弯曲强度为84.0MPa,10GHz下介电常数为2.54,介电损耗为0.003。

[0052] 实施例3

[0053] 将33.6g (0.1mol) 双酚AF、23.24g (0.2mol) 己二胺、30.04g (0.2mol) 对叔丁基苯酚和24.02g (0.8mol) 多聚甲醛加入到1000mL配有冷凝管的三口烧瓶中,醛基、酚羟基和氨基官能团摩尔比为2:1:1,双酚AF和对叔丁基苯酚中酚羟基官能团的摩尔比为1:1,随后加入甲苯:乙醇混合溶剂420mL,其中甲苯同乙醇的体积比为2:1,在集热式磁力搅拌器上95℃下反应12h,反应结束后利用旋转蒸发器减压蒸馏溶剂,至蒸馏出的溶剂量不低于326mL,将反应液倒入甲醇溶剂中,静置12h,去除上层溶液得到沉淀,将沉淀放于70℃下真空干燥48h,将干燥后的产物研磨粉碎即为苯并噁嗪中间体。

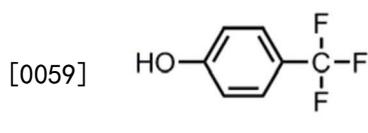
[0054] 本实施例苯并噁嗪中间体产率为72.0%。将上述制备的苯并噁嗪中间体粉末置于模具中,放入烘箱,在100℃,120℃,140℃,160℃,180℃,190℃下分别热处理2h,得到聚苯并噁嗪树脂,其玻璃化转变温度为190.5℃,压缩强度为141.0MPa,弯曲强度为84.2MPa,10GHz下介电常数为2.55,介电损耗为0.003。

[0055] 例4

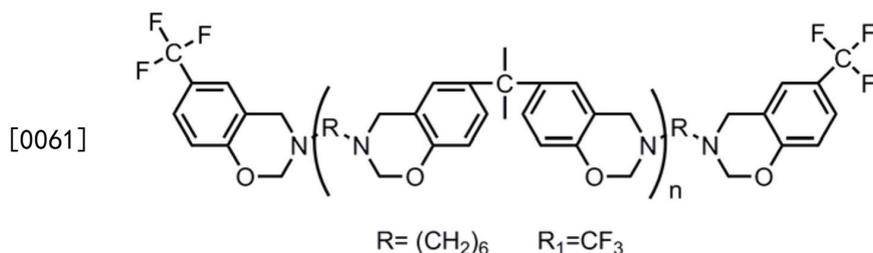
[0056] 实施例4

[0057] 将33.6g (0.1mol) 双酚AF、23.24g (0.2mol) 己二胺、32.42g (0.2mol) 4-三氟甲基苯酚和24.02g (0.8mol) 多聚甲醛加入到1000mL配有冷凝管的三口烧瓶中,醛基、酚羟基和氨基官能团摩尔比为2:1:1,双酚AF和对叔丁基苯酚中酚羟基官能团的摩尔比为1:1,随后加入甲苯:乙醇混合溶剂410mL,其中甲苯同乙醇的体积比为2:1,在集热式磁力搅拌器上95℃下反应12h,反应结束后利用旋转蒸发器减压蒸馏溶剂,至蒸馏出的溶剂量不低于326mL,随后将反应液倒入甲醇溶剂中,静置12h,去除上层溶液得到沉淀,将沉淀置于70℃下真空干燥48h,将干燥后的产物研磨粉碎即为苯并噁嗪中间体。

[0058] 本实施例所用4-三氟甲基苯酚的分子结构式分别为:



[0060] 本实施例制备得到的苯并噁嗪中间体分子式为:

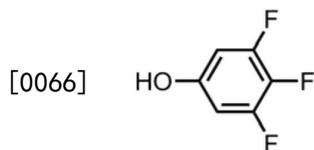


[0062] 本实施例苯并噁嗪中间体产率为70.0%。将上述制备的苯并噁嗪中间体粉末置于模具中,放入烘箱,经过120℃固化2h,140℃固化4h,150℃固化6h,得到聚苯并噁嗪树脂,其玻璃化转变温度为150.0℃,压缩强度为116MPa,10GHz下介电常数为2.64,介电损耗为0.002。

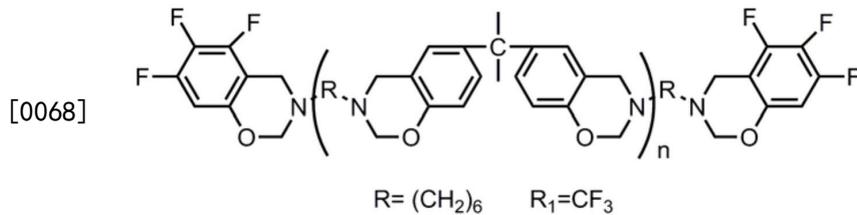
[0063] 实施例5

[0064] 将33.6g (0.1mol) 双酚AF、23.24g (0.2mol) 己二胺、29.62g (0.2mol) 3,4,5-三氟苯酚和24.02g (0.8mol) 多聚甲醛加入到1000mL配有冷凝管的三口烧瓶中,醛基、酚羟基和氨基官能团摩尔比为2:1:1,双酚AF和对叔丁基苯酚中酚羟基官能团的摩尔比为1:1,随后加入甲苯:乙醇混合溶剂410mL,其中甲苯同乙醇的体积比为2:1,在集热式磁力搅拌器上95℃下反应12h,反应结束后利用旋转蒸发器减压蒸馏溶剂,至蒸馏出的溶剂量不低于326mL,将反应液倒入甲醇溶剂中,静置12h,去除上层溶液得到沉淀,将沉淀置于70℃下真空干燥48h,将干燥后的产物研磨粉碎即为苯并噁嗪中间体。

[0065] 本实施例所用3,4,5-三氟苯酚的分子结构式分别为:



[0067] 本实施例制备得到的苯并噁嗪中间体分子式为:

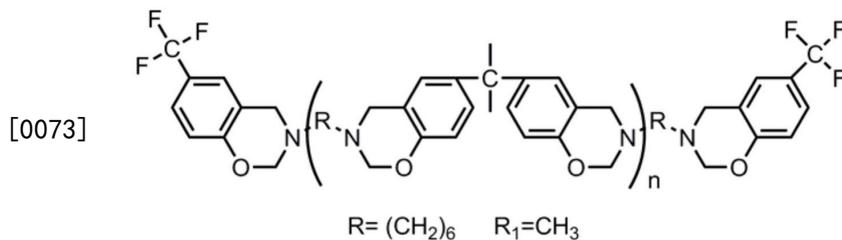


[0069] 本实施例苯并噁嗪中间体产率为70.0%。将上述制备的苯并噁嗪中间体粉末置于模具中,放入烘箱,经过120℃热处理2h、140℃热处理4h、150℃热处理6h的热处理过程,得到聚苯并噁嗪树脂,其压缩强度为145MPa,10GHz下介电常数为2.70,介电损耗为0.003。

[0070] 实施例6

[0071] 将22.82g (0.1mol) 双酚A、23.24g (0.2mol) 己二胺、32.42g (0.2mol) 4-三氟甲基苯酚和24.02g (0.8mol) 多聚甲醛加入到1000mL的配有冷凝管的三口烧瓶中,醛基、酚羟基和氨基官能团摩尔比为2:1:1,双酚AF和对叔丁基苯酚中酚羟基官能团的摩尔比为1:1,随后加入甲苯:乙醇混合溶剂410mL,其中甲苯同乙醇的体积比为2:1,在集热式磁力搅拌器上进行反应,在95℃下反应12h,反应结束后利用旋转蒸发器减压蒸馏溶剂,至蒸馏出的溶剂量为326mL以上使,将反应液倒入甲醇溶剂中,静置12h,去除上层溶液得到沉淀,将沉淀放于70℃下真空干燥48h,将干燥后的产物研磨粉碎即为苯并噁嗪中间体。

[0072] 本实施例制备得到的苯并噁嗪中间体分子式为:



[0074] 本实施例苯并噁嗪中间体产率为70.0%。将上述制备的苯并噁嗪中间体粉末置于模具中,放入烘箱,经过120℃固化2h,140℃固化4h,150℃固化6h,得到聚苯并噁嗪树脂,其玻璃化转变温度为149.0℃,压缩强度为116MPa,10GHz下介电常数为2.63,介电损耗为0.002。