



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110760292 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201910907301.5

CN 107163576 A, 2017.09.15

(22) 申请日 2019.09.24

CN 108586743 A, 2018.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109232891 A, 2019.01.18

申请公布号 CN 110760292 A

CN 106700073 A, 2017.05.24

CN 106589375 A, 2017.04.26

(43) 申请公布日 2020.02.07

CN 102161829 A, 2011.08.24

(73) 专利权人 江苏立一新材料科技有限公司

Banghui Chen et al..Preparation and mechanism of shape memory bismaleimide resins with high transition temperature, high toughness and good processability.《J Mater Sci》.2018,10798-10811.

地址 224233 江苏省盐城市东台市唐洋工业园B区

(72) 发明人 梁国正 韩建 王志龙

Zhenjie Ding et al..A reconfiguring and self-healing thermoset epoxy/chain-extended bismaleimide resin system with thermally dynamic covalent bonds.

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 孙周强

《Polymer》.2018,170-182.

(51) Int.Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

(续)

刘润山等.EP/APC/BMI共聚高性能树脂体系的研究与应用.《粘接》.2008,第29卷(第05期), 29-34.

(56) 对比文件

CN 104194269 A, 2014.12.10

CN 1215416 A, 1999.04.28

CN 103992641 A, 2014.08.20

CN 110003454 A, 2019.07.12

CN 101460201 A, 2009.06.17

US 4652619 A, 1987.03.24

CN 109467942 A, 2019.03.15

CN 102898780 A, 2013.01.30

CN 106632993 A, 2017.05.10

CN 106751518 A, 2017.05.31

房强等.2,4-双(2-烯丙基苯氧基)-6-N,N-二甲(乙)基胺基-1,3,5-三嗪与二苯甲烷双马来酰亚胺共聚物的性能.《应用化学》.2000,第17卷(第04期), 442-443.

(续)

审查员 秦圆圆

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

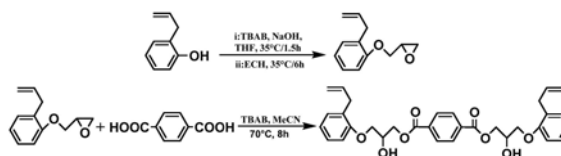
(54) 发明名称

耐热摩擦材料及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种耐热摩擦材料及其应用。具体制备为,将2-烯丙基苯基缩水甘油醚与对苯二甲酸共混在乙腈中,在季铵盐作为催化剂的条件下发生酯化反应,得到含有可逆动态基团的双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯;然后将双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯与双马来酰亚胺、氧化铝混合均匀,固化,制得耐热摩擦材料。本发明制备的耐热

摩擦材料不仅具有良好耐磨性能、耐热性能和机械性能,而且能在热压条件下实现重塑,具有广阔的应用前景。



[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08G 73/12 (2006.01)

(56) 对比文件

雷毅等. 增韧双马来酰亚胺树脂体系的进展.《热固性树脂》.1993, (第04期), 39-48.

旷文峰等. 烯丙基化合物改胜双马来酰亚胺的研究.《合成树脂及塑料》.1995, 第12卷 (第03期), 55-58.

1. 一种耐热摩擦材料,其特征在于,所述耐热摩擦材料的制备方法包含如下步骤:

(1) 在季铵盐存在下,将2-烯丙基苯基缩水甘油醚与对苯二甲酸反应,制备双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯;

(2) 将双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯、双马来酰亚胺、锌化合物、填料体系搅拌混合,得到耐热摩擦材料体系;填料体系包括环氧树脂与氧化铝;

(3) 将耐热摩擦材料体系进行热压固化与后处理,得到所述耐热摩擦材料;

步骤(1)中,2-烯丙基苯基缩水甘油醚、对苯二甲酸、季铵盐的质量比为120:40~50:5~10,反应的温度为65~80℃,时间为8~12h;步骤(2)中,双马来酰亚胺、双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯、锌化合物、填料体系的质量比为50:75~80:6~6.5:3.5,搅拌的温度为130~135℃,时间为50~60min;步骤(3)中,热压的温度为150~220℃、压力为1~5MPa、时间为3~6h,后处理的温度为240℃、时间为2小时;

所述季铵盐为四甲基溴化铵和/或四丁基溴化铵;锌化合物为乙酰丙酮锌水合物;所述双马来酰亚胺为N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、N,N'-(1,4-亚苯基)双马来酰亚胺、N,N'-间苯撑双马来酰亚胺的一种或几种;环氧树脂为双酚A环氧树脂;氧化铝的粒径为0.3~0.4微米。

2. 根据权利要求1所述耐热摩擦材料,其特征在于,将环氧氯丙烷加入2-烯丙基苯酚、氢氧化钠、季铵盐与四氢呋喃的混合液中,反应制备2-烯丙基苯基缩水甘油醚。

3. 根据权利要求1所述耐热摩擦材料,其特征在于,将环氧树脂加入含有氧化铝的乙醇中,搅拌2小时后烘干,得到填料体系。

4. 权利要求1所述耐热摩擦材料在制备耐磨物中的应用。

耐热摩擦材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐热摩擦材料及其制备、重塑方法,属于热固性形状记忆聚合物和可回收聚合物领域。

背景技术

[0002] 热性能对于摩擦材料而言是个重要的性能,在摩擦过程中,如果耐热性较差会导致摩擦材料的使用寿命降低以及使用条件受限。

[0003] 双马来酰亚胺是一种热固性树脂,具有优良的力学性能和耐热性能,广泛应用于航空航天等领域,目前基于双马来酰亚胺树脂的耐磨材料少见报道,大都数是作为改性剂(用量少于主体树脂)用于其他物质的改性,采用合理的工艺制备双马耐磨材料具有良好的现实意义。

[0004] 另外,热固性树脂被认为只可一次成型,无法重复利用,一旦耐磨产品出现裂纹等缺陷,只能报废,会造成严重的资源浪费以及环境污染。近年来,开发出的可重塑热固性 SMPs 不能兼具高耐热性、高力学性能和良好的形状记忆性能,不能作为耐磨材料的应用。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的不足,提供一种具有良好形状记忆性能、高耐热性、高拉伸性能的可重塑的形状记忆双马来酰亚胺树脂及其制备方法。

[0006] 为达到上述目的,本发明所采用的技术方案是:

[0007] 一种耐热摩擦材料,所述耐热摩擦材料的制备方法包含如下步骤:

[0008] (1) 在季铵盐存在下,将2-烯丙基苯基缩水甘油醚与对苯二甲酸反应,制备双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯;

[0009] (2) 将双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯、双马来酰亚胺、锌化合物、填料体系搅拌混合,得到耐热摩擦材料体系;填料体系包括环氧树脂与氧化铝;

[0010] (3) 将耐热摩擦材料体系进行热压固化与后处理,得到所述耐热摩擦材料。

[0011] 本发明还公开了一种形状记忆双马来酰亚胺树脂的重塑方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 在季铵盐存在下,将2-烯丙基苯基缩水甘油醚与对苯二甲酸反应,制备双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯;

[0013] (2) 将双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯、双马来酰亚胺、锌化合物、填料体系搅拌混合,得到耐热摩擦材料体系;填料体系包括环氧树脂与氧化铝;

[0014] (3) 将耐热摩擦材料体系进行热压固化与后处理,得到所述耐热摩擦材料;

[0015] (4) 将耐热摩擦材料开裂后热压处理,得到修复的耐磨材料,实现耐热摩擦材料的自修复。

[0016] 本发明将环氧树脂加入含有氧化铝的乙醇中,搅拌2小时后烘干,得到填料体系,由环氧树脂与氧化铝组成;环氧树脂为双酚A环氧树脂;氧化铝的粒径为0.3~0.4微米。优选环氧树脂质量为氧化铝质量的10%。

[0017] 本发明中,将环氧氯丙烷加入2-烯丙基苯酚、氢氧化钠、季铵盐与四氢呋喃的混合液中,反应制备2-烯丙基苯基缩水甘油醚。

[0018] 上述技术方案中,步骤(1)中,2-烯丙基苯基缩水甘油醚、对苯二甲酸、季铵盐的质量比为120:40~50:5~10,反应的温度为65~80℃,时间为8~12h;步骤(2)中,双马来酰亚胺、双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯、锌化合物、填料体系的质量比为50:75~80:6~6.5:3.5,搅拌的温度为130~135℃,时间为50~60min;步骤(3)中,热压的温度为150~220℃、压力为1~5MPa、时间为3~6h,后处理的温度为240℃、时间为2小时。

[0019] 上述技术方案中,所述季铵盐为四甲基溴化铵和/或四丁基溴化铵;锌化合物为乙酰丙酮锌水合物;所述双马来酰亚胺为N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、N,N'-(1,4-亚苯基)双马来酰亚胺、N,N'-间苯撑双马来酰亚胺的一种或几种。

[0020] 本发明还公开了上述耐热摩擦材料在制备耐磨物中的应用。

[0021] 上述技术方案中,步骤(4)中,热压处理的温度为260~280℃、压力为30~35MPa、时间为4~6h。

[0022] 与现有技术相比,本发明取得的有益效果是:

[0023] 1、本发明合成了含可逆动态基团的新型双烯丙基化合物,将其用于改性双马来酰亚胺,制备了含可逆共价键的新型耐热摩擦材料。

[0024] 2、与传统热固性 SMPs相比,本发明制备的可重塑形状记忆双马来酰亚胺兼具良好的形状记忆性能和重塑性能。

[0025] 3、相比于现有文献报道的可重塑形状记忆热固性树脂,本发明制备的耐热摩擦材料具有突出的耐热性,表现为起始热分解温度(T_{di})达 369℃、玻璃化转变温度(T_g)达191℃。耐热摩擦材料良好的耐热性得益于树脂体系合理的配方、制备工艺以及树脂内部大量的苯环和固化形成的六元环等环状结构。

[0026] 4、相比于传统的2,2'-二烯丙基双酚A,本发明提供的新型双烯丙基化合物-双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯的合成无需经过高温的重排,合成工艺简单、所需能耗小。

[0027] 5、相比于传统的2,2'-二烯丙基双酚A,本发明合成的双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯为非双酚A型,因此,没有双酚A存在的致癌、致畸、影响生育能力等风险。

附图说明

[0028] 图1是本发明制备的2-烯丙基苯基缩水甘油醚和双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯的合成反应式。

[0029] 图2是本发明实施例1制备的2-烯丙基苯基缩水甘油醚的核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)。

[0030] 图3是本发明实施例1制备的双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 。

[0031] 图4是本发明实施例1制备的双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯的核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)。

[0032] 图5是本发明实施例1制备的双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯的高分辨质谱。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图和实施例,对本发明技术方案作进一步的描述。

[0034] 本发明耐热摩擦材料的制备方法如下:

[0035] (1) 在季铵盐存在下,将2-烯丙基苯基缩水甘油醚与对苯二甲酸反应,制备双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯;

[0036] (2) 将双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯、双马来酰亚胺、锌化合物、填料体系搅拌混合,得到耐热摩擦材料体系;填料体系包括环氧树脂与氧化铝;

[0037] (3) 将耐热摩擦材料体系进行热压固化与后处理,得到所述耐热摩擦材料。

[0038] 合成例

[0039] 按质量计,将120g 2-烯丙基苯酚、140g氢氧化钠、10g四丁基溴化铵和230g四氢呋喃混合,在35℃和搅拌条件下保温反应1.5h,得到溶液A;向溶液A中缓慢滴加270g环氧氯丙烷,在35℃下保温搅拌反应6h;反应结束后,真空旋蒸除掉四氢呋喃和环氧氯丙烷,得到粗产物。粗产物依次用饱和氯化铵溶液(200 mL×2)、去离子水(200 mL×2)洗涤,最后经层析柱分离提纯,得黄色透明液体,即为2-烯丙基苯基缩水甘油醚,产率约为93%,其反应式和¹H-NMR分别见附图1和2。按质量计,将120g 2-烯丙基苯基缩水甘油醚、45g对苯二甲酸、10g四丁基溴化铵和230g乙腈混合,在70℃和搅拌条件下保温反应8h;反应结束后,真空旋蒸除掉乙腈,得到粗产物。粗产物依次用饱和碳酸氢钠溶液(200 mL×2)、去离子水(200 mL×2)洗涤,最后经层析柱分离提纯得黄色透明粘稠状液体,即为双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯,产率为86%,其反应式、¹H-NMR、¹³C-NMR和高分辨质谱分别见附图1、3、4和5,用于以下实施例。

[0040] 将10g环氧树脂(三木SM6101)加入含有100g氧化铝(粒径350纳米)的500g乙醇中,常温搅拌(800rpm)2小时后于80℃烘1小时,得到填料体系,用于以下实施例以及对比例一。

[0041] 实施例一 耐热摩擦材料的制备

[0042] 将50gN,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、76.17g双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯和6.29g(22.3mmol)乙酰丙酮锌水合物、3.5g填料体系混合,在130℃下搅拌预聚60min,得预聚体,取样测试DSC;将澄清预聚体冷却至室温后加入150℃预热好的模具中,并按如下工艺热压和后处理:150℃/1 h/1MPa+180℃/2 h/3MPa+200℃/1.5 h/5MPa+220℃/1.5 h/5MPa和240℃/2 h;自然冷却后脱模,即得耐热摩擦材料,测试TG、DMA以及弯曲强度、耐磨性能。

[0043] 实施例二 耐热摩擦材料的自修复方法和自修复的耐磨材料

[0044] 将实施例一的耐热摩擦材料开裂(不锈钢锤敲、不规则的裂为三块)后置入200℃预热好的模具中(裂纹接触),然后在温度为270℃、压力为30MPa的条件下热压5h;自然冷却后脱模,得到自修复的耐磨材料,实现了双马来酰亚胺耐磨材料的自修复。得到的自修复的耐磨材料表面光滑无裂纹,说明树脂颗粒发生了动态的酯交换反应将颗粒重新连接起来。这一结果充分证明了本发明制备的形状记忆双马来酰亚胺树脂可以实现重塑。测试自修复的耐磨材料的TG以及弯曲强度、耐磨性能。

[0045] 对比例一

[0046] 1) 二烯丙基双酚A改性双马来酰亚胺树脂的制备

[0047] 将50gN,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、43.03g2,2'-二烯丙基双酚A和6.29g乙

酰丙酮锌水合物、4g填料体系,在130℃下搅拌预聚60min,得预聚体,取样测试DSC;将澄清预聚体冷却至室温后加入150℃预热好的模具中,并按如下工艺热压和后处理:150℃/1 h/1MPa+180℃/2 h/3MPa+200℃/1.5 h/5MPa+220℃/1.5 h/5MPa和240℃/2 h;自然冷却后脱模,即得耐磨材料,测试耐磨性能。

[0048] 将对比例一的耐磨材料开裂(不锈钢锤敲、不规则的裂为五块)后置入200℃预热好的模具中(裂纹接触),然后在温度为270℃、压力为30MPa的条件下热压5h;自然冷却后脱模,得到裂纹明显的板材,且极易掰开,几乎没有力学强度,证明二烯丙基双酚A改性双马来酰亚胺树脂不可重塑。

[0049] 从本发明实施例的耐热摩擦材料的预聚体与对比例一的二烯丙基双酚A改性双马来酰亚胺树脂的预聚体在氮气氛围下的DSC结果(10℃/min)可知,实施例的耐热摩擦材料预聚体的最大反应放热峰为239.8℃,低于二烯丙基双酚A改性双马来酰亚胺树脂的250.3℃,表明实施例的耐热摩擦材料预聚体的反应活性大于二烯丙基双酚A改性双马来酰亚胺树脂。

表 1 实施例、对比例耐热摩擦材料性能

	T _{di} (℃)	T _g (℃)	弯曲强度 (MPa)	摩擦系数 (GBT3960-2016)
实施例一	369	191	92	0.30
实施例二	367	/	91	0.30
对比例一	/	/	/	0.35
对比例二	373	/	/	0.37
对比例三	355	/	/	0.32

[0051] 其中,T_{di}为起始热分解温度,根据样品在氮气氛围下的TGA曲线(10℃/min)常规得到;T_g为玻璃化转变温度,由DMA测试得到(1Hz、3℃/min、20~350℃、三点弯曲);弯曲强度在万能试验机测试(80mm*15mm*4mm)。

[0052] 对比例二

[0053] 将50gN, N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、76.17g双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯和6.29g乙酰丙酮锌水合物混合,在130℃下搅拌预聚60min,得预聚体;将澄清预聚体冷却至室温后加入150℃预热好的模具中,并按如下工艺热压和后处理:150℃/1 h/1MPa+180℃/2 h/3MPa+200℃/1.5 h/5MPa+220℃/1.5 h/5MPa和240℃/2 h;自然冷却后脱模,即得耐热摩擦材料,测试TG、耐磨性能。

[0054] 对比例三

[0055] 将50gN, N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、76.17g双(3-(2-烯丙基苯氧基)-2-羟丙基)对苯二甲酸酯和6.29g乙酰丙酮锌水合物、3.5g填料体系混合,在130℃下搅拌预聚

60min,得预聚体;将澄清预聚体冷却至室温后加入150℃预热好的模具中,并按如下工艺热压和后处理:150 ℃/1 h/1MPa+180 ℃/2 h/3MPa+200 ℃/1.5 h/5MPa+220 ℃/1.5 h/5MPa和240 ℃/2 h;自然冷却后脱模,即得耐热摩擦材料,测试TG、耐磨性能。对比例中,将0.75gKH-550(1.5wt%)加入含有50g氧化铝(粒径350纳米)的200g乙醇中,常温搅拌(800rpm)2小时后于80℃烘1小时,得到填料体系。

[0056] 表1为以上实施例以及对比例的相关性能测试,可以看出,采用环氧树脂复合的氧化铝与双马一起,可以在保证耐热性的同时显示优异的耐磨性能。

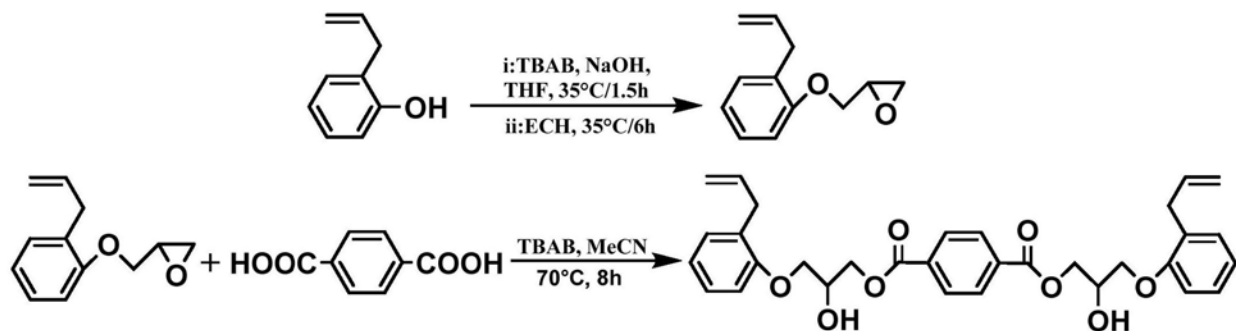


图1

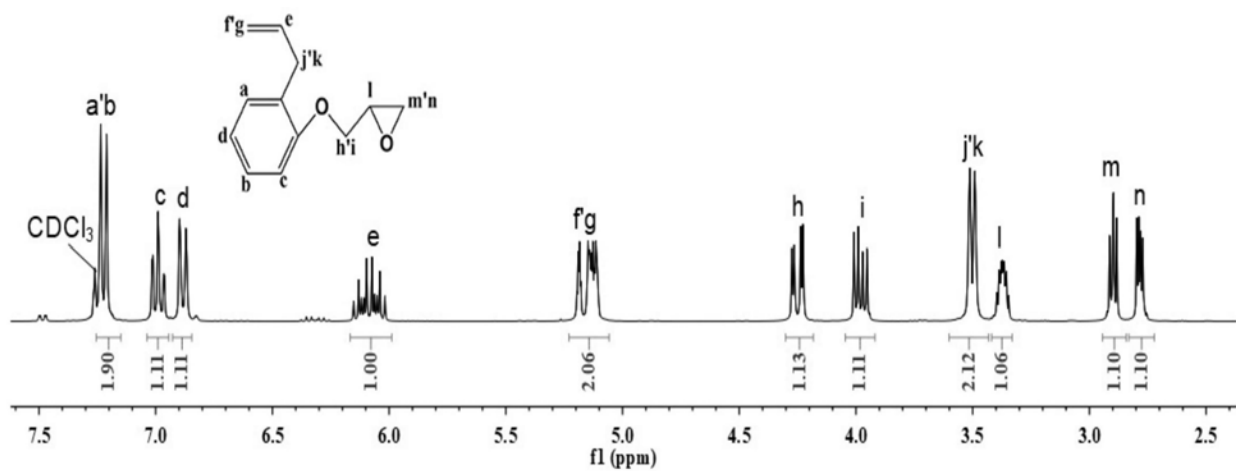


图2

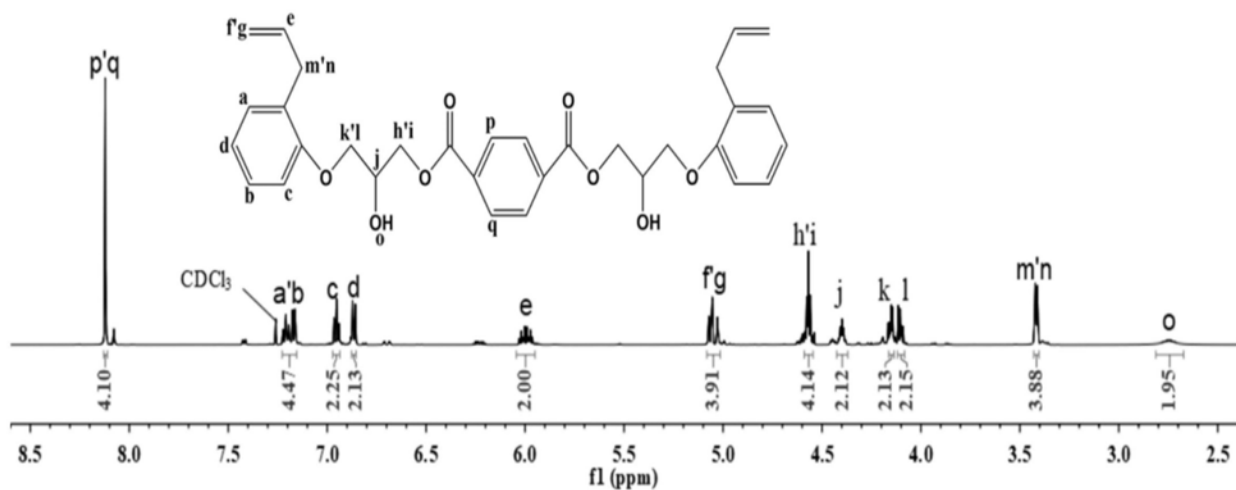


图3

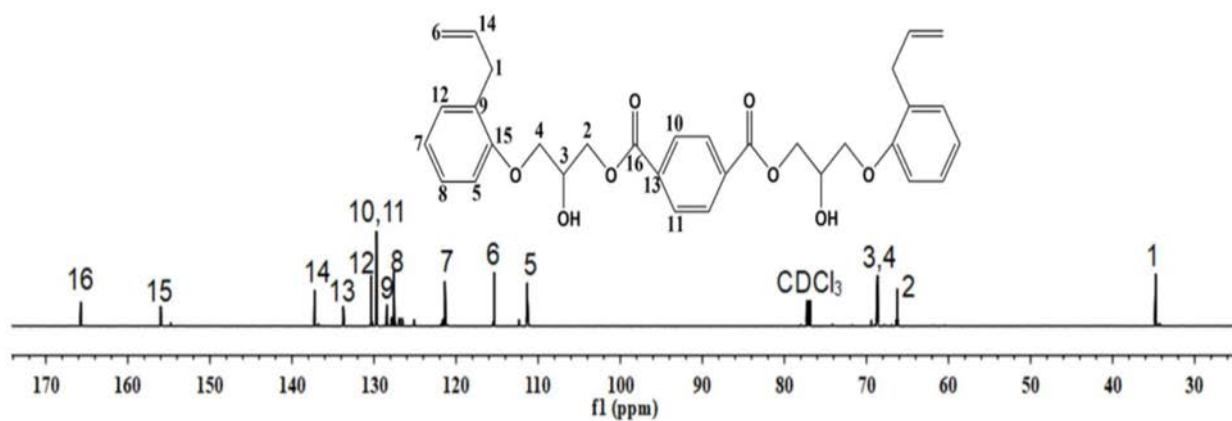


图4

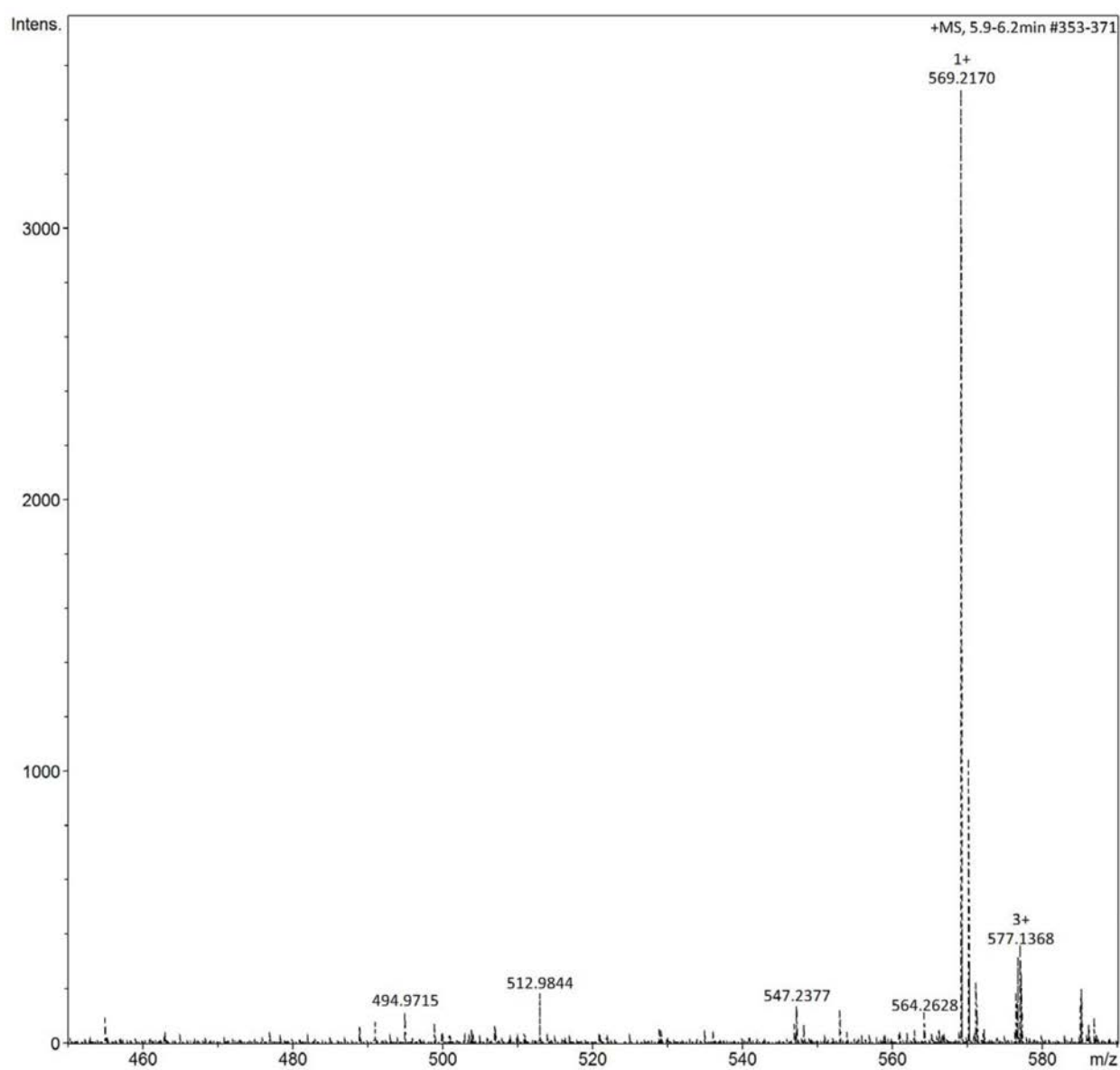


图5