



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105061762 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201510551740.9

(56)对比文件

(22)申请日 2015.09.01

CN 101220153 A, 2008.07.16,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101830862 A, 2010.09.15,

申请公布号 CN 105061762 A

CN 103936686 A, 2014.07.23,

(43)申请公布日 2015.11.18

US 2009/0069533 A1, 2009.03.12,

(73)专利权人 哈尔滨工程大学

EP 2055706 A1, 2009.05.06,

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

JP 特开2004-10839 A, 2004.01.15,

JP 昭58-5329 A, 1983.01.12,

审查员 刘铭霞

(72)发明人 刘文彬 冯甜甜 王军 桑梓

张彤

(51)Int.Cl.

C07D 413/14(2006.01)

C08G 73/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

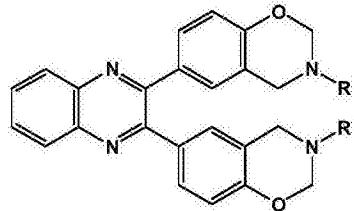
(54)发明名称

侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂

(57)摘要

本发明提供的是ー种侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪。以2,3-双(4-羟苯基)喹喔啉为原料,通过Mannich缩合合成了一种喹喔啉位于侧链的双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,这种侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂具有优良的加工性能、耐热性能及力学性能,可广泛应用于航空、航天、电子、机械等行业。

1. 一种侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂单体,其特征是结构式为:



式中,R为C₂~C₁₀烷基、苯基、邻甲苯基、间甲苯基、邻乙基苯基、间乙基苯基、间甲氧基苯基或呋喃亚甲基中的一种。

侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种有机高分子材料,具体地说是一种喹喔啉位于侧链的双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂。

背景技术

[0002] 芳并噁嗪是一种新型热固性树脂,它在固化过程中不会释放挥发物,也不需要苛刻的催化剂,并且具有优异的热性能、良好的机械性能、优秀的介电性能等,与此同时,它具有极其灵活的分子设计性,这些优点使得芳并噁嗪树脂成为高性能树脂中的一员,并广泛应用于航空、航天、电子、机械等行业。

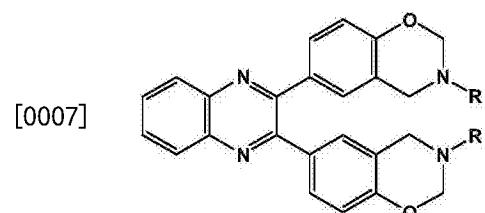
[0003] 喹喔啉是一种杂环化合物,它由一个苯环与一个吡嗪环稠合而成,其2、3位可引入多种活性基团,具有非常灵活的分子设计性,可用于合成聚苯基喹喔啉、喹喔啉基聚酰亚胺、聚醚、聚酯等聚合物。与此同时,这种喹喔啉结构具有较高的键能、庞大的摩尔体积以及较弱的极性,赋予了以其制得的聚合物优良的耐热及热氧化稳定性、耐环境稳定性、低介电常数与介电损耗、在有机溶剂中良好的溶解性以及良好的力学加工性能。

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和阻燃性能的侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:

[0006] 本发明的侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂单体具有以下结构:



[0008] 式中,R为C₂~C₁₀烷基、苯基、邻甲苯基、间甲苯基、邻乙基苯基、间乙基苯基、间甲氧基苯基或呋喃亚甲基中的一种。

[0009] 本发明的侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂是按照以下方式制备的:

[0010] 将摩尔比为1:2:4的2,3-双(4-羟苯基)喹喔啉、伯胺和多聚甲醛依次加入容器中,以二异丙基、甲苯或二甲苯作溶剂,在90~160℃温度下反应4~8h,将所得产物加入蒸馏水或正己烷洗涤,所析出沉淀减压过滤、烘干后得到粉末状物质,再溶于二氯甲烷中,加入浓度为0.1~1mol/L的氢氧化钠溶液进行碱洗,之后水洗、旋蒸、真空干燥,最终得到侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体。

[0011] 所述的伯胺为C₂~C₁₀脂肪胺、苯胺、邻甲苯胺、间甲苯胺、邻乙基苯胺、间乙基苯胺、间甲氧基苯胺或糠胺中的一种,或者是由C₂~C₁₀饱和脂肪胺与其它胺所组成的混合胺,两种胺的摩尔比为1:0.2~2。

[0012] 本发明通过分子设计,喹喔啉双酚作为酚源,合成了一类喹喔啉环位于侧链的喹喔啉基苯并噁嗪单体。本发明的侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体结构表征利用红外光谱(Spotlight100,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 $4000\sim500\text{cm}^{-1}$,核磁共振氢谱是以四甲基硅烷(TMS)作内标,氘代二甲基亚砜(DMSO)作溶剂。聚合物性能测试采用热重分析仪(TGA,美国TA公司)和示差扫描量热仪(DSC,美国TA公司)。其中TGA和DSC均使用氮气氛围,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0013] 本发明以2,3-双(4-羟苯基)喹喔啉为原料,通过Mannich缩合合成了一种喹喔啉位于侧链的双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,这种侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪树脂具有优良的加工性能、耐热性能及力学性能,可广泛应用于航空、航天、电子、机械等行业。

具体实施方式

[0014] 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。

[0015] 实施例1

[0016] 将2-3-双(4-羟苯基)喹喔啉($15.7\text{g}, 0.05\text{mol}$)、苯胺($9.3\text{g}, 0.1\text{mol}$)、多聚甲醛($6.0\text{g}, 0.2\text{mol}$)和二甲苯(20mL)依次加入三口烧瓶中,在 150°C 温度下反应6h,将所得产物加入正己烷中,析出的沉淀烘干,再溶于二氯甲烷中,加入浓度为 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液进行碱洗,用蒸馏水水洗3~5次,旋蒸、真空干燥,最终得到侧链双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,最终得到 22.0g 苯胺-双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,收率 80.3% 。

[0017] 核磁共振氢谱测试结果($500\text{MHz}, \text{DMSO}, \text{ppm}$): $8.28\sim6.57(\text{m}, 20\text{H}, \text{Ar-H}), 5.32(\text{s}, 4\text{H}, 0-\text{CH}_2-\text{N}), 4.21(\text{s}, 4\text{H}, \text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N})$;红外光谱测试结果($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): $1496(1, 2, 4-\text{三取代苯环特征峰}), 1322(\text{噁嗪环上}\text{CH}_2\text{摇摆振动}), 1232\text{和}1070(\text{C-O-C不对称和对称伸缩振动}), 1176(\text{C-N-C不对称伸缩振动}), 951(\text{C-H键面外弯曲振动, 是苯环上带有噁嗪环的特征吸收峰}), 742\text{和}694(\text{苯环单取代特征峰})$,结合核磁共振氢谱和红外光谱证实所得产物为目标单体。

[0018] 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: $180^\circ\text{C}/2\text{h}, 200^\circ\text{C}/2\text{h}, 220^\circ\text{C}/2\text{h}, 240^\circ\text{C}/2\text{h}$,得到聚苯并噁嗪树脂,经DSC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 246°C 、失重 5% 和 10% 所对应的热分解温度(简写为 T_5 和 T_{10})分别为 345 和 370°C , 800°C 时的残炭率(简写为 Y_c) 49.8% 。

[0019] 实施例2

[0020] 除原料苯胺改为正丁胺,用量改为 7.3g ,二甲苯改为二氧六环,正己烷改为蒸馏水外,其他条件同实施例1,最后得到丁胺-双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,收率 85.1% 。

[0021] 核磁共振氢谱测试结果($500\text{MHz}, \text{DMSO}, \text{ppm}$): $8.04\sim6.58(\text{m}, 10\text{H}, \text{Ar-H}), 4.87(\text{s}, 4\text{H}, 0-\text{CH}_2-\text{N}), 3.82(\text{s}, 4\text{H}, \text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}), 2.61(\text{t}, 4\text{H}, \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2), 1.48(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2), 1.28(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2), 0.85(\text{t}, 6\text{H}, -\text{CH}_3)$ 。

[0022] 红外光谱测试结果($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): $2955, 2931, 2858, 1495, 1325, 1232, 1072, 1175$ 和 949 。

[0023] 固化和测试条件同实施例1,聚苯并噁嗪树脂的 T_g 、 T_5 、 T_{10} 和 Y_c 值分别为 210°C 、 332

℃、352℃和39.5%。

[0024] 实施例3

[0025] 除正丁胺改为正辛胺,用量改为12.9g外,其他条件同实施例2,最后得到辛胺-双酚型喹喔啉苯并噁嗪,收率74.8%。

[0026] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.04~6.57(m,10H,Ar-H),4.86(s,4H,0-CH₂-N),3.83(s,4H,Ar-CH₂-N),2.60(t,4H,N-CH₂-CH₂),1.57~1.28(m,24H,CH₂-CH₂-CH₂),0.86(t,6H,-CH₃)。红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):2953,2930,2862,1493,1324,1232,1071,1176和950。

[0027] 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203℃、330℃、348℃和28.1%。

[0028] 实施例4

[0029] 除原料苯胺改为糠胺,加入量为9.7g外,其他条件同实施例1,最后得到糠胺-双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,收率76.4%。

[0030] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.09~6.65(m,10H,Ar-H),7.41(s,2H,-CH=CH-O-),6.35(s,2H,=CH-CH=),6.23(s,2H,=CH-CH=),4.96(s,4H,0-CH₂-N),4.04(s,4H,Ar-CH₂-N),3.94(s,4H,N-CH₂-);红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):1496,1322,1234,1065,1164,946,1570、975和760(呋喃环的特征峰)。

[0031] 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292℃、387℃、429℃和57.6%。

[0032] 实施例5

[0033] 除苯胺改为正辛胺和苯胺的混合物,正辛胺和苯胺加入量分别为6.6g和4.6g外,其他条件同实施例1,最后得到混胺-双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,收率78.5%。

[0034] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):4.87(s,苯胺相连噁嗪环0-CH₂-N),4.86(s,辛胺相连噁嗪环0-CH₂-N),3.91(s,苯胺相连噁嗪环Ar-CH₂-N),3.83(s,辛胺相连噁嗪环Ar-CH₂-N),2.60(t,4H,N-CH₂-CH₂),1.57~1.28(m,24H,CH₂-CH₂-CH₂),0.90(t,6H,-CH₃);红外光谱测试结果(KBr,cm⁻¹):2952,2930,2847,1496,1322,1234,1072,1166,949,740和696。

[0035] 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228℃、338℃、353℃和42.2%。

[0036] 实施例6

[0037] 除步骤(2)中正辛胺和苯胺加入量分别为4.41g和6.2g外,其他条件同实施例5,最后得到混胺-双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,收率81.6%。

[0038] 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235℃、343℃、366℃和45.2%。

[0039] 实施例7

[0040] 除原料苯胺改为正丁胺和糠胺,加入量分别为3.66g和4.86g外,其他条件同实施例2,最后得到丁胺-糠胺-双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,收率79.5%。

[0041] 核磁共振氢谱测试结果(500M,DMSO,ppm):8.09~6.60(m,Ar-H),7.40(s,-CH=CH-O-),6.22~6.36(s,=CH-CH=),4.93(s,0-CH₂-N),4.82(s,0-CH₂-N),4.02(s,Ar-CH₂-

N), 3.95 (s, N-CH₂-), 3.81 (s, Ar-CH₂-N), 2.60 (t, N-CH₂-CH₂), 1.49 (m, CH₂-CH₂-CH₂), 1.26 (m, CH₂-CH₂-CH₂), 0.88 (t, -CH₃) ; 红外光谱测试结果 (KBr, cm⁻¹) : 2955, 2928, 2857, 1495, 1323, 1237, 1068, 1168, 945, 1568、977和757。

[0042] 固化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263℃、358℃、377℃和50.2%。

[0043] 本发明以2,3-双(4-羟苯基)喹喔啉为酚源,采用Mannich缩合法合成了一种喹喔啉环位于侧链的双酚型喹喔啉基苯并噁嗪单体,通过改变胺源以及调整混合胺的组成和比例,可以降低单体的熔融温度,改善加工性能,通过柔性基团、刚性基团及可聚合基团的调控,使得聚苯并噁嗪树脂的综合性能如耐热性能、韧性等大大提高,可广泛应用于航空、航天、电子、机械等行业。