



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115073728 B

(45) 授权公告日 2023.12.05

(21) 申请号 202210825046.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2022.07.14

CN 108383998 A, 2018.08.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

GB 597326 A, 1948.01.23

申请公布号 CN 115073728 A

CN 107698748 A, 2018.02.16

(43) 申请公布日 2022.09.20

审查员 钱远美

(73) 专利权人 江苏富琪森新材料有限公司

地址 226000 江苏省南通市如东县沿海经济开发区洋口化学工业园

(72) 发明人 邓煜东 闫磊

(74) 专利代理机构 北京睿智保诚专利代理事务所(普通合伙) 11732

专利代理人 刘晓静

(51) Int.Cl.

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种类玻璃体热固性树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于高分子树脂技术领域,本发明提供了一种类玻璃体热固性树脂及其制备方法,该方法包括以下步骤:将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和胺基类化合物混合后进行反应即得类玻璃体热固性树脂,其中,1,3-丙酮二羧酸二甲酯和胺基类化合物的摩尔比为1:2~4。该方法操作简单,不需要添加任何催化剂溶剂,且制备的类玻璃体热固性树脂不仅具有良好的热学性能、机械性能,而且还具有形状记忆、自修复、可降解、可循环等功能。



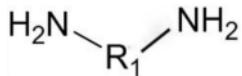
1. 一种类玻璃体热固性树脂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和胺基类化合物混合后进行反应即得类玻璃体热固性树脂;

所述1,3-丙酮二羧酸二甲酯和胺基类化合物中胺基的摩尔比为1:2~4;

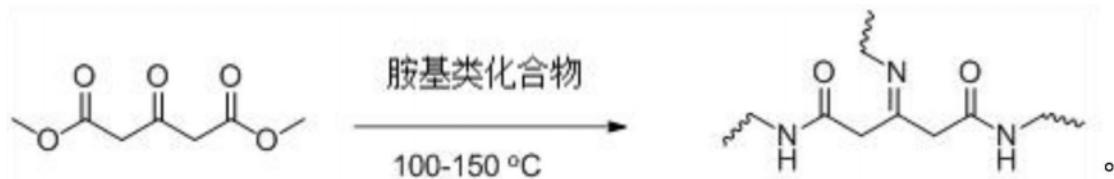
所述反应的温度为100~150℃,反应的时间为3~7h;

所述胺基类化合物为三(2-氨基乙基)胺或如下结构通式:



其中, R_1 为 $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$, $-\text{C}_4\text{H}_8-$, $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$, $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$, $-\text{C}_7\text{H}_{14}-$, $-\text{C}_8\text{H}_{16}-$, $-\text{C}_9\text{H}_{18}-$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{22}-$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{24}-$, $-(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$, $-(\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{CH}_2-$ 中的一种;

所述类玻璃体热固性树脂的固化反应及结构式示意如下:



一种类玻璃体热固性树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子树脂技术领域,尤其涉及一种类玻璃体热固性树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 通常的热固性树脂是指稳定的交联聚合物,高机械性能和高热稳定性使得热固性树脂广泛使用,但由于其包含的交联结构导致其难以加工回收,逐渐造成环境污染和资源浪费。为解决传统热固性树脂回收困难的问题,动态共价键被引入热固性树脂中,使得热固性树脂回收成为可能。

[0003] 通常将间乙烯酯键、二硫键、硼酸酯键、硅氧烷键和席夫碱等动态键引入聚合物中,来实现热固性树脂的回收、自修复、降解和形状记忆等特性。大部分动态热固性树脂的制备需要加入催化剂和溶剂来制备,这同样会造成材料本身缺陷,例如催化剂的老化、溢出和相分离等问题造成聚合物回收性降低。

[0004] 因此,如何在不需要催化剂和溶剂的情况下,制备一种性能更加优良的热固性树脂成为了本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种类玻璃体热固性树脂及其制备方法。其目的是解决现有技术所制备的热固性树脂降解性差、回收性不高等技术问题。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

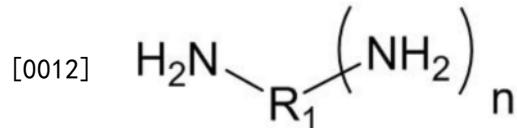
[0007] 本发明提供了一种类玻璃体热固性树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和胺基类化合物混合后进行反应即得类玻璃体热固性树脂;

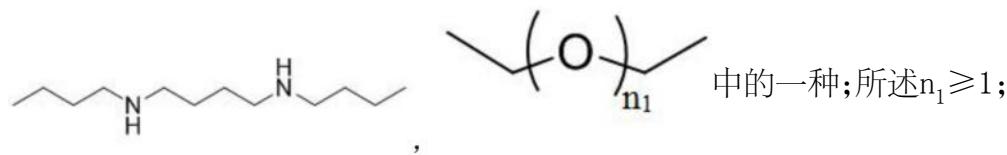
[0009] 所述1,3-丙酮二羧酸二甲酯和胺基类化合物中胺基的摩尔比为1:2~4。

[0010] 进一步的,所述反应的温度为100~150℃,反应的时间为3~7h。

[0011] 进一步的,所述胺基类化合物的结构通式如下:



[0013] 其中,n=1时,R₁为-C₂H₄-,-C₃H₆-,-C₄H₈-,-C₅H₁₀-,-C₆H₁₂-,-C₇H₁₄-,-C₈H₁₆-,-C₉H₁₈-,-C₁₀H₂₀-,-C₁₁H₂₂-,-C₁₂H₂₄-,-(C₂H₄)₂S₂-,-(C₆H₄)₂S₂-,-C₆H₄-,-(C₆H₄)₂-,-(C₆H₄)₂CH₂-,-C₆H₄(CH₂)₂-,-C₆H₄C₂H₄-,-C₆H₁₀-,-(C₆H₁₀)₂CH₂-,



[0014] 当n=2时,R₁为-(C₂H₄)₃N⁻。

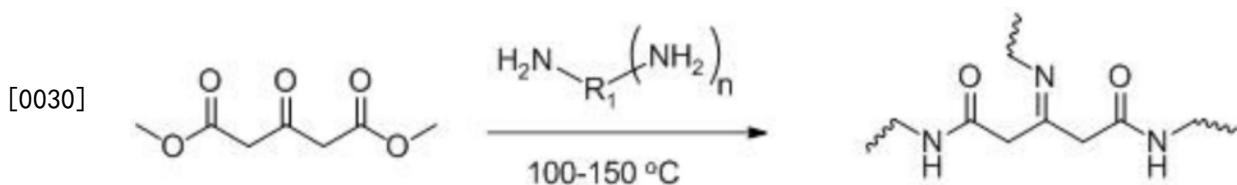
- [0015] 本发明还提供了上述制备方法所制备的类玻璃体热固性树脂。
- [0016] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明的有益效果如下:
- [0017] 在本发明中,1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基类化合物形成席夫碱为类玻璃体热固性树脂提供了可交换动态键,由于可交换的席夫碱的存在,本发明制备的类玻璃体热固性树脂呈现可降解,可加工,可自修复和形状记忆等性能。

附图说明

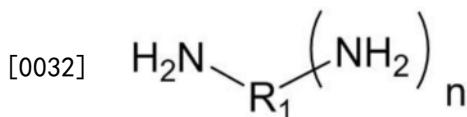
- [0018] 图1为本发明实施例6制备的类玻璃体热固性树脂的热压过程图;
- [0019] 图2为本发明实施例6制备的类玻璃体热固性树脂的初始样和热压回收样拉伸示意图;
- [0020] 图3为本发明实施例6制备的类玻璃体热固性树脂的初始样和热压回收样热分解示意图;
- [0021] 图4为本发明实施例6制备的类玻璃体热固性树脂的自修复示意图;
- [0022] 图5为本发明实施例6制备的类玻璃体热固性树脂的形状记忆示意图;
- [0023] 图6为本发明实施例6制备的类玻璃体热固性树脂的降解示意图。

具体实施方式

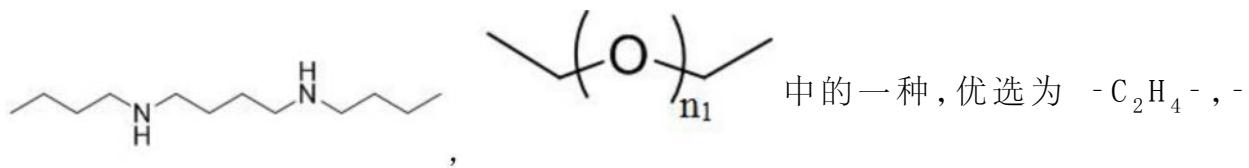
- [0024] 本发明提供了一种类玻璃体热固性树脂的制备方法,包括以下步骤:
- [0025] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基类化合物混合后进行反应即得类玻璃体热固性树脂。
- [0026] 在本发明中,所述1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基类化合物中氨基的摩尔比为1:2 ~ 4,优选为1:3。
- [0027] 在本发明中,所述混合的温度为30 ~ 80℃,优选为40 ~ 70℃,进一步优选为50 ~ 60℃。
- [0028] 在本发明中,所述反应的温度为100 ~ 150℃,优选为110 ~ 140℃,进一步优选为120 ~ 130℃;反应的时间为3 ~ 7h,优选为4 ~ 6h,进一步优选为5h。
- [0029] 在本发明中,类玻璃体热固性树脂的固化反应及结构式示意如下:



- [0031] 在本发明中,所述氨基类化合物的结构通式如下:



- [0033] 其中,n=1时,R₁为-C₂H₄-,-C₃H₆-,-C₄H₈-,-C₅H₁₀-,-C₆H₁₂-,-C₇H₁₄-,-C₈H₁₆-,-C₉H₁₈-,-C₁₀H₂₀-,-C₁₁H₂₂-,-C₁₂H₂₄-,-(C₂H₄)₂S₂-,-(C₆H₄)₂S₂-,-C₆H₄-,-(C₆H₄)₂-,-(C₆H₄)₂CH₂-,-C₆H₄(CH₂)₂-,-C₆H₄C₂H₄-,-C₆H₁₀-,-(C₆H₁₀)₂CH₂-,



C_3H_6^- , $-\text{C}_4\text{H}_8^-$, $-\text{C}_5\text{H}_{10}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_{12}^-$, $-\text{C}_7\text{H}_{14}^-$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}^-$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{22}^-$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{24}^-$, $-(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2^-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4^-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2^-$ 中的一种, 进一步优选为 $-\text{C}_2\text{H}_4^-$, $-\text{C}_3\text{H}_6^-$, $-\text{C}_4\text{H}_8^-$, $-\text{C}_5\text{H}_{10}^-$ 中的一种; 所述 $n_1 \geq 1$, 优选为 ≥ 3 , 进一步优选为 ≥ 5 ;

[0034] 当 $n=2$ 时, R_1 为 $-(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}^-$ 。

[0035] 本发明还提供了上述制备方法所制备的类玻璃体热固性树脂。

[0036] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

[0037] 实施例1

[0038] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和1,4-环己二胺在80℃下混合后, 将其混合物倒入聚四氟乙烯膜具(长×宽×厚=5×5×2)中, 在125℃下反应5h即得类玻璃体热固性树脂, 其中, 1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基的摩尔比为1: 2.1。

[0039] 实施例2

[0040] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和间苯二甲胺在30℃下混合后, 将其混合物倒入聚四氟乙烯膜具(长×宽×厚=5×5×2)中, 在125℃下反应5h即得类玻璃体热固性树脂, 其中, 1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基的摩尔比为1:2.4。

[0041] 实施例3

[0042] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和1,6-己烷二胺在60℃下混合后, 将其混合物倒入聚四氟乙烯膜具(长×宽×厚=5×5×2)中, 在130℃下反应5h即得类玻璃体热固性树脂, 其中, 1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基的摩尔比为1: 2.8。

[0043] 实施例4

[0044] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和三(二氨基乙基)胺在30℃下混合后, 将其混合物倒入聚四氟乙烯膜具(长×宽×厚=5×5×2)中, 在130℃下反应5h即得类玻璃体热固性树脂, 其中, 1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基的摩尔比为1:3.0。

[0045] 实施例5

[0046] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和4,4-二氨基二环己基甲烷在30℃下混合后, 将其混合物倒入聚四氟乙烯膜具(长×宽×厚=5×5×2)中, 在140℃下反应4h即得类玻璃体热固性树脂, 其中, 1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基的摩尔比为1:3.4。

[0047] 实施例6

[0048] 将1,3-丙酮二羧酸二甲酯和1,12-二十二烷基二胺在70℃下混合后, 将其混合物倒入聚四氟乙烯膜具(长×宽×厚=5×5×2)中, 在125℃下反应5h即得类玻璃体热固性树脂, 其中, 1,3-丙酮二羧酸二甲酯和氨基的摩尔比为1:3.6。

[0049] 将本实施例所制备的类玻璃体热固性树脂进行力学性能和热稳定性能测试, 具体测试结果如表1所示。

[0050] 表1实施例6的初始样和三次回收样的力学性能和热稳定性能

编号	初始样	第一次热压	第二次热压	第三次热压
DSC T _g (°C)	46	46	46	46
T _g (tan δ)	56°C	55°C	56°C	56°C
T _g +50 °C 处的储能模量 (MPa)	7.0	6.2	6.7	6.3
交联密度(v _e) (mol/m ³)	740	657	708	666
弹性模量 (MPa)	46.9 ± 3.4	41.9 ± 1.5	41.3 ± 2.1	40.5 ± 3.5
抗张强度(MPa)	12.6 ± 0.5	11.6 ± 1.2	12.3 ± 0.4	11.4 ± 1.5
断裂伸长率 (%)	170 ± 10	162 ± 8	166 ± 4	160 ± 10
氮气氛围下 TGA (°C)	T ₁₀	270	269	270
	T ₅₀	422	422	421
	T _{max}	492	493	492

[0052] 由表1可知,本发明制备的类玻璃体热固性树脂经过三次热压,所有的性能几乎保持不变或变化很小,由此表明,本发明制备的类玻璃体热固性树脂具有良好的力学性能和热稳定性能。

[0053] 图1为本实施例制备的类玻璃体热固性树脂的热压过程图;图2为本实施例制备的类玻璃体热固性树脂的初始样和热压回收样拉伸示意图;图3为本实施例制备的类玻璃体热固性树脂的初始样和热压回收样热分解示意图;

[0054] 图4为本实施例制备的类玻璃体热固性树脂的自修复示意图;图5为本实施例制备的类玻璃体热固性树脂的形状记忆示意图;图6为本实施例制备的类玻璃体热固性树脂的降解示意图。

[0055] 由图1~6可知,本发明制备的类玻璃体热固性树脂完全固化完后具有出色的热稳定性;在高温加热条件下能够呈现出微裂纹自修复和焊接修复的特性;通过热压技术能够呈现出可加工特性的特性;具有出色的形状记忆特性;具有可降解特性。

[0056] 本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。

[0057] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。



图1

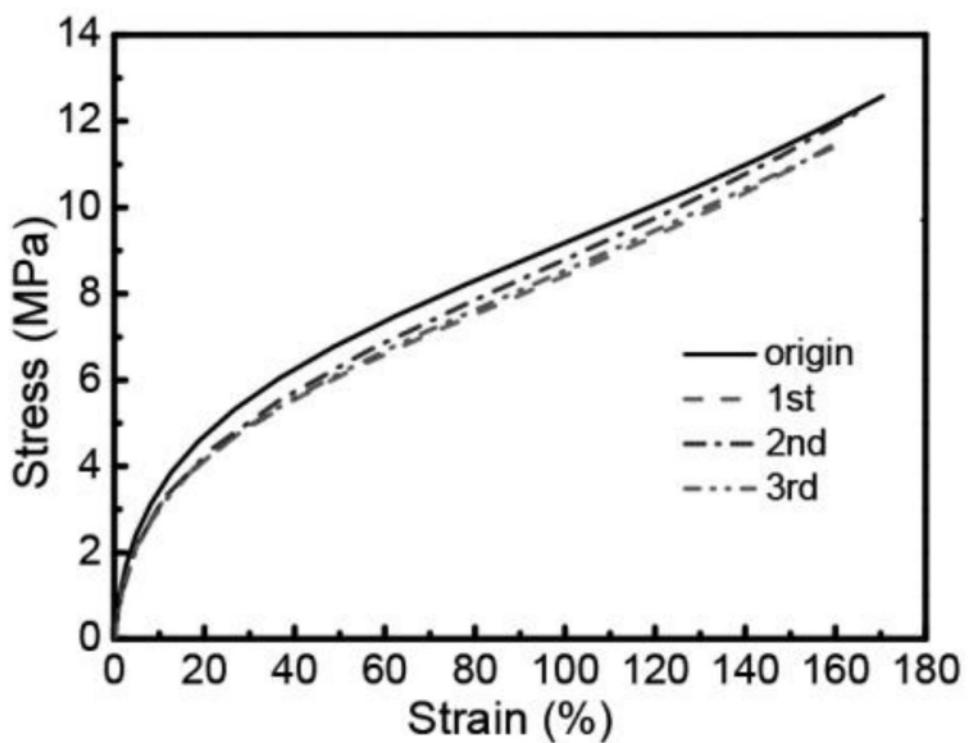


图2

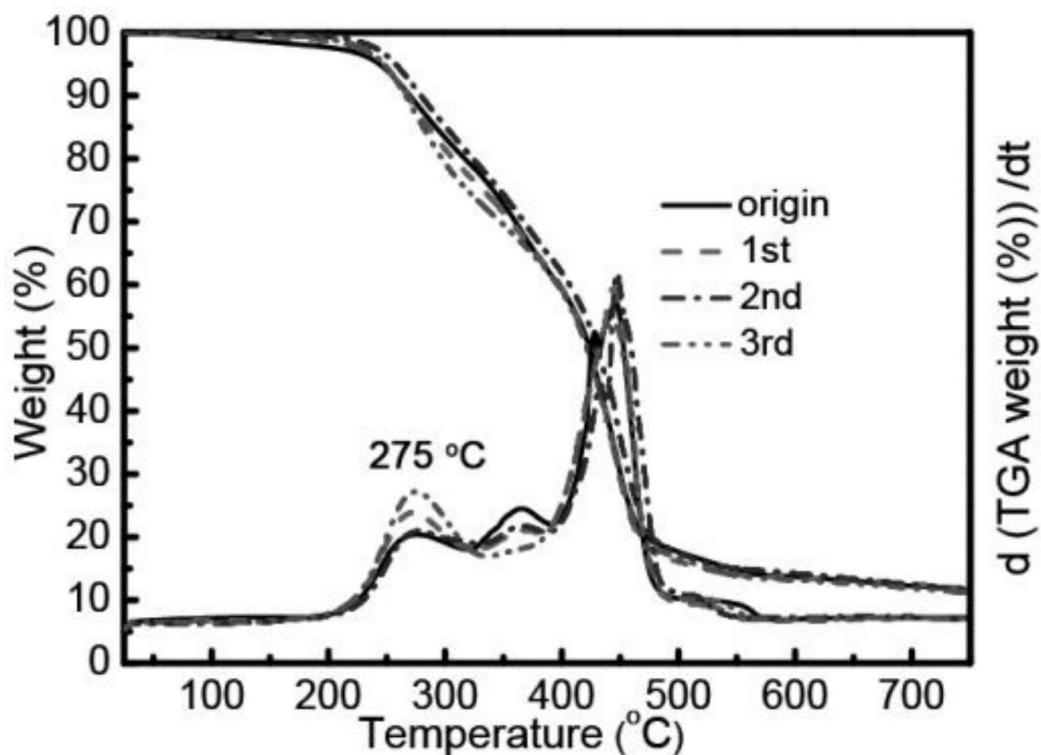


图3

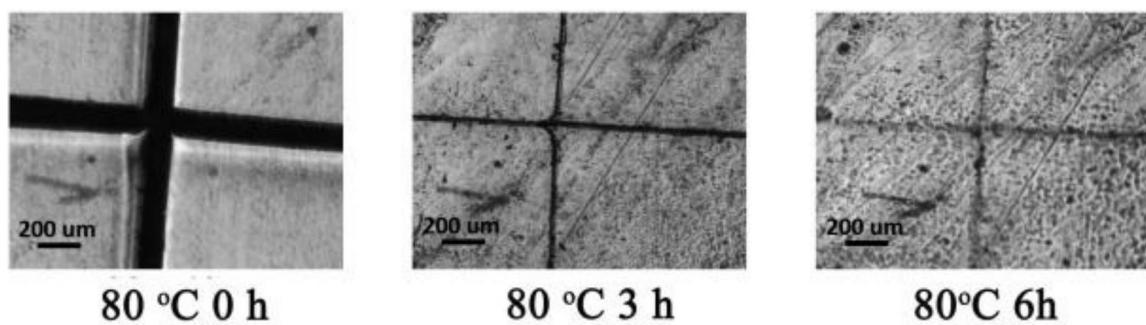


图4

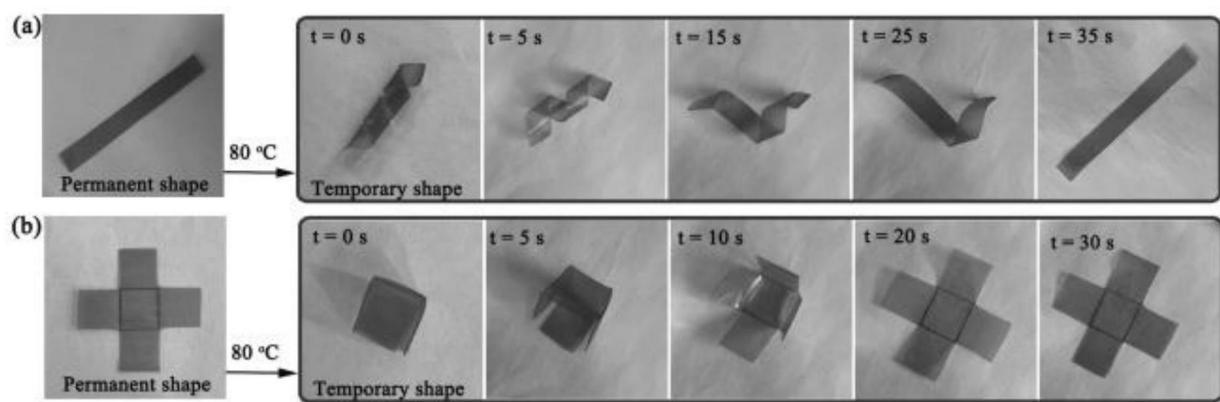


图5

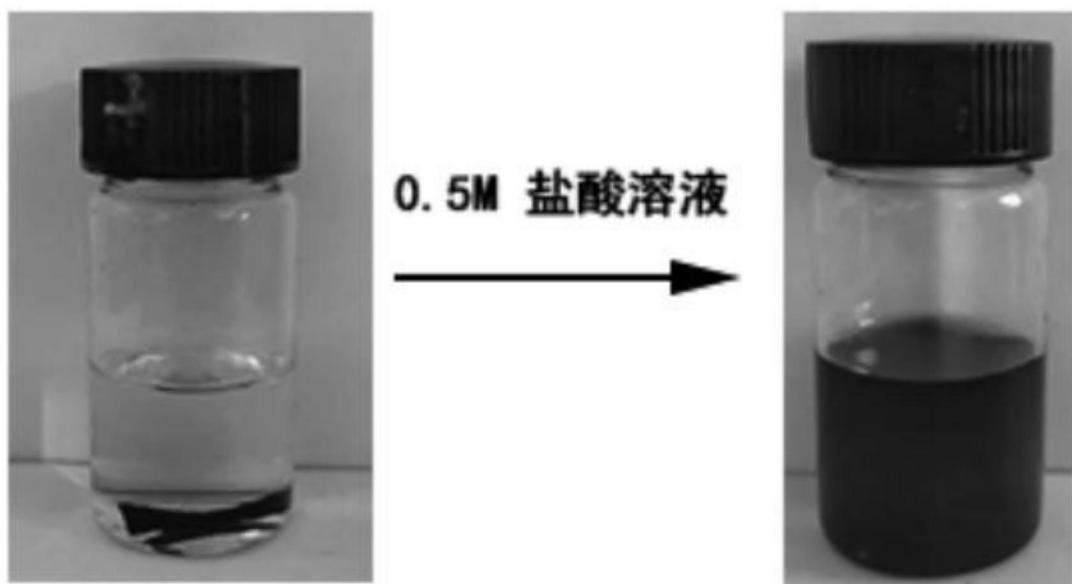


图6