



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106188499 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201610557528.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.07.14

C08G 59/17(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08G 59/02(2006.01)

申请公布号 CN 106188499 A

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/19(2006.01)

(43)申请公布日 2016.12.07

C08K 5/50(2006.01)

(73)专利权人 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

审查员 王欢

地址 210042 江苏省南京市玄武区锁金五村16号

(72)发明人 夏建陵 李守海 毛伟 黄坤
李梅 杨雪娟 宋健 许利娜
杨小华 张燕

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 唐循文

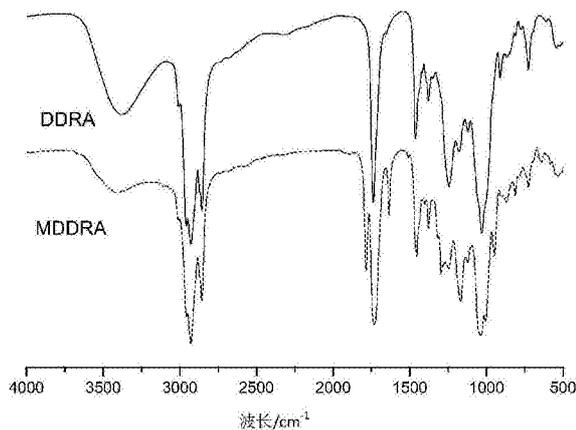
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法

(57)摘要

一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法,将蓖麻油酸与环氧氯丙烷反应制得蓖麻油基环氧树脂,然后将蓖麻油基环氧树脂和磷酸酯经环氧开环反应制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯,最后与不饱和酸酐反应制得阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。以蓖麻油为原料制备阻燃型生物基乙烯基酯树脂,其阻燃性可控、碘值高,而且制得的产品在阻燃性和耐候性方面有望改善传统的饱和树脂在这两方面的缺点,并同时提高了乙烯基树脂固化物的综合性能。制备工艺简单,条件比较缓和,采用低廉可再生的植物油脂为原料,制备高附加值的乙烯基酯树脂,同时扩展了其在高温地区的应用。



1. 一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法,其特征在于由以下步骤制得:将蓖麻油酸加入到反应容器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt.%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h;最后经抽滤,旋蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂;将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量的0.5~1.5%的催化剂A加入到反应器中,所述催化剂A为三苯基磷、N,N-二甲基苄胺或十六烷基三甲基溴化铵,升温至40~50℃,然后向其滴加磷酸酯,所述磷酸酯与蓖麻油基环氧树脂的摩尔比为1~1.2:1,滴加完毕后,70~80℃反应3~5h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯;然后将蓖麻油基磷酸酯和不饱和酸酐按照摩尔比1:2~2.1的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量0.5~1.5%的催化剂B和0.1~0.25%的阻聚剂,所述催化剂B为四乙基溴化铵、苄基三甲基氯化铵或四甲基溴化铵,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

2. 根据权利要求1所述的一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法,其特征在于所述磷酸酯为磷酸二丁酯或磷酸二乙酯。

3. 根据权利要求1所述的一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法,其特征在于所述不饱和酸酐为甲基丙烯酸酐、衣康酸酐或马来酸酐。

4. 根据权利要求1所述的一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法,其特征在于所述阻聚剂为对苯二酚或二叔丁基对苯二酚。

一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于不饱和树脂领域,特别涉及一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法。

背景技术

[0002] 由不饱和羧酸与环氧树脂反应得到的乙烯基酯树脂单体是热固性共聚物与不饱和聚酯的一种代表。乙烯基酯树脂的固化物具有良好的力学性能、较高的化学稳定性及耐热性等优点,已广泛用于石油化工、航天航空、电镀、建筑、食品、医药等领域。

[0003] 目前常用的乙烯基酯树脂单体的原料大多来自石油化工原料,因此合成的树脂单体中则含有许多刚性苯环结构,使得树脂单体在固化后脆性较大。故目前常采用柔性的生物基原料来制备乙烯基酯树脂单体来提高其韧性。同时阻燃性差却成为阻碍乙烯基酯树脂单体进一步发展的重要因素。目前,乙烯基酯树脂单体的阻燃方法主要有添加型和反应型阻燃两种方法。通常采用后一种阻燃方法,因为添加型阻燃方法会使得固化体系存在阻燃性能低、阻燃剂易析出等现象。鉴于人们对健康认识的不断提高,无卤阻燃剂尤其是磷系阻燃剂得到了快速发展。磷酸酯类因结构中含有-OH,可以与酸酐基、环氧基和羧基等发生反应形成一种高阻燃性、高稳定性的衍生物,因而备受关注。此外,含磷的乙烯基酯树脂单体是一种绿色环保型的树脂单体,在使用过程中不会对人的身体及环境造成危害。

[0004] 另外,伴随着经济的快速发展,以及人们对环境保护及健康意识的不断增强,同时化石原料类产品及中间品都具有强烈的刺激味,不适于人们长期接触,因此采用价廉无毒可再生的生物油酯来取代不可再生的石油原料是目前急需完成的任务。

[0005] 采用生物油酯来制备一种新型的阻燃型乙烯基酯树脂单体,不仅提高了环氧树脂材料的阻燃性能,也使得非食用性植物油脂在高值化产业开发利用上具有重要的研究意义。

[0006] 蓖麻油是我国最常见的一种油料作物,广泛分布在我国东北、华北等地,年产量位居世界第三,因其来源丰富,故在涂料、塑料、聚氨酯及橡胶等领域有着广泛应用。蓖麻油中含有大量羧基,酯基和双键,可以发生多种化学反应,如酯交换,脱水,热解、环氧化、酯化反应、加成反应等。因此利用含有羧基的蓖麻油酸通过环氧化反应引入新的活性基团并最终制得阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。开发环保、安全和节能的阻燃型生物基乙烯基酯树脂是未来发展的主要方向之一。

发明内容

[0007] 解决的技术问题:传统的乙烯基酯树脂存在阻燃性差、有毒成分含量高等缺点,为改善其缺点,本发明将阻燃剂引入到乙烯基酯树脂单体中,来增强乙烯基酯树脂的阻燃性,设计了一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法,含磷阻燃单体的制备,有望提高乙烯基酯树脂的阻燃性。本方法在合成过程中反应条件温和,且制得的产品稳定性好。

[0008] 技术方案:一种阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体的制备方法,由以下步骤制得:

将蓖麻油酸加入到反应容器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt.%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h;最后经抽滤,旋蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂;将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量的0.5~1.5%的催化剂A加入到反应器中,升温至40~50℃,然后向其滴加磷酸酯,所述磷酸酯与蓖麻油基环氧树脂的摩尔比为1~1.2:1,滴加完毕后,70~80℃反应3~5h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯;然后将蓖麻油基磷酸酯和不饱和酸酐按照摩尔比1:2~2.1的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量0.5~1.5%的催化剂B和0.1~0.25%的阻聚剂,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

[0009] 上述磷酸酯为磷酸二丁酯或磷酸二乙酯。

[0010] 上述不饱和酸酐为甲基丙烯酸酐、衣康酸酐或马来酸酐。

[0011] 上述催化剂A为三苯基膦、N,N二甲基苄胺或十六烷基三甲基溴化铵。

[0012] 上述催化剂B为四乙基溴化铵、苄基三甲基氯化铵或四甲基溴化铵。

[0013] 上述阻聚剂为对苯二酚或二叔丁基对苯二酚。

[0014] 有益效果:1)以蓖麻油为原料制备阻燃型生物基乙烯基酯树脂,其阻燃性可控、碘值高,而且制得的产品在阻燃性和耐候性方面上有望改善传统的不饱和树脂在这两方面的缺点,并同时提高了乙烯基树脂固化物的综合性能。2)将含磷阻燃中间体引入到乙烯基酯树脂中,解决了乙烯基酯树脂在使用过程中阻燃性差的问题,这有利于扩展乙烯基酯树脂在高温易燃环境中的应用,同时磷系阻燃乙烯基酯树脂材料在使用过程中不会对人们的身体及环境造成伤害。3)采用天然植物油蓖麻油为原料,通过简单的水解、酯化、环氧开环等反应得到阻燃型乙烯基酯树脂,原料来源丰富,制备工艺简单,不仅节省了能源的消耗,而且在合成过程中环保,并减缓了石油化工资源的过度消耗。

附图说明

[0015] 图1为阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体(MDDRA)及中间体(DDRA)的的红外光谱图;DDRA中 3379.2cm^{-1} 附近的吸收峰是羟基的特征吸收峰, 1738.9cm^{-1} 是酯基的特征峰, 1120 和 910cm^{-1} 是P-O-C的特征峰, 1030cm^{-1} 左右是P-O的特征峰, 1245cm^{-1} 处是P=O的特征吸收峰,而 856cm^{-1} 处环氧基的特征吸收峰消失,说明环氧基与磷酸酯的羟基发生反应;MDDRA的红外谱图上在 1785 和 1636cm^{-1} 处出现了新的C=O和C=C,说明甲基丙烯酸酐与DDRA发生了反应。

具体实施方式

[0016] 下面给出部分实例以对本发明做进一步说明,但以下实施例并非是对本发明保护范围的限制说明,该领域技术人员根据本发明内容作出一些非本质的改进和调整仍属本发明保护内容。

[0017] 实施例1

[0018] 将蓖麻油酸加入到反应容器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h。最后经抽滤,旋

蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂。将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量0.5wt%的三苯基膦加入到反应容器中,升温至40℃,然后向其滴加磷酸二丁酯,磷酸二丁酯与蓖麻油基环氧树脂的摩尔比为1:1,滴加完毕后,70℃反应3h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯。然后将蓖麻油基磷酸酯和甲基丙烯酸酐按照摩尔比1:2的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量0.5wt.%的四乙基溴化铵和0.1wt.%的对苯二酚,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

[0019] 实施例2

[0020] 将蓖麻油酸加入到反应容器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt.%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h。最后经抽滤,旋蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂。将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量0.8%的N,N二甲基苄胺加入到反应容器中,升温至50℃,然后向其滴加磷酸二乙酯,蓖麻油基环氧树脂与磷酸二乙酯的摩尔比为1.2:1,滴加完毕后,80℃反应5h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯。然后将蓖麻油基磷酸酯和衣康酸酐按照摩尔比1:2.1的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量1.5wt.%的苄基三甲基氯化铵和0.25wt.%的对苯二酚,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

[0021] 实施例3

[0022] 将蓖麻油酸加入到反应容器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt.%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h。最后经抽滤,旋蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂。将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量的1.0wt.%的十六烷基三甲基溴化铵加入到反应容器中,升温至45℃,然后向其滴加磷酸二丁酯,蓖麻油基环氧树脂与磷酸二丁酯的摩尔比为1.1:1,滴加完毕后,75℃反应4h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯。然后将蓖麻油基磷酸酯和马来酸酐按照摩尔比1:2.05的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量1.0wt.%的四甲基溴化铵和0.2wt.%的二叔丁基对苯二酚,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

[0023] 实施例4

[0024] 将蓖麻油酸加入到反应器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt.%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h。最后经抽滤,旋蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂。将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量的1.2wt.%的三苯基膦加入到反应容器中,升温至48℃,然后向其滴加磷酸二乙酯,蓖麻油基环氧树脂与磷酸二乙酯的摩尔比为1.1:1,滴加完毕后,78℃反应5h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯。然后将蓖麻油基磷酸酯和甲基丙烯酸酐按照摩尔比1:2.1的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量1.2wt.%的苄基三甲基氯化铵和0.2wt.%的二叔丁基对苯二酚,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

[0025] 实施例5

[0026] 将蓖麻油酸加入到反应容器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt.%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应

2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h。最后经抽滤,旋蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂。将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量的0.8wt.%的N,N二甲基苄胺加入到反应容器中,升温至45℃,然后向其滴加磷酸二丁酯,蓖麻油基环氧树脂与磷酸二丁酯的摩尔比为1:1,滴加完毕后,75℃反应4.5h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯。然后将蓖麻油基磷酸酯和马来酸酐按照摩尔比1:2的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量0.8wt.%的四甲基溴化铵和0.15wt.%的对苯二酚,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

[0027] 实施例6

[0028] 将蓖麻油酸加入到反应器中,然后按照蓖麻油酸与环氧氯丙烷摩尔比1:8的比例加入环氧氯丙烷,再加入上述反应原料总质量1.0wt.%的苄基三乙基氯化铵,115℃反应2h;降温至60℃,加入与羧基等摩尔数的氧化钙和氢氧化钠,60℃下搅拌3h。最后经抽滤,旋蒸除去多余的环氧氯丙烷即制得蓖麻油基环氧树脂。将蓖麻油基环氧树脂和占反应物总质量的0.6wt.%的十六烷基三甲基溴化铵加入到反应容器中,升温至46℃,然后向其滴加磷酸二乙酯,蓖麻油基环氧树脂与磷酸二乙酯的摩尔比为1.2:1,滴加完毕后,78℃反应4.5h,制得阻燃型蓖麻油基磷酸酯。然后将蓖麻油基磷酸酯和衣康酸酐按照摩尔比1:2.1的比例加入到反应容器中,加入占反应物总质量1.2wt.%的四乙基溴化铵和0.18wt.%的二叔丁基对苯二酚,经弱碱洗及旋蒸得到阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体。

[0029] 比较例:

[0030] 实验组1:将实施例1制备的阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体准确称取20g,然后加入聚乙二醇二甲基丙烯酸酯10g,再加入1.5%引发剂过氧化苯甲酰和0.5%环烷酸钴,混合均匀后置于特殊需要的模具中,在120℃下加热预固化3h,而后再升高至160℃后再固化4h,而后缓慢降温至常温即制得固化后的共聚材料。

[0031] 实验组2:将实施例2制备的阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体准确称取20g,然后加入聚乙二醇二甲基丙烯酸酯10g,再加入1.5%引发剂过氧化苯甲酰和0.5%环烷酸钴,混合均匀后置于特殊需要的模具中,在120℃下加热预固化3h,而后再升高至160℃后再固化4h,而后缓慢降温至常温即制得固化后的共聚材料。

[0032] 实验组3:将实施例3制备的阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体准确称取20g,然后加入聚乙二醇二甲基丙烯酸酯10g,再加入1.5%引发剂过氧化苯甲酰和0.5%环烷酸钴,混合均匀后置于特殊需要的模具中,在120℃下加热预固化3h,而后再升高至160℃后再固化4h,而后缓慢降温至常温即制得固化后的共聚材料。

[0033] 实验组4:将实施例4制备的阻燃型蓖麻油基乙烯基酯树脂单体准确称取20g,然后加入聚乙二醇二甲基丙烯酸酯10g,再加入1.5%引发剂过氧化苯甲酰和0.5%环烷酸钴,混合均匀后置于特殊需要的模具中,在120℃下加热预固化3h,而后再升高至160℃后再固化4h,而后缓慢降温至常温即制得固化后的共聚材料。

[0034] 对上述两种热固化材料进行综合力学性能及阻燃性能分析,测定结果如表1中所述。

[0035] 表1随机取各实验组的热固化性能对比

[0036]

项目	硬度	LOI/%	拉伸强度/MPa
----	----	-------	----------

实验组1	2H	28.6	15.6
实验组2	H	27.2	14.3
实验组3	H	26.8	14.0
实验组4	2H	26.6	14.2

[0037] 注：固化样条硬度参照GB6739-1996测试，LOI参照国标GB/T 2406-2009，拉伸性能参照GB/T 1040.3-2006塑料拉伸试验方法，采用CMT4000型微机控制电子万能试验机（深圳新三思），测定材料的拉伸性能拉伸测试速度为10mm/min，测试温度均为25℃。

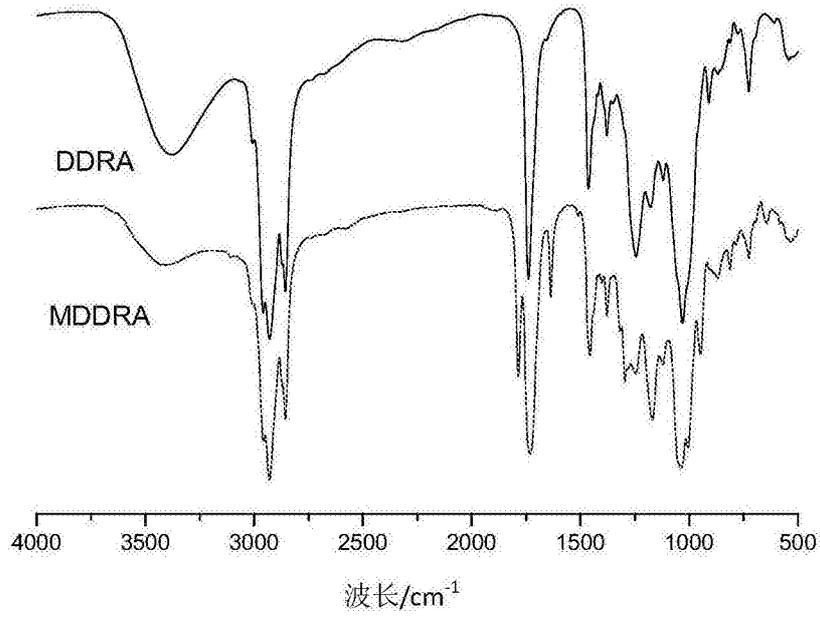


图1