



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103694192 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201310729368.7

(22) 申请日 2013.12.26

(73) 专利权人 上海交通大学
地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 白静 史子兴 印杰

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 张泽纯

(51) Int. Cl.

C07D 265/16(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C08J 3/28(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

C08L 79/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102134254 A, 2011.07.27, 权利要求 2.

CN 102649838 A, 2012.08.29, 图 13、说明书第 6-7 页的实施例七.

US 6620905 B1, 2003.09.16, 第 3-4 栏.
CN 102675489 A, 2012.09.19, 说明书第 2-3 段.
CN 1923874 A, 2007.03.07, 权利要求 1、6.
CN 1923874 A, 2007.03.07, 权利要求 1、6.
Wonchalerm Rungswang et al..Directing Thermoplastic Elastomer Microdomain Parallel to Fiber Axis:A Model Case of SEBS with Benzoxazine through $\pi-\pi$ Stacking.《Macromolecules》.2011, 第 44 卷第 9276-9285 页.

审查员 李磊

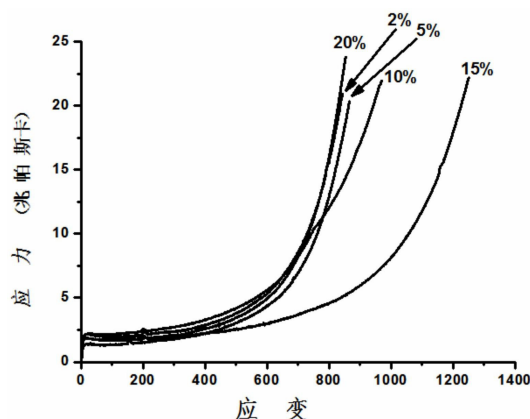
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物、制备方法及其应用

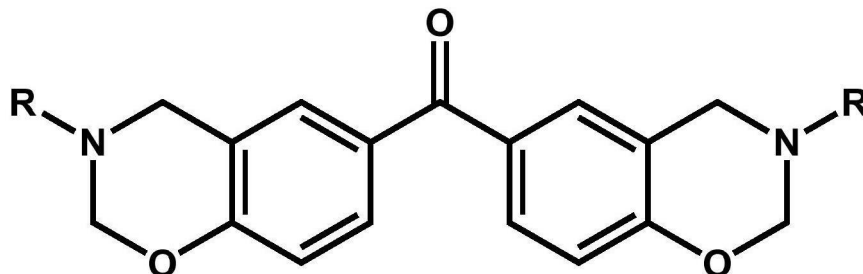
(57) 摘要

本发明属于化学材料制备技术领域,具体为一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物、制备方法及其应用。本发明中合成含二苯甲酮结构的小分子苯并噁嗪,利用其光引发性能,诱导聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯中丁二烯部分的孤立双键聚合,在双键聚合的同时,将苯并噁嗪分子接枝到聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯分子链上,再利用苯并噁嗪加热开环聚合的特点,形成线性聚合物,达到改性聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的目的。具光引发性能的苯并噁嗪化合物的制备方法简单,原料易得,成本较低。将其应用于制备聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪复合材料,得到的复合材料具有优良力学性能。



1. 一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物于制备聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪复合材料方面的应用,其特征在於,应用方法如下:将具光引发性能的苯并噁嗪化合物和聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯溶解在溶剂中,在紫外光照条件下成膜,再将膜置于 100-200℃ 温度下进行热处理;得到聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪复合材料,其中苯并噁嗪的质量分数为 2-20%;其中:

所述的具光引发性能的苯并噁嗪化合物具有以下结构通式:



其中:R 为任意的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的具光引发性能的苯并噁嗪化合物于制备聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪复合材料方面的应用,其特征在於:所述溶剂为醇类、四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、甲苯或二甲苯中的任一种。

一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于化学材料制备技术领域,具体涉及一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物、制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 聚苯并噁嗪树脂作为一种新型酚醛树脂,固化完全后,玻璃化转变温度(T_g)在 150°C 以上;其不仅具有优异的耐热性和阻燃性,而且克服了传统酚醛树脂在成形固化过程中释放小分子的缺点,在制备高性能材料方面已引起研究者的广泛关注。在对这类新型热固性树脂的研究中发现,单官能度的苯并噁嗪在开环聚合时存在链转移反应,所得聚合物的分子量低,限制了其应用范围;而双官能度(如双酚A型)的苯并噁嗪尽管可用作高性能材料,但由于分子结构自身的特点,致使苯并噁嗪聚合物有交联密度低、性脆和韧性较差等缺点。

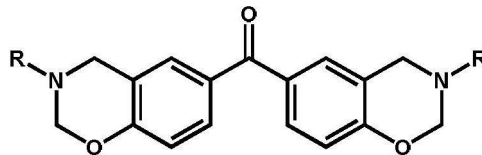
[0003] 聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体是SBCs中产量最大(占70%以上)、成本最低、应用较广的一个品种,是以苯乙烯、丁二烯为单体的三嵌段共聚物,兼有塑料和橡胶的特性,被称为“第三代合成橡胶”。与丁苯橡胶相似,SBS可以和水、弱酸、碱等接触,具有优良的拉伸强度,表面摩擦系数大,低温性能好,电性能优良,加工性能好等特性,成为目前消费量最大的热塑性弹性体。但是由于分子中孤立双键的存在,会存在老化等缺点。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物、制备方法及其应用,其通过简单方法得到具有光引发性能的苯并噁嗪化合物,并将其应用于制备聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪复合材料,得到的复合材料,具有优良力学性能,且回弹性较好。

[0005] 本发明提供一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物,具有以下通式,

[0006]



[0007] 其中R为任意的烷基、环烷基、芳香基、硅烷基或者烷氧基;或者为含以上基团的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基或卤素(F、Cl、Br、I)取代物的组合;优选R为任意的烷基或环烷基。

[0008] 本发明还提供一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物的制备方法,具体步骤如下:

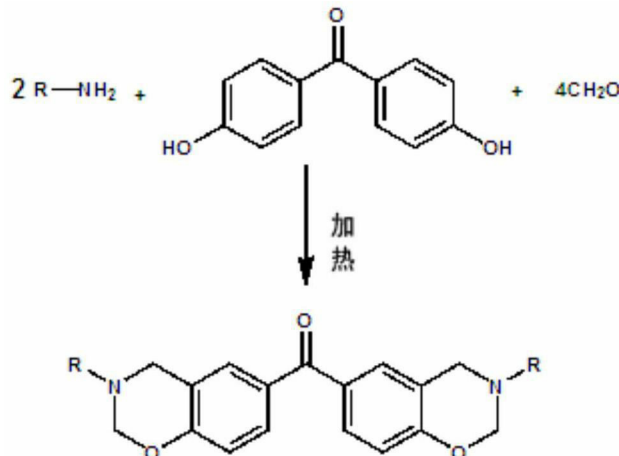
[0009] 将4,4'-二羟基二苯甲酮、氨基化合物和甲醛溶解在有机溶剂中,在惰性气体保护下 $60\text{-}180^{\circ}\text{C}$ 反应 $5\text{-}40\text{h}$,反应产物去除有机溶剂后,碱洗水洗,得到具有光引发性能的含有二苯甲酮结构的苯并噁嗪化合物,其中4,4'-二羟基二苯甲酮、氨基化合物和甲醛的摩尔比为 $1:(1.9\text{-}2.1):(3.95\text{-}4.05)$ 。

[0010] 上述氨基化合物的分子式用 RNH_2 表示, 其中 R 为任意的烷基、环烷基、芳香基、硅烷基或者烷氧基; 或者为含以上基团的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、羟基或卤素 (F、Cl、Br、I) 取代物的组合。

[0011] 上述有机溶剂为醇类、氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二甲基亚砷、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-吡咯烷酮、甲苯或二甲苯中的任一种。

[0012] 本发明制备具光引发性能的苯并噁嗪化合物的反应方程式如下所示:

[0013]



[0014] 本发明所得的苯并噁嗪化合物分子上同时含有光引发结构和共引发叔胺结构, 有利于两者之间的能量转移, 提高了光引发效率, 同时长链烷氧基的引入与许多溶剂和单体都有很好的相容性, 而且迁移率低, 毒性小, 环境兼容性好。

[0015] 由于苯并噁嗪化合物不仅与聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯相容性较好; 同时其可以热开环聚合, 并且由于二苯甲酮结构存在, 其可以在紫外光的条件下, 引发双键聚合。因此本发明还提供一种具光引发性能的苯并噁嗪化合物于制备聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪复合材料方面的应用。应用方法具体如下: 将聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪溶解在溶剂中, 搅拌均匀后在紫外光下成膜, 之后再将该膜置于 $100\text{-}200^\circ\text{C}$ 温度下, 进行热处理, 使苯并噁嗪进行开环聚合, 形成第二层网络; 得到聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯并噁嗪复合材料, 复合材料中苯并噁嗪的质量分数为 2-20%。

[0016] 上述应用方法中, 所使用的溶剂为醇类、四氢呋喃、氯仿、1,4-二氧六环、二甲基亚砷、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺或 N-甲基-吡咯烷酮中任一种。

[0017] 上述制备过程利用苯并噁嗪分子上的二苯甲酮结构引发聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯中的丁二烯部分中的孤立双键聚合的同时, 将苯并噁嗪小分子接枝到聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯分子链上, 之后再进行高温处理, 利用苯并噁嗪加热开环聚合的特点, 形成线性聚合物, 在复合材料体系中形成双网络结构。

[0018] 本发明的有益效果在于: 具有光引发性能的苯并噁嗪化合物的制备方法简单, 原料易得、成本较低。进一步将其应用于制备得到的复合材料, 具有良好的力学性能。

附图说明

[0019] 图 1 是实施例 1 苯并噁嗪的核磁氢谱。

[0020] 图 2 是实施例 1 苯并噁嗪的红外光谱。

[0021] 图 3 是实施例 3 的各种比例材料的应力 - 应变曲线图。

具体实施方式

[0022] 以下结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步描述。以下实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

[0023] 实施例 1

[0024] 2.142g(0.01mol) 4,4-二羟基二苯甲酮、3.707g(0.02mol) 十二胺和 1.2g(含有 0.04mol 醛基) 多聚甲醛以 1,4-二氧六环为溶剂,在氮气保护下回流 5h。反应结束后,产物旋蒸除去溶剂,碱洗水洗,得到目标产物。

[0025] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : δ =4.9-4.0(8H, $-\text{CH}_2$ of 苯环), 4.8-5.0(4H, $\text{N-CH}_2\text{-O}$), 3.9-4.1(4H, $\text{N-CH}_2\text{-ph}$), 0.9-1.1 (6H, $-\text{CH}_3$), 3.2-3.7 (22H, $-\text{CH}_2$) 6.5-8(苯环)。

[0026] FT-IR(KBr) :1367(C-O-C 噁嗪环), 1593(C=O), 1249(噁嗪环)。

[0027] 实施例 2

[0028] 将实施例 1 所得产物与 SBS 溶解在四氢呋喃中,搅拌均匀后,在光照条件下流延成膜。成膜之后,高温(100-200 $^{\circ}\text{C}$)处理,得到复合材料。图 3 是实施例 2 的各种比例(苯并噁嗪质量分数为 2%,5%,10%,15%,20%)的材料的应力 - 应变曲线图。

[0029] 表 1 为各种比例材料拉伸测试中的断裂伸长率和断裂强度。

[0030] 表 1

[0031]

所加苯并噁嗪含量(%)	2%	5%	10%	15%	20%
断裂强度	20.91	20.34	21.52	21.73	23.80
断裂伸长率	843.58	866.32	969.74	1250.49	853.77

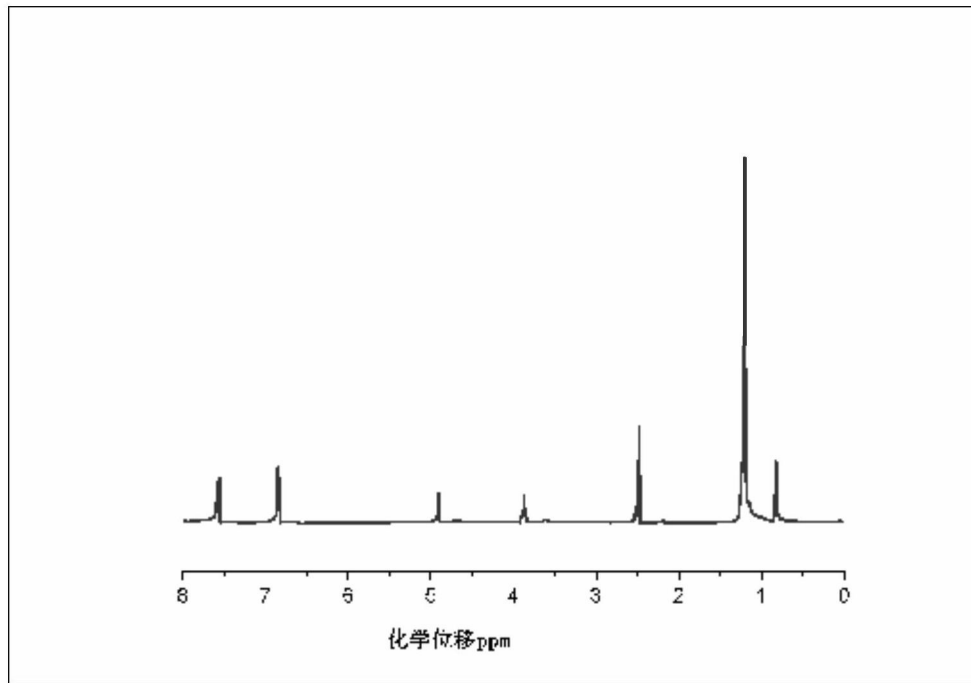


图 1

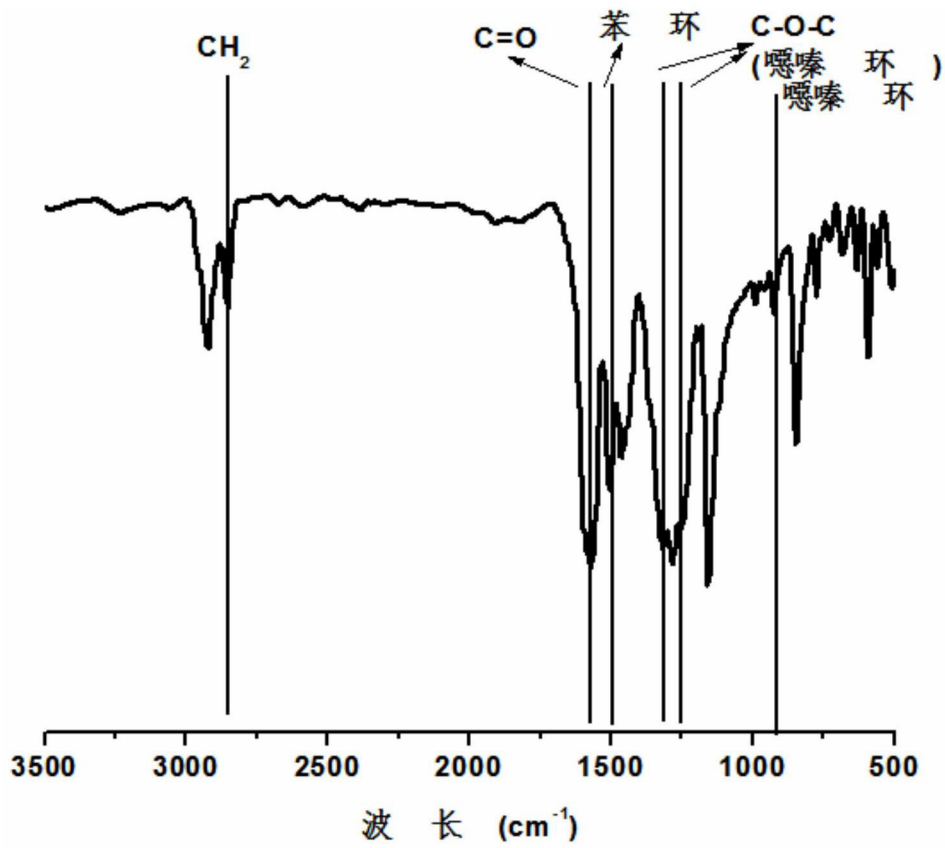


图 2

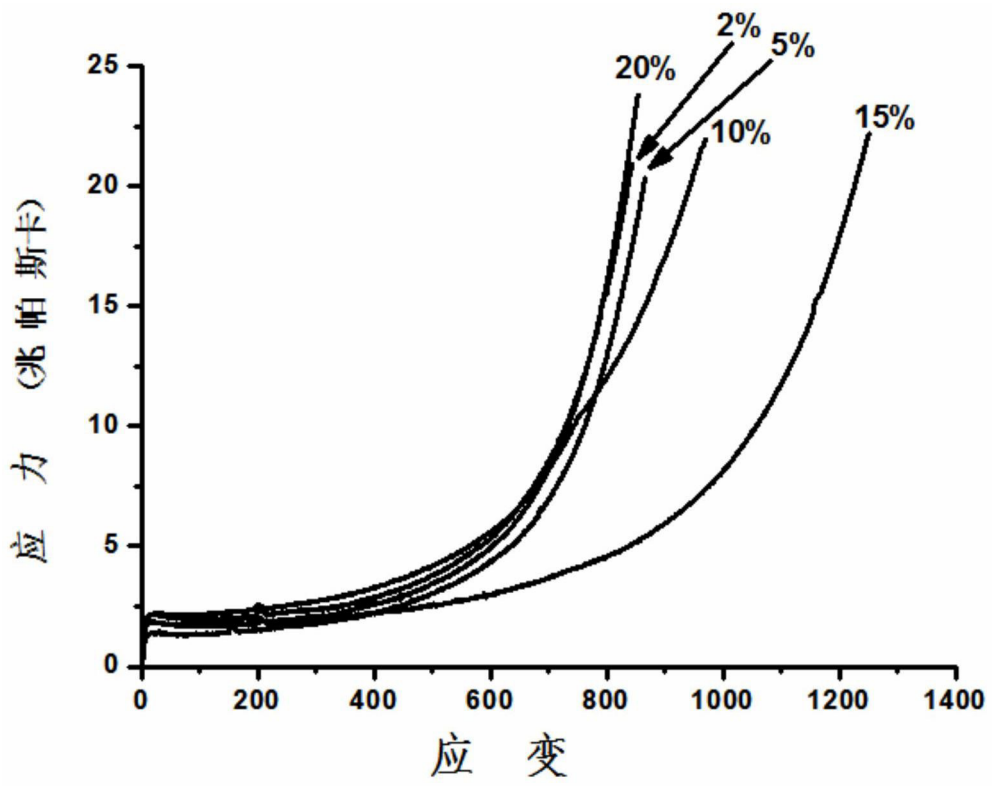


图 3