



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115141334 A

(43) 申请公布日 2022.10.04

(21) 申请号 202210745166.0

(22) 申请日 2022.06.29

(71) 申请人 中北大学

地址 030051 山西省太原市尖草坪区学院路3号

(72) 发明人 王智 姜瑾 王梦瑶 赵文丽
王美晨 李水泉

(74) 专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通合伙) 14100
专利代理师 杨文艳

(51) Int.Cl.
C08G 14/09 (2006.01)

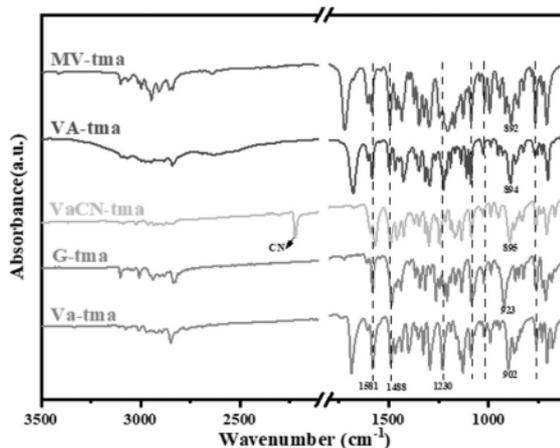
权利要求书2页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

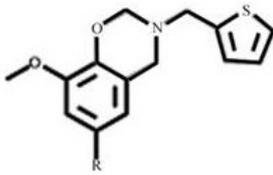
含硫生物基苯并噁嗪树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及树脂合成领域,具体涉及几种含硫的生物基苯并噁嗪树脂及其制备方法。包括以下步骤:将2-噻吩甲胺作为胺源,生物基的愈创木酚、香草醛、氰基改性香草醛、香草酸、香草酸甲酯作为酚源,与多聚甲醛进行缩合反应,合成几种含硫生物基苯并噁嗪单体,热固化得到几种含硫的生物基聚苯并噁嗪。此方法制备的新型苯并噁嗪树脂不仅原料易得、环境友好;而且所获得的新型苯并噁嗪树脂含有供电子体的S原子,碳化后所制备的碳材料可应用于超级电容器领域。



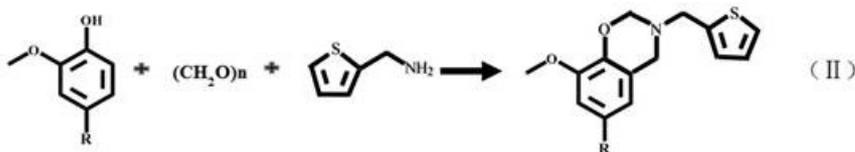
1. 含硫生物基苯并噁嗪树脂, 其特征在于, 其结构式为:



式中, -R为-H, -CHO, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, -COOH或 $-\text{COOCH}_3$ 。

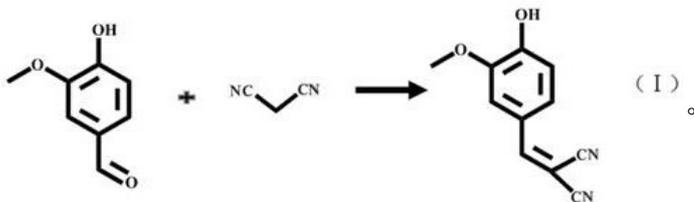
2. 根据权利要求1所述含硫生物基苯并噁嗪树脂的制备方法, 其特征在于, 将2-噻吩甲胺作为胺源, 生物基的愈创木酚、香草醛、氰基改性香草醛、香草酸或香草酸甲酯分别作为酚源, 与多聚甲醛进行缩合反应, 合成含硫生物基苯并噁嗪树脂;

具体步骤为将生物基的愈创木酚、香草醛、氰基改性香草醛、香草酸或香草酸甲酯与2-噻吩甲胺和多聚甲醛在有机溶剂中, 在一定温度下反应数小时, 旋蒸除溶剂, 碱洗、水洗、真空干燥得到含硫生物基苯并噁嗪树脂; 反应方程式如(II)所示:



式中, -R为-H, -CHO, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, -COOH或 $-\text{COOCH}_3$ 。

3. 根据权利要求2所述含硫生物基苯并噁嗪树脂的制备方法, 其特征在于, 所述氰基改性香草醛的制备方法为: 在氮气气氛的保护下在圆底烧瓶中加入香草醛、丙二腈和无水乙醇, 在一定温度下搅拌数小时, 旋蒸除溶剂, 真空干燥, 即为氰基改性香草醛, 反应方程式如(I)式所示:



4. 根据权利要求3所述含硫生物基苯并噁嗪树脂的制备方法, 其特征在于, 氰基改性香草醛的制备方法中, 香草醛、丙二腈的反应摩尔比为1:1; 所述的乙醇的量为每0.1 mol的香草醛加入50 ml乙醇; 反应温度为70~90℃; 反应时间为6~10 h, 干燥方式为60~80℃干燥6~10 h。

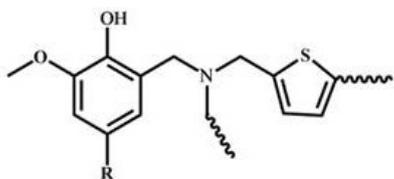
5. 根据权利要求2所述含硫生物基苯并噁嗪树脂的制备方法, 其特征在于, 生物基的愈创木酚、香草醛、氰基改性香草醛、香草酸、香草酸甲酯与2-噻吩甲胺和多聚甲醛的摩尔比为1:1:2, 所述的有机溶剂的量为每0.1 mol的多聚甲醛加入10 ml有机溶剂, 所述的有机溶剂为二氧六环、甲苯、氯仿和乙酸乙酯中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述含硫生物基苯并噁嗪树脂的制备方法, 其特征在于, 愈创木酚作为酚源反应温度为70~90℃, 香草醛作为酚源反应温度为75~90℃, 氰基改性香草醛作为酚源反应温度为80~90℃, 香草酸作为酚源反应温度为80~100℃, 香草酸甲酯作为酚源反应温度为75~95℃, 不同酚源的反应时间均为5~10 h。

7. 根据权利要求2所述含硫生物基苯并噁嗪树脂的制备方法, 其特征在于, 干燥方式为

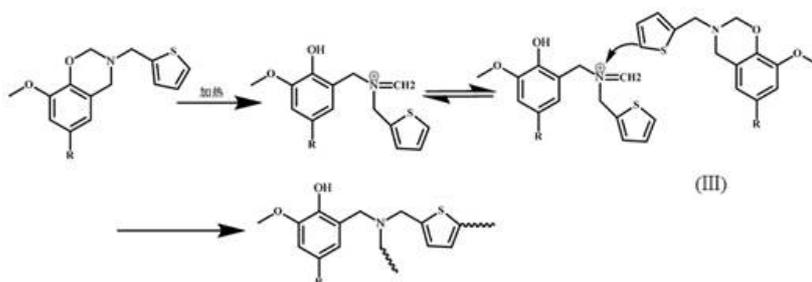
70~90 °C干燥10~18 h。

8. 含硫生物基聚苯并噁嗪,其特征在於,其结构式为:



式中, -R为-H, -CHO, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, -COOH或 $-\text{COOCH}_3$ 。

9. 根据权利要求8所述含硫生物基聚苯并噁嗪的制备方法,其特征在於,将含硫生物基苯并噁嗪树脂在有机溶剂中溶解,将溶液先在60°C的真空干燥箱中除去溶剂,再放置于鼓风干燥箱中,进行梯度固化,冷却后即得聚苯并噁嗪;反应方程式如(III)式所示:



式中, -R为-H, -CHO, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, -COOH或 $-\text{COOCH}_3$ 。

10. 根据权利要求9所述含硫生物基聚苯并噁嗪的制备方法,其特征在於,梯度固化方式为:120°C/1~2 h,140°C/1~2 h,160°C/1~2 h,180°C/1~2 h,200°C/1~2 h。

含硫生物基苯并噁嗪树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂合成领域,具体涉及含硫生物基苯并噁嗪树脂及其制备方法。

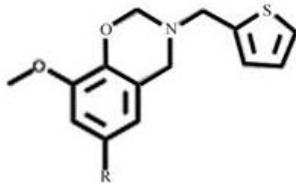
背景技术

[0002] 苯并噁嗪树脂是近年发展起来且具有很多独特性能的热固性树脂,具有灵活的分子设计性,其聚合物的力学性能、耐热、阻燃性能优异。这些独特的优势使其有望取代传统的酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂等。运用其灵活的分子可设计性,在分子结构中引入一些杂原子,可以赋予苯并噁嗪一些独特的性能,以满足不同应用领域的要求。向苯并噁嗪中引入除噁嗪环以外的杂原子,有望提高其碳材料的电化学性能。

发明内容

[0003] 本发明克服现有技术的不足,提供一种含硫生物基苯并噁嗪树脂及其制备方法。从分子设计的角度引入除噁嗪环以外具有供电子的杂原子(N、O、S),使其具有更加优异的性能。

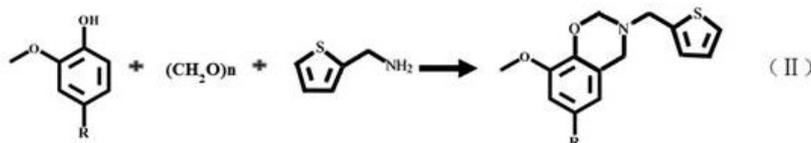
[0004] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案为:含硫生物基苯并噁嗪树脂,其结构式为:



式中,-R为-H, -CHO, -CH=C(CN)₂, -COOH或-COOCH₃。

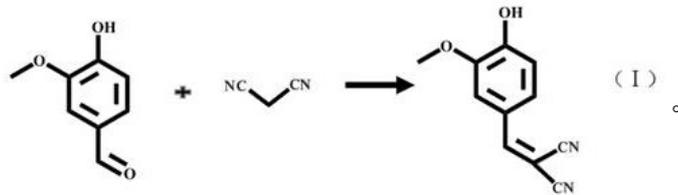
[0005] 上述含硫生物基苯并噁嗪树脂的制备方法为,将2-噻吩甲胺作为胺源,生物基的愈创木酚、香草醛、氰基改性香草醛、香草酸或香草酸甲酯分别作为酚源,与多聚甲醛进行缩合反应,合成含硫生物基苯并噁嗪树脂;

具体步骤为将生物基的愈创木酚、香草醛、氰基改性香草醛、香草酸或香草酸甲酯与2-噻吩甲胺和多聚甲醛在有机溶剂中,在一定温度下反应数小时,旋蒸除溶剂,碱洗、水洗、真空干燥得到含硫生物基苯并噁嗪树脂;反应方程式如(II)所示:



式中,-R为-H, -CHO, -CH=C(CN)₂, -COOH或-COOCH₃。

[0006] 进一步的,所述氰基改性香草醛的制备方法为:在氮气气氛的保护下在圆底烧瓶中加入香草醛、丙二腈和无水乙醇,在一定温度下搅拌数小时,旋蒸除溶剂,真空干燥,即为氰基改性香草醛,反应方程式如(I)式所示:



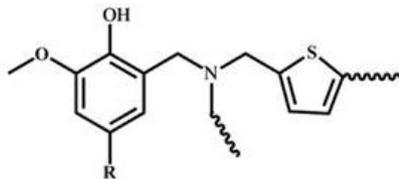
[0007] 进一步的,氰基改性香草醛的制备方法中,香草醛、丙二腈的反应摩尔比为1:1;所述的乙醇的量为每0.1 mol的香草醛加入50 ml乙醇;反应温度为70~90℃;反应时间为6~10 h,干燥方式为60~80℃干燥6~10 h。

[0008] 进一步的,生物基的愈创木酚、香草醛、氰基改性香草醛、香草酸、香草酸甲酯与2-噻吩甲胺和多聚甲醛的摩尔比为1:1:2,所述的有机溶剂的量为每0.1 mol的多聚甲醛加入10 ml有机溶剂,优选的有机溶剂为二氧六环、甲苯、氯仿和乙酸乙酯中的一种或几种。

[0009] 进一步的,愈创木酚作为酚源反应温度为70~90℃,香草醛作为酚源反应温度为75~90℃,氰基改性香草醛作为酚源反应温度为80~90℃,香草酸作为酚源反应温度为80~100℃,香草酸甲酯作为酚源反应温度为75~95℃,不同酚源的反应时间均为5~10 h。

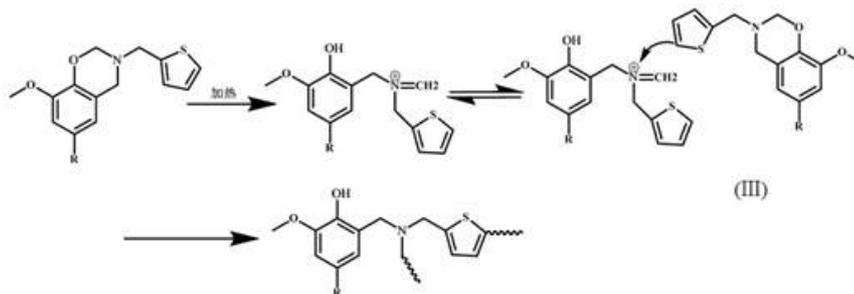
[0010] 进一步的,干燥方式为70~90℃干燥10~18 h。

[0011] 含硫生物基聚苯并噁嗪,其结构式为:



式中,-R为-H, -CHO, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, -COOH或 $-\text{COOCH}_3$ 。

[0012] 上述含硫生物基聚苯并噁嗪的制备方法为将含硫生物基苯并噁嗪树脂在有机溶剂中溶解,将溶液先在60℃的真空干燥箱中除去溶剂,再放置于鼓风干燥箱中,进行梯度固化,冷却后即得聚苯并噁嗪;反应方程式如(III)式所示:



式中,-R为-H, -CHO, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, -COOH或 $-\text{COOCH}_3$ 。

[0013] 进一步的,梯度固化方式为:120℃/1~2 h,140℃/1~2 h,160℃/1~2 h,180℃/1~2 h,200℃/1~2 h。

[0014] 与现有技术相比本发明具有以下有益效果:

本发明制备的树脂,从分子设计的角度引入除噁嗪环以外具有供电子的杂原子(N、O、S),杂原子(N、O、S)是良好的电子供体,苯并噁嗪中的N、O、S杂原子可以顺利地引入其残碳之中,杂原子的出现可以有效提高苯并噁嗪基碳材料的导电性和同电解液的浸润性,从而提高其电化学性能。

[0015] 本发明树脂的原料易得、步骤简单、环境友好、溶剂可以多种选择、优化了制备工

艺、易于实现工业化生产。本发明新型苯并噁嗪树脂含有供电子体的S原子,碳化后所制备的碳材料可应用于超级电容器领域。

附图说明

- [0016] 图1为本发明的愈创木酚噁嗪胺型苯并噁嗪树脂的核磁氢谱图。
[0017] 图2为本发明的香草醛噁嗪胺型苯并噁嗪树脂的核磁氢谱图。
[0018] 图3为本发明的氰基改性香草醛噁嗪胺型苯并噁嗪树脂的核磁氢谱图。
[0019] 图4为本发明的香草酸噁嗪胺型苯并噁嗪树脂的核磁氢谱图。
[0020] 图5为本发明的香草酸甲酯噁嗪胺型苯并噁嗪树脂的核磁氢谱图。
[0021] 图6为本发明的几种含硫生物基苯并噁嗪树脂的红外光谱图。
[0022] 图7为本发明的几种含硫生物基苯并噁嗪树脂的DSC曲线图。

具体实施方式

[0023] 以下结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0024] 实施例1:

愈创木酚噁嗪胺型苯并噁嗪的制备:在氮气气氛的保护下,将愈创木酚与2-噁嗪胺与多聚甲醛按照摩尔比为1:1:2进行投料,在有机溶剂中,有机溶剂为甲苯,85℃反应6 h,旋蒸除溶剂,碱洗、水洗,60℃真空干燥得到目标产物。如图1中,在4.94 ppm为O-CH₂-N中的H原子,4.08 ppm为Ar-CH₂-N中的氢原子,3.95 ppm为与噁嗪环连接的CH₂上的H原子,3.82 ppm为O-CH₃中H原子。如图6中,1581 cm⁻¹为噁嗪环的伸缩振动,1485 cm⁻¹为苯环三取代伸缩振动,1222 cm⁻¹为C-O-C不对称伸缩振动,923 cm⁻¹为噁嗪环的特征峰。

[0025] 实施例2:

香草醛噁嗪胺型苯并噁嗪的制备:在氮气气氛的保护下,将香草醛与2-噁嗪胺与多聚甲醛按照摩尔比为1:1:2进行投料,在有机溶剂中,有机溶剂为甲苯,80℃反应6 h,旋蒸除溶剂,碱洗、水洗,60℃真空干燥得到目标产物。

[0026] 如图2中,5.03 ppm为O-CH₂-N中的H原子,4.08 ppm为Ar-CH₂-N中的氢原子,4.03 ppm为与噁嗪环连接的CH₂上的H原子,3.89 ppm为O-CH₃中H原子。如图6中,1579 cm⁻¹为噁嗪环的伸缩振动,1488 cm⁻¹为苯环三取代伸缩振动,1232 cm⁻¹为C-O-C不对称伸缩振动,902 cm⁻¹为噁嗪环的特征峰。

[0027] 实施例3:

氰基改性香草醛噁嗪胺型苯并噁嗪的制备:在氮气气氛的保护下,将氰基改性香草醛与2-噁嗪胺与多聚甲醛按照摩尔比为1:1:2进行投料,在有机溶剂中,有机溶剂为甲苯,85℃反应8 h,旋蒸除溶剂,碱洗、水洗,60℃真空干燥得到目标产物。如图3中,在5.05 ppm为O-CH₂-N中的H原子,在4.06 ppm为Ar-CH₂-N中的氢原子,3.99 ppm为与噁嗪环连接的CH₂上的H原子,3.88 ppm为O-CH₃中H原子。如图6中,1567 cm⁻¹为噁嗪环的伸缩振动,1492 cm⁻¹为苯环三取代伸缩振动,1245 cm⁻¹为C-O-C不对称伸缩振动,895 cm⁻¹为噁嗪环的特征峰,2221 cm⁻¹为CN的伸缩振动峰。

[0028] 实施例4:

香草酸噁嗪胺型苯并噁嗪的制备:在氮气气氛的保护下,将香草酸与2-噁嗪胺

与多聚甲醛按照摩尔比为1:1:2进行投料,在有机溶剂中,有机溶剂为甲苯与乙酸乙酯的混合溶液,85℃反应12 h,旋蒸除溶剂,碱洗、水洗,60℃真空干燥得到目标产物。如图4中,在5.02 ppm为O-CH₂-N中的H原子,在4.08 ppm为Ar-CH₂-N中的氢原子,4.01 ppm为与噻吩环连接的CH₂上的H原子,3.88 ppm为O-CH₃中H原子。如图6中,1583 cm⁻¹为噻吩环的伸缩振动,1496 cm⁻¹为苯环三取代伸缩振动,1226 cm⁻¹为C-O-C不对称伸缩振动,894 cm⁻¹为噻吩环的特征峰。

[0029] 实施例5:

香草酸甲酯噻吩胺型苯并噁嗪的制备:在氮气气氛的保护下,将香草酸甲酯与2-噻吩甲胺与多聚甲醛按照摩尔比为1:1:2进行投料,在有机溶剂中,有机溶剂为甲苯,85℃反应6 h,旋蒸除溶剂,碱洗、水洗,60℃真空干燥得到目标产物。如图5中,在5.00 ppm为O-CH₂-N中的氢原子,4.07 ppm为Ar-CH₂-N中的H原子,3.99 ppm为与噻吩环连接的CH₂上的H原子,3.87 ppm为与苯环连接O-CH₃中H原子。3.81 ppm为与酯基连接的-CH₃上的H原子。如图6中,1585 cm⁻¹为噻吩环的伸缩振动,1492 cm⁻¹为苯环三取代伸缩振动,1245 cm⁻¹为C-O-C不对称伸缩振动,892 cm⁻¹为噻吩环的特征峰。

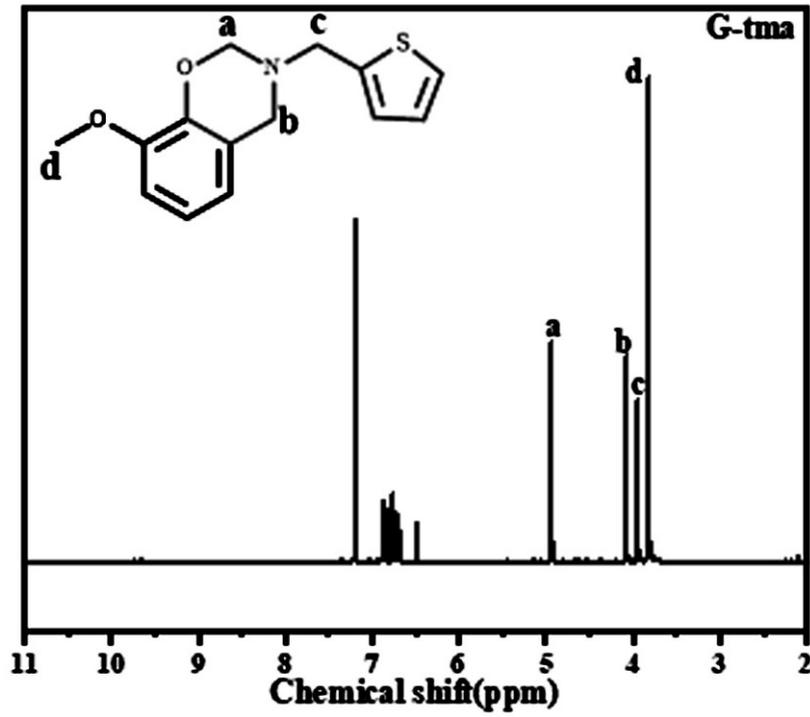


图1

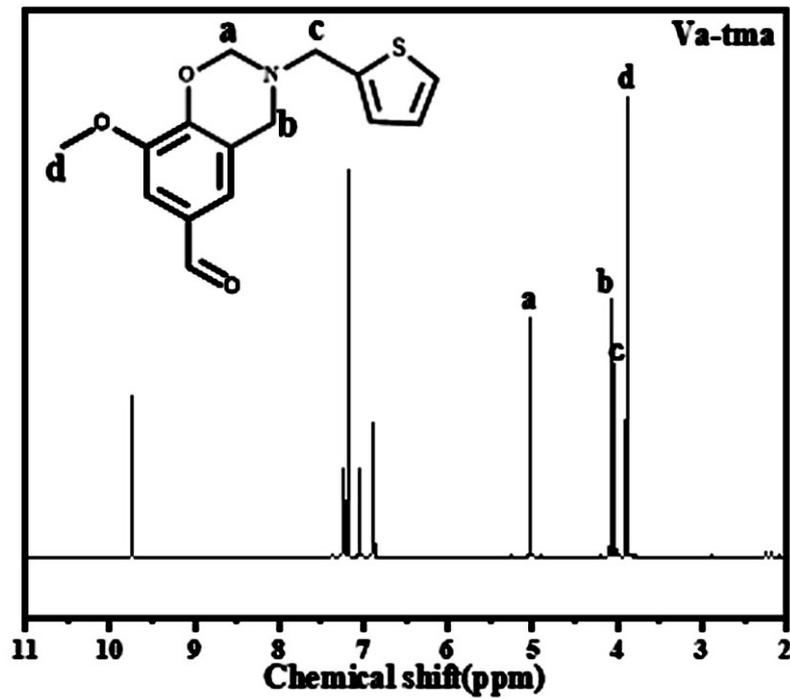


图2

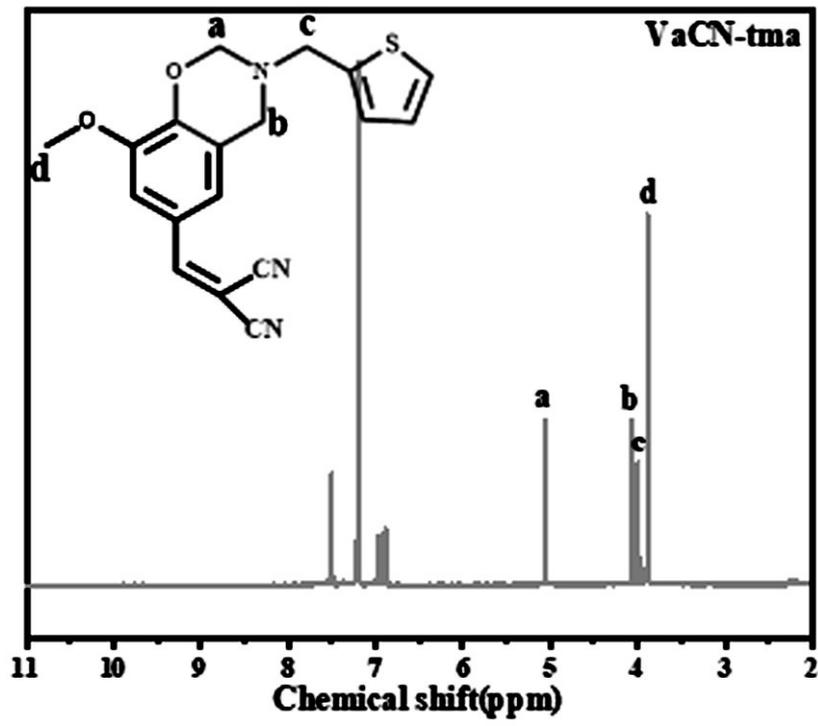


图3

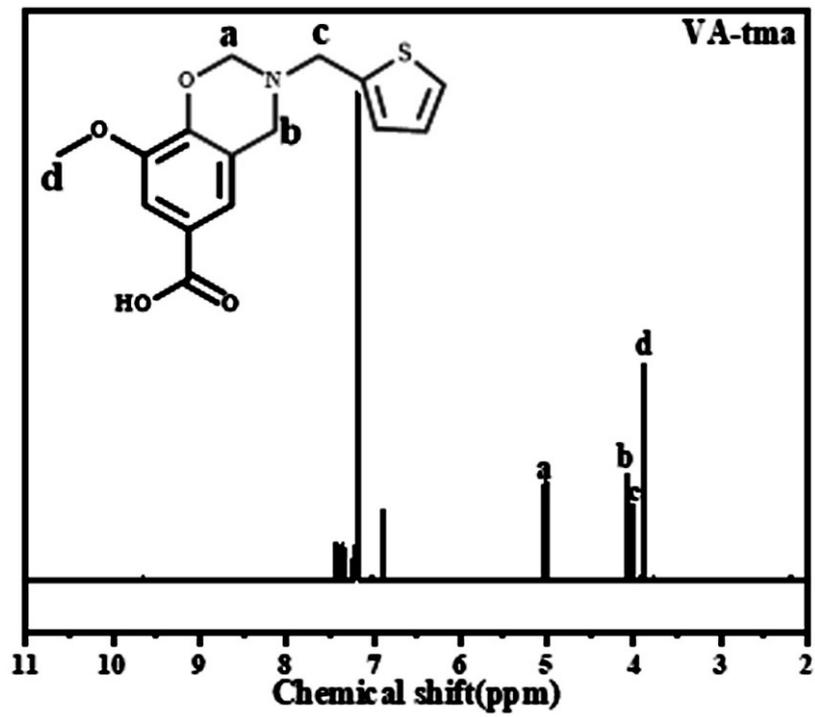


图4

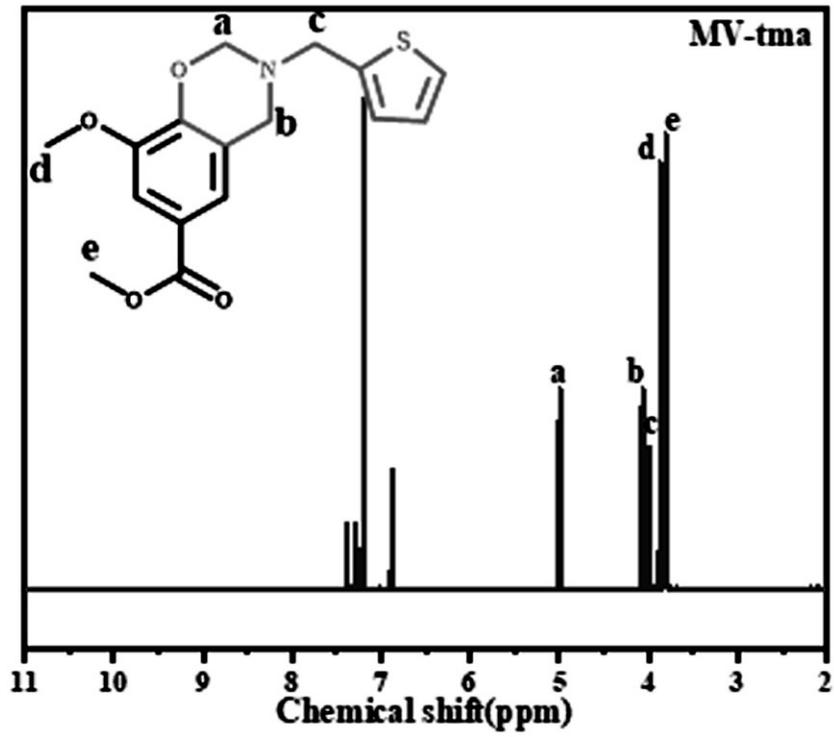


图5

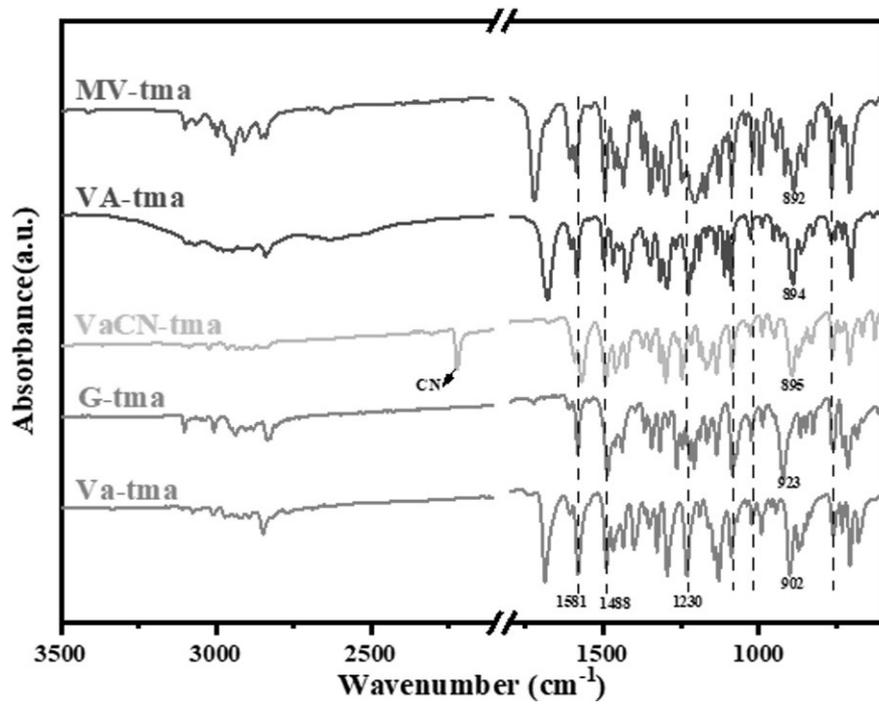


图6

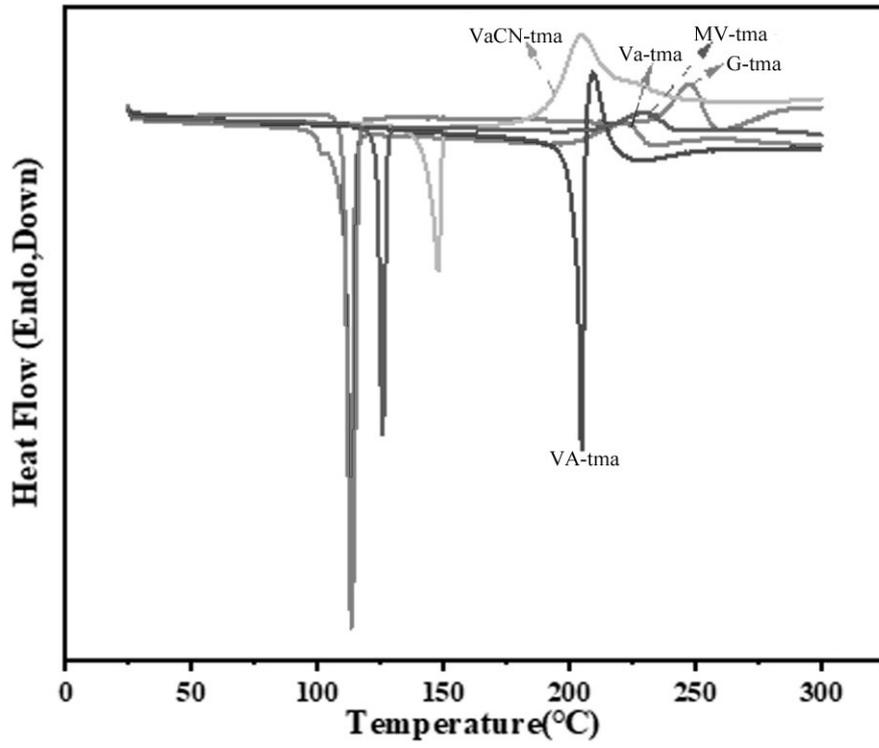


图7