



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105754058 B

(45)授权公告日 2018.07.10

---

(21)申请号 201610124004.X	C08L 61/14(2006.01)
(22)申请日 2016.03.04	C08L 97/02(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	C08K 13/04(2006.01)
申请公布号 CN 105754058 A	C08K 7/10(2006.01)
(43)申请公布日 2016.07.13	C08K 3/34(2006.01)
(73)专利权人 沙县宏盛塑料有限公司	C08K 7/14(2006.01)
地址 365500 福建省三明市沙县高新技术	C08K 3/26(2006.01)
产业开发区金沙园	C08K 5/42(2006.01)
(72)发明人 黄世俊 罗建峰 翟苏宇 艾生儿	审查员 赵俊慧
王堂明 朱光明 乐小英	
(74)专利代理机构 福州市博深专利事务所(普	
通合伙) 35214	
代理人 林志峥	
(51)Int.Cl.	
C08G 8/28(2006.01)	

---

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

木质素与硼双重改性的酚醛树脂及酚醛模塑料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种木质素与硼双重改性的酚醛树脂及酚醛模塑料的制备方法。所述酚醛树脂的制备方法,包括:将木质素、酸性催化剂与酚加入反应釜中,升温至沸腾后,回流反应1-5h;向反应液中加入有机硼化合物和醛,在90-110℃下反应1-5h后,脱水得到木质素与硼双重改性的酚醛树脂。所述酚醛模塑料的制备方法,包括:将上述木质素与硼双重改性的酚醛树脂和其他原料混合均匀后,经过塑炼、压片、冷却、粉碎后得到酚醛模塑料。本发明制备得到的木质素与硼双重改性的酚醛树脂及酚醛模塑料,机械性能更优异,耐热性能和阻燃性能更好,尺寸稳定性和电绝缘性能也较好。

1. 木质素与硼双重改性的酚醛树脂的制备方法,其特征在于,包括:  
将木质素、酸性催化剂与酚加入反应釜中,升温至沸腾后,回流反应1-5h;  
向反应液中加入有机硼化合物和醛,在90-110℃下反应1-5h后,脱水得到木质素与硼双重改性的酚醛树脂;  
所述有机硼化合物选自三苯基硼酸酯、二苯基硼酸-2-氨基乙酯、L-正缬氨酰基二苯基硼酸酯和L-半胱氨酰基二苯基硼酸酯中的一种或多种,所述有机硼化合物的用量为酚质量的5%-50%。
2. 根据权利要求1所述的木质素与硼双重改性的酚醛树脂的制备方法,其特征在于:所述木质素为木质素磺酸盐、碱木质素、酶解木质素、酸解木质素或高沸醇木质素,所述木质素的用量为酚质量的1%-50%。
3. 根据权利要求1所述的木质素与硼双重改性的酚醛树脂的制备方法,其特征在于:所述酸性催化剂选自草酸、乙酸、盐酸、硫酸、磷酸、磷酸、苯磺酸和对甲苯磺酸中的一种或多种,所述酸性催化剂的用量为酚质量的0.1-10%。
4. 根据权利要求1所述的木质素与硼双重改性的酚醛树脂的制备方法,其特征在于:所述酚选自苯酚、甲酚、双酚A和双酚F中的一种,所述醛选自甲醛、乙醛、丁醛和多聚甲醛中的一种,所述酚和醛的摩尔比为0.5-1.5。
5. 酚醛模塑料的制备方法,其特征在于,包括:  
将15-45重量份的木质素与硼双重改性的酚醛树脂、10-40重量份的增强纤维、10-30重量份的无机填料、1-10重量份的固化剂和0.5-4重量份的偶联剂混合均匀;  
将混合好的物料送入开炼机或挤出机内,经过塑炼、压片、冷却、粉碎后得到酚醛模塑料;  
所述木质素与硼双重改性的酚醛树脂为根据权利要求1-4任意一项所述的制备方法制备得到的木质素与硼双重改性的酚醛树脂。
6. 根据权利要求5所述的酚醛模塑料的制备方法,其特征在于:所述增强纤维选自碳纤维、玄武岩纤维、聚酯纤维、氧化铝纤维、木粉、纸粉、竹粉和玻璃纤维中的一种或多种。
7. 根据权利要求5所述的酚醛模塑料的制备方法,其特征在于:所述无机填料选自碳酸钙、滑石粉、云母粉、硅灰粉、白炭黑、氧化镁、氧化钙和石棉粉中的一种或多种。
8. 根据权利要求5所述的酚醛模塑料的制备方法,其特征在于:所述固化剂选自乌洛托品、多聚甲醛和对甲苯磺酸中的一种或多种。
9. 根据权利要求5所述的酚醛模塑料的制备方法,其特征在于:所述偶联剂选自钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、硼酸酯偶联剂和磷酸酯偶联剂中的一种或多种。

## 木质素与硼双重改性的酚醛树脂及酚醛模塑料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子合成与改性技术领域,具体说是一种木质素与硼双重改性的酚醛树脂及酚醛模塑料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 酚醛树脂(PF)原材料来源丰富,价格低廉,生产工艺简单,具有优异的机械性能、耐热性、电绝缘性、尺寸稳定性、成型加工性以及阻燃性,制品尺寸稳定性佳、电绝缘性能优良、发烟少,已成为工业部门不可缺少的材料,在汽车、家电、电子电气、钢铁和住宅等相关产业中得到非常广泛的应用。酚醛树脂作为基体树脂用于制备酚醛模塑料(酚醛树脂复合材料)是酚醛树脂的重要应用领域,占总用量的20%以上。酚醛模塑料由于具有良好的耐热、电绝缘、尺寸稳定、耐腐蚀等性能,应用广泛。

[0003] 作为制备酚醛模塑料的基体树脂,酚醛树脂的性能对酚醛模塑料及其最终制品的性能起重要作用,而目前制备酚醛模塑料的基体树脂主要是采用苯酚和甲醛为原料制得的普通酚醛树脂,采用其制备的模塑料存在韧性差,耐热性不足等缺陷,同时在某些特殊应用领域,还存在力学性能和绝缘性能不足的缺点。专利申请号为201210492443.8的专利公开了一种采用木质素和硼酸改性酚醛树脂的制备方法,利用了木质素成本低、环保及硼酸改善树脂耐热性的优点,但受无机硼酸及大分子木质素反应活性低的影响,以化学键了解到酚醛树脂分子链中的硼以及参与反应的木质素的含量低,无法充分发挥木质素和硼对酚醛树脂的改性效果。专利申请号为01131934.8、200910196295.3及201010506460.3等专利均有报道制备耐热酚醛模塑料的方法,但这些主要是采用物理共混法或通过合理调配原材料配比的方法来改善酚醛模塑料的耐热性,因此改性效果还有待提高。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种耐热性好、机械性能高的木质素与硼双重改性的酚醛树脂及酚醛模塑料的制备方法。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案一为:

[0006] 木质素与硼双重改性的酚醛树脂的制备方法,包括:

[0007] 将木质素、酸性催化剂与酚加入反应釜中,升温至沸腾后,回流反应1-5h;

[0008] 向反应液中加入有机硼化合物和醛,在90-110℃下反应1-5h后,脱水得到木质素与硼双重改性的酚醛树脂。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案二为:

[0010] 酚醛模塑料的制备方法,包括:

[0011] 将15-45重量份的木质素与硼双重改性的酚醛树脂、10-40重量份的增强纤维、10-30重量份的无机填料、1-10重量份的固化剂和0.5-4重量份的偶联剂混合均匀;

[0012] 将混合好的物料送入开炼机或挤出机内,经过塑炼、压片、冷却、粉碎后得到酚醛模塑料;

[0013] 所述木质素与硼双重改性的酚醛树脂为根据上述技术方案一所述的制备方法制备得到的木质素与硼双重改性的酚醛树脂。

[0014] 本发明的有益效果在于:采用本发明方法制备得到的木质素与硼双重改性的酚醛树脂,相比现有的酚醛树脂,在同样的工艺条件下可以制备得到机械性能更优异、耐热性能更好的酚醛模塑料,并改善了采用单一改性方法的不足,同时还降低了生产成本;采用本发明方法制备得到的酚醛模塑料,相比现有的酚醛模塑料,机械性能更优异,耐热性能更好,并具有很好的成本优势。

### 具体实施方式

[0015] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果,以下结合实施方式予以说明。

[0016] 本发明最关键的构思在于:1、利用酚(酚醛树脂的反应原料之一)在酸性条件下对木质素进行活化处理,提高木质素的反应活性,从而有利于后期将木质素引入酚醛树脂分子链中,而且活化后的木质素可以与有机硼化合物和醛进行缩合反应,提高了木质素与改性酚醛树脂的结合强度;2、采用含有2个以上的活性苯环的有机硼化合物代替无机硼化合物(如硼酸)对酚醛树脂进行改性,有机硼化合物的反应活性高,而且可以与活化后的木质素和醛进行缩合反应,有机硼化合物中含有的其他反应基团也可以与醛发生反应形成羟甲基,因此大大提高了改性酚醛树脂的分子量、硼含量及交联密度。双重改性后的酚醛树脂分子量高、交联密度大,并含有高键能的柔性B-O键、支化结构以及高含量的硼和木质素的存在,因此耐热性、韧性、阻燃性和电绝缘性远高于普通酚醛树脂,作为基体树脂制备酚醛模塑料时可以显著提高酚醛模塑料的粘结强度、交联密度和耐热性,与普通酚醛模塑料相比具有优良的耐热性、阻燃性、绝缘性和尺寸稳定性,模塑料制品的脆性也得到一定改善,并且具有很好的成本优势。

[0017] 具体的,本发明提供的木质素与硼双重改性的酚醛树脂的制备方法,包括:

[0018] 将木质素、酸性催化剂与酚加入反应釜中,升温至沸腾后,回流反应1-5h;

[0019] 向反应液中加入有机硼化合物和醛,在90-110℃下反应1-5h后,脱水得到木质素与硼双重改性的酚醛树脂。

[0020] 其中,所述木质素优选为木质素磺酸盐、碱木质素、酶解木质素、酸解木质素或高沸醇木质素。木质素是具有一定分子量的物质,添加量过多,将使得制备的酚醛树脂粘度过大,加工性能差,合理选择木质素的添加量不仅可以充分发挥木质素对酚醛树脂的改性作用,还可以制得流动性好的酚醛树脂,木质素的用量优选为酚质量的1%-50%,进一步优选为10-30%。

[0021] 其中,所述有机硼化合物至少含有2个苯环,优选自三苯基硼酸酯、二苯基硼酸-2-氨基乙酯、L-正缬氨酰基二苯基硼酸酯和L-半胱氨酰基二苯基硼酸酯中的一种或多种。以上有机硼化合物含有2个以上的活性苯环,可以与醛进行缩合反应,与无机硼化合物相比,反应活性大大提高,树脂中以化学键连接到分子链中的硼含量也可以得到有效控制。所述有机硼化合物还可能会有其他反应基团,这些基团也可以与醛发生反应,形成羟甲基。所述有机硼化合物的用量优选为酚质量的5%-50%。有机硼化合物作为硼源,为合成的酚醛树脂提供含硼链段,提高有机硼化合物的用量虽然可以提高改性酚醛树脂中的硼含量,但有机硼化合物具有多个活性位点,在与酚反应时会形成支链结构,因此有机硼化合物的用量

也不宜太多,这样有利于控制在后期与醛反应时的分子量,利于工业化生产及后期的加工。

[0022] 其中,所述酸性催化剂可以采用本领域技术人员熟知的用于制备酚醛树脂的任意一种或多种酸性催化剂,优选自草酸、乙酸、盐酸、硫酸、磷酸、麟酸、苯磺酸和对甲苯磺酸中的一种或多种,最优选为草酸。所述酸性催化剂的用量优选为酚质量的0.1-10%。合理控制酸性催化剂的用量,可以提高木质素的活化效果,并制得机械性能和加工性能均优异的酚醛树脂。

[0023] 其中,所述酚可以采用本领域技术人员熟知的用于制备酚醛树脂的任意一种酚,优选自苯酚、甲酚、双酚A和双酚F中的一种。所述醛可以采用本领域技术人员熟知的用于制备酚醛树脂的任意一种醛,优选自甲醛、乙醛、丁醛、三聚甲醛和多聚甲醛中的一种,最优选为质量浓度30-40%的甲醛水溶液。

[0024] 其中,所述酚和醛的摩尔比最好为0.5-1.5。由于有机硼化合物和木质素均具有与醛的反应性,因此需要合理控制醛的加入量,醛太少,将使得酚、有机硼化合物、木质素反应不足,制得的改性酚醛树脂分子量小,游离酚含量高,不利于制备高性能酚醛模塑料,而醛的用量也不宜过量,过多的醛将使得产物中游离醛含量高,分子链过长、过大,酚醛树脂的粘度太大,不利于加工,用其制成的酚醛模塑料的流动性差,加工性能不好。

[0025] 具体的,本发明提供的酚醛模塑料的制备方法,包括:

[0026] 将15-45重量份的木质素与硼双重改性的酚醛树脂、10-40重量份的增强纤维、10-30重量份的无机填料、1-10重量份的固化剂和0.5-4重量份的偶联剂混合均匀;

[0027] 将混合好的物料送入开炼机或挤出机内,经过塑炼、压片、冷却、粉碎后得到酚醛模塑料;

[0028] 所述木质素与硼双重改性的酚醛树脂为根据上述木质素与硼双重改性的酚醛树脂的制备方法制备得到的木质素与硼双重改性的酚醛树脂。

[0029] 其中,所述增强纤维可以采用本领域技术人员熟知的用于制备酚醛模塑料的任意一种或几种增强纤维,优选自碳纤维、玄武岩纤维、聚酯纤维、氧化铝纤维、木粉、纸粉、竹粉和玻璃纤维中的一种或多种。增强纤维是承担外力的主体,能提高酚醛模塑料的机械性能。

[0030] 其中,所述无机填料可以采用本领域技术人员熟知的用于制备酚醛模塑料的任意一种或几种无机填料,优选自碳酸钙、滑石粉、云母粉、硅灰粉、白炭黑、氧化镁、氧化钙和石棉粉中的一种或多种。无机填料可改善模塑料机械性能、耐热性和加工流动性。

[0031] 其中,所述固化剂可以采用本领域技术人员熟知的用于制备酚醛模塑料的任意一种或几种固化剂,优选自乌洛托品、多聚甲醛和对甲苯磺酸中的一种或多种。固化剂的加入可使树脂固化,小分子之间相互连接,形成大分子链,使得复合材料制品形成交联结构,提高制品的机械性能和绝缘性。

[0032] 其中,所述偶联剂可以采用本领域技术人员熟知的用于制备酚醛模塑料的任意一种或几种偶联剂,优选自钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、硼酸酯偶联剂和磷酸酯偶联剂中的一种或多种。偶联剂为界面改性剂,可改善无机填料与树脂的界面性能,使无机填料达到更好的分散,对提高复合材料制品的机械性能和耐热性等均有良好效果。

[0033] 通过上述描述可知,本发明的有益效果在于:采用本发明方法制备得到的木质素与硼双重改性的酚醛树脂,相比现有的酚醛树脂,在同样的工艺条件下可以制备得到机械性能更优异、耐热性能更好的酚醛模塑料,并改善了采用单一改性方法的不足,同时还降低

了生产成本;采用本发明方法制备得到的酚醛模塑料,相比现有的酚醛模塑料,机械性能更优异,耐热性能更好,并具有很好的成本优势。

[0034] 实施例1

[0035] 1) 将25重量份的酶解木质素、1重量份的草酸与100重量份的苯酚加入反应釜中,升温至沸腾后,回流反应5h;

[0036] 2) 向步骤1)的反应液中加入10重量份的二苯基硼酸-2-氨基乙酯和80重量份的甲醛,在100℃下反应5h后,脱水得到木质素与硼双重改性的酚醛树脂。

[0037] 实施例2

[0038] 1) 将15重量份的木质素磺酸钙、0.9重量份的草酸与100重量份的苯酚加入反应釜中,升温至沸腾后,回流反应3h;

[0039] 2) 向步骤1)的反应液中加入30重量份的L-正缬氨酰基二苯基硼酸酯和95重量份的质量浓度为37%的甲醛水溶液,在100℃下反应2h后,脱水得到木质素与硼双重改性的酚醛树脂。

[0040] 实施例3

[0041] 1) 将30重量份的高沸醇木质素、5重量份的草酸与100重量份的苯酚加入反应釜中,升温至沸腾后,回流反应5h;

[0042] 2) 向步骤1)的反应液中加入10重量份的L-半胱氨酰基二苯基硼酸酯和80重量份的三聚甲醛,在100℃下反应5h后,脱水得到木质素与硼双重改性的酚醛树脂。

[0043] 将上述实施例1-3制备得到的碳纤维改性酚醛树脂与未改性的普通酚醛树脂进行对比,对比方法如下:

[0044] 将上述实施例1-3制备得到的木质素与硼双重改性的酚醛树脂按照表1所示的配方制备酚醛模塑料(用量单位为重量份),将未改性的普通酚醛树脂按照表2所示的配方制备酚醛模塑料(用量单位为重量份)。木质素与硼双重改性的酚醛树脂和普通酚醛树脂制备酚醛模塑料的方法如下:

[0045] 1) 按照表格中所示配方称取各个原料,将各个原料加入混合机中混合均匀;

[0046] 2) 将混合好的物料送入开炼机或挤出机内,经过塑炼、压片、冷却、粉碎后得到酚醛模塑料。

[0047] 表1酚醛模塑料的配方

[0048]

组分	实施例 1		实施例 2		实施例 3	
	具体原料	用量	具体原料	用量	具体原料	用量
树脂	实施例 1 树脂	40	实施例 2 树脂	45	实施例 1 树脂	35
增强纤维	玄武岩纤维	30	木粉	30	玻璃纤维	23
无机填料	硅灰粉	15	滑石粉	20	碳酸钙	15

[0049]

固化剂	乌洛托品	6	多聚甲醛	5	对甲苯磺酸	6
偶联剂	钛酸酯偶联剂	1	铝酸酯偶联剂	1.5	硅烷偶联剂	1.5

[0050] 表2酚醛模塑料的配方

[0051]

组分	对比例 1		对比例 2		对比例 3	
	具体原料	用量	具体原料	用量	具体原料	用量
树脂	普通酚醛树脂	40	普通酚醛树脂	45	普通酚醛树脂	35
增强纤维	玄武岩纤维	30	木粉	30	玻璃纤维	23
无机填料	硅灰粉	15	滑石粉	20	碳酸钙	15
固化剂	乌洛托品	6	多聚甲醛	5	对甲苯磺酸	6
偶联剂	钛酸酯偶联剂	1	铝酸酯偶联剂	1.5	硅烷偶联剂	1.5

[0052] 各实施例及对比例的性能测试数据如下表3所示。

[0053] 表3性能数据对比

[0054]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
弯曲强度(MPa)	95	93	90	85	82	80
拉伸强度(MPa)	65	64	61	55	56	58
缺口冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	2.3	2.0	2.2	1.9	1.8	1.8
热变形温度(℃)	225	223	220	172	165	167
成型收缩率(%)	0.15	0.14	0.13	0.21	0.20	0.22
耐漏电起痕指数 PTI(V)	185	175	169	135	125	130
裂纹或起泡(250℃, 2h)	无	无	无	有	有	有

[0055] 从上述表3所示可知,在同样的原料、配比及工艺条件下,采用本发明的木质素与硼双重改性的酚醛树脂所制得的酚醛模塑料,相比采用未改性的普通酚醛树脂所制得的酚醛模塑料,具有更为优异的耐热性能和机械性能,尺寸稳定性和电绝缘性能也较好。

[0056] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等同变换,或直接或间接运用在相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。