

新型烯丙基苯并噁嗪的合成及其固化过程的研究

张炳伟 徐日炜 丁雪佳 余鼎声*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要: 采用联苯二酚和双酚 A 分别制备了两种含有反应性烯丙基基团的新型苯并噁嗪单体:二(N-烯丙基-4-二氢-1,3,2-苯并噁嗪)和(2,2'-(N-烯丙基)-4-二氢-1,3,2-苯并噁嗪)-丙烷,采用核磁、红外以及元素分析对产物的结构与组成进行了分析;采用分段固化的方法研究了 DBA 单体的热固化行为;研究并比较了由这两种单体所得聚合物的动态力学性能以及耐热性能。

关键词: 烯丙基苯并噁嗪;耐热性能;动态力学分析

中图分类号: O626

引言

苯并噁嗪树脂是近年来发展起来的一类新型酚醛树脂,具有优良的耐热性能、阻燃性能、电学性能和力学性能,同时又克服了传统酚醛树脂脆性大、固化时小分子释放和强酸催化腐蚀设备以及污染环境等缺点,因而其合成与应用在近些年得到了广泛的研究^[1-13]。苯并噁嗪分子结构的可设计性强,选择不同的酚源或者胺源,可以得到许多类型的苯并噁嗪单体。因此,在传统噁嗪分子上引入其它反应性基团,以进一步改善其固化物的综合性能,已经成为当前噁嗪研究的热点之一^[6-11]。

由于含烯丙基化合物可以用作双马来酰亚胺树脂增韧的反应性稀释剂^[13],因此研究人员采用含有烯丙基的酚源,在噁嗪分子的苯环上引入了反应性的烯丙基基团,研究结果表明,通过调整固化条件,分子中噁嗪环和烯丙基基团的固化可以得到控制^[10-11],从而扩大了噁嗪在复合材料中的应用。但有关在噁嗪环上引入烯丙基基团的研究却为鲜见。本文采用烯丙基胺为胺源,制备出两种新型的具有噁嗪环氮烯丙基基团的新型苯并噁嗪(分别简称为 DBA 和 BAA,如图 1),分析了产物的结构和组成;研究了 DBA 单体的热固化行为,并对两种噁嗪单体热固化产物的动态力学性能和耐热性能进行了比较。

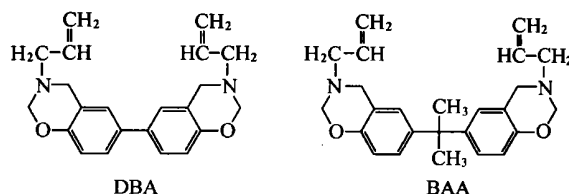


图 1 苯并噁嗪结构式

Fig. 1 Structures of benzoxazines

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

联苯二酚,分析纯, Alderich 化学公司;双酚 A,分析纯,北京海淀新星试剂厂;多聚甲醛,分析纯,天津化学试剂研究所;烯丙基胺,分析纯,山东鲁岳化工有限公司。

Nicolet-60SXB 型傅立叶红外光谱仪, KBr 压片; Bruker Avance 600 MHz 型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 为内标, 室温测试;意大利 CARLO BRBA1106 型元素分析仪,测 C, H, N, O 元素的含量; Perkin-Elmer Pyris 1 型热分析仪, N_2 环境, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测试温度范围: $50 \sim 350^\circ\text{C}$; Rheometri Scientific TM DMTA V 型动态粘弹分析仪, 测试频率为 1 Hz, 升温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, $50 \sim 400^\circ\text{C}$, 三点弯曲模式; Perkin-Elmer TGS-2 型热失质量分析仪, 氮气环境, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $60 \sim 870^\circ\text{C}$ 。

1.2 单体的合成

室温下将 15 mL (0.2 mol) 烯丙基胺加入含有 0.1 mol 联苯二酚的 200 mL 乙醇溶液中, 搅拌至体

收稿日期: 2003-10-20

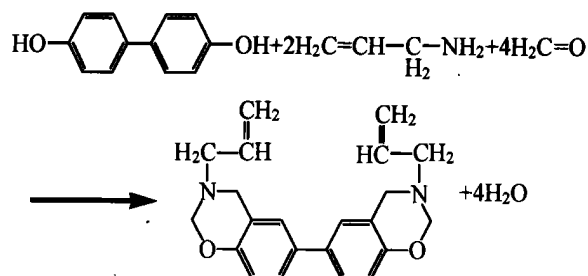
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59963003)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: bingweizhang@hotmail.com

系透明均一。冰浴 5 min,分批加入 0.4 mol 多聚甲醛,继续搅拌 10 min。逐渐升温至 80 回流反应,2 h 后停止反应,得到黄色溶液。减压蒸馏除去乙醇,将所得固体产物溶于 300 mL 无水乙醚中,得到浅黄色溶液。用 300 mL 1 mol L⁻¹氢氧化钠洗涤四次,然后用去离子水洗涤至中性。真空蒸发除去乙醚(40),所得产物真空干燥 24 h(40),得到白色固体,产率 64.4%。普通熔点仪粗测其熔点范围为 88~94。其反应式如下



BAA 单体合成方法与 DBA 类似。产物为浅黄色晶体,产率 75.2%,粗测其熔点范围为 57~62。

1.3 DBA 单体的分段固化过程

为了研究 DBA 单体固化过程中咪唑环和烯丙基基团的反应,对 DBA 单体进行了分段固化实验。取 5 份单体样品,在 100 真空干燥 24 h。将样品分别涂到载玻片上,于普通烘箱中分段固化。固化升温过程为:120 /4 h, 150 /3 h, 170 /2 h, 200 /2 h, 220 /2 h。在每个升温过程结束时取出一个样品。所得的 5 个分段固化的样品分别进行红外分析和 DSC 分析。

1.4 动态粘弹分析(DMA)和耐热性能的分析(TGA)

两种单体的热固化产物分别按照以下升温程序进行:PDBA 180 /h, 200 /2 h, 220 /h;PBAA 180 /h, 200 /2 h, 220 /h, 240 /h。两种固化产物分别进行了动态力学分析和热失质量分析。

2 结果与讨论

2.1 单体的结构表征单体

2.1.1 DBA 的结构表征 FTIR:1 641 cm⁻¹为烯丙基上碳碳双键伸缩振动峰,3 079 和 3 014 cm⁻¹为烯丙基上碳碳双键上的碳氢反对称伸缩振动峰,858 和 997 cm⁻¹为烯丙基上 C—H 的面外弯曲振动峰,1 483 cm⁻¹为 Ar—O—C 醚键的反对称伸缩峰,922 cm⁻¹处为咪唑环的特征峰。

¹H-NMR: = 4.168 处为 Ar—CH₂—N 质子

峰, = 4.913 处为 O—CH₂—N 质子峰, = 5.243, = 5.924 以及 = 3.424 处的多重峰分别对应为 CH₂=CH^b—CH₂^a—上的 a,b,c 三种质子, = 6.837~7.313 多重峰为苯环上质子峰。

元素分析的结果如表 1。

表 1 DBA 单体的元素分析结果
Table 1 Elemental analysis of monomer DBA

	w _C / %	w _H / %	w _N / %	w _O / %
实验值	75.48	6.94	7.89	8.74
计算值	75.83	6.94	8.04	9.18

2.1.2 BAA 的结构表征 FTIR:在 923 cm⁻¹处出现了咪唑环的特征峰;3 073 cm⁻¹为烯丙基上碳碳双键上的碳氢反对称伸缩振动峰;2 965 cm⁻¹为 CH₃ 反对称伸缩振动峰;1 642 cm⁻¹为烯丙基上碳碳键伸缩振动峰;1 611, 1 497 cm⁻¹附近为苯环的骨架振动峰;1 387 cm⁻¹为甲基的对称变形峰;1 322 cm⁻¹为咪唑环中亚甲基的摇摆峰;1 228 cm⁻¹为 Ar—O—C 醚键的反对称伸缩峰;1 028 cm⁻¹为 Ar—O—C 醚键的对称伸缩峰。此外,857 和 988 cm⁻¹为烯丙基双键上 C—H 的面外弯曲振动峰。

¹H-NMR: = 6.692~7.277 为苯环上质子峰, 5.246, 5.922 和 3.425 处的多重峰分别对应 CH₂=CH^b—CH₂^a—上的 a,b,c 三种质子;4.866 处为 O—CH₂—N 质子峰,3.967 处为 Ar—CH₂—N 质子峰, 1.617 处为 —C(CH₃)₂—质子峰。

元素分析结果如表 2。

表 2 BAA 单体的元素分析结果
Table 2 Elemental analysis of monomer BAA

	w _C / %	w _H / %	w _N / %	w _O / %
实验值	77.64	8.06	6.91	7.90
计算值	76.98	7.74	7.17	8.19

2.2 DBA 单体的固化行为

图 2 为 DBA 分段固化产物的红外谱图,可以观察到,咪唑环在 922 cm⁻¹处的特征吸收峰(环中醚键的振动)和 1 342 cm⁻¹(咪唑环中 CH₂ 摇摆峰)处的吸收峰逐渐减小,在 220 /2 h 过程结束之后完全消失。在 150 /3 h 结束之后,在 1 483 cm⁻¹(三取代苯环的碳碳平面伸缩振动峰)附近即 1 472 cm⁻¹处出现了一个较小的吸收峰,这个吸收峰归属为四取代苯环的碳碳平面伸缩振动峰。随着固化程度的

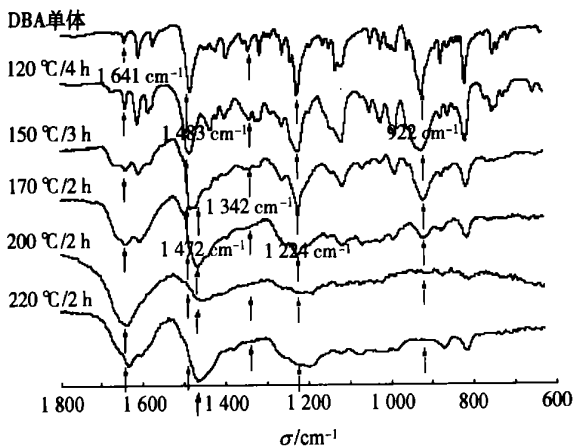
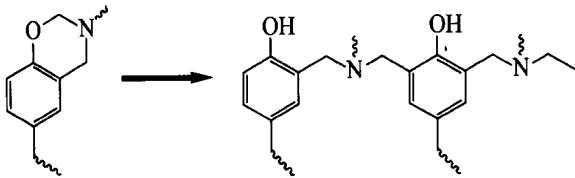


图 2 分段固化产物红外谱图

Fig. 2 FTIR of stepwise cure samples

提高, 1472 cm^{-1} 处峰强度不断增大, 而 1483 cm^{-1} 处峰强度不断减小并消失。三取代苯环结构不断减少, 而四取代苯环结构不断生成, 表明咪唑环发生了开环。此外, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ 结束之后, 在 3409 cm^{-1} 处出现了强烈的羟基伸缩振动峰, 这是由于咪唑环在开环的过程中产生了羟基结构^[8]。这一变化过程可以简单表示为



另外, 随着固化反应的进行, 1641 cm^{-1} (烯丙基双键的伸缩振动峰), 858 cm^{-1} 和 997 cm^{-1} (烯丙基双键上 C—H 的面外弯曲振动峰) 处吸收峰相对强度不断减弱, 表明咪唑环上的氮烯丙基发生了反应。

图 3 为 DBA 分段固化产物的 DSC 曲线, 可以看到, 随着固化程度的提高, 分段产物的 H 不断减小, 表明结构中的未反应官能团数量不断减少。另外, 分段产物固化峰开始出现的起始温度向高温方向移动: $120\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 过程结束之后的分段产物在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 开始固化, 而且曲线表现为两个放热峰(即咪唑环开环反应和咪唑环上的烯丙基的加成反应的放热峰)的叠加, 这一点同纯化单体的 DSC 谱图类似。其后的分段产物固化的起始固化温度不断提高, DSC 峰形也逐渐过渡为单一的放热峰。 $220\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 过程结束以后, 分段产物的 DSC 分析在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 附近产生了一个平台, 这说明经过之前的固化过程, 已经形成了一定的交联结构, 此平台为聚合物的玻璃化转变温度, 而在 $293\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现的放热峰则说明固

化没有进行完全, 交联网络的形成使得产物中官能团的活动受阻, 反应变为扩散控制^[14], 升高温度增大了官能团的活动能力, 使其能够在相对较高的温度继续反应。

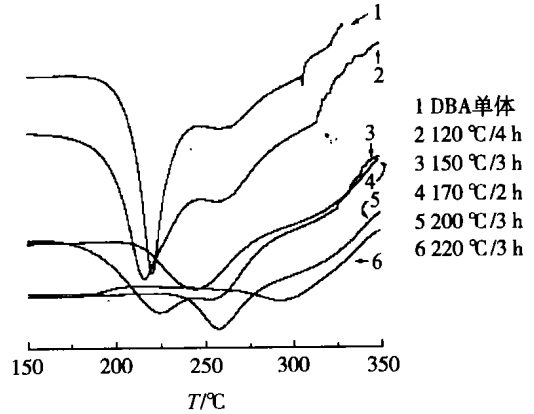


图 3 分段固化产物的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC of stepwise cure samples

2.3 PDBA 及 PBAA 的动态粘弹分析

PDBA 的动态粘弹分析结果显示, 从损耗模量上表现出来的 T_g (如图 4) 达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 而从损耗因子表现出来的 T_g (如图 5) 达到 $306\text{ }^\circ\text{C}$, 高于由联苯二酚同其它胺类所形成的传统咪唑的固化物的玻璃化转变温度。对于 PBAA, 从损耗模量上表现出来的 T_g (如图 4) 达到 $279\text{ }^\circ\text{C}$, 从损耗因子表现出来的 T_g (如图 5) 达到 $317\text{ }^\circ\text{C}$, 远远高于不含其它反应性基团的普通咪唑^[5]。

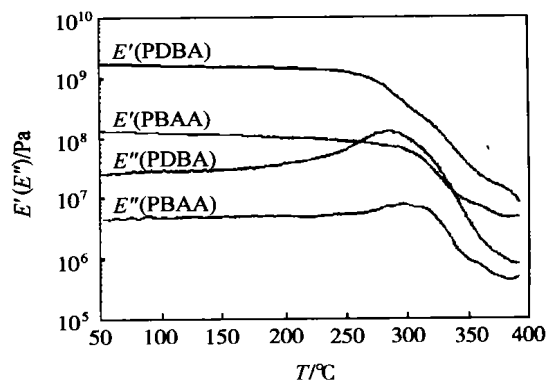


图 4 PBAA 和 PDBA 储能模量和损耗模量

Fig. 4 Storage modulus and loss modulus of PBAA and PDBA

2.4 耐热性能的分析

PDBA 的热失重分析表明具有良好的耐热性能, 如图 6 所示。 $T_{5\%}$ (失质量为 5% 时的温度, 下同) 和 $T_{10\%}$ 分别高达 $358\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $404\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 残炭率为 46.0%。同 PBAA 相比, $T_{5\%}$ 相差不大 (PBAA 为

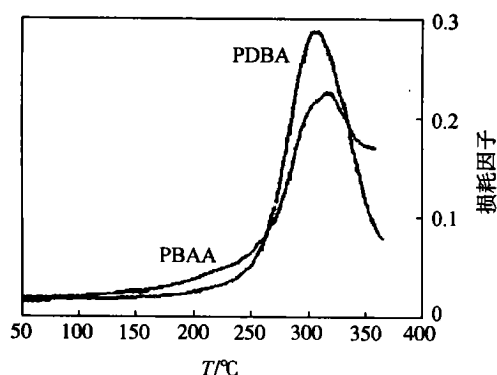


图5 PBAA 和 PDBA 的损耗因子

Fig. 5 Loss factor of PBAA and PDBA

353), 而 $T_{10\%}$ 相差 28 (PBAA 为 376)。800 时的残炭率也有较大的提高 (PBAA 只有 28%)。产生这种差别的原因可能是由于在 PBAA 中存在弱键 $-C(CH_3)_2-$, 从而影响了其耐热性能。

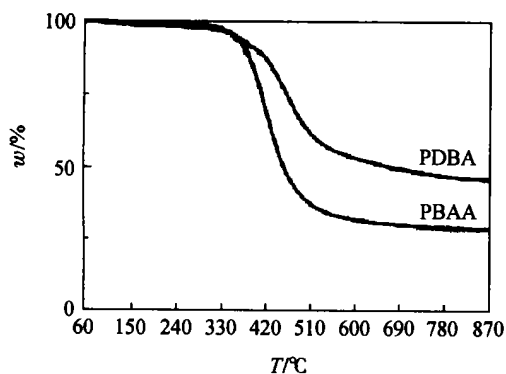


图6 PDBA 和 PBAA 的热失质量分析

Fig. 6 TG analysis of PBAA and PDBA

同不含有其它反应性基团的普通苯并咪唑相比,这两种烯丙基苯并咪唑表现出了较高的耐热温度。反应性烯丙基基团发生固化交联,阻止了固化产物中胺的分解挥发,赋予了固化产物较高的耐热性能。

3 结论

制备了两种含有反应性烯丙基基团的新型苯并咪唑,所得产物的结构与组成与预期产物符合;研究了 DBA 单体的热固化行为,发现存在咪唑环开环和烯丙基交联两种反应;动态力学分析和热失重分析的结果表明,在咪唑分子中引入烯丙基基团能够有效增大固化产物的交联度,阻止胺单元的热分解挥发,有利于提升咪唑的动态力学性能和耐热性能。

参 考 文 献

[1] Ning X, Ishida H. Novel approach to phenolic materials:

Synthesis and characterization of phenolic resins via ring opening polymerization[J]. J Polym Sci Chem Ed, 1994, 32(6): 1121 - 1129

[2] Agag T, Takeichi T. Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: Polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines[J]. Macromolecules, 2001, 34(21): 7257 - 7263

[3] Ishida H, Allen D J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy[J]. Polymer, 1996, 37(20): 4487 - 4495

[4] Ishida H, Allen D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines [J]. J Polym Sci Phys Ed, 1996, 34(6): 1019 - 1030

[5] Ning X, Ishida H. Solid state dynamic analysis of phenolic compounds prepared by ring opening polymerization [J]. Polym Sci Chem Phys, 1994, 32(5): 921 - 927

[6] Hyun J K, Zdenka B, Ishida H. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers [J]. Polymer, 1999, 40 (23): 6565 - 6573

[7] Hyun J K, Zdenka B, Ishida H. Molecular characterization of the polymerization of acetylene-functional benzoxazine resins[J]. Polymer, 1999, 40(7): 1815 - 1822

[8] Brunovska Z, Ishida H. Thermal study on the copolymers of phthalonitrile and phenylnitrile-functional benzoxazines[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73 (14): 2937 - 2949

[9] Ishida H, Low H Y. Synthesis of benzoxazine-functional silane and adhesion properties of glass-fiber reinforced polybenzoxazines composites [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69(13): 2559 - 2567

[10] 王旭,徐日炜,余鼎声,等. 溶液法合成烯丙基苯并咪唑中间体与其固化性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(4): 33 - 36

[11] 裴顶峰,顾宜,蔡兴贤. 二烯丙基二苯并咪唑中间体的结构与固化行为[J]. 高分子学报, 1998(5): 595 - 598

[12] 陈红,徐日炜,余鼎声,等. 苯并咪唑的合成及其固化性能的研究[J]. 热固性树脂, 2002, 17(3): 1 - 3

[13] Liang G, Gu A. Toughening bismaleimide resins by N-allyl aromatic amine [J]. Polymer Journal, 1997, 29 (7): 553 - 556

[14] Ishida H, Rodriguez Y. Curing Kinetics of a new benzoxazine based phenolic resin by DSC [J]. Polymer, 1995, 36(16): 3151 - 3158

(下转第 48 页)

噻唑。选用的单重态氧猝灭剂能有效提高菁染料的光稳定性,对 D-1 和 D-2 的稳定性分别提高 16.0% 和 14.3%。菁染料的稳定性与氧猝灭剂的加入量有一定关联,随着氧猝灭剂用量的增加,染料 D-1 的光稳定性提高的幅度逐渐降低。

参 考 文 献

- [1] 干福熹. 数字光盘存储技术[M]. 北京:科学出版社, 1998, 165 - 167
- [2] James E K. Organic materials for optical data storage media: an overview [J]. Journal of Imaging Technology, 1986, 12(3):40
- [3] 干福熹. 信息材料[M]. 天津:天津大学出版社, 2000, 172 - 173
- [4] 杨松杰, 孟凡顺, 陈孔常, 等. 菁染料和份菁染料的合成及其溶液的光稳定性研究[J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(3):185 - 192
- [5] 曾万学, 陈萍, 郑德水. 多甲川键菁染料光氧化机理研究[J]. 感光科学与光化学, 1995, 13(2): 136 - 142

Photostability of cyanine dyes and influenced by oxygenquencher

Zheng Xiang-di Wei Jie Liu Li-feng Zhong Jun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Four cyanine dyes with different heterocyclic stem nuclei structures were chosen for studying the spectrum characteristics and the effect of singlet oxygenquencher on the photostability of cyanine dyes. The results show that the four cyanine dyes have a high absorption value in near-infrared range, and the photooxidations of the dyes follow quasi-first-order kinetics. It is found that the photostability of the dyes with different heterocyclic stem nuclei structures is in such order: benindolenine > benquinoline > benzothiazole, in the conditions that the rate constants k of the photooxidation reaction of four dyes were measured. A singlet oxygenquencher was chosen successfully to stabilize cyanine dyes. It is indicated that the content of oxygenquencher can also affect the photostability of dyes.

Key words: cyanine dye; photostability; photooxidation; oxygenquencher

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 44 页)

Synthesis of novel allyl-containing benzoxazines and their thermal properties

Zhang Bing-wei Xu Ri-wei Ding Xue-jia Yu Ding-sheng

(College of Materials Science and Engineering, The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Two novel allyl-containing benzoxazine monomers bi(N-allyl-4-dihydro-1,3,2-benzoxazine) and (2,2,(N-allyl)-4-dihydro-1,3,2-benzoxazine)-propane were synthesized using 4,4'-dihydroxyl biphenyl and bisphenol A. Their structures and compositions were analyzed by NMR, FTIR and elemental analysis. The cure behavior of monomer DBA was investigated via a stepwise cure process. And the thermodynamic properties and heat resistance of the thermal polymers prepared from these two monomers were also studied.

Key words: allyl-containing benzoxazine; heat resistance properties; thermodynamics

(责任编辑 朱晓群)