

# 聚苯并噁嗪预聚体的结构与固化行为的研究

史子兴 潘颖 王一中 余鼎声  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用以甲苯为溶剂的溶液法合成了一种成环率高的聚苯并噁嗪预聚体即聚双(3,4-二氢-3-苯基-1,3-苯并噁嗪)预聚体,通过<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、GPC和DSC对预聚体的结构和固化行为进行了研究。结果表明,该预聚体的成环率与溶剂的极性有关,溶剂极性越强,成环率越低;成环率对预聚体的固化温度和  $T_g$  有一定的影响,成环率越低,预聚体的固化温度越低,其固化产物的  $T_g$  越低。

**关键词:** 聚苯并噁嗪; 预聚体; 固化行为

**中图分类号:** TQ 323.1

## 引言

苯并噁嗪化合物是一种新型热固性树脂的中间体,90年代以来,美国学者 Ishida 对这类化合物的合成和应用进行了研究<sup>[1~3]</sup>,研究发现,该化合物的固化产物有优良的耐热性、阻燃性、电性能及硬度等,具有广阔的应用前景。但苯并噁嗪化合物的合成方法还存在很多问题,目前采用的方法是以二噁烷为溶剂的溶液法,该方法得到的产物成环率低,因而存储期短,且二噁烷的价格高,使其合成的成本提高。本文在此基础上,对苯并噁嗪的合成工艺作了进一步的探索,本合成方法目前尚未见文献报道。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

双酚 A,化学纯,华北地区特种化学试剂开发中心;苯胺,化学纯,上海试剂分厂;甲苯,丁醇,二噁烷,化学纯,北京益利精细化学品有限公司;甲醛( $w = 37\%$ 的水溶液),化学纯,石家庄有机化工厂;多聚甲醛,化学纯,天津泰德精细化学有限公司。

### 1.2 聚双(3,4-二氢-3-苯基-苯并噁嗪)(BZ)预聚体合成工艺路线

**1.2.1 以甲苯为溶剂的合成工艺路线** 在配备搅拌器、冷凝管和温度计的三口瓶中,加入多聚甲醛 12 g(0.4 mol)、丁醇 20 mL、NaOH 0.2 g,在 40

反应 1 h 至溶液透明;降温至 10 加入甲苯 40 mL 和苯胺 18.8 g(0.2 mol),在 15 反应 1 h;加入甲苯 50 mL、双酚 A 22.8 g(0.1 mol),升温至 80 回流 5 h 后降温,静置分层;分离水层,得到淡黄色的 BZ 预聚体甲苯溶液,减压蒸馏出甲苯,即得淡黄色树脂状 BZ 预聚体。

**1.2.2 以二噁烷为溶剂的合成工艺路线** 在配备搅拌器、冷凝管和温度计的三口瓶中,加入二噁烷 100 mL、甲醛水溶液 32 g(0.4 mol);在 5~10 下,滴加苯胺 18.8 g(0.2 mol),反应 1 h 后,加入双酚 A 22.8 g(0.1 mol);升温至 80 回流 5 h,减压蒸馏出二噁烷,即得深黄色树脂状 BZ 预聚体。

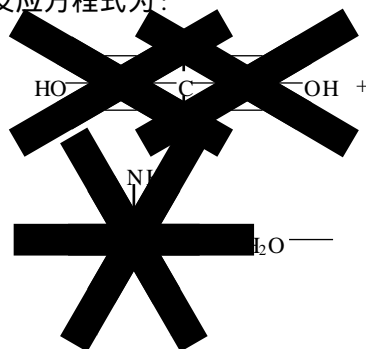
### 1.3 分析方法

采用 Nicolet SXB60 型傅立叶红外光谱仪、Varin EM-360L 型核磁共振仪和 Waters 150-C 型 GPC 分析仪对 BZ 预聚体进行结构表征。采用 Perkin-Elmer DSC-2C 热分析仪,对聚苯并噁嗪预聚体的固化行为进行研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BZ 预聚体的合成原理

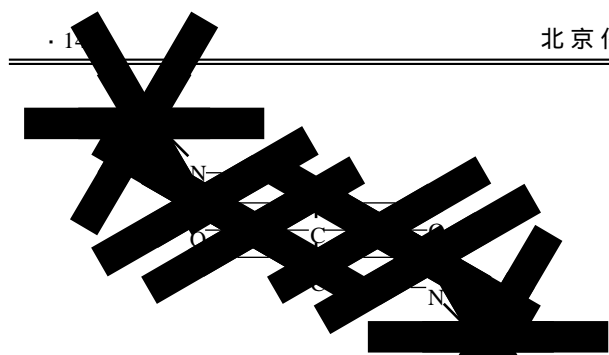
BZ 预聚体是由甲醛、双酚 A、苯胺三分子脱水而成,其反应方程式为:



收稿日期: 1999-09-16

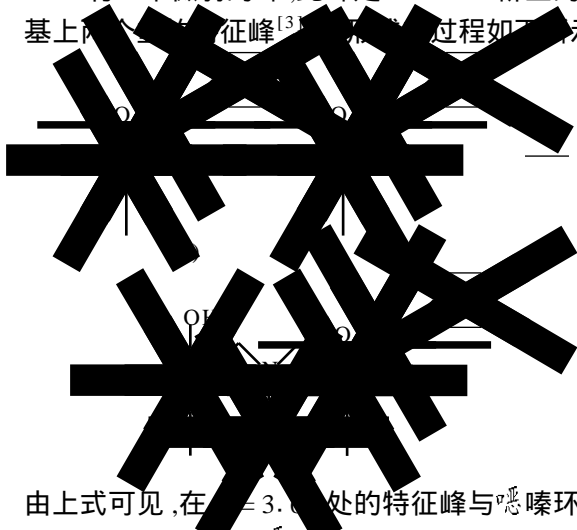
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59973003)

第一作者: 男,1972年生,博士生



## 2.2 $^1\text{H-NMR}$ 对BZ预聚体结构的表征

图1为溶液法(以甲苯为溶剂)合成的苯并咪唑预聚体的 $^1\text{H-NMR}$ 图。从图1中可以看出,咪唑环上两个亚甲基氢的特征峰 $\delta = 5.36$ ,  $\delta = 4.61$ 存在,这说明体系含有一定量的咪唑环<sup>[3]</sup>,同时,在 $\delta = 3.66$ 有一个微弱的峰,此峰是Mannich桥上的亚甲基上丙酮的特征峰<sup>[3]</sup>,其开环过程如图2所示:



由上式可见,在 $\delta = 3.66$ 处的特征峰与咪唑环开环有关,其开环过程为咪唑环A上处于N和O之间的一组亚甲基取代咪唑环B的邻位氢,形成Mannich桥,同时,A中的氧原子夺走被取代的邻位氢,形成酚羟基, $\delta = 4.85$ 即为酚羟基上氢的特征峰,此时形成了苯并咪唑的二聚体。由此可见,在合成苯并咪唑的过程中,得到的产物并不是100%的含有咪唑环苯并咪唑单体,某些生成的咪唑环将在合成过程

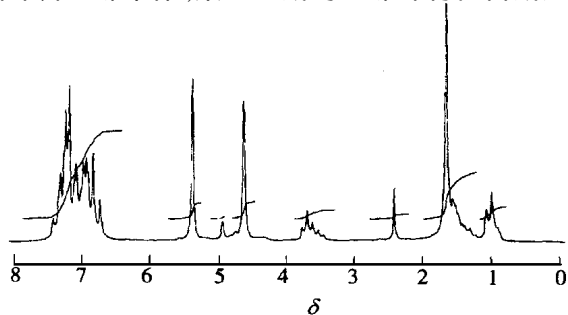


图1 BZ预聚体的 $^1\text{H-NMR}$ 图

Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of BZ precursor using toluene as solvent

中开环,形成二聚体、三聚体、等多聚体,可采用环化率来表征咪唑环的成环程度,环化率指咪唑环上亚甲基氢的实测值(mol)与理论值(mol)之比。以图1为例,首先求出咪唑环中的两个亚甲基上四个氢的积分面积与Mannich桥上亚甲基氢的积分面积之比,其比值为3.3,则该苯并咪唑预聚体的成环程度即环化率为78%。此外在 $\delta = 2.42$ 及 $\delta = 1.76$ 的峰是残余溶剂的特征峰,没有有效清除溶剂的原因是,在高温除去溶剂,会使部分咪唑环开环,从而不能有效表征在溶液合成过程中的咪唑环的成环情况。

$^1\text{H-NMR}$ 图证明溶液法合成得到的产物是预聚体而不是单体,这主要是由于甲醛、苯胺、双酚A三分子缩合成咪唑环后,部分咪唑环不稳定,开环形成Mannich桥,得到齐聚物。

## 2.3 FT-IR对聚苯并咪唑预聚体结构的表征

图2为聚苯并咪唑预聚体的FT-IR图,从图中可以看出:在 $3600\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 出现了一组吸收谱带,是酚羟基以及预聚体中氢键<sup>[1]</sup>的特征吸收谱带。在 $1600\text{ cm}^{-1}$ 左右,有一个强度较强的吸收谱带,是苯环的“C=C”伸缩振动吸收峰,咪唑环的开环,稠环结构的破坏,使得苯环伸缩振动得到了加强<sup>[4]</sup>。在 $1495\text{ cm}^{-1}$ 左右强度较强的吸收谱带,是苯环上三个氢被取代基团取代的特征吸收峰,由于咪唑环开环,苯环上位于咪唑环邻位的活泼氢被取代,因而在 $1480\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了苯环四取代的特征谱带,使得预聚体在此波数中特征谱带变宽<sup>[5]</sup>;在 $1230\text{ cm}^{-1}$ 左右的谱带是咪唑环上Ar—O—C的伸缩振动特征峰,由于咪唑环开环,部分Ar—O—C转变为Ar—O—H结构,从而使Ar—O伸缩振动吸收峰在此波段,吸收峰将变宽<sup>[5]</sup>。在

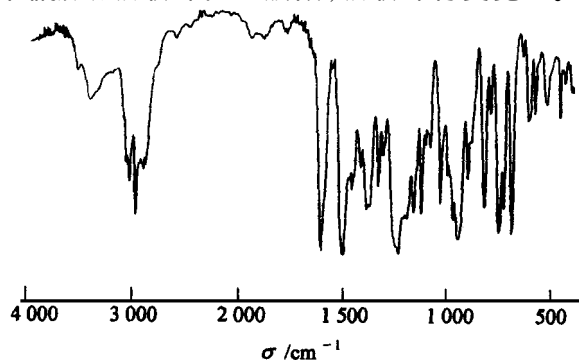


图2 BZ预聚体的FT-IR图

Fig. 2 FT-IR spectrum of BZ precursor

950  $\text{cm}^{-1}$  左右的强吸收谱带,是该预聚体的噁嗪环特征吸收峰<sup>[3]</sup>;在 830  $\text{cm}^{-1}$  左右是苯环上未取代邻位氢的面外弯曲吸收振动峰。

从以上的分析表明通过溶液法合成的苯并噁嗪为预聚体,而不是单体,它包含单体、二聚体、三聚体以及各种复杂结构的开环齐聚物。

#### 2.4 反应介质对苯并噁嗪预聚体结构的影响

以二噁烷为溶剂,预聚体的<sup>1</sup>H-NMR 谱图见图 3,从图中可以看出,在  $\delta = 3.72$  处有一个强度很高的尖锐峰,它是 Mannich 桥亚甲基的 H 质子峰,在  $\delta = 5.31$  和  $\delta = 4.56$  处分别为噁嗪环上的两个亚甲基 H 质子峰,通过计算得到成环率为 55%,该成环率值远低于以甲苯为溶剂的反应产物的成环率值(见图 1)。

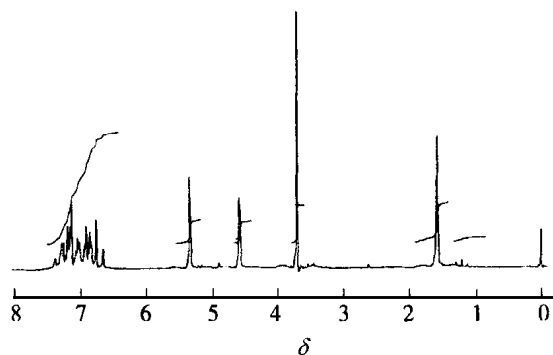


图 3 二噁烷为溶剂的 BZ 预聚体的<sup>1</sup>H-NMR 图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of BZ precursor using dioxane as solvent

通过 GPC 谱图(图 4)可见,以二噁烷为反应介质制得的苯并噁嗪预聚体,它的淋出时间为 36.7 ~ 41.06 min,而以甲苯为反应介质制得的苯并噁嗪环预聚体,其淋出时间为 37.67 ~ 41.46 min,这说明以二噁烷为反应介质的苯并噁嗪预聚体分子量且含有较多的 Mannich 桥结构。

通过以上分析表明,反应介质对苯并噁嗪的成环反应有显著的影响,不同的反应介质影响着噁嗪环的开环的难易程度。在二噁烷中,一部分生成的噁嗪环易打开,生成了酚羟基和 Mannich 桥,因此,成环率较低;在甲苯中,噁嗪环不易开环,成环率高。

从溶剂影响噁嗪环开环能力的分析可以看出,溶剂的极性对噁嗪环开环能力有一定的影响,溶剂极性越高,噁嗪环越易开环,其原因为噁嗪环为含

N、O 杂原子的六元环,因此其开环聚合只能进行阳离子聚合,而阳离子聚合受到溶剂极性影响很大,极性高,有利于开环聚合同时进行链增长,因而相对来说不利于噁嗪环的稳定,因此,在极性较强的二噁烷中,生成的噁嗪环不稳定,噁嗪环易开环;只有在极性较弱的甲苯中,噁嗪环才较稳定。

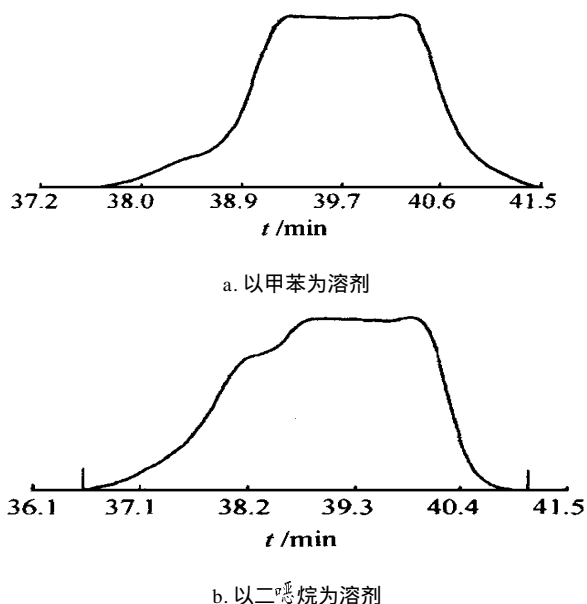


图 4 BZ 预聚体的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC chromatographs of BZ precursor using a. toluene b. dioxane as solvent

## 2.5 聚苯并噁嗪预聚体的固化行为的研究

### 2.5.1 环化率对固化温度的影响

表 1 列出了 DSC 非等温固化过程的固化温度参数。

表 1 BZ 预聚体环化率与固化温度的关系(10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

Table 1 The relationship between the ring content and curing temperature of BZ precursor

环化率 / %	$T_1$ / K	$T_2$ / K	$T_3$ / K	$H$ / ( $\text{J g}^{-1}$ )	$T_g$ / K
100	499.16	526.08	554.64	327.7	392
78	470.53	509.38	544.93	271.3	382
55	431.83	475.53	535.76	230.9	375

$T_1$ —起始固化温度;  $T_2$ —峰顶固化温度;  $T_3$ —终止固化温度。

从表 1 可以看出,随着环化率的降低,  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  分别降低,其中  $T_1$  降得最多,如环化率为 55% 的苯并噁嗪预聚体与单体相比,降低了近 60 K,  $T_3$  降低的较少,因此,随着环化率的降低,固化温度范围变宽,固化反应热降低。究其原因,可能是苯并噁

嗪预聚体中含有一定量的酚羟基,酚羟基对噁嗪环的开环具有一定的催化作用<sup>[3]</sup>,使噁嗪环在较低的温度下就能开环,且成环率越低,酚羟基含量就越高,从而  $T_1$  越低。

**2.5.2 环化率对苯并噁嗪固化体系玻璃化转变的影响** 从表 1 可以看出,环化率越高,玻璃化温度  $T_g$  越高,这是因为,环化率低的苯并噁嗪固化体系在低固化温度下,由于酚羟基的催化作用,噁嗪环开环,所以体系的粘度上升快,固化反应很快就进入扩散控制阶段,导致反应速度下降,因此最终体系的固化反应程度低,所以  $T_g$  低。

### 参 考 文 献

- [1] Ishida Hatsuo, Hong Yee Low. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin. *Macromolecules*, 1997, 30: 1099~1106
- [2] Ishida Hatsuo, Douglas I Allen. Physical and Mechanical Characterization of Near-Zero Shrinkage Polybenzoxazines. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 1996, 34: 1019~1030
- [3] Ning X, Ishida Hatsuo. Phenolic Materials via Ring-Opening Polymerization: Synthesis and Characterization of Bisphenol-A Based Benzoxazine and Their Polymers. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Chemistry*, 1994, 32: 1121~1129
- [4] 赵瑶兴,孔祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定. 合肥:中国科学技术大学出版社,1992
- [5] 荆照瑛,陈式棣,么恩云. 红外光谱实用指南. 天津:天津科学技术出版社,1992

[1] Ishida Hatsuo, Hong Yee Low. A Study on the Volume-

## Study for the structure and curing behavior of polybenzoxazine precursor

SHI Zi-xing PAN Ying WANG Yi-zhong YU Ding-sheng

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

**Abstract:** A novel thermosetting polymer precursor, which is called polybis(3,4-dihydro-3-phenyl-1,3-benzoxazine) (BZ) precursor, was synthesized successfully in the solvent toluene. Its composition and structure were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC, and the curing behavior of BZ was investigated using the differential scanning calorimetry (DSC). The result shows that the composition of BZ is, to a large extent, dependent on the polarity of the reaction medium, and the more polarity of solvent is, the less ring content is. It is also shown that because the free phenol structure in BZ can catalyze the curing reaction of BZ, the lower the ring content is, the lower both the initial curing temperature and the glass transition temperature are.

**Key words:** polybenzoxazine; precursor; curing

## 段雪教授被聘为“长江学者奖励计划”特聘教授

我校青年教授段雪博士 2000 年被聘为“长江学者奖励计划”特聘教授。  
教育部批准我校设立“长江学者奖励计划”特聘教授岗位 3 个。