

双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮的 合成及聚合反应研究*

扈艳红^{1**} 罗永红¹ 万里强¹ 齐会民¹ 黄发荣¹ 杜 磊²

(¹华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237) (²中国航天科技集团公司第八研究院 上海 200233)

摘 要 合成了两种单体-双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮,研究了一种新的低温聚合体系——双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮在烘箱中的本体聚合行为.通过红外、核磁共振以及质谱、元素分析等表征了单体的结构.利用傅立叶红外技术(FT-IR)跟踪了聚合反应过程中特征基团的变化,采用差示扫描量热技术(DSC)研究了聚合反应工艺及其动力学,热失重分析(TGA)考察了聚合产物的热稳定性.通过 Kissinger 法和 Ozawa 法获得了反应的一些动力学参数.结果表明,双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮易发生 1,3-偶极环加成聚合反应,在聚合物结构中形成三唑五元环,它们的聚合起始温度在 70℃ 左右,聚合反应的主反应是一级反应,表观活化能 $\Delta E = 84.6 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $A = 4.865 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$. 同时发现,聚合物具有较好的热稳定性.

关键词 双酚 A 二炔丙基醚,叠氮化合物,1,3-偶极环加成反应,三唑,低温固化

为满足航空航天结构材料和国防军用材料的需求,研究开发低温固化、高温使用的树脂基复合材料是高分子材料工作者多年追求的目标.国外从上世纪 70 年代开始低温固化高温使用(Low temperature moulding, LTM)树脂体系及其复合材料的研究^[1].其中以英国的 ACG 公司和美国的 AirTech 公司为代表,分别推出了 LTM 和 Low temperature curing (LTC)系列预浸料产品,相应的 LTM 树脂体系及其预浸料已在一系列飞行器结构与模具制作中得到了应用^[2].在我国, LTC 的研究尚处于最初阶段,所研究的树脂体系均集中在环氧树脂方面^[3].

20 世纪 60 年代后期,研究发现分子结构中同时具有叠氮基和炔基的双官能团化合物,可以发生分子内的 1,3-偶极环加成反应,生成主链含三唑环的线形聚合物.上述反应可以在较低温度如 70℃ 甚至室温发生,形成的聚合物具有很好的热稳定性,但后来未见有更多的研究报道^[4,5].前苏联利用上述反应进行新型含高能量粘合剂的研究^[6],北京理工大学也在开展类似的初步探索^[7,8].

叠氮基由于它的高能量特征,其相应的化合物与炔烃衍生物的环加成为放热反应,可望实现低温固化,而固化后的树脂主链含有刚性的三唑环,可以赋予树脂较好的耐温性能.因此,我们希

望利用叠氮化合物与炔烃偶极环加成聚合反应,制备一种可低温固化、高温使用的树脂基体材料.本文主要通过双酚 A 二炔丙基醚与联苯二苄叠氮的 1,3-偶极加成反应,合成了分子结构中含有 1,2,3-三唑杂环的线形聚合物,利用 FT-IR 和 DSC 分析研究了聚合反应进程及其动力学,表明聚合反应在较低温度(60~70℃)即可发生, TGA 结果表明聚合物具有较好的热稳定性.

1 实验部分

1.1 仪器

红外光谱在 Nicolet5SXC 红外光谱仪上测定;核磁共振氢谱在 Advance 500Hz 核磁共振仪(德国 BRUKA 公司)上测得,以 TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂;质谱在 HP5989A 质谱仪 EI50-400(美国 HP 公司)上测得;元素分析在德国 Elementar vario EL III 元素分析仪上测定;熔点在 SGW X-4 显微熔点仪(上海精密科学仪器有限公司)上测得;差示扫描量热在 Netzsch DSC 204 差示扫描量热上测得, N_2 气氛;热失重分析在 Mettler TGA/SDTA 851 热分析仪上测得, N_2 气氛,升温速率为 10 K/min.

1.2 试剂

双酚 A, 氢氧化钠, 四丁基溴化铵, 溴丙炔均为分析纯化学试剂;联苯二苄氯, 工业级;叠氮化

* 2004-04-12 收稿, 2004-06-03 修稿; 国家 863 计划资助项目(项目号 2002AA35103), 国家 973 项目(项目号 5131101);

** 通讯联系人, E-mail: huyhxy@ecust.edu.cn

钠,化学纯;苯,四氯化碳,甲醇,*N,N*-二甲基甲酰胺均为市售分析纯化学试剂。以上试剂在使用前未作其它处理。

1.3 4,4'-联苯二苄叠氮的合成

在三口烧瓶中加入氯化苄(0.05 mol), NaN_3 (0.1 mol), 苯(20 mL)和 DMF(20 mL)。反应液在搅拌下加热到 70℃, 在 70~75℃ 保温反应 3 h。反应进程用薄板层析(TLC)跟踪, 反应结束后冷却到室温, 将反应液倒入 200 mL 去离子水中, 静置过夜, 析出白色固体。过滤, 滤饼用去离子水洗涤, 干燥后得白色粉末状固体, 产率 86%, mp 67~71℃; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ): 4.40 (s, 2H, CH_2), 7.39~7.42 (d, 2H, ArH), 7.60~7.263 (d, 2H); IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3030, 2910, 2848, 2214, 2129, 1561, 1497, 1436, 1434, 1400, 1319, 1140, 1000, 801; MS (EI, m/e): 264 (M^+), 236 ($\text{M}-\text{N}_2$) $^+$, 222 ($\text{M}-\text{N}_3$) $^+$, 208 ($\text{M}-\text{N}_3-\text{CH}_2$) $^+$, 180 ($\text{M}-\text{N}_3-\text{N}_2-\text{CH}_2$) $^+$, 166 ($\text{M}-2\text{N}_3-\text{CH}_2$) $^+$ 。

1.4 双酚 A 二炔丙基醚的合成

双酚 A 二炔丙基醚的合成参考文献[9]的方法并改进。将双酚 A (0.05 mol), 氢氧化钠 (0.15 mol) (过量), 四丁基溴化铵 (0.2 g) 和去离子水 (30 mL) 加入三口烧瓶中, 加热到 80℃ 后在 2 h 内缓慢地滴加完溴丙炔 (0.125 mol) (过量), 然后将温度升到 85℃, 反应 6 h, 整个过程氮气保护, 得到淡黄色的固体。粗产物用去离子水洗涤, 过滤除去 NaCl, NaOH 等杂质, 经甲醇两次重结晶后得到 8.53 g 淡黄色晶体, 产率 56.1%, mp 78.5~79.5℃; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ): 1.62 (s, 6H, CH_3), 2.50 (tr, 2H, $\equiv\text{CH}$), 4.65 (d, 4H, CH_2), 6.86 (m, 4H, O—Ar—H), 7.15 (m, 4H, C—Ar—H); IR

(KBr, ν , cm^{-1}) 3284, 3263, 3037, 2970, 2875, 2118, 1605, 1580, 1507, 1450, 1366, 1290, 1264, 1219, 1181, 1152, 1018; 元素分析 ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$), 实测值 (计算值)(%), C 82.19 (82.87), H 6.63 (6.62)。

1.5 双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮的成环聚合反应

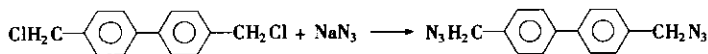
取等摩尔比的上述两种化合物混合均匀, 在烘箱中进行热聚合反应。聚合进程为 70℃ 1 h, 然后从 80℃ 开始, 每间隔 10℃ 保温 2 h, 最终聚合温度到 240℃ 结束。

2 结果与讨论

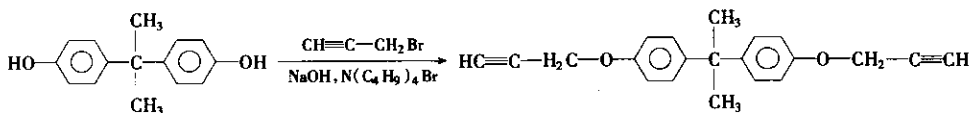
2.1 单体的合成

双官能团叠氮化合物 4,4'-联苯二苄叠氮的合成由相应的取代苄氯为原料, 与叠氮化钠反应制得(示意图 1), 该反应属亲核取代反应, 可以得到较高的产率。产物的红外谱图中, 在 2213 cm^{-1} 和 2129 cm^{-1} 处的双吸收峰归属于 $-\text{N}_3$ 的不对称伸缩振动, 1318 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{N}_3$ 的对称伸缩振动, 2910 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动, 1400 cm^{-1} 处的吸收峰表明与 $-\text{N}_3$ 相连的 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动, 同时在 1434、1436 cm^{-1} 处分裂为双峰; 而 3030 cm^{-1} 为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 振动, 1561 cm^{-1} 、1497 cm^{-1} 为苯环骨架振动, 1140 cm^{-1} 处为苯环面内弯曲, 1000 cm^{-1} 处为苯环呼吸振动, 801 cm^{-1} 处为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动。核磁共振谱图分析和质谱分析结果均表明得到预计结构的化合物。

双酚 A 二炔丙基醚的合成采用相转移催化法, 由一步反应制得(示意图 2)。



Scheme 1 Preparation of 4,4'-biphenyl dibenzyl azide (BPDBA)



Scheme 2 Synthesis of bispropargyl ether of bisphenol-A (BPEBA)

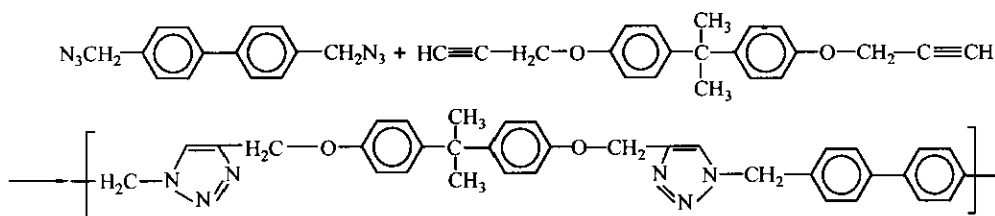
对双酚 A 二炔丙基醚的红外光谱分析表明, 3284 cm^{-1} , 3263 cm^{-1} 处的强峰信号归属于 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 2118 cm^{-1} 的小尖峰归属于 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的伸缩振动, 1264 cm^{-1} 处的峰归属于 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动; 1219 cm^{-1} 出现的峰应归属于

Ar—O—C—醚键中 Ar—O—的伸缩振动, 1018 cm^{-1} 处的峰归属于 Ar—O—C 醚键中 $-\text{O}-\text{C}-$ 的伸缩振动; 2970 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 上 C—H 不对称伸缩, 2875 cm^{-1} 为 C—H 对称伸缩, 1366 cm^{-1} 和 1290 cm^{-1} 双峰为 C— CH_3 的对称弯曲, 1181 cm^{-1} 、

1152 cm^{-1} 为偕二甲基的骨架振动;而 3037 cm^{-1} 为苯环的 —C—H 振动, 1605 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 、 1507 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 为苯环骨架振动. 元素分析结果与核磁共振谱图结果分析进一步确证产物的结构. 上述分析结果均与文献[9]相一致.

2.2 双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮的成环聚合反应

虽然有机叠氮化合物与多官能团全芳香炔烃通过 1, 3 偶极加成反应可形成聚合产物, 但暴露出脆性大等缺陷. 双酚 A 二炔丙基醚分子结构中



Scheme 3 1, 3-Dipolar cycloaddition polymerization of BPDBA with BPEBA

2.2.1 聚合反应过程的红外跟踪 双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮的线形聚合反应为 1, 3-偶极环加成反应, 首先利用 FT-IR 分析跟踪聚合过程中特征官能团的变化, 如图 1 所示. 由图中可以看出, 聚合反应未进行前, 反应的原料联苯二苄叠氮及双酚 A 二炔丙基醚(1:1 等摩尔比混合)的特征基团明显, 其中 —N_3 不对称伸缩振动峰在 2133 cm^{-1} 附近出现, 对称伸缩振动峰在 1318 cm^{-1} 附近出现; 而 $\text{—C}\equiv\text{CH}$ 基团中, =C—H 的伸缩振动在 3284 cm^{-1} 和 3263 cm^{-1} 波数处出现, 弯曲振动峰在 1264 cm^{-1} 处, $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 的伸缩振动也出现在 2098 cm^{-1} 处, 几乎与 —N_3 的不对称伸缩振动峰重合. 随着温度的升高, 聚合反应开始进行, 从 80°C 开始, 在 3138 cm^{-1} 处出现三唑环上 —C—H 的特征振动吸收峰, 表明炔基与叠氮基开始加成环化, 生成三唑类化合物(三唑环中应该出现在 1600 cm^{-1} 附近的 —C=C— 伸缩振动峰和 1450 cm^{-1} 附近的 —N=N— 伸缩振动峰^[10], 与苯环的骨架振动峰重叠, 以及 —C—N— 在 $1360\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ 区域中的伸缩振动与醚键的伸缩振动峰重合), =C—H 在 1264 cm^{-1} 处弯曲振动峰和 —N_3 在 1318 cm^{-1} 对称伸缩振动峰消失; 3284 cm^{-1} 和 3263 cm^{-1} 处炔基的 =C—H 的伸缩振动峰开始变弱, 在 120°C 即已消失; 在 2100 cm^{-1} 附近重合的叠氮基特征峰与炔基的 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 伸缩振动峰, 随着聚合反应温度的

升高, 该峰逐渐减弱, 至 200°C 完全消失了; 而反应体系中苯环、醚键以及甲基、亚甲基的各种振动吸收峰保持不变; 不过, 随着反应温度的提高, 在 3450 cm^{-1} 附近有一宽峰出现, 主要是由于聚合反应在空气下进行, 反应体系中有 —OH 的形成. 红外分析结果表明苄基二叠氮与双酚 A 二炔丙基醚在热聚合过程中确实发生 1, 3-偶极加成反应, 生成分子结构中含三唑环的线形聚合物.

双酚 A 二炔丙基醚与 4,4'-联苯二苄叠氮的成环聚合反应如示意图 3 所示.

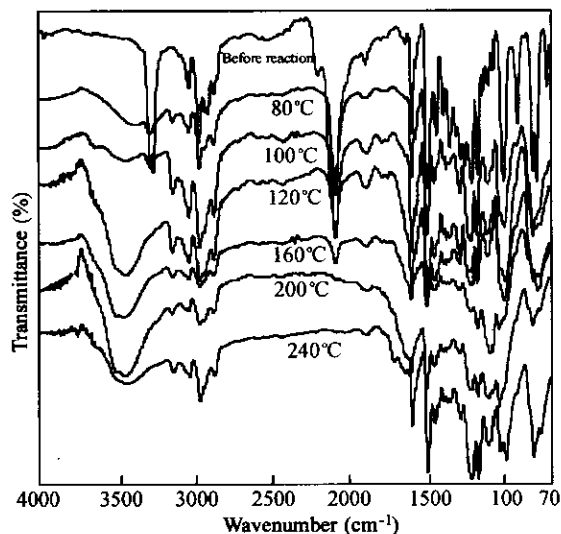


Fig. 1 FT-IR spectra of BPEBA with BPDBA polymerization

2.2.2 聚合反应热分析 利用 DSC 研究了联苯二苄叠氮与双酚 A 二炔丙基醚聚合反应, 不同的升温速率下的 DSC 曲线如图 2 所示. 由图中可

以看到,在 50 ~ 60℃ 之间出现吸热峰是由反应原料熔化吸热引起,而在 60 ~ 70℃ 开始出现明显的放热现象,应该是环加成反应放热造成的。

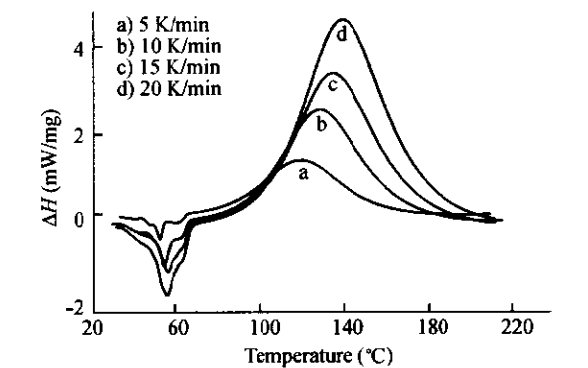


Fig. 2 DSC curves of BPEBA/BPDBA polymerization at different heating rates

表 1 为不同升温速率下 DSC 曲线特征温度.由图 2 和表 1 可以看到,随着升温速率的增加,体系反应的初始温度 T_i ,峰值温度 T_p 和终止温度 T_f 依次向高温方向移动.分别以起始温度 T_i 、峰温 T_p 、终点温度 T_f 对升温速率 ϕ 作图,拟合成直线,外推得到在升温速率为 0 时的起始温度 (T_{gel}) = 85℃,峰温 (T_{cur}) = 117℃,终点温度 (T_{reat}) = 152℃.

Table 1 Typical temperature parameters of DSC scans at different heating rates			
ϕ (K/min)	T_i (K)	T_p (K)	T_f (K)
5	363.9	395.8	433.2
10	371.9	405.2	440.6
15	378.2	411.8	451.2
20	380.9	416.2	455.9

聚合反应红外跟踪、热分析及聚合工艺推算的分析结果表明叠氮化合物与炔烃的 1,3-偶极环加成聚合反应在较低温度下即可进行.结合上述分析结果,考虑实际聚合过程等因素,确定聚合反应初始温度为 70℃.

2.2.3 聚合反应动力学 研究反应动力学的方法中,利用 DSC 热分析数据是一种常用的方法^[11].本研究同时利用 DSC 测试不同升温速率下的体系反应曲线,研究了聚合反应的动力学,得到相关数据如表 2 所示.

按照 Kissinger 方法作 $\ln(\phi/T_p^2) \sim (1/T_p)$ 图(如图 3),得到直线的斜率为 $k = -\Delta E/R = -10.176$,其聚合反应表观活化能为 $\Delta E = 84.6$ kJ/mol.由不同升温速率下的峰顶温度求得不同的频率因子,如表 3 所示,则平均频率因子 $A =$

$4.865 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}.$

Table 2 Kinetic parameters from DSC scan curves of BPEBA/BPDBA polymerization at different heating rates

ϕ (K/min)	T_p (K)	$\ln(\phi/T_p^2)$	$1/T_p (\times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$	ΔH (J/g)
5	395.8	-10.35	2.526	774.8
10	405.2	-9.706	2.468	785.5
15	411.8	-9.333	2.428	767.2
20	416.3	-9.067	2.402	789.1

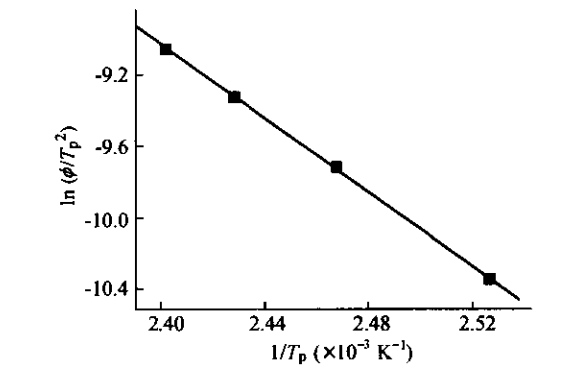


Fig. 3 Kissinger plot of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $(1/T_p)$

Table 3 Pre-exponential factor A by Kissinger method at different heating rates

ϕ (K/min)	T_p (K)	A (min^{-1})
5	395.8	4.756×10^{10}
10	405.2	4.989×10^{10}
15	411.8	4.854×10^{10}
20	416.3	4.861×10^{10}

叠氮化合物与炔基化合物的反应机理一般认为是一级协同反应,通过峰型指数得反应级数 $n = 1.19$,与文献[7]报道的数据相似,均为非整数,表明聚合反应的机理比较复杂,除了联苯二苄叠氮与双酚 A 二炔丙基醚的一级聚合反应外,还伴随有其它的副反应.

为验证上述数据的可靠性,同时利用 Doyle-Ozawa 法处理 DSC 动力学参数,相关的数据列于表 4.以 $\lg \phi$ 对 $1/T_p$ 作图,如图 4 所示,得到一条直线,其斜率 $k = 0.4567$, $\Delta E/R = 4.831$,相应的表观活化能 $\Delta E = 87.94$ kJ/mol,与利用 Kissinger 法得到的结果吻合.

Table 4 Kinetic parameters by Doyle-Ozawa method of BPEBA/BPDBA polymerization at different heating rates

ϕ (K/s)	$\lg \phi$	$1/T_p (\times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$
0.083	-1.08	2.526
0.17	-0.78	2.468
0.25	-0.6	2.428
0.33	-0.48	2.402

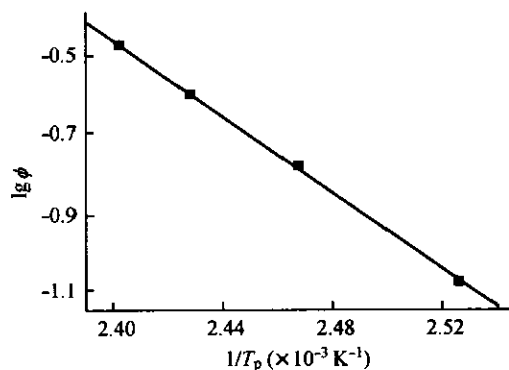
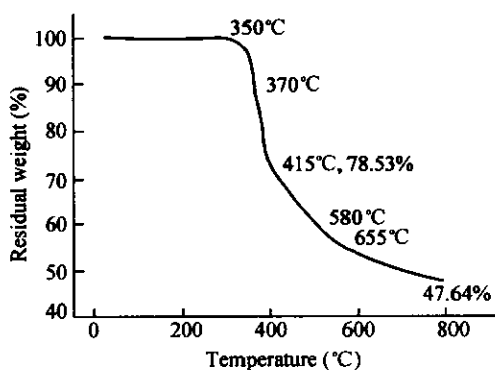
Fig. 4 Doyle-Ozawa plot of $\lg \phi$ versus $1/T_p$ 

Fig. 5 TGA curves of the polytriazole

2.2.4 聚合物的热稳定性 对所合成的聚合物进行热失重(TGA)分析,如图5所示,聚合物的热分解可分为两个阶段.第一阶段的分解可能为醚键的断裂或脂肪链的断裂,分解开始温度350℃,分解最快温度370℃,分解结束温度415℃,分解残留百分数78.53%,第二阶段的分解可能为芳香环或杂环的裂解,分解开始温度580℃,分解最快温度655℃,800℃残留百分数47.64%.上述TGA的分析数据表明,对苯二苄基二叠氮与双酚A二炔丙醚反应生成的线性聚合物具有较好的热稳定性.

通过对双酚A二炔丙基醚与联苯二苄叠氮的聚合行为的研究,可知双酚A二炔丙基醚与联苯二苄叠氮在较低温度下发生1,3-偶极环加成聚合反应,形成分子结构中含三唑五元环的线形聚合物,聚合起始温度在70℃左右.动力学研究表明反应体系的线形聚合是一级反应,聚合反应表观活化能为 $\Delta E = 84.6 \text{ kJ/mol}$,平均频率因子 $A = 4.865 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$.热失重分析表明聚合物的杂环结构具有很好的热稳定性,因此双酚A炔醚与叠氮化合物的聚合体系可以作为一种低温固化高温使用的树脂体系.

REFERENCES

- Jenkins R K, Kimmel B G, Luster G. US patent, C08G030-14, 3989673. 1976-11-02
- Zhang Fengfan (张凤翻), Zhang Wenting (张雯婷). High-Tech Fiber & Application (高科技纤维与应用), 2002, 27(1): 15 ~ 21
- Wang Shaomin (汪少敏), Guo Meili (过梅丽), Yin Lixin (殷立新), Zhou Chun (周纯). Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2002, 19(2): 28 ~ 32
- Johnson K E, Lovinger J A, Parker C O, Baldwin M G. J Polym Sci, Part B: Polymer Letters, 1966, 4(12): 977 ~ 979
- Baldwin M G, Johnson K E, Lovinger J A, Parker C O. J Polym Sci, Part B: Polymer Letters, 1967, 5(11): 803 ~ 805
- Belousov A M, Paznikov E A, Petrova G Ya, Kalmykov P I. Russian J Applied Chem, 2003, 37(7): 1164 ~ 1166
- Wang Xiaohong (王晓红), Feng Zengguo (冯增国), Ling Jian (凌剑). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (4): 397 ~ 401
- Wang Xiaohong (王晓红), Feng Zengguo (冯增国). Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2001, 17(3): 1 ~ 4
- Reghunadhan Nair C P, Bindu R L, Krishnan K, Ninan K N. Eur Polym J, 1999, (35): 235 ~ 246
- Abu-Orabi S T, Adnan A M, Jibril I, Mari' I F M, Ali A A. J Heterocyclic Chem, 1989, (26): 1461 ~ 1468
- Cui Zhazhen (崔占臣), Lü Changli (吕长利), Yang Bai (杨柏), Su Xiaoping (苏小平), Yang Hai (杨海), Huo Chengsong (霍承松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (2): 149 ~ 152

1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION POLYMERIZATION OF BISPROPARGYL ETHER OF BISPHENOL-A WITH 4,4'-BIPHENYL DIBENZYL AZIDE AND THEIR THERMAL ANALYSES

HU Yanhong¹, LUO Yonghong¹, WAN Liqiang¹, QI Huimin¹, HUANG Farong¹, DU Lei²

(¹ School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² The Eighth Academy of China Aerospace Corporation, Shanghai 200233)

Abstract Two monomers, bispropargyl ether of bisphenol-A (BPEBA) and 4,4'-biphenyl dibenzyl azide (BPDBA) were synthesized and characterized with FT-IR, ¹H-NMR and elementary analysis. Their bulk polymerization was conducted in an oven, and a polytriazole was obtained by the 1,3-dipolar cycloaddition polymerization. The variation of the reactively functional groups during the polymerization was traced by FT-IR, the polymerizing reaction of BPEBA with BPDBA and its kinetics were investigated by using differential scanning calorimetry (DSC) at a variety of heating rates. Some kinetic parameters including the reaction order, activation energy and pre-exponential factor were obtained with the Kissinger and the Ozawa methods. The thermal stability of the polymer was evaluated with TGA. The results showed that BPEBA and BPDBA were easy to form polytriazole by 1,3-dipolar reaction. The polymerizing reaction happened at low temperature, *i. e.* 70°C, the reaction was a one order reaction, the activation energy $\Delta E = 84.6$ kJ/mol, and the pre-exponential factor $A = 4.865 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$. The polymer exhibited good thermal stability.

Key words Bispropargyl ether of bisphenol-A (BPEBA), Azide, 1,3-Dipolar cycloaddition, Triazole, Low temperature curing