

2,4,6-三(羟基苯甲基氨基)-均三嗪的合成及其 与双酚 A 型环氧树脂的固化行为研究*

闵玉勤 张兴宏 赵 晖 戚国荣**

(浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 合成了一种含三嗪环结构的环氧树脂固化剂 2,4,6-三(羟基苯甲基氨基)-均三嗪(MFP).用动态 DSC 和原位红外光谱对 MFP/DGEBA(双酚 A 型环氧树脂)体系的固化行为进行了研究.动态 DSC 研究表明,由于 MFP 分子结构中存在两种活泼氢(酚羟基氢和仲胺氢),固化反应存在明显的两个峰,相对应的表观活化能分别为 $70.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $86.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Kissinger 法),通过与另一相似化合物固化 DGEBA 的比较可知,在 MFP 固化 DGEBA 的过程中,酚羟基与环氧基反应相对较难.原位红外动力学结果很好地支持了上述结论.

关键词 环氧树脂, 固化, 动力学

环氧树脂作为一种综合性能优异的热固性树脂,广泛应用于电子电工行业,尤其是在环氧树脂基覆铜板(CCL)上的应用.但一般环氧树脂不阻燃,如普通型环氧树脂的氧指数仅为 19.8 左右^[1],不能满足 CCL 产品的阻燃要求.因此,如何提高环氧树脂的阻燃性能,是环氧树脂改性研究的重要课题^[2].目前应用于 FR-4 覆铜板的是溴化环氧/双氰胺/咪唑体系,由于受到严格的环保限制,不得不逐渐退出市场.这就促使人们积极寻求无卤、低烟、低毒对环境友好的新型高效阻燃环氧树脂体系.

近年来,利用 N、P 等阻燃元素赋予环氧树脂阻燃性能的研究备受关注^[3-8].在氮系阻燃剂中,三嗪结构可有效地赋予材料阻燃性能,但大部分氮系阻燃剂是添加型的,从而造成环氧树脂固化物综合性能下降.将三嗪结构通过化学键的形式引入到环氧体系中,不仅能够起到很好的阻燃效果,而且还能提高材料的热学、力学等性能^[6,7].文献报道利用三聚氰胺、甲醛、苯酚等合成三聚氰胺改性酚醛^[2-5,8],由于产物游离酚等杂质含量高、产物组份复杂等原因,造成环氧树脂胶液凝胶时间缩短而不能满足工业生产的要求.本文在前述研究基础上,用三聚氰胺、甲醛、苯酚等合成了 2,4,6-三(羟基苯甲基氨基)-均三嗪(MFP),并将其用作环氧树脂固化剂,取得了较好的效果.因篇幅所限,仅就目标物的合成及其对环氧树脂固化行为作一介绍,固化物的力学、热学及阻燃等性能将在后续文章中报道.研究中我们发现,MFP 固化的环氧体系有特殊的反应机理,采用动态 DSC 和原

位红外光谱对 MFP/DGEBA 体系的固化行为进行了深入研究,以为无卤阻燃覆铜板的制作工艺提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂

三聚氰胺,分析纯;甲醛(37%水溶液),分析纯;苯酚,分析纯;邻甲酚,分析纯;三乙胺,分析纯;磷酸,分析纯;对甲基苯磺酸(PTSA),分析纯;普通环氧树脂 DGEBA(E51),环氧值 $0.55 \text{ mol}/100 \text{ g}$;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯.

1.2 2,4,6-三(羟基苯甲基氨基)-均三嗪(MFP)的合成

将甲醛(24.5 g, 37%, 0.3 mol)和三聚氰胺(12.6 g, 0.1 mol)置于 250 mL 四口烧瓶中,用三乙胺调 pH 为 9,然后在 75℃下反应 30 min,随后用磷酸中和至中性.加入苯酚(94 g, 1 mol),以及对甲基苯磺酸(0.025 g),升温至 95℃反应 24 h.反应完毕后先用 NaOH 水溶液中和,再将反应混合物倾倒入大量甲醇中静置沉析,抽滤并用甲醇 3 次洗涤后真空干燥.得灰白色粉末状产物 32.5 g,产率 73.2%.熔点为 153.3 ~ 155.5℃(DSC 法, 10 K/min).元素分析(实验值/理论计算值, %): C 64.76/64.88; H 5.51/5.48; N 18.98/18.89.

1.3 测试样品制备

将环氧树脂 DGEBA 与 MFP 以等当量混合,用 DMF 溶解混合均匀后,涂在洁净玻璃片上,然后常温减压除去溶剂 DMF,于冰箱中冷藏备用.

1.4 表征及仪器

MFP 各元素含量用 Flash EA1112 型元素分析仪分析测试。

红外光谱用 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪测试, MFP 的分析用 KBr 压片制样; MFP/DGEBA 的原位红外光谱分析用 NaCl 盐片涂上样品涂层后, 置于控温加热装置中以 10 K/min 的升温速率从室温升温反应, 同时进行红外光谱扫描. 扫描程序为每隔 30 s 扫描一次, 共扫描 40 次。

核磁共振用 ADVANCE DMX 500(500 Hz)核磁共振仪(氘代 DMSO 作溶剂, TMS 作内标, 35℃)测试。

DSC 用 Perkin-Elmer DSC-7 示差扫描量热仪进行分析测试, N₂ 气氛, 流量 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 MFP 的合成及结构表征

MFP 的合成路线见图 1。

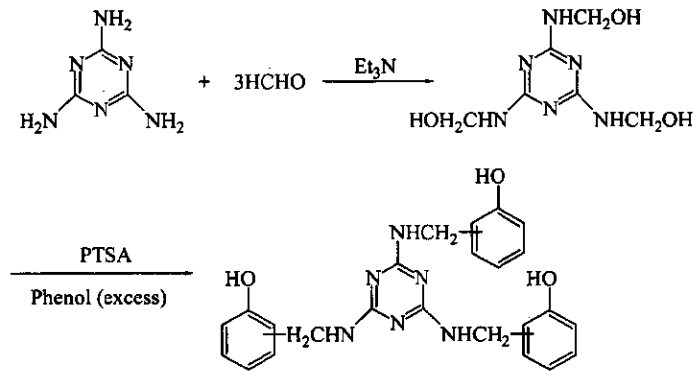


Fig. 1 Schematic outline of the synthesis of MFP

图 2 为合成的 MFP 及原料三聚氰胺的红外谱图. 两者对比可见, 三聚氰胺中 3468、3422、3345、3145 cm⁻¹ 处的尖峰消失, 且三聚氰胺伯胺的特征吸收峰(1667 cm⁻¹, 剪切振动吸收峰)完全消失, 说明三聚氰胺中伯胺已反应完全. 由于 MFP 分子中仍存在仲胺氢及反应生成的酚羟基, 故在红外光谱中 3400 cm⁻¹ 处还有强吸收峰. 苯酚在 1236 cm⁻¹ 处的苯氧醚键峰和三聚氰胺在 1560 cm⁻¹、1344 cm⁻¹ 及 814 cm⁻¹ 三嗪环特征峰均出现在 MFP 的谱图中, 说明以上基团均已被引入 MFP 的分子结构中. 此外, 在 3060 cm⁻¹ 处的芳环 C—H 振动吸收峰及在 2943 cm⁻¹ 处的亚甲基 C—H 特征振动峰也表明产物分子结构中含有苯环结构及亚甲基桥结构。

图 3 为 MFP 以 d₆-DMSO 为溶剂所作的 ¹H-NMR 谱图. 亚甲基质子化学位移在 δ 4.3 ~ 4.5 处, 而 δ 6.7 ~ 7.2 处, 则为芳环上的 H. 且两组峰的积分面积比为 1.0000:1.9617(约 1:2), 说明所得产物的结构基本为图 1 中所示结构。

从以上红外光谱和核磁的表征结果, 结合元素分析, 证明所得产物即为目标化合物。

2,4,6-三(羟基邻甲基苯甲基氨基)-均三嗪

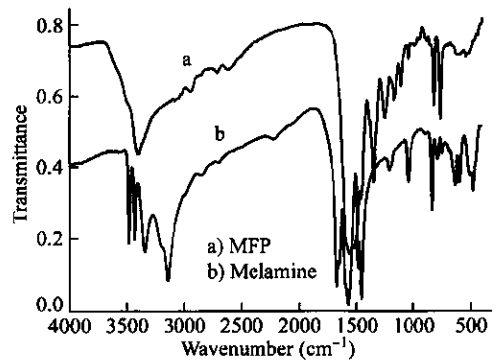


Fig. 2 FTIR spectrum of melamine and MFP

a) MFP; b) Melamine

(MFP)的合成条件同 MFP, 只是用邻甲基苯酚替代苯酚反应. 产率 78.1%. 熔点, 125.5 ~ 127.5℃ (DSC 法, 10 K/min). 元素分析(实验值/理论计算值, %): C 66.79/66.67; H 6.08/6.17; N 17.36/17.28. 红外谱图与 MFP 大致相同, 只是在 2943 cm⁻¹ 处的 C—H 特征振动峰变强, 而 ¹H-NMR 谱图则在 δ 2.0 ~ 2.1 处多出甲基峰。

2.2 MFP/DGEBA 固化反应动力学和机理

为了确定 MFP/DGEBA 体系的固化工艺, 需要对该体系的动力学及固化机理作深入了解. 研

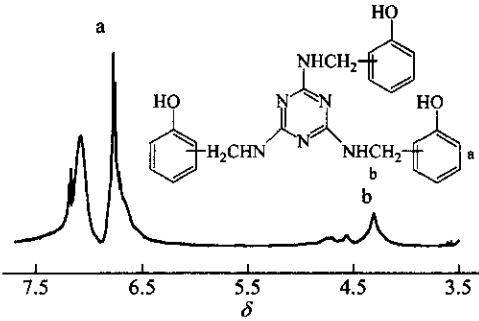


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of MFP

究环氧树脂固化常用的方法是 DSC 热分析法.

2.2.1 动态 DSC 测试 从 MFP 的分子结构可知,MFP 有两种活泼氢(酚羟基氢和仲胺氢)可参与环氧树脂的固化反应.同一种分子结构中含有反应性酚羟基氢和仲胺氢的固化剂与环氧树脂的固化行为研究鲜见文献报道.下面采用动态 DSC 法对该固化剂的固化行为进行研究.

不同升温速率下(分别为 5、10、15、20 K/min)的 DSC 曲线如图 4.可见,固化反应存在两个明显的放热峰,即可初步判定此固化反应在动态条件下分两阶段进行,可能对应着两种反应机理.另外,两个峰均随着升温速率的降低而向低温移动.且与慢升温速率相对应的第一个峰的峰面积变大.图 5 是根据图 4 数据绘出的 α - T 曲线, α 为反应进行到 T 温度时的转化率.由图同样可见,不论在何种升温速率下,曲线均有两个台阶.

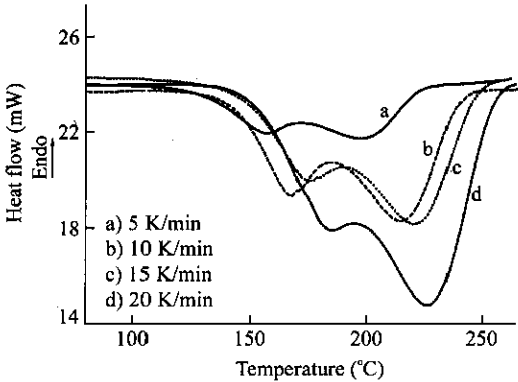


Fig. 4 The dynamic DSC scans of MFP/E-51 at different heating rates

2.2.2 表观活化能 E_a 的计算 由于 MFP/DGEBA 的动态 DSC 存在两个峰,表明存在两种反应速率明显不同的两类固化反应.因而难以应用某一模型来求算动力学参数.选用 Kissinger 方法来求算表观活化能 E_a .这主要是因为该法不受其

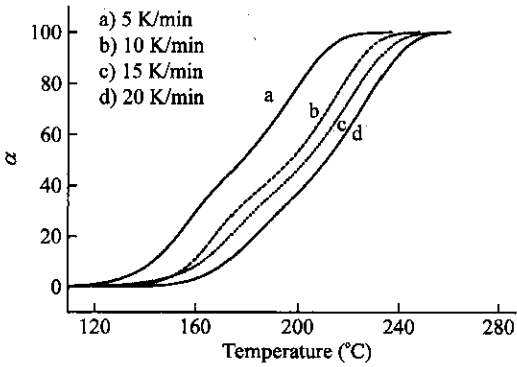


Fig. 5 Relationship of α - T at different heating rates

它副反应的影响,也不存在基线的选取问题,只根据升温速率 ϕ 和峰顶温度 T_p 来进行计算.基本方程表达如下:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \tag{1}$$

表 1 列出了不同升温速率下每个峰的峰顶温度.分别以 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $(-1000/T_p)$ 作图,可得到线性关系较好的两条直线(相关系数分别为 $r_1 = 0.984, r_2 = 0.990$),见图 6. 根据两条直线的斜率,可分别求出与第一个峰对应的表观活化能 E_{a1} 为 $70.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与第二个峰对应的表观活化能 E_{a2} 为 $86.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Table 1 Two exothermic peak temperatures at different heating rates		
Heating rate (ϕ , K/min)	The first exothermic peak temperature T_{p1} (K)	The second exothermic peak temperature T_{p2} (K)
5	429.05	470.95
10	440.55	488.15
15	447.85	493.75
20	458.65	499.35

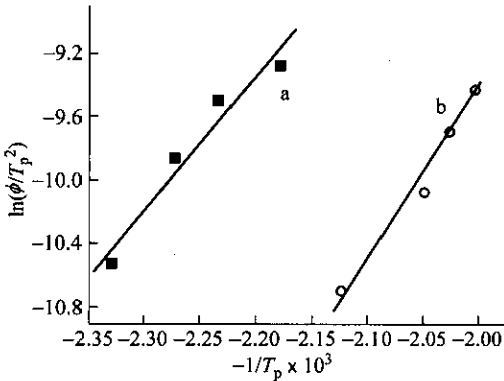


Fig. 6 Kissinger plot of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $(-1000/T_p)$

2.2.3 固化机理 从所求得的表观活化能可知,第一个峰的表观活化能 E_{a1} 为 $70.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

通常环氧/芳香胺的固化活化能范围内在 $55 \sim 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,故可初步判断第一个峰主要为仲胺氢与环氧基的开环反应.第二个峰对应的表观活化能 E_a 为 $86.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与一般 novolac 酚醛固化环氧树脂的活化能相近.据此可以推断第二个峰是 MFP 中的酚羟基与环氧基的开环反应.

为了进一步证实两个峰的归属,设计以邻甲基苯酚替代苯酚合成了一种 MFP 的类似物 2,4,6-三(羟基邻甲基苯基氨基)-均三嗪(MFoP).这主要基于两点考虑.(1)邻甲基的引入,可使得整个分子的体积增大,位阻增加,这对于原本就嵌入在分子内层的仲胺氢而言,可能其与环氧基团的反应几率变得更小.(2)由于邻甲基的推电子效应使得邻位酚羟基的反应活性增强.用 MFoP 固化 DGEBA 与 MFP 比较可能会得到更多的信息.

图 7 分别为 5、10、15、20 K/min 升温速率下 MFoP/DGEBA 的 DSC 曲线.与图 4 比较可见,某一升温速率下的 MFoP/DGEBA 的反应放热曲线由于邻甲基的引入,使得体系的起始反应温度后移,这可能是由于邻甲基的空间位阻效应影响了胺氢与环氧基的反应.随着升温速率的提高,第一个峰的峰强逐渐变小甚至消失,这主要由于邻甲基的空间位阻效应使得仲胺氢与环氧基团的反应难度加大,甲基的推电子效应使得酚羟基活性增强,与环氧基的反应提前,综合的结果表现在放热曲线上就使得在较快的升温速率下主要表现为酚羟基与 DGEBA 的反应峰.这进一步证明了 MFP/DGEBA DSC 上第一个峰是由于仲胺氢与环氧基反应引起的.用 Kissinger 方程同样求出 MFoP/DGEBA 第二个峰处的表观活化能为 $83.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.与 MFP/DGEBA 体系的 E_a 接近且小了 $2.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.可能是甲基的推电子效应使酚羟基活化所致.至此,可以确定 DSC 谱图中两个峰的归属以及对反应机理的认知,即第一个峰是胺氢与环氧基的反应,第二个峰是酚羟基与环氧基的反应.

2.3 原位红外光谱法 MFP/DGEBA 的固化动力学

热分析法分析固化反应动力学是基于某时刻反应程度与该时刻放热量成正比关系,但有滞后现象.而原位红外光谱则可以实时捕捉反应基团变化的信息.

由于环氧基团在红外光谱上有一特征吸收峰(915 cm^{-1}),随着固化反应的进行,环氧基团的浓

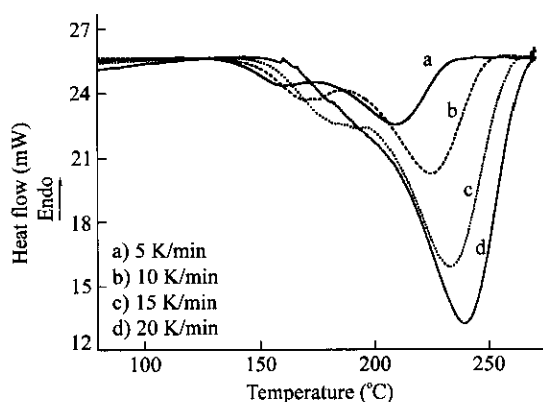


Fig. 7 The dynamic DSC scans of MFoP/DGEBA at different heating rates

度趋于减小,红外谱图上 915 cm^{-1} 处峰的吸收强度也会随之减小,假设涂在盐片上的反应物厚度在反应过程中不变,因此可根据

$$\alpha = 1 - \frac{A_n}{A_0} \quad (n = 0, 1, 2, 3 \dots) \quad (2)$$

来计算环氧基团的转化率.其中 α 表示环氧基团的转化率, A_n 表示固化反应第 n 个阶段谱图上环氧基特征峰的峰面积, A_0 表示反应初始时刻环氧基特征峰的峰面积.原位红外光谱法研究环氧树脂固化反应更直观.

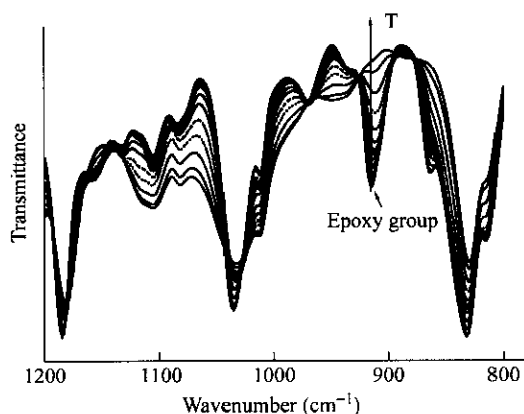


Fig. 8 *in situ* FTIR spectra of curing reaction of the epoxy resin

图 8 为 10 K/min 的升温速率下得到的原位红外谱图的变化情况(时间间隔 1.5 min).由图可见,随固化反应的进行,环氧峰逐渐减弱并最终消失,且环氧基团的特征峰稍向低波数方向偏移.

图 9(a)为根据式(2)求得的环氧基团转化率随着时间变化的关系曲线,曲线(b)是利用 DSC 测得的转化率随着时间变化的关系曲线.由图可

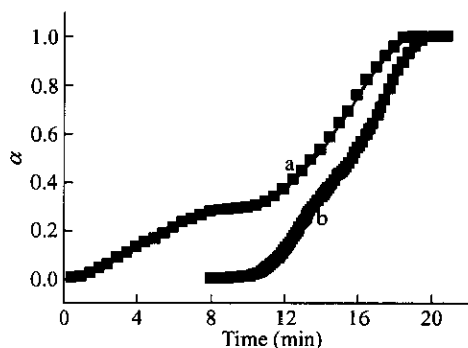


Fig. 9 Relationship of α -t of the epoxy group by *in situ* FTIR (a) and DSC (b)

知,无论是原位红外还是动态 DSC 得到的转化率曲线都有两个台阶,证实此固化反应在动态升

温条件下分为两步.由原位红外光谱法得到的转化率曲线,无论在第一阶段还是第二阶段,其斜率($d\alpha/dt$)都要小于 DSC 的,这主要由于 DSC 法存在反应放热、热量的传输和积累等过程,从而跟实际的基团转化相比,有时间上的滞后.

综上所述,采用本文工艺合成了 2,4,6-三(羟基苯甲基氨基)-均三嗪(MFP),经红外光谱、核磁共振和元素分析等表征,其化学结构明确.将其用于 DGEBA 型环氧树脂 E-51 的固化,用 DSC、原位红外光谱研究了其固化行为.表明 MFP 中存在两种可参与固化的活泼氢,固化反应分为仲胺氢和酚羟基氢与环氧基反应的两个阶段.两者的表观活化能分别为 $70.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $86.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 而原位红外光谱进一步证实了该固化反应的机理.

REFERENCES

- 1 Li Yubin(李玉彬),Zhang Xingying(张兴赢),Zhang Zuoguang(张佐光).China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料),2002,19(2):53 ~ 57
- 2 Yuan Caideng(袁才登),Xu Yongshen(许涌深),Wang Yanjun(王艳君),Xu Guoxiang(徐国祥),Cao Tongyu(曹同玉).Thermosetting Resin(热固性树脂),2000,15(2):12 ~ 14
- 3 Miu Aihua(缪爱花),Yuan Caideng(袁才登),Jiang Dongfeng(姜东峰).Thermosetting Resin(热固性树脂),2003,(1):18 ~ 20
- 4 Shieh J Y, Wang C S. Polymer, 2001, 42: 7617 ~ 7625
- 5 Wang X D, Zhang Q. European Polymer Journal, 2004, 40: 385 ~ 395
- 6 Zhang X H, Wan H M, Min Y Q, Qi G R. Chinese Chemical Letters, 2005, 16(44): 547 ~ 550
- 7 Zhang X H, Wan H M, Min Y Q, Qi G R. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 723 ~ 731
- 8 Levchik S, Piotrowski A, Weil E, Yao Q. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 57 ~ 62

SYNTHESIS OF 2,4,6-TRI (HYDROXYLPHENYLMETHYLAMINO)-s-TRIAZINE AND ITS CURING BEHAVIOR AND MECHANISM WITH DGEBA

MIN Yuqin, ZHANG Xinghong, ZHAO Hui, QI Guorong

(Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract 2,4,6-tri(hydroxyphenylmethylamino)-s-triazine (MFP) was synthesized and its structure was characterized by infrared spectroscopy (IR), $^1\text{H-NMR}$ and element analysis. The kinetics and mechanism for curing of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with MFP were studied by differential scanning calorimeter (DSC) and *in situ* IR. The results of dynamic DSC thermograms showed that two peaks presented in the proceeding of reaction because of two kinds of active hydrogen in the structure of the MFP molecule, and the first exothermic peak resulted from the the reaction of amine with epoxy group ($E_a = 70.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculated by Kissinger method) and the second exothermic peak resulted from the reaction of hydroxyl with epoxy group ($E_a = 86.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Kissinger method) by comparing with the curing process of DGEBA with a model compound 2, 4, 6-tri(o-methylhydroxyphenyl-methylamino)-s-triazine(MFoP). The results of *in situ* FTIR confirmed this conclusion.

Key words Epoxy resin, Curing kinetics