

· 研究简报 ·

双官能度手性和消旋苯并噁嗪的合成及热性能研究*

王 辉 王 军** 何轩宇 任甜甜 刘文彬 沈贤德 白建伟

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 高分子材料研究中心 哈尔滨 150001)

摘 要 采用无溶剂法合成了新型双酚 A 和双酚 AF(六氟双酚 A)基手性和消旋苯并噁嗪单体,利用红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、旋光仪和高效液相色谱(HPLC)对单体结构和性质进行了表征,通过差式扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)对苯并噁嗪的固化行为及聚合物的热性能进行了研究.结果表明,无溶剂法合成苯并噁嗪单体具有反应速度快、产率高、对环境友好等特点;双官能度消旋苯并噁嗪单体由内消旋和外消旋异构体组成,且内消旋苯并噁嗪单体含量高于外消旋;手性和消旋苯并噁嗪单体具有相同的开环聚合行为;由于消旋苯并噁嗪分子的立体构型不同,使得聚苯并噁嗪的自由体积减小,分子链的堆积更加致密,因而消旋聚苯并噁嗪的玻璃化转变温度(T_g)和热稳定性均高于手性聚苯并噁嗪和传统的双酚 A-苯胺型聚苯并噁嗪;此外,C—F 键具有高的解离能,因而双酚 AF 基聚苯并噁嗪的热性能显著提高.

关键词 手性苯并噁嗪, 消旋苯并噁嗪, 无溶剂法, 固化行为, 热性能

苯并噁嗪是在传统酚醛树脂基础上发展起来的一类新型热固性树脂,固化过程中无小分子释放,制品孔隙率低,聚合过程中体积近似于零收缩,其聚合物同时拥有比环氧树脂更优异的力学性能及酚醛树脂优良的阻燃性和耐热性,因而在先进复合材料基体树脂、耐烧蚀树脂、电子封装材料等方面具有潜在应用^[1-4]. 苯并噁嗪通常是由酚类、甲醛和伯胺类化合物经 Mannich 缩合反应得到,利用各种结构的酚类与胺类化合物组合,可得到性能各异的聚苯并噁嗪树脂^[5,6]. 手性是自然界中一种普遍现象,手性分子的化学和物理性质都与手性环境密切相关,已成为高分子研究领域的热点^[7,8],将手性分子引入到聚苯并噁嗪树脂结构中有可能对聚合物的性能产生影响.目前仅有 Ejfler 等^[9]合成了苯酚-(S)- α -甲基苄胺型和苯酚-(rac)- α -甲基苄胺型单官能度手性和外消旋苯并噁嗪单体,但该文合成苯并噁嗪需使用有毒的甲醇作为溶剂,且反应时间长达 36 h,对聚合物的热性能研究还很不充分.

本文以双酚 A、双酚 AF、R(+)- α -甲基苄胺、S(-)- α -甲基苄胺和多聚甲醛为原料,采用无溶剂法合成双酚 A 和双酚 AF 基手性和消旋苯并噁

嗪单体,通过 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、HPLC 和旋光仪对单体的结构和性质进行了表征,利用 DSC 和 TGA 对聚苯并噁嗪的热性能进行了研究.

1 试剂与仪器

双酚 A 和双酚 AF(上海晶纯试剂实业公司),分析纯;多聚甲醛(成都格雷西亚化学技术有限公司),99.0%;R(+)- α -甲基苄胺和 S(-)- α -甲基苄胺(上海晶纯试剂实业公司),99.0%(99% ee);其他均为市售分析纯试剂.

Spotlight 100 红外光谱仪(美国 PE 公司);AVANCE-500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);341 型旋光仪(美国 PE 公司);Q200 差式扫描量热仪(美国 TA 公司);Q50 热重分析仪(美国 TA 公司);高效液相色谱(日本 JASCO 公司),配日本大赛璐公司 CHIRALCEL-OD-H 型手性分离柱;Flash EA 1112 元素分析仪(意大利 Thermo Electro 公司);Agilent 1100 液-质联用色谱仪(美国安捷伦公司).

2 苯并噁嗪单体及聚合物的合成

2.1 双酚 A 基苯并噁嗪单体的合成

在装有磁子、冷凝管、温度计的 100 mL 三口瓶中,加入 2.28 g 双酚 A、2.42 g S(-)- α -甲基苄

* 不对称聚合与手性材料专题报道;2012-12-17 收稿,2013-01-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973022)、中央高校基本科研业务费专项基金、黑龙江省自然科学基金(基金号 E200921)和哈尔滨市优秀学科带头人专项基金(基金号 2010RFXXG008)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:wjlwb@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12400

胺(或 1.21 g $R(+)$ - α -甲基苄胺和 1.21 g $S(-)$ - α -甲基苄胺的混合物)和 1.26 g 多聚甲醛,在 135 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 45 min,得粗产物,经乙醚溶解、碱洗、水洗、干燥,分别得到手性和消旋苯并噁嗪白色粉末,手性苯并噁嗪(S, S' -BA-mb)的产率为 89.1%, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -40^{\circ}$ ($c = 0.1$ g/dL, THF),消旋苯并噁嗪(rac -BA-mb)产率为 86.6%. FTIR (KBr, cm^{-1}): 1612, 1586 (苯环骨架振动); 1500 和 821 (苯环三取代), 1321 (噁嗪环上亚甲基摇摆振动); 1230 (Ar—O—C 不对称伸缩振动); 1030 (Ar—O—C 对称伸缩振动); 1147 (C—N—C 不对称伸缩振动); 855 (C—N—C 对称伸缩振动); 924 (噁嗪环 C—H 键面外弯曲振动,为苯环带有噁嗪环的特征峰)^[10,11]. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 1.45 (d, 6H, — CH_3), 1.55 (s, 6H, — CH_3), 3.48 (d, 2H, Ar— CH_2 —N), 3.73 (m, 2H, — CH —), 3.98 (d, 2H, Ar— CH_2 —N), 4.81 (d, 2H, O— CH_2 —N), 5.03 (d, 2H, O— CH_2 —N), 6.68 ~ 7.32 (m, 16H, Ar—H). 元素分析($\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$, %): 计算值 C 81.05, H 7.38, N 5.40; 实测值 C 81.21, H 7.19, N 5.28. MS(ESI, m/z): 519.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

2.2 双酚 AF 基苯并噁嗪单体的合成

除原料双酚 A 替换为双酚 AF,其它条件同 2.1 节,最终得到手性和消旋苯并噁嗪白色粉末,手性苯并噁嗪(S, S' -BAF-mb)产率为 77.6%, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -41^{\circ}$ ($c = 0.1$ g/dL, THF),消旋苯并噁嗪(rac -BAF-mb)产率为 75.7%. FTIR: 1617, 1587, 1503, 1327, 1244, 1142, 1028, 935, 861 和 823 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 1.46 (d, 6H, — CH_3), 3.48 (d, 2H, Ar— CH_2 —N), 3.76 (m, 2H, — CH —), 3.99 (d, 2H, Ar— CH_2 —N), 4.88 (d, 2H, O— CH_2 —N), 5.10 (d, 2H, O— CH_2 —N), 6.74 ~ 7.32 (m, 16H, Ar—H). 元素分析($\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$, %): 计算值 C 67.08, H 5.15, N 4.47; 实测值 C 67.26, H 5.02, N 4.26. MS(ESI, m/z): 627.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

与溶剂法相比,采用无溶剂法合成苯并噁嗪单体具有反应速度快、产率高、副反应少、产品易于纯化等优点,同时亦减少了有机溶剂的使用与排放,符合环境友好有机合成方法的要求. 双酚 AF 基苯并噁嗪的产率低于双酚 A 基苯并噁嗪,可能是由于双酚 AF 的熔点较高,在同样反应温度下,反应速度低于双酚 A. 尽管提高反应温度有

利于转化率的提高,但过高的反应温度会促进噁嗪环开环和其它副反应的发生,同样会造成产品收率的下降.

2.3 聚苯并噁嗪的制备

采用程序升温法对单体进行热固化,双酚 A 和双酚 AF 基手性和消旋苯并噁嗪的固化制度为: 180 $^{\circ}\text{C}$ /2 h, 200 $^{\circ}\text{C}$ /2 h, 220 $^{\circ}\text{C}$ /2 h,得到的聚苯并噁嗪简写为 poly(S, S' -BA-mb), poly(rac -BAF-mb), poly(S, S' -BAF-mb) 和 poly(rac -BAF-mb).

3 苯并噁嗪单体的结构表征

由 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 结果可知,尽管空间构型不同,但对映体和消旋体的化学结构一致,因而其 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的特征吸收峰完全相同. 在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, $\delta = 5.03 \sim 5.10$, $4.81 \sim 4.88$ 为噁嗪环上 O— CH_2 —N 的质子峰, $\delta = 3.98 \sim 3.99$ 和 3.48 为噁嗪环上 Ar— CH_2 —N 的质子峰,在手性碳存在的情况下,噁嗪环上同一位置的氢具有不同的化学位移,且每个质子共振峰都裂分成双峰^[9], $\delta = 3.73 \sim 3.76$ 处出现手性碳的质子峰. 结合 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 证实所合成样品为目标产物.

利用 CHIRALCEL-OD-H 手性色谱柱在正向 HPLC 条件下对消旋苯并噁嗪单体进行了测试,结果见图 1.

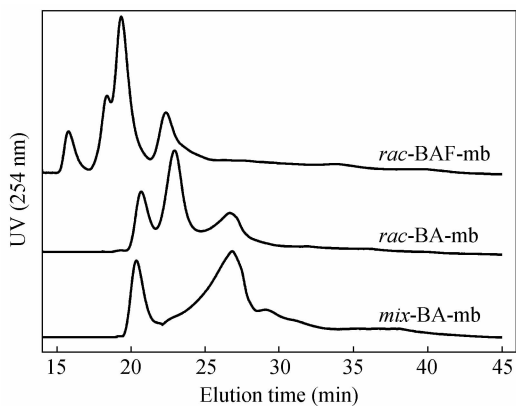


Fig. 1 The chromatogram for the resolution of rac -BA-mb, rac -BAF-mb and mix-BA-mb

Column: 25 cm $\times$ 0.46 cm; Flow rate: 0.5 mL/min; Eluent: hexane/2-propanol (90/10, V/V); mix-BA-mb: mixture of S, S' -BA-mb and R, R' -BA-mb (1/3, m/m)

图 1 中 rac -BA-mb 有 3 个峰,而 rac -BAF-mb 则出现 4 个峰. 通过对比 S, S' -BA-mb 与 R, R' -BA-mb 混合物(质量比为 1:3)的 HPLC 结果证实,第一和第三个峰分别归属于 S, S' -BA-mb 和

R,R' -BA-mb, 中间峰则是内消旋异构体 (S,R' -BA-mb 和 R,S' -BA-mb), 内消旋异构体与外消旋异构体的质量比为 1:0.83. 而 rac -BAF-mb 中内消旋产物的含量明显高于外消旋 (1:0.45), 且 2

种内消旋产物的比例亦有较大不同, 可能与双酚化合物的分子结构、合成条件有很大关系. 消旋苯并噁嗪单体中内、外消旋异构体的结构如图 2.

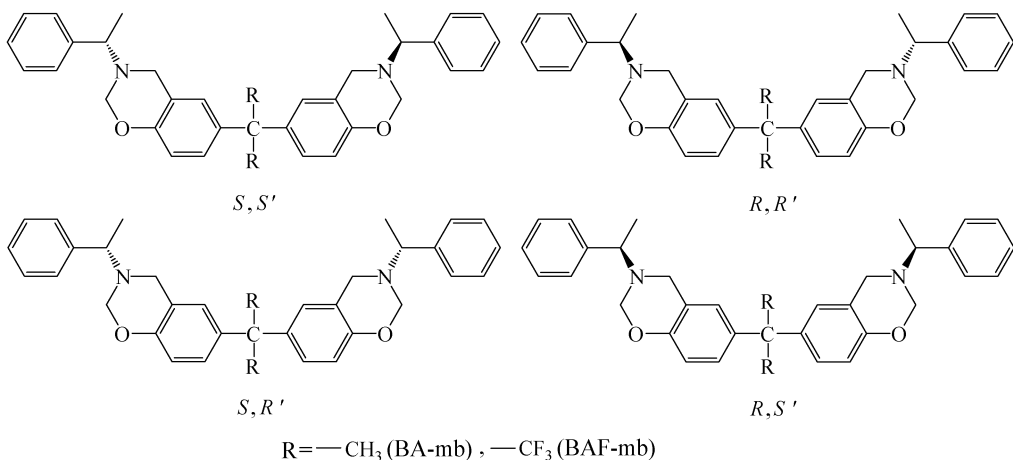


Fig. 2 Structure of achiral benzoxazine isomers

4 苯并噁嗪单体的固化行为研究

采用非等温 DSC 和 FTIR 分析单体及其不同固化温度下聚合物的聚合行为. 由于手性和消

旋苯并噁嗪的 DSC 曲线基本相同, 因此仅以消旋苯并噁嗪为例, 结果见图 3.

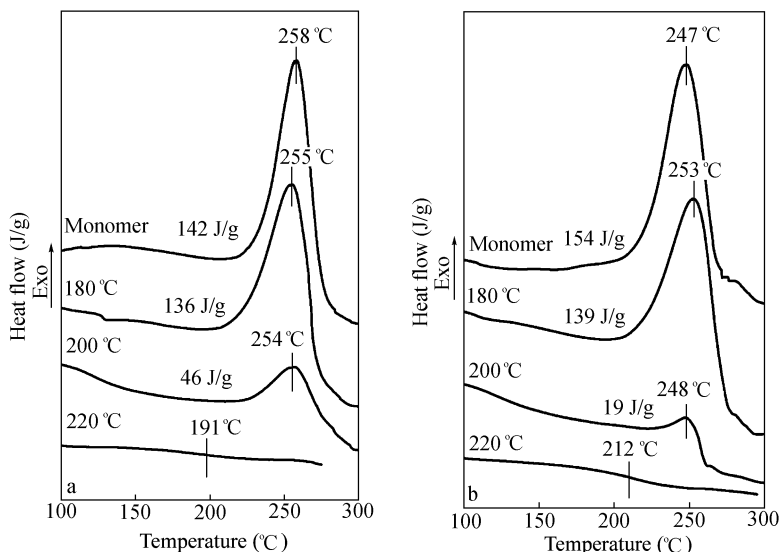


Fig. 3 DSC thermograms of rac -BA-mb (a) and rac -BAF-mb (b) at each cure stage

由图 3 可知, 双酚 A 和双酚 AF 基苯并噁嗪单体的固化过程基本相同, 双酚 A 基苯并噁嗪的聚合峰顶温度稍高于双酚 AF 基苯并噁嗪. 随着固化温度的提高, 反应放热量逐渐降低, 固化程度不断提高, 至 220 °C 后, 固化反应完全, rac -BA-mb 和 rac -BAF-mb 分别在 190 和 210 °C 附近开始出现明显的玻璃化转变, 其聚合行为与典型 1,3-苯

并噁嗪开环固化反应特征相同^[12]. 聚合物的 FTIR 谱见图 4.

由图 4 可见, 归属于 BA-mb 和 BAF-mb 噁嗪环的特征模式 (924 和 935 cm^{-1})、噁嗪环上亚甲基的摇摆振动 (1321 和 1327 cm^{-1})、C—O—C 的对称和不对称伸缩振动峰 (1230 和 1244, 1028 和 1030 cm^{-1}) 以及苯环三取代模式 (1500 和 1503,

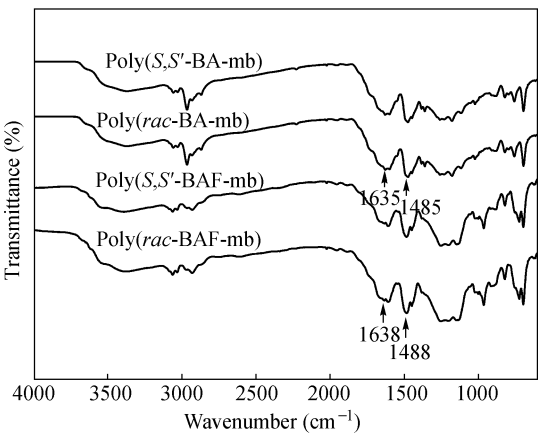


Fig. 4 FTIR spectra of polybenzoxazines

821 和 823 cm^{-1}) 完全消失. 在 1635 和 1485 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 分别归属于分子内氢键和 1,2,3,5-四取代苯的特征模式^[13], 3600 ~ 3150 cm^{-1} 出现的宽峰则是 $\text{—OH} \cdots \pi$ (3550 ~ 3600 cm^{-1})、 $\text{—OH} \cdots \text{O}$ (3330 ~ 3470 cm^{-1}) 和 $\text{—OH} \cdots \text{N}$ (3160 ~ 3190 cm^{-1}) 形成的分子内和分子间氢键模式, 说明在此温度下, 苯并噁嗪单体已完全开环, 形成酚羟基和 Mannich 桥键结构^[1,6]. 聚苯并噁嗪的网络结构见图 5.

5 聚苯并噁嗪热性能

由 DSC 和 TGA 测得的聚苯并噁嗪的 T_g 和热稳定性结果分别见图 6 和图 7, 热性能参数如表 1.

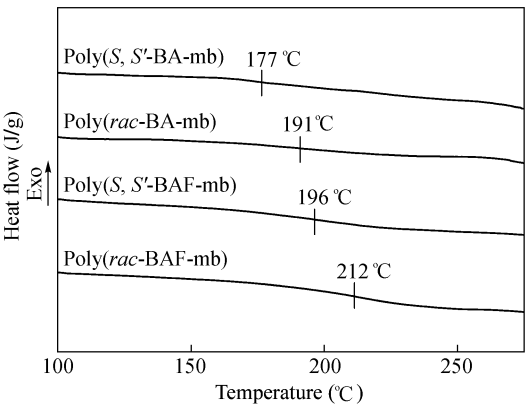


Fig. 6 DSC thermograms of polybenzoxazines

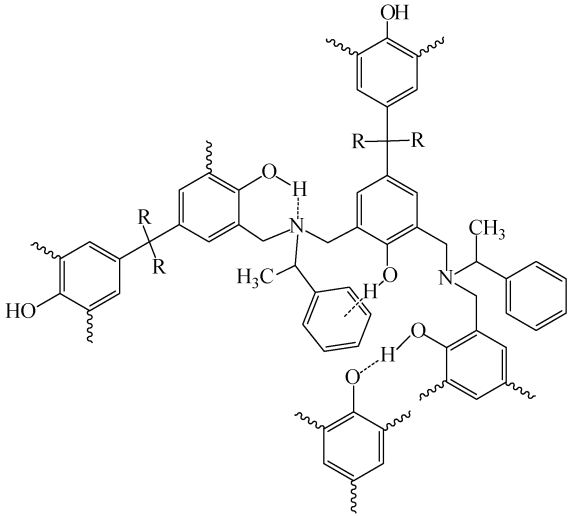


Fig. 5 Network structure of polybenzoxazine

由图表结果可见, poly(S, S' -BA-mb) 的热性能最低, 与典型双酚 A-苯胺基聚苯并噁嗪 (T_g , T_5 , T_{10} 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率分别为 171 $^{\circ}\text{C}$, 310 $^{\circ}\text{C}$, 327 $^{\circ}\text{C}$ 和 32.0%) 相当^[12], 而其他 3 种聚苯并噁嗪的热性能明显提高, 尤其是消旋聚苯并噁嗪的热性能均高于手性聚苯并噁嗪. 与苯胺相比, α -甲基苄胺中的甲基和苄胺基很容易穿插于聚合物网络结构中, 聚合物分子的堆积密度有所提高; 而消旋聚苯并噁嗪分子链段具有不同的立体构型, 可能会在聚合物网络结构中彼此发生缠绕, 导致聚合物的自由体积降低, 分子堆积得更加

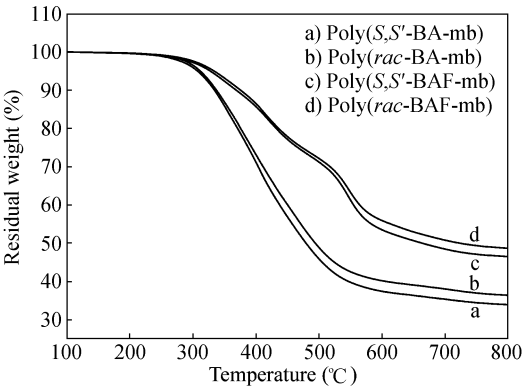


Fig. 7 TGA thermograms of polybenzoxazines under nitrogen

Table 1 Thermal property parameters of polybenzoxazines

Polybenzoxazines	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_5^a ($^{\circ}\text{C}$)	T_{10}^b ($^{\circ}\text{C}$)	Char yield (wt%) (800 $^{\circ}\text{C}$)
Poly(S, S' -BA-mb)	177	307	334	34.0
Poly(rac-BA-mb)	191	321	337	36.4
Poly(S, S' -BAF-mb)	196	327	369	46.6
Poly(rac-BAF-mb)	212	334	376	48.7

^a T_5 : 5% weight loss temperatures; ^b T_{10} : 10% weight loss temperatures

致密,因而消旋聚苯并噁嗪的 T_g 和热稳定性均高于手性聚苯并噁嗪和传统的双酚 A-苯胺型聚苯并噁嗪. 此外,内消旋和外消旋的比例可能对聚合物的性能有一定的影响,此方面内容还有待做进一步的深入研究. 双酚 AF 基聚苯并噁嗪中含有一 CF_3 , 氟原子的电负性大, $\text{C}-\text{F}$ 键的键能高于 $\text{C}-\text{H}$ 键,因而双酚 AF 基聚苯并噁嗪具有更加优异的高温热稳定性.

6 结 论

采用无溶剂法合成了新型双酚 A 和双酚 AF 基手性和消旋苯并噁嗪单体,该方法具有反应速度快、产率高、对环境友好等特点;双官能度消旋苯并噁嗪单体由内消旋和外消旋 4 种异构体所组成,其聚合行为与手性苯并噁嗪相同;具有不同立体构型的消旋聚苯并噁嗪的热性能高于手性聚苯并噁嗪,而氟原子的引入显著提高了聚苯并噁嗪的热性能.

REFERENCES

1 Ishida H, Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins. Oxford: Elsevier, 2011

2 Yagci Y, Kiskan B, Ghosh NN. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 5565 ~ 5576

3 Ghosh NN, Kiskan B, Yagci Y. Prog Polym Sci, 2007, 32: 1344 ~ 1391

4 Wang YH, Chang CM, Liu YL. Polymer, 2012, 53: 106 ~ 112

5 Zhao Pei(赵培), Zhu Rongqi(朱蓉琪), Gu Yi(顾宜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (1): 65 ~ 73

6 Wang J, Wu M Q, Liu W B, Yang S W, Bai J W, Ding Q Q, Li Y. Eur Polym J, 2010, 46: 1024 ~ 1031

7 Cui Jiayi(崔家喜), Wan Xinhua(宛新华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (10): 1202 ~ 1207

8 Shan Xingxing(单星星), Chen Wenrui(陈文锐), Qing Guangyan(卿光焱), Sun Taolei(孙涛垒), Lei Jiaheng(雷家珩). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (10): 1082 ~ 1090

9 Ejfler J, Krauzy-Dziedzic K, Szafert S, Lis T, Sobota P. Macromolecules, 2009, 42: 4008 ~ 4015

10 Agag T, Jin L, Ishida H. Polymer, 2009, 50: 5940 ~ 5944

11 Jin L, Agag T, Ishida H. Eur Polym J, 2010, 46: 354 ~ 363

12 Agag T, Takeichi T. Macromolecules, 2003, 36: 6010 ~ 6017

13 Takeichi T, Guo Y, Rimdusit. Polym, 2005, 46: 4909 ~ 4916

SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF DIFUNCTIONAL
CHIRAL AND ACHIRAL BENZOXAZINES

Hui Wang, Jun Wang, Xuan-yu He, Tian-tian Ren, Wen-bin Liu, Xian-de Shen, Jian-wei Bai

(Polymer Materials Research Center, College of Materials Science and Chemical Engineering,
Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract Novel chiral and achiral bisphenol A and bisphenol AF based benzoxazine monomers were synthesized from the reaction of bisphenol A (bisphenol AF) with paraformaldehyde and primary amines, including (*R*)-(+)- α -methylbenzylamine and/or (*S*)-(-)- α -methylbenzylamine, *via* solventless method. The chemical structures and properties of the benzoxazine monomers were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), polarimeter, and high performance liquid chromatography (HPLC). The curing behavior and thermal properties of benzoxazine monomers and cured polymers were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that solventless method provided faster reaction rate, higher yields, and was more environmentally friendly than conventional solvent method. Achiral benzoxazine monomers with double chiral center consisted of four isomers, such as two racemic isomers and two mesomeric isomers. The content of mesomeric isomers was higher than that of racemic isomers. Chiral and achiral benzoxazine monomers underwent the same curing behavior. For achiral polybenzoxazines, the methyl and benzyl chains in racemic and mesomeric structures twined for each other in a disorderly manner to be like a wedge due to the different stereo-configuration of achiral benzoxazine molecules, which resulted in lower free volume and tighter packing of the polymer than those of chiral polybenzoxazines. Consequently, achiral polybenzoxazines showed higher glass transition temperature than that of chiral polybenzoxazines and bisphenol A-aniline based polybenzoxazines. Moreover, C—F bond with high dissociation energy contributed to improvement of thermal properties of the polymer. As a result, the bisphenol AF-based polybenzoxazines displayed higher thermal properties than bisphenol A-based polybenzoxazines.

Keywords Chiral benzoxazine, Achiral benzoxazine, Solventless method, Curing behavior, Thermal properties