

·研究简报·

二烯丙基二苯并噁嗪中间体的结构与固化行为*

裴顶峰** 顾 宜*** 蔡兴贤

(四川联合大学高分子材料系 成都 610065)

关键词 二苯并噁嗪前驱体, 烯丙基, 固化行为, 结构表征

苯并噁嗪化合物是以酚类化合物、胺类化合物和甲醛为原料合成的六元杂环. 在适当条件下能发生开环聚合反应, 生成类似于酚醛树脂结构的材料, 固化过程无低分子挥发成份放出, 因而作为酚醛树脂高性能化的新途径, 日益受到人们的重视并得到了应用^[1-3]. 苯并噁嗪化合物的合成一般是在二氧六环、无水乙醇、异丙醇、甲苯等溶剂体系中进行^[4-6]. 最近, 我们则以水为介质, 采用悬浮法工艺, 制备了各种以二元酚为基础的粒状双苯并噁嗪中间体^[1]. 随后, 又以双酚 A、氯丙烯、苯胺、甲醛为原料合成了粒状的二烯丙基二苯并噁嗪中间体(本文简称中间体).

中间体的分子结构中含有烯丙基双键和噁嗪环两类不同活性的反应官能基团, 无论自身作为高性能树脂基体, 还是作为其它高性能树脂基体的改性剂, 都有广阔的应用前景. 本文着重讨论了由悬浮法制得的粒状中间体的结构和固化行为.

1 原料

双酚 A: 工业品, 聚碳级, 白色粒状, 日本产; 氯丙烯: 工业品, 无色液体, 江油电工厂; 苯胺: 分析纯, 成都化学试剂厂, 用前蒸馏; 甲醛: 37% 水溶液, 分析纯, 成都化学试剂厂; 二甲苯甲烷二胺型双马来酰亚胺: 工业品, 东方绝缘材料厂; 线型酚醛树脂: 工业品, 简阳制动材料厂, 软化点 90~93℃; 其余溶剂和试剂都为分析纯.

2 分析仪器

红外光谱分析仪: NICOLET-20SXB 型 FTIR, KBr 压片, NaCl 涂膜.

差热分析仪: LCT-1 型差热天平, 北京光学仪器厂.

核磁共振氢谱仪: Varian FT-60 型 NMR, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂.

元素分析仪: PE240C 型分析仪, 测 C、H、N.

溶解性能: 采用常规试管法, 取 0.5g 物料、3mL 溶剂, 目视观察.

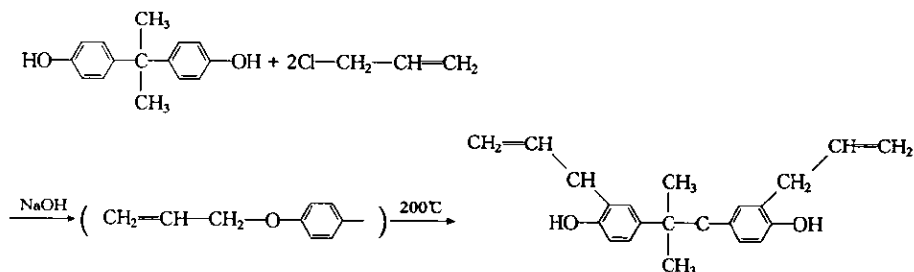
3 中间体的合成路线

3.1 邻二烯丙基双酚 A 的合成 在水介质中, 酚类化合物与过量氯丙烯在碱性条件下反应, 通常得到芳香族烯丙基醚(氧-烯丙基化)和烯丙基酚(碳-烯丙基化)的混合物, 未反应的酚经形成酚盐而洗掉, 氯丙烯可自然挥发除掉. 混合物经 200℃ 克莱森重排后, 产物

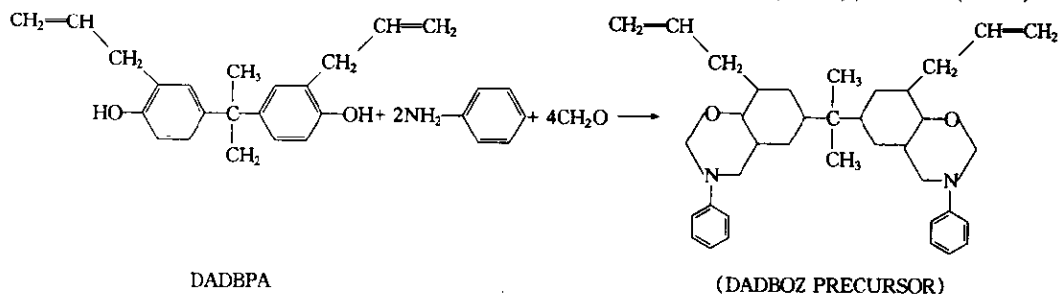
* 1997-10-12 收稿, 1998-02-23 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59573008);

** 现在铁道部科学研究院金属及化学研究所(邮编 100081); *** 通讯联系人

全部转为烯丙基酚. IR (KBr), cm^{-1} : 3428 (Ar—OH); 1637 (烯丙基 C=C); 1607 (苯环 C=C); 1504 (苯环).



3.2 中间体的合成反应 反应产物经三氯甲烷溶解, 静置分层, 取下层清液, 挥发溶剂, 干燥至恒重. 元素分析实测值(理论值): C 81.87(81.88), H 7.03(7.06), N 5.43(5.16).



4 中间体的结构表征

图 1 是中间体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可看出, 存在有 8 种不同化学环境的氢. 其中 $\delta = 1.63$ 处的共振峰归属于结构中的甲基($-\text{CH}_3^a$)氢; $\delta = 3.33$ 处的共振峰归属于烯丙基($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2^f$)上 CH_2^f 的氢, 受邻位一个氢的影响而裂分为双峰; 4.86、5.10 的等高峰归属于烯丙基($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2^h$)上的 CH_2^h 两个氢的共振峰; 5.60~6.30 的共振峰归属于烯丙基($-\text{CH}_2-\text{CH}^g=\text{CH}_2$)上的 CH^g 的氢; 6.70~7.30 的共振峰则是苯环上氢的贡献; 关于苯并咪唑环状结构, 则可由谱图中 4.53 和 5.30 处两个相同强度的共振峰予以说明, 其中 5.30 共振峰来自 $\text{O}-\text{CH}_2^d-\text{N}$ 中 CH_2^d 氢; 4.53 共振峰则对应为 $\text{Ar}-\text{CH}_2^e-\text{N}$ 中 CH_2^e 氢. 上述各类氢的化学位移与经典方法计算的数据是一致的.

为进一步确定中间体的结构, 测定了中间体的红外光谱(图 2a 为中间体; 图 2b 为邻二烯丙基双酚 A).

从图 2 可以看出, 通过 Mannich 反应, 酚和甲醛、苯胺生成中间体后, 邻二烯丙基双酚 A 的酚羟基因参与生成中间体的成环反应, 在 3428cm^{-1} 处的吸收峰消失. 同时, 在中间体(图 2a)的红外谱图中, 947cm^{-1} 附近出现了咪唑环的特征峰, 1230cm^{-1} 附近出现 $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ 的反对称伸缩振动吸收峰.

由此可确定得到的中间体为苯并咪唑结构.

此外, 按照 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中各共振峰积分面积, 以亚异丙基上氢为内标, 计算得环化率为 90%. 由此可见, 产物中还有二聚体、多聚体及闭环不完全的结构.

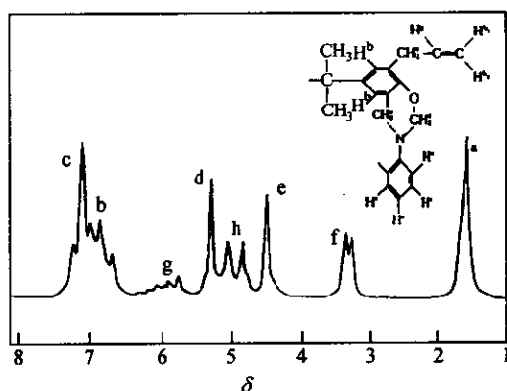
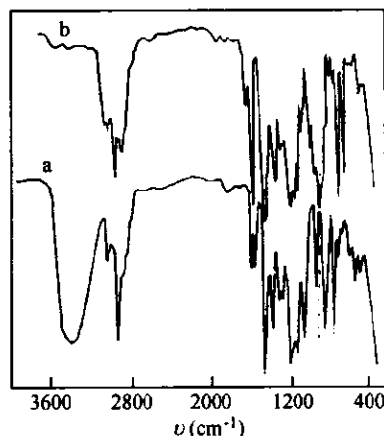
Fig.1 ^1H -NMR spectrum of DADBOZ precursor

Fig.2 FTIR spectra of DADBOZ precursor (a) and DADBPA (b)

5 中间体的固化行为

对树脂基体固化行为的考察是制备材料的关键性环节. 固化温度范围的研究能为制备材料提供基本的加工温度参数. 二烯丙基二苯并噁嗪中间体的分子结构中含有两种活性不同的官能团, 因而对其固体行为的研究尤为重要. 通过控制反应条件, 可以合理地使其发生噁嗪环的开环反应或烯丙基的双键加成.

图 3a 为二烯丙基二苯并噁嗪中间体的 DTA 曲线, 从图中可看出, 峰顶温度 265℃、348℃处出现了两个放热峰. 为了说明两种不同的反应与两个放热峰间的联系, 在中间体中分别混入线型酚醛树脂和含双键的双马来酰亚胺

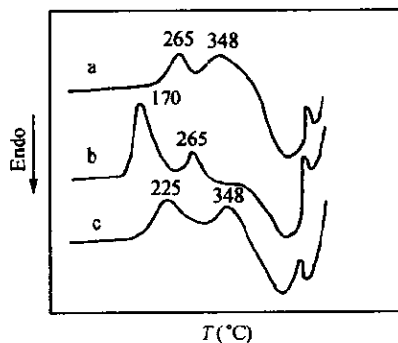


Fig.3 DTA curves of samples

- a: DADBOZ precursor;
- b: DADBOZ:bismaleimide (mole ratio 2:1);
- c: DADBOZ:Novolac (weigh ratio 7:3)

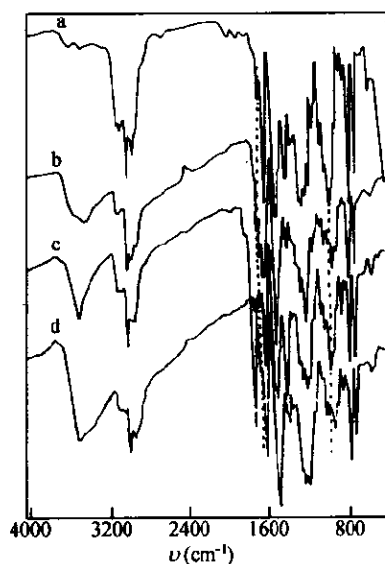


Fig.4 FTIR spectra of cured products

- a: DADBOZ precursor;
- b: DADBOZ precursor cured at 270℃;
- c: blend of DADBOZ and BMI cured at 170℃;
- d: blend of DADBOZ and Novolac at 230℃

(同时加入自由基引发剂)进行分析,其 DTA 曲线见图 3b 和图 3c. 在图 3b 中,出现峰顶温度 170℃、265℃ 两个放热峰,而在图 3c 中,则在峰顶温度为 225℃、348℃ 处出现放热峰. 据此可认为图 3 中 265℃ 处放热峰为中间体噁嗪环结构开环固化放热峰,348℃ 处的放热峰烯丙基双键加成反应固化峰.

在中间体中混入线型酚醛树脂后,由于线型酚醛树脂中酚核上活泼氢及酚羟基上活泼氢的作用,改变了噁嗪环的开环机理,使其热开环变为活泼氢开环,因而开环峰顶温度由 265℃ 降到 225℃ (图 3c). 而在图 3b 中,因引入含双键的双马来酰亚胺组份,在自由基引发剂作用下,与烯丙基双键发生加成反应,因而固化放热峰由 348℃ 移到 170℃,而噁嗪环热开环聚合反应放热峰仍出现在 265℃ 处.

为了验证 DTA 结果,对中间体及其共混物的固化产物进行了红外光谱的分析(图 4).

从图 4(b)可以看出,中间体经 270℃ 固化后,946 cm^{-1} 噁嗪环特征吸收峰消失,而烯丙基的 C=C 吸收峰仍存在. 因此证实了 265℃ 附近固化峰为中间体开环反应放热峰,而非双键加成反应. 图 4c 中,引入双马来酰亚胺,在自由基引发剂作用下,经 170℃ 固化后,946 cm^{-1} 处的吸收峰仍存在,1637 cm^{-1} 处吸收峰几乎完全消失,因而证实 170℃ 固化峰为双键加成固化反应放热峰,由图 4d 可看出,混入线型酚醛树脂经 230℃ 固化后,946 cm^{-1} 处的吸收峰消失,而双键吸收峰仍存在. 就此可说明中间体存在两种不同的固化机理,能根据需要,通过控制工艺条件及调整树脂组成,从而控制固化反应的进程及产物结构.

REFERENCES

- 1 Gu Yi(顾 宜), Pei Dingfeng(裴顶峰), Xie Meili(谢美丽), et al. China. Pat., CN 1139104A
- 2 Gu Yi(顾 宜), Lu Zaijun(鲁在君), Xie Meili(谢美丽), et al. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 1995, (2): 1~5
- 3 Ning Xin, Ishida H. J Polym Sci, Polym Phys ED, 1994, 32(5): 921~927
- 4 Burke W J, Bishop J L, Mortensen E L, et al. J Org Chem, 1965, 30(10): 3423~3427
- 5 Burke W J, Mortensen E L. J Org Chem, 1964, 29(4): 909~912
- 6 Ning Xin, J Polym Sci, Polym Chem ED, 1994, 32(6): 1121~1129

STRUCTURE AND CURING BEHAVIOR OF A NEW DIBENZOXAZINE PRECURSOR CONTAINING ALLYL GROUP

PEI Dingfeng, GU Yi, CAI Xingxian

(Department of Polymer Science and Materials, Sichuan Union University, Chengdu 610065)

Abstract The composition, structure and cyclic ratio of diallyl dibenzoxazine (DADBOZ) prepared by suspension method were characterized by FTIR and ^1H -NMR. A combination of DTA, FTIR was used to investigate the curing reaction of DADBOZ precursor at different conditions. The DADBOZ precursor is composed of two kinds of reactive functional groups: one is benzoxazine ring and another is allyl group, which can be cured through ring-opening polymerization or addition polymerization at different situation. Therefore, different polymer structures can be obtained.

Key words Dibenzoxazine precursor, Curing behavior of allyl groups, Structure characterization