

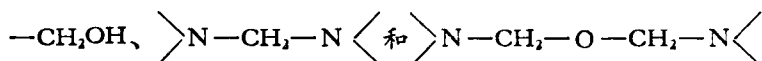
苯基二氨三嗪-甲醛树脂高温固化过程的红外光谱研究*

刘凤岐 赵东辉 栗宜明 汤心颐

(吉林大学化学系)

摘 要

本文通过不同平均加成度的A阶苯基二氨三嗪甲醛树脂的红外光谱分析,对其红外吸收峰的归属进行了讨论。应用高温红外光谱和差谱技术对两种树脂样品的交联行为进行跟踪观察,由



的红外吸收变化和反应体系中甲醛的检测推论了树脂的热固化反应。

关键词 氨基树脂、固化、苯基二氨三嗪、红外光谱

苯基二氨三嗪(2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪,简作BG)同甲醛(简作F)通过加成缩合反应得到的热固性树脂有着多方应用^[1]。Sandler^[1]等人提出了通过BG和F合成羟甲基苯基二氨三嗪并用一元醇或酚将其醚化的实验方法,并指出了它们的红外特征吸收峰。Hummel^[2]也对不同使用目的的三种BG-F树脂的红外光谱做了介绍。但是他们均未对谱图进行系统的解析。本文对BG-F树脂的红外吸收峰的归属进行了讨论。在室温至200℃温度范围内用红外光谱技术跟踪观察了树脂的固化过程,并结合逸出气体中甲醛的分析对树脂在高温下的化学交联反应做了探讨。

实 验 部 分

1. 树脂试样

用实验室中以BG和F合成的A阶BG-F树脂(BG的羟甲基衍生物),用化学分析方法测其平均加成程度^[3]。

2. 反应体系气氛中甲醛的检测

将0.5克A阶BG-F树脂样品加入密封的试管中,加热至预定温度,用氮气将逸出气体吹出,通过导管引入以水为吸收液的接收装置中,用Tollen试剂检测吸收液中的甲醛。

3. 红外光谱分析

常温下的红外吸收谱用Nicolet公司5DX型傅里叶变换红外光谱仪,用溴化钾压片法测试。

升温红外光谱是将样品的DMSO溶液涂于经过Fe₂O₃粉末抛光过的NaCl晶片

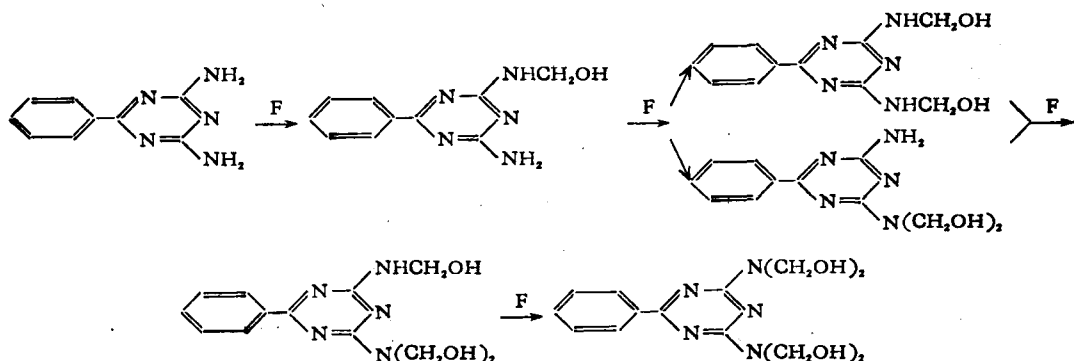
* 1985年9月24日收到。

上, 50℃ 下真空干燥 48 小时抽干溶剂成膜。以 Nicolet 公司 170SX 型傅里叶变换红外光谱仪测试。样品膜连同 NaCl 晶片一起置于带有电加热器的样品室中, 整个测试过程在氮气气氛中进行, 手动调压器控制温度, 控温范围为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。加热条件: 在 40 分钟内样品升温至 100℃, 以后以每分钟 1°C 的速度升温。达到预定温度时即控制在恒温下测谱, 每次计谱时间为 16 秒。

结 果 与 讨 论

1. BG-F 加合物的红外谱解析

在一定条件下 BG 同 F 首先进行加成反应生成 BG 的羟甲基衍生物:



BG 分子及其具有不同加成程度的羟甲基衍生物的红外光谱如图 1 所示。BG 分子 (图 1-a) 在 $3189-3448\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于氨基 N—H 的伸展振动^[4]。对于 BG—F 加合物, 分子中多了一 CH_2OH 结构, OH 的吸收也在该区域出现^[4,5]同 NH 的吸收发生交叠。比较图 1-a 和图 1-b、c、d, 可以看到 BG—F 加合物高频区的最大吸收改为 3320cm^{-1} , 而 3189cm^{-1} 处 NH 的吸收峰随加成程度的增加逐渐消失。同时看到羟甲基衍生物中 CH_2 在 2960cm^{-1} 处的伸展振动吸收峰^[2]随加成度的增加而增强。

在 1618cm^{-1} 处 NH_2 的变形振动吸收^[6,7]随氨基反应程度的增加明显地减弱。由此可敏锐地看到氨基的反应情况。BG 分子 1618cm^{-1} 的吸收峰很强而平均加成度为 1.73 和 2.73 的羟甲基衍生物只能看到一个肩峰 (图 1-a、b、c), 平均加成度为 3.93 时, 游离氨基所剩无几, 该吸收已观察不到了 (图 1-d)。

图 1-b、c、d 中出现的 1000cm^{-1} 左右的吸收带归属于羟甲基的 C—O 伸展振动^[6,8], 峰的分裂是由于 $-\text{N} \begin{matrix} \text{C}-\text{O} \\ \text{C}-\text{O} \end{matrix}$ 的两个碳氧键很接近发生了振动耦合^[4]的缘故。该

吸收证明了树脂中羟甲基结构的存在。在 868cm^{-1} 处 BG—F 树脂比 BG 单体多出一个吸收峰且随加成程度增加而增强。对比羟甲基三聚氰胺的红外吸收情况^[8], 认为该峰归属于 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构的振动。

苯环和三嗪环的振动根据模型化合物的谱图^[7]和红外光谱学的一般知识^[4,5]同样能将其指认, 结果总结在表 1 中。其中三嗪环在 825cm^{-1} 的变形振动和苯环上 CH 在 780cm^{-1} 的面外弯曲振动吸收在谱图中峰形完好, 不受其它吸收的影响, 是很理想的内标

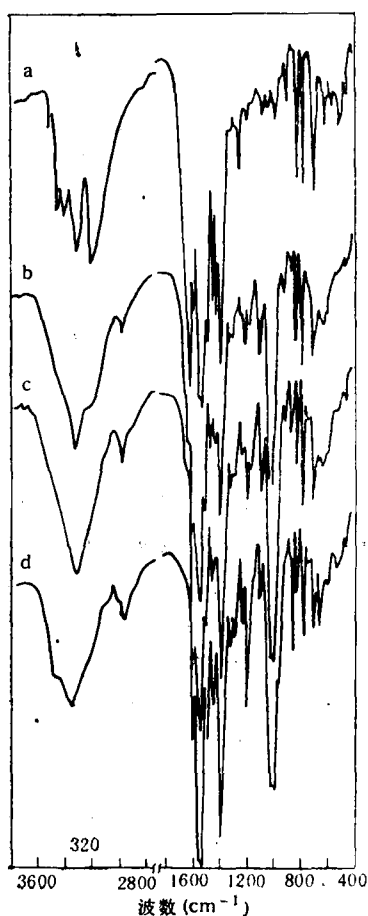


图1 BG 和 BG-F 加合物的红外光谱
(a) BG; (b)、(c)、(d) BG-F 树脂; 平均加
成度: (b) 1.73 (c) 2.73 (d) 3.93

峰。图2给出了 868cm^{-1} 同 780cm^{-1} 的吸收峰高比值 H_{868}/H_{780} 同平均加成度的关系。

2. 固化温度对交联结构的影响

A 阶 BG-F 树脂因其加成程度的不同而不同程度地存在着羟基和氨基。羟基同羟基、羟基同氨基之间可在一定条件下发生缩合反应脱水生成二次甲醚桥

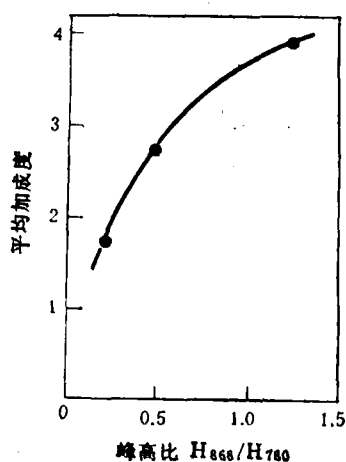
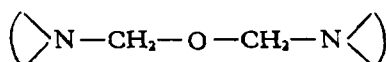


图2 868cm^{-1} 的相对峰高与
平均加成度的关系

表1 BG-F 加成物的红外光谱归属

吸收频率 (cm^{-1})	归 属	参考文献
705	苯环变形	[4]、[5]
780	苯环上 C—H 面外弯曲	[4]、[5]
825	三嗪环变形	[7]
868	$-\text{CH}_2\text{OH}$	[8]
994.1019	C—O 伸展	[2]、[6]
1491	苯环 C=C 伸展	[4]
1538.1592	三嗪环伸展	[7]、[8]
1618	NH_2 变形	[6]、[7]
2960	CH_2 伸展	[2]、[5]
3189	NH 伸展	[4]
~3300 以上	OH 和 NH 伸展	[2]、[4]、[5]

和次甲基桥 $\langle \text{N}-\text{CH}_2-\text{N} \rangle$ 交联结构, 进而生成三维网状分子^[9]。根据 Hummel^[2]

和吉见等人^[10]对氨基树脂红外光谱的研究结果, $\text{>N-CH}_2\text{-N<}$ 在 1340 cm^{-1} 附近有吸收, C-O-C 在 $1064\text{ (}9.4\mu\text{)}$ 附近有吸收并同羟甲基 C-O 的伸展振动吸收峰相交叠。分别将平均加成程度为 3.93 和 2.73 的 BG-F 树脂膜由室温持续升温, 并在指定温度下测试其红外光谱。结果表明: 在 100°C 以下红外谱无明显变化。在 100°C 以上, 1000 cm^{-1} 和 868 cm^{-1} 处的羟甲基吸收峰随温度上升不断减弱。在 1068 cm^{-1} 附近出现了二次甲基桥的吸收峰(图 5、6)。 1340 cm^{-1} 左右的次甲基桥的吸收因同其它吸收带的交叠使吸收峰不明显, 但通过差谱技术的应用可以看到该吸收的变化情况(图 3、4)。由此可知 100°C 以上羟甲基和胺基及羟甲基之间都发生了反应。 825 cm^{-1} 和 780 cm^{-1} 的吸收峰在整个过程中无明显变化, 说明三嗪环和苯环即使在 200°C 仍然是稳定的。

图 3、图 4 为两个样品高于 100°C 时的红外谱减去 100°C 的红外谱得到的差谱。两种样品有相同的变化趋势: 它们在 1000 cm^{-1} 附近的吸收差均为负值且温差越大负值越大。在 1337 cm^{-1} 附近的吸收差均为正值且温差越大正值越大。说明在升温过程中羟甲基不断减少, 次甲基桥不断增多。对比图 3 和图 4 可知前者不如后者变化显著, 这是因为生成次甲基桥的反应要有氨基参加, 加成度为 3.93 的树脂中氨基的相对含量太低了。

1068 cm^{-1} 处醚键的吸收在差谱中虽然为正值, 但随温度的升高变化却不显著。说明在高温下二次甲醚桥虽较 100°C 时来得多, 但进一步升温, 该结构生成的同时又发生分解反应。这同 Anderson 等^[10]对氨基树脂模型化合物的研究结果一致。

3. 恒温下交联结构同固化时间的关系

图 5 为加成程度为 3.93 的树脂在 130°C 恒温下在 1000 cm^{-1} 和 868 cm^{-1} 附近红外吸收随时间的变化情况。在前 20 分钟内羟甲基吸收明显减弱, 同时 1068 cm^{-1} 处醚键吸收增强。20 分钟后变化速度减慢, 加热 40 分钟同 60 分钟的红外谱无明显差别, 表明这时反应速度已经很慢。

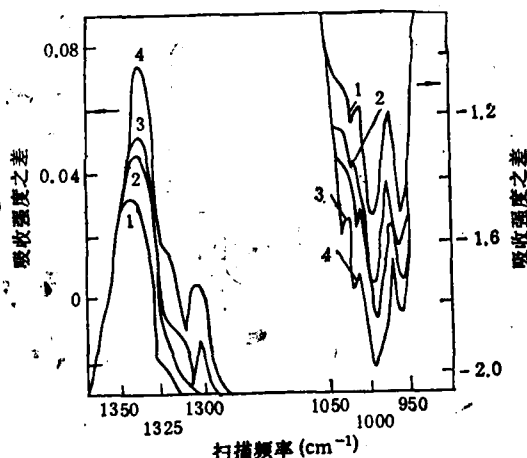


图 3 平均加成度为 3.93 的 BG-F 树脂的红外差谱
1. $140^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$; 2. $160^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$; 3. $180^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$; 4. $200^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$

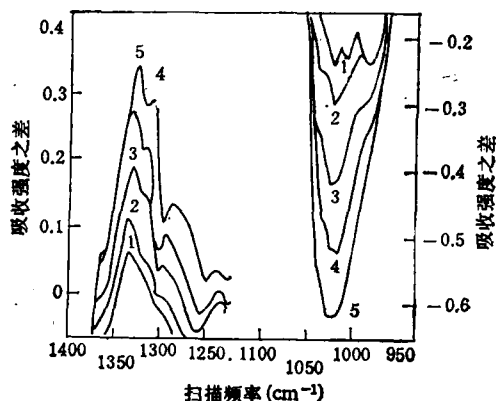


图 4 平均加成度为 2.73 的 BG-F 树脂的红外差谱;
1. $120^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$; 2. $140^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$; 3. $160^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$; 4. $180^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$; 5. $200^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$

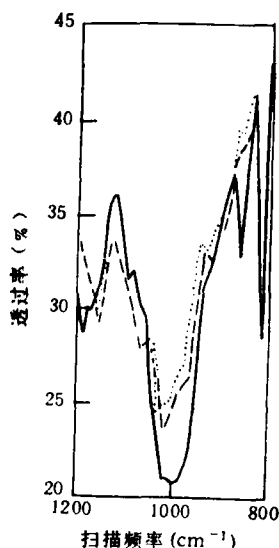


图5 平均加成度 3.93 的 BG-F 树脂 130℃ 下的红外光谱

——加热恒温 0 分钟; ----加热恒温 20 分;
.....加热恒温 60(40) 分

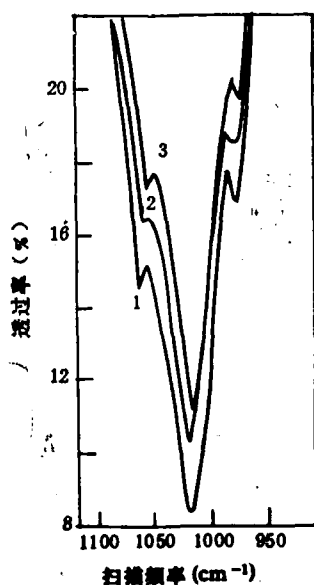


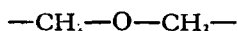
图6 平均加成度为 2.73 的 BG-F 树脂 150℃ 下的红外光谱

加热时间 1:0 分; 2:20 分; 3:60 分

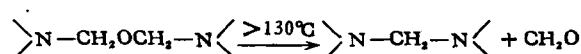
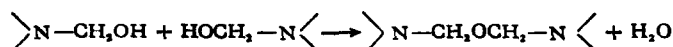
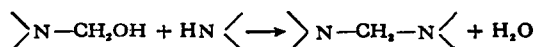
加成度为 2.73 的样品在 150℃ 下的变化见图 6, 1067cm^{-1} 和 1000cm^{-1} 附近的吸收强度都随固化时间的延长而减弱, 更进一步证明了高温下醚桥的分解反应的存在。

4. 高温下 BG-F 树脂的固化反应

综上所述可知: 羟甲基在 BG-F 树脂中占有重要地位。在 100℃ 以上羟甲基同氨基、羟甲基之间均可发生反应生成交联键。收集反应体系的逸出气体分析, 在温度高于 100℃ 后可检出甲醛存在, 表明缩合的同时伴随有羟甲基的分解。在 130℃ 以下,



稳定, 但更高的温度将使其分解, 而 $\text{>N}-\text{CH}_2-\text{N}<$ 始终是稳定的。因此 BG-F 加合物高温下将发生如下反应:



致谢 蒙张元福和吴通好两同志协助测试红外光谱, 特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Sandler, S. R. and Walf Karo, "Polymer Syntheses", New York, San Frasco, London, Vol. 2, 1977, p. 33.

- [2] Hummel, D. O., "Infrared Analysis of Polymer Resins and Additives An Atlas", New York London Sydney Toronto, Vol. 1 (Part I), p. 179; (Part II), No. 1186—1188.
- [3] 刘凤歧、赵东辉、汤心颐, 全国涂料技术交流会文集, 1985, 第 76 页.
- [4] 董庆年, 红外光谱法, 化学工业出版社, 北京, 1979.
- [5] Bellamy, J. L., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", London New York, 2nd Ed., 1958.
- [6] Tadashi Hragmi and Masagoshi Oiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, 42, 2426.
- [7] 森本, 化学, 1966, 87, 797.
- [8] 吉见颯, 河北, 田中, 工业化学杂志, 1963, 66, 279.
- [9] 上海化工学院玻璃钢教研室, 合成树脂, 建筑工业出版社, 1979.
- [10] Anderson, I. H., Cawley M. and Steedam, W., *Brit. Polymer J.*, 1969, 1, 24.

THE STUDY OF CURING MECHANISM OF BENZOGUANAMINE-FORMALDEHYDE RESINS AT HIGH TEMPERATURE BY IR

LIU Fengqi, ZHAO Donghiu, LI Yiming and TANG Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

Infrared spectra analysis on some of A-stage benzoguanamine-formaldehyde resins with various degree of addition has been performed. The assignment of major IR absorption bands of the resins has been discussed in detail. The thermal curing behaviour of some samples is followed with the techniques of high-temperature IR and differential spectra. From the variation of IR absorption of methylol group, methylene group and dimethylene ether group of cured resins, and the measurement of formaldehyde in the gas evolved in reaction system, the reactions of thermal curing of the resins are discussed.

Key words Amino-resins, Curing, Benzoguanamine, IR Spectroscopy