

对炔丙氧基苯基噁唑啉的合成及改性 苯并噁嗪树脂的研究*

李滔 杨文灏 张玉卫 牛茂善 徐日炜** 余鼎声

(北京化工大学 北京市新型高分子制备与加工重点实验室 材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 通过四步法合成了对炔丙氧基苯基噁唑啉(*p*-propynyloxyphenyl-2-oxazoline 简称 POPO), 采用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、傅立叶红外光谱 (FTIR)、气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 和元素分析证实了其分子结构, 以示差扫描量热仪 (DSC) 和热重分析 (TGA) 揭示了其固化行为和热分解性质, 该化合物熔点为 120 $^{\circ}\text{C}$, 起始固化温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 固化峰值温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 自固化产物 5 wt% 热失重温度为 321 $^{\circ}\text{C}$. 在此基础上, 通过溶液共混法制备了双酚 A 型苯并噁嗪 (BZ)/对炔丙氧基苯基噁唑啉 (POPO) 共聚树脂, 且对其固化机理、固化产物的热分解性质和动态力学性能进行考察. 结果表明, 该噁唑啉作为交联剂, 与苯并噁嗪发生开环聚合和自身炔基发生三聚成环反应, 使固化产物的交联密度增加, DSC、TG 和动态热机械分析 (DMA) 表明噁唑啉的引入提高了固化树脂的热性能和动态力学性能. 且在噁唑啉含量为 10 wt% 时, 固化树脂的综合性能较优, 较之纯的双酚 A 型苯并噁嗪树脂, 起始固化温度从 215 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 180 $^{\circ}\text{C}$, 残碳率从 28% 提高至 44%, 玻璃化转变温度从 166 $^{\circ}\text{C}$ 提高至 186 $^{\circ}\text{C}$.

关键词 噁唑啉, 苯并噁嗪, 固化机理, 热性能

噁唑啉为含氧、氮两个杂原子的不饱和五元杂环化合物, 最常见的噁唑啉是 2-噁唑啉^[1,2]. 噁唑啉类的单体很多, 由于取代基不同又可以分为很多种. 噁唑啉环的活性较强, 不仅可以和酸、碱、酸酐、酯、环氧物、异氰酸盐和胺等物质反应, 而且可以与一些烯烃类单体聚合和开环聚合得到高聚物^[3-6]. 目前双噁唑啉化合物的研究受到广泛的关注, 例如 2,2'-双(2-噁唑啉)化合物是一种优良的扩链剂和偶联剂^[7-11], Sano^[12]研究了 2,2'-(2,3-苯)双(4,5-二氢)噁唑啉 (PBO) 与二元酸或二元胺的扩链反应, 得到了一系列具有较好耐热性能、力学性能、电绝缘性能、阻燃性能和成型工艺性能的酚醛树脂. 噁唑啉类物质被广泛的应用在涂料、胶黏剂、化纤、石油化学、印刷、塑料、农业、医药等各个领域^[13-15].

而苯并噁嗪树脂不仅具有普通树脂的耐热性、阻燃性、电绝缘性以及原材料价格便宜等特点^[16,17], 而且具有酚醛树脂所不具备的优点: 韧性好、固化不需要强酸或强碱性固化剂、对设备无

腐蚀作用、固化过程无小分子放出、体积收缩率几乎为零^[18-20]等. 目前研究报道较多的是双酚 A 型苯并噁嗪, 但是其存在交联密度低、较脆、韧性较差、固化温度高等缺点. 对双酚 A 苯并噁嗪进行适当改性, 增加其交联密度, 从而获得更好的热性能和力学性能是提高其性能的有效方法. 例如, Kimura^[21-23]研究了三苯基磷等作为催化剂, 双酚 A 苯并噁嗪 (BZ) 和双噁唑啉 (PBO) 的固化反应, 固化树脂的疏水性、热稳定性、电绝缘性和机械性能有着明显的提高.

陈桥^[24,25]和王磊^[26]采用蒙脱土及低聚倍半硅氧烷磺酸盐 (OPAAS) 对双酚 A 型苯并噁嗪 (BZ)/双噁唑啉 (PBO) 进行了改性, 结果表明提高了固化树脂的热稳定性和力学性能.

为了提高双酚 A 型苯并噁嗪树脂的热性能和力学性能, 本文合成了一种新型噁唑啉化合物, 对炔丙氧基苯基噁唑啉 (POPO), 然后以其对双酚 A 型苯并噁嗪进行共聚改性; 在固化噁嗪树脂的过程中, 噁唑啉与酚羟基基团发生反应, 且炔基

* 2013-07-04 收稿, 2013-09-30 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50873009, 51173011) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xurw@mail.buct.edu.cn

会发生三聚成环反应,使固化产物的耐热性得到明显改善.

1 实验部分

1.1 原料

对羟基苯甲酸甲酯,AR,武汉祥和精细化工有限公司;乙醇胺,AR,石家庄市海森化工有限公司;SOCl₂,AR,北京化工厂;KOH,AR,北京化工厂;3-溴丙炔,AR,盐城市龙升精细化工厂;丙酮,AR,北京化工厂;双酚 A 型苯并噁嗪,实验室自制.

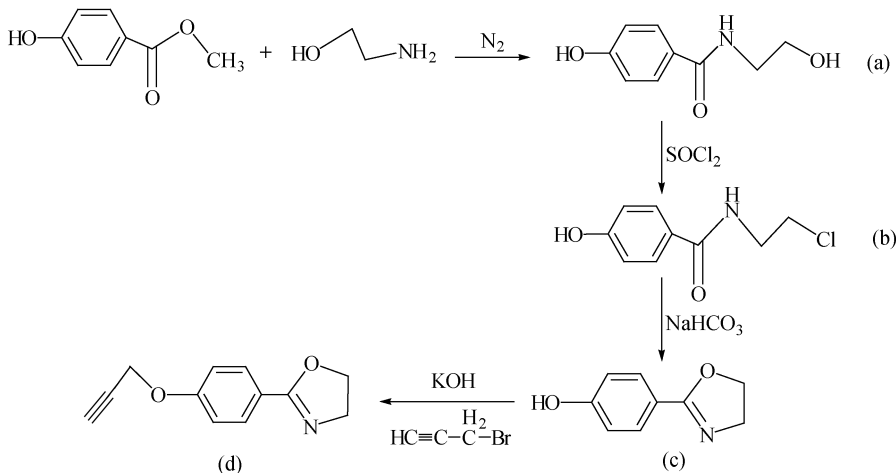


Fig. 1 Synthesis of POPO

1.3 苯并噁嗪/噁唑啉共聚树脂的制备

取对炔丙氧基苯基噁唑啉和双酚 A 苯并噁嗪在 15 mL 丙酮溶液中混合,超声分散 30 min,室温下让丙酮溶剂全部挥发,得到所需要的体系,体系中的对炔丙氧基苯基噁唑啉的质量百分比为 0 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt% 和 20 wt%.

取一定量的上述配好的复合体系,置于模具中,在真空烘箱中进行固化,固化工艺为:140 ℃/2h,160 ℃/2h,180 ℃/2h,200 ℃/2h 和 210 ℃/2h.

1.4 测试分析与表征

液体核磁共振¹H-NMR(德国 Bruker, Avance 400MHZ 型核磁共振仪,溶剂为氘代氯仿);红外测试(FTIR)(Nicolet-60SXB 型傅立叶红外光谱仪,KBr 压片);示差扫描量热仪(DSC)(美国 PERKIN-ELMER 公司的 Pyris1 型)测试条件:N₂ 环境,升温速度为 10 K/min,Al₂O₃ 为参比物,测试温度范围:室温 ca. 350 ℃;热失重分析仪(TGA)(德国 Netzsch 209C 型热失重分析仪)测试条件:N₂ 环境,升温速度为 10 K/min,温度范围

1.2 对炔丙氧基苯基噁唑啉的合成

第一步,在 N₂ 气氛下,将对羟基苯甲酸甲酯进行酯基取代反应,得到含有酰胺键的长链结构;第二步,在二氯亚砷作用下,对端羟基会进行选择性的卤代反应形成端基氯化物;第三步,在弱碱性条件下,发生环化反应,得到对羟基苯基噁唑啉;第四步,以碱为催化剂,通过 3-溴丙炔与对羟基苯基噁唑啉的酚羟基之间的 Williamson 醚化反应,制备对炔丙氧基苯基噁唑啉,最终产物经乙醇重结晶,产率为 20 wt%. 其实验流程见图 1.

为 25 ~ 800 ℃;气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司);动态力学分析(DMA)(Rheometric Scientific TMDMTA V 型动态力学分析仪)测试条件:样条尺寸为 30 mm × 6.5 mm × 1.5 mm 测试频率 1 Hz,升温速率 0.1 K/min,温度范围:室温 ca. 300 ℃;EA1112 有机元素分析仪(美国热电公司).

2 结果与讨论

2.1 对炔丙氧基苯基噁唑啉的结构与性质表征

由图 2 可以看出,a 为 C≡C 的质子特征峰(δ = 2.53),b 为对炔丙氧基上的—CH₂—质子峰(δ = 4.72),c、d 为苯环上的质子峰(δ = 7.91, 7.00),f、e 为噁唑啉上的—CH₂—质子峰(δ = 4.41, 4.03),对炔氧基噁唑啉上的质子氢特征峰各自都有很好的归属,且特征峰面积比 A_a:A_b:A_c:A_d:A_e:A_f = 1.00:2.33:2.05:2.19:2.05:2.08 与理论比值 A_a:A_b:A_c:A_d:A_e:A_f = 1:2:2:2:2:2 比较吻合,说明所制备的对炔基丙氧基苯基噁唑啉与其理论结构一致.

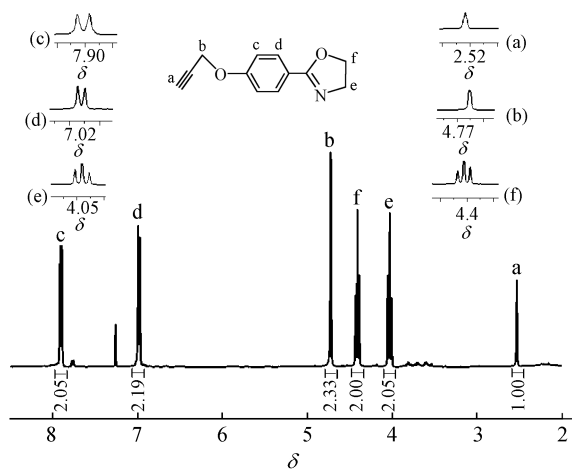


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of POPO

由谱图 3 可见,2123 cm⁻¹左右为 C≡C 的伸缩振动峰;3269 cm⁻¹为炔基上的 C—H 的伸缩振动峰;940 cm⁻¹左右为噁唑啉的特征峰,说明产物中生成了噁唑啉基团,1642 cm⁻¹为噁唑啉环中 C=N 吸收峰,1071 cm⁻¹为噁唑啉环上 C—O—C 的吸收峰.

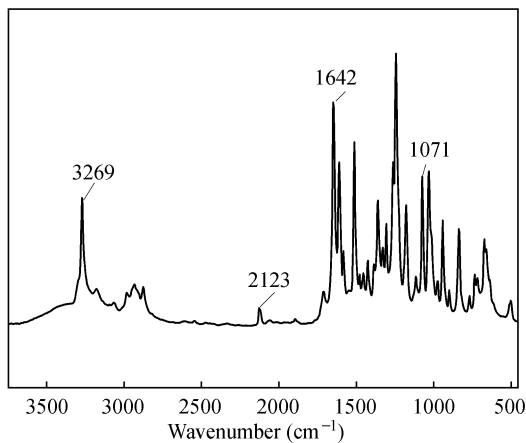


Fig. 3 IR spectrum of POPO

采用 EA1112 有机元素分析仪检测,分析结果如表 1.

由表 1 可知,实测值与理论值比较接近,在允许的误差范围内,说明产物的实测元素组成与其理论组成一致.

Table 1 Element analysis of POPO

Element	C	H	N
Theoretical values (%)	71.64	5.47	6.97
Measurements (%)	69.75	5.34	6.53

从图 4 中可以看出,在 6.8 min 处出现一个峰,且图中只有这 1 个峰值,说明产物纯度很高,

且其对应的分子离子峰位 201,与目标产物对炔丙氧基苯基噁唑啉的分子量完全吻合,结合上述分析,说明我们得到的产物即是对炔丙氧基苯基噁唑啉.

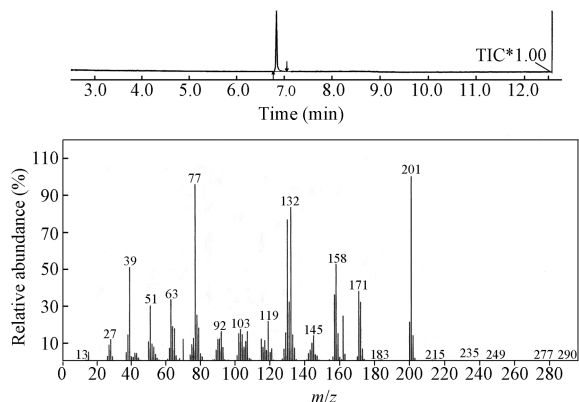


Fig. 4 The GC/MS spectrum of POPO

进一步进行 DSC 和 TGA 测试,研究其热性能.

图 5 结果表明,对炔丙氧基苯基噁唑啉的熔点为 120 ℃,放热峰显示起始固化温度为 200 ℃,固化峰值温度为 280 ℃,这是由于对炔丙氧基的端炔基在此段温度下发生聚合反应生成苯环^[27].

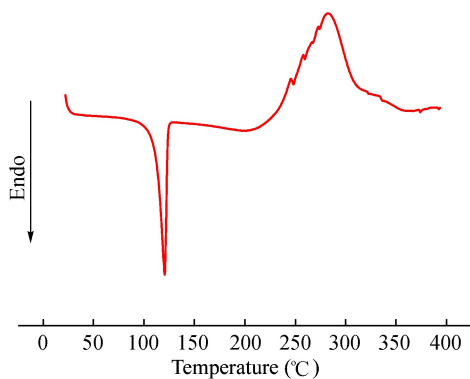


Fig. 5 The DSC curve of POPO

以图 6 热失重分析(TGA)对对炔丙氧基苯基噁唑啉固化物的热稳定性进行评价. TGA 分析表明,固化物的 5 wt% 热失重温度是 321 ℃,在 900 ℃时的残重为 28 wt%,说明该固化物具有较高的热分解温度.

2.2 苯并噁嗪/噁唑啉共聚树脂的固化行为与性能

由图 7 和图 8 可以看出,3280 cm⁻¹附近的 C≡C—H 伸缩振动峰随着温度的升高,峰高降

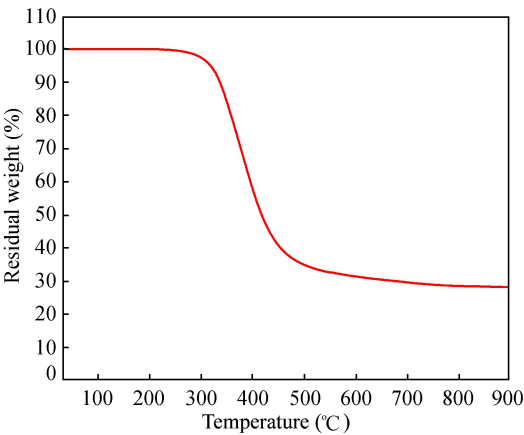


Fig. 6 The TGA curve of POPO

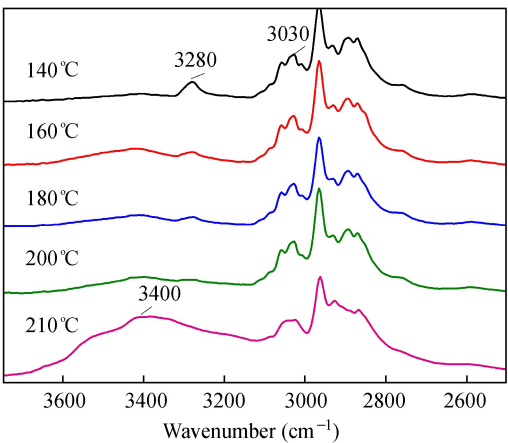


Fig. 8 IR spectra of 10 wt% POPO/BZ resin in the range of 2500 ~ 3700 cm⁻¹ at different temperatures

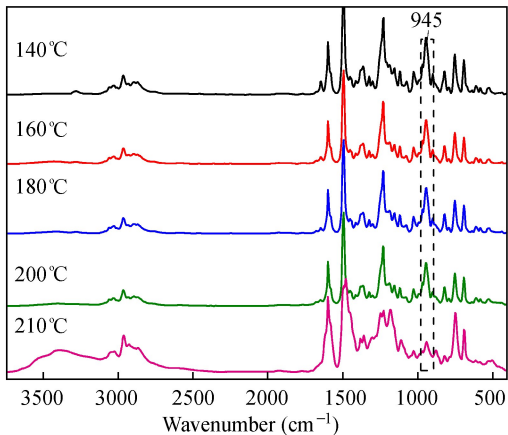


Fig. 7 IR spectra of 10 wt% POPO/BZ resin at different temperatures

低,到达 200 ℃ 和 210 ℃ 的时候消失,说明随着温度的升高,对炔丙氧基苯基噁唑啉自身的炔基成环为苯环,到达 200 ℃ 后,已全部成环;在 3400 cm⁻¹附近为 N—H 的伸缩振动谱带,在 160 ℃ 之后逐步增强,这是由于随着温度的升高,越趋向于双酚 A 苯并噁嗪与噁唑啉开环聚合;945 cm⁻¹附近的噁嗪环特征峰随着温度的升高而峰高降低,且在 210 ℃ 明显变小,主要是温度的升高有利于分子运动,使得固化速度提高. 以上都说明了,对炔丙氧基苯基噁唑啉在固化过程中,和苯并噁嗪形成了交联网络结构.

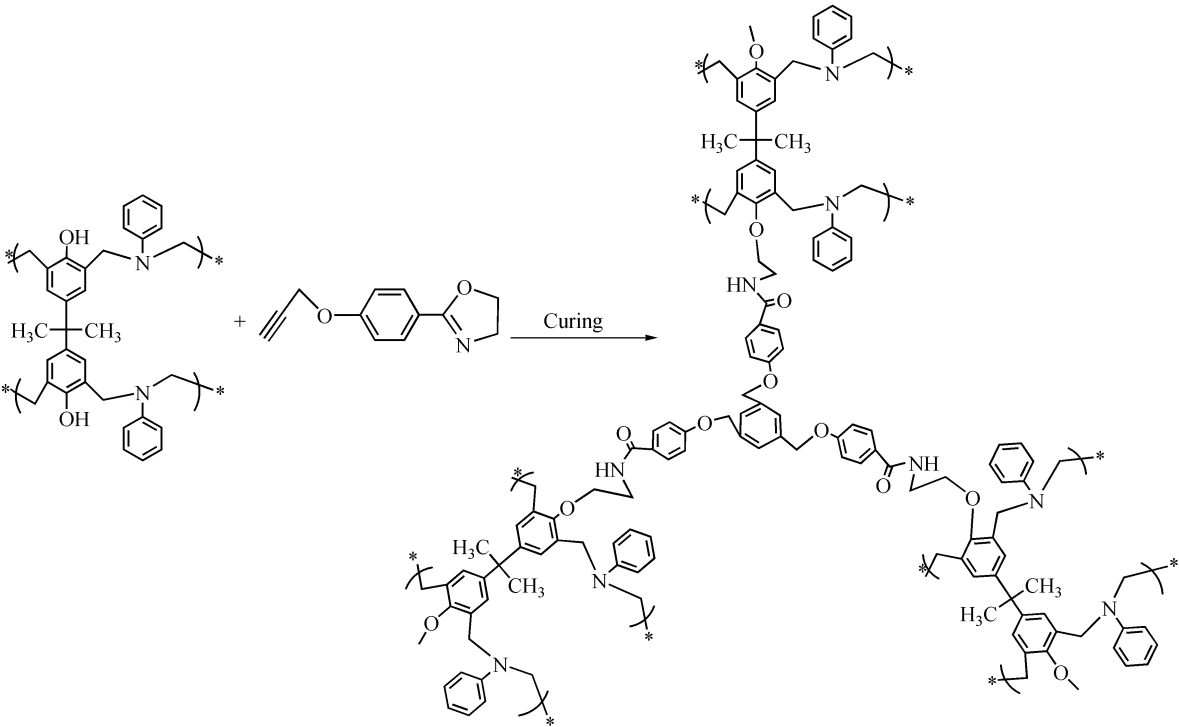


Fig. 9 Mechanism of POPO/BZ resin crosslink reaction

由此推测其固化交联机理为:第一步,苯并噁嗪在升温过程中发生开环聚合,产生了酚羟基,该酚羟基可以作为催化对炔丙氧基苯基噁唑啉的催化剂;第二步,第一步中产生的酚羟基催化对炔丙氧基苯基噁唑啉开环聚合,而且三个相邻的炔丙氧基会形成苯环,使得对炔丙氧基苯基噁唑啉在苯并噁嗪的网状结构中形成交联点(见图9),从而提高基体的耐热性能。

从图10可以看出,在噁唑啉含量为5 wt%和10 wt%时可以降低起始固化温度,当超过含量15 wt%的时候起始固化温度略有升高。峰值固化温度和终止固化温度均有所升高。加入噁唑啉的所有配比的焓值都大于纯苯并噁嗪的焓值,其中噁唑啉含量为10 wt%组分的焓值升高最为显著。其热焓(ΔH)为580 J/g,这是因为噁唑啉的加入会与苯并噁嗪发生交联反应,且在噁唑啉含量为10 wt%时,固化程度高,交联密度大,固化放热量增大。

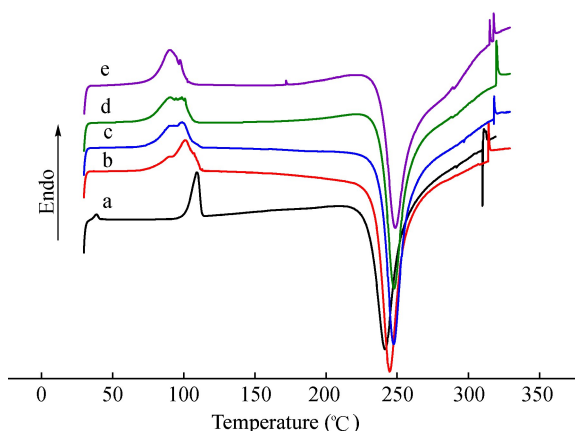


Fig. 10 DSC curves of POPO/BZ resins with different POPO contents: (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt% and (e) 20 wt%

由图11可以看出,随着噁唑啉含量的增加,复合材料的残碳率呈现逐渐升高随后又减低的趋势,失重5 wt%的热分解温度基本没变化,但残碳率提高尤为明显,对炔丙氧基苯基噁唑啉含量为5 wt%和10 wt%时,残碳率分别为49%和44%。噁唑啉的引入使得交联密度增大,N元素含量增加,且炔基易于环化,这些因素均有利于成碳,最终导致高残碳率。

对炔丙氧基苯基噁唑啉-苯并噁嗪树脂的动态力学性能(DMA)分析,由图12可以看出,对炔丙氧基苯基噁唑啉的引入可以提高苯并噁嗪的

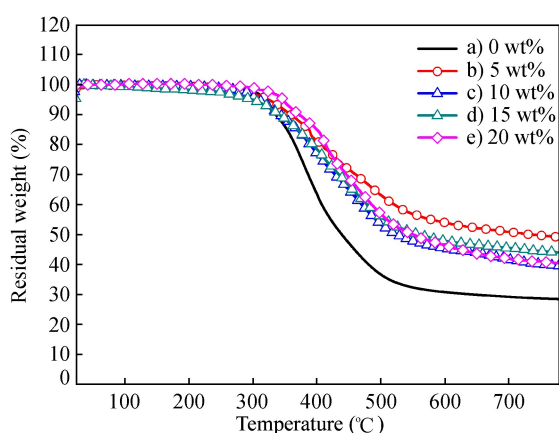


Fig. 11 TGA curves of POPO/BZ resins with different POPO contents: (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt% and (e) 20 wt%

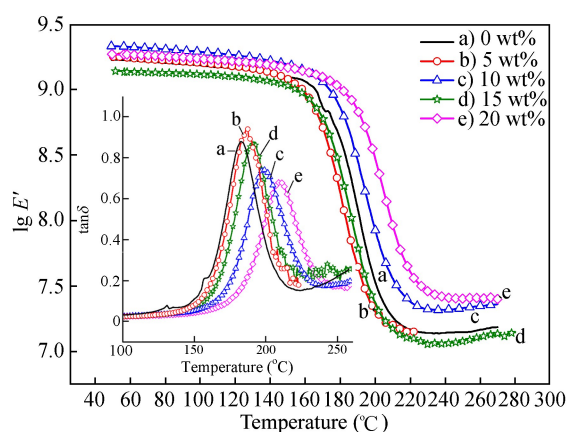


Fig. 12 DMA curves of POPO/BZ resins with different POPO contents: (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt% and (e) 20 wt%

E' .这是由于对炔丙氧基苯基噁唑啉与苯并噁嗪在高温下开环交联,提高了苯并噁嗪的交联密度;复合材料的玻璃化转变温度向高温方向移动,最高 T_g 可达193 °C,这主要是由于噁唑啉的引入,材料交联密度增加。

3 结论

本文合成了对炔丙氧基苯基噁唑啉单体,证实了其分子结构。该化合物熔点为120 °C,自固化产物5 wt%热失重温度为321 °C。将炔丙氧基苯基噁唑啉与双酚A型苯并噁嗪混合,制备了改性双酚A型苯并噁嗪树脂。该改性树脂在固化过程中,苯并噁嗪开环聚合产生的酚羟基引发对炔丙氧基苯基噁唑啉发生开环聚合,从而在固化过程中形成了交联网络,且噁唑啉所含的炔基发生三聚成环反应,使得改性树脂的热性能和机械性能

均有所提高. 对炔丙氧基苯基噁唑啉含量为 10 wt% 的共聚树脂的综合性能较佳, 和纯的双酚 A 型苯并噁嗪树脂相比, 起始固化温度从 215 ℃ 降低至 180 ℃, 残碳率从 28% 提高至 44%, 玻璃化

转变温度从 166 ℃ 提高至 186 ℃. 该化合物是一种良好的共聚单体, 可显著提高苯并噁嗪树脂的综合性能, 从而拓展了苯并噁嗪树脂的应用范围.

REFERENCES

1 Yang Shi(杨始), You Feiyue(游飞越), Chen Yujun(陈玉君), Pan Jianyuan(潘鉴元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (1): 8 ~ 13

2 Chaudhry P, Schoenen F, Neuenswander B, Lushington G H, Aube J. J Comb Chem, 2007, 9: 473 ~ 476

3 Meyer M, Schlaad H. Macromolecules, 2006, 39: 3967 ~ 3970

4 Kempe K, Jacobs S, Lambermont-Thijs H M L, Fijten M M W M, Hoogenboom R, Schubert U S. Macromolecules, 2010, 43: 4098 ~ 4104

5 Krieg A, Weber C, Hoogenboom R, Remzi Becer C, Schubert U S. ACS Macro Lett, 2012, 1: 776 ~ 779

6 Mansour I B, Alouani K, Chauveau E, Martin V, Schiets F, Mercier R. European Polymer Journal, 2010, 46: 814 ~ 820

7 Zhu Zhixue(朱志学), Liu Li(刘莉). Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学), 1997, 5(4): 349 ~ 356

8 Shi Yonggang(石永刚), Pan Enli(潘恩黎), Chen Ruizhu(陈瑞珠), Zang Yuncan(张云灿). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 1995, (2): 6 ~ 11

9 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1985, 30(8): 3325 ~ 3337

10 Liu Shengpeng(刘生鹏), Tong Shenyi(童身毅). Advances in Fine Petrochemicals(精细石油化工进展), 2001, 2(12): 9 ~ 11.

11 Taylan E, Kusefoglu S H. J Appl Polym Sci, 2012, 124: 3229 ~ 3235

12 Sano Y. J Polym Sci Part A: Polym. Chem., 1989, 27(8): 2749 ~ 2760

13 Tang Feng(唐峰), Cai Changgeng(蔡长庚), Jia Demin(贾德民). New Chemical Materials(化工新型材料), 2004, 32(7): 43 ~ 45

14 Li Yuanjie(李元杰), Wang Feng(王峰). Plastic Additives(塑料助剂), 2008, (6): 1 ~ 5

15 Zhang N, Steenackers M, Luxenhofer R, Jordan R. Macromolecules, 2009, 42: 5345 ~ 5351

16 Ishida H, Krus C M. Macromolecules, 1998, 31(8): 2409 ~ 2418

17 Ishida H, Allen D J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1996, 34(6): 1019 ~ 1030

18 Ning H, Ishida H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32(6): 1121 ~ 1129

19 Ishida H, Sanders D P. Macromolecules, 2000, 33(22): 8149 ~ 8157

20 Agag T, Takeichi T. Macromolecules, 2001, 34(21): 7257 ~ 7263

21 Kimura H, Matsumoto A, Hasegawa K, Fukuda A. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1551 ~ 1558

22 Kimura H, Matsumoto A, Ohtsuka K. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 710 ~ 718

23 Kimura H, Taguchi S, Matsumoto A. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 2331 ~ 2339

24 Chen Q, Xu R W, Zhang J, Yu D S. Macromol. Rapid Commun, 2005, 26: 1878 ~ 1882

25 Chen Q, Xu R W, Zhang J, Yu D S. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 4741 ~ 4747

26 Wang L, Du W J, Wu Y X, Xu R W, Yu D S. J Appl Polym Sci, 2012, 126: 150 ~ 155

27 Shi Song(石松), Kong Lei(孔磊), Qi Huimin(齐会民), Zhang Dahai(张大海). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2013, 33: 647 ~ 652

Synthesis of the *p*-Propynyloxyphenyl-2-oxazoline (POPO) and Performance of Poly(benzoxazine/POPO)

Tao Li, Wen-hao Yang, Yu-wei Zhang, Mao-shan Niu, Ri-wei Xu*, Ding-sheng Yu

(The key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A novel difunctional monomer *p*-propynyloxyphenyl-2-oxazoline (POPO) was synthesized and characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, GC-MS and elemental analysis. The curing behavior and thermal performance of POPO were explained by DSC and TGA. Consequently, its melt point is 120 $^{\circ}\text{C}$, the initial curing temperature (T_i) is 200 $^{\circ}\text{C}$ and the cured POPO shows a good thermal stability: the 5 wt% weight loss temperature is 321 $^{\circ}\text{C}$, the residual weight is 28 wt% at 900 $^{\circ}\text{C}$. Bisphenol A-benzoxazine (BZ)/POPO resins were prepared *via* solution blending process, and the curing mechanism and thermal properties of the cured BZ/POPO resins were studied. First, the ring-opening reaction of benzoxazine occurred, then the phenolic hydroxyl groups generated by the ring-opening reaction of benzoxazine rings reacted with oxazoline rings. While, the polymerization reaction of the alkynyl group of POPO happened throughout the whole reaction process. The results of DSC, TGA and DMA analyses showed that the thermal properties and dynamic mechanical properties of the cured BZ/POPO resins were improved respectively for the cross-linking density of the cured BZ/POPO resins was increased. When the mass fraction of the POPO was 10 wt%, the initial curing temperature (T_i), residual weight and glass transition temperature (T_g) of the cured BZ/POPO resin were 180 $^{\circ}\text{C}$, 40 wt% and 186 $^{\circ}\text{C}$ compared with those of pure bisphenol A-benzoxazine resin (215 $^{\circ}\text{C}$, 28 wt% and 166 $^{\circ}\text{C}$ respectively). POPO is a kind of good modifier for bisphenol A-benzoxazine resin by which the thermal properties and dynamic mechanical properties of the cured BZ resin can be improved to meet the demand of versatile applications.

Keywords Oxazoline, Benzoxazine, Curing mechanism, Thermal properties

* Corresponding author; Ri-wei Xu, E-mail: xurw@mail.buct.edu.cn