

甲醛用量对苯并噁嗪树脂合成反应的影响

曹艳肖,朱蓉琪,顾 宜

(四川大学 高分子科学与工程学院高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065)

[摘要] 以甲醛、苯酚和 4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA)为原料,固定其他反应条件,只改变甲醛用量($n(\text{甲醛})/n(\text{MDA})$),合成了一系列 MDA/苯酚型苯并噁嗪树脂(简称苯并噁嗪树脂);采用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对苯并噁嗪树脂的结构进行表征,通过凝胶渗透色谱测定了苯并噁嗪树脂的相对分子质量及其分布,并通过测定凝胶化时间和示差扫描量热方法对苯并噁嗪树脂的热固化行为进行分析,研究了甲醛用量对苯并噁嗪树脂合成反应的影响。实验结果表明,当 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.2 \sim 4.8$ 时,苯并噁嗪的成环率较高,副产物较少,苯并噁嗪树脂的凝胶化时间相对较长,固化放热峰值温度较高;当 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.4$ 时,苯并噁嗪单体的成环率最高。

[关键词] 苯并噁嗪;合成反应;甲醛;苯酚;4,4'-二氨基二苯基甲烷

[文章编号] 1000-8144(2009)08-0866-04

[中图分类号] TQ 320.2

[文献标识码] A

Influence of Formaldehyde Dosage on Synthesis of Benzoxazine Resin

Cao Yanxiao, Zhu Rongqi, Gu Yi

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymeric Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan 610065, China)

[Abstract] To investigate the influence of initial mole ratio of formaldehyde to 4,4'-diaminodiphenyl methane(MDA) on synthesis of benzoxazine resin, when other reaction conditions were fixed, a series of benzoxazine resins with different mole ratios of formaldehyde to MDA were synthesized. The structures of obtained benzoxazine resins were characterized by means of FTIR and ^1H NMR. Relative molecular mass and its distribution were determined by GPC. The thermal curing behaviors of benzoxazine resins were analyzed by means of gel time and DSC. When mole ratios of formaldehyde to MDA are in the range of 4.2 to 4.8, oxazine-ring contents are relatively higher, the amounts of by-products are less, the gel time gets longer and peak temperature of curing rises. Specifically, the oxazine-ring content is maximum when mole ratio of formaldehyde to MDA is 4.4.

[Keywords] benzoxazine; synthesis; formaldehyde; phenol; 4,4'-diaminodiphenyl methane

3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪(简称苯并噁嗪)是一类含杂环结构的中间体,一般由酚类化合物、伯胺类化合物和甲醛经缩合反应制得。在加热和或催化剂的作用下,苯并噁嗪发生开环聚合,生成含氮且类似酚醛树脂的网状结构的聚合物。苯并噁嗪树脂作为一种新型热固性树脂具有很多优良性能,如分子设计灵活、固化时无小分子放出、固化过程体积近似零收缩甚至膨胀、聚合物具有良好的耐热性和力学性能等^[1,2]。其中,4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA)/苯酚型苯并噁嗪树脂(简称苯并噁嗪树脂)作为双环型苯并噁嗪树脂,其固化过程平和,固化后得到的聚合物性能优异,因此逐步得到广泛应用。苯并噁嗪树脂的合成过程受很多因素

的影响,包括原料配比、反应温度、反应时间以及反应体系的 $\text{pH}^{[3,4]}$ 等,因此需要对其合成过程进行深入研究。

本工作在其他合成条件不变的情况下,改变甲醛用量($n(\text{甲醛})/n(\text{MDA})$),合成了一系列苯并噁嗪树脂,研究了甲醛用量对合成产物的组成和固化过程的影响,得出了最佳的甲醛用量。

[收稿日期] 2009-04-08; [修改稿日期] 2009-06-02。

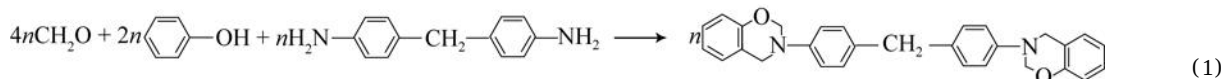
[作者简介] 曹艳肖(1982—),女,河南省鲁山县人,硕士生,电话 028-85400377,电邮 caoyanxiao418@163.com。联系人:顾宜,电话 028-85400377,电邮 guyi@scu.edu.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50873062)。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

多聚甲醛:工业级,纯度 96%,西班牙进口;MDA:工业级,纯度 99%,山东烟台万华聚氨酯有限公司;苯酚:分析纯,天津市博迪化工有限公司;甲苯:工业级,中国石油兰州炼化公司;无水乙醇:分



反应后经洗涤、减压蒸发除去溶剂,得到黄色黏稠状苯并噁嗪树脂。产物为混合物,不仅含有苯并噁嗪单体,还含有一定量的副产物。随甲醛用量的变化,体系中苯并噁嗪单体的含量及其成环率都相应变化。

1.3 表征方法

采用平板小刀法测定苯并噁嗪树脂的凝胶化时间:取 1 g 苯并噁嗪树脂置于热台上,测定树脂在 180 °C 下的凝胶化时间。采用 Nicolet 公司 MAGNA 560 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪进行 FTIR 表征, KBr 压片, 分辨率 8 cm⁻¹。采用 Varian 公司 UNITY NOVA 400 型核磁共振仪进行核磁共振氢谱 (¹H NMR) 表征, 溶剂 CDCl₃, 400 MHz。采用 Agilent 公司 HP1100 型高压液相色谱仪对试样进行凝胶渗透色谱 (GPC) 分析, 测定试样的相对分子质量及其分布, 淋洗剂为四氢呋喃, 流量 1 mL/min, 柱温 25 °C。采用 TA Instruments 公司 DSC 2910 型示差扫描量热 (DSC) 仪测试苯并噁嗪树脂的热固化为, 氮气气氛, 流量 50 mL/min, 升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 苯并噁嗪树脂的表征结果

2.1.1 FTIR 表征结果

考虑到在合成过程中只改变甲醛用量, 而苯酚和 MDA 的用量并没有变化, 所以苯并噁嗪树脂中苯环的含量不变。因此, 在 FTIR 表征结果中, 以 1 610 cm⁻¹ 处苯环的伸缩振动峰的积分面积为内标, 计算 940 cm⁻¹ 处苯并噁嗪环特征峰的强度变化 (以两个吸收峰的积分面积的比值表示)^[5], 计算结果见图 1。由图 1 可见, 当 n(甲醛)/n(MDA) = 4.2~4.8 时, 苯并噁嗪环特征峰的强度较高, 当 n(甲醛)/n(MDA) = 4.4 时, 苯并噁嗪环特征峰的强度达到最大, 说明此时合成产物中苯并噁嗪环的含量最高, 成环率也最高, 副反应较少。

析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 苯并噁嗪树脂的合成

在室温下, 将一定量的无水乙醇和去离子水加入配有搅拌器、冷凝管和温度计的三颈瓶中, 用质量分数 4% 的 NaOH 溶液调整体系的 pH, 然后加入多聚甲醛并使之完全溶解, 再加入定量的苯酚、甲苯和 MDA, 升温至 80 °C 反应 5 h。反应过程如式 (1) 所示。

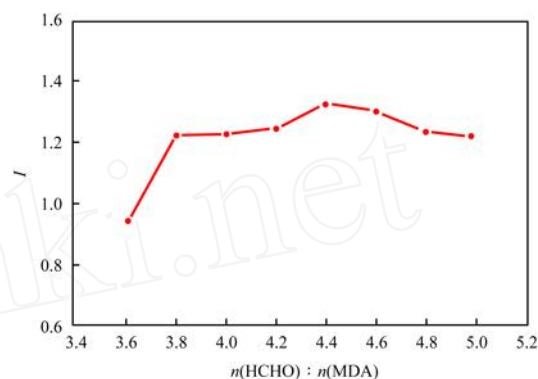


图 1 苯并噁嗪树脂的 FTIR 谱图中苯并噁嗪环特征峰强度的变化

Fig. 1 Change of benzoxazine-ring strength in FTIR spectra of benzoxazine resins

$I = S_1(940 \text{ cm}^{-1}) / S_1(1610 \text{ cm}^{-1})$, S_1 was integral area of peak in FTIR spectrum.

MDA: 4, 4'-diaminodiphenyl methane

2.1.2 ¹H NMR 表征结果

¹H NMR 表征结果显示, 甲醛用量不同时合成的苯并噁嗪树脂的 ¹H NMR 谱图相似。n(甲醛)/n(MDA) = 4.4 时合成的苯并噁嗪树脂的 ¹H NMR 谱图见图 2。由图 2 可见, 化学位移 δ = 5.36, 4.60 处的单峰分别归属于苯并噁嗪环上 Ar—O—CH₂—N—Ar 和 Ar—CH₂—N—Ar 的亚甲基质子峰^[6]。以 MDA 中的 Ar—CH₂—Ar 亚甲基桥 (δ = 3.78) 为内标, 根据式 (2) 计算苯并噁嗪单体的成环率, 计算结果见表 1。

$$A = \frac{S(\text{N}-\text{CH}_2-\text{O})}{2S(\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar})} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A 为成环率, %; S 为 ¹H NMR 谱图中对应的亚甲基质子峰的积分面积。由表 1 可见, 当 n(甲醛)/n(MDA) = 4.4 时, 成环率最高 (为 88.5%)。

2.1.3 GPC 表征结果

为进一步确定甲醛用量不同时合成的苯并噁嗪树脂中苯并噁嗪单体的含量, 对苯并噁嗪树脂进行 GPC 测试。测试结果表明, 苯并噁嗪树脂的相对

分子质量分布较宽,说明苯并噁嗪树脂不是单一产物;且 GPC 谱图中出现了数均相对质量较大的部分,可能是由于在合成过程中未闭环的 N 原子形成的 Mannich 桥结构以及羟甲基之间缩合生成了低相对分子质量的酚醛所致。从 GPC 谱图中可以得出甲醛用量不同时合成的苯并噁嗪树脂中苯并噁嗪单体的含量,结果见表 2。由表 2 可见,当 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.4$ 时,苯并噁嗪单体的含量最高。

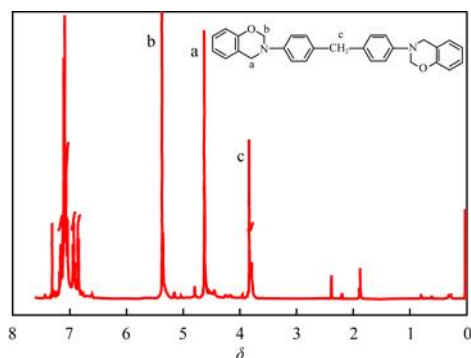


图 2 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA})$ 为 4.4 时合成的苯并噁嗪树脂的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of benzoxazine resin ($n(\text{HCHO})/n(\text{MDA}) = 4.4$).

表 1 甲醛用量不同时苯并噁嗪单体的成环率 (^1H NMR)
Table 1 Oxazine-ring contents of benzoxazines with different $n(\text{HCHO})/n(\text{MDA})$ (^1H NMR)

$n(\text{HCHO})$	$n(\text{MDA})$	Oxazine-ring content, %
3.6		41.0
3.8		63.3
4.0		83.3
4.4		88.5
4.6		84.7
5.0		60.9

表 2 甲醛用量不同时合成的苯并噁嗪树脂中苯并噁嗪单体的含量 (GPC)

Table 2 Monomer contents of benzoxazine resins with different $n(\text{HCHO})/n(\text{MDA})$ (GPC)

$n(\text{HCHO})$	$n(\text{MDA})$	Monomer content(x), %
3.6		36.2
4.0		50.8
4.2		50.3
4.4		58.8
4.6		50.7
4.8		51.6
5.0		50.8

2.2 甲醛用量对苯并噁嗪单体成环率的影响

由以上实验结果可得出,当 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.2 \sim 4.8$ 时,苯并噁嗪单体的成环率较高,当 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.4$ 时,成环率最高。这是因为甲醛适当过量,能保证体系中苯酚的酚羟基的邻位和 MDA 充分亚甲基化,形成苯并噁嗪环需要的亚甲基桥,因此成环率较高;而当甲醛用量不足时,不能保证体系充分亚甲基化,影响苯并噁嗪环的形成,并且体系中未闭环的仲胺或伯胺基团对已经形成的苯并噁嗪环有一定的催化开环聚合作用,因此成环率低;而当甲醛远远过量 (即 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) > 5.0$) 时,成环率同样降低,这是由于过多的甲醛不仅使苯酚的酚羟基的邻位充分亚甲基化,而且对位也可以亚甲基化,同时过多的羟甲基之间缩合形成低相对分子质量酚醛,从而降低了苯并噁嗪单体的含量及其成环率。

2.3 苯并噁嗪树脂的固化行为

2.3.1 凝胶化时间

苯并噁嗪树脂的凝胶化时间与 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA})$ 的关系见图 3。由图 3 可见,凝胶化时间曲线随 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA})$ 的增大呈开口向下的二次函数形状,在 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.4$ 时,凝胶化时间最长,表明此时苯并噁嗪树脂进行开环交联所用的时间最长,进而反映出 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.4$ 时合成的苯并噁嗪树脂中苯并噁嗪单体的含量较高,则成环率较高。

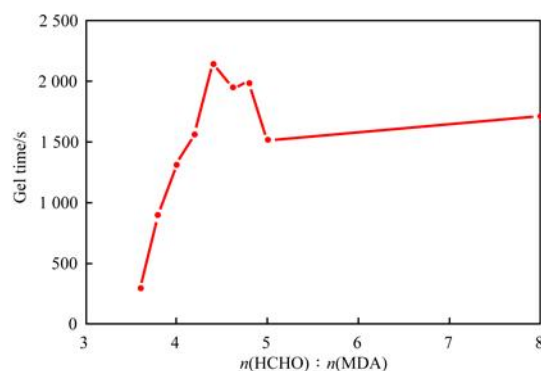


图 3 苯并噁嗪树脂的凝胶化时间与 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA})$ 的关系

Fig. 3 Gel time of benzoxazine resins with different $n(\text{HCHO})/n(\text{MDA})$.

2.3.2 DSC 分析结果

采用 DSC 方法研究了苯并噁嗪树脂的热固化行为,实验结果见图 4 和表 3。由图 4 和表 3 可见,随 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA})$ 的增大,固化反应起始温度 (T_{onset}) 和固化放热峰值温度 (T_{peak}) 都经历一个先升高后降低的过程,当 $n(\text{甲醛})/n(\text{MDA}) = 4.2 \sim 4.8$ 时固化反应起始温度和固化放热峰值温度较高,且固化峰形状相对尖锐,表明固化反应较集中。这是

因为当 $n(\text{甲醛}) : n(\text{MDA}) = 4.2 \sim 4.8$ 时, 苯并噁嗪单体的成环率较高, 副产物相对较少, 产物结构比较单一, 苯并噁嗪单体的含量高, 这就使得固化反应比较集中, 固化放热峰值温度相对较高。

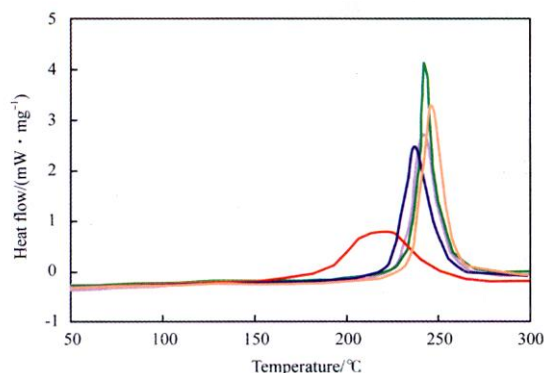


图 4 苯并噁嗪树脂的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of benzoxazine resins.

$n(\text{HCHO}) : n(\text{MDA})$: — 3.6; — 4.0;
— 4.4; — 4.6; — 5.0

表 3 苯并噁嗪树脂的 DSC 数据

Table 3 DSC results of benzoxazine resins

$n(\text{HCHO})$	$n(\text{MDA})$	$T_{\text{onset}} /$	$T_{\text{peak}} /$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
3.6		182.9	215.8	325.2
3.8		215.0	229.7	342.3
4.0		225.0	237.0	352.6
4.2		226.0	237.7	336.3
4.4		235.5	242.3	323.6
4.6		235.9	246.1	331.1
4.8		237.0	246.8	326.0
5.0		229.7	241.2	317.2

T_{onset} : temperature at the curing onset; T_{peak} : temperature of peak position on exotherm; ΔH : heat of curing, calculated by measuring the area under the exothermic transition.

3 结论

(1) 在苯并噁嗪树脂的合成过程中, 甲醛用量对苯并噁嗪单体的成环率、产物的组成有重要影响。当 $n(\text{甲醛}) : n(\text{MDA}) = 4.2 \sim 4.8$ 时, 苯并噁嗪单体的成环率较高, 副产物较少, 当 $n(\text{甲醛}) : n(\text{MDA}) = 4.4$ 时, 苯并噁嗪单体的成环率最高; 在此 $n(\text{甲醛}) : n(\text{MDA})$ 范围内, 固化反应起始温度和固化放热峰值温度较高, 固化反应比较集中。

(2) 改变甲醛用量, 苯并噁嗪树脂的结构与性能相应变化, 可以根据对树脂性能的不同需求, 选择不同的原料配比。

参 考 文 献

- 1 顾宜. 苯并噁嗪树脂——一类新型热固性工程塑料. 热固性树脂, 2002, 17(2): 31~34
- 2 Ishida H, Allen D J. Physical and Mechanical Characterization of Near-Zero Shrinkage Polybenzoxazines. J Polym Sci Part B, 1996, 34(6): 1 019 ~ 1 030
- 3 Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines-New High Performance Thermosetting Resins: Synthesis and Properties. Prog Polym Sci Chem, 2007, 32(11): 1 344 ~ 1 391
- 4 Liu Jingping. Synthesis, Characterization, Reaction Mechanism and Kinetics of 3, 4-Dihydro-2H-1, 3-Benzoxazine and Its Polymer. [Dissertation]. Cleveland: Case Western Reserve University, 1995
- 5 Manfredia L B, Osab O D, Fernandezc N G. Structure-Properties Relationship for Resols with Different Formaldehyde/Phenol Molar Ratio. Polymer, 1999, 40(13): 3 867 ~ 3 875
- 6 苏世国. 新型苯并噁嗪的合成及其在覆铜板基板中的应用: [学位论文]. 成都: 四川大学, 2006

(编辑 王 萍)

· 最新专利文摘 ·

多元助剂修饰的选择性加氢脱硫催化剂及其制备方法

该专利涉及一种选择性加氢脱硫催化剂及其制备方法。该催化剂以氧化铝和氧化硼为载体, 经多元助剂镁、钾和磷修饰, 同时负载活性组分钴和钼。该催化剂的制备方法为: 将氧化铝和氧化硼混合, 加入田菁粉和硝酸, 再经混捏、成型、干燥和焙烧后制得复合氧化物载体; 在复合氧化物载体上依次负载镁、钾、磷助剂以及钴、钼活性组分, 再经干燥和焙烧, 制成催化剂成品。该催化剂通过调节镁、钾、磷 3 种助剂的比例和采用复合载体, 可有效抑制烯烃饱和并改善脱硫性能。该催化剂具有良好的汽油选择性和加氢脱硫活性, 产品的研究法辛烷值损失低且液体收率高。/CN 101439291,

2009 - 05 - 27

一种烷基化反应催化剂及其制备方法

该专利涉及一种烷基化反应催化剂。该催化剂中含有 60% ~ 90% (质量分数, 下同) 的含磷 β 分子筛和 15% ~ 40% 的无机氧化物载体。该催化剂的制备方法为: β 分子筛在空气气氛下, 在 450 ~ 700 °C 下焙烧 1 ~ 20 h 脱除有机模板剂, 然后在 100 ~ 250 °C 下用含磷化合物水溶液处理得到含磷的 β 分子筛; 含磷的 β 分子筛与无机氧化物载体混捏成型, 焙烧得到催化剂。该催化剂在苯与乙烯高空速烷基化反应中, 具有很高的乙苯选择性和稳定性。/CN 101433859, 2009 - 05 - 20