

粗酚基苯并噁嗪树脂预聚体的制备、固化及性质分析研究

张艺鹏¹ 石 伟^{2*} 解正峰²

(1.新疆大学化学化工学院,乌鲁木齐 830046;2.西南石油大学化学化工学院,成都 610500)

摘 要 以工业粗酚、多聚甲醛及聚醚胺作为起始原料,通过无催化的 Mannich 反应,在温和条件下合成出一种新型的苯并噁嗪树脂预聚体。通过红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)和示差扫描量热法(DSC)对上述苯并噁嗪树脂预聚体的化学结构和固化过程进行了研究。对固化后树脂的弯曲及拉伸等机械性能进行了检测。结果表明:树脂预聚体在 185℃ 开始固化,固化后树脂具有近乎为零的体积收缩率、良好的抗溶蚀性及低吸水率,弯曲强度达 92.71MPa,拉伸强度达 25.79MPa。

关键词 粗酚,苯并噁嗪,Mannich 反应,热固性树脂

Preparation, curing and property of crude phenol-based benzoxazine prepolymer

Zhang Yipeng¹ Shi Wei² Xie Zhengfeng²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering,Xinjiang University,Urumqi 830046;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Southwest Petroleum University,Chengdu 610500)

Abstract Industrial crude phenol, paraformaldehyde and polyether amine were utilized as raw materials to synthesize a type of benzoxazine prepolymer via catalyst-free mannich reaction under mild condition. The chemical structure and curing process of this prepolymer were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses. The mechanical properties of resin were characterized by bending and tensile tests. Results revealed that the curing of this prepolymer started at ~185℃, and the resultant thermosetting resin illustrated almost zero volume shrinkage, good solvent corrosion resistance and low water absorption capability. The bending and tensile strength of resin reached ~92.71MPa and ~25.79MPa, respectively.

Key words crude phenol, benzoxazine, mannich reaction, thermosetting resin

苯并噁嗪树脂是在传统酚醛树脂基础上发展起来的一种新型热固性树脂,其预聚体是由酚类化合物、伯胺类化合物和甲醛通过条件温和、无需催化剂的 Mannich 反应,一锅法合成得到的六元杂环化合物。加热固化或催化剂催化开环后可得到类似于酚醛树脂的热固性苯并噁嗪树脂^[1-5]。

苯并噁嗪树脂的分子结构设计具有高度的灵活性,合成过程中选择不同的胺类和酚类化合物即可制备出结构各异的苯并噁嗪树脂预聚体,其相应的固化树脂具有很广的应用范围。苯并噁嗪树脂具有一些优于酚醛树脂的独特性质,如固化后接近零的

体积收缩、低吸水率、高残炭率、固化时不需要强酸或强碱性催化剂及交联过程中无小分子释放。因此,苯并噁嗪树脂在航空航天、电子电器、食品容器、机车汽车和精密机械等领域具有广阔的应用前景。

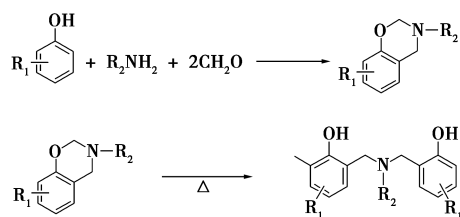


图 1 苯并噁嗪预聚体的合成及固化过程示意图

基金项目:国家自然科学基金(21364013 和 21774103)

作者简介:张艺鹏(1991-),男,硕士,主要从事苯并噁嗪化合物及其衍生物的制备和性能研究。

联系人:石伟(1980-),男,博士,教授,主要从事聚合物和有机-无机复合材料的研究。

图 1 为苯并噁嗪树脂预聚体合成及交联固化过程^[6-10]。

粗酚是煤化工过程的副产物,来自煤焦油。其中所含酚类的组成非常复杂,且其沸点十分接近,包括苯酚、甲酚、二甲酚、乙基酚、丙基酚、苯二酚、萘酚和蒽酚等^[11-12]。由于粗酚的精制成本较高,通常作为炼焦废弃物直接焚烧,对环境有较大污染,对其新用途的开发很有必要。张苛等^[13]以粗酚、苯酚和多聚甲醛为原料合成了可发性粗酚酚醛树脂,发泡制备了粗酚酚醛泡沫,其结果表明粗酚的加入使泡沫的力学性能、泡孔分布均有所提高。目前,直接利用粗酚作为原料进行化工产品开发的报道很少,将粗酚作为酚源代替苯酚合成新型的苯并噁嗪树脂既可变废为宝,降低苯并噁嗪树脂的生产成本,又可改善产品的性能,具有潜在的经济价值和社会效益。

本研究采用工业粗酚替代常用的酚类化合物与多聚甲醛及聚醚胺通过三组分无催化 Mannich 反应,在温和反应条件下制备得到一种粗酚基苯并噁嗪树脂预聚体,加热固化得到具有一定性能的苯并噁嗪树脂。对所合成的苯并噁嗪树脂预聚体的化学结构、树脂的加热固化及固化树脂的物化性质进行了相关的表征分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

粗酚,新疆蓝德精细石油化工股份有限公司;多聚甲醛、聚醚胺、三氯甲烷(分析纯),成都科龙化工试剂厂。

红外光谱仪(FT-IR, WQF-520 型,固体样品用 KBr 压片),北京瑞利分析仪器公司;核磁共振波谱仪(¹H-NMR, A400 型,氢谱:400MHz, CDCl₃ 为溶剂,四甲基硅烷为内标),德国 Bruker 公司;示差扫描量热仪(DSC, DSCQ20 型),美国 TA 公司;微机控制电子万能试验机(CMT6104),美特斯工业系统有限公司;游标卡尺,市售。

1.2 苯并噁嗪预聚体的合成

参照文献^[14]报道的方法进行苯并噁嗪预聚体的合成,详细步骤如下:在 500mL 三颈烧瓶中依次加入 0.4mol 粗酚(按酚含量为 90% 计算)、0.2mol 聚醚胺(数均分子量 $M_n = 230$)和 0.8mol 多聚甲醛,加入 150mL 氯仿作为反应溶剂,机械搅拌加热回流 6h 后结束反应。用去离子水洗涤产物 2—3 次,分去水相,在有机相加入适量无水硫酸镁干燥 2h 后过滤,减压蒸馏除去溶剂,真空 40℃ 干燥 24h 得到褐色黏稠状液体。产率 90%,合成过程如图 2

所示。

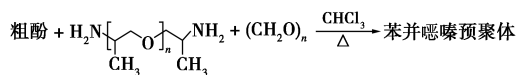


图 2 苯并噁嗪预聚体的合成路线图

2 结果与讨论

2.1 苯并噁嗪预聚体的化学结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

对粗酚、聚醚胺及苯并噁嗪预聚体的 FT-IR 谱图进行了对比,结果如图 3 所示。由图可知,苯并噁嗪预聚体的 FT-IR 谱图在 3300cm⁻¹ 及 3400cm⁻¹ 处未出现对应于原料粗酚中的酚羟基(Ar—OH)及聚醚胺中胺基(R—NH₂)的吸收峰,证明原料成功参与了反应。在苯并噁嗪预聚体的 FT-IR 谱图中,2800~3000cm⁻¹ 处为甲基及亚甲基(—CH₃、—CH₂)的特征吸收峰,926cm⁻¹ 处为噁嗪环的特征吸收峰(N—C—O 伸缩振动)^[15],1461cm⁻¹ 处为 1,2,4-三取代苯的特征吸收峰,1228 和 1108cm⁻¹ 处分别为噁嗪环上 Ar—O—C 的不对称与对称伸缩振动峰^[16]。

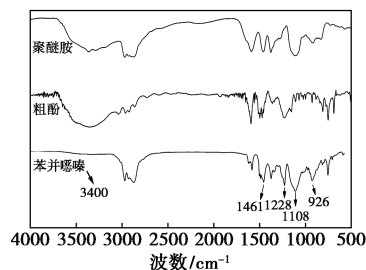
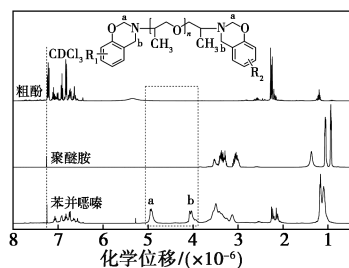


图 3 试样的 FT-IR 谱图

2.1.2 ¹H-NMR 分析

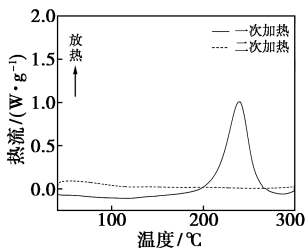
苯并噁嗪预聚体在常见有机溶剂(如二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、甲苯和氯仿等)中具有优异的溶解性,这为通过核磁共振分析对其化学结构进行进一步的表征提供了可能。对粗酚、聚醚胺及苯并噁嗪预聚体的 ¹H-NMR 谱图进行了对比分析,结果如图 4 所示。由苯并噁嗪预聚体的 ¹H-NMR 谱图可知,6.39~7.10×10⁻⁶ 处的信号归属于芳环上的氢信号(Ar—H),这与粗酚中的 Ar—H 信号一致。4.91×10⁻⁶ 和 4.05×10⁻⁶ 处出现了两组分别对应于苯并噁嗪环中两类亚甲基的特征氢信号[O—CH₂—N(a) 和 Ar—CH₂—N(b)]^[17-18],且两组信号峰的积分面积比为 1:1。而在粗酚和聚醚胺的 ¹H-NMR 谱图中并未出现上述的氢信号。

图 4 试样的¹H-NMR 谱图

结合 FT-IR 和¹H-NMR 分析可知,已成功制备了苯并噁嗪预聚体。

2.2 苯并噁嗪预聚体的 DSC 分析

对苯并噁嗪预聚体进行了 DSC 分析,结果如图 5 所示。由图可知,在一次加热过程中,185~260℃ 区间出现了明显的放热过程,其对应于苯并噁嗪预聚体发生热固化时向外界所放出的热量。通过对加热固化后的树脂进行二次加热扫描可知,其在测试温度区间内未出现明显的放热过程,说明苯并噁嗪预聚体在一次加热过程中已基本固化完全。此外,在二次加热的曲线上没有出现对应于玻璃化转变所特有的台阶式变化,说明所得到的热固性树脂的玻璃化温度高于测试过程的上限温度(300℃)^[19]。

图 5 苯并噁嗪预聚体的 DSC 曲线图
(升温速率为 10℃/min)

2.3 粗酚基苯并噁嗪热固性树脂的制备及性质分析

将所制备的苯并噁嗪预聚体浇入不同尺寸的聚四氟乙烯模具中,在鼓风干燥箱内 200℃ 加热固化 40min,得到不同尺寸的苯并噁嗪树脂样条。

粗酚基苯并噁嗪热固性树脂固化前后的 FT-IR 谱图如图 6 所示。由图可知,固化后于~3300cm⁻¹处出现了较宽的特征吸收峰,对应于苯并噁嗪开环交联所生成的酚羟基(Ar—OH)吸收峰。固化后在 930cm⁻¹(N—C—O 伸缩振动)处的噁嗪环特征吸收峰消失,表明苯并噁嗪固化完全^[20-21]。将固化后的样条在不同溶剂(二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基亚砆、甲苯和氯仿)中浸泡均未发现明显的溶解(图 7 为试样在氯仿中浸泡的实物图片),表明固化

后的样条具有良好的抗溶蚀性。

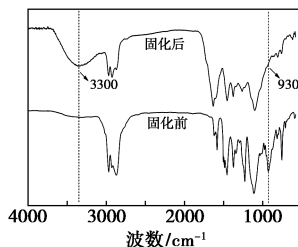


图 6 粗酚基苯并噁嗪热固性树脂固化前后的 FT-IR 谱图



图 7 苯并噁嗪树脂样条在氯仿中浸泡实物图

根据国标对苯并噁嗪树脂样条的弯曲性能(GB/T 2567—2008)、拉伸性能(GB/T 2567—2008)、体积收缩率(GB/T 24148.9—2014)及吸水率(GB/T 1034—1998)进行了检测,结果如图 8 所示。由弯曲应力-应变曲线[图 8(a)]可知,其弯曲强度达 92.71MPa(弯曲强度 $\sigma = \frac{3P \times L}{3b \times h^2}$,其中,样条厚度 $h = 3.99\text{mm}$,样条宽度 $b = 10.10\text{mm}$,跨距 $L = 40\text{mm}$,实验弯曲速度为 2mm/min)。根据拉伸应力-应变曲线[图 8(b)]可知,拉伸强度达 25.79MPa(弯曲强度 $\sigma = \frac{P}{b \times h}$,其中,样条厚度 $h = 4.09\text{mm}$,样条宽度 $b = 10.05\text{mm}$,拉伸速率为 2mm/min)。体积收缩率测试结果为平行收缩 0.41%,纵向收缩 0.26%。室温下浸泡 7d 后的吸水率为 0.28%。

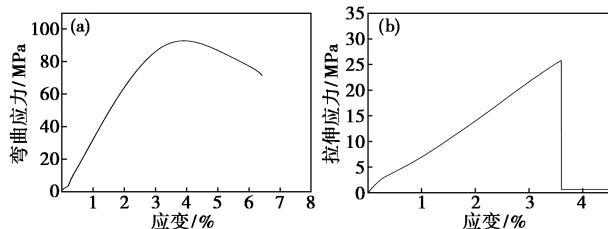


图 8 苯并噁嗪树脂弯曲应力-应变(a)及拉伸应力-应变(b)曲线图

3 结语

利用工业粗酚、多聚甲醛及聚醚胺为原料,通过

无需催化剂、条件温和、工艺简单的 Mannich 反应,成功制备出一类粗酚基苯并噁嗪预聚体。通过对该预聚体加热固化制备出相应的热固性树脂。研究发现,所制备的树脂样条具有优异的抗溶蚀性及较好的力学性质,有望作为成本低廉的热固性树脂应用于相关的工业领域。

参考文献

- [1] Ishida H, Sanders D P. Regioselectivity of the ring-opening polymerization of monofunctional alkyl-substituted aromatic amine-based benzoxazines[J]. *Polymer*, 2001, 42(7): 3115-3125.
- [2] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. High performance benzoxazine/CNT nanohybrid network-an easy and scalable way to combine attractive properties[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 58(9): 218-225.
- [3] Baranek A D, Kendrick L L, Tretbar C A, et al. Solvent-free copolymerization of rigid and flexible bis-1,3-benzoxazines: facile tunability of polybenzoxazine network properties[J]. *Polymer*, 2013, 54(21): 5553-5559.
- [4] Ran Q C, Zhang D X, Zhu R Q, et al. Structural transformation during polymerization of benzoxazine/ FeCl_3 and the effect on the thermal stability[J]. *Postgraduate Medical Journal*, 1967, 43(498): 339-47.
- [5] Liu C, Shen D, Sebastián R M, et al. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: a mechanistically based catalyst design[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4616-4622.
- [6] Liu Y, Zhang J, Li Z, et al. A pair of benzoxazine isomers from *o*-allylphenol and 4,4'-diaminodiphenyl ether: synthesis, polymerization behavior, and thermal properties[J]. *Polymer*, 2014, 55(7): 1688-1697.
- [7] Bai J, Shi Z, Yin J. A novel main chain benzoxazine polymer with the ability of UV-induced self-surface modification[J]. *Polymer*, 2013, 54(10): 2498-2505.
- [8] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Bio-based high performance thermosets: stabilization and reinforcement of eugenol-based benzoxazine networks with BMI and CNT[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 67: 494-502.
- [9] Su Y, Shi W, Chen X, et al. AIEE-type fluorescent benzoxazine-derivatived macromolecule: catalyst-free synthesis and its preliminary application for aqueous picric acid detection[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(47): 41340-41347.
- [10] 赵培,朱蓉琪,顾宜. 苯并噁嗪/环氧树脂/4,4'-二氨基二苯砜三元共混体系玻璃化转变温度的研究[J]. *高分子学报*, 2010(1): 65-73.
- [11] 李世宏,王永志,林霄汉. 焦化粗酚加工的技术改进及工艺控制[J]. *辽宁化工*, 2010, 39(10): 1053-1054.
- [12] 姜金华,王勇. 从煤焦油酚水中回收粗酚的研究[J]. *煤炭技术*, 2002, 21(1): 36-37.
- [13] 张苛,陈海松,沈国鹏. 粗酚酚醛泡沫的制备及其性能研究[J]. *塑料工业*, 2013, 41(2): 11-15.
- [14] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines-new high performance thermosetting resins: synthesis and properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(11): 1344-1391.
- [15] And T A, Takeichi T. Novel benzoxazine monomers containing *p*-phenyl propargyl ether: polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(34): 7257-7263.
- [16] 吴建平,赖华,刁灿,等. 新型侧链含苯基并噁嗪的合成及其性能的研究[J]. *有机化学*, 2013, 33(5): 1042-1046.
- [17] Tran T, Lee B, Yang H, et al. Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets[J]. *Polymer*, 2005, 46(26): 12172-12180.
- [18] Liu J, Lu X, Xin Z, et al. Synthesis and surface properties of low surface free energy silane-functional polybenzoxazine films[J]. *Langmuir*, 2013, 29(1): 411-6.
- [19] Andronescu C, Gărea S A, Deleanu C, et al. The influence of montmorillonite concentration and solvent polarity on the synthesis of benzoxazine monomers in the presence of montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 86(2): 99-105.
- [20] Kan Z, Ishida H. Thermally stable polybenzoxazines via ortho-norbornene functional benzoxazine monomers: unique advantages in monomer synthesis, processing and polymer properties[J]. *Polymer*, 2015, 66: 240-248.
- [21] Liu Y, Hao Z, Lv S, et al. Structural effects of diamines on synthesis, polymerization, and properties of benzoxazines based on *o*-allylphenol[J]. *Polymer*, 2014, 57: 29-38.

收稿日期: 2016-10-08

(上接第 124 页)

- [7] Yan Ji, Yuan Wei, Tang Zhiyuan, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3-x}\text{Cl}_x/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 209: 251-256.
- [8] Chen L, Yan B, Xie Y, et al. Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ doped via different Mn sources[J]. *J Power Sources*, 2014, 261: 188-197.
- [9] Yao Jinhan, Wei Shuoshuo, Zhang Pinjie, et al. Synthesis and properties of $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Ce}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 532: 49-54.

- [10] Bai Guoliang, Yang Yifu, Shao Huixia. Synthesis and electrochemical properties of polyhedron-shaped $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 688: 98-102.
- [11] 胡德鹏,鲁道荣. Co^{2+} 掺杂对磷酸钒锂电化学性能的影响[J]. *电池*, 2012, 42(3): 138-141.
- [12] Cui Y, Zhao X, Ruisong G. Improved electrochemical performance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and carbon co-coated LiFePO_4 synthesized by freeze-drying process[J]. *Electrochimical Acta*, 2010, 55: 922.

收稿日期: 2016-09-21

修稿日期: 2016-11-02