

新型含炔基苯并噁嗪的合成及性能研究

徐计雷 李高旭 赵旭红 李 辉*

(西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘 要 为了提高苯并噁嗪的热稳定性, 以对碘苯胺、3-氨基苯乙炔、苯酚及多聚甲醛为原料合成了新型的含炔基苯并噁嗪(PA-an-ba), 并通过傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$)对其结构进行表征, 通过差示扫描量热仪和热重分析仪对其固化行为和热性能进行了测试。结果表明: 炔基的引入能显著提高聚苯并噁嗪的耐热性, 其失重率为 5% 和 10% 时的温度分别为 437℃ 和 464℃, 800℃ 的残炭率为 73%, 比传统苯并噁嗪提高了 40%。

关键词 苯并噁嗪, 热稳定性, 热固性树脂, 炔基

Synthesis and characterization of a novel alkynyl-containing benzoxazine

Xu Jilei Li Gaoxu Zhao Xuhong Li Hui

(College of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500)

Abstract In order to improve the thermal stability of benzoxazine, alkynyl-containing benzoxazine was synthesized from *p*-Iodoaniline, 3-Aminophenylacetylene, phenol, paraformaldehyde and characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). The cure behavior and thermal stability of the benzoxazine with alkynyl groups were tested by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the thermal stability was improved significantly with the introducing alkynyl groups. The 5% and 10% decomposition temperatures were 437℃ and 464℃ respectively, and the char yield at 800℃ was as high as 73% under nitrogen environment which was 40% higher than traditional benzoxazine.

Key words benzoxazine, thermal stability, thermosetting resin, alkynyl group

苯并噁嗪树脂是近年来发展起来的一种新型酚醛树脂, 由于其具有优良的热学、力学及加工性能而备受关注。其单体是由伯胺类、酚类以及甲醛经过 Mannich 缩合反应得到的含氧、氮的六元杂环化合物^[1-2]。苯并噁嗪树脂除了具有传统酚醛树脂的耐高温性能、高力学性能和高阻燃性能等特征以外, 还具有分子设计灵活、生产过程中无小分子放出、合成过程中不需要强酸或强碱作催化剂、固化收缩率低、良好的尺寸稳定性等特点^[3-5]。苯并噁嗪树脂是由苯并噁嗪单体在加热或催化剂作用下, 发生开环聚合形成的网状结构聚合物。由于苯并噁嗪在固化过程中无小分子放出, 收缩率低, 非常适用于制备低孔隙率、高性能、低成本的纤维增强聚合物基复合材料^[6-10]。

随着航空航天的发展, 对材料的热稳定性提出

了更高的要求, 传统的苯并噁嗪已经不能满足应用的要求。为了进一步提高苯并噁嗪的热稳定性, 通常是向苯并噁嗪单体中引入刚性基团和可交联基团, 比如亚胺^[11]、呋喃^[12]、苄^[13]、螺环^[14]、苯并噁唑^[15]、氰基^[16-17]、醛基^[18]、炔基^[19-20]等。由于炔基的引入容易实现, 在高温条件下炔基可以交联成苯环, 所以含炔基的苯并噁嗪已经受到广泛关注。本研究以对碘苯胺和 3-氨基苯乙炔为原料先合成了 3-(4-氨基苯基)乙炔基苯胺, 然后以其为原料和苯酚、多聚甲醛反应合成了具有高热分解温度和高残炭率的新型含炔基苯并噁嗪。

1 实验部分

1.1 原料

对碘苯胺、三苯基膦二氯化钼, 百灵威化学技术

基金项目: 四川省高等学校油气田材料重点实验室资助项目(X151517KCL12); 西南石油大学科研启航项目(2015QHZ017)

作者简介: 徐计雷(1989-), 男, 硕士, 主要从事高分子合成及改性研究。

联系人: 李辉。

有限公司;3-氨基苯乙炔,潍坊润中精细化工有限公司;三乙胺、氯化亚铜、苯酚、多聚甲醛、甲苯,成都市科龙化工试剂厂;4,4'-二氨基二苯基甲烷/苯酚型苯并噁嗪(MDA-Ba),四川天策聚材科技有限公司。

1.2 3-(4-氨基苯基)乙炔基苯胺的合成

氩气保护下,向 100mL 圆底烧瓶中,加入 3.74g 对碘苯胺、2g 3-氨基苯乙炔和 580g 三苯基膦二氯化钯,然后加入 40mL 三乙胺,室温搅拌 24h。反应结束后,用二氯甲烷萃取,水洗,饱和食盐水洗,有机相用无水硫酸钠干燥,最后移除溶剂,通过硅胶柱进行分离提纯(石油醚/二氯甲烷作为冲洗剂),得到含炔基二苯胺(PA-an)。

1.3 含炔基苯并噁嗪的合成

向 25mL 圆底烧瓶中加入 15mL 甲苯,然后依次加入 1.5g PA-an 和 0.93g 多聚甲醛,磁力搅拌,最后加入 1.356mL 苯酚,氮气保护下 125℃ 回流分水 24h。反应结束后,移除甲苯,通过硅胶柱进行分离提纯(石油醚/乙酸乙酯作为冲洗剂),得到含炔基苯并噁嗪(PA-an-ba)。

1.4 含炔基苯并噁嗪聚合物[p(PA-an-ba)]的合成

在程序烘箱中,放入 2g PA-an-ba 单体,升温到 220℃ 加热 2h 后升温到 240℃ 加热 2h,得到固化后的 p(PA-an-ba)。

1.5 测试与表征

通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR,6700 型,Nicolet 公司)对试样进行测试,扫描范围 4000~400cm⁻¹,KBr 压片;通过核磁共振仪(¹H-NMR/¹³C-NMR,AVANCE III 400 型,德国 Bruker 公司)对试样进行测试,溶剂为氘代二甲基亚砜;通过差示扫描量热仪(DSC,TA Q20 型,美国 TA 公司)对试样进行测试,升温速率为 10℃/min,N₂ 气氛,测试温度为 30~350℃;通过热重分析仪(TG/DTG,SD-TA851e 型,梅特勒-托利多公司)对试样进行热性能测试,N₂ 气氛,升温速率 20℃/min,升温范围 30~800℃。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

PA-an 和 PA-an-ba 的 FT-IR 谱图见图 1。由图 1(a)可见,3431cm⁻¹处为—NH₂ 的伸缩振动吸收峰,2200cm⁻¹处为 C≡C 的对称伸缩振动吸收峰,1512cm⁻¹处为苯环骨架振动吸收峰,1596cm⁻¹处为 C=C 的振动吸收峰。由图 1(b)可见,3431cm⁻¹处的—NH₂ 吸收峰消失了,938cm⁻¹处出现了与噁嗪

环直接相连的苯环特征吸收峰,1227 和 1034cm⁻¹处分别为噁嗪环上 C—O—C 不对称和对称伸缩振动吸收峰,1144cm⁻¹处为噁嗪环上 C—N—C 的不对称伸缩振动峰,2211cm⁻¹处为 C≡C 的对称伸缩振动吸收峰,1339cm⁻¹处为噁嗪环中—CH₂ 的摇摆吸收峰。说明成功合成了 PA-an 和 PA-an-ba。

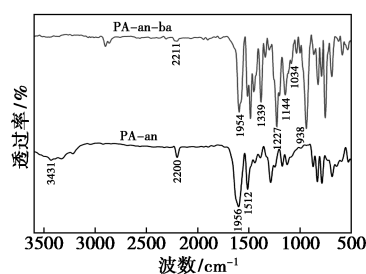


图1 PA-an 和 PA-an-ba 的 FT-IR 谱图

图 2 为 PA-an-ba 的 ¹H-NMR 谱图。由图可知,6.8~7.43×10⁻⁶为苯并噁嗪单体中苯环上质子化学位移,5.35×10⁻⁶和 5.34×10⁻⁶为噁嗪环上 O—CH₂—N 亚甲基的化学位移,4.64×10⁻⁶和 4.62×10⁻⁶为噁嗪环上的亚甲基 Ar—CH₂—O 的化学位移。因此,¹H-NMR 结果可以进一步确认成功制备了 PA-an-ba。

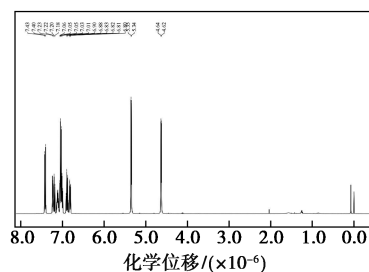


图2 PA-an-ba 的 ¹H-NMR 谱图

2.2 DSC 分析

PA-an-ba 的 DSC 曲线见图 3。由图可知,PA-an-ba 在 156℃ 具有一个向下的熔融吸热峰。而且 PA-an-ba 只有一个向上的固化放热峰,峰值温度为 266℃,说明 PA-an-ba 在固化时噁嗪环的开环和三键的交联同时发生。

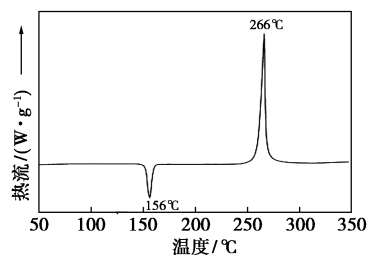


图3 PA-an-ba 的 DSC 曲线图

2.3 TG 分析

p(PA-an-ba)在氮气气氛中的 TG 曲线见图 4, 作为对比, 4,4'-二氨基二苯基甲烷/苯酚型苯并噁嗪聚合物[p(MDA-Ba)]的 TG 热重曲线同样放在图 4 中。由图可见, p(PA-an-ba)的 5% 和 10% 的热分解温度为 437℃ 和 464℃, 明显高于一般的苯并噁嗪树脂 p(MDA-Ba) 的热分解温度 (375℃ 和 399℃)。p(PA-an-ba)在 800℃ 时的残炭率为 73%, 比 p(MDA-Ba) (52%) 提高了 40%。说明炔基的引入提高了聚合物的交联密度, 能显著的提高聚合物的热稳定性。

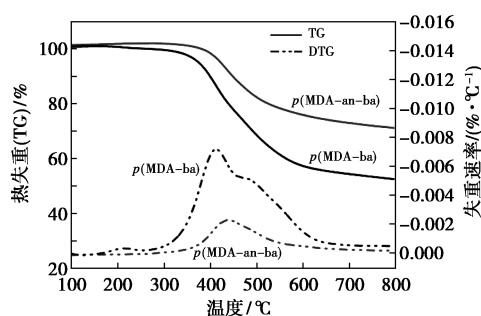


图 4 p(PA-an-ba)和 p(MDA-ba)的 TG/DTG 曲线图

3 结语

以 3-(4-氨基苯基)乙炔基苯胺、苯酚和多聚甲醛为原料合成了一种新型的含炔基苯并噁嗪, 通过 DSC 分析发现噁嗪环开环和三键的交联同时发生。由于炔基的引入, 增加了聚苯并噁嗪的聚合密度, 显著提高了树脂的热稳定性, 5% 和 10% 的热分解温度分别为 437℃ 和 464℃, 残炭率提高到 73%, 比 p(MDA-Ba)提高了 40%。

参考文献

- [1] Holly F W, Cope A C. Condensation products of aldehydes and ketones with *o*-aminobenzyl alcohol and *o*-hydroxybenzylamine[J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, 66 (11): 1875-1879.
- [2] 曾明, 王洛礼, 刘景民. 苯并噁嗪树脂的合成及应用[J]. 化工新型材料, 2000, 28(5): 14.
- [3] Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: synthesis and characterization of bisphenol-a based benzoxazines and their polymers[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32: 1121-1129.
- [4] Ishida H, Houghlas I A. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines[J]. Journal of Polymer Science, Part B, 1996, 34: 1019-1030.
- [5] Ishida H, Hong Y L. A study on the volumetric expansion of

benzoxazine-based phenolic resin[J]. Macromolecular, 1997, 30: 1099-1106.

- [6] 朱国敏, 沈学宁, 黄发荣. 二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯树脂的制备与性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005, 34(4): 16-19.
- [7] 虞莲雯, 王耀先, 陈兴旺. 改性双马来酞亚胺-氰酸酯树脂固化工艺的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2008, 37(2): 35-37.
- [8] Zhang Y, Gao J, Shen X, et al. The preparation, characterization, and cure reactions of new bisbenzocyclobutene-terminated aromatic imides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(4): 1705-1719.
- [9] 张飞, 牛慧君, 赵立波, 等. RTM 用苯并噁嗪树脂基碳纤维复合材料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11): 60.
- [10] 杜学峰, 莫越奇. 高性能苯并噁嗪基复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2007, 35(9): 32.
- [11] Jin L, Agag T, Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin; synthesis and properties [J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 354-363.
- [12] Liu Y L, Chou C I. High performance benzoxazine monomers and polymers containing furan group[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43: 5267-5282.
- [13] Wang H, Wang J, Liu W B, et al. Synthesis of novel furan-containing tetrafunctional fluorine-based benzoxazine monomer and its high performance thermoset[J]. RSC Advances, 2014, 4: 64798.
- [14] Chang H C, Lin C H, Tian Y W, et al. Synthesis of 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorine-based benzoxazine and properties of its high-performance thermoset [J]. Polymer Chemistry, 2012, 50: 2201-2210.
- [15] Zhang K, Zhuang Q X, Zhou Y C, et al. Preparation and properties of novel low dielectric constant benzoxazole-based polybenzoxazine[J]. Polymer Chemistry, 2012, 50: 5115-5123.
- [16] Wu J Y, Mohamed M G, Kuo S W. Directly synthesized nitrogen-doped microporous carbons from polybenzoxazine resins for carbon dioxide capture[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8: 5481.
- [17] 潘光艳, 任浩, 齐汇民, 等. 氨基苯并噁嗪/环氧树脂共混体系的性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 81.
- [18] Ran Q C, Tian Q, Li C, et al. Investigation of processing, thermal, and mechanical properties of a new composite matrix-benzoxazine containing aldehyde group [J]. Polymers Advanced Technologies, 2010, 21: 170-176.
- [19] Xu Y, Ran Q C, Li C, et al. Study on the catalytic prepolymerization of an acetylene-functional benzoxazine and the thermal degradation of its cured product[J]. RSC Advances, 2015, 5: 82429.
- [20] Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Molecular characterization of the polymerization of acetylene-functional benzoxazine resins [J]. Polymer, 1999, 40: 1815-1822.

收稿日期: 2018-01-24