

含乙烯基双苯并噁嗪的合成及紫外光效应研究

代友勋 赵春霞* 李 辉 徐计雷

(西南石油大学材料科学与工程学院,成都 610500)

摘 要 以香草醛、糠胺和多聚甲醛为原料,成功制备了含乙烯基双苯并噁嗪(ViBz)单体,并通过核磁共振氢谱与红外光谱对结构进行了表征。研究了 ViBz 单体的紫外光效应和热固化,并通过热重测试分析了紫外固化与热固化的热稳定性。结果表明:ViBz 单体中的乙烯基在紫外光(365nm)照射下可发生反应,而糠胺结构中的双键和 ViBz 单体中噁嗪环却稳定存在。紫外照射后样品在加热过程中,噁嗪环开环形成具有较好热稳定性的苯并噁嗪树脂(PViBz)。进一步讨论了紫外光效应和热固化对 PViBz 树脂热稳定性能的影响。

关键词 紫外光效应,苯并噁嗪,乙烯基,热稳定性

Synthesis and UV influence of ViBz dibenzoxazine

Dai Youxun Zhao Chunxia Li Hui Xu Jilei

(Department of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University,
Chengdu 610500)

Abstract Vinyl-containing dibenzoxazine (ViBz) was synthesized by using vanillin, furfurylamine and paraformaldehyde. And its structure was characterized by $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR. The UV effect and thermal curing of ViBz monomer were studied. Their thermal stability was analyzed by TG. The results showed that the vinyl group in ViBz monomer reacted under UV light (365nm), but the double bond in furfurylamine and oxazine ring was stable. After UV irradiation, the oxazine rings were opened during the heating process to form polybenzoxazine (PViBz) with good thermal stability. The effects of UV-light and heat-curing on the thermal stability of PViBz were discussed.

Key words UV effect, benzoxazine, vinyl, thermal stability

苯并噁嗪(Bz)树脂是一种含有 N、O 六元杂环的类酚醛树脂。经由伯胺、酚和多聚甲醛或甲醛水溶液经过 Mannich 反应制备得到^[1]。在加热或催化剂条件下, Bz 单体会发生开环交联反应并得到聚苯并噁嗪(PBz)。PBz 具有优秀的机械性能、热稳定性、低介电常数和阻燃性能,低吸湿率、零体积收缩率及分子设计灵活性,主要作为绝缘材料、防腐材料、阻燃材料及耐高温材料等应用于各领域。同时 PBz 也是性能良好的聚合物基复合材料的基体材料^[2-4]。

近几年来,将 Bz 功能化的研究越来越多。鉴于 Bz 的分子设计灵活性,通过改变胺源和酚源结构,可对 Bz 单体功能进行有目的的调控。紫外光效应 Bz 是通过将不饱和基团(如双键)引入苯并噁嗪单体中,从而使苯并噁嗪单体能够在紫外光下发生反应,赋予苯并噁嗪树脂光响应功能。Mohamed 等^[5]

将酯基和双键引入到 Bz 结构中,制备了香豆素型 Bz 单体。该树脂在特定波长的紫外光照射下可以发生低聚反应。本研究以香草醛为原料经由 McMurry 偶联反应制备得到含有乙烯基的双酚。双酚进一步与糠胺、多聚甲醛反应制备得到含有乙烯基的功能型生物基双苯并噁嗪(ViBz)单体,分析该单体的紫外光效应及热性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

香草醛、糠胺、四氯化钛, 锌粉, 均为 AR, 成都贝斯特试剂有限公司; 多聚甲醛、甲苯、四氢呋喃、乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、氯化钠、氯仿, 均为 AR, 成都科龙化工试剂厂。

1.2 含双键苯并噁嗪的合成

含乙烯基双苯并噁嗪的合成主要分有两步反

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51703191);四川省教育厅高校创新团队(16TD0009)

作者简介:代友勋(1992-),男,硕士研究生,主要从事热固性树脂有机单体合成研究。

联系人:赵春霞(1982-),女,博士,副教授,主要从事热固性树脂功能改性研究。

应,合成路线见图1。

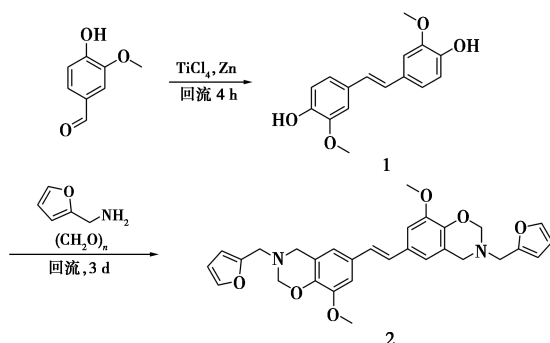


图1 含乙烯基双苯并噁嗪的合成图

在250mL单口瓶中加入6g香草醛,用100mL干燥后的四氢呋喃溶解,通入氮气保护,再加入5.42g锌粉,随后置于 -78°C 环境下,待稳定后,缓慢滴加9.08mL四氯化钛。转移单口瓶置于油浴中,回流搅拌4h。用乙酸乙酯萃取,萃取过程中用饱和食盐水和去离子水多次清洗,经无水硫酸钠干燥,减压蒸馏得粗产物。利用硅胶柱层析对粗产物进一步提纯得双酚(1)。

将4g双酚(1)、2.74mL糠胺和1.98g多聚甲醛置于100mL单口瓶中,加入50mL甲苯,置于油浴中,回流搅拌3d,随后经二氯甲烷萃取,期间用饱和食盐水和去离子水多次清洗,经无水硫酸钠干燥,减压蒸馏得粗产物。利用硅胶柱层析对粗产物进一步提纯得含双键苯并噁嗪(ViBz)单体。

1.3 ViBz单体的紫外光效应与热固化过程

将ViBz单体溶解于氯仿中,采用125W高压汞灯(365nm)对样品分别照射0min、15min、30min、45min和60min,随后减压蒸馏除去溶剂,用于核磁共振($^1\text{H-NMR}$)测试分析。

将紫外光照射30min后样品,置于程序烘箱中,在 $160^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、 $180^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 和 $200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 条件下固化后,得到苯并噁嗪树脂(PViBz-UV30)。ViBz单体未经紫外光照射,直接在上述条件下固化后的树脂命名为PViBz。

1.4 测试与表征

红外光谱(FT-IR)测试:采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700型,美国Nicolet仪器公司)对样品进行测试,扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,扫描时间32次。

紫外分光测试:采用紫外-可见光分光光度计(UV1780型,日本岛津公司)对紫外照射后的样品进行分析,其中溶剂为氯仿,浓度为 0.003mg/mL 。

$^1\text{H-NMR}$ 测试:采用核磁共振波谱仪(Avance

III HD 400型,瑞士Bruker公司)对含ViBz单体以及不同紫外光效应时间的Bz单体进行表征,频率为400MHz,溶剂为氘代氯仿,内标为四甲基硅烷(TMS)。

差示量热(DSC)测试:采用差示量热仪(Q20型,TA公司)对未经紫外照射的ViBz单体进行分析,以确定固化过程,50mL/min氮气保护下,从 40°C 升温至 300°C ,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

热重(TG)测试:采用热分析仪(TG, TGA/SD-TA851e型,梅特勒公司),在氮气气氛下分析PViBz样品的热稳定性,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度区间 $40\sim 800^{\circ}\text{C}$,样品用量 $5\sim 10\text{mg}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

图2为含乙烯基双苯并噁嗪的FT-IR谱图。

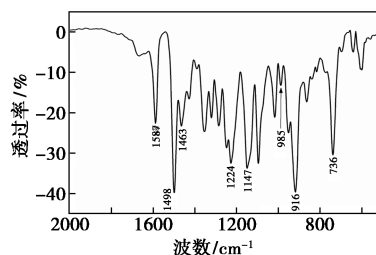


图2 含乙烯基双苯并噁嗪的FT-IR谱图

由图可知, 985cm^{-1} 处为碳碳双键上C—H的面外弯曲振动峰; 916cm^{-1} 处为噁嗪环上C—H的面外振动特征吸收峰; 1147cm^{-1} 和 1224cm^{-1} 处为噁嗪环上C—O—C的对称与不对称伸缩振动特征吸收峰; 1585cm^{-1} 、 1498cm^{-1} 和 1463cm^{-1} 处为苯环的骨架伸缩振动特征吸收峰; 736cm^{-1} 处为呋喃环上的特征峰。因此,结果表明成功合成了含乙烯基双苯并噁嗪。

2.2 紫外光效应分析

图3为ViBz单体的紫外吸收光谱图。由图可得,在波长340nm处有很强的吸光度,说明ViBz单体有很强的紫外光效应。为此重点研究了时间和浓

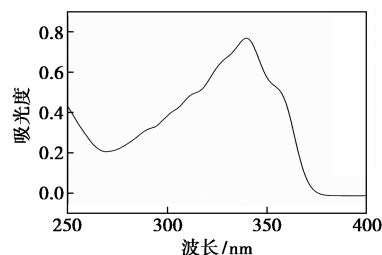


图3 ViBz单体的紫外吸收光谱图

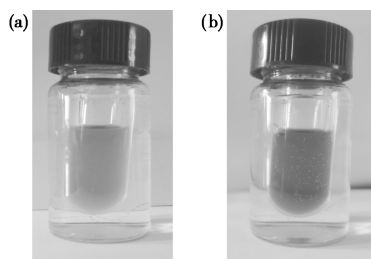


图 4 ViBz 单体未经紫外照射(a)与紫外照射 30min(b)的颜色变化情况图

度对 ViBz 单体光反应性能的影响,结果见图 4。由图可见,ViBz 单体经紫外照射后颜色由淡棕色变为酒红色,定性说明 ViBz 单体的光反应活性。

2.3 $^1\text{H-NMR}$ 分析

为了确定紫外下 ViBz 单体具体参加反应的官能团,分析了特定浓度下,照射时间对 ViBz 单体结构的影响,结果见图 5。由图可知,当 ViBz 单体浓度为 30mg/mL 时,样品经过紫外照射后,ViBz 单体中的双键发生了反应,同时溶解度降低。为了准确分析 ViBz 单体经紫外照射后的结构变化,对每个核磁谱图上双键以及噁嗪环的质子峰进行了积分。因呋喃环是五元杂环,其特殊的共轭结构具有与苯环相似的芳香性能,所以在常温紫外照射下不会发生反应。以 7.43×10^{-6} 处的质子峰作为内标,双键和噁嗪环的质子峰积分结果见表 1。由表 1 可知,随着照射时间的延长,双键的反应程度不断增大,而噁嗪环质子峰的积分没有变化。由此说明,在紫外照射下,双键发生反应,而噁嗪环稳定存在。

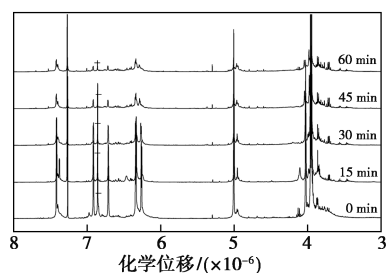


图 5 ViBz 单体在紫外下照射不同时间后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

表 1 不同紫外照射时间的质子峰积分及乙烯基反应程度

化学位移/ ($\times 10^{-6}$)	不同紫外照射时间的质子峰积分				
	0min	15min	30min	45min	60min
7.43	2	2	2	2	2
5.01	4.02	3.96	3.96	4.00	4.04
4.03	4.02	4.34	3.96	4.16	4.32
6.86	2.02	1.72	1.44	1.16	1.00
乙烯基反应程度/%	0	14	28	42	50

2.4 热性能分析

ViBz 单体的 DSC 曲线见图 6。由图可知,ViBz 热固化过程中出现了两个固化峰值温度,分别是 228 和 235 $^{\circ}\text{C}$,说明在该单体中具有两个可以参与固化的官能团。但这两个峰值温度比常规苯并噁嗪单体的固化峰值温度低大约 10~20 $^{\circ}\text{C}$ [6]。ViBz 单体固化总热焓为 85J/g,熔融峰值温度是 184 $^{\circ}\text{C}$ 。紫外照射后 ViBz 单体中的双键只是部分反应,因此后续研究中将紫外照射后的 ViBz 单体的热固化工艺与直接热固化程序保持一致,以便进行热稳定性对比分析。

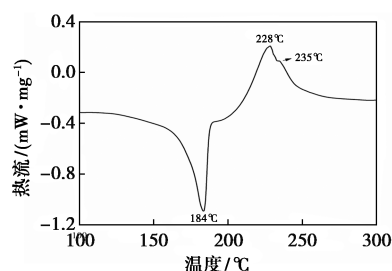


图 6 ViBz 单体的 DSC 曲线图

PViBz-UV30 和 PViBz 的 TG 曲线见图 7,与 TG 曲线对应的主要数据见表 2。由图表可知,PViBz 失重 5%($T_{5\%}$)和 10%($T_{10\%}$)的温度分别为 325 和 368 $^{\circ}\text{C}$,明显高于 PViBz-UV30 相同失重所对应的温度,说明直接热固化树脂的热稳定性好于经过紫外照射后再热固化树脂。同时,PViBz 在 600 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 的残炭率比 PViBz-UV30 分别提高了 5.8% 和 3.9%。这是因为在紫外照射下,一分子的 ViBz 单体中双键断键后与另一分子的双键形成了四元环,最后形成一个二聚体。在热固化过程中,双键虽然也断键并发生了反应,但其成键方式是分子间两两相连 [7-8],使得 PViBz 树脂的交联程度高于 PViBz-UV30,进而提高了树脂热稳定性。

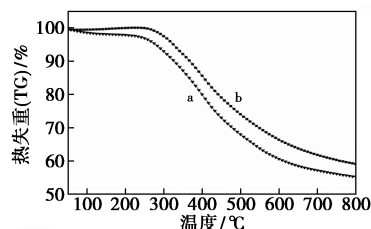


图 7 PViBz-UV30(a)和 PViBz(b)的 TG 曲线图

表 2 PViBz 和 PViBz-UV30 的 TG 结果

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%	
			600 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$
PViBz	325.0	368	66.4	59.1
PViBz-UV30	278.5	327	60.6	55.2

(下转第 163 页)