Y1887008

合肥工业大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合合肥工业大学硕 士学位论文质量要求。

答辩委员会签名:(工作单位、职称)

主席: 32.72 中国科学技术大学 教授

永和北 合肥工业大学 副教授 三2 瑾 合肥工业大学 副教授 委员:

导师: Phan

合肥工业大学 教授

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成 果。据我所知,除了文中特别加以标志和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表 或撰写过的研究成果,也不包含为获得<u>合肥工业大学</u>或其他教育机构的学位或证 书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明 确的说明并表示谢意。

学位论文作者签字: 子、建新 签字日期: 2011年 4月 24日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解<u>合肥工业大学</u>有关保留、使用学位论文的规定,有权 保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘,允许论文被查阅或借阅。本人 授权<u>合肥工业大学</u>可以将学位论文的全部或部分论文内容编入有关数据库进行检 索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文者签名: 31、建新

签字日期: →011年 4月→4日 学位论文作者毕业后去向: 工作单位: 通讯地址:

导师签名: 夕月²4日 签字日期: 70 年

电话: 邮编:

摘要

本文主要研究工作如下:

1、以苯酚、9-芴酮为原料,浓硫酸和β-巯基丙酸为催化剂合成了双酚芴。 用 FT-IR、NMR 和 DSC 等手段,分析了其化学结构和热性能。结果表明,合成的产物为目标化合物,其熔点为 225.8 ℃。

2、通过 Mannich 反应,以双酚芴、苯胺和甲醛(多聚甲醛)为原料,使 用溶剂法、无溶剂法和三嗪法合成了双酚芴苯胺型苯并噁嗪。用 FT-IR、NMR、 DSC 和 TG 等手段分析了产物的化学结构、热固化性能和固化产物热稳定性。 结果表明,合成的产物为目标化合物,苯并噁嗪完全闭环,其固化起始温度为 250 ℃,峰值温度在 260 ℃,固化后聚苯并噁嗪树脂的起始分解温度为 354 ℃, 5 %失重温度为 362 ℃,800 ℃时的残炭率为 51 %。与双酚 A 苯胺型苯并噁嗪 树脂相比,热性能得到大大提高。

3、使用双酚芴、多聚甲醛和乙二胺(己二胺)为原料,合成了两种具有重 复噁嗪环的线形双酚芴双胺型苯并噁嗪,用 FT-IR、NMR、DSC 和 TG 等手段 分析了其化学结构、热固化性能和固化产物的热稳定性。结果表明,合成的产 物为目标化合物,双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的固化起始温度为 231 ℃,峰值温 度在 253 ℃,固化后聚苯并噁嗪树脂的起始分解温度为 344 ℃,5 %失重温度 为 357 ℃,800 ℃时的残炭率为 51 %。双酚芴己二胺型苯并噁嗪的固化起始温 度为 203 ℃,峰值温度在 248 ℃,固化后聚苯并噁嗪树脂的起始分解温度为 319 ℃,5 %失重温度为 330 ℃,800℃时的残炭率为 31 %。与同类双酚 A 双胺 型苯并噁嗪相比,双酚芴双胺型苯并噁嗪的固化温度以及固化产物的热分解温 度、800 ℃时的残炭率均有较大提高。

4、以双酚芴苯胺型苯并噁嗪为基体,制得了苯并噁嗪/SiO2复合材料、木陶 瓷和木粉/SiO2陶瓷。TG表明SiO2的加入降低了复合材料的分解速率; 当SiO2 含量为30 wt%时,1000 ℃时材料的质量残留率达60%。用FT-IR、XRD和FESEM 等手段表征了陶瓷材料的结构和微观形貌。结果表明,木陶瓷中树脂含量的增 加,对其石墨化程度影响很小;树脂烧结后生成玻璃态的硬碳,经架桥作用与 碳化木粉连接在一起,材料结构更加致密;木粉/SiO2硅陶瓷材料中有β-SiC生 成,并随SiO2含量的增加而增多。

关键词: 双酚芴; 苯并噁嗪; 线形双酚双胺型苯并噁嗪; 复合材料; 陶瓷

IV

Preparation and characterization of bisphenol fluorene based benzoxazine and its composites

Abstract

1. Bisphenol fluorene has been synthesized from phenol and 9-fluorenone using 98 % sulfuric acid and β -mercaptopropionic as catalysts. The structure and thermal properties were verified by FT-IR, NMR, and DSC. The results showed that the product was target compound and its melting point was 225.8 °C.

2. Based on solvent, solventless and triazine methods, bisphenol fluorene aniline based benzoxazine was synthesized by Mannich reaction derived with bisphenol fluorene, aniline and formaldehyde (paraformaldehyde) as raw materials. The structure, curing behavior of the benzoxazine and thermal stability of polybenzoxazine were confirmed by FT-IR, NMR, DSC and TG. The results indicated that the product which was completely ring-closing was target compound. The onset and maximum exothermic peaks of benzoxazine polymerization were 250 °C and 260 °C. The initial and 5 % weight loss temperatures of polybenzoxazine were 354 °C and 362 °C and the char yield at 800 °C was 51 %. The thermal properties of benzoxazine resin were greatly improved by contrast with bisphenol A aniline based benzoxazine resin.

3. Two kinds of liner bisphenol fluorene diamine based benzoxazines consisting repetitive oxazine ring were synthesized from bisphenol fluorene, paraformaldehyde and aliphatic ethylenediamine (hexamethylenediamine). The structure, curing behavior of benzoxazines and thermal stability of the polybenzoxazines were confirmed by FT-IR, NMR, DSC and TG. It was found that the two kinds of products synthesized are target compounds. The onset and maximum exothermic peaks of ethylenediamine based benzoxazine polymerization were 231 °C and 253 °C, the initial and 5 % weight loss temperatures of ethylenediamine based polybenzoxazine were 344 °C and 357 °C and the char yield at 800 °C was 51 %. The onset and maximum exothermic peaks of hexamethylenediamine based benzoxazine polymerization were 203 °C and 248 °C, the initial and 5% weight loss temperatures of hexamethylenediamine based polybenzoxazine were 319 °C and 330 °C and the char yield at 800 °C was 31 %. Compared to homogeneous bisphenol A based benzoxazines, the curing and cured-produced decompositing temperature and char yield at 800 °C of bisphenol fluorene diamine based benzoxazines were improved.

V

4. Benzoxazine/SiO₂ composite, woodceramic and wood/SiO₂ ceramic were prepared with bisphenol fluorene aniline based benzoxazine as matrix. TG indicated that the introduced SiO₂ can decrease decomposition rate of composite. The char yield at 1000 °C was 60 % when the weight ratio of SiO₂ was 30 %. The structure and morphology of woodceramic and wood/SiO₂ ceramic was characterized by FT-IR, XRD and SEM. It was shown that increasing resin content in woodceramic influenced little on the degree of graphitization. After sintering, benzoxazine was converted into glassy carbon and bridged with carbonized wood powder, which made the ceramic more compact. The β -SiC appeared and its content in Wood/SiO₂ ceramic increased with the increase of SiO₂.

Key words: bisphenol fluorene; benzoxazine; liner bisphenol diamine based benzoxazine; composites; ceramic

VI

致谢

本文是在导师史铁钧教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、试验方案 的制定和实施到论文的成稿,都得到了导师的大力帮助和支持,凝聚着导师的 心血。在硕士研究生的三年学习期间,导师在学习和工作中无私的传授了我宝 贵的知识和经验,教育了我严谨、踏实的科研作风。导师渊博的知识、无私的 品格、刻苦钻研的科学精神和对事业孜孜以求的精神对我刻苦铭心,使我受益 匪浅。导师不仅是我在科研中的榜样,在生活和工作中的乐观和豁达同样深深 感染着我。在此,谨向导师表示最诚挚的感谢和崇高的敬意。

真诚感谢课题组师兄李忠、谭德新博士在实验过程中给予的帮助,感谢课题组周迅、吴宏伟、杨兆攀、吴星林、谢磊、刘晖、徐慧、朱文君、陈林等同 学在实验和生活中的帮助。

感谢国家自然科学基金委员会对本课题的支持。

特别感谢我的父母、姐姐和妹妹,是他们给予了我精神和物质上的极大支 持,使我得以完成自己的学业。

> 作者: 孙建新 2011年3月

目 录

第一章	绪论		1
1.1	双酚	防的合成及其应用	1
	1.1.1	双酚芴的合成	1
	1.1.2	双酚芴的应用	3
1.2	苯并吗	惡嗪树脂	4
	1.2.1	引进反应性基团	.5
	1.2.2	使用有机或无机材料进行共混改性	. 6
1.3	木材	陶瓷	. 8
	1.3.1	C/C 木陶瓷	. 8
	1.3.2	氧化物木陶瓷	.9
	1.3.3	SiC 木陶瓷	.9
1.4	论文	课题来源、研究目的和意义	.9
第二章	双酚	芴的合成与表征	10
2.1	引言		10
2.2	实验	部分	10
	2.2.1	试剂与实验仪器	10
	2.2.2	合成工艺	10
	2.2.3	样品测试	11
2.3	结果	与讨论	11
	2.3.1	FT-IR 分析	11
	2.3.2	DSC 分析	12
	2.3.3	¹ H-NMR 分析	12
	2.3.4	¹³ C-NMR 分析	13
2.4	本章		13
第三章	双配	}芴苯胺型苯并噁嗪树脂的合成与表征	14
3.1	引言	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	14
3.2	实验	· 部分	14
	3.2.1	试剂与实验仪器	14
	3.2.2	合成工艺	14
	3.2.3	产品后处理	16
	3.2.4	存 品 测 试	16
3.3	5 结果		16
	3.3.1	FT-IR 分析	17
	3.3.2	'H-NMK 分析	1/

	3.3.3	¹³ C-NMR 分析	18
-	3.3.4	DSC 分析	19
	3.3.5	TG 分析	19
3.4	本章	小结	20
第四章	线形	双酚芴双胺型苯并噁嗪的合成与表征	21
4.1	引言。		21
4.2	实验	部分	21
	4.2.1	试剂与实验仪器	21
	4.2.2	合成工艺	21
	4.2.3	样品测试	22
4.3	结果	与讨论	22
	4.3.1	FT-IR 分析	22
	4.3.2	¹ H-NMR 分析	23
	4.3.3	¹³ C-NMR 分析	.25
	4.3.4	分子量表征	.26
	4.3.5	DSC 分析	.26
	4.3.6	固化产物的 FT-IR 分析	.27
	4.3.7	TG 分析	. 28
4.4	本章	小结	. 29
第五章	双酚	芴苯胺型苯并噁嗪树脂基复合材料的制备及其表征	.31
5.1	引言		. 31
5.2	实验	部分	. 31
	5.2.1	试剂与实验仪器	.31
	5.2.2	材料的制备	.31
	5.2.3	样品测试	. 32
5.3	结果	与讨论	. 32
	5.3.1	FT-IR 分析	. 32
	5.3.2	XRD 分析	.34
	5.3.3	FESEM 分析	. 36
	5.3.4	TG 分析	39
5.4	本章	6小结	40
第六章	结论	٤	42
参考文	献		44
			C 1

.

.

插图清单

图	1-1	双酚芴的结构式	. 1
图	1-2	苯并噁嗪树脂的合成反应通式	. 4
图	1-3	苯并噁嗪单体开环聚合固化过程	.4
图	2-1	双酚芴的合成	11
图	2-2	9-芴酮和双酚芴的 FT-IR 对照谱图	11
图	2-3	双酚芴晶体精制后的 DSC 谱图	12
图	2-4	双酚芴晶体的核磁共振氢谱谱图	13
图	2-5	双酚芴晶体的核磁共振碳谱谱图	13
图	3-1	双酚芴苯胺型苯并噁嗪的合成	15
图	3-2	三嗪中间体的合成	15
图	3-3	三嗪法合成双酚芴苯胺型苯并噁嗪	15
图	3-4	双酚芴苯胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图	16
图	3-5	三嗪中间体的 FT-IR 表征	17
图	3-6	双酚芴苯胺型苯并噁嗪的 ¹ H-NMR 谱图	18
图	3-7	双酚芴苯胺型苯并噁嗪的 ¹³ C-NMR 谱图	18
图	3-8	双酚芴苯胺型苯并噁嗪的 DSC 谱图	19
图	3-9	双酚芴苯胺型苯并噁嗪的开环聚合	19
图	3-10	双酚芴苯胺型聚苯并噁嗪树脂的热失重曲线	20
图	4-1	双酚芴双胺型苯并噁嗪的合成	22
图	4-2	双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图	23
图	4-3	双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图	23
图	4-4	双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 ¹ H-NMR 谱图	24
图	4-5	双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 ¹ HNMR 谱图	24
图	4-6	双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 ¹³ C-NMR 谱图	25
图	4-7	双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 ¹³ CNMR 谱图	25
图	4-8	双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 GPC 谱图	26
图	4-9	双酚芴双胺型苯并噁嗪的 DSC 谱图	27
图	4-10	双酚芴双胺型苯并噁嗪的热开环聚合	27
图	4-11	聚苯并噁嗪树脂的 FT-IR 谱图	28
图	4-12	双酚芴乙二胺型聚苯并噁嗪树脂的 TG 谱图	28
图	4-13	双酚芴己二胺型聚苯并噁嗪树脂的 TG 谱图	29
图	5-1	苯并噁嗪/SiO2 复合材料的 FT-IR 谱图	33
图	5-2	杉木粉的 FT-IR 谱图	33

.

图	5-3	木粉/SiO2 陶瓷的 FT-IR 谱图	34
<u>8</u>	5-4	木陶瓷材料的 XRD 谱图	35
图	5-5	树脂/木粉/SiO2 陶瓷的 XRD 谱图	35
图	5-6	杉木粉的 FESEM 照片	36
图	5-7	木陶瓷的 FESEM 照片(质量比)	37
图	5-8	树脂/木粉/SiO2 硅陶瓷的 FESEM 照片	38
图	5-9	杉木粉的 TG-DTG 曲线	39
图	5-10	聚苯并噁嗪/SiO2 复合材料的 TG 曲线	40
图	5-11	聚苯并噁嗪/SiO2复合材料的 DTG 曲线	40

.

表格清单

表 2.1	试剂	
表 2.2	实验仪器	
表 3.1	试剂	14
表 3.2	实验仪器	14
表 4.1	试剂	
表 4.2	实验仪器	
表 5.1	试剂	
表 5.2	实验仪器	

ø

第一章 绪论

在现代化工行业中,双酚被大量用于制备耐热性高,光学性能、阻燃性能 好等缩聚产品中、如环氧树脂、聚碳酸酯、聚醚、聚酯、聚芳香酯和多醚等, 双酚芴是制备这些产品的重要单体。经双酚芴合成的材料在航空航天、军事、 发动机、电子和汽车工业等领域应用广泛。

聚苯并噁嗪树脂是一类新型的热固性酚醛树脂,具有固化过程不需催化剂、 耐热性高、尺寸稳定性好、吸水率低,绝缘性能好等优点,使得其在电子、航 空航天和其他工业领域受到了越来越多的重视。

因此,可以选用双酚芴作为酚源来制备苯并噁嗪树脂,并利用制备出的苯 并噁嗪树脂来进一步制备复合材料。

1.1 双酚芴的合成及其应用

双酚芴, C₂₅H₁₈O₂, 分子量 350.4, 学名 9, 9-双(4-羟苯基) 芴,英文名称 为 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)-fluorene 或者 bisphenol fluorene, 也简写为 BHPF 或 BPF, 为白色粉末状物质,不溶于水,可溶于甲醇、异丙醇、乙腈、甲苯、二甲苯、单环及双环芳烃等有机溶剂。结构式如图 1-1 所示:



图 1-1 双酚芴的结构式 Fig. 1-1 Structure of BHPF

双酚芴具有四个苯环与一个季碳原子相连的结构,其中与两个苯酚相连的 叫芴环,也称为 cardo 环,相比非环结构,双酚芴具有多苯环结构以及芴环结 构,这决定了其具有更好的热稳定性和化学稳定性^[1]。

1.1.1 双酚芴的合成

双酚芴是由 9-芴酮和过量的苯酚在酸的催化下脱水缩合制得。根据催化剂 酸的不同,可以分为浓硫酸法、氯化氢法、固体杂多酸法、离子交换树脂法、 巯基磺酸法等。

1.1.1.1 浓硫酸法

浓硫酸法^[2]是制取双酚芴的传统工业方法。该法首先将过量的苯酚和 9-芴 酮在 30 ℃以下搅拌均匀,然后缓慢滴加 96~98 %浓硫酸作为主催化剂,并加 入一定量的β-巯基丙酸作为助催化剂,保持温度在 30~70 ℃反应 45 min。反 应完毕后,加入适量甲醇并倒入水中洗涤以除去酸和甲醇,同时双酚芴结晶析 出,随后加入一定量沸水反复洗涤除去多余的苯酚,回收双酚芴固体物质,60 ℃ 真空干燥,得产品,产率 96~98 %。该法操作方便,流程简单,相比其他方法 具有收率高 (96 %以上),反应温度低 (50 ℃左右),催化剂廉价易得等优点。 但是在生产过程中,不回收苯酚,造成了具大的浪费,同时使用甲醇和大量的 水反复洗涤除去多余的硫酸和苯酚,产生了过量的废水,极不环保。

1.1.1.2 氯化氢法

氯化氢法^[3]是以氯化氢气体作为主催化剂缓慢通入反应体系,β-巯基丙酸 位助催化剂,9-芴酮和苯酚摩尔比为1:(4~8),在30~90℃下反应8h,产率在 80%以上,通过甲苯-异丙醇复合溶剂或乙腈重结晶,可获得纯度大于99.8% 的双酚芴晶体。

此外,也有在通入氯化氢气体的同时,使用二价、三价或四价等金属氯化物作为助催化剂的报道,收率在 80%以上^[4,5]。氯化氢法具有工业化生产的优点,如技术成熟,原料消耗低,产品质量优异等。但是其生产工艺较为复杂,氯化氢的强腐蚀性等缺点制约着其应用。

1.1.1.3 固体杂多酸法

固体杂多酸法^[6,7]是以活性炭固载磷钨酸或磷钼酸等杂多酸,按苯酚和9芴 酮的摩尔比为10:1,并加入一定量的助催化剂β-巯基丙酸,在95℃下反应12h, 双酚芴收率最高可达81%。固体杂多酸法具有工艺条件较简单,易回收催化剂, 后处理简单,环境污染小等优点,缺点是其收率相比浓硫酸等方法较低,催化 剂价格昂贵等。

1.1.1.4 阳离子交换树脂法

离子交换树脂是带有交换离子的活性基团,具有网状结构、不溶性的高分子化合物。阳离子交换树脂离解处的 H⁺离子可以催化化学反应,当其结构适当, 在合适的反应条件下进行反应时,可代替浓硫酸等进行催化反应。Knebel 等^[8] 以 Amberlyst-16、Amberlite XE386 和 Lewatit SPC118 等强酸性阳离子交换树脂 作为催化剂,考查了其催化活性,并研究了其对双酚芴收率的影响。高庆平^[7] 以离子交换树脂 D-072 作为主催化剂,β-巯基丙酸为助催化剂考查优化了合成 双酚芴的工艺条件,双酚芴收率可达 82.3 %。离子交换树脂法合成双酚芴具有

工艺简单、产品质量好、环保、催化剂易回收等优点,适合工业化生产。

1.1.1.5 巯基磺酸法

巯基磺酸法是以巯基磺酸作为催化剂,其具有较高的催化活性,为避免副 反应,需在低温(15~60℃)下,添加溶剂在液态下进行反应。该方法不需添加 助催化剂,环保、产品收率高、质量好、工艺要求低等优点^[9]。

1.1.2 双酚芴的应用

1.1.2.1 双酚芴环氧树脂

双酚芴环氧树脂经固化后,具有较高的玻璃化转变温度(Tg: 187~223 ℃), 弹性模量为 2.89~3.28 MPa,已成为飞机结构材料的一份子。相比双酚 A 环氧 树脂,其玻璃化转变温度 Tg 和热分解温度 Td 均有大幅度提高,且其具有较低 的吸水性,可以应用在涂料和树脂基体,美国 3M 公司以商品名 SP500 投入市 场的环氧树脂即是以双酚芴单体进行合成,这些都表明双酚芴环氧树脂的应用 具有广阔的前景^[10,11]。

1.1.2.2 双酚芴聚碳酸酯

以双酚 A 为基础的聚碳酸酯 Tg 为 149 ℃,具有良好的机械性能,抗冲性能特好,透明,尺寸稳定性好,耐蠕变,是重要的工程塑料之一^[12]。用双酚芴 替代双酚 A 制得的聚碳酸酯,其耐热性提高了 20~90 ℃,并具有更高的折射 率等优点。美国道化学公司开发了三个 Tg 分别为 170 ℃、190 ℃和 200 ℃等级 的聚碳酸酯投入市场,应用在航空航天、汽车和电子等领域^[13]。

1.1.2.3 双酚芴聚酯

用双酚芴和对苯二甲酰氯、异邻苯二甲酰氯等有机酸二卤代物反应制得的 聚酯相比普通聚酯树脂具有更高的耐热性能和光学性能,聚合薄膜有着良好的 机械性能、抗压耐磨性高、光弹性常数低等优点,广泛应用在光学透镜、液晶 显示等领域^[5,14]。

1.1.2.4 双酚芴聚醚

以双酚芴为原料制备的聚醚在分子量、介电常数和 Tg 等方面相比以双酚 A 为原料制备的聚醚均有较大提高,特别是 Tg 从 151 ℃提高到了 257 ℃,极大的改善了聚醚的耐热性^[13]。

1.1.2.5 双酚芴在其它方面的应用

此外,双酚芴还可以用作高性能聚合体、感光材料、热敏高聚物、光电导

体、阻燃树脂、绝缘材料、光盘、抗高温防辐射聚合物、热胀树脂、耐高温涂 料、电子封装材料等^[9]。

1.2 苯并噁嗪树脂

苯并噁嗪又名氧氮杂四氢化萘,是由酚类、甲醛或多聚甲醛及伯胺类化合物通过 Mannich 缩合反应得到的六元杂环化合物。苯并噁嗪最初是在 1944 年由 Holly 和 Cope 在研究 Mannich 反应中发现^[15],是在传统酚醛树脂的基础上发展起来的一类新型热固性树脂,其合成反应通式见图 1-2,式中 R₁为氢、氯素原子、烷基、环氧基等, R₂为脂肪族或芳香族基团。



图 1-2 苯并噻嗪树脂的合成反应通式 Fig. 1-2 Synthesis of benzoxazines

苯并噁嗪中的噁嗪环可在加热和(或)催化剂情况下进行开环聚合固化, 形成聚苯并噁嗪树脂。开环聚合固化过程见图 1-3。



图 1-3 苯并噁嗪单体开环聚合固化过程

Fig. 1-3 Ring opening of benzoxazine monomer

从图 1.3 中可以看出, 苯并噁嗪在开环聚合形成聚苯并噁嗪树脂的过程中, 没有小分子放出, 因此所得聚苯并噁嗪树脂材料孔隙率低, 接近零收缩。此外 它不仅具有传统酚醛树脂的耐高温、阻燃、良好的介电性能和力学性能外, 还 具有残炭率高、Tg 高、尺寸稳定性好, 固化过程不需要催化剂, 低吸水性以及 很强的分子设计性等优点^[16-20]。聚苯并噁嗪树脂的这些优点, 使其在电子、航 空航天和其他工业领域受到了越来越多的重视^[21]。但是聚苯并噁嗪树脂交联密 度低、脆性大、所需开环聚合温度高的缺点限制了其应用。国内外学者针对其 缺点, 对它进行了各种改性: 一是引进反应性基闭; 二是使用其他有机或者无 机材料进行共混改性。

1.2.1 引进反应性基团

苯并噁嗪具有很强的分子设计性,通过改变对酚类和胺类单体的选择,来 合成不同类型的苯并噁嗪。在苯并噁嗪分子中引入可反应性基团后,在加热聚 合过程中,除了噁嗪环自身聚合外,可反应基团也参与了聚合反应,因此提高 了树脂的交联密度,同时使得聚苯并噁嗪树脂的热稳定性得到极大提高。 1.2.1.1 引入炔基

Kim H.J 等^[22-24]以 3-氨基苯乙炔为胺源,双酚 A、对苯二酚、2,7-二萘酚等 原料为酚源,制得了一系列含有炔基的苯并噁嗪单体,并对其进行了表征和热 聚合分析。结果表明,噁嗪环开环聚合与炔基聚合在 220~235 ℃交迭。所获得 的聚苯并噁嗪树脂具有很高的 Tg,在 320~370 ℃之间,其剪切模量(G')高 达 2.3 GPa,与双酚 A 所获得的苯并噁嗪树脂相比,其 5 %、10 %的热失重温 度和 800 ℃下的残炭率分别从 390 ℃、425 ℃和 32 %提高到了 494 ℃、592 ℃ 和 81%,取得显著的效果,这是由于在苯并噁嗪单体中引入可反应的炔基所贡 献。

1.2.1.2 引入炔丙基醚

炔丙基醚作为热反应封端基团,因为其产率高、原料价格便宜而引起人们 较大的关注。Agag 等^[25]合成了苯酚型和双酚 A 型两种含有炔丙基醚的苯并噁 嗪,并对其固化过程和分解行为进行了表征。结果表明,噁嗪环开环聚合和炔 丙基醚聚合过程几乎处在同一温度(单酚型在 230 ℃,双酚型在 249 ℃)范围。 与不带炔丙基醚的苯并噁嗪相比,其 Tg 提高了 100~140 ℃,5 %热失重温度 提高了 20~40 ℃,残炭率提高了 22~29 %。Cgernykh 等^[26]以带有炔丙基醚基 团的苯并噁嗪单体通过氧化耦合过程制得了含有丁二炔基团的苯并噁嗪。经研 究,所获得的单体开环聚合始于 140 ℃,并在 215 ℃达到最大值,这低于已经 合成的任何一种苯并噁嗪,使得其在 175 ℃前不加任何催化剂并完全固化的可 能性得以实现。同时,其5%热失重温度为 349 ℃,800 ℃残炭率为 48%,这 表明在固化温度大幅降低的情况下,所获得的含有丁二炔基团的苯并噁嗪仍然 具有很好的热性能。

1.2.1.3 引入烯丙基

Agag 等^[27]以烯丙基胺分别与苯酚和双酚 A 合成了带有烯丙基的苯并噁嗪 (苯酚: B-ala;双酚 A: P-ala)。DSC 谱图显示 B-ala 具有一个很宽的放热峰, 开始于 145℃,在 265℃达到最大,这是由烯丙基和噁嗪环在加热过程中进行 聚合共同影响所决定。而 P-ala 的 DSC 曲线表现出两个放热峰,第一个放热峰 始于 145℃,峰值温度在 207℃,第二个放热峰始于 225℃,在 260℃达到峰 值,通过加入引发剂 AIBN 前后的 DSC 谱图对照分析,得出在较低温度下的放 热峰时烯丙基反应所引起,并通过红外进一步证实了该结论。所获得的聚苯并

噁嗪树脂 PP-ala 和 PB-ala, Tg 分别提高了 150 ℃和 170 ℃, 热失重 5 %时的 温度也提高了 20~40 ℃。王旭等^[28,29]考察了各种溶剂和合成方法对合成烯丙 基苯并噁嗪的影响,指出以甲苯为溶剂合成烯丙基苯并噁嗪单体收率最高,成 本低,反应条件温和,且溶剂极性越强,苯并噁嗪的成环率越低,烯丙基苯并 噁嗪固化过程存在两个不同机理,双键的加成和噁嗪环固化反应温度接近。

1.2.1.4 引入腈基

腈基的引入与炔基的引入类似,都是在分子结构中引入了三键。QI等^[30] 以对腈基苯酚为酚源合成了两种带有腈基的苯并噁嗪。测试结果表明,腈基的 聚合反应温度在 250 ℃以上,所获得的苯并噁嗪与同类不带有腈基的苯并噁嗪 树脂相比具有较低的固化温度、较高的 Tg、较好的热稳定性和较好的加工性能。 Brunovska 等^[31,32]合成了带有两个腈基(邻苯二甲腈基团)的苯并噁嗪,其具 有很高的热稳定性,800 ℃时的残炭率高达 80 %,5 %和 10 %热失重温度在 544 ℃和 596 ℃。但是这类树脂加工困难,相比之下,含有一个腈基的苯并噁 嗪具有较低的熔融黏度,当与邻苯二甲腈苯并噁嗪混合后,只需 30 mol%的的 邻苯二甲腈苯并噁嗪其残炭率就达到了 77 %,Tg 也较邻苯二甲腈苯并噁嗪提 高了 114 ℃,达到了 294 ℃,重要的是经混合后,体系的熔融黏度大幅下降从 而更易加工。

1.2.1.5 引入醛基

醛基的引入也是提高聚苯并噁嗪树脂性能的一种有效方法。白会超等^[33] 以对羟基苯甲醛替代酚源合成了带有醛基的苯并噁嗪,指出含醛基的苯并噁嗪 热固化温度较低,有利于成型,且耐热性较高,耐热指数为 221.9 C。Ran 等^[34] 以对羟基苯甲醛为酚源,苯胺为胺源合成了带有醛基的苯并噁嗪,并同以 4,4′-二氨基二苯甲烷为胺源,苯酚为酚源合成的苯并噁嗪进行了共聚合研究。结果 表明,所获得的共聚物具有较低的固化温度、良好的工艺性能和热稳定性。 1.2.1.6 引入其它基团

对苯并噁嗪树脂的改性,除了引入以上可反应性基团外,此外还可以引入 马来酰亚胺和降冰片稀基团^[35],金刚烷基闭^[36,37],氧化磷基团^[38],香豆素基团 ^[39]等,对苯并噁嗪树脂的性能也取得了一定的改善。

1.2.2 使用有机或无机材料进行共混改性

1.2.2.1 环氧树脂改性

Andreu 等^[40]以对苯胺、羟基苯甲酸以及苯酚、对氨基苯甲酸合成了两种苯 并噁嗪树脂,并在苄基三甲基氯化铵的存在下于环氧氯丙烷反应,成功接入环 氧基团。首先用环氧树脂对苯并噁嗪树脂进行共混改性是 Ishida 等人^[41],环氧 树脂的引入大大增加了苯并噁嗪树脂的交联密度,在硬度变化不大的情况下, 其断裂伸长率是不加环氧树脂时的两倍,应力、应变等机械强度也均有很大提

高。Tg从纯双酚A型苯并噁嗪树脂的141 ℃增加到含30%环氧时的156℃, 在环氧树脂含量达到50%时,Tg下降到135℃,这是由苯并噁嗪树脂开环聚 合形成的酚羟基引发环氧树脂开环聚合。

Agag 等^[42]认为,苯并噁嗪树脂和环氧树脂的共聚物中,苯并噁嗪开环聚 合形成的酚羟基能与环氧树脂反应,为树脂提供更多的交联点,来增加共聚物 的交联密度。Kimura 等^[43]用 50 %苯并噁嗪树脂于 50 %双酚 A 型环氧树脂进行 共混,所获得的材料共聚物在 150 ℃下具有很好的热稳定性,固化后的树脂与 坏氧树脂相比具有较好的热性能、电绝缘性能,较低的吸水性。Kuo 等^[44]用双 酚 A、多聚甲醛和烯丙基胺合成了含有乙烯基封端的苯并噁嗪树脂(VB-a),并 用它对环氧树脂进行了改性。DMA 和 TGA 测试结果表明,随着 VB-a 含量的 增加,其与环氧树脂共聚物的耐热性能得到改善。

1.2.2.2 橡胶改性

橡胶改性是克服苯并噁嗪树脂脆性大的一种有效方法。增韧机理可能是橡 胶粒子的空化作用,然后是基体的塑性形变。橡胶的引入引发塑性形变的机理 有两种^[45-47]:一是在基体树脂中的橡胶粒子之间存在剪切屈服;二是橡胶粒子 周围基体的塑性孔洞的增长。Jang 等^[48]使用胶端基丁腈橡胶(ATBN)和羧端基 丁腈橡胶(CTBN)对苯并噁嗪树脂进行改性。结果表明,橡胶粒子尺寸小的 ATBN 对苯并噁嗪树脂的脆性有较大改善,而橡胶粒子尺寸较大的 CTBN 则对 其韧性无较大影响,说明橡胶粒子尺寸和在基体树脂中的分散程度是影响共混 体系韧性的主导因素。

1.2.2.3 聚碳酸酯改性

为了改善苯并噁嗪树脂的脆性和降低分子内氢键, Ishida 等^[49,50]用聚碳酸 酯对其进行改性。发现聚碳酸酯和苯并噁嗪树脂可以以任何比例相混合,这是 因为聚苯并噁嗪树脂中的羟基可以和聚碳酸酯中的羰基进行反应,但是随着聚 碳酸酯比例的增加,会出现相分离。

1.2.2.4 聚 ε-己内酯改性

聚 ε-己内酯 (PCL) 具有较低的 Tg(-55 ℃),但是其热稳定性相比其它较低 Tg 的聚合物高出很多,这使得 PCL 与聚苯并噁嗪树脂相混使其更加韧性并改 善其热性能成为可能。此外,聚苯并噁嗪树脂中的羟基与 PCL 中的羰基进行反 应,使两者更容易相混合^[51,52]。

1.2.2.5 聚氨酯改性

聚氨酯具有较好的耐磨性、优异的耐油性、低温时具有很好的弹性以及很好的可加工性。Chiang等^[53,54]认为聚苯并噁嗪树脂中的酚羟基能与聚氨酯或其预聚物中的端基—NCO进行反应,使得两者相混更加容易。Takeichi等^[55]通过将聚氨酯预聚物和不同配比的苯并噁嗪树脂溶于四氢呋喃中,制得了聚(氨酯-苯并噁嗪)膜,并在不同温度下进行了固化。

1.2.2.6 多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)改性

Wu 等^[56]将 POSS 与含有多官能团的苯并噁嗪进行反应,制备了一系列含 有叠氮官能团的复合材料。POSS 的引入使得这类复合材料的热稳定性得到很 大提高,并且使得这些纳米材料表面形成无机保护层。POSS 的加入导致会使 表面能降低也验证了以上表述。Zhang 等^[57]研究了一种含有苯并噁嗪基团的 POSS(BZ-POSS)与双酚 A 型苯并噁嗪的纳米复合材料。BZ-POSS 是由八苯胺 基聚倍半硅氧烷与对羟基甲酚和多聚甲醛反应得到,并制得了透明均匀的有机-无机纳米复合材料。经测试,复合材料的热稳定性、交联密度和阻燃性能都较 双酚 A 型苯并噁嗪树脂有所提高。

1.2.2.7 其他有机或无机材料进行共混改性

对苯并噁嗪树脂进行改性方法很多,除以上有机或无机材料对其进行改性 外,还有聚酰亚胺改性^[58]、蒙脱土改性^[59,60]、蛭石改性^[61]、双噁唑啉改性^[62]、 碳纤维改性^[63]和玻璃纤维改性^[64]等。

1.3 木材陶瓷

木材是人类应用最早的材料之一,是一种可以循环利用的天然高分子材料。 木质陶瓷是由冈部敏弘和斋藤幸司与1990年首先提出,它是指将木质材料浸渍 于热固性树脂中经真空碳化形成的多孔碳素材料,木质材料生成无定形软碳, 热固性树脂生成玻璃硬碳。木陶瓷具有多孔结构,其在电磁学、热学、力学及 摩擦学等方面具有优异的特性,可用作电磁屏蔽材料、电极、发热体、绝热材 料、过滤材料、耐腐蚀材料等。木陶瓷是一种新型的环境友好陶瓷材料,它的 发展具有重要的环保意义和社会意义,它可以重新利用废旧木材以缓解日益恶 化的生态环境。

木陶瓷主要分为 C/C 木陶瓷、氧化物木陶瓷和 SiC 木陶瓷三大类。 1.3.1 C/C 木陶瓷

C/C 木陶瓷是以热固性树脂浸渍天然木材或其他木质材料,经干燥、固化, 再于保护气氛下进行高温碳化烧结而成。具有质轻、耐磨、耐热及电磁屏蔽作 用等优点^[65]。

钱军民等^[66]以椴木木粉和酚醛树脂为原料制备的复合材料经真空高温烧 结制备了 C/C 木陶瓷。经研究表明,此种木陶瓷呈拓扑均匀的三维网络结构, 管胞结构中无定形木炭颗粒表明和管状孔壁表面被酚醛树脂所生成的玻璃碳覆 盖。随着碳化温度的升高,木材陶瓷中石墨烯片层的有序性提高,晶面间距减 小,碳化木粉的尺寸也减小,而其间距增大。王于刚等^[67]以二乙炔基苯浸渍杉 木粉,经固化得复合材料,再经高温烧结制备了一种新型的 C/C 木陶瓷。这种 木陶瓷呈三维多孔结构,孔分布较均与,抗压强度较高。

1.3.2 氧化物木陶瓷

氧化物陶瓷是以低粘度的氧化物前躯体浸渍在木材或木炭中,在有氧条件 下高温烧掉生物模板,以保留木材生物组织结构的氧化物多孔陶瓷。所得氧化 物木陶瓷具有有序、多维的孔结构,可以作为过滤、吸收材料以及其它材料的 基体,并且保留有氧化物自身的各种功能,集功能性和结构性为一体的新型材 料^[68]。

Sieber 等^[69]使用溶胶-凝胶法,以稳定的低粘度氧化物前躯体浸渍松木后, 然后烧掉生物模板,获得了保留木材结构的 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 氧化物多孔陶 瓷。李忠等^[70,71]使用杉木粉做木质材料,经碱处理后,以溶胶-凝胶-水热耦合 法将 TEOS 和氧氯化锆的水解液浸渍入杉木粉孔隙中,制备出具有互穿网络结 构的复合材料,再将其在空气中烧掉木结构,制备出了 SiO₂和 ZrO₂多孔陶瓷。

1.3.3 SiC 木陶瓷

SiC 木陶瓷是以向木材或木炭中引入单质硅或二氧化硅,在高温下形成 SiC 木陶瓷。SiC 木陶瓷具有极强的共价键,高温下仍具有较高的键合强度,热膨胀系数小,耐腐蚀性优良,具有广泛的应用。

钱军民等^[72]以椴木木粉、酚醛树脂为碳源,与硅粉利用低温碳化和高温原 位反应烧结制备了多孔 SiC 木陶瓷。Vogli 等^[73]采用以 Si 蒸气和松木碳制备了 SiC 木陶瓷。研究了 SiC 木陶瓷的孔结构和力学性能,并分析了蒸气负压浸润 过程和 SiC 生成的动力学。

1.4 论文课题来源、研究目的和意义

本文的研究内容来源于国家自然科学基金"以生物质原料制备碳-硅(钛) 复合材料的研究"(50973024)及"可加工成型高分子/木材复合陶瓷材料的研 究"(50773017)。

双酚芴含有两个酚羟基,具有多苯环结构以及芴环结构,这决定了其具有 更好的热稳定性和化学稳定性。苯并噁嗪是一类新型热固性树脂,具有尺寸稳 定性、耐高温、残炭率高等众多优异的性能,近年来受到人们越来越多的重视。

本文首先在前人工作的基础上合成了双酚芴,并以此为原料合成了双酚芴 苯胺型苯并噁嗪树脂以及双酚芴乙二胺型、双酚芴己二胺型两种线形苯并噁嗪 树脂。考查了树脂的合成工艺,并对树脂的结构、分子量、固化行为和热性能 等进行了分析表征。并以双酚芴苯胺型苯并噁嗪树脂为基体,制备了聚苯并噁 嗪树脂/SiO2复合材料、木陶瓷和树脂/木粉 SiO2硅陶瓷。为进一步开发双酚芴 苯胺型苯并噁嗪树脂的复合材料提供了理论和实验依据,为继续开展相近的研 究工作提供了基础。

第二章 双酚芴的合成与表征

2.1 引言

双酚芴分子含有两个对称的活性反应基团一羟基,它们可以与相应化合物 发生缩聚反应形成高分子链,因其独特的化学结构,所以能用双酚 A 制备的树 脂,也可以用双酚芴代替。双酚芴已成为合成新型环氧树脂、聚碳酸酯、聚酯 或聚醚的单体或改性剂,制得的材料可以作为耐热材料、光学材料及膜材料等, 广泛应用在军事、字航、化工、汽车和电子等领域。

以硫酸法合成双酚芴的后处理过程产生大量含有酸和苯酚的废水,且由于 苯酚和硫酸的浪费、成本较高,但是生产具有流程简单、产品收率很好和操作 方便等优点。因此,考虑到操作简单和成本较低,本章仍以硫酸法合成双酚芴, 并对其结构进行了表征,为后面章节做准备。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与实验仪器

表 2.1 原料

Table	2.1	Starting	materials
-------	-----	----------	-----------

序号	试剂	等级	产地
1	9-芴酮	分析纯	美国 Alfa Aesar 公司
2	β-巯基丙酸	分析纯	美国 Alfa Aesar 公司
3	苯酚	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
4	浓硫酸	分析纯,95-98 %	上海振企化学试剂有限公司
5	无水甲醇	分析纯	上海轩蓝化学试剂有限公司
6	甲苯	分析纯	上海中试化工总公司
7	异丙醇	分析纯	上海化学试剂有限公司

表 2.2 实验仪器

Table 2.2 Equipment

序号	(2) 器	产地
		~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
1	JB50-D 型增力电动搅拌机	江苏省金坛巾金城国际头短仪器/
-		上海连拔灾险没久方阻公司
2	GF-9140A 型电热恒温鼓风十煤相	上海边健实验以研究限公司
	**** * 四、 刑任在大士支内石	17. 义市茁裕予化仪器厂
3	SHZ-D(III) 型循环承认具主承	

2.2.2 合成工艺

在配有冷凝管,搅拌器和滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中,按摩尔比 6:1 加入苯酚和 9-芴酮,并加入一定量的助催化剂 β-巯基丙酸,搅拌均匀后,于室

温下开始缓慢滴加主催化剂 95-98 %浓硫酸, 滴加完毕后升温至 45 ℃, 反应 3.5 h 后经适量甲醇溶解, 溶液经过滤后用水洗涤除去多余的苯酚和硫酸, 同时析出产品, 抽滤并用热水洗涤 2-3 次, 干燥得到白色双酚芴粗品, 产率 95 %。

所获得的粗品双酚芴颗粒,经甲苯-异丙醇复合溶剂重结晶得到白色针状晶体。反应式见图 2-1:



图 2-1 双酚芴的合成 Fig. 2-1 Synthesis of BHPF

#### 2.2.3 样品测试

(1) 红外光谱(FT-IR)

Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪, KBr 压片, 4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹。

(2) 核磁共振氢谱(¹H-NMR)、核磁共振碳谱(¹³C-NMR)

瑞士 Bruker AVANCE AV 400 型核磁共振仪, CDCl3 为溶剂, TMS 为内标。

(3) 差示扫描量热(DSC)

瑞士 METTLER 821e/400 差示扫描量热仪,氦气氛围,流速 80 mL/min, 升温速率 10 ℃/min,扫描范围 25~280 ℃。

## 2.3 结果与讨论

2.3.1 FT-IR 分析

图 2-2 为 9-芴酮和精制后双酚芴的 FT-IR 对照谱图。



图 2-2 9-芴酮和双酚芴的 FT-IR 对照谱图 Fig. 2-2 FT-IR spectrum of fluorenone and BHPF

从图 2-2 可以观察到,在 9-芴酮中位于 1716 cm⁻¹ 处的羰基吸收峰在双酚芴 的红外图中已经完全消失,而在双酚芴的红外图谱中,位于 3377 cm⁻¹ 处的酚羟 基键的伸缩振动吸收峰显著增强,说明 9-芴酮已经完全反应生成双酚芴。双酚 芴 FT-IR 曲线中 3036 cm⁻¹ 处是双酚芴苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收峰,1612, 1509 和 1446 cm⁻¹ 处的吸收峰是苯环上的 C—C 和 C = C 骨架振动吸收峰,1220 和 1175 cm⁻¹ 处的吸收峰代表了 C—O 键伸缩振动吸收峰。823 cm⁻¹ 为双酚芴中 连有酚羟基苯环的对位取代吸收峰,748 cm⁻¹ 处的吸收峰是芴苯环邻位取代吸 收峰,符合双酚芴的结构,进一步说明所合成产物为目标产物^[7,74]。

2.3.2 DSC 分析

图 2-3 为精制后双酚芴晶体的 DSC 谱图。由图可以看出,双酚芴晶体起始 熔点为 225.8 ℃,与文献值基本一致^[2,3]。且只有一个非常尖锐的吸热峰,说明 实验所合成的双酚芴具有较高的纯度。



图 2-3 双酚芴晶体精制后的 DSC 谱图 Fig. 2-3 DSC curve of BHPF

2.3.3 ¹H-NMR 分析

图2-4为双酚芴晶体精制后的核磁共振氢谱谱图。图中 $\delta$ =0处的峰为四甲基 硅烷(TMS)内标的化学位移。位于 $\delta$ =4.63 (2H)为双酚芴上酚羟基上氢原子a 的化学位移;位于 $\delta$ =6.70 (2H)和 $\delta$ =6.68 (2H)为位于苯环上酚羟基邻位氢原子b 的化学位移;位于 $\delta$ =7.10 (2H)和 $\delta$ =7.08 (2H)为c和e氢原子的化学位移;而位于  $\delta$ =7.26~7.40 处的多重峰依次为d(2H)、f(2H)和g(2H)的化学位移,氘代试剂氯 仿恰好在 $\delta$ =7.28 处出峰,与f的化学位移重合; $\delta$ =7.76 和 $\delta$ =7.78 为h(2H)氢原 子的化学位移^[7,75]。与双酚芴的结构相符合。



图 2-4 双酚芴晶体的核磁共振氢谱谱图 Fig. 2-4¹H--NMR spectrum of BHPF

## 2.3.4 ¹³C-NMR 分析

图 2-5 为双酚芴晶体精制后的核磁共振碳谱谱图。图中位于  $\delta$ =154.18 为 a 的化学位移;  $\delta$ =151.72 为 f 的化学位移;  $\delta$ =139.94 为 d 的化学位移;  $\delta$ =138.34 为 k 的化学位移;  $\delta$ =129.38 为 c 的化学位移;  $\delta$ =127.69 为 g 的化学位移;  $\delta$ =127.36 为 j 的化学位移;  $\delta$ =125.99 为 h 的化学位移;  $\delta$ =120.14 为 i 的化学 位移;  $\delta$ =114.98 为 b 的化学位移。 $\delta$ =64.13 为芴环中季碳原子 e 的化学位移^[7,75]。 完全符合双酚芴的结构, 同氢谱谱图一样, 图中没有杂峰出现, 进一步证实了 双酚芴具有很高的纯度。



图 2-5 双酚芴晶体的核磁共振碳谱谱图 Fig. 2-5 ¹³C-NMR spectrum of BHPF

2.4 本章小结

(1) 以浓硫酸法成功合成双酚芴,具有较高的产率(95%)。

(2)后处理工艺对产品的纯度有较大影响。合成产品经热水洗涤,再经甲苯-异丙醇复合溶剂重结晶可以获得纯度很高的双酚芴产品。

# 第三章 双酚芴苯胺型苯并噁嗪树脂的合成与表征

3.1 引言

苯并噁嗪是在酚醛树脂的基础上发展而来,是一类新型的酚醛树脂,具有 尺寸稳定性好、低吸水性、耐高温、阻燃、良好的介电性能和力学性能等众多 的优点^[16-20], 日益受到人们的重视。本章以含有 Cardo 环结构的双酚芴作为酚 源,与苯胺、甲醛(多聚甲醛)通过三种不同的方法经 Mannich 缩合反应合成 了六元杂环化合物——双酚芴苯胺型苯并噁嗪单体,并对其结构、固化过程及热 分解等行为进行了表征。

### 3.2 实验部分

3.2.1 试剂与实验仪器

表 3.1 试剂

Table 5.1 Starting materials				
序号	试剂	等级	产地	
1			白制(见 2.2)	
2	苯胺	分析纯	上海试剂一厂综合经营公司	
3	无水乙醇	分析纯	上海中试化工总公司	
4	甲醛	分析纯, 37-40%	天津市风船化学试剂科技有限公司	
5	二氯甲烷	分析纯	上海中试化工总公司	
6	氢氧化钠	分析纯	上海中试化工总公司	

Table 3.1 Starting materials

表 3.2 实验仪器

Table 3.2 Equipment

序号	仪器	产地
<u></u>		江苏省金坛市金城国际实验仪器厂
2	GF-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱	上海迈捷实验设备有限公司
2	BF52CS-1 型旋转蒸发仪	上海亚荣生化仪器厂
1	NE52051 刑派 (	上海浦东物理光学仪器厂
4	CSL-1600X 刑百空管式烧结炉	合肥科晶材料技术有限公司
5		

3.2.2 合成工艺

3.2.2.1 溶剂法

在配有冷凝管、搅拌棒和恒压滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中,冰浴条件下 按摩尔配比先加入溶于无水乙醇的甲醛溶液,随后缓慢滴加溶于无水乙醇的苯 胶溶液,滴加完毕后再加入溶有双酚芴的无水乙醇溶液,升温至回流温度反应 6 h 后结束反应^[16]。将得到的溶液用旋转蒸发仪去除溶剂,得到金黄色粘稠液 体。反应式见图 3-1。



图 3-1 双酚芴苯胺型苯并噁嗪的合成 Fig. 3-1 Synthesis of bisphenol fluorene aniline based benzoxazine

3.2.2.2 无溶剂法[76]

在配有冷凝管、搅拌棒的 250 mL 三口烧瓶中,按一定摩尔比加入双酚芴、 苯胺和多聚甲醛强烈搅拌至均匀,升温至熔融温度,白色粉末逐渐转变为金黄 色粘稠液体,继续反应 20 min 后结束反应。反应式见上图 3-1。

3.2.2.3 三嗪法

(1) 三嗪中间体的合成^[77,78]

在配有搅拌棒和滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中,控制温度为 15 ℃,按摩 尔配比加入甲醛溶液和无水乙醇,配置成醛质量浓度为 24 %的混合液,在搅拌 下,缓慢滴加一定的苯胺,滴加完毕后,保持温度继续反应 2h,反应结束后, 将反应液倒入盛有蒸馏水的烧杯中,搅拌 0.5 h;经抽滤后得到白色固体粉末, 经真空干燥得产品 10 g,产率 95 %。反应式见图 3-2。



Fig. 3-2 Synthesis of triazine

(2) 三嗪法

磁力搅拌下,按双酚芴、三嗪中间体和多聚甲醛按摩尔配比称取双酚芴、 三嗪中间体和多聚甲醛于 250 mL 的三口烧瓶中,油浴条件下加热至 120 ℃后 继续反应 1 h,得到金黄色粘稠液体。反应式见图 3-3。



图 3-3 三嗪法合成双酚芴苯胺型苯并噁嗪

Fig. 3-3 Synthesis of bisphenol fluorene aniline based benzoxazine by triazine

3.2.3 产品后处理

将上述所得到的金黄色粘稠液体溶于一定量的二氯甲烷中,用 1 mol/L 的 NaOH 溶液和去离子水各洗涤三次以除去杂质和未反应的双酚芴和甲醛等物 质,干燥得到黄色苯并噁嗪。溶剂法得产品 4.74 g,产率 81 %;无溶剂法得产 品 3.93 g,产率 67 %;三嗪法得产品 7.8 g,产率 44 %。为获得完全闭环的单 一苯并噁嗪单体,将上述所得到的苯并噁嗪经乙醚重结晶并干燥,得到淡黄色 粉末。

3.2.4 样品测试

(1) 红外光谱(FT-IR)

Nicolet 6700 傅里叶红外光谱分析仪, KBr 压片, 4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹。

(2) 核磁共振氢谱(¹H-NMR)、核磁共振碳谱(¹³C-NMR)

瑞士 Bruker AVANCE AV 400 型核磁共振仪, CDCl3 为溶剂, TMS 为内标。

(3) 差示扫描量热 (DSC)

瑞士 METTLER 821e/400 差示扫描量热仪,氮气氛围,流速 80 mL/min, 升温速率 10 ℃/min,扫描范围 25~280 ℃。

(4) 热失重(TG)

日本岛津 Shimadzu DTG-60H 热失重仪,氦气氛围,升温速率 10 ℃/min, 扫描范围 25~800 ℃。

3.3 结果与讨论

3.3.1 FT-IR 分析

图 3-4 为双酚芴苯胺型苯并噁嗪经乙醚重结晶前后的 FT-IR 谱图。



图 3-4 双酚芴苯胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图 Fig. 3-4 FT-IR spectrum of bisphenol fluorene aniline based benzoxazine

图中 3035 cm⁻¹ 处是双酚芴苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1600 cm⁻¹ 处是苯环的骨架振动吸收峰, 1496 cm⁻¹ 处是苯环上 1, 2, 4-三取代的特征吸收峰, 1234 cm⁻¹ 处是 C—O—C 不对称伸缩振动特征峰, 1120 cm⁻¹ 处是 C—N—C 不对称伸缩振动特征峰, 943 cm⁻¹ 处是噁嗪环的特征吸收峰, 821,747 和 694 cm⁻¹ 为苯环上=C-H 的弯曲振动的特征峰^[16,74]。从图中还可以看出由乙醚精制后位于 3425 cm⁻¹ 处的酚羟基吸收峰基本消失,说明 3425 cm⁻¹ 处为双酚芴上未反应 羟基或二聚体和三聚体等副产物中羟基的吸收峰, 经提纯得以去除。上述结果显示合成产物为目标产物。

图3-5 为三嗪中间体的FT-IR谱图。图中位于3200-3250 cm⁻¹处完全没有吸收峰的存在,而此处为N—H伸缩振动吸收峰存在的区域,说明苯胺中的氨基已完全参与反应。1599,1499,752 和 690 cm⁻¹单取代苯环的骨架振动吸收峰, 1334,1203和1163 cm⁻¹为C—N—C的吸收峰,3037 cm⁻¹为苯环上C—H伸缩振动特征吸收峰,2847 cm⁻¹为亚甲基对称伸缩振动特征吸收峰^[77,78]。



图 3-5 三嗪中间体的 FT-IR 表征 Fig. 3-5 FT-IR spectrum of triazine

3.3.2 ¹H-NMR 分析

图 3-6 为双酚芴苯胺型苯并噁嗪的核磁共振氢谱谱图。图中出现了噁嗪环 上两种亚甲基仲碳上氢的特征峰,其中 O—CH₂—N 上氢 a 的化学位移为 δ=5.14 (4H), Ar—CH₂—N 上氢 c 的化学位移为 δ=4.29 (4H),这两个峰证实了噁嗪环 的存在,两者积分面积比 a: b 为 100 %,说明经提纯后已获得双酚芴上酚羟基 完全闭环的苯并噁嗪树脂,δ=6.50—7.70 (24H) 为苯环上氢 d 的化学位移^[79]; 而溶剂 CDCl₃ 中氘的化学位移为 δ=7.25,恰巧出现在苯环上氢的化学位移区域 内。



图 3-6 双酚芴苯胺型苯并噁嗪的 ¹H-NMR 谱图 Fig. 3-6 ¹H-NMR spectrum of bisphenol fluorene aniline based benzoxazine

## 3.3.3 ¹³C-NMR 分析

图 3-7 为双酚芴苯胺型苯并噁嗪的核磁共振碳谱谱图。



图 3-7 双酚芴苯胺型苯并噁嗪的 ¹³C-NMR 谱图 Fig. 3-7 ¹³C-NMR spectrum of bisphenol fluorene aniline based benzoxazine

图 3-7 中  $\delta$ =153.32 为 f 的化学位移;  $\delta$ =151.70 为 n 的化学位移;  $\delta$ =148.47 为 d 的化学位移;  $\delta$ =140.09 为 i 的化学位移;  $\delta$ =138.52 为 s 的化学位移;  $\delta$ =129.39 为 b 的化学位移;  $\delta$ =128.20 为 k 的化学位移;  $\delta$ =127.96 为 o 的化 学位移;  $\delta$ =127.64 为 r 的化学位移;  $\delta$ =126.27 为 h 的化学位移;  $\delta$ =126.03 为 p 的化学位移;  $\delta$ =121.30 为 q 的化学位移;  $\delta$ =120.60 为 j 的化学位移;  $\delta$ =120.35 为 g 的化学位移;  $\delta$ =117.99 为 a 的化学位移;  $\delta$ =117 为 c 的化学位移;  $\delta$ =79.11 为噁嗪环中 N—CH₂—O 中碳 e 的化学位移;  $\delta$ =64.51 为为芴环中季碳原子 m 的化学位移;  $\delta$ =50.60 为噁嗪环中 N—CH₂—Ar 中碳 l 的化学位移, 经开环后 l 的化学位移应在  $\delta$ =68 处左右, 然而此处没有峰出现, 说明所合成的双酚芴 苯胺型苯并噁嗪没有进行开环聚合,  $\delta$ =77 处为氘代试剂 CDCl₃ 中碳的化学位 移^[43,74,80]。

3.3.4 DSC 分析

图 3-8 为双酚芴苯胺型苯并噁嗪单体的 DSC 曲线。从图 3-8 可以看出, 双酚芴苯胺型苯并噁嗪随着温度的升高,树脂没有明显的熔融峰,在位于 250~ 274 ℃区域有一明显的放热峰,是由双酚芴苯胺型苯并噁嗪中的噁嗪环开环聚 合固化所引起的,见图 3-9。固化起始温度为 250 ℃,峰值温度在 260 ℃,固 化终止温度为 274 ℃,放热量为 195.20 J/g。相比双酚 A 苯胺型苯并噁嗪,其 固化起始温度提高了 27 ℃,峰值温度提高了 11 ℃^[27]。



图 3-8 双酚芴苯胺型苯并噻嗪的 DSC 谱图 Fig. 3-8 DSC curve of BHPF bisphenol fluorene aniline based benzoxazine



图 3-9 双酚芴苯胺型苯并噻嗪的开环聚合 Fig. 3-9 Ring opening of bisphenol fluorene aniline based benzoxazine

### 3.3.5 TG 分析

图 3-10 为双酚芴双胺型苯并噁嗪经阶段升温固化后所得聚苯并噁嗪树脂

的 TG 谱图。阶段升温在真空管式烧结炉中进行,氦气气氛下升温程序为 100 ℃(1 h)→150 ℃(2 h)→180 ℃(2 h)→220 ℃(2 h)→250 ℃(4 h)。从图 3-10 中 可以看出,聚苯并噁嗪树脂的分解起始温度为 354 ℃,5%失重温度为 362 ℃, 最大分解温度为 403 ℃,800 ℃时的残炭率为 51%,相比双酚 A 苯胺型聚苯并 噁嗪树脂,其5%热失重温度提高了 51 ℃,800 ℃时的质量残留率提高了近 20%^[27]。因此可以看出,双酚芴的引入,使得同类苯并噁嗪树脂的热性能得到 大大提高。



图 3-10 双酚芴苯胺型聚苯并噁嗪树脂的热失重曲线 Fig. 3-10 TGA curve of bisphenol fluorene aniline based polybenzoxazine

#### 3.4 本章小结

(1)合成的苯并噁嗪经乙醚提纯后,可以获得完全闭环的单一苯并噁嗪单体。

(2)所获得的双酚芴苯胺型苯并噁嗪单体固化起始温度为 250 ℃,峰值 温度在 260 ℃,固化终止温度为 274 ℃,放热量为 195.20 J/g,相比同类双酚 A 类苯胺型苯并噁嗪,双酚芴苯胺型苯并噁嗪具有较高的热固化温度。

(3)经固化后所得聚苯并噁嗪树脂的起始分解温度为 354 ℃,5%失重温度为 362 ℃,最大分解温度为 403 ℃,800 ℃时的残炭率为 51%,相比双酚 A 苯胺型聚苯并噁嗪树脂,耐热性能得到很大提高。

(4) 双酚芴的 cardo 环结构和较多苯环的引入能有效提高苯并噁嗪树脂的 热性能。

## 第四章 线形双酚芴双胺型苯并噁嗪的合成与表征

4.1 引言

近年来,苯并噁嗪因其独特的优点越来越受到人们的重视。但是,人们所研究的大多是低分子量的苯并噁嗪,其具有交联密度低脆性大等缺点,限制了 其发展应用。Takeichi T 等^[81]和 Chernykh 等^[82]以双酚 A 为酚源,亚甲基双苯 胺、乙二胺和己二胺等双胺为胺源合成了含有重复噁嗪环、具有线形结构的苯 并噁嗪,并对其结构及热性能进行了表征分析。

本章以双酚芴替代双酚 A 作为酚源,与乙二胺和己二胺这两个脂肪族双胺 合成了含有重复噁嗪环、具有线形结构的苯并噁嗪单体,同时对它们的结构和 热性能等进行了分析和表征。

#### 4.2 实验部分

4.2.1 试剂与实验仪器

表 4.1 试剂

Table	4.1	Starting	materials
-------	-----	----------	-----------

序号	试剂	等级	产地
1	双酚芴		自制(见 2.2)
2	乙二胺	分析纯	无锡市展望化工试剂有限公司
3	己二胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
4	多聚甲醛	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
5	三氯甲烷	分析纯	上海中试化工总公司
6	无水甲醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表 4.2 实验仪器

Table	4.2	Equipment
-------	-----	-----------

序号	仪器	产地		
1	JB50-D 型增力电动搅拌机	江苏省金坛市金城国际实验仪器厂		
2	GF-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱	上海迈捷实验设备有限公司		
5	GSL-1600X 型真空管式烧结炉	合肥科晶材料技术有限公司		

4.2.2 合成工艺

在配有冷凝管、搅拌棒的 250 mL 三口烧瓶中,加入一定量的三氯甲烷作 溶剂,室温下按摩尔比加入多聚甲醛和乙二胺(己二胺),搅拌后,加入一定量 的双酚芴,升温至回流温度反应 5 h 后结束反应,将反应后的混合液倒入过量 的冷甲醇中,抽滤得到白色粉末产品,经真空干燥 24 h,得产品,产率 87 %(己

二胺:得产品,产率 83%)。反应式见图 4-1。



图 4-1 双酚芴双胺型苯并噁嗪的合成 Fig. 4-1 Synthesis of bisphenol fluorene diamine based benzoxazines

4.2.3 样品测试

(1) 红外光谱(FT-IR)

Nicolet 6700 傅里叶红外光谱分析仪, KBr 压片, 4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹。

(2) 核磁共振氢谱(¹H-NMR)、核磁共振碳谱(¹³C-NMR)

瑞士 Bruker AVANCE AV 400 型核磁共振仪, CDCl₃为溶剂, TMS 为内标。 (3) 差示扫描量热(DSC)

瑞士 METTLER 821e/400 差示扫描量热仪,氮气氛围,流速 80 mL/min, 升温速率 10 ℃/min,扫描范围 25~280 ℃。

(4) 凝胶渗透色谱(GPC)

美国 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪, Styragel HR column, Wyatt optilab rex 示差检测器, 注箱温度 35 ℃, 流动相 THF, 流速 1 mL/min, 窄分布 PS 为标样。

(5) 热失重(TG)

日本岛津 Shimadzu DTG-60H 热失重仪,氮气氛围,升温速率 10 ℃/min, 扫描范围 25~800 ℃。

4.3 结果与讨论

4.3.1 FT-IR 分析

图 4-2 为反应生成的双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图。图中 928 cm⁻¹ 处是苯并噁嗪中噁嗪环的特征吸收峰。位于 3430 cm⁻¹ 处的羟基吸收峰为双酚芴 中未参与反应的羟基吸收峰, 3013 cm⁻¹ 是苯环上碳氢伸缩振动吸收峰, 2939 和 2851 cm⁻¹—CH₂—伸缩振动吸收峰, 1612 cm⁻¹ 处是苯环的骨架振动吸收峰, 1495 cm⁻¹ 处是苯环上 1, 2, 4-三取代的吸收峰, 1320 cm⁻¹ 处是噁嗪环上 CH₂ 的摇摆振动吸收峰, 1231 cm⁻¹ 处是 C—O—C 不对称伸缩振动特征峰, 1118 cm⁻¹ 处是 C—N—C 不对称伸缩振动特征峰, 818 cm⁻¹ 为 BHPF 中连有酚羟基的苯环经反 应后生成 1, 2, 4 三取代苯环上的 C—H 面外弯曲振动吸收峰, 737 cm⁻¹ 为芴

苯环邻位取代吸收峰^[80,81]。说明所得产物为目标化合物。



图 4-2 双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图 Fig. 4-2 FT-IR spectrum of ethylenediamine based benzoxazine

图 4-3 为双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图。与图 4-2 相比较可以看出两者只在 3000 cm⁻¹ 处的亚甲基吸收峰区域。与双酚芴乙二胺型苯并噁嗪相比,由于亚甲基的增多,2933,2856 cm⁻¹ 处的—CH₂—伸缩振动吸收峰强度明显增强。



图 4-3 双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 FT-IR 谱图 Fig. 4-3 FT-IR spectrum of hexamethylenediamine based benzoxazine

### 4.3.2 ¹H-NMR 分析

图 4-4 为双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的核磁共振氢谱谱图。图中位于 δ=2.82 (4H)为 N—CH₂—CH₂—N 上氢 a 的化学位移^[80];图中出现了噁嗪环上两种亚甲 基仲碳上氢的特征峰,其中 O—CH₂—N 上氢 b 的化学位移为 δ=4.75 (4H), Ar—CH₂—N 上氢 c 的化学位移为 δ=3.79 (4H),这两个峰的存在说明了噁嗪环的存在,两者积分面积比 b:c 为 84 %; δ=3.48 处有一个亚甲基的微弱共振峰,为反应过程中没有闭环的中间产物造成,δ=6.02—7.70 (14H)为苯环上氢 d 的化学位移^[79];δ=7.25 为溶剂 CDCl₃ 中氘的化学位移。



图 4-4 双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 ¹H-NMR 谱图 Fig. 4-4 ¹H-NMR spectrum of ethylenediamine based benzoxazine

图 4-5 为双酚芴己二胺型苯并噁嗪的核磁共振氢谱谱图。 $\delta$ =1.31, 1.51 (8H) 为 CH₂—CH₂—CH₂上氢 a 的化学位移;  $\delta$ =2.68 (4H)为 N—CH₂—CH₂上氢 b 的 化学位移,  $\delta$ =4.80 (4H)为 O—CH₂—N 上氢 c 的化学位移,  $\delta$ =3.82 (4H)为 Ar—CH₂—N 上氢 d 的化学位移,这两个峰的存在说明了噁嗪环的存在,两者 积分面积比 c:d 为 87 %;  $\delta$ =3.3—3.5 之间有一较宽的亚甲基的微弱共振峰,为 反应过程中没有闭环的中间产物造成, $\delta$ =6.65—7.76 (14H)为双酚芴苯环上氢 e 的化学位移^[79]。



图 4-5 双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 ¹H-NMR 谱图 Fig. 4-5 ¹H-NMR spectrum of hexamethylenediamine based benzoxazine

### 4.3.3 ¹³C-NMR 分析

图 4-6 为双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的核磁共振碳谱谱图。图中  $\delta$ =152.82 为 c 的化学位移;  $\delta$ =151.62 为 k 的化学位移;  $\delta$ =139.90 为 f 的化学位移;  $\delta$ =138.04 为 q 的化学位移;  $\delta$ =127.91 为 h 的化学位移,  $\delta$ =127.69 为 l 的化学位移;  $\delta$ =127.35 为 p 的化学位移;  $\delta$ =126.56 为 e 的化学位移;  $\delta$ =126.07 为 m 的化学 位移;  $\delta$ =120.11 为 o 的化学位移;  $\delta$ =119.40 为 g 的化学位移;  $\delta$ =116.20 为 d 的化学位移;  $\delta$ =82.54 为 b 的化学位移;  $\delta$ =64.29 为芴环中季碳原子 j 的化学位移;  $\delta$ =50.53 为 a 的化学位移;  $\delta$ =49.57 为 i 的化学位移, 经开环后 i 的化学位移 移应在  $\delta$ =68 处左右, 然而此处没有峰出现,说明所合成的双酚芴乙二胺型苯并噁嗪没有进行开环聚合,  $\delta$ =77 为氘代试剂 CDCl₃中碳的化学位移^[43,75-80]。



图 4-6 双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 ¹³C-NMR 谱图 Fig. 4-6 ¹³C-NMR spectrum of ethylenediamine based benzoxazine

图 4-7 为双酚芴己二胺型苯并噁嗪的核磁共振碳谱谱图。



图 4-7 双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 ¹³C-NMR 谱图 Fig. 4-7 ¹³C-NMR spectrum of hexamethylenediamine based benzoxazine

图中  $\delta$ =115.18—129.36 为双酚芴苯环上碳的化学位移;  $\delta$ =82.20 为 N—C—O中C的化学位移;  $\delta$ =64.37 为双酚芴芴环中季碳原子f的化学位移;  $\delta$ =51.37 为C—C—N中碳的化学位移;  $\delta$ =50.51 为N—C—Ar中碳的化学位移;  $\delta$ =27.94 为a上碳原子的化学位移;  $\delta$ =27.06 为b上碳原子的化学位移。

4.3.4 分子量表征

— 双酚双胺型苯并噁嗪具有线形结构,其分子量较大,在此对双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的分子量进行了表征,其凝胶渗透色谱(GPC) 谱图如图 4-8 所示。测得其数均分子量为 4690, PDI 为 2.93,分布较宽。非双酚双胺体系的单体分子量一般小于 1000,相比之下,双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的分子量有了较大提高。随着反应时间的继续增加,会出现凝胶,说明增加反应时间使得分子量提高。为了避免凝胶的生成,因此控制反应时间为 5 h。



图 4-8 双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的 GPC 谱图 Fig. 4-8 GPC trace of hexamethylenediamine based benzoxazine

4.3.5 DSC 分析

图 4-9 表示的是双酚芴乙二胺型和双酚芴己二胺型苯并噁嗪的 DSC 曲线。 由图可以看出,在 231~272 ℃有一明显的放热固化峰,由双酚芴乙二胺型苯 并噁嗪中的噁嗪环开环聚合形成的,起始点温度在 231 ℃,峰值温度在 253 ℃, 结束点的温度为 272 ℃,放热量为 146.80 J/g。双酚芴己二胺型苯并噁嗪的放热 固化峰在 200~300 ℃这一较宽的区域内,其固化起始温度为 203 ℃,峰值温 度则略低于双酚芴乙二胺型苯并噁嗪,为 248 ℃,固化结束温度为 300 ℃,放 热量为 126.58 J/g,相比双酚 A 乙二胺型苯并噁嗪和双酚 A 己二胺型苯并噁嗪 固化起始温度分别提高了 50 ℃和 20 ℃,峰值温度分别提高了 36 ℃和 4 ℃^[81], 说明其热聚合温度较同类树脂有较大提高。



图 4-9 双酚芴双胺型苯并噁嗪的 DSC 谱图 (a:乙二胺,b:己二胺)

Fig. 4-9 DSC curves of bisphenol fluorene diamine based benzoxazine

4.3.6 固化产物的 FT-IR 分析

将双酚芴乙二胺型苯并噁嗪进行加热开环聚合 (反应式见图 4-10),得到 聚苯并噁嗪树脂,加热程序为 150 ℃(1 h)—230 ℃(2 h)—250 ℃(2 h)— 280 ℃(1 h)。



图 4-10 双酚芴双胺型苯并噁嗪的热开环聚合 Fig. 4-10 Ring-opening polymerization of diamine based benzoxazine

最终聚合产物的 FT-IR 谱图如图 4-11 所示。其中 1225 cm⁻¹为 C—N 键的 伸缩振动吸收峰; 928 cm⁻¹ 处的噁嗪环特征吸收峰和 1495 cm⁻¹ 处苯环的 1, 2, 4-三取代吸收峰已经完全消失,位于 3425 cm⁻¹ 的羟基峰很强;在 1479 cm⁻¹ 处 出现了一个新的吸收峰,是苯并噁嗪开环聚合后所形成的聚苯并噁嗪中四取代 苯的特征吸收峰^[83]。以上所述可以说明噁嗪环已经完全进行了开环聚合反应。



图 4-11 聚苯并噁嗪树脂的 FT-IR 谱图 Fig. 4-11 FT-IR spectrum of polybenzoxazine

4.3.7 TG 分析

图 4-12 表示的是双酚芴乙二胺型苯并噁嗪开环聚合后形成的聚苯并噁嗪 树脂在氦气保护下的热失重曲线。



图 4-12 双酚芴乙二胺型聚苯并噁嗪树脂的 TG 谱图 Fig. 4-12 TGA curve of ethylenediamine based benzoxazine

由图可以看出,双酚芴乙二胺型聚苯并噁嗪树脂从 344 ℃开始分解,失重 5%时的温度为 357 ℃,在 390 ℃分解速度达到最快,在 800 ℃时的残碳率为 51%,相比双酚 A 乙二胺型聚苯并噁嗪树脂^[80],失重 5%时的温度提高了 75 ℃, 最终残碳率提高了 20%,说明双酚芴乙二胺型苯并噁嗪经固化后所得聚苯并噁 嗪树脂具有较好的热稳定性。 图 4-13 表示的是双酚芴己二胺型聚苯并噁嗪开环聚合后形成的聚苯并噁 嗪树脂在氮气保护下的热失重曲线。



图 4-13 双酚芴己二胺型聚苯并噁嗪树脂的 TG 谱图 Fig. 4-13 TGA curve of hexamethylenediamine based benzoxazine

由图可以看出,聚合物从 319 ℃开始分解,失重 5 %时的温度为 330 ℃, 在 347~420 ℃之间分解速度达到最快,在 800 ℃时的残碳率为 31 %,相比双 酚 A 己二胺型聚苯并噁嗪树脂^[80]失重 5 %时的温度提高了 29 ℃,最终残碳率 提高了 3 %,可以看出经固化后所获得得双酚芴己二胺型聚苯并噁嗪树脂同样 具有较好的热稳定性。但与双酚芴乙二胺型聚苯并噁嗪树脂相比,热性能有所 下降,这主要是因为亚甲基是较薄弱的环节,乙二胺中亚甲基较少,刚性大, 分解较困难,而己二胺中亚甲基增多,降低了其热性能。

4.4 本章小结

(1)成功制备了线形双酚芴双胺型苯并噁嗪,经¹H-NMR 和¹³C-NMR 测 试表明所得产品具有较高的纯度。

(2)GPC 测得双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的数均分子量为 4690, PDI 为 2.93, 分布较宽。与非双酚双胺体系相比,分子量有了较大提高。反应时间的增加, 会使分子量提高,并出现凝胶现象。

(3)双酚芴双胺型苯并噁嗪的热固化起始温度和峰值温度分别为:231℃,
253℃(乙二胺为胺源)和203℃,248℃(己二胺为胺源)。相比同类的双酚
A双胺型苯并噁嗪具有较高的固化温度。

(4) TG 测得双酚芴双胺型聚苯并噁嗪树脂的热分解温度及 800 ℃时的最 终残炭率分别为 344 ℃, 51 % (乙二胺为胺源)和 319 ℃, 31 % (己二胺为胺 源)。相比同类双酚 A 双胺型聚苯并噁嗪树脂均有较大提高,说明双酚芴的 cardo

环结构和较多的苯环能有效提高树脂的热性能。

.

•

(5) 亚甲基的含量影响树脂的热性能。双酚芴乙二胺型苯并噁嗪中的亚甲 基多于双酚芴己二胺型苯并噁嗪中的亚甲基,因较短的亚甲基刚性大,分解困 难,因此双酚芴乙二胺型聚苯并噁嗪树脂表现出更好的热性能。 第五章 双酚芴苯胺型苯并噁嗪树脂基复合材料的制备及其表征

5.1 引言

木材具有良好的机械性能和特有的多层次孔结构,与高分子材料、无机材 料和金属材料等复合是实现木材高性能化和功能化、开发新材料重要方法,且 其组成的复合材料是一种绿色环保材料,具有广阔的市场前景和良好的经济效 益和社会效益。本文以双酚芴苯胺型苯并噁嗪为原料,经溶胶—凝胶(sol-gel) 法制备了苯并噁嗪/SiO2复合材料;以双酚芴苯胺型苯并噁嗪和杉木粉为原料, 制备了木陶瓷、树脂/木粉/SiO2硅陶瓷。

#### 5.2 实验部分

5.2.1 试剂与实验仪器

表 5.1 试剂

Table	5.1	Starting	materials
-------	-----	----------	-----------

序号	试剂	等级	<i>i</i> ^步 地
1	苯胺型苯并噁嗪		自制(见 3.2)
2	杉木粉	60-100 目	黄山木材加工厂
3	正硅酸乙酯	分析纯	无锡市展望化工试剂有限公司
4	四氢呋喃	分析纯	上海中试化工总公司
5	二氧化硅粉末	200 日	白制

表 5.2 实验仪器

序号	仪器	产地
1	高压处理罐(内含 60 mL 的聚四氟乙烯的衬胆)	白制
2	GF-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱	上海迈捷实验设备有限公司
3	SHZ-D(III) 型循环水式真空泵	巩义市英峪予华仪器厂

5.2.2 材料的制备

5.2.2.1 苯并噁嗪/SiO2复合材料的制备

将双酚芴苯胺型苯并噁嗪溶于无水乙醇溶剂中,配制成质量分数 20%的溶液 a;将正硅酸乙酯、无水乙醇和水按摩尔比 1:4:6 混合并滴加 1 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 值至 4,升温至 70℃搅拌 3h 得溶液 b;取适量溶液 a 和溶液 b 混合并搅拌均匀,薄膜封口后室温下静置 2d 后经 80℃干燥得预聚体。

将所述预聚体经阶段升温固化得聚苯并噁嗪/SiO₂复合材料。阶段升温程序 为 100 ℃(2 h)—140 ℃(2 h)—180 ℃(2 h)—200 ℃(2 h)—240 ℃(2 h)。

5.2.2.2 木陶瓷及树脂/木粉/SiO2 硅陶瓷的制备

称取一定质量的苯胺型苯并噁嗪溶于四氢呋喃中,配制成质量分数为30%

的树脂溶液,并称取一定质量的 60-100 目木粉加入至上述溶液,常温浸渍 24 h 后,在常温下挥发溶剂干燥后得苯并噁嗪/木粉复合材料。

按 800 ℃时木粉和苯胺型聚苯并噁嗪树脂的残炭率之和与 SiO₂ 粉末中 Si 的摩尔比为 1:1 和 1:2 计算,将上述所获得的苯并噁嗪/木粉复合材料中加入一 定比例的 SiO₂ 粉末,经共混得含有 Si 的三元复合材料。

将所得苯并噁嗪/木粉复合材料和含有 Si 的三元复合材料加入至钢制模具 (500×100×80 mm)中,在烘箱中经 100 ℃干燥 2 h,然后进行阶段固化,固化 程序为 150 ℃(2 h)—180 ℃(2 h)—200 ℃(2 h)—230 ℃(2 h),制得聚苯并噁嗪树 脂/木粉及聚苯并噁嗪树脂/木粉/SiO2 复合材料样条。

将所获得的样条在 N₂ 保护下,以 10 ℃/min 升温至 1500 ℃并保温 2 h,然 后再以 10 ℃/min 速率降温至 300 ℃,随后随炉自然冷却至室温,得木陶瓷材 料及树脂/木粉/SiO₂ 硅陶瓷材料。

5.2.3 样品测试

(1) 红外光谱(FT-IR)

Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪, KBr 压片, 4000~400 cm⁻¹。

(2) X-射线衍射分析(XRD)

日本理学公司 D/max-rB12 型 X 射线衍射仪。Cu 靶,波长为 1.5406 Å, 管压 40 kV,管流 100 mA, 扫描范围 10~80°。

(3) 场发射扫描电镜分析(FESEM)

美国 SIRION 200 型场发射扫描电镜。电子加速电压为 5 kV,在 10 kV 加速电压下表面喷金处理 1 min。

(4) 热失重(TG)

日本岛津 Shimadzu DTG-60H 热失重仪,氦气氛围,升温速率 10 ℃/min, 扫描范围 25~800 ℃。

5.3 结果与讨论

5.3.1 FT-IR 分析

5.3.1.1 苯并噁嗪/SiO2复合材料的 FT-IR 分析

图 5-1 为双酚芴苯胺型苯并噁嗪及其 SiO₂复合材料在固化前后的 FT-IR 对 照谱图。其中 b 曲线为苯并噁嗪/SiO₂复合材料未经固化时的红外谱图,从图中 可以看出位于 1076 cm⁻¹ 处的吸收峰明显增强变宽,且在 460 cm⁻¹ 处出现了一个 新的吸收峰,这两处均为 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动特征峰,说明 TEOS 已经水解生成四官能团的硅链节,并成为体系一部分,成功制备了 SiO₂复合材 料。

c曲线为苯并噁嗪/SiO2复合材料经阶段升温固化后的红外谱图,阶段升温

程序为,100 ℃(1 h)—150 ℃(2 h)—180 ℃(2 h)—220 ℃(2 h)—250 ℃(4 h),可 以看出,图中位于 944 cm⁻¹处的噁嗪环特征吸收峰经固化后已经消失,说明复 合材料中树脂已经固化完全。



图 5-1 苯并噁嗪/SiO2 复合材料的 FT-IR 谱图 (a: 苯并噁嗪 b: 复合材料固化前 c: 复合材料固化后) Fig. 5-1 FT-IR spectrum of polybenzoxazine benzoxazine/SiO2 composite

5.3.1.2 杉木粉的 FT-IR 分析

为确定杉木粉的具体结构组成,对其进行了红外测试,如图 5-2 所示。



图 5-2 杉木粉的 FT-IR 谱图 Fig. 5-2 FT-IR spectrum of wood powder

图中位于 3360 cm⁻¹ 处强而宽的吸收峰为木粉氢键中—OH 键的伸缩振动吸 收峰,说明含有羟基化合物; 2904 cm⁻¹ 处为 C—H 键的伸缩振动吸收峰,同时 在 1427 和 1373 cm⁻¹ 处的吸收峰说明木粉中含有烷基化合物;在 1737 cm⁻¹ 处 的羰基吸收峰说明木粉中含有醛、酸或脂类化合物;1630 cm⁻¹ 处为 C=C 键的 振动吸收峰,说明木粉中存在稀类化合物;1108 cm⁻¹ 处的吸收峰说明酯、醚或 醇类化合物中 C—O 键的存在;896 cm⁻¹ 处是 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰。

5.3.1.3 树脂/木粉/SiO2 硅陶瓷的 FT-IR 分析

图 5-3 为树脂/木粉/SiO₂ 硅陶瓷材料的 FT-IR 谱图。从图中可以看出,双 酚芴苯胺型苯并噁嗪和木粉的有机基团的吸收峰基本消失,且在 1650 cm⁻¹处出 现了 C=C 键的吸收峰,说明木粉和树脂已经碳化完全。在 3420 cm⁻¹处较宽的 吸收峰为树脂、木粉和 SiO₂中残留缔合羟基的伸缩振动吸收峰。1090、790 和 460 cm⁻¹ 处为 SiO₂中 Si—O—Si 以及 Si—OH 键的伸缩振动吸收峰^[84];同时可 以观察到,在 820 cm⁻¹ 处有一 Si—C 键的吸收峰,且随着 SiO₂比例的增加,峰 的强度在增大,这是由于树脂和木粉中碳化后的 C 与 Si 进行碳热还原反应生成 SiC 所致,但是峰的强度较弱,说明生成的 SiC 较少^[85]。



图 5-3 木粉/SiO₂陶瓷的 FT-IR 谱图 Fig. 5-3 FT-IR spectrum of wood/SiO₂ ceramic

### 5.3.2 XRD 分析

5.3.2.1 木陶瓷的 XRD 分析

图 5-4 为树脂与木粉在不同质量比时木陶瓷的 XRD 谱图。从图中可以看出,苯并噁嗪树脂/木粉木材陶瓷出现了两个半结晶的石墨衍射峰,分别位于 20=24°和 44°附近,即为(002)峰和(100)峰,但其为弥散的宽峰,表明

生成的石墨稀片层排列混乱,石墨微晶不发达,呈乱层结构,为典型的无定形碳。木陶瓷前躯体经碳化后,木材转变为无定形的软碳,而树脂转变为玻璃态的硬碳,这是由发生应变的类石墨片层不规律堆积而成。同时,在图中并未观察到其它明显的石墨特征峰,说明陶瓷材料并不能完全石墨化^[86,87]。

从图 5-4 中还可以看出,随着苯并噁嗪树脂用量的增加,衍射峰的位置和 强度基本没有改变,说明苯并噁嗪树脂的用量对木材陶瓷的石墨化程度影响是 非常小的。



图 5-4 木陶瓷材料的 XRD 谱图 Fig. 5-4 XRD patterns of wood ceramics

5.3.2.2 树脂/木粉/SiO2 硅陶瓷的 XRD 分析 图 5-5 为树脂/木粉/SiO2 硅陶瓷材料的 XRD 谱图。



图 5-5 树脂/木粉/SiO₂陶瓷的 XRD 谱图 Fig. 5-5 XRD patterns of resin/wood/SiO₂ ceramic

从图中依然可以看到半结晶的碳衍射峰,位于 2θ=24°和 44°附近。同时, 在 2θ=20.67°有一尖锐的衍射峰,对应为 SiO₂的(110)晶面。在 2θ=35.65°、 41.40°、59.98°和 71.77°出现了新的衍射峰,为生成的β-SiC 的(111)、(200)、 (220)和(311)晶面^[88]。同时可以看出,C与 Si的比例不同对峰的强度有一定影响。C与 Si的摩尔比为 1:1 的陶瓷衍射峰强度明显大于C与 Si摩尔比为 2:1 时 的陶瓷衍射峰强度,但两者的衍射峰强度均相对较弱,说明生成的 SiC 较少, 与 FT-IR 分析结果一致。

### 5.3.3 FESEM 分析

为了观察陶瓷的内部结构和形貌,使用FESEM分别观察了木粉、木粉木陶 瓷和树脂/木粉/SiO2硅陶瓷的断面。

图5-6 为经80~120 目杉木粉的FESEM照片。从图中可以看出,经机械磨碎后的木粉是一种纤维状颗粒,结构疏松,具有拓扑均匀的微观结构。木粉的管胞沿树干的轴向平行排列,管壁上有着较多的纹孔,部分纹孔被一些附着物堵塞。



图 5-6 杉木粉的 FESEM 照片 Fig. 5-6 FESEM photographs of wood powder

图5-7 是苯并噁嗪树脂用量不同时其木陶瓷断面的FESEM照片。从图中可 以看出,木粉经碳化后形成无定形碳,形成管状孔洞结构,苯并噁嗪树脂经碳 化后形成致密的玻璃碳,在碳化木粉之间起到架桥作用,使材料成为一体。保 留了木材拓扑均匀的微观结构,同时木材细胞壁经苯并噁嗪的填充强化后,材 料结构更加致密。因此,制得的木陶瓷是无定形炭和玻璃碳的两相碳/碳网络形 态的复合材料^[89]。





图 5-7 木陶瓷的 FESEM 照片(质量比) Fig. 5-7 FESEM photographs of wood ceramics

同时由图可以看出,随着树脂用量的增加,玻璃碳明显增多,孔洞减少,

致密性进一步得到提高。木材陶瓷的孔来源于两个方面,一是木粉本身的管胞 结构,其结构均匀;另外是由于木粉和树脂在热解时体积收缩和热解产生的气 体在逃逸过程中所留,其形状和结构没管胞结构均匀。木质材料经碳化后,其 孔隙率一般会提高20~25 wt%^[90]。双酚芴苯胺型聚苯并噁嗪树脂较木粉具有较 高的得碳率,且其在固化过程中没有小分子释放,因此,随着树脂含量的增加, 木材陶瓷中的空隙也随之减少,制得的木陶瓷致密性高。

从图 5-7 中还可以观察到,在木粉含量为 40~70 wt%时,木粉的管胞中出 现了如同抽出的白色圆管,而在木粉含量为 30 wt%时,没有这种现象,木粉的 孔洞基本被树脂所覆盖。这可能是因为,在使用较低浓度的苯并噁嗪溶液浸渍 木粉时,树脂进入到木粉管胞结构中,经干燥后附着在管胞壁上,经高温烧结, 残留所致。而在木粉含量为 30 wt%时,由于溶液浓度大,黏度高,较难进入木 粉管胞内部,只能附着在其表面所致。



图 5-8 树脂/木粉/SiO2 硅陶瓷的 FESEM 照片 Fig. 5-8 FESEM photographs of resin/wood/SiO2 ceramic

图5-8 为树脂/木粉/SiO2硅陶瓷材料的电镜照片。从图中可以看出,木粉、树脂和SiO2均匀分布,树脂呈连续状的玻璃碳,陶瓷材料较好的保留了木粉的孔洞结构,致密性也得到一定的提升。同时可以看到,在玻璃态炭表面,有少量的SiC生成^[91],当C与Si摩尔比为1:1时,SiC明显增多,而且出现了SiC晶须。说明随着SiO2含量的增加,生成的SiC量也随之增加,这也与FT-IR和XRD中的分析结果一致。

5.3.4 TG分析

5.3.4.1 杉木粉的 TG 分析

图5-9 木粉的TG-DTG曲线。从图中可以观察到,在150 ℃之前,木粉有较小的热失重,这主要是木粉中自由水、结晶水和吸附水挥发引起的失重。在200~600 ℃是木粉主要的热失重阶段,最大热分解温度在364 ℃,这主要是木粉在加热过程中C—C键和C—O键断裂,热解形成小分子气体(CO、CO₂、H₂O)和大分子可挥发性物质造成^[70]。在600 ℃以上区域,失重趋于平缓,残留质量趋于稳定,800 ℃时的最终质量残留率为17%。



图 5-9 杉木粉的 TG-DTG 曲线 Fig. 5-9 TGA curve of wood powder

5.3.4.2 聚苯并噁嗪/SiO2复合材料的 TG 分析

图 5-10 和图 5-11 分别为双酚芴苯胺型聚苯并噁嗪/SiO2复合材料的 TG-DTG谱图。从图中可以看出,复合材料的主要分解区域在300~600 ℃,最 大分解速率在382 ℃,造成材料分解的主要原因是树脂中脂肪族链段以及含有 酚类化合物的的分解引起^[92];在200 ℃之前,复合材料有一定的失重,这主要 是材料暴露在空气中,含有一定的水分所致,失重在2~4%之间。随着SiO2含 量的增加,复合材料的最终质量残留率明显增加,当SiO2含量从4 wt%增加到30 wt%时,1000 ℃下的质量残留率从45%增加到60%以上。相应DTG曲线可以看 出,随着SiO2含量的增加,复合材料的主要热分解区域的分解速率明显下降, 600 ℃以后趋于稳定,在800 ℃后基本稳定,说明SiO2的加入能有效抑制材料的 分解。



图 5-10 聚苯并噁嗪/SiO₂复合材料的 TG 曲线 Fig. 5-10 TGA curve of polybenzoxazine benzoxazine/SiO₂ composite



图 5-11 聚苯并噁嗪/SiO₂ 复合材料的 DTG 曲线 Fig. 5-11 DTG curve of polybenzoxazine benzoxazine/SiO₂ composite

#### 5.4 本章小结

(1) SiO₂ 含量对聚苯并噁嗪/SiO₂ 复合材料的分解速率和质量残留率影响 较大。SiO₂ 含量从 4 wt%增大到 30 wt%时,材料的分解速率明显下降,质量残 留率从 45 %增加到 60 %。

(2)树脂的含量对木陶瓷的石墨化程度影响很小,木粉烧结后生成无定形 软碳,树脂生成玻璃态的硬碳,经架桥作用与碳化木粉连接在一起,材料结构 更加致密。 (3) 较稀浓度的苯并噁嗪/THF 溶液浸渍入木粉的管状孔洞结构中经烧结 后形成圆管,对材料起到一定的加强作用。

(4)树脂/木粉/SiO2 硅陶瓷中树脂和木粉碳化后的 C 与 SiO2 进行碳热还 原反应生成少量的 β-SiC,并随 SiO2 含量的增加而增多。

## 第六章 结论

本文首先合成了双酚芴,然后以其为原料合成了苯胺型苯并噁嗪和双酚芴 乙二胺型、双酚芴己二胺型两种线形苯并噁嗪,并利用苯胺型苯并噁嗪制备了 苯并噁嗪/SiO2复合材料、木陶瓷和树脂/木粉/SiO2硅陶瓷,并对它们进行了表 征。主要结论如下:

(1) 以苯酚和 9-芴酮为原料,浓硫酸和 β-巯基丙酸为催化剂成功合成了 双酚芴。

硫酸法合成双酚芴产率在 95 %以上,产品经热水洗涤和甲苯-异丙醇复合 溶剂重结晶的工艺可以提高产品的纯度。

(2) 以双酚芴、苯胺和甲醛溶液(多聚甲醛)通过 Mannich 反应合成了 双酚芴苯胺型苯并噁嗪。

双酚芴苯胺型苯并噁嗪经乙醚提纯后,得到的为完全闭环的单体。DSC测得其固化起始温度为 250 ℃,峰值温度在 260 ℃,TG测得经固化后的树脂起始分解温度为 354 ℃,5%失重温度为 362 ℃,最大分解温度为 403 ℃,800 ℃时的残炭率为 51 %,与同类双酚 A 苯胺型苯并噁嗪相比,具有较高的热固化温度,耐热性能得到很大提高。以上结果表明,双酚芴的引入能有效提高树脂的热性能,这主要是双酚芴结构中的 cardo 环和较多苯环的贡献。

(3) 以双酚芴、脂肪族乙二胺和己二胺通过 Mannich 反应制得了含有重 复噁嗪环、具有线形结构的双酚芴双胺型苯并噁嗪。

使用 GPC 测得双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的数均分子量为 4690,相比非双 酚双胺体系,分子量有了较大提高。随应时间的增加,会使得分子量得到提高, 出现凝胶现象。

DSC 和 TG 曲线测得双酚芴乙二胺型苯并噁嗪的固化温度为 253 ℃,热分 解温度为 344 ℃,最终残炭率为 51 %,双酚芴己二胺型苯并噁嗪的固化温度为 248 ℃,热分解温度为 319 ℃,最终残炭率为 31 %,与同类双酚 A 双胺型苯并 噁嗪树脂相比,具有较高的固化温度和耐热性能。同样说明,双酚芴的引入能 提高树脂的热性能。

因较短的亚甲基链刚性大,分解困难,双酚芴乙二胺型聚苯并噁嗪树脂表 现出更好的耐热能。

(4) 以苯并噁嗪树脂为基体,制备了苯并噁嗪/SiO₂ 复合材料、木陶瓷和树脂/木粉/SiO₂ 硅陶瓷。

TG分析表明苯并噁嗪/SiO2复合材料的分解速率和质量残留率受SiO2含量的影响。SiO2含量从4wt%增大到30wt%时,质量残留率从45%增加到60%,材料的分解速率明显下降。

XRD 和 FESEM 表明木陶瓷中树脂的含量对石墨化程度影响很小。烧结后,

苯并噁嗪树脂生成的玻璃态硬碳经架桥作用与碳化木粉连接在一起,材料结构 更加致密。

XRD 和 FESEM 表明树脂/木粉/SiO₂ 硅陶瓷具有较好的致密性。树脂和木粉碳化后的 C 在 1500 ℃下与 SiO₂ 进行碳热还原反应生成的 β-SiC 随 SiO₂ 含量的增加而增多。

- Morgan P W. Aromatic Polyesters with Large Cross-Planar Substituents[J]. Macromolecules, 1970, 3(5): 536~544
- [2] Riemann A, Ude W. Method for Making 9,9-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-Fluorene[P]. US: 4675458. 1987, 6, 23
- [3] Orth W, Pastorek E, Weiss W, Kleffner H W. Preparation of 9,9-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-Fluorene[P]. US: 5169990. 1992, 12, 8
- [4] Szaboles O. Condensation Process[P]. US: 4503266. 1985, 3, 5
- [5] Massirio S, Besio M, Gagliano M, Fornasari B, Vallarino A, Mito P D. Process for Preparing Bisphenol Fluorene Compounds[P]. US: 5248838.1993, 9, 28
- [6] 刘文彬, 邱琪浩, 王军, 嵇雷, 张密林. 固载杂多酸催化合成双酚芴[J]. 精 细化工, 2007, 24(12): 1153~1157
- [7] 高庆平. 双酚芴的合成工艺研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨工程大学, 2006
- [8] Knebel J, Kerscher V, Ude W. Method for Making Aromatic Bisphenols[P]. US: 4391594. 1990, 6, 5
- [9] 高庆平, 王军, 李占双, 刘文彬, 张密林, 吴永和. 双酚芴的合成及应用进 展研究[J]. 华工科技, 2005, 14(1): 58~61
- [10] 刘传玉,梁泰硕,苏东妹,闫虹,洪家琏. 芴酮在合成功能高分子方面的 应用[J]. 化学与粘合,2003,3:134~136
- [11] Schultz W J. Glycidylethers of Fluorene-Containing Bisphenols[P]. US: 470753 4. 1987, 11, 17
- [12] 潘祖仁. 高分子化学(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 196~197
- [13] Burgoyne W F. Poly(Arylene Ether) Polymer with Low Temperature Crosslinking Grafts and Adhesive Comprising the Same[P]. US: 6716955. 2004, 4, 6
- [14] Webb J L, Hall W L. Bisfluorenols[P]. US: 3821317. 1974, 6, 28
- [15] Holly F W, Cope A C. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine[J]. J Am Chem Soc, 1944, 66: 1875~1879
- [16] Ning X, Ishida H. Phenolic Materials via Ring-Opening Polymerization: Synthesis and Characterization of Bisphenol-A Based Benzoxazines and Their Polymers[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32: 1121~1129
- [17] Ishida H, Allen D J. Physical and Mechanical Characterization of Near-Zero Shrinkage Polybenzoxazines[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1996, 34: 1019~1030

- [18] Ghosh N N, Kiskan B, Ygci Y. Polybenzoxazines-New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32: 1344~1391
- [19] Herrera P V, Doyama K, Abe H, Ishida H. Sythesis and Characterization of Highly Fluorinated Polymer with the Benzoxazine Moiety in the Main Chain[J]. Macromalecules, 2008, 41: 9704~9714
- [20] Ishida H, Low H Y. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin[J]. Macromalecules, 1997, 30: 1099~ 1106
- [21] Allen D J, Ishida H. Effect of phenol substitution on the network structure and properties of liner aliphatic diamine-based benzoxazines[J]. Polymer, 2009, 50: 613~626
- [22] Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Molecular Characterization of the Polymerization of Acetylene-Functional Benzoxazine Resins [J]. Polymer, 1999, 40: 1815~1822
- [23] Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Synthesis and Thermal Characterization of Polybenzoxazines Based on Acetylene-Functional Monomers[J]. Polymer, 1999, 40: 6565~6573
- [24] Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Dynamic Mechanical Analysis on Highly Thermally Stable Polybenzoxazines with an Acetylene Functional Group[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 857~862
- [25] Agag T, Takeichi T. Novel Benzoxazaine Monomers Containingp-Phenyl Propargyl Ether: Polymerization of Monomers and Properties of Polybenzoxazines[J]. Macromolecules, 2001, 34: 7257~7263
- [26] Chernykh A, Agag T, Ishida H. Novel Benzoxazine Monomer Containing Diacetylene Linkage: An Approach to Benzoxazine Thermosets with Low Polymerization Temperature Without Added Initiators or Catalysts[J]. Polymer, 2009, 50: 3153~3157
- [27] Agag T, Takeichi T. Sythesis and Characterization of Novel Benzoxazine Monomers Containg Allyl Groups and Their High Performance Thermosets[J]. Macromolecules, 2003, 36: 6010~6017
- [28] 王旭, 徐日炜, 余鼎声, 江涛. 溶液法合成烯丙基苯并噁嗪中间体与其固 化性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(4): 33~36
- [29] 王旭, 徐日炜, 余鼎声, 江涛. 烯丙基苯并噁嗪的合成及其固化行为的研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(2): 1~4
- [30] Qi H, Ren H, Pan G, Zhuang Y, Huang F, Du L. Synthesis and Characteristic of

Polybenzoxazine with Phenylnitrile Functional Group[J]. Polym Adv Technol, 2009, 20: 268~272

- [31] Brunovska Z, Lyon R, Ishida H. Thermal Properties of Phthalonitrile Functional Polybenzoxazines[J]. Thermochim Acta, 2000, 357~358: 195~ 203
- [32] Brunovska Z, Ishida H. Thrmal Study on the Copolymers of Phthalonitrile and Phenylnitrile-Functional Benzoxazines[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 2937~ 2949
- [33] 白会超, 王继辉, 冀运东. 耐高温苯并噁嗪的合成与表征[J]. 宇航材料工 艺, 2008, 3: 45~48
- [34] Ran Q, Tian Q, Li C, Gu Y. Investigation of Processing, Thermal, and Mechanical Properties of a New Composite Matrix-Benzoxazine Containing Alehyde Group[J]. Polym Adv Technol, 2009, 21: 170~176
- [35] Ishida H, Ohba S. Synthesis and Characterization of Maleimide and Norbornene Functionalized Benzoxazines[J]. Polymer, 2005, 46: 5588~5595
- [36] Su Y C, Chen W C, Chang F C. Investigation of the Thermal Properties of Novel Adamantane-Modified Polybenzoxazine[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 94: 932~940
- [37] Su Y C, Chen W C, Chang F C. Proparation and Characterization of Poly Pseudorotaxanes Based on Adamantane modified Polybenzoxazines and β-Cyclodextrin[J]. Polymer, 2005, 46: 1617~1623
- [38] Choi S W, Ohna S, Brunovska Z, Hemvichian K, Ishida H. Sythesis, Characterization and Thermal Degradation of Functional Benzoxazine Monomers and Polymers Containing Phenylphosphine Oxide[J]. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 1166~1178
- [39] Kiskan B, Yagci Y. Thermally Curable Benzoxazine Monomer with a Photodimerizable Coumarin Group[J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 2007, 45: 1670~1676
- [40] Andreu R, Espinosa M A, Galia M, Cadiz V, Ronda J C, Reina J A. Synthesis of Novel Benzoxazines Containing Glycidyl Groups: a Study of the Crosslinking Bhehavior[J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 2006, 44: 1529~ 1540
- [41] Ishida H, Allen D J. Mechanical Characterization of Copolymers Based on Benzoxazine and Epoxy[J]. Polymer, 1996, 37: 4487~4495
- [42] Agag T, Takeichi T. Sythesis, Characterization and Clayreinforcement of Epoxy Cured with Benzoxazine[J]. High Perform Polym, 2002, 14: 115~132

- [43] Kimura H, Matsumoto A, Hasegawa K, Ohtsuka K, Fukuda A. Epoxy Resin Cured by Bisphenol A Based Benzoxazine[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1903~191
- [44] Kuo S W, Liu W C. Synthesis and Characterization of a Cured Epoxy Resin with a Benzoxazine Monomer Containing Allyl Groups[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 117, 3121~3127
- [45] Pearson R A, Yee A F. Toughening Mechanisms in Elastomer-Modified Epoxies. Part 2. Microscopy Studies[J]. J Mater Sci, 1986, 21: 2475~2488
- [46] Kang B U, Jho J Y, Kim J, Lee S S, Park M, Rim S, Choe C R. Effect of the Phase Separation on Fracture Behavior of Rubber-Modified Epoxy Adhesives[J]. J Mater Sci Lett, 2001, 20: 375~379
- [47] Bussi P, Ishida H. Composition of the Continuous-Phase in Partially Miscible Blends of Epoxy-Resin and Epoxidized Rubber by Dynamic-Mechanical Analysis[J]. Polymer, 1994, 35: 956~966
- [48] Jang J, Seo D. Performance Improvement of Rubber-Modified Polybenzoxazine[J]. J Appl Polym Sci, 1988, 67: 1~10
- [49] Ishida H, Lee Y H. Infrared and Thermal Analyses of Polybenzoxazine and Polycarbonate Blends[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1021~1034
- [50] Ishida H, Lee Y H. Study of Exchange Reaction in Polycarbonate-Modified Polybenzoxazine via Model Compound[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 1848~1855
- [51] Ishida H, Lee Y H. Study of Hydrogen Bonding and Thermal Properties of Polybenzoxazine and Poly-(ε-Caprolactone) Blends[J]. J Polym Sci B: Polym Phys, 2001, 39: 736~749
- [52] Ishida H, Lee Y H. Synergism Observed in Polybenzoxazine and Poly-(ε-Caprolactone) Blends by Dynamic Mechanical and Thermogravimetric Analysis[J]. Polymer, 2001, 42: 6971~6979
- [53] Chiang W Y, Chang D M. Preparation and Characterization of Polyurethanes/ Allyl Novolac Resin Simultaneous Interpenetrating Network[J]. Eur Polym J, 1995, 31: 709~714
- [54] Chiang W Y, Tsai C D. Synthesis and Properties of Maleimide-Terminated Polyurethane AB Crosslinked Polymers I. Polyurethane/Allyl Nonyl Novolac Resin ABCPs[J]. Eur Polym J, 1999, 35: 1139~1148
- [55] Takeichi T, Guo Y, Agag T. Synthesis and Characterization of Poly(urethane-benzoxazine) Films as Novel Type of Polyurethane/phenolic Resin Composites[J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 2000, 38: 4165~4176

- [56] Wu Y C, Kuo S W. Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS) With Multifunctional Benzoxazine Groups Though Click Chemistry[J]. Polymer, 2010, 51: 3948~3955
- [57] Zhang J, Xu R W, Yu D S. A Novel Poly-Benzoxazinyl Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsequioxane and Its Nanocomposite with Polybenzoxazine[J]. Eur Polym J, 2007, 43: 743~752
- [58] Takeichi T, Guo Y, Rimdusit S. Performance Improvement of Polybenzoxazine by Alloying with Polyimide: Effect of Preparation Method on the Prooerties[J]. Polymer, 2005, 46: 4909~4916
- [59] Takeichi T, Zeidam R, Agag T. Polybenzoxazine/Clay Hybrid Nanocomposites: Influence of Preparation Method on the Curing Behavior and Properties of Polybenzoxazines[J]. Polymer, 2002, 43: 45~53
- [60] 张楠. 蒙脱土的提纯改性及苯并噁嗪-蒙脱土复合材料固化行为的研究[D], 北京:北京化工大学,2002
- [61] 叶朝阳. 苯并噁嗪树脂/蛭石插层纳米复合材料的研究[D]. 四川: 四川大 学, 2002
- [62] Kimura H, Taguchi S, Matsumoto A. Studies on New Type of Phenolic Resin(IX) Curing Reaction of Bisphenol A-based Benzoxazine with Bisoxazoline and the Properties of the Cured Resin. II .Cure Reactivity of Benzoxazine[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 2331~2339
- [63] Shen S B, Ishida H. Development and Characterization of High-Performance Polybenzoxazine Composites[J]. Polym compos, 1996, 17(5): 710~719
- [64] Ishida H, Low H Y. Synthesis of Benzoxazine Functional Silane and Adhesion Properties of Glass-Fiber-Reinforced Polybenzoxazine Composites[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 2559~2567
- [65] Qian J, Jin Z, Wang J. Structure and Basic Properties of Woodceramics Made from Phenolic Resin-basswood Powder Composite[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 368: 71 ~79
- [66] 钱军民,金志浩,王继平. 酚醛树脂/木粉复合材料制备木材陶瓷结构变化 过程研究[J]. 复合材料学报,2004,21(4):18~23
- [67] 王于刚, 史铁钧, 李忠, 谭德新. 聚芳基乙炔/杉木粉木材陶瓷的制备与表征[J]. 应用化学, 2010, 27(4): 418~423
- [68] Li X, Fan T, Liu Z, Ding J, Guo Q, Zhang D. Synthesis and Hierarchical Pore Structure of Biomorphic Manganese Oxide Derived from Woods[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26: 3657~3664
- [69] Sieber H, Rambo C, Cao J, Voqli E, Greil P. Manufacture of Porous Oxides

Ceramics by Replication of Plant Morphologies[J]. Key Eng Mater, 2001, 206-213: 2009~2012

- [70] 李忠, 史铁钧, 郭立颖. 杉木粉/ZrO₂ 网络互穿复合材料的制备、形态、结构和性能[J]. 化工学报, 2008, 59: 2922~2928
- [71] Li Z, Shi T, Guo L. Preparation and Morphology of Porous SiO₂ Ceramics Derived from Fir Flour Templates[J]. J Serb Chem Soc, 2010, 75: 385~394
- [72] 钱军民, 金志浩. 木材陶瓷制备多孔 SiC 的研究[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(1): 93~96
- [73] Vogli E, Sieber H, Greil P. Biomorphic SiC-ceramic Prepared by Si-vapor Phaseinfiltration of Wood[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 2663~2668
- [74] Wang J, Wu M Q, Liu WB, Yang S W, Bai J W, Ding Q Q, Li Y. Sythesis, Curing Behavior and Thermal Properties of Fluorene Containg Benzoxazines[J]. Eur Polym J, 2010, 46: 1024~1031
- [75] Liu W, Wang J, Qiu Q H, Ji L, Wang C Y, Zhang M L. Synthesis and Characterisation of 9,9-Bis(4-Hydroxyphenyl)-Fluorene Catalysed by Cation Exchanger[J]. Pigm Resin Technol, 2008, 37(1): 9~15
- [76] Ishida H, Heights S, Ohio. Process for Preparation of Benzoxazine Compounds in Solventless Systems[P]. US: 5543516. 1996, 8, 6
- [77] Brunovska Z, Liu J P, Ishida H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-Triazine-Active Intermediate and Precursor in the Novel Synthesis of Benzoxazine Monomers and Oligomers[J]. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 1745~1752
- [78] Liu J P. Synthesis, Characterization, Reaction Mechanism and Kinetics of 3,4-dihydro-2H-1,3-Benzoxazine and its Polymer[D]. Case Western Reserve University, 1994
- [79] Ishida H, Rodriguez Y. Curing Kinetics of a new Benzoxazine-Based Phenolic Resin by Differential Scanning Calorimetry[J]. Polymer, 1995, 36: 3151~ 3158
- [80] Yang C P, Chiang H C. Organosoluble and Light-Colored Fluorinated Polyimides based on 9,9-Bis[4-(4-Amino-2-Trifluoromethylphenoxy)Phenyl]-Fluorene and Aromatic Dianhydrides[J]. Colloid Polym Sci, 2004, 282: 1347~1358
- [81] Takeichi T, Kano T, Agag T. Sythesis and Thermal Cure of High Molecular Weight Polybenzoxazine Precursors and the Properties of the Thermosets[J]. Polymer, 2005, 46: 12172~12180
- [82] Chernykh A, Liu J P, Ishida H. Synthesis and Properties of a new

Crosslinkable Polymer Containing Benzoxazine Moiety in the Main Chain[J]. Polymer, 2006, 47: 7664~7669

- [83] Garea S A, Iovu H, Nicolescu A, Deleanu C. Thermal Polymerization of benzoxazine Monomers Followed by GPC, FTIR, and DETA[J]. Polym Test, 2007, 26: 162~171
- [84] Qian J M, Wang J P, Qiao G J, Jin Z H. Preparation of Porous SiC Ceramic with a Woodlike Microstructure by Sol-Gel and Carbothermal Reduction Processing[J]. Eur Ceram Soc, 2004, 24: 3251~3259
- [85] Dhage S, Lee H C, Hassan M S, Akhtar S, Kim C Y, Sohn J M, Kim K J, Shin H S, Yang O B. Formation of SiC Nanowhiskers by Carbothermic Reduction of Silica With Activated Carbon[J]. Mater Lett, 2009, 63: 174~176
- [86] Wang X, Zhang G M, Zhang Y L, Li F Y, Yu R C, Jin C Q, Zou G T. Graphitization of Glassy Carbon Prepared Under High Temperatures and High Pressures[J]. Carbon, 2003, 41(1): 188~191
- [87] 王萍,程晓农,严学华,周峰.木粉/环氧树脂木材陶瓷的制备与研究[J]. 硅酸盐通报,2008,27(1):34~37
- [88] Shin D W, Park S S, Choa Y H, Niihara K. Silicon/Silicon Carbide Composites Fabricated by Infiltration of a Silicon Melt into Charcoal[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82: 3251~3253
- [89] 孙德林, 刘文金, 孙德彬. 杉木基木材陶瓷的结构及表征[J]. 林产工业, 2008, 35(4): 28~31
- [90] Greil P, Lifka T, Kaindl A. Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure[J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18: 1961~1973
- [91] 钱军民, 金志浩. 生物形态 SiC 陶瓷的研究[J]. 陶瓷科学与艺术, 2003, 6: 9~15
- [92] Allen D J, Ishida H. Physical and Mechanical Properties of Flexible Polybenzoxazine Resins: Effect of Aliphatic Diamine Chain Length[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 101: 2798~2809

## 攻读硕士学位期间发表的论文

1. **孙建新**, 史铁钧, 徐慧, 吴星林. 双酚芴双胺型苯并噁嗪树脂的合成、结构 及热性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(5): 1216~1220

2. 史铁钧, **孙建新**. 聚苯并噁嗪树脂/SiO₂ 复合材料及其制备方法. 专利申请 号: 201010562299.1

3. 徐慧,史铁钧, **孙建新**. 丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)/TiO₂ 复合 薄膜的制备表征与性能研究[J]. 合成橡胶工业,已录用

4. 吴星林, 史铁钧, 刘晖, 孙建新. 苯乙烯精馏阻聚剂的研究进展[J]. 石油化 工, 2010, 39(5): 575~580