

# 本体 Claisen 转位合成二烯丙基双酚 A

钱立军<sup>1</sup>, 叶龙健<sup>1</sup>, 孟 焯<sup>2</sup>, 佟芍朋<sup>3</sup>, 韩鑫磊<sup>1</sup>, 许国志<sup>1</sup>

(1. 北京工商大学材料科学与工程系, 北京 100037; 2. 山东海洋化工研究院, 山东 潍坊 262737;  
3. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 双酚 A 二烯丙醚通过本体 Claisen 转位反应合成具有四官能团的二烯丙基双酚 A, 确定了该本体 Claisen 转位反应为零级反应, 在 190℃ 和 200℃ 下反应速率常数分别为  $3.50 \times 10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $3.80 \times 10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 190℃ 和 200℃ 下理论反应时间分别为 156 min 和 144 min。反应活化能和反应频率因子分别是  $1.46 \times 10^4 \text{ J/mol}$  和  $7.82 \times 10^{-6}$ 。该反应为放热反应, 且转位反应过程热释放量大于 36 J/g, 最佳反应温度区间为 180~210℃。

**关键词:** 二烯丙基双酚 A; 本体 Claisen 转位; 合成

中图分类号: TQ241.2; O625.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0047-02

## Synthesis of diallyl bisphenol A by bulk Claisen rearrangement reaction

QIAN Li-jun<sup>1</sup>, YE Long-jian<sup>1</sup>, MENG Ye<sup>2</sup>, TONG Shao-peng<sup>3</sup>, HAN Xin-lei<sup>1</sup>, XU Guo-zhi

(1. Department of Material Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;  
2. Shandong Ocean Chemical and Industrial Institute, Weifang 262737, China;  
3. College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Diallyl bisphenol A with four functional groups is synthesized from bisphenol A diallylether by bulk Claisen rearrangement. It is confirmed that this reaction is zero grade from the line fitted and the reaction rate constant are  $3.50 \times 10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  at 190℃ and  $3.80 \times 10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  at 200℃ respectively. The activation energy is  $1.46 \times 10^4 \text{ J/mol}$  and frequency factor is  $7.82 \times 10^{-6}$ . The Claisen rearrangement is an exothermic reaction, its heat release value is above 36 J/g, and the optimum reacting temperature window is 180~210℃.

**Key words:** diallylbisphenol A; Claisen rearrangement; synthesis

二烯丙基双酚 A (DABPA) 作为一种反应型功能材料在环氧树脂、聚氨酯、双马来酰亚胺 (BMI) 树脂等不饱和树脂中的增韧改性方面应用广泛<sup>[1-3]</sup>, 也可作为制备高交联膜的反应单体来应用<sup>[4]</sup>。通过加入少量的二烯丙基双酚 A 可使树脂具有高玻璃化温度 ( $T_g$ )、优良的耐湿热性和机械强度、极佳的韧性, 这些高韧性耐热树脂可作为先进复合材料用于航空航天的主承力件和次承力件、耐高温胶粘剂、涂料和工程塑料等<sup>[5-9]</sup>。作为重要改性剂的二烯丙基双酚 A 目前在生产过程中存在反应难于控制、产物难以提纯等问题。为了稳定反应, 通过 Claisen 转位反应制备烯丙基酚类化合物通常采用溶剂法转位合成<sup>[10-11]</sup>, 但该方法存在提纯分离困难的问题。采用本体 Claisen 转位合成该材料, 产物不需提纯, 工艺简单, 但需要稳定地控制反应进程。笔者通过核磁共振、差示扫描量热仪、热失重分析等分析手段对转位反应进行了研究, 确定了双酚 A 二烯丙基醚本体 Claisen 转位方法合成二烯丙基双酚 A 的反应速

率常数、反应温度区间、反应活化能、反应频率因子、反应的焓等反应参数。

## 1 实验部分

将双酚 A 二烯丙基醚 20 g (纯度 > 98%) 加入三口烧瓶中, 通入氮气, 搅拌, 升温至 190℃ 反应, 并在一定时间间隔内取样, 以测定产物的转化率。4 h 后结束反应。在同样的操作条件下分别在 180℃ 和 200℃ 温度下进行对比实验。

核磁共振氢谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 采用 Varian 400 核磁共振仪, 以  $\text{DCl}_3$  为溶剂, 以四甲基硅烷为核磁内标; 差示扫描量热仪采用美国 Thermal Analysis (TA) 公司的 Q100; 热失重采用美国 Thermal Analysis 公司的 Q5000IR; 红外光谱 (FT-IR) 采用美国铂金-埃尔默公司的 Perkin-Elmer 2000 测试。

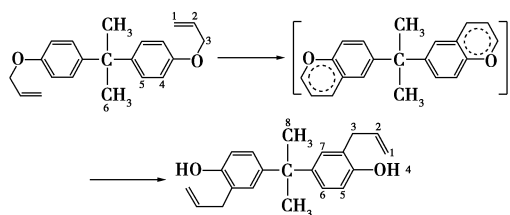
在 190℃ 反应温度下制备的样品表征如下: FT-IR (KBr): 3 426  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-OH), 3 076 (Ar-H), 2 967 ( $-\text{CH}_3$ ), 1 504 (Ar)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DCl}_3$ ),  $\delta$ : 3.36 (4H),

收稿日期: 2009-04-09

基金项目: “863” 计划项目 (2006AA100216); 科技部院所技术研究开发专项资金项目 (NCSTE-2007-JKZX-016)

作者简介: 钱立军 (1976-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能高分子材料, qianlj@th.btbu.edu.cn。

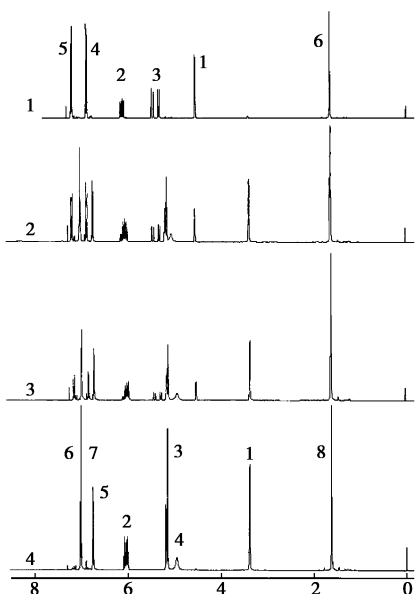
4.50(2H), 5.13(4H), 5.99(2H), 6.69(2H), 6.96(4H)。



## 2 结果与讨论

### 2.1 反应速率常数及理论反应时间

将双酚 A 二烯丙基醚分别于 190℃ 和 200℃ 下加热进行 Claisen 转位反应, 并采用核磁氢谱对转位反应的进程进行跟踪取样, 通过苯环上氢的数量的对比变化确定转位反应的进程(双酚 A 二烯丙基醚的苯环 4、5 位氢, 二烯丙基双酚 A 的苯环 5、6、7 位氢), 转位反应物质的氢谱如图 1 所示, 其中谱线 1 双酚 A 二烯丙基醚上的苯环氢的  $\delta$  值为 6.80(H4) 和 7.12(H5), 而谱线 4 的二烯丙基双酚 A 的  $\delta$  值为 6.69(H5) 和 6.96(H6, H7), 转位前后两物质氢谱相比, 区别明显。由氢谱中氢的个数对比计算的转位反应转化率与时间作图如图 2, 发现反应转化率与反应时间成正比, 在 190℃ 和 200℃ 下完全反应分别需要 156 min 和 144 min, 且该反应转化率和反应时间成正比, 该反应为零级反应。计算该反应在 190℃ 和 200℃ 下的零级反应速率常数如下:  $K_{190} =$



1—双酚 A 二烯丙基醚; 2—190℃ 下 120 min 分钟的反应物;  
3—200℃ 下 120 min 的反应物; 4—二烯丙基双酚 A

图 1 反应物的核磁  $^1\text{H-NMR}$  谱图

$(\rho V/M)/t = 3.50 \times 10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $K_{200} = 3.80 \times 10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

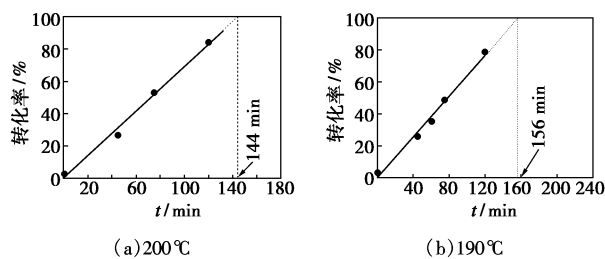
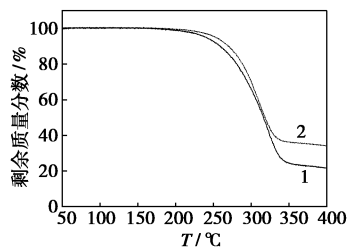


图 2 反应转化率与时间曲线

### 2.2 反应温度区间

在进行转位反应的研究中, 发现产物在低于 180℃ 的条件下, 12 h 未见明显反应, 而 190℃ 时反应转化仅需 156 min, 所以反应温度需要在 180℃ 以上才能使分子越过临界活化能。另外, 通过对双酚 A 二烯丙基醚和二烯丙基双酚 A 进行热稳定性测试(图 3)。结果表明二者的初始热分解温度约为 210℃。综上, 该反应的温度区间为 180~210℃。



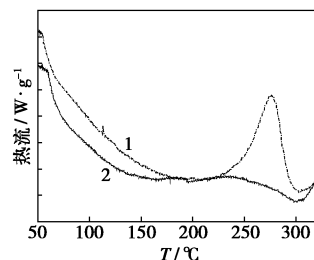
1—双酚 A 二烯丙基醚; 2—二烯丙基双酚 A

图 3 双酚 A 二烯丙基醚与二烯丙基双酚 A 的热失重曲线

根据 Arrhenius 方程, 计算该反应的转位反应活化能和频率因子, 得双酚 A 二烯丙基醚 Claisen 转位反应的 Arrhenius 方程  $K = 7.82 \times 10^{-6} e^{-1.46 \times 10^4 / RT}$ 。

### 2.3 反应焓变

分别对双酚 A 二烯丙基醚与二烯丙基双酚 A 进行 DSC 测试(图 4), 双酚 A 二烯丙基醚在受热时



1—双酚 A 二烯丙基醚; 2—二烯丙基双酚 A

图 4 双酚 A 二烯丙基醚与二烯丙基双酚 A 的 DSC 曲线

(下转第 50 页)

混合均匀后,将液体倒在玻璃板上,80℃热处理 2 h 后在 130℃真空热处理 6 h 成膜。将制备好的复合膜在 3% 质量比的  $H_2O_2$  溶液中 80℃ 时处理 1 h,然后在蒸馏水中 80℃ 处理 1 h,接着在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中 80℃ 处理 1 h,最后用蒸馏水 80℃ 处理 1 h。制备好的膜放在蒸馏水中备用。

用 X 射线衍射仪分析 HZSM-5 粉末在重铸 Nafion/HZSM-5 复合膜中的分布及结构;水吸收率 (water uptake) 是通过干膜和吸水的膜之间的质量差来衡量;采用热重差热分析复合膜的热性能。

## 2 结果与讨论

制备好的复合膜的厚度大约为 120  $\mu\text{m}$ , 当 HZSM-5 粉末质量分数较低时 (< 7.5%) 复合膜比较柔韧, 当 HZSM-5 质量分数高于 10% 时, 膜变得硬而脆。

### 2.1 结构分析

从图 1 XRD 谱可看出, HZSM-5 粉末在被掺杂到 Nafion 膜里后, 在  $2\theta = 7^\circ \sim 9^\circ$  范围内的特征峰几乎消失, 相对于重铸 Nafion 膜, 在 Nafion/HZSM-5 复合膜中 HZSM-5 掺杂量大于 5% 时, 复合膜的衍射峰的强度和宽度都明显增加, 同时 HZSM-5 在  $2\theta = 14^\circ \sim 18^\circ$  范围内的衍射峰也在与 Nafion 复合后消失, 这个结果表明 HZSM-5 高度分散到了复合膜的结构之中, 并对 Nafion 膜的结构产生了影响。

(上接第 48 页)

在 220 ~ 275℃ 之间持续放出热量, 同时失重很小, 275℃ 以后放热量急剧下降, 失重急剧增加, 这表明 220 ~ 275℃ 区间内放热为双酚 A 二烯丙基醚转位反应放热, 不是降解放热, 因为二烯丙基双酚 A 具有相似的热失重曲线, 而在 DSC 中无明显的热量释放迹象。同时, 对该放热峰进行测定并确定该过程的放热量为 36 J/g, 但由于受降解或者样品挥发等多重因素的影响, 该焓变值并不十分准确, 但可以确定的双酚 A 二烯丙基醚转位为二烯丙基双酚 A 为放热反应, 且反应放热量较大, 应高于 36 J/g。

### 参考文献

- [1] Jiru M, Xiao H, Freddy Y C. Effect of layered nano-organosilicate on the gel point rheology of bismaleimide/diallylbisphenol A resin[J]. *Polymer*, 2005, 46: 2766 - 2776.
- [2] 黄福伟, 周燕, 杭孝东. 含八氢基笼形倍半硅氧烷的双马来酰亚胺树脂[J]. *宇航材料工艺*, 2009(1): 22 - 24.
- [3] 张军营, 张孝阿. 新型有机硅化环氧树脂的合成与表征[J]. *北*

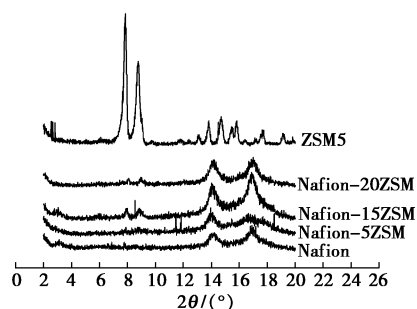


图 1 不同 HZSM-5 含量的 Nafion/HZSM-5 复合质子交换膜的 XRD 谱图

### 2.2 质子电导率

在 Nafion 膜中添加无机粒子虽能提高 Nafion 膜的保水性能, 但也会引起膜电导率的下降<sup>[9]</sup>。笔者研究了在 Nafion 膜中掺杂 HZSM-5 粒子对 Nafion 膜电导率的影响, 如图 2 所示。重铸 Nafion 膜的电导率为 0.07 S/cm, 而 HZSM-5 颗粒质量分数为 5% 的复合膜的电导率为 0.10 S/cm, 当 HZSM-5 质量分数

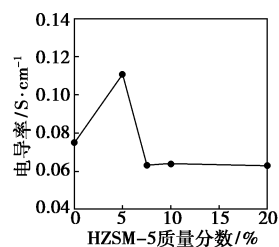


图 2 Nafion/HZSM-5 复合质子交换膜的质子电导率随 HZSM-5 含量的变化曲线

京化工大学学报, 2008, 35: 38 - 41.

- [4] Zhong S L, Liu C G, Na H. Preparation and properties of UV irradiation-induced crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326: 400 - 407.
- [5] 刘景民, 李炜, 陈文. 改性双马来酰亚胺的应用研究[J]. *热固性树脂*, 2008, 23: 32 - 35.
- [6] Drukker E, Greena A K, Marom G. Mechanical and chemical consequences of through thickness thermal gradients in polyimide matrix composite materials[J]. *Composites: Part A*, 2003, 34: 125 - 133.
- [7] Yuan L, Gu A J, Liang G Z. Microcapsule-modified bismaleimide(BMI) resins[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 2107 - 2113.
- [8] Abadie M J M, Xiong Y, Boey F Y C. UV photo curing of *N, N'*-bismaleimido-4, 4'-diphenylmethane[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 1243 - 1247.
- [9] 张璇, 何少波, 王金合. 双马来酰亚胺树脂基高介电材料的制备及性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17: 27 - 30.
- [10] Cho J H, Nam K H, Kim W S. Process for producing ortho-isopropylated phenol derivatives: US, 5414156[P]. 1995 - 05 - 09.
- [11] Zahir S A, Eldin S H. Propenyl-substituted phenolglycidyl ethers, processes for producing them, and their use: US, 4384129[P]. 1983 - 05 - 17. ■