

新型二茂铁基环氧树脂的合成

俞豪杰, 王立*, 江国华, 陈涛

聚合反应工程国家重点实验室, 浙江大学, 杭州 310027

关键词: 环氧树脂 二茂铁 合成

环氧树脂是一种重要的高分子材料, 由于其具有优良的物理性能、电气性能、耐腐蚀性能、耐热性能和粘接性能等, 使其在航空航天、国防军工、电子电器等领域得到广泛应用, 而在其分子链或固化体系中引入功能性结构单元将赋予这种传统树脂以新的如光、电、磁等性能, 这样的研究工作具有重要的应用价值和学术意义。二茂铁类衍生物及相应聚合物由于其特殊的结构而具有很好电催化活性和电化学性能^{1,2}, Michael 等³ 合成了含二茂铁结构单元的二胺并用于固化环氧树脂, 固化体系中所含的二茂铁结构能够在 X-ray 下成像, 从而可以用 X-ray 对体系的工程缺陷进行无损检测。

本文合成了含二茂铁结构单元的液态环氧树脂(1,1'-二茂铁二甲酸二缩水甘油酯), 并通过其与双酚 A 反应得到了中高分子量含二茂铁结构单元的固态环氧树脂。

1,1'-二茂铁二甲酸按文献⁴ 合成, 二茂铁和乙酰氯在 AlCl_3 的催化下生成 1,1'-二茂铁二乙酰, 然后用 NaClO 溶液氧化, 最后用盐酸酸化后得到 1,1'-二茂铁二甲酸。

1,1'-二茂铁二甲酸二缩水甘油酯的合成路线如 Figure 1 所示, 制备过程如下: 以四丁基溴化铵(TBAB)为催化剂, 1,1'-二茂铁二甲酸和环氧氯丙烷在回流(油浴 115 $^{\circ}\text{C}$)下反应 2.5h, 然后减压除去过量的环氧氯丙烷(ECH), 加入四氢呋喃(THF)完全溶解剩余物, 室温下滴加 40%NaOH 溶液后反应 5h, 离心分离生成的无机盐后减压除去溶剂, 再用无水 THF 溶解离心分离进一步出去无机盐, 然后减压除去 THF, 反复 3 次得到产物。¹H-NMR (DMSO- d_6 , δ): 2.713-2.731 (2H, q, CH_2 of oxirane ring), 2.883-2.905 (2H, t, CH_2 of oxirane ring), 3.308-3.340 (2H, m, CH of oxirane ring), 4.011-4.213 (4H, m, CH_2), 4.407-4.639 (8H, m, Cp)。

* 通讯联系人, E-mail: opl_wl@diel.zju.edu.cn, Tel: 0571-87953200

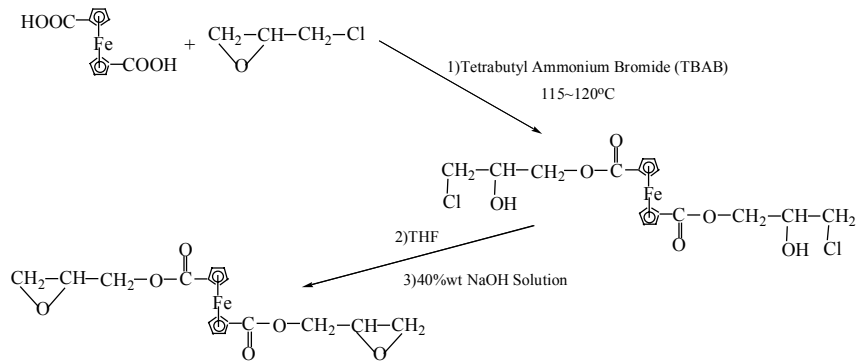


Figure 1. Synthesis of glycidyl ester of 1,1'-ferrocene dicarboxylate

Figure 2是产物1,1'-二茂铁二甲酸(曲线B)和1,1'-二茂铁二甲酸二缩水甘油酯(曲线A)的FT-IR谱图,比较这两幅谱图可以发现,生成1,1'-二茂铁二甲酸二缩水甘油酯后原来1,1'-二茂铁二甲酸在 3117cm^{-1} 左右的羧基伸缩振动吸收峰基本消失,同时在 839.4cm^{-1} 和 913.7cm^{-1} 出现环氧基三元环的伸缩振动吸收峰,证明1,1'-二茂铁二甲酸二缩水甘油酯已经合成。

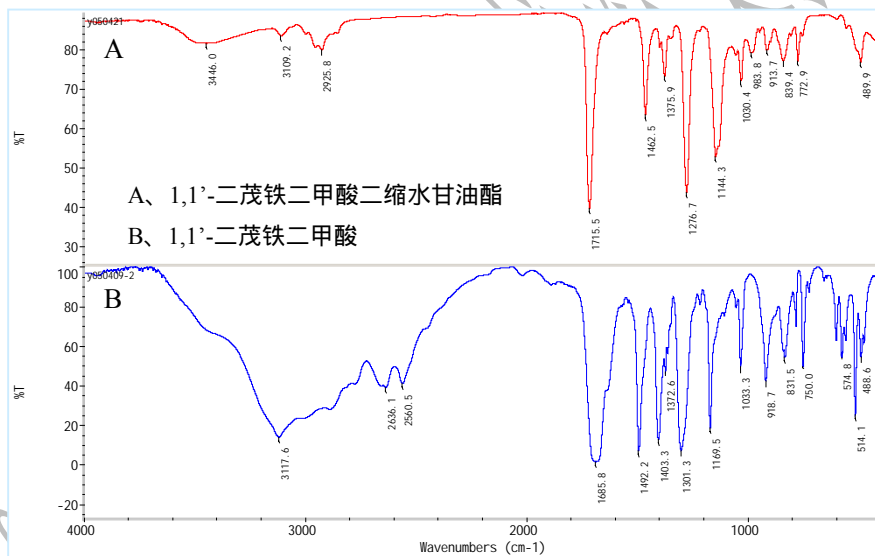


Figure 2. FT-IR spectrum of 1,1'- ferrocene dicarboxylate and its glycidyl ester

1,1'-二茂铁二甲酸二缩水甘油酯在催化剂存在下和双酚 A 反应合成中高分子量含二茂铁结构单元的固态环氧树脂的过程如 Figure 3 所示：

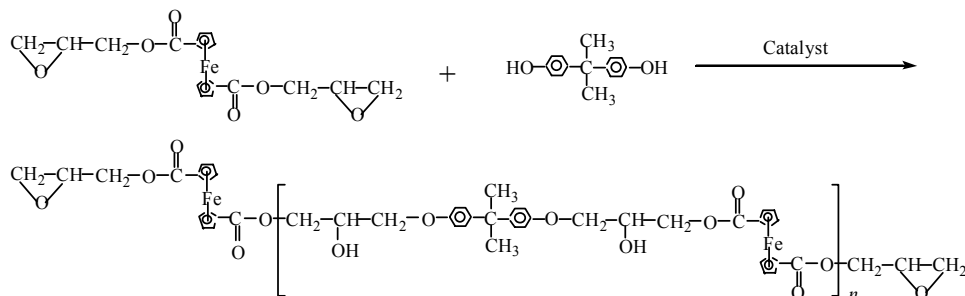


Figure 3. Synthesis of solid ferrocene containing epoxy resin

本文合成的含二茂铁的环氧树脂由于分子链中存在 Fe 原子，因此具有独特的热、光、电、磁等性能，有望在航空材料、电磁材料、电极修饰材料等领域得到应用。

感谢国家自然科学基金资助

参考文献：

- 1, Xuejie Wang, Li Wang, Jianjun Wang, Tao Chen, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 5627.
- 2, Tao Chen, Li Wang, Guohua Jiang, Jianjun Wang, Xiaochen Dong, Xuejie Wang, Junfeng Zhou, Chiliang Wang, Wei Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 4624.
- 3, Michael E. Wright, James Laub, Phillip R. Stafford, William P. Norris, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 637–639: 837.
- 4, 支永刚, 董春娥, 韩杰, 郑维忠, 张良辅, *化学研究与应用*, 2000, 12(4): 413.

Synthesis of Novel Ferrocene Containing Epoxy Resin

Haojie Yu, Li Wang*, Guohua Jiang, Tao Chen

State Key Lab. of Polymer Reaction Engineering, College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

Glycidyl ester of 1,1'-ferrocene dicarboxylate (GEFDC) was synthesized via reaction of 1,1'-ferrocene dicarboxylate and epichlorohydrin. And solid ferrocene containing epoxy resin was obtained through reaction of GEFDC and bisphenol A. The product was characterized by ¹H-NMR and FT-IR. For the obtained novel ferrocene containing epoxy resins have Fe atom in the molecular chain, they have special properties and may be used in the fields such as heat resistant materials, electric-magnetic materials and materials for electrode modification.

Key words: epoxy resin ferrocene synthesis

* Corresponding Author. E-mail: opl_wl@dial.zju.edu.cn, Tel: 0571-87953200