

文章编号:1674-2869(2017)04-0326-05

## 二-(双胍基对苯基)甲烷的合成及表征

皮政林,彭永利\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘 要:**为了降低双氰胺固化环氧树脂时的固化温度,以二氨基二苯甲烷、双氰胺为原料,蒸馏水作溶剂,盐酸作催化剂制备了一种新型改性双氰胺固化剂.采用三因素三水平正交实验研究反应时间、反应温度、反应物投料比例对二-(双胍基对苯基)甲烷产率的影响.结果表明:当反应时间4 h,反应温度120 ℃,二氨基二苯甲烷和双氰胺物质的量比1:2.15时,二-(双胍基对苯基)甲烷的产率可达85.12%.用红外光谱、核磁共振谱对化合物化合物结构进行分析并确认.该法合成的二-(双胍基对苯基)甲烷产物纯净,无副产物产生.

**关键词:**二氨基二苯甲烷;双氰胺;二-(双胍基对苯基)甲烷

中图分类号:O625.6 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.04.004

## Synthesis and Characterization of Bis-(Biguanide-p-Phenyl) Methane

PI Zhenglin, PENG Yongli\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** To decrease the curing temperature of epoxy resin with dicyandiamide, a new kind of modified dicyandiamide curing agent was prepared with diaminodiphenylmethane and dicyandiamide as raw materials, distilled water as solvent and hydrochloric acid as a catalyst. The optimum preparation technology of bis-(biguanide-p-phenyl) methane was studied by orthogonal experiments of three factors and three levels. The results show that the yield of bis-(biguanide-p-phenyl) methane is 85.12% at reaction time of 4 h, reaction temperature of 120 ℃, and feed ratio of 1:2.15. The structures of the compounds were analyzed and confirmed by infrared spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic spectroscopy. The modified dicyanodiamide is pure without by-products.

**Keywords:** diaminodiphenylmethane; dicyandiamide; bis-(biguanide-p-phenyl) methane

双氰胺(Dicy)作为环氧树脂潜伏性固化剂中的一种,应用广泛并且具有很多优异的物理和化学性能,如稳定性好,潜伏性长<sup>[1-2]</sup>(室温下有6个多月的贮存期).当双氰胺作为环氧树脂固化剂使用时其固化物同时具有优良的化学稳定性,力学性能和电性能<sup>[3]</sup>.但是由于双氰胺与环氧树脂相容性差,固化工艺存在很大的不足<sup>[4]</sup>,其单独作为环

氧树脂固化剂时,固化温度达到了160 ℃~180 ℃,在工程应用上超出了很多器件和工艺条件的承受范围,限制了双氰胺作为环氧树脂潜伏性固化剂的发展和应用<sup>[5-6]</sup>.因此,使双氰胺的固化温度能较低到中低温,同时不过分改变其潜伏性和使用性能,目前已经成为了双氰胺作为环氧树脂潜伏性固化剂的研究热点<sup>[7]</sup>.国内已有大量降低双氰胺

收稿日期:2016-12-08

基金项目:国家自然科学基金(21376182)

作者简介:皮政林,硕士研究生. E-mail:329201036@qq.com

\*通讯作者:彭永利,博士,教授,博士研究生导师. E-mail:13114351136@163.com

引文格式:皮政林,彭永利. 二-(双胍基对苯基)甲烷的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(4):326-331,393.

PI Z L, PENG Y L. Synthesis and characterization of bis-(biguanide-p-phenyl) methane[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(4): 326-331, 393.

固化温度的研究报道<sup>[8-11]</sup>,主要有两种方法:一是在双氰胺中加入促进剂,但是这种方法容易损害双氰胺的使用性能<sup>[12]</sup>,另外一种方法是对双氰胺进行化学改性制备双氰胺衍生物<sup>[13]</sup>.

双氰胺分子中,强吸电子的氰基使氨基的电子云密度降低,反应活性减弱是导致双氰胺的固化温度过高的原因<sup>[14]</sup>,所以对双氰胺分子进行化学改性,适当的提高其分子活性,就可以在降低固化温度的同时保持其良好的潜伏性<sup>[15]</sup>.在文献<sup>[16]</sup>中有对二-(双胍基对苯基)甲烷的相关报道,本文采用的是通过引入二氨基二苯甲烷中的二苯甲基对双氰胺进行改性合成出二-(双胍基对苯基)甲烷.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

DICY(化学纯),国药集团;二氨基二苯甲烷(分析纯),国药集团;盐酸(分析纯),信阳市化学

试剂厂.

DZF-6250 真空干燥箱:苏州三清仪器有限公司;ZKYY 智能油浴锅:巩义市予华仪器有限责任公司;TX5 显微熔点测定仪:河北德科机械科技有限公司;Nicolet700 傅立叶红外光谱仪:美国赛默飞世尔科技公司,溴化钾压片法;Agilent400MR 核磁共振波谱仪:安捷伦科技(中国)有限公司,核磁氢谱,溶剂DMSO(氘代二甲基亚砷).

1.2 实验方法

二-(双胍基对苯基)甲烷的合成路线见图1,分别取物质量比为1:2.15的二氨基二苯甲烷和双氰胺混合,加入适量的盐酸作催化剂,并加入适量的水作溶剂,通入氩气保护,打开回流冷凝装置,搅拌升温并恒温控制在120℃条件下反应4h左右,反应结束后将产物进行抽滤水洗3~4次,提纯后再真空干燥得到淡黄色纯度较高的二-(双胍基对苯基)甲烷,计算收率,测量熔点.

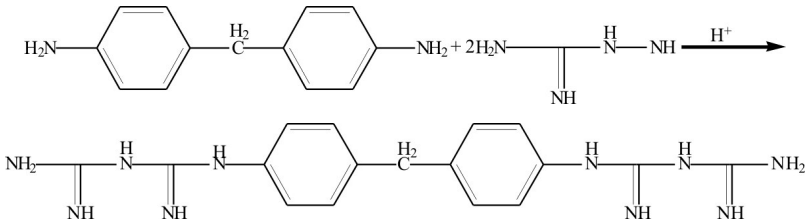


图1 二-(双胍基对苯基)甲烷的合成路线图

Fig. 1 Synthesis route of the bis- (biguanide-p-phenyl) methane

1.3 二-(双胍基对苯基)甲烷的表征及性能测试

1.3.1 红外光谱(FTIR)分析 运用KBr压片法,将二-(双胍基对苯基)甲烷在Nicolet 6700傅里叶红外光谱仪(美国)上分析,扫描范围为4 000 cm<sup>-1</sup>~400 cm<sup>-1</sup>.

1.3.2 核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)分析 DMSO作溶剂,TMS作内标,将二-(双胍基对苯基)甲烷在Agilent 400MR核磁共振波谱仪上进行测试分析.

1.3.3 熔点测定 参照“JJG701—2008 熔点测定仪规程”,用XT-5显微熔点仪进行熔点测定.

2 结果与讨论

2.1 合成反应影响因素的讨论

1)采用正交实验法,以二-(双胍基对苯基)甲烷的产率为指标,在不同的反应时间、反应温度、反应物投料比的条件下,通过得到的不同产率数据对比进行优化,本文于平均气温25℃~30℃的条件下,设置反应时间(A),反应温度(B),投料物

质量比(C)作为考察因素,选用L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)进行正交实验,影响因素水平如表1所示.

表1 L <sub>9</sub> (3 <sup>3</sup> )正交实验因素水平表			
Tab. 1 Factor level chart of L <sub>9</sub> (3 <sup>3</sup> ) orthogonal experiment			
序号 No.	A	B	C
	反应时间 reaction time	反应温度 reaction temperature	物质的量比 molar ratio
	/h	/℃	n(DDM):n(Dicy)
1	3	110	1:2
2	4	120	1:2.15
3	5	130	1:2.3

根据表1选择正交试验表L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>),测定各组实验所得产物二-(双胍基对苯基)甲烷的产率和熔程,结果如表2所示.

反应温度因素中:

$K_1=71.3+78.7+69.6=219.6$

$K_2=81.8+84.4+80.2=246.4$

表2  $L_9(3^3)$  正交实验结果  
Tab. 2 Result of  $L_9(3^3)$  orthogonal experiment

序号 No.	A 反应温度 reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	B 反应时间 reaction time / h	C 物质的量比 mole ratio $n(\text{DDM}):n(\text{Dicy})$	产率 yield / %	熔程 melting range / $^{\circ}\text{C}$
1	110	3	1:2.0	71.3	112.4~113.5
2	110	4	1:2.15	78.7	112.0~113.1
3	110	5	1:2.3	69.6	111.8~112.6
4	120	3	1:2.3	81.8	111.6~112.2
5	120	4	1:2.0	84.4	111.4~111.6
6	120	5	1:2.15	80.2	111.8~112.3
7	130	3	1:2.15	79.9	111.5~112.2
8	130	4	1:2.3	80.5	111.6~112.6
9	130	5	1:2.0	75.4	112.4~113.3
$K_1$	219.6	233.0	231.1		
$K_2$	246.4	243.6	238.8		
$K_3$	235.8	225.2	231.9		
$k_1$	73.2	77.7	77.0		
$k_2$	82.1	81.2	79.6		
$k_3$	78.6	75.1	77.3		
R	8.9	6.1	2.6		
主次顺序			$A>B>C$		
优水平	$A_2$	$B_2$	$C_2$		
优组合				$A_2 B_2 C_2$	

$K_3=79.9+80.5+75.4=235.8$   
反应时间因素中：  
 $K_1=71.3+81.8+79.9=233.0$   
 $K_2=78.7+84.4+80.5=243.6$   
 $K_3=69.6+80.2+75.4=225.2$   
投料比因素中：  
 $K_1=71.3+84.4+75.4=231.1$   
 $K_2=78.7+80.2+79.9=238.8$   
 $K_3=69.6+81.8+80.5=231.9$   
计算各因素的极差  $R$ ：  
反应温度因素：  
 $R=82.1-73.2=8.9$   
反应时间因素：  
 $R=81.2-75.1=6.1$   
投料比因素：  
 $R=79.6-77.0=2.6$   
根据极差值的大小判断各因素的主次影响。极差  $R$  的大小反映了该因素变化时对实验指标影响的大小，根据极差大小的顺序对各因素的主次关系由大到小进行的排列顺序。从而分析可知，因素影响从大到小依次为反应温度、反应时间、投料

比，其中，反应温度影响最大，为主要因素，投料比为不重要因素。

根据表 1 和表 2 的结果，做出各因素在二 - (双胍基对苯基)甲烷合成反应中对反应结果的影响大小趋势图，如图 2 所示。

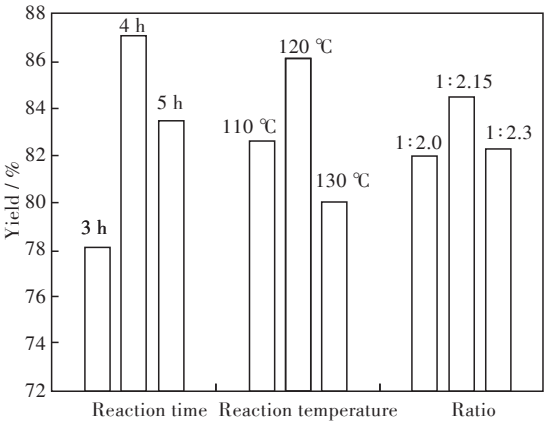


图2 二-(双胍基对苯基)甲烷合成实验各因素趋势  
Fig. 2 Trends of synthesis experiment factors of bis-(biguanide-p-phenyl) methane

由图 2 可知反应时间、反应温度为主要因素，根据平均值选取最优水平为  $A_2B_2$ ，即反应时间为

4 h、反应温度为 120 ℃ 为最优组合,而投料比为次要因素,选取范围在 1:2.0~1:2.3 之间即可,由以上正交表可知,第 5 组实验即反应时间为 4 h、反应温度为 120 ℃、投料比为 1:2 时的产物产率是最高的,按理论最优合成条件:反应时间为 4 h、反应温度为 120 ℃、投料比为 1:2.15 的产物产率为 85.12%,明显比第 5 组实验产率高。

2)在强酸的条件下,双胍胺会水解生成咪基豚,所以适当的控制溶液的 pH 值有益于反应的产率收益.如图 3 是反应在上述最佳反应条件下于 pH 值分别在 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 的情况下的的产率。

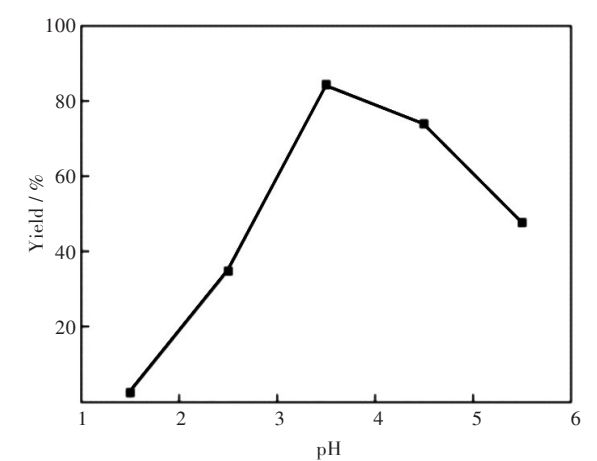


图 3 反应体系在不同 pH 值下的产率

从图中可以看出,在 pH 值达到 3.5 之前,随着 pH 的升高反应体系的产率逐渐增加,在达到 3.5 时反应体系的产率达到最大,超过 3.5 之后反应体系的产率逐渐减少,这是因为在酸性较强时双胍胺会发生水解使反应不能正常进行,而当反应体系呈弱酸性时,反应体系中不能提供足够的氢原子使反应进行下去,综上所述控制溶液的 pH 值在 3.5 时反应体系的产率最高.因此,不管是从反应产物后续水洗提纯步骤的角度还是反应体系的最终产率来看,控制反应体系的 pH 及盐酸的用量是显而必要的。

综上所述,二-(双胍基对苯基)甲烷的最佳合成工艺为反应时间 4 h、反应温度 120 ℃、投料比 1:2.15、溶液 pH 值为 3.5。

2.2 二-(双胍基对苯基)甲烷的 FT-IR 分析

图 4 为二氨基二苯甲烷与双胍胺反应产物的红外图谱,通过对比双胍胺标准 IR(infrared radication)图和二-(双胍基对苯基)甲烷 IR 图,可知:双胍胺在 2 214  $\text{cm}^{-1}$ ~2 168  $\text{cm}^{-1}$  处有氰基(CN)的特

征吸收峰,而二-(双胍基对苯基)甲烷在此波长范围内无任何吸收峰,但在 1 624  $\text{cm}^{-1}$ ~1 511 $\text{cm}^{-1}$  处却有明显的吸收峰( $-\text{C}=\text{N}$ ).这说明二氨基二苯甲烷与双胍胺反应时,氰基( $-\text{CN}$ )被消耗且完全反应,生成 $-\text{C}=\text{N}$ ,二-(双胍基对苯基)甲烷分子中含  $\text{C}_{\text{芳}}-\text{N}$  键,因此在 1 383  $\text{cm}^{-1}$  处有其伸缩振动的吸收峰;同时,二-(双胍基对苯基)甲烷在 809  $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环对二取代的特征吸收峰.由上述特征吸收峰可以看出反应产物即为二-(双胍基对苯基)甲烷。

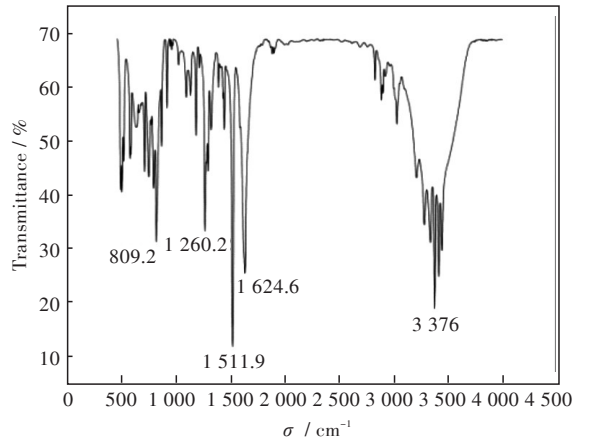


图 4 二-(双胍基对苯基)甲烷的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of bis-(biguanide-p-phenyl) methane

2.3 二-(双胍基对苯基)甲烷的  $^1\text{H}$ -NMR 分析

图 5 为二-(双胍基对苯基)甲烷分子的核磁共振谱图,溶剂采用 DMSO,分析如表 3 所示,吸收峰 1 至 7 的积分面积比值与二-(双胍基对苯基)甲烷分子结构中相应位置上 H 的数目吻合,证明所得物质为二-(双胍基对苯基)甲烷。

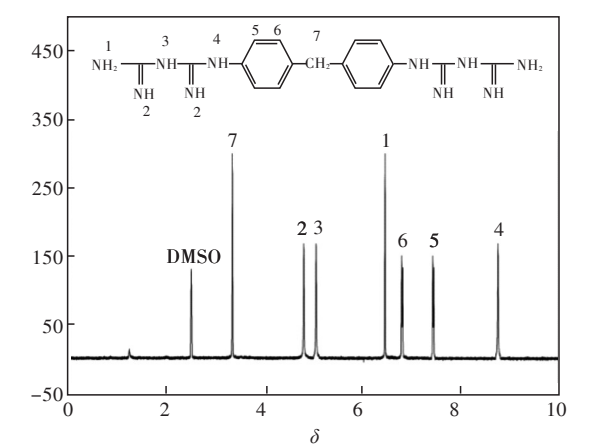


图 5 二-(双胍基对苯基)甲烷的核磁共振氢谱图

Fig. 5  $^1\text{H}$  NMR spectrum of bis-(biguanide-p-phenyl) methane

表 3 二-(双胍基对苯基)甲烷的核磁氢谱特征参数  
Tab.3 Characteristic parameters of  
bis- (biguanide-p-phenyl) methane in <sup>1</sup>HNMR

序号 No.	化学位移 chemical shift	H 的个数 number of H	峰面积 peak area
1	6.46	2	1.84
2	4.80	1	0.92
3	5.14	1	0.93
4	8.77	1	0.91
5	6.80	1	0.86
6	7.48	1	0.85
7	3.35	2	1.86

3 结 语

综上所述,得到结论如下:

通过选用 $L_9(3^3)$ 正交实验和讨论溶液 pH 对产率的影响得出二-(双胍基对苯基)甲烷的最优合成工艺,即投料物质量配比为: $n(\text{二氨基二苯甲烷}):n(\text{双氰胺})=1:2.15$ ;反应温度为 120℃;反应时间为 4 h;溶液 pH 值为 3.5,产率最高为 85.12%。通过对得到的产物进行红外和核磁氢谱表征,验证了最终产物为二-(双胍基对苯基)甲烷,说明此物质的合成工艺路线是可行的。

参考文献:

[1] 潘锦平,范和平,李桢林.中温潜伏性固化剂在环氧胶黏剂中的研究进展[J].化学与黏合,2010,32(6):45-49,54.  
PAN J P, FAN H P, LI Z L. The progress in research on the moderate temperature latent curing agent for epoxy adhesives[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(6): 45-49, 54.

[2] 宋颖韬,党明岩,李石.苯胺改性双氰胺固化剂的合成及性能研究[J].化学与黏合,2012,34(1):4-6,19.  
SONG Y T, DANG M Y, LI S. Study on synthesis and properties of dicyandiamide curing agent modified by aniline [J]. Chemistry and Adhesion, 2012, 34(1): 4-6, 19.

[3] 王永超,林树东,涂园园,等.一种环氧树脂潜伏性固化剂二苯基双胍的合成与性能[J].精细化工,2016,33(2):224-230.  
WANG Y C, LIN S D, TU Y Y, et al. Synthesis and properties of a novel bis-phenylbiguanide as latent-curing agent for epoxy resin[J]. Fine Chemicals, 2016, 33(2): 224-230.

[4] 唐囡,杨华伟,周建萍,等.双酚 A 型酚醛树脂改性双氰胺固化环氧树脂行为的研究[J].表面技术,2014,43(6):144-148.  
TANG R, YANG H W, ZHOU J P, et al. Research on the behavior of dicyandiamide modified by bisphenol-a type phenolic aldehyde curing epoxy resin [J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 144-148.

[5] 冯利邦,王玉龙,郝相忠,等.新型改性双氰胺固化剂对环氧树脂的固化行为研究[J].材料导报,2012(14):59-62.  
FENG L B, WANG Y L, HAO X Z, et al. Study on behavior of modified dicyandiamide curing epoxy resin [J]. Materials Review, 2012(14): 59-62.

[6] 雷家珩,杜小弟,张惠玲,等.改性双氰胺类环氧树脂潜伏性固化剂的研究及其应用[J].化工科技市场,2006,29(2):36-40.  
LEI J H, DU X D, ZHNG H L, et al. Study on latent curing agent of modified dicyandiamide for epoxy resin and its application [J]. Chemical Technology Market, 2006, 29(2): 36-40.

[7] 程秀莲,孙丰雅,霸书红.邻甲基苯胺改性双氰胺环氧固化剂的合成及性能研究[J].粘接,2014(12):60-63.  
CHENG X L, SUN F Y, BA S H. Synthesis and properties of dicyandiamide curing agent modified with o-toluidine for epoxy resin [J]. Adhesion, 2014(12): 60-63.

[8] 李伟,程秀莲,张致豪.糠醛改性双氰胺的制备及性能研究[J].粘接,2016(10):42-45.  
LI W, CHENG X L, ZHANG Z H. Preparation and performance of furfural modified dicyandiamide [J]. Adhesion, 2016(10): 42-45.

[9] 程秀莲,郭小伟,杨艳玲.苯甲醛改性双氰胺环氧固化剂研究[J].粘接,2015(3):43-46.  
CHENG X L, GUO X W, YANG Y L. Researches of benzaldehyde-modified dicyandiamide as curing agent for epoxy resin [J]. Adhesion, 2015(3): 43-46.

[10] 鲍欣豪,魏昌志,王亚东.1-邻甲基苯甲双胍的合成[J].涂料技术与文摘,2016,37(5):20-23.  
BAO X H, WEI C Z, WANG Y D. Synthesis of 1-o-(tolyl) biguanide [J]. Coatings Technology & Abstracts, 2016, 37(5): 20-23.

[11] 王权,史铁均,虞佚.新型潜伏性固化剂的合成及性能[J].化工学报,2014,65(9):712-717.  
WANG Q, SHI T J, YU F. Synthesis and properties of novel latent curing agent [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(9): 712-717.