利用核磁共振谱图剖析双酚A型环氧树脂的结构及合成机理

李丹,何小凤,韩旭,成凯,张道洪*

(中南民族大学 a.催化转化与能源材料化学教育部重点实验室; b.催化材料科学湖北省重点实验室; c.超支化聚合物合成与应用技术湖北省工程研究中心,湖北 武汉 430074)

摘 要 双酚A型环氧树脂作为重要的热固性高分子材料,其性质与化学结构密切相关,化学结构的表征对理解其性能至关重要.采用核磁共振技术(^{1}H NMR、^{13}C NMR和二维核磁)系统表征了E51型双酚A型环氧树脂的化学结构、分子量及聚合度等关键参数,并对E12、E44和E54等其他型号树脂进行了结构验证.结果表明:不同型号树脂在分子结构、分子量及聚合度等方面存在差异.基于核磁共振分析结果,阐明了双酚A型环氧树脂的合成反应机理,为深入理解其结构-性能关系提供了重要依据.

关键词 双酚A型环氧树脂;核磁共振;化学结构;合成机理

中图分类号 TQ63 **文献标志码** A **文章编号** 1672-4321(2026)04-0433-05

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20260716

Structure and synthetic mechanism analysis of diglycidyl ether of bisphenol A by Nuclear Magnetic Resonance spectra

Li Dan, He Xiaofeng, Han Xu, Cheng Kai, Zhang Daohong*

(South-Central Minzu University, a. Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education; b. Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science; c. Hubei R&D Center of Hyperbranched Polymers Synthesis and Applications, Wuhan 430074, Hubei China)

Abstract As a critical thermosetting polymer, the properties of bisphenol-A epoxy resin are intimately linked to its chemical structure, making structural characterization essential for understanding its performance. Key parameters including chemical structure, molecular weight, and polymerization degree of E51-type bisphenol-A epoxy resin were systematically characterized using nuclear magnetic resonance (NMR) techniques (^{1}H NMR, ^{13}C NMR and 2D NMR). The structural profiles of other resin (E12, E44, E54) were cross-validated. The results revealed distinct differences in molecular architecture, molecular weight, and polymerization degree across different resin grades. Based on NMR analysis, the synthesis reaction mechanism of bisphenol-A epoxy resin was elucidated, providing fundamental insights into its structure-property relationships.

Keywords diglycidyl ether of bisphenol A; Nuclear Magnetic Resonance; chemical structure; synthetic mechanism

双酚A型环氧树脂(DGEBA)因其优异的机械性能[1]、化学稳定性和粘合性等,被广泛应用于涂料[2]、电子电气行业[3]、建筑与土木工程[4]和航空航天[5]等领域.然而,DGEBA的性能高度依赖于其分子结构[6-7].在双酚A型环氧树脂体系中,活性环氧基团形成三维交联网络[8],而羟基通过氢键和自由体积调控网络的完整性;二者协同作用,提升了树脂的内聚力与粘接性[9].此外,分子链中的醚键(—O—)和亚甲基(—CH_2—)因其低旋转势垒而赋予树脂柔顺性,醚键和羟基共同增强了材料的浸润性和黏附力[10].苯环结构则通过空间位阻效应赋予体系刚性和耐热性,其高键能的碳氧单键进一步提升了材料的耐溶剂性能.

在双酚A型环氧树脂的结构分析中,常用的表

收稿日期 2025-05-19

* **通信作者** 张道洪(1976-),男,教授,博士,研究方向:超支化聚合物及其应用,E-mail:daohong.zhang@scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金-区域创新发展联合基金重点资助项目(U23A20691)

征方法为傅里叶变换红外光谱(FT-IR)[11]、高效液相色谱(HPLC)[12]、液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)、气相色谱-质谱法(GC-MS)[13]、凝胶渗透色谱法(GPC)[14]和盐酸-丙酮法[15].FT-IR 虽可通过 916 cm^{-1} 特征峰对环氧基团进行定性分析[11],但其峰强度同时受基团含量和涂膜厚度的影响[12],难以解析具体的分子结构[16].GPC 虽能提供宏观信息[14],但难以解析局部结构特征.盐酸-丙酮法操作简便快捷[15],但是误差较大,仅适用于粗略测定环氧值.因此,在实际研究中需结合多种表征技术,以全面分析树脂结构.

核磁共振(NMR)技术因其高分辨率[17]和广泛适用性[18],在结构解析中具有独特优势.一维 ^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 可提供分子骨架信息,但复杂体系易出现信号重叠.二维核磁共振(2D NMR)通过信号分散显著提高了解析能力,适用于复杂结构分析[19].本文采用 ^{1}H NMR、^{13}C NMR 及 2D NMR 对不同型号的双酚 A 型树脂(E12、E44、E51 和 E54)进行系统表征,不仅确定了分子结构特征和聚合度,还揭示了合成反应机理,为深入理解树脂结构与性能的关系提供了重要依据.

1 实验部分

1.1 原料

不同型号的双酚 A 型环氧树脂,包括 E12(环氧值为 0.12 mol·100 g^{-1})、E44(环氧值为 0.44 mol·100 g^{-1})、E51(环氧值为 0.51 mol·100 g^{-1})和 E54(环氧值为 0.54 mol·100 g^{-1})均为分析纯,购于巴陵石化树脂部.氘代氯仿($CDCl_3$)为分析纯,购于上海迈瑞尔化学技术有限公司.

1.2 仪器

采用德国 Bruker 公司生产的 AVANCE-Ⅲ型核磁共振波谱仪.实验条件:^{1}H NMR 谱工作频率 400 MHz,采样时间 2 s,脉冲宽度 13 μs,延迟时间 7 s;^{13}C NMR 谱工作频率 100.63 MHz,采样时间 1.8 s,脉冲宽度 10 μs,延迟时间 7 s.实验温度为 20 ℃,溶剂为 $CDCl_3$,TMS 为内标.

2 结果与讨论

2.1 合成双酚 A 型环氧树脂机理可行性分析

本文通过系统分析提出了双酚 A 型环氧树脂合成的两种可能反应路径(图 1),并对其反应机理进行了深入探讨.在路线 A 的反应机理中,双酚 A(BPA)的两个酚羟基首先与环氧氯丙烷(ECH)发生亲核开环反应,生成含氯甲基和羟基的中间体;随后,在碱性条件下,该中间体通过分子内消除氯化氢闭环,再生环氧基团.新形成的环氧基团与 BPA 剩余的酚羟基进一步开环,形成端羟基化合物,从而实现分子链的延伸.这一开环-闭环交替机制,通过持续生成含氯羟基中间体及其碱性闭环反应,最终形成特定聚合度的产物.

相比之下,路线 B 的反应机理表现出不同的反应顺序.在该路径中,BPA 先与 ECH 进行开环反应生成含氯甲基和羟基的中间体,其羟基继续与 ECH 反应实现链增长;待分子链达到一定长度后,再统一进行碱性闭环反应.两种路径的关键区别在于反

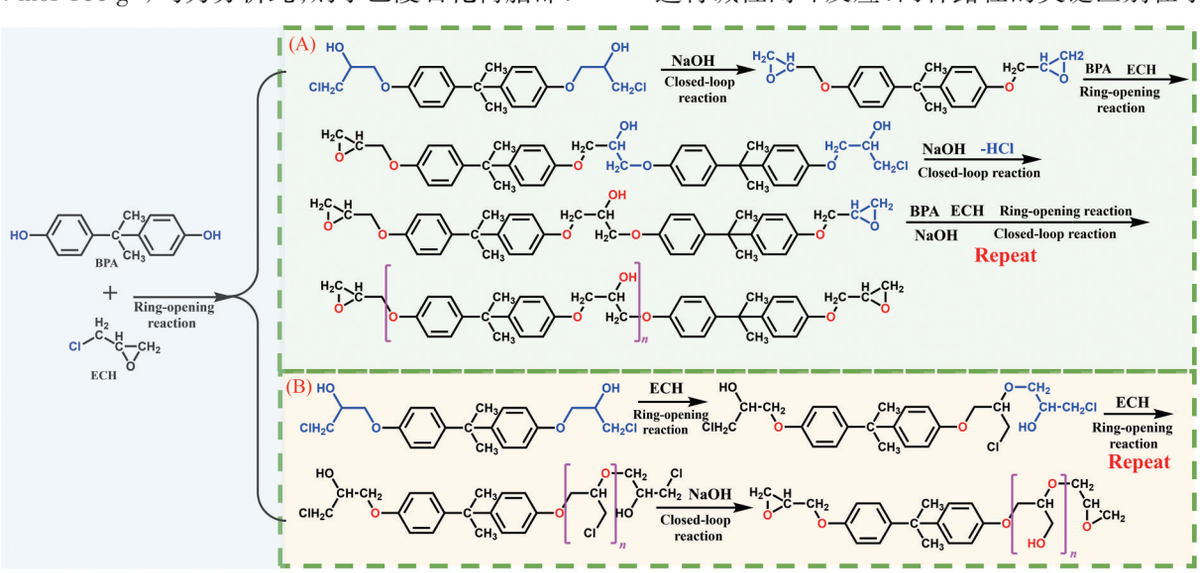


图 1 双酚 A 型环氧树脂的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of diglycidyl ether of bisphenol A

应顺序的差异：路线 A 表现为开环-闭环-重复的交替过程，而路线 B 则是先进行多次开环反应使分子链增长，之后再统一进行闭环反应．通过对两种可能异构体的理论分子量和聚合度进行分析（表 1），可以进一步验证反应机理的合理性．以 E51 树脂为例，其环氧值为 0.51 mol·100 g^{-1}，据此计算的理论分子量为 392 g·mol^{-1}，两种可能异构体的聚合度 n 分别为 0.18 和 0.70.

表 1　不同型号双酚 A 型环氧树脂的分子量和聚合度

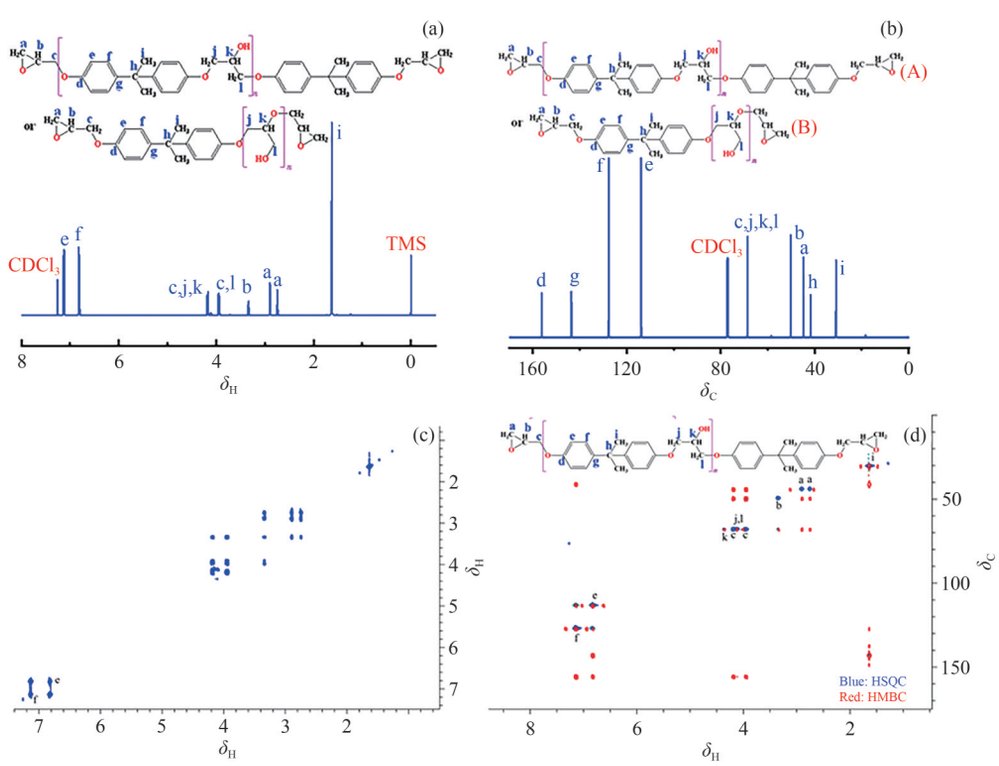
Tab. 1　Molecular weight and degree of polymerization of different types of diglycidyl ether of bisphenol A

型号	分子量/(g·mol^{-1})	结构 A 聚合度	结构 B 聚合度
E12	1667	4.67	17.93
E44	455	0.40	1.55
E51	392	0.18	0.70
E54	370	0.11	0.41

2.2　E51 化学结构的确定

E51 的 ^{1}H NMR 谱图和 ^{13}C NMR 如图 2(a)、(b)所示．E51 的氢-氢相关谱（correlation spectroscopy，COSY），^{1}H-^{13}C 异核单量子相干谱（heteronuclear singular quantum correlation spectroscopy，HSQC spectroscopy）和 ^{1}H-^{13}C 异核多键相干谱（heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy，HMBC spectroscopy）如图 2(c)、(d)所示．COSY 谱图中，相互耦合的氢会出现交叉峰，HSQC 谱图给出的是一键相连的碳氢关系（$^{1}J_{C-H}$），HMBC 一般给出的 2~3 个键的质子与氢的耦合信息（$^{2}J_{C-H}$ 和 $^{3}J_{C-H}$）．从谱中可见：甲基碳氢的出峰位置在 1.63 和 31.05 处，而与甲基氢通过二键和三键相连的碳 C_h 和 C_g 的出峰位置分别为 41.76 和 143.67 处．通过 HMBC 可知：与碳 C_h 相连的氢 H_f 化学位移在 7.13，可知苯环上碳氢的出峰位置 C_e—H_e 和 C_f—H_f 的出峰位置分别在 6.82、114.04 和 7.13、127.81 处．3.95 和 4.18 处的氢与苯环上与氧原子直接相连的季碳出现相干峰，证实了其为氢 H_c 的信号，对应的 C_c 的出峰位置为 68.75.COSY 谱图中，3.33 处的氢分别与 3.95、4.18、2.75 和 2.88 处的氢出现交叉峰，由此确定与环氧基相连的次甲基（—CH—）的氢原子 H_b 在 3.33 处出峰，而 2.75 和 2.88 处的氢则为 H_a 的峰，对应的 C_b 和 C_a 的出峰位置分别为 50.23 和 44.81．而重复单元上 j 和 l 上氢和碳的出峰位置为 4.12 和 67.83，k 上氢和碳的出峰位置为 4.35 和 68.91.

结构 A 与结构 B 的差异主要体现在其重复单元的化学结构不同．理论分析表明：随着聚合度 n 值的增大，结构 B 主链的化学位移相较于结构 A 将呈现更显著的差异．对 E51 的 ^{1}H NMR 谱进行解析发现：



(a) ^{1}H NMR 谱图；(b) ^{13}C NMR 谱图；(c) COSY 谱图；(d) HSQC 和 HMBC 谱图

图 2　E51 的 NMR 谱图

Fig. 2　NMR spectra of E51

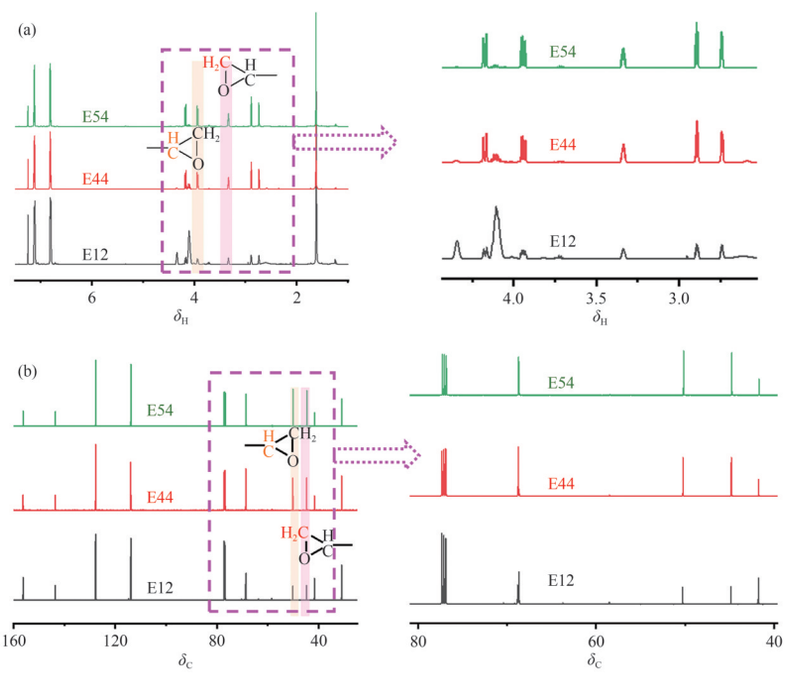
若E51的结构为结构A,计算所得聚合度n=0.18;若E51的结构为结构B,则n=0.70.根据e峰和f峰的面积(均为0.61)以及b峰的面积(0.26),代入公式(1)计算可得聚合度n=0.17,这一结果与结构A的预期相符.此外,结构B中重复单元的特征峰应出现在3.5附近.然而,实验观测结果显示,在图2(a)的^{1}H NMR谱中并未检测到该特征峰,这一现象与结构B的理论预测结果存在明显矛盾.

$$\frac{I_e}{I_b}=\frac{0.61}{0.26}=\frac{4n+4}{2}. \tag{1}$$

综上所述,通过E51的NMR谱图可知,其聚合度为0.17,结构式如图3所示.结合核磁共振谱图特征峰分析,可以明确判定DGEBA的结构为结构A构型(图2).

2.3 不同型号双酚A型环氧树脂化学结构的确定

E51的^{1}H NMR和^{13}C NMR谱图中出现的所有特征峰,在E12、E44和E54等不同型号树脂的核磁共振谱图中均可观察到(图3),其具体结构归属详见表2.



(a)^{1}H NMR;(b)^{13}C NMR

图3 不同型号双酚A型环氧树脂的^{1}H NMR和^{13}C NMR

Fig. 3 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR of different types of diglycidyl ether of bisphenol A

表2 不同型号双酚A型环氧树脂的^{1}H NMR和^{13}C NMR

Tab. 2 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR of different types of diglycidyl ether of bisphenol A

Groups	不同型号双酚A型环氧树脂的化学位移δ					
	E12		E44		E54	
	^{1}H NMR	^{13}C NMR	^{1}H NMR	^{13}C NMR	^{1}H NMR	^{13}C NMR
a	2.75, 2.88	44.81	2.75, 2.88	44.81	2.75, 2.88	44.81
b	3.33	50.23	3.33	50.23	3.33	50.23
c	3.95, 4.18	68.75	3.95, 4.18	68.75	3.95, 4.18	68.75
d	—	156.35	—	156.35	—	156.35
e	6.82	114.04	6.82	114.04	6.82	114.04
f	7.13	127.81	7.13	127.81	7.13	127.81
g	—	143.67	—	143.67	—	143.67
h	—	41.76	—	41.76	—	41.76
i	1.63	31.05	1.63	31.05	1.63	31.05
j	4.11	68.75	4.18	68.75	4.18	68.75
k	4.35	68.75	4.18	68.75	4.18	68.75
l	3.95	68.75	3.95	68.75	3.95	68.75

不同型号树脂的主要区别在于环氧值的差异,这种差异直接反映在特定结构对应峰面积的相对变化上.基于核磁共振氢谱中各特征峰的积分面积比,本文建立了定量分析方法:通过计算特征峰面积比的变化,可准确测定不同型号树脂的聚合度,并进一步推算其分子量(表3).

表3　不同型号双酚A型环氧树脂的聚合度和分子量

Tab. 3　Molecular weight and degree of polymerization of different types of diglycidyl ether of bisphenol A

不同指标	不同型号双酚A型环氧树脂		
	E12	E44	E54
e峰或f峰面积	0.61	0.61	0.61
b峰面积	0.05	0.22	0.28
理论聚合度	4.67	0.40	0.11
实际聚合度	4.08	0.39	0.07
理论分子量/(g·mol^{-1})	1667	455	370
实际分子量/(g·mol^{-1})	1499	451	360

3　结语

本文采用了一维(^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR)及二维核磁共振技术,对不同型号的双酚A型环氧树脂(E12、E44、E51 和 E54)的结构进行了系统分析,确定了它们的聚合度和分子量,从而揭示了双酚A型环氧树脂的合成机理.核磁共振分析结果表明:E51的 ^{1}H NMR、^{13}C NMR 谱图及二维谱图解析,确定其实际聚合度为0.17,分子量为388 g·mol^{-1}.进一步分析证实,E12、E44 和 E54 样品的聚合度与分子量参数均与理论预测值保持良好一致性,这进一步阐明了双酚A型环氧树脂的合成反应机理.

参　考　文　献

[1] Shi G, Li T, Zhou J, et al. Excellent flame retardant and tough epoxy thermosets with imidazolium tributyl phosphate ionic liquid[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 501: 157613.

[2] 陆华, 赵春霞. 双酚A型环氧树脂的合成[J]. 精细化工中间体, 2016, 46(5): 45-47.

[3] Xu Y J, Shi X H, Lu J H, et al. Novel phosphorus-containing imidazolium as hardener for epoxy resin aiming at controllable latent curing behavior and flame retardancy[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 184: 107673.

[4] 杨晨, 唐晓东, 李晶晶, 等. 双酚A型环氧树脂合成技术进展[J]. 中国塑料, 2023, 37(2): 106-112.

[5] Wu J, Liang N, Liu X, et al. Controllability on topological structures and properties of hyperbranched epoxy resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 165: 106735.

[6] Liu X, Wu H, Xu W, et al. Ultrastrong and high-tough thermoset epoxy resins from hyperbranched topological structure and subnanoscaled free volume[J]. Advanced Materials, 2024, 36(9): e2308434.

[7] 周继亮, 张俊珩, 张道洪, 等. TGIC/DOPO/HFMA改性水性环氧固化剂的制备与性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2020, 39(138): 450-457.

[8] Du X, Xu P, Cong P, et al. Compatibilization and toughness modification of linear aliphatic epoxy compound on paving epoxy asphalt[J]. Materials and Structures, 2020, 53(2): 42.

[9] 马赫. 主链结构对双酚A型环氧树脂动态力学影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2023.

[10] 陈秀敏. 双酚A型环氧树脂的改性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.

[11] Zhang Y, Wang G, Xu Y, et al. POSS/EHTPB synergistically toughened epoxy resin for cryogenic application[J]. Polymer, 2024, 300: 127013.

[12] 谷中芳. 双酚A型环氧树脂合成工艺研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.

[13] Kireev V V, Bilichenko Y V, Borisov R S, et al. Synthesis of bisphenol A based phosphazene-containing epoxy resin with reduced viscosity[J]. Polymers, 2019, 11(12): 1914.

[14] 张泉福, 季小曼. 高效凝胶渗透色谱法测定双酚A型环氧树脂的分子量及其分布[J]. 涂料工业, 1987, 17(1): 35-42, 4.

[15] 宁研. 高品质双酚A型液体环氧树脂合成研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.

[16] 左洋, 李秀杰, 孙书, 等. 环氧树脂的红外光谱法快速检测技术[J]. 失效分析与预防, 2017, 12(1): 28-32.

[17] 庞振峰, 管晗曦, 高李娜, 等. 超极化核磁共振方法的原理和应用[J]. 物理化学学报, 2020, 36(4): 56-74.

[18] Gong W, Liu X, Zhao X G, et al. Epoxy value measurement of epoxy resin TDE-85 by nuclear magnetic resonance spectroscopy and titration methods[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2023, 2460(1): 012127.

[19] 张晨. 二维核磁共振测井仪主控系统设计与实现[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.

[20] 冀克俭, 刘元俊, 张银生, 等. 环氧树脂的NMR表征[J]. 复合材料学报, 2000, 17(1): 15-18.

(责编&校对　刘钊)