

水溶性苯并噁嗪单体的合成及结晶性能分析

李姝靓 赵春霞 苟浩澜 赖书琪 黄浩然

(西南石油大学材料科学与工程学院,成都 610500)

摘 要 以双酚 A、聚醚胺(M1000)和多聚甲醛为原料,甲苯为溶剂制备水溶性苯并噁嗪单体(Ba-Jeff)。通过非等温差示扫描量热(DSC)法研究 Ba-Jeff 结晶动力学。采用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算 Ba-Jeff 结晶过程中的表观活化能和指前因子。通过偏振光学显微镜(POM)原位观察 Ba-Jeff 晶型和晶体生长过程。结果表明:Ba-Jeff 结晶时平均表观活化能和指前因子分别为 67.7 kJ/mol 和 1.2×10^{17} 。Ba-Jeff 在低温可形成典型球晶。

关键词 苯并噁嗪,水溶性,结晶性能,差示扫描量热仪

Synthesis and crystallization property of water-soluble benzoxazine monomer

Li Shuliang Zhao Chunxia Gou Haolan Lai Shuqi Huang Haoran

(Department of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500)

Abstract Water-soluble benzoxazine (Ba-Jeff) monomers were synthesized by using bisphenol A, polyether amine and paraformaldehyde as raw materials. Toluene was used as solvent. The crystallization kinetics of (Ba-Jeff) was researched through non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC). Kissinger and Ozawa methods were employed to calculate the apparent activation energy (E_a) and pre-exponential factor (A) of Ba-Jeff during crystalline process. The crystal type and crystal growing process were detected through in-situ polarizing light microscopy (POM). The results showed that the average E_a and A of Ba-Jeff in crystal process was 67.7 kJ/mol and 1.2×10^{17} respectively. Ba-Jeff formed spherical crystals under low temperature.

Key words benzoxazine, water-solubility, crystallization property, differential scanning calorimetry

苯并噁嗪单体(Ba)是由酚类、胺类化合物与多聚甲醛或甲醛经 Mannich 反应合成的含 N 和 O 的六元杂环化合物。通过改变伯胺和酚的结构,可制备出不同结构的 Ba^[1],体现了 Ba 灵活的分子设计性。Ba 单体在加热或催化剂作用下,开环聚合为具有与酚醛树脂类似结构的苯并噁嗪树脂(PBa)^[2-3]。开环聚合过程中无小分子释放,树脂收缩率几近于零,制品尺寸稳定。PBa 具有热稳定性良好、强度高、模量大以及介电常数小等优势,适用于工程塑料和电绝缘材料。PBa 与酚醛树脂、环氧树脂和双马树脂均具有良好的相容性,可与这些树脂共聚制备复合材料。基于 Ba 灵活的分子设计性以及 PBa 优良的热学和力学性能,Ba、PBa 及其复合材料引起越来越多的关注^[4-5]。本研究拟采用聚醚胺、双酚 A

和多聚甲醛制备水溶性苯并噁嗪单体,并研究这种单体的结晶动力学和晶型。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醚胺(Jeffamine, M1000, AR 级),百灵威科技有限公司;双酚 A(BPA)、多聚甲醛(PFA)、氢氧化钠、三氯甲烷、甲苯,均为 AR 级,成都科龙化工试剂厂。

1.2 水溶性苯并噁嗪单体的合成

将 2g 双酚 A、17.57g 聚醚胺(M1000)、1.07g 多聚甲醛和 100mL 甲苯置于三口烧瓶中,室温下 300r/min 搅拌 30min,将体系缓慢升温至 120℃,回流反应 8h 后停止加热,冷却至室温。将反应液转移

基金项目:西南石油大学培育项目(2014PYZ013);西南石油大学大学生开放实验重点项目(KSZ16114)

作者简介:李姝靓(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为热固树脂的合成和改性。

联系人:赵春霞(1982-),女,博士,讲师,主要从事热固性树脂功能改性研究。

到鸡心瓶中,减压旋蒸除去溶剂得到粗产物。采用 0.1mol/l NaOH 溶液和氯仿混合液多次清洗分液,将得到的有机层减压旋蒸除去溶剂后得亮黄色胶状物,为水溶性苯并噁嗪单体(Ba-Jeff)。

1.3 测试与表征

将水溶性苯并噁嗪单体与 KBr 压片后,采用傅里叶转换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet FT-IR 6700 型)对样品进行 FT-IR 测试;采用核磁共振波谱仪($^1\text{H-NMR}$, Avance AV-300 型,瑞士 Bruker 公司)对样品结构进行表征,频率为 399.961MHz,溶剂为氘代氯仿,内标为四甲基硅烷(TMS);采用扫描示差量热分析仪(DSC, Q20 型,美国 TA 公司)在氮气氛围中测试样品的结晶温度,升温速率为 2.5、5、10 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流速为 50mL/min;采用光学显微仪偏振光学模式(POM, Olympus BX60 型)观察样品的结晶过程。

2 结果与讨论

2.1 溶解性能和结构分析

表 1 列出了 Ba-Jeff 的溶解实验结果。由表可知,由于 Ba-Jeff 结构中聚醚长链为亲水结构,苯环和噁嗪环为疏水基团, Ba-Jeff 可以溶于水、甲苯、氯仿以及 DMF 等多种溶剂。

表 1 Ba-Jeff 溶解实验结果

溶剂	水	甲苯	氯仿	DMF
Ba-Jeff	溶解	溶解	溶解	溶解

图 1 为 Ba-Jeff 的 FT-IR 谱图。由图可知, 2871 cm^{-1} 处为烷基链中甲基或亚甲基中的 C—H 特征吸收峰, 1504 cm^{-1} 对应于苯环骨架的伸缩振动特征吸收峰。噁嗪环中 C—N 特征吸收峰出现在 951 cm^{-1} , 噁嗪环上 C—O—C 对应的对称和反对称伸缩震动吸收峰分别出现在 1105 和 1244 cm^{-1} 处。FT-IR 分析初步说明得到的产物与预期设计一致。

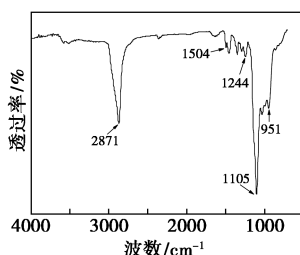


图 1 Ba-Jeff 的 FT-IR 谱图

图 2 为 Ba-Jeff 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可知,

化学位移 $\delta=1.13$ 处为 $\text{CH}_3\text{—CH—}$ 中甲基的质子峰(e), $\delta=1.53$ 处为 C—CH_3 中甲基的质子峰(i), $\delta=3.00$ 处是 $\text{CH}_3\text{—CH—}$ 中 —CH— 的质子峰(d), $\delta=3.29$ 处为 $\text{—CH—CH}_2\text{—O—}$ 中 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的质子峰(c), $\delta=3.54$ 处为 $\text{CH}_3\text{—O—}$ 中甲基的质子峰(a), $\delta=3.89$ 处为 $\text{N—CH}_2\text{—C—}$ 中 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的质子峰(g), $\delta=4.80$ 处为 $\text{N—CH}_2\text{—O—}$ 中 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的质子峰(f), $\delta=6.60\sim 7.25$ 处为苯环的质子峰(h)。所有吸收峰的面积之比与理论氢原子的数目之比相近,结合 FT-IR 分析可知成功合成了 Ba-Jeff。

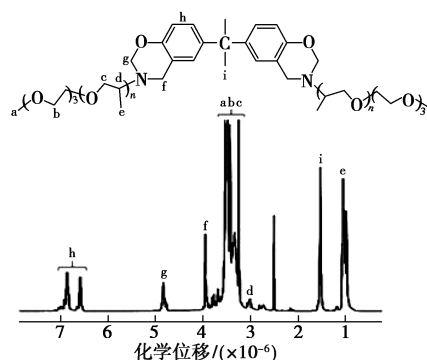


图 2 Ba-Jeff 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 DSC 分析

Ba-Jeff 在不同降温速率下的 DSC 曲线见图 3。由图可知, Ba-Jeff 结晶过程存在单一结晶峰。随着降温速率加快, Ba-Jeff 结晶峰向低温移动。降温速率为 2.5 和 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, Ba-Jeff 的结晶峰值分别为 3.5 和 -5.2 $^{\circ}\text{C}$ 。在较快降温速率下, Ba-Jeff 在短时间内经过结晶温度区域, 由于无或较少结晶的重排和生长的能量消耗, 使结晶放热滞后明显^[6], 造成放热峰的拖尾现象, 结晶尺寸变小, 结晶粒子的比表面积增加, 结晶表面能降低, 从而结晶放热增大。相反, 当降温速率较小, Ba-Jeff 经过结晶温度区域时间较长, 晶体发生重排和生长的能量消耗, 使结晶放热减小, 结晶尺寸较大, 结晶结构不完全, 比表面积降低, 表面能增加, 从而使结晶放热峰减小。

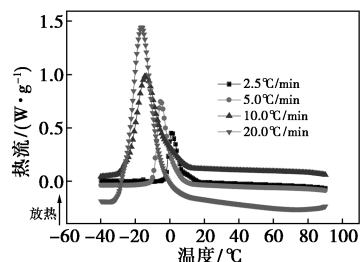


图 3 不同降温速率下 Ba-Jeff 的 DSC 曲线图

2.3 动力学分析

采用 Kissinger 法和 Ozawa 法对 Ba-Jeff 的结晶动力学参数进行计算。Kissinger 从 n 级动力学模型出发,它假设最大反应速率发生在放热峰顶 T_p 处^[7],当化学反应速率与温度的关系符合 Arrhenius 公式时可得到如式(1)的表达式:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \ln[g(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, K/min; A 为 Arrhenius 公式的指数前因子; E_a 为表观活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数; T_p 为放热峰值对应温度, K; $g(\alpha)$ 为转化率的函数。

经微分处理后 Kissinger 方程可简化为式(2):

$$\frac{d(\ln \frac{\beta}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E_a}{R} \quad (2)$$

以 $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ 对 $1/T_p$ 作图,根据直线斜率和截距可以分别求出 Ba-Jeff 结晶过程中的表观活化能 E_a 和指前因子 A 。Kissinger 法的拟合线见图 4。根据斜率和截距求得 Ba-Jeff 结晶过程中表观活化能 E_a 和指前因子 A 分别为 71.2 kJ/mol 和 1.2×10^{17} 。

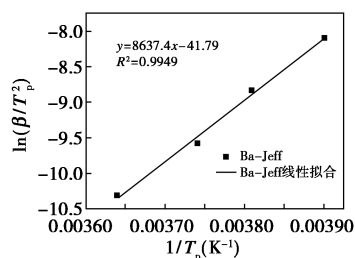


图4 Kissinger 方程的拟合线图

Ozawa 法假设在热失重速率最大时 T_p 处的转化率是恒定的^[8]。方程表示为式(3):

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln f(\alpha) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT_p} \quad (3)$$

式中, $f(\alpha)$ 为一个常数函数,对于同一体系不随温度等条件而变化;同时,对于同一体系指前因子 A 、表观活化能 E_a 和理想气体常数 R 均为固定值,所以 Ozawa 方程可简化为式(4)。

$$\ln \beta = C - 1.052 \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

式中, C 为常数。以 $\ln \beta \sim 1/T_p$ 作图,由线性回归拟合直线的斜率可计算 E_a ,具体拟合直线见图 5。通过 Ozawa 方程拟合求得 Ba-Jeff 结晶过程中表观活化能 E_a 为 64.2 kJ/mol,结合 Kissinger 方程拟合结果,可知 Ba-Jeff 结晶过程中的平均表观活化

能为 67.7 kJ/mol。Kissinger 和 Ozawa 方程拟合直线的 R^2 均大于 0.99,说明直线线性回归程度很好, Ba-Jeff 结晶过程相关参数可用 Kissinger 法和 Ozawa 法进行计算。

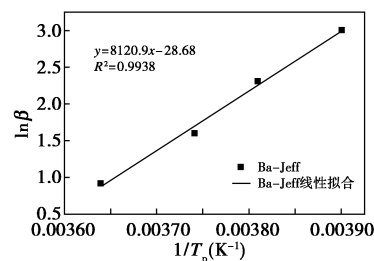


图5 Ozawa 方程拟合线图

2.4 结晶性能分析

图 6 为 Ba-Jeff 在 -15°C 分别结晶 5 和 10 min 的 POM 图。由图可知, Ba-Jeff 晶型为典型球晶。5 min 时,晶核较少,多层片晶已形成填满空间的球状晶体。随着时间的延长,晶核增多并继续生长扩大后,成为不规整的多面体。Ba-Jeff 结构中有刚性苯环和噁嗪环结构,可提供并保持有序区;柔性烷基和醚键结构利于刚性结构在结晶过程中重排。掌握 Ba-Jeff 结晶动力学参数和结晶过程,可为 Ba-Jeff 应用提供理论借鉴。Ba-Jeff 含有可反应噁嗪环和柔性聚醚结构,有望与双酚 A 或双酚 F 型苯并噁嗪共聚,进而发挥增韧作用。

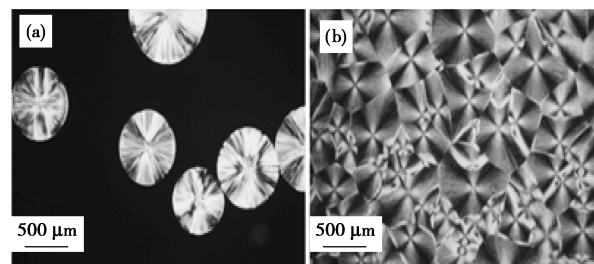


图6 Ba-Jeff 结晶过程的 POM 图
[(a) 5min; (b) 10min]

3 结论

采用溶液法成功制备了 Ba-Jeff。通过非等温 DSC 研究 Ba-Jeff 的结晶动力学。通过 Kissinger 和 Ozawa 方程对 Ba-Jeff 结晶过程进行拟合计算, Ba-Jeff 结晶时的平均表观活化能和指前因子分别为 67.7 kJ/mol 和 1.2×10^{17} 。Ba-Jeff 在低温结晶初期,晶核较少,可以形成完整球型晶体。随着晶核增多和晶粒半径增大,球晶挤压成为不规则多边形,但仍具有球晶光学特性。

(下转第 209 页)