

茆基苯并噁嗪单体的合成、固化动力学及热性能

张苏萌¹, 王 梦¹, 刘佳衡¹, 刘应煊^{1,2*}, 胡卫兵¹

(1. 湖北民族大学 化学与环境工程学院, 恩施 445000; 2. 华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要:以茆、苯酚、对甲氧基苯酚和多聚甲醛为原料, 采用溶液法合成了直接在茆的苯环结构上进行修饰的 2 个新型茆基苯并噁嗪单体 3-茆基-3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪(FBZ-1)和 3-茆基-6-甲氧基-3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪(FBZ-2)。利用 FT-IR, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 对其结构进行了表征。采用示差扫描量热法(DSC)研究了 2 个单体的固化动力学, 计算了固化反应活化能, 确定了最佳固化温度。通过 DSC 和热重(TGA)分析了单体及其聚合物的热性能。结果表明, FBZ-1 和 FBZ-2 呈现出典型的热开环固化特征, 放热峰顶温度(5℃·min⁻¹ 的升温速率)分别为 231.2℃, 228.7℃, 其聚合物初始热分解温度(热失重 5% 时)达 290℃、299℃; 850℃ 时的残炭率(Y_c)达到 40.9% 和 36.9%, 极限氧指数(LOI)分别是 33.86、32.26。

关键词:苯并噁嗪; 茆; 固化动力学; 热性能

引言

聚苯并噁嗪是在传统酚醛树脂的基础上发展起来的一种新型热固性树脂, 不仅具有酚醛树脂的优异性能, 同时还具有优良的力学性能、电性能和较高的热稳定性^[1~3]。此外, 苯并噁嗪最显著的优点是通过自身开环聚合形成三维网格结构, 固化时无小分子释放, 体积近似零收缩, 具有良好的尺寸稳定性^[4]。由于苯并噁嗪单体具有分子设计灵活的特点, 选择不同的酚类和胺类可以合成不同结构的苯并噁嗪单体, 进而制备性能优异的功能材料, 因而在航空航天材料^[5]、电子密封材料^[6]、超级电容器材料^[7]、新型表面自由能材料^[8]、耐烧蚀树脂材料等方面具有广泛的用途。

茆是一种多环芳烃, 其结构中含有两个苯环, 两个 π 电子轨道高度重叠, 导致茆基 9 位亚甲基上的两个氢原子活性增强, 易于在 9 位对其进行修饰而得到双酚茆。以双酚茆为原料合成的茆基环氧树脂, 聚碳酸酯等高分子材料具有优良的热稳定性和耐湿热性, 在复合材料基体、电子封装材料领域受到广泛关注^[9]。近年来, 有研究表明^[10], 将茆基引入苯并噁嗪, 对改善苯并噁嗪树脂的热稳定性和介电性能具有重要意义。因此, 以双酚茆为原料合成苯并噁嗪的研究, 一直受到研究者的关注^[11~13], 而直接在茆的苯环结构上进行修饰, 进而获得具有悬垂侧链茆基苯并噁嗪单体, 对其进行固化动力学研究, 对其聚合物进行热性能研究, 目前尚未见文献报道。

本文以茆为初始原料, 通过硝化、还原得到 2-氨基茆。以 2-氨基茆、苯酚、对甲氧基苯酚和多聚甲醛为原料采用溶液法合成了 2 个新型茆基苯并噁嗪单体, 采用 FTIR、¹H NMR 和 ¹³C NMR 对其结构进行了表征, 采用 DSC 和 TGA 对其聚合物的热性能、阻燃性能及固化动力学进行了研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料及主要仪器

茆: 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯, 98%; 浓硝酸: 西陇科学股份有限公司, 优级纯; 甲苯: 武汉

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.01.006

收稿: 2020-04-02; 修回: 2020-12-02;

基金项目: 国家自然科学基金项目(21461008), 国家自然科学基金项目(21564003);

* 通讯联系人: 刘应煊, 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事功能高分子研究。E-mail: lyxuan1007@163.com; 胡卫兵, E-mail: chemistryhu@126.com.

中天化工有限公司,分析纯;对甲氧基苯酚:武汉市伟琪博星生物科技有限公司,分析纯;锌粉:山东西亚试剂有限公司,分析纯;冰醋酸,苯酚,多聚甲醛,氢氧化钠,盐酸,二氯甲烷,无水乙醇,无水氯化钙均为分析纯并购于国药集团化学试剂有限公司。

AVATAR360 型红外光谱仪:美国 Nicole 公司,样品采用压片法 KBr 压片,扫描范围 $400\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$;BrukerAvance III 型 400MHz 核磁共振波谱仪:德国 Bruker 公司,以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代 DMSO 为溶剂;Pyris1 热重分析仪:PerkinElmer 公司,氮气氛围,升温速率 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,升温范围 $30 \sim 900^{\circ}\text{C}$;STA 449 F3 型同步热分析仪,德国 Netzsch 公司,氮气流速 $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,升温范围 $30 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 苄基苯并噁嗪单体及聚合物的制备

1.2.1 2-硝基苄及 2-氨基苄的合成 根据文献报道方法^[14],称取 6.0g 苄于 250mL 三口烧瓶中,加入 150mL 冰醋酸溶液,在磁力搅拌器中搅拌并加热至完全溶解。升温至 50°C ,用恒压滴液漏斗逐滴加入 8mL 浓硝酸,加完后升温至 80°C ,搅拌半小时。反应完后溶液冷却至室温,抽滤,滤饼用冰醋酸洗涤 2 次,再用水洗至中性,真空干燥。得淡黄色固体 5.30g,即为 2-硝基苄,产率 69.5%,熔点 $155 \sim 156^{\circ}\text{C}$ 。

称取 3.0g 2-硝基苄于 250mL 三口烧瓶中,加入 50mL 78% 的乙醇,置于油浴锅中搅拌至溶解。再依次加入 1.10g 无水 CaCl_2 的水溶液 2.0mL,30g 锌粉。回流反应 2h 后趁热过滤,再用 78% 的热乙醇冲洗 2 次,合并滤液,待冷却至室温后倒入 250mL 蒸馏水中,有白色固体析出。抽滤,滤饼用蒸馏水洗涤 2 次,真空干燥,得白色固体 2.0g,产率 77.7%,熔点 $127 \sim 128^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 3-苄基-3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪(FBZ-1)和 3-苄基-6-甲氧基-3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪(FBZ-2)的合成 称取 10.0g(55.0mmol)2-氨基苄置于 250mL 配备冷凝装置的圆底三口烧瓶中,加入 150mL 甲苯溶解,再依次加入 3.30g(110.0mmol)多聚甲醛和 5.20g(55.0mmol)苯酚/6.85g(55.0mmol)对甲氧基苯酚。将三口烧瓶置于油浴锅中, N_2 (99.999%)保护下回流反应 10h,停止加热。待反应液冷却至室温,用 500mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液洗涤 5 次 ($100\text{mL} \times 5$),再用蒸馏水洗涤至中性,分离有机层,有机层用无水 Na_2SO_4 干燥过夜。过滤,滤液减压蒸除溶剂,再用甲苯重结晶。得 FBZ-1 白色固体 7.00g,产率 42%,熔点 $157 \sim 158^{\circ}\text{C}$;得 FBZ-2 白色固体 8.60g,产率 48%,熔点 $143 \sim 144^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 聚合物 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的制备 取 FBZ-1 和 FBZ-2 置于用铝箔制成的模具中,放入真空干燥箱,抽真空,升温至 160°C 保持 1h,然后升温至 220°C 固化 6h,分别得红褐色热固化产物 PFBZ-1 和 PFBZ-2。

2 结果与分析

2.1 FBZ-1,FBZ-2 及其聚合物 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的合成与表征

以苄为初始原料,经硝化,还原得到氨基苄,氨基苄与苯酚(或取代苯酚)和多聚甲醛在甲苯溶剂中发生 Mannish 反应生成苄基苯并噁嗪。图 1 显示了苄基苯并噁嗪及其聚合物的合成路线。

苄的硝化比较困难,其硝化产物的结构极大地依赖于硝化体系的选择和硝化条件的控制。采用文献^[14]的方法可以较为快捷地制备苄的 2 位取代产物 2-硝基苄及其还原产物 2-氨基苄,其产率都在 70% 以上,所得产物的结构与纯度均与文献报道一致。由于氨基苄和多聚甲醛在甲苯中的溶解性较差及苄结构的位阻效应,导致它们与酚的反应较为困难,根据 Mannish 反应的机理,胺与甲醛在较低温度下生成羟甲胺中间体,中间体与酚在较高温度下关环生成苯并噁嗪。因此,采用大量的甲苯作反应溶剂,使氨基苄在常温下完全溶解,加入多聚甲醛,搅拌 30min 以上,然后再加入苯酚或对甲氧基苯酚,升温并维持回流 10h,可使反应顺利进行并趋于反应完全。单体 FBZ-1 和 FBZ-2 产率都在 50% 左右,产率较低,主要归结于产品纯化引起的损失。

图 2(A)为单体 FBZ-1 的红外光谱图,波数 1230cm^{-1} 和 1032cm^{-1} 分别对应噁嗪环中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称和对称伸缩振动, 936cm^{-1} 为与噁嗪环相连的苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 面外振动峰, 1365cm^{-1} 处的峰由芳

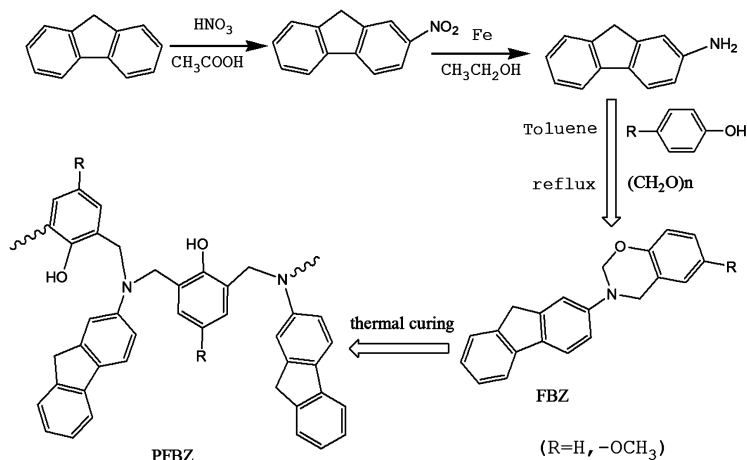


图 1 苄基苯并噁嗪及其聚合物的合成路线

Figure 1 Synthetic route of FBZ and PFBZ

香叔胺 C—N 键伸缩振动引起,对应与苄基相连的 C—N 键的伸缩振动,以上四个峰的存在表明了噁嗪环的生成。2900~3000cm⁻¹ 波数区间的峰对应噁嗪环和苄环上亚甲基的 C—H 伸缩振动,1602cm⁻¹ 处的峰为苯环骨架伸缩振动峰。图 2(B)为单体 FBZ-2 的红外光谱图,波数 1040cm⁻¹ 为噁嗪环中 C—O—C 的对称伸缩振动峰,1220cm⁻¹ 为噁嗪环中 C—O—C 的不对称伸缩振动峰,937cm⁻¹ 为与噁嗪环相连的苯环上的 C—H 面外振动峰,1360cm⁻¹ 为与苄基相连的 C—N 键伸缩振动的特征峰,证明了噁嗪环的生成。波数 2920cm⁻¹、2840cm⁻¹、1455cm⁻¹ 三处峰为亚甲基的 C—H 伸缩振动特征峰,1610cm⁻¹ 为苯环骨架伸缩振动峰。2968cm⁻¹、2879cm⁻¹ 处的峰为甲氧基中与氧直接相连的甲基的特征吸收峰,由于甲基直接与氧原子相连,氧原子的诱导效应导致甲基特征吸收峰向高波数方向位移。

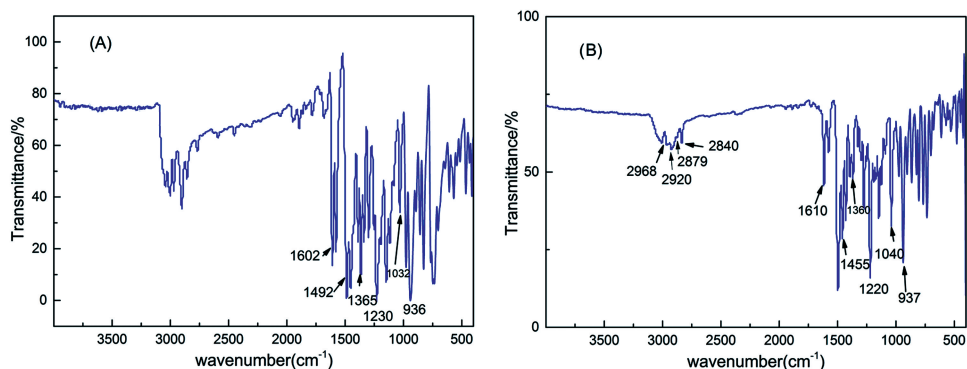


图 2 FBZ-1(A)和 FBZ-2(B)的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of FBZ-1(A) and FBZ-2(B)

图 3 为 FBZ-1 的核磁共振氢谱图,δ4.72ppm 和 δ5.50ppm 处的单峰,峰面积积分值都接近 2.0,分别为噁嗪环 N—CH₂—Ar 和 N—CH₂—O 上亚甲基质子所对应的峰,这两个峰的存在证明了噁嗪环的生成。δ3.84ppm 处的单峰,峰面积积分值接近 2.0,对应苄环亚甲基上的 2 个质子氢。δ6.74~7.74ppm 区间的峰对应苄基和与噁嗪环相连的苯环上的氢,其化学位移 δ 分别为 7.74(2H)、7.49(1H)、7.37(1H)、7.31(1H)、7.15(4H)、6.87(1H)、6.74(1H),各个峰峰面积的积分值与理论值相符。图 4 为 FBZ-1 的核磁共振碳谱,图中 δ110~δ160ppm 之间的 18 个峰对应分子中三个苯环上的 18 个 C 原子,其化学位移 δ 依次为 114.40、116.66、119.43、120.96、121.74、125.27、126.04、127.00、127.80、128.05、128.77、129.08、134.33、141.43、142.70、144.94、147.70、154.51ppm。δ49.77ppm 和 δ79.36ppm 处的

两个峰对应噁嗪环上两个亚甲基 C 原子, $\delta 37.08\text{ppm}$ 对应苄基中亚甲基 C 原子的吸收峰。碳谱中峰的个数与分子中的碳原子个数相符, 且化学位移值对应, 以上数据表明单体 FBZ-1 的结构正确。

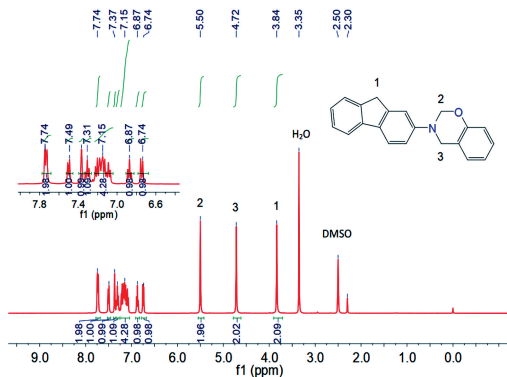


图 3 FBZ-1 的核磁共振氢谱图

Figure 3 ^1H NMR of FBZ-1

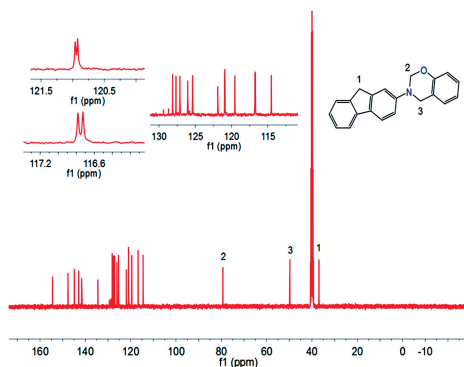


图 4 FBZ-1 的核磁共振碳谱图

Figure 4 ^{13}C NMR of FBZ-1

图 5 和图 6 分别为 FBZ-2 的核磁共振氢谱和碳谱图, 在图 5 中, 化学位移 $\delta 4.69\text{ppm}$ 和 $\delta 5.43\text{ppm}$ 处的单峰峰面积积分值都接近 2.0, 分别为噁嗪环 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ 和 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ 上亚甲基质子所对应的峰; $\delta 3.84\text{ppm}$ 处的单峰, 峰面积积分值接近 2.0, 对应苄基亚甲基上的质子氢; $\delta 3.68\text{ppm}$ 处的单峰, 面积积分接近 3.0, 对应于与氧原子相连的甲基上的质子氢。 $\delta 6.68\sim 7.74\text{ppm}$ 区间的峰对应苄基和苯并噁嗪环中苯环上的质子氢, 其化学位移值 δ 分别为 $6.68(1\text{H})$ 、 $6.75(1\text{H})$ 、 $7.16(2\text{H})$ 、 $7.20(1\text{H})$ 、 $7.31(1\text{H})$ 、 $7.35(1\text{H})$ 、 $7.49(1\text{H})$ 、 $7.74(2\text{H})$ 。各个峰峰面积的积分值与理论值相符。

图 6 中, $\delta 110\sim 160\text{ppm}$ 之间的 18 个峰对应分子中三个苯环结构上的 18 个 C 原子, 其化学位移 δ 依次为 112.05 、 114.11 、 114.49 、 116.80 、 117.37 、 119.54 、 120.94 、 122.35 、 125.36 、 126.02 、 127.03 、 134.34 、 141.62 、 142.90 、 144.87 、 147.81 、 148.24 、 153.54ppm 。 $\delta 49.89\text{ppm}$ 和 $\delta 79.27\text{ppm}$ 处的两个峰分别对应噁嗪环上 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ 和 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$ 上的 C 原子, $\delta 36.85\text{ppm}$ 处的峰对应苄基中亚甲基上的 C 原子; $\delta 55.62\text{ppm}$ 处的峰对应于甲氧基上的 C 原子。碳谱中峰的个数与分子中的碳原子个数相符。以上数据表明单体 FBZ-2 的结构正确。

图 7 和图 8 分别为 FBZ-1, FBZ-2 与其热开环聚合物 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的红外光谱对比图。从图 7 可见, 标志噁嗪环存在的三个特征吸收峰 (936cm^{-1} 、 1032cm^{-1} 和 1230cm^{-1}) 在 PFBZ-1 红外曲线中均消失, 同时, 波数 3400cm^{-1} 左右的羟基峰增强, 由此可推断单体 FBZ-1 在既定的固化程序中完全开环, 生成热固化产物 PFBZ-1。同样地, 图 8 中标志噁嗪环存在的三个特征吸收峰 (937cm^{-1} 、 1040cm^{-1} 和

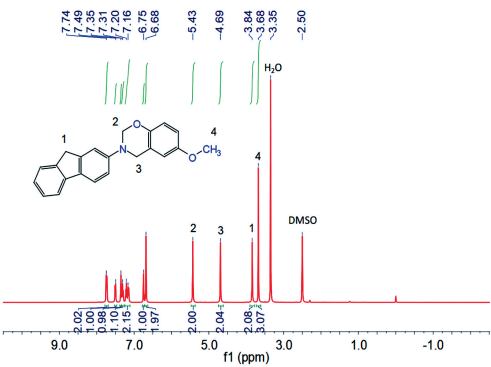


图 5 FBZ-2 的核磁共振氢谱图

Figure 5 ^1H NMR of FBZ-2

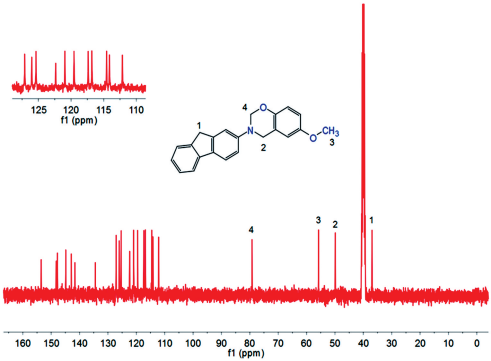


图 6 FBZ-2 的核磁共振碳谱图

Figure 6 ^{13}C NMR of FBZ-2

1220 cm^{-1}) 在 PFBZ-2 红外曲线中均完全消失,同时羟基峰增强,可以推断 FBZ-2 单体在热固化程序中,完全开环,生成了交联产物 PFBZ-2。

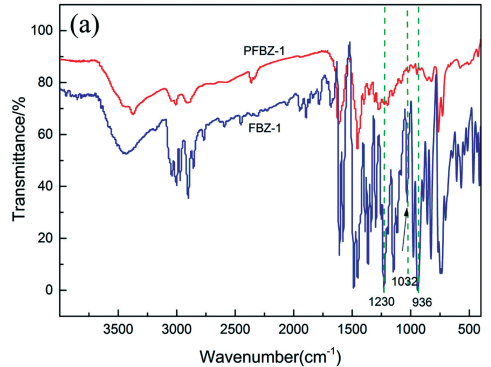


图 7 FBZ-1 与其热开环聚合物 PFBZ-1 的红外光谱对比图

Figure 7 Comparison of FT-IR spectra of PFBZ-1 and FBZ-1

通过上述对单体 FBZ-1,FBZ-2 的红外和核磁共振分析,单体的结构与预期产物的结构基本相符,单体被成功合成。其热开环固化也被红外光谱予以证实,表明 PFBZ-1 和 PFBZ-2 也被成功制备。

2.2 FBZ-1 和 FBZ-2 的固化动力学及其固化特性

图 9 和图 10 分别为 FBZ-1 和 FBZ-2 的非等温 DSC 曲线,可以看出,两个单体的固化反应放热温度基本在 200~270℃之间,不同的固化升温速率对单体的固化放热峰的峰形和峰顶温度有较大影响。随着升温速率的增大,两个单体的放热峰峰顶温度变高,峰形逐渐变高,变宽。峰顶温度变高是由于升温速

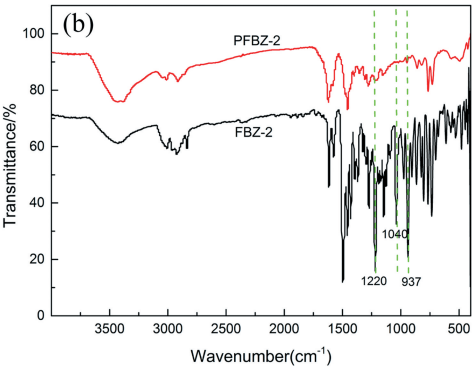


图 8 FBZ-2 与其热开环聚合物 PFBZ-2 的红外光谱对比图

Figure 8 Comparison of FT-IR spectra of PFBZ-2 and FBZ-2

率增大后仪器响应滞后所致，导致记录的开环温度高于实际开环温度。苯并噁嗪开环速率受温度影响显著，温度低时，开环缓慢，因此升温速率低时，苯并噁嗪开环所用时间长，放热效率低，导致峰形低且窄；而升温速率高时，开环速率加快，放热效率高，峰形因此变高变宽且尖锐。此外，图 9 中 FBZ-1 的放热峰峰形随升温速率的增大也发生了较大变化，峰的对称性变差，一个可能的原因是在快速升温的条件下，随着开环聚合放热效率显著提升，开环产生的羟基之间更易于发生氢键的形成与解离，影响到聚合反应的放热效率，从而使放热峰峰形对称性发生变化。而 FBZ-2 在聚合过程中虽然也产生羟基，由于受到分子中甲氧基电子效应的影响，氢键的形成与解离作用受到削弱，对聚合反应的放热效率影响并不显著，所以放热峰的峰形没有太大的变化。

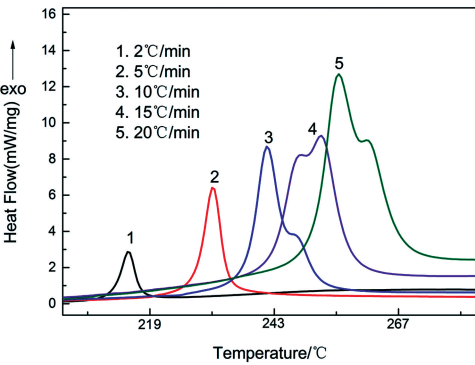


图 9 FBZ-1 的非等温 DSC 曲线

Figure 9 DSC curves of FBZ-1 at different heating rates

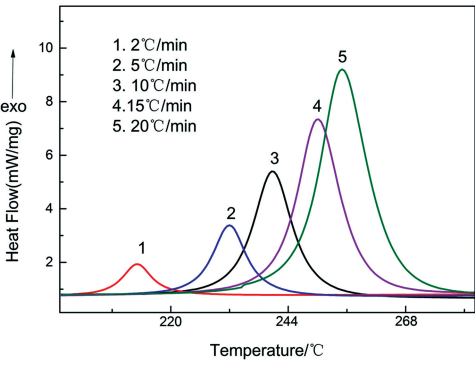


图 10 FBZ-2 的非等温 DSC 曲线

Figure 10 DSC curves of FBZ-2 at different heating rates

从 DSC 数据得到 FBZ-1 和 FBZ-2 的固化特征温度如表 1 所示,即固化反应起始温度 T_i 、峰值温度 T_p 和终止温度 T_f 。

表 1 FBZ-1 和 FBZ-2 的固化特征温度
Table 1 Curing characteristic temperatures of FBZ-1 and FBZ-2

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$		$T_p(^{\circ}\text{C})$		$T_f(^{\circ}\text{C})$	
	FBZ-1	FBZ-2	FBZ-1	FBZ-2	FBZ-1	FBZ-2
2	212.2	207.1	215.2	213.1	217.7	219.2
5	227.7	221.8	231.2	228.7	234.1	235.7
10	239.5	233.0	243.8	240.9	248.6	248.8
15	244.2	240.1	253.8	248.5	259.4	257.7
20	251.6	244.2	256.7	253.3	265.1	263.9

根据 Kissinger 微分法^[15,16],与 Crane 方程^[17]计算 FBZ-1,FBZ-2 固化反应的表观活化能、指前因子、反应级数,结果如表 2 所示。

表 2 FBZ-1 和 FBZ-2 的固化动力学参数
Table 2 Curing kinetic parameters of FBZ-1 and FBZ-2

固化体系	活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	指前因子 A	反应级数 n
FBZ-1	107.60	4.02×10^{13}	0.9216
FBZ-2	112.90	3.95×10^{13}	0.9322

为获得 PBZ 树脂的最佳固化温度,通常使用 $T-\beta$ 外推法来计算升温速率为零时的固化温度,图 11 和图 12 分别为固化体系 FBZ-1 和 FBZ-2 的 $T-\beta$ 拟合直线与固化特征温度,因此可将 FBZ-1 树脂的固化各阶段温度设置为:初始固化温度 215 $^{\circ}\text{C}$;主固化温度 217 $^{\circ}\text{C}$;后固化温度 219 $^{\circ}\text{C}$ 。FBZ-2 树脂的固化各阶段温度设置为:初始固化温度 209 $^{\circ}\text{C}$;主固化温度 215 $^{\circ}\text{C}$;后固化温度 221 $^{\circ}\text{C}$ 。实际上,如此小的固化温度差异区分对热固性树脂的固化而言意义并不大,因此,在实际的固化过程中,FBZ-1 和 FBZ-2 的最佳固化温度可以设定为 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

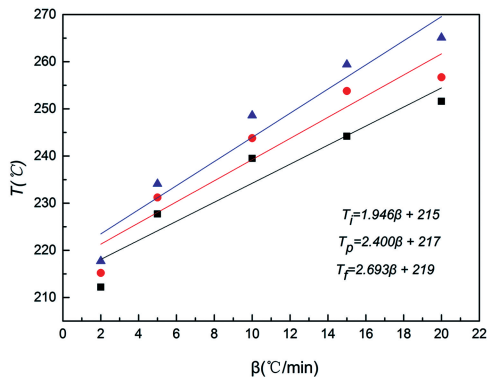
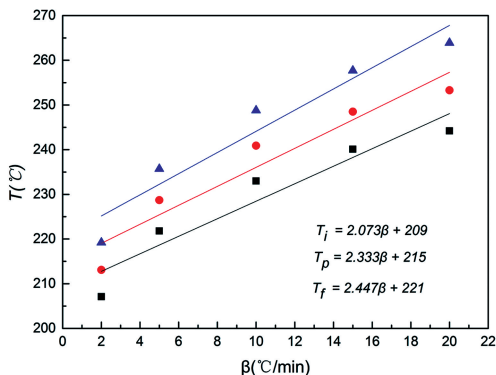


图 11 FBZ-1 固化体系 $T-\beta$ 拟合直线
Figure 11 $T-\beta$ relationship diagram of FBZ-1

2.3 FBZ-1、FBZ-2 及其聚合物 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的热性能

单体 FBZ-1 的 TG-DSC 曲线如图 13 所示,DSC 曲线中 160 $^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰为样品的熔融峰,表明 FBZ-1 熔点在 160 $^{\circ}\text{C}$ 左右,从 FBZ-1 分子结构上看,茛基的引入,使分子刚性增强,对称性也有所增加,因

图 12 FBZ-2 固化体系 T - β 拟合直线Figure 12 T - β relationship diagram of FBZ-2

此,其熔点相较于不含茚基结构的苯并噁嗪单体有显著提高;同时熔融峰峰形尖锐,表明 FBZ-1 单体纯度较高。211℃~255℃处的强烈尖峰,为样品开环聚合的放热峰,表明 FBZ-1 单体在 211℃之后发生开环聚合。从 TG 曲线上看,FBZ-1 从 115℃开始失重,在 115℃~210℃之间失重较为缓慢,归结于单体小分子的热失重,210℃~250℃之间失重加剧,表明 FBZ-1 单体的开环聚合发生并快速进行,与 DSC 曲线反映的样品熔融和开环聚合情况相吻合,说明 FBZ-1 开环聚合的初始温度在 210℃左右。250℃后,失重再次变缓,说明此时单体开环聚合逐渐趋于完全,形成交联聚合物 PFBZ-1。

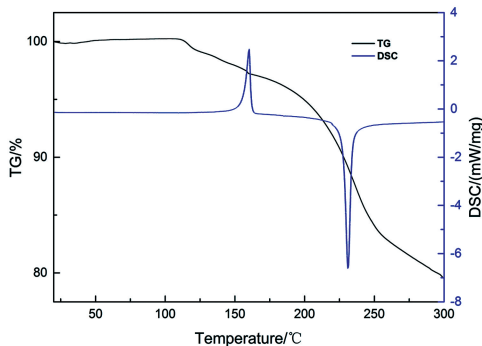


图 13 FBZ-1 的 TG-DSC 曲线

Figure 13 TG-DSC curve of FBZ-1

图 14 为单体 FBZ-2 的 TG-DSC 曲线图。DSC 曲线中 147℃处的吸热峰为单体的熔融峰,说明单体熔点在 147℃左右,同时其峰形尖锐,同样表明样品有较高纯度。220℃~260℃间的强放热峰为 FBZ-2 的开环聚合峰。从 TG 曲线上看,曲线从 145℃开始缓慢失重,当温度达到 230℃时失重加剧,表明单体发生了开环聚合,与 DSC 曲线所反映的样品熔融和开环聚合情况也相吻合,说明 FBZ-2 开环聚合的初始温度在 220℃左右。230℃后,FBZ-2 一直保持较快的热失重,暗示了 FBZ-2 开环聚合过程中有较为显著的小分子释放,这很可能是由于分子结构中的甲氧基在高温下部分断裂产生的小分子所致。这也将导致 PFBZ-2 高温分解后的残炭率下降。

聚合物 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的热性能通过 TG 测定,其 TG 曲线如图 15,由 TG 曲线可知,2 种聚合物开始热分解的温度均在 250℃以上,这是由于聚苯并噁嗪的交联结构稳定性较强所致,达到分解温度后,随着温度的升高聚合物逐渐失重,分解到一定程度后又再次趋于稳定。由 TG 曲线得到的热性能数据 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 热失重温度和 850℃的残炭率 Y_{c850} 列于表 3,与传统的苯并噁嗪树脂(如 PPA 的残炭率为 28.6%^[18])相比,PFBZ-1 和 PFBZ-2 的残炭率都远远高于 PPA。由此可见,茚基的引入显著地增强了苯并噁嗪聚合物的热稳定性。

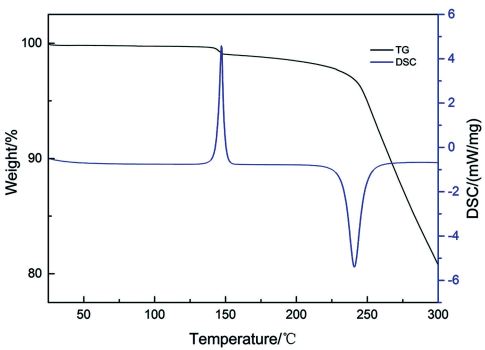


图 14 FBZ-2 的 TG-DSC 曲线
Figure 14 TG-DSC curve of FBZ-2

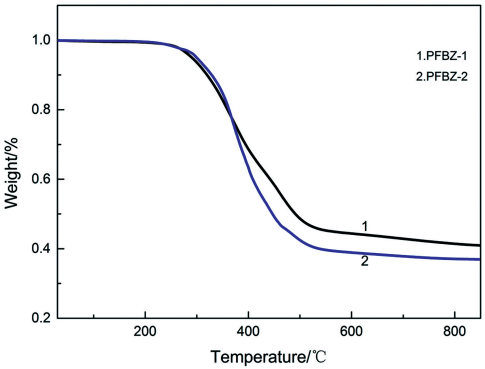


图 15 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的 TG 曲线
Figure 15 The TG curve of polymers

表 3 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的热性能数据
Table 3 Thermal performance of polymers

聚合物	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Y_{c850} (%)	LOI (%)
PFBZ-1	290	319	40.9	33.86
PFBZ-2	299	328	36.9	32.26

2.4 聚合物 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的阻燃性

聚合物的阻燃性能一般可用极限氧指数(LOI)来表示,由经验公式 $LOI=17.5+0.4Y_c$ ^[18] 计算得到 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的极限氧指数分别为 33.86%和 32.26%(见表 3),聚合物 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的极限氧指数均高于 27%,表现出较好的阻燃性能^[19,20]。这是由于苯并噁嗪聚合物中含有大量氮原子,且氮原子直接连在刚性很强的苕基结构上,形成共轭,一方面提升了树脂的分解温度;另一方面,树脂在高温下首先发生噁嗪开环产生羟基,进而释放出 NO₂、N₂、NH₃、CO₂、H₂O 等不可燃气体,起到降低可燃物表面温度及隔氧作用,降低燃烧速度。同时,氮气能捕捉高能自由基,抑制聚合物的持续燃烧,从而达到阻燃的效果。从 PFBZ-1 和 PFBZ-2 的单体结构来看,FBZ-2 相较于 FBZ-1,噁嗪环上多了一个甲氧基,正如前面热性能所分析的那样,230℃后,FBZ-2 保持相对较快的热失重,表明 FBZ-2 在开环聚合过程中,分子结构中的甲氧基在高温下会发生部分断裂,释放出更多的小分子,导致 PFBZ-2 高温(850℃)分解后的残炭率(36.9%)比 PFBZ-1 的残炭率(40.9%)低。由残炭率计算得到的极限氧指数,PFBZ-2 要略低于 PFBZ-1,反映到阻燃性上,二者没有显著差异。二者良好的阻燃性能,主要归结于单体分子中的噁嗪环

结构以及茛基刚性基团的引入。

3 结 论

(1)以茛为初始原料,通过溶液法合成了 2 个新型茛基苯并噁嗪单体,通过热聚合得到其聚合物,利用红外光谱和核磁共振谱对其结构进行了表征,证实产物结构为目标化合物;

(2)通过 DSC 法与固化动力学得到 2 个茛基苯并噁嗪(FBZ-1,FBZ-2)表观活化能,分别为 $107.60\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $112.90\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应级数分别为 0.9216、0.9322。使用 $T\text{-}\beta$ 外推法计算获得其最佳固化温度,FBZ-1 和 FBZ-2 的最佳固化温度均可设定为 220°C ;

(3)通过 DSC 和 TGA 对单体及其聚合物的热性能进行了研究。结果表明,FBZ-1 和 FBZ-2 呈现出典型的热开环固化特征,放热峰顶温度($5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率)分别为 231.2°C 、 228.7°C ;其聚合物初始热分解温度(热失重 5%)达 290°C 、 299°C ; 850°C 时的残炭率达到 40.9%和 36.9%,极限氧指数 33.86,32.26。与传统的苯并噁嗪相比,茛基苯并噁嗪树脂(PFBZ)表现出更好的热稳定性和阻燃性能。

参考文献:

- [1] Chernykh A, Agag T, Ishida H. *Macromolecules*, 2009, 42 (14): 5121~5127.
- [2] Xu M Z, Jia K, Liu X B. *High Perform Polym*, 2016, 28 (10): 1161~1171.
- [3] Xu Y, Dai J, Ran Q C, Gu Y. *Polymer*, 2017, 123(11): 232~239.
- [4] Sponton M, Lligadas G, Rondaj J C, Galia M, Cadiz V. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94 (10): 1693~1699.
- [5] Zhang H C, Li M, Deng Y Y, Zhang C X, Ran Q C, Gu Y. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(19): 40823~40829.
- [6] Agag T, Takeich I T. *Macromolecules*, 2003, 36 (16): 6010~6017.
- [7] Wan L, Wang J L, Sun Y H, Feng C, Li K X. *RSC Adv*, 2015, (5): 5331~5342.
- [8] Wang C F, Hung S W, Kuo S W, Chang C J. *Appl Surf Sci*, 2014, 320: 658~663.
- [9] Liu W B, Qiu Q H, Wang J, Huo Z C, Sun H. *Polymer*, 2008, 49(20): 4399~4405.
- [10] Wang J, Wu M Q, Liu W B, Yang S W, Bai J W, Ding Q Q, Li Y. *J Eur Polym*, 2010, 46(5): 1024~1031.
- [11] Fu Z E, Xu K, Liu X, Liu H, Chen M. *Polym Mater Sci Eng*, 2012, 28(2): 5~8.
- [12] Chen Y P, He X Y, Dayo A Q, Wang J Y, Liu W B, Tao J W. *Polymer*, 2019, 179: 121620~121625.
- [13] Wang T, He X Y, DAYO A Q, Wang J Y, Liu W B. *React Funct Polym*, DOI:10.1016/j.reactfunctpolym, 2019, 104344.
- [14] 冯骞, 胡卫兵. *应用化学*, 2008, 25(8): 980~982.
- [15] Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702~1706.
- [16] 余文俊, 张道洪, 陈苏芳. *化学与生物工程*, 2016, 33(11): 32~35.
- [17] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. *Polym Sci: Polym Lett Ed*, 1973, 11(8): 533~540.
- [18] Tan Z W, Wu X, Zhang M, Oiu J J, Liu C M. *Polym Bull*, 2015, 72: 1417~1431.
- [19] 马红霞, 马鹤鸣, 邱进俊, 刘承美. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(7): 24~34.
- [20] Liu Y, Ran Q C, Gu Y. *Polym Degrad Stab*, 2019, 163: 15~24.
- [21] 赵春霞, 赵玲, 何晓佳, 苟浩澜, 李云涛. *高分子学报*, 2018, (9): 1336~1344.

Synthesis, Curing Kinetics and Thermal Properties of Fluorene-Based Benzoxazines

ZHANG Su-meng¹, WANG Meng¹, LIU Jia-heng¹, LIU Ying-xuan^{1,2*}, HU Wei-bing¹

(1. *School of Chemical and Environmental Engineering, HuBei MinZu University, Enshi 445000, China;*

2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

Abstract: Two new fluorene-based benzoxazine monomers (3-fluorenyl-3,4-dihydro-1,3-benzoxazine (FBZ-1) and 3-fluorenyl-6-methoxyl-3,4-dihydro-1,3-benzoxazine (FBZ-2)) were synthesized through the reaction of phenol/para methyl phenol with formaldehyde and 2-anilino fluorene. 2-anilino fluorene was from the nitric acid reduction of fluorene. The chemical structures were confirmed through FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR analyses. The polymerization reactions of the precursors were monitored with Differential Scanning Calorimetry (DSC) and FT-IR. The curing kinetics were investigated, activation energy and optimum curing temperature were obtained. The thermal properties of cured polymers were evaluated through DSC and Thermo Gravimetric Analysis (TGA). The two fluorene-based benzoxazines show that the typical curing characteristic of the oxazine ring-opening centred at 231.2°C for FBZ-1 and 228.7°C for FBZ-2. The thermal decomposition temperature (5% weight loss) and the char yield (Yc) of fluorene-based polybenzoxazine at 850°C is 290°C and 40.9% for FBZ-1, 299°C and 36.9% for FBZ-2. Limit oxygen index (LOI) is 33.86, 32.26, respectively.

Key words: Benzoxazine; Fluorene; Curing kinetics; Thermal properties