

• 教学 •

本科高分子化学动力学实验的设计与实施:基于香草醛/呋喃甲胺的生物基苯并噁嗪树脂的绿色制备与固化动力学

饶静一, 陈森斌, 舒宏晖, 李秋莲, 龚时琼, 刘承美*

(华中科技大学化学化工学院化学实验中心, 武汉 430074)

摘要:聚合动力学是高分子化学理论教学的重点及难点,但与之对应的动力学实验教学,因受教学学时、实验硬件等条件的限制,一直是一个薄弱环节。特别是热固性树脂的固化动力学实验,基本上在本科阶段没有涉及。本文利用可再生资源香草醛和呋喃甲胺为主要原料,采用绿色溶剂乙醇制备了生物基苯并噁嗪,利用差示扫描量热仪(DSC)研究了苯并噁嗪的固化动力学,确定了固化反应的活化能、反应机理和静态固化工艺。本文展示:国产 DSC 设备所获得实验结果基本满足本科实验教学要求,为该实验项目的推广创造了条件。

关键词:本科实验教学; 聚合动力学; 生物基苯并噁嗪; 热固性树脂; 创新能力

Design and Implementation of Polymerization Kinetic Experiments for Undergraduate Students: Green Preparation and Curing Dynamics of Bio-benzoxazine Based on Vanillin/Furfurylamine

RAO Jing-yi, CHEN Sen-bin, SHU Hong-hui, LI Qiu-lian, GONG Shi-qiong, LIU Cheng-mei*

(Center for Experimental Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Though polymerization dynamics is the key point during the teaching of polymer chemistry, the corresponding dynamic experiments for undergraduates hasn't caught necessary attentions due to the limitation of teaching hours and experimental hardware conditions. In particular, the curing dynamic experiments of thermosetting resin are basically not involved in the undergraduate stage. In this article, using renewable vanillin and furfurylamine as the feedstocks, a bio-benzoxazine was prepared and its curing kinetics, activation energy, reaction mechanism and static curing technology were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results obtained by the domestic DSC equipment basically meet the requirements of the undergraduate experimental teaching, which creates enough chances for the promotion of the designed project described in this article.

Keywords: Experiment teaching; Kinetics of polymerization; Bio-benzoxazine; Thermosetting resin; Innovation ability

聚合动力学是高分子化学重要内容之一,是制定合成工艺、调控聚合物分子量和交联程度的理论基础,因此在本科阶段有关聚合动力学的教

学也是高分子化学课程的教学重点,也是教学难点^[1~3]。但在本科实验教学中,由于受学时、选课学生人数、测试条件等诸多因素的限制,与动力学

收稿: 2023-07-10; 修回: 2023-08-19

基金项目: 华中科技大学本科教学改革项目

* 通讯联系人: 刘承美, E-mail: liukui@mail.hust.edu.cn.

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.015

相关的实验项目相对较少,其重要意义在实验教学环节未得到充分的展现。

经典的本科聚合动力学实验为“膨胀计法测定自由基聚合的本体聚合速率”,该实验设备简单、现象易于观察,曾被各个高校广泛采用。该实验是通过测定聚合产生的体积变化量 ΔV (式 1),进而计算聚合速率和其他动力学参数。由于 ΔV 的准确计算依赖于毛细管的横截面积,因此要获得理想的实验结果,必须对所有膨胀计横截面积进行精确标定。但是随着实验人数的增加,逐一标定所有膨胀计几乎是不可能的。虽然改善恒温条件可使实验结果的精度有所提高^[4],但难以达到学生对实验期望值的要求。因此目前部分新版的实验教材已经放弃了该经典实验。

$$\overline{R_p} = -\frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{[M_0] - [M]}{\Delta t} = \frac{\Delta V}{V \cdot \Delta t} [M_0] \quad (1)$$

其中 $\overline{R_p}$ 为平均聚合速率, ΔM 为聚合时间 Δt 时单体浓度变化量, $[M_0]$ 为单体起始浓度, $[M]$ 为单体瞬时浓度, ΔV 为聚合时间 Δt 时体积变化量, V 为单体完全聚合时体积变化量。

为加强聚合动力学的实验教学,多所高校开设了具有特色的实验项目。清华大学^[5]利用学校完备的科研条件和学生人数较少的优势,开设了原子转移自由基聚合动力学试验;四川大学^[6]开设了熔融缩聚动力学实验,通过改变聚合温度测定反应速率常数与反应活化能。华中科技大学^[7]则充分利用选课学生多的特点,建立了协作性实验教学体系,开设了共聚单体竞聚率测定实验和可控自由基聚合实验。但总的来说^[8],目前高分子化学动力学实验项目数量有限,并且以热塑性聚合物的合成动力学为主,而对热固性树脂的聚合动力学,在本科阶段几乎没有相应的实验项目。因此应设计相应的实验内容,以完善本科聚合动力学实验教学内容,从而使学生全面掌握研究聚合动力学的理论和基本方法。

苯并噁嗪是一类新型的热固性树脂,其固化机理为热引发的阳离子开环聚合^[9]。与环氧树脂、酚醛树脂等比较,苯并噁嗪树脂的固化反应无需任何催化剂和固化剂、无任何副产物释放、固化收缩率几乎为零;并且合成原料易得(酚+伯胺+甲醛)、制备步骤简单、分子结构设计灵活,是目前热固性树脂的前沿研究领域,其聚合动力学通常采用 DSC 法进行研究^[10]。这些特点决定了苯并噁嗪特别适合于本科实验教学设计。

利用可再生资源制备生物基苯并噁嗪,是苯并噁嗪树脂原料绿色化的途径之一。可利用的生物基酚包括腰果酚、丁香酚、愈创木酚等;生物基胺包括氨基酸、呋喃甲胺、十八烷基胺等^[11]。我们从可再生资源利用和绿色化学的理念出发,以可再生的香草醛和呋喃甲胺为主要原料^[12],采用绿色溶剂制备生物基苯并噁嗪,并利用国产和进口 DSC 设备对所制备苯并噁嗪的固化动力学进行了对比研究,实验结果证明国产 DSC 设备获得的实验结果基本可满足本科实验教学要求。

1 实验部分

1.1 实验目的及意义

(1) 学习苯并噁嗪树脂的绿色制备方法,并利用核磁共振、红外光谱等技术对其化学结构进行表征;具有设计新型生物基苯并噁嗪的能力;

(2) 学习 DSC 法研究热固性树脂聚合动力学的方法,掌握利用 DSC 数据计算聚合动力学参数的处理方法;

(3) 深刻体会“绿水青山,就是金山银山”这一科学论断的科学含义,理解可再生资源高效利用的现实意义。

1.2 苯并噁嗪制备原理及动力学研究理论基础

1.2.1 苯并噁嗪树脂的合成及聚合反应

苯并噁嗪树脂是通过 Mannich 缩合闭环反应获得的,其合成反应如图 1 所示。适合作为聚合单体的苯并噁嗪,大多数具有 1,3-杂环结构。苯并噁嗪的聚合温度一般大于 220 °C,因此在单体合成温度下具有较好的热稳定性,不会发生聚合反应,为学生实验提供了方便。该聚合反应属于阳离子开环聚合机理^[9](图 1)。噁嗪环在热引发下发生开环反应,生成阳离子中间体,随后与单体结构中的呋喃环发生亲电加成,即可形成二聚体。经过多次的开环-加成反应,即可形成高度交联的体型聚合物。

1.2.2 非等温 DSC 法研究固化动力学的基本原理

苯并噁嗪的固化反应是噁嗪环开环断裂并形成新的化学键的过程,因此反应通常伴随着放热(焓变 ΔH)。聚合热的大小与噁嗪环的反应程度(固化度, α) 有关。因此固化反应速率 ($d\alpha/dt$) 可以用两个独立的方程式进行描述(式 2):

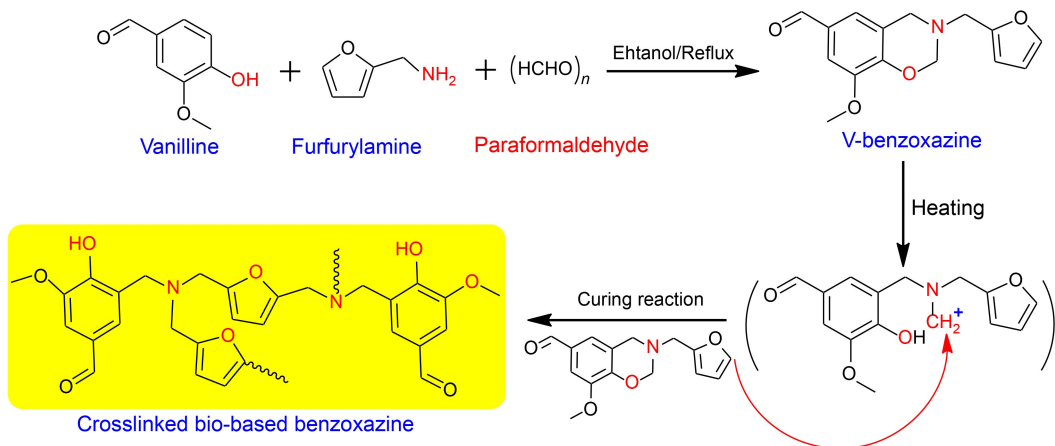


图 1 生物基苯并噁嗪的合成与聚合反应

Figure 1 Synthesis and polymerization of bio-based benzoxazines

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varphi \frac{d\alpha}{dT} = K(T)f(\alpha) \quad (2)$$

其中 $k(T)$ 是与温度相关的反应速率常数, $f(\alpha)$ 是依赖于反应机理的固化度的函数, $\varphi = dT/dt$ 为恒定加热速率。固化度可以按照以下公式计算:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{H_0} \quad (3)$$

其中 ΔH_t 是固化反应进行到时间 t 的聚合焓, H_0 是固化反应总聚合焓。固化反应的温度依赖性可以用 Arrhenius 方程表示:

$$K(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

其中 E_a 为固化反应表观活化能, A 为指前因子, R 为理想气体常数。

研究表明:采用非等温 DSC 进行测试,可以避免等温 DSC 测试初期热流不稳定产生的实验误差。通过测定不同升温速率下的 DSC 曲线,可以利用焓变计算在不同固化温度下的固化度 α 。将 $k(T)$ 带入速率方程,并做数学变换。考虑到升温速率 $\beta = dT/dt$, 因此反应程度与温度的变化关系用方程表示:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

目前常采用 Kissinger、Ozawa 和 Flynn-Wall-Ozawa^[13] 方法研究苯并噁嗪的固化动力学,并可计算聚合活化能、确定聚合反应类型、不同温度下聚合反应程度等,文献^[13]对数据处理过程做了详细阐述。

1.2.3 实验试剂及测试仪器与方法

实验试剂:呋喃甲胺(糠胺,99%,湖北江盐天

祥化工有限公司,减压蒸馏提纯后使用),香草醛(AR,国药集团化学试剂有限公司),多聚甲醛(AR,国药集团化学试剂有限公司)。溶剂(乙酸乙酯、无水乙醇、二氯甲烷、1,4-二氧六环和 2-甲基四氢呋喃)均为分析纯试剂,直接使用。

实验仪器:红外光谱仪(ALPHA II,德国 Bruker 公司),90MHz 核磁共振仪(Spinsolve NMR,新西兰 Magritek 公司),400 MHz 核磁共振仪(AV400MHz,德国 Bruker 公司),微机差热天平(HCT-1,北京恒久实验设备有限公司),差示扫描量热仪(404 F3 Pegasus,德国耐驰公司)。

1.2.4 香草醛/呋喃甲胺苯并噁嗪的合成

向烧瓶中依次加入 6.38 g 呋喃甲胺(65.73 mmol),4.00 g 聚甲醛(133.33 mmol),加入 30 mL 无水乙醇,然后加入 10.0 g 香草醛(65.73 mmol),回流反应至预定时间结束反应。冷却至室温后有淡黄色固体析出,过滤收集固体。固体用无水乙醇重结晶,50 °C 真空干燥,得到浅黄色固体 6.52 g,产率 66.1%。

1.2.5 DSC 研究苯并噁嗪固化动力学

分别采用国产 HCT-1 微机差热天平和德国耐驰 404 F3 Pegasus 差示扫描量热仪,在惰性气体保护下进行样品 DSC 测试。升温速率为 5、10、15、20、25 °C/min,测试温度范围为室温~350 °C,氮气流速为 40 mL/min。

2 实验结果与讨论

2.1 香草醛/糠胺苯并噁嗪的合成溶剂选择

已经报道的香草醛/糠胺苯并噁嗪合成方法包括溶剂法^[14]和无溶剂法^[15~18]。溶剂法采用甲

苯做溶剂,反应结束后采用 NaOH 溶液洗涤,然后除去溶剂获得产物。显然,溶剂法不符合绿色化学的基本要求。无溶剂法是目前合成香草醛/糠胺苯并噁嗪的主要方法,优点是不需要任何溶剂和催化剂,反应结束后直接采用无水乙醇重结晶即可获得产品。但是我们在重复该实验时发现:无溶剂法需要严格控制反应温度,否则易产生交联产物,并且反应时间超过 20 h (80 ℃) 才能获得较好的结果,显然不适合于本科学生实验。为此我们利用已经建立的协作性实验体系^[7],对反应溶剂和时间进行了筛选。发现二氧六环、2-甲基四氢呋喃、乙醇皆是反应的合适溶剂(表 1)。其中 2-甲基四氢呋喃、无水乙醇为可再生绿色溶剂,其中以乙醇为溶剂时产率较高,回流反应 8 h 的产率可以达到 66.1%,完全满足学生实验的要求。

表 1 使用不同溶剂时香草醛/糠胺苯并噁嗪的产率*
Table 1 Yield of vanillin/furfuramine benzoxazine with different solvents

溶剂	反应时间 (h)	理论产量 (g)	实际产量 (g)	产率 (%)
1,4-二氧六环	4.5	17.96	5.12	31.3
2-甲基四氢呋喃	4.5	17.96	6.52	36.3
乙醇	4.5	17.96	7.04	39.2
乙醇	8.0	17.96	11.93	66.1
乙醇	回流过夜	17.96	15.46	86.1

* 香草醛(10 g):聚甲醛(4.00 g):糠胺(6.38 g)的摩尔比为 1:2:1。

反应结束后,将反应混合物溶液冷却到室温,即有片状白色晶体析出(图 2),现象非常清晰,便于学生观察。过滤,并用冷无水乙醇淋洗晶体,真空干燥后即可获得目标产物。产物熔点为 122.8~

123.8 ℃ 之间,熔程在 1 ℃ 以内,表明产物较纯净。其红外光谱(图 3)表明:1683 cm⁻¹ 为醛基的特征吸收峰;1577、1487 cm⁻¹ 为苯环的特征吸收;1226、903 cm⁻¹ 为噁嗪环的特征吸收;1464、1011、760 cm⁻¹ 为呋喃环的特征吸收峰。

产物的化学结构进一步用 NMR 结果进行确认。¹H-NMR 结果表明(图 4a):醛基质子化学位移为 δ=9.81,噁嗪环上氧与氮原子之间亚甲基的化学位移为 δ=5.08,氮原子与苯环之间亚甲基的化学位移为 δ=4.09。化学位移在 δ=7.29~7.63 处的三个多重峰为苯环上的两个质子峰和呋喃环上与氧原子相邻的质子峰,呋喃环上另外两个质子的化学位移为 δ=6.27、6.34。δ=3.94 的两个峰归属于甲氧基质子和氮原子与呋喃环之间亚甲基的质子。

¹³C-NMR(图 4b)的结果也进一步证明了产物结构正确性(¹³C-NMR, DMSO-d₆, TMS, δ):190.80, 150.96, 149.12, 148.47, 142.75, 129.19, 124.72, 119.72, 110.27, 109.26, 108.02, 83.26, 56.04, 48.80, 48.32)。

2.2 非等温 DSC 研究香草醛/呋喃甲胺苯并噁嗪的固化动力学

利用 DSC 设备研究苯并噁嗪的聚合动力学,每个学生需要约 6~8 学时才能完成 5 个升温速率的测试。由于本科实验参与人数较多(>40 人/学期),因此足够的设备台套数是保证课程顺利进行的硬件条件。为此学院购入了 6 台国产 DSC 设备供本科生使用(HCT-1 型差热天平,北京恒久实验设备有限公司)。为了比较实验结果,同时采用 404 F3 Pegasus 型 DSC(德国耐驰公司)在同样的条件下进行测试。

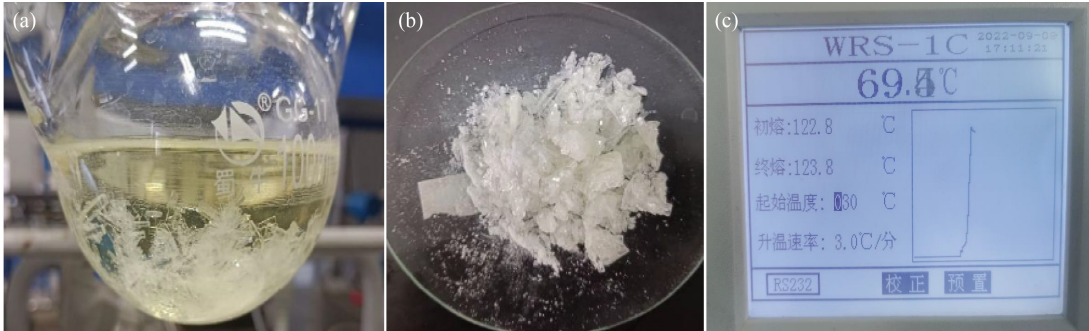


图 2 苯并噁嗪制备过程中的照片(a:结晶析出;b:直接过滤产晶体;c:熔点测定)

Figure 2 Digital images of preparing vanillin/furfurylamine benzoxazine (a: crystallization in reaction solvent; b: product by filtration; c: melting point measurement)

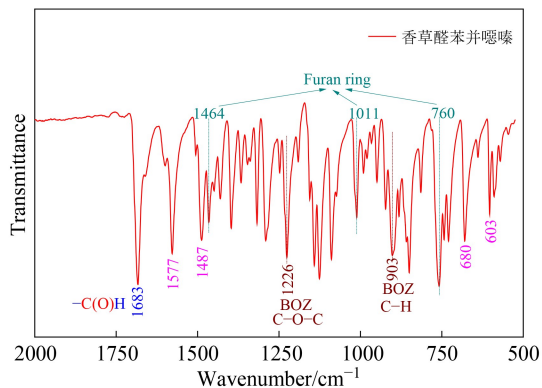


图 3 香草醛/糠胺苯并噁嗪的红外光谱图

Figure 3 FT-IR spectrum of vanillin/furfurylamine benzoxazine

2.2.1 香草醛/呋喃甲胺苯并噁嗪的非等温 DSC 曲线

由图 5 可见:恒久 HCT-1 测得苯并噁嗪的熔点对升温速率有较大依赖性,熔点范围在 127~132 °C 之间;耐驰 404 F3 测得的熔点稳定在 121 °C 左

右。随着升温速率的增加,国产仪器测的峰值固化温度由 197.1 °C 增加到 228.6 °C,反应焓变由 2.81 J/g 增加到 3.88 J/g;在相同条件下 404 F3 测的固化峰值固化温度由 192.8 °C 增加到 220.7 °C,反应焓变由 2.56 J/g 增加到 4.29 J/g。比较两组 DSC 结果可以发现:两种仪器的测试结果较为接近,耐驰 DSC 的测定重现性略优于国产 DSC 设备。

2.2.2 香草醛/糠胺苯并噁嗪固化反应表观活化能

活化能是表征固化动力学的关键参数之一,是高分子化学理论教学中的重点。因此利用 DSC 测试结果计算苯并噁嗪的固化反应活化能,对于深刻理解聚合动力学是非常有意义的。本实验分别采用 Kissinger^[19]、Ozawa^[20] 及 Flynn-Wall-Ozawa (F-W-Q 法)^[21] 计算苯并噁嗪的的表观固化活化能。

Kissinger 法^[19] 的基本假设为放热到达峰值温度时固化速率最大,相关方程如下:

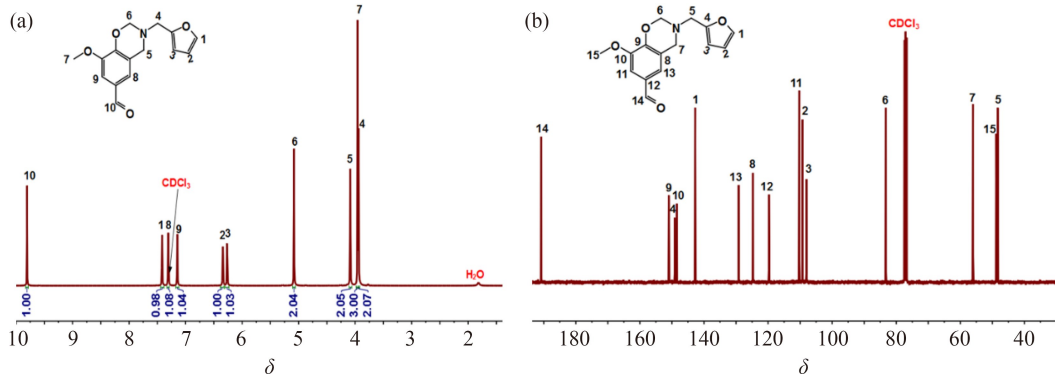


图 4 香草醛/糠胺苯并噁嗪的核磁共振氢谱(a)和碳谱(b)

Figure 4 (a) ¹H- and (b) ¹³C-NMR spectra of vanillin/furfurylamine benzoxazine

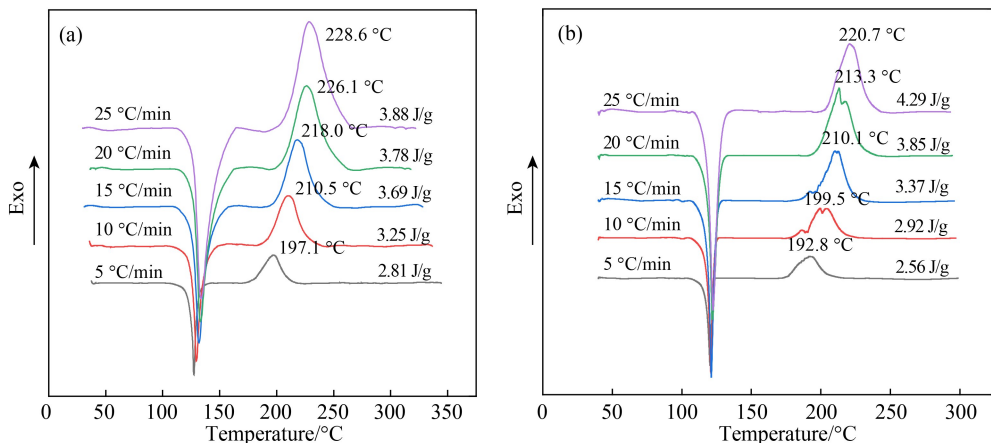


图 5 北京恒久 HCT-1 (a)与耐驰 404 F3 Pegasus 型 DSC (b)测得的 DSC 曲线

Figure 5 DSC curves of vanillin/furfurylamine benzoxazine at different heating rates (a: Beijing Hengjiu HCT-1; b: Netzsch 404 F3 Pegasus DSC)

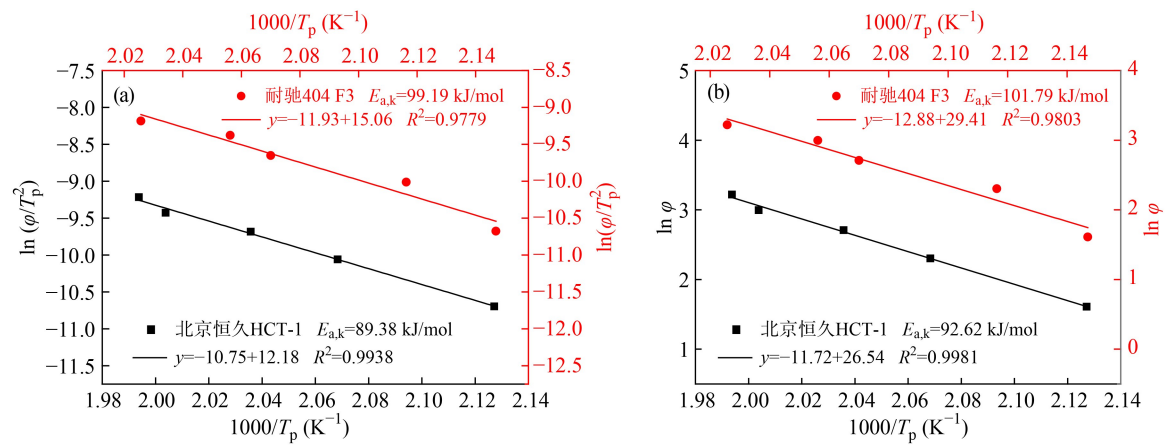


图 6 北京恒久 HCT-1 与耐驰 Pegasus 设备所测 DSC 数据计算的固化活化能: (a) Kissinger 法, (b) Ozawa 法
Figure 6 Activation energies of polymerization calculated by Kissinger (a) and Ozawa (b) method according to DSC data obtained from HCT-1 and Pegasus DSC instruments

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln \left(\frac{Q_p A R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R T_p} \quad (6)$$

式(6)中 ϕ 为测试时的升温速率, T_p 为不同升温速率 DSC 曲线上的峰值温度(开尔文温度)。以 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图, 线性拟合可得一条直线, 直线斜率 $\times 8.314$ 即可得到由 Kissinger 法计算的活化能 $E_{a,k}$ 。根据 HCT-1 型 DSC 结果计算的活化能 $E_{a,k}=89.38$ kJ/mol, 404 F3 型 DSC 结果计算的活化能 $E_{a,k}=99.19$ kJ/mol (图 6a)。

Ozawa 法^[20]的基本假设为在不同的升温速率下, DSC 曲线上对应固化峰值温度的固化度不变, 活化能与升温速率的关联方程式如下:

$$\ln(\phi) = \ln \left(\frac{A E_a}{R} \right) - \ln F(\alpha) - 1.052 \left(\frac{E_a}{R T_p} \right) - 5.331 \quad (7)$$

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (8)$$

式(7)中 $F(\alpha)$ 是常函数, 由式(8)积分得到。以 $\ln \phi$ 对 $1000/T_p$ 作图, 进行线性拟合可得一条直线, 直线的斜率 $\times 8.314/1.052$ 可得到由 Ozawa 法计算的活化能 $E_{a,o}$ 。基于恒久 HCT-1 的活化能 $E_{a,o}=92.62$ kJ/mol, 耐驰 404 F3 Pegasus 的活化能 $E_{a,o}=101.79$ kJ/mol。同一种仪器使用不同方法求得的活化能略有不同, 是因为两种方法不同的假设造成的。

F-W-O 法^[21]的基本假设为: 在不同的升温速率下, 当固化度 α 相同时, 反应放出的热量相同, 固化度可通过对 DSC 曲线积分得到。计算活化能的相关方程为(式 9):

$$\ln(\phi) = \ln \left(\frac{A E_a}{R} \right) - \ln g(\alpha) - 1.052 \left(\frac{E_a}{R T_p} \right) - 5.331 \quad (9)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{\int_{T_0}^T \frac{\partial H}{\partial T} dT}{\Delta H_T} \quad (11)$$

式(9)中 $g(\alpha)$ 由式(10)积分得到, 固化度 α 由式(11)计算得到。固化与温度的关系曲线(图 7)均为 S 型曲线, 表明在固化初期, 反应温度较低, 反应速率慢, 固化度的增加较为缓慢; 当反应后期, 由于聚合引起体系粘度的增加, 造成体系流动性变差, 分子间的反应速率下降, 反应放热也随之减少, 固化度的增加变得平缓。

由固化度与温度的关系曲线可得到在不同升温速率下到达不同固化度 ($\alpha=0.1, 0.2, 0.3, \dots, 0.9$) 时的温度 T , 以 $\ln \phi$ 对 $1000/T_p$ 作图, 然后进行线性拟合即可得到不同固化度的 Flynn-Wall-Ozawa 曲线(图 8), 根据拟合直线的斜率 $\times 8.314/1.052$ 可得到不同固化度下的活化能 $E_{a,f}$ (表 2)。对 $E_{a,f}$ 取平均值, 北京恒久 HCT-1 得到的 $E_{a,f}=83.49$ kJ/mol, 耐驰 404 F3 得到的 $E_{a,f}=100.08$ kJ/mol。

比较三种方法所得到活化能可知: 对于同种设备, 虽然不同的假定条件造成了活化能数值有一定的差别, 但是比较接近, 在可接受的误差范围内。而对不同设备, 依据 DSC 测试结果计算的活化能数据, 具有明显的差别。采用耐驰 404 F3 型 DSC 设备所获得的活化能值与文献报道较为接近^[16]。

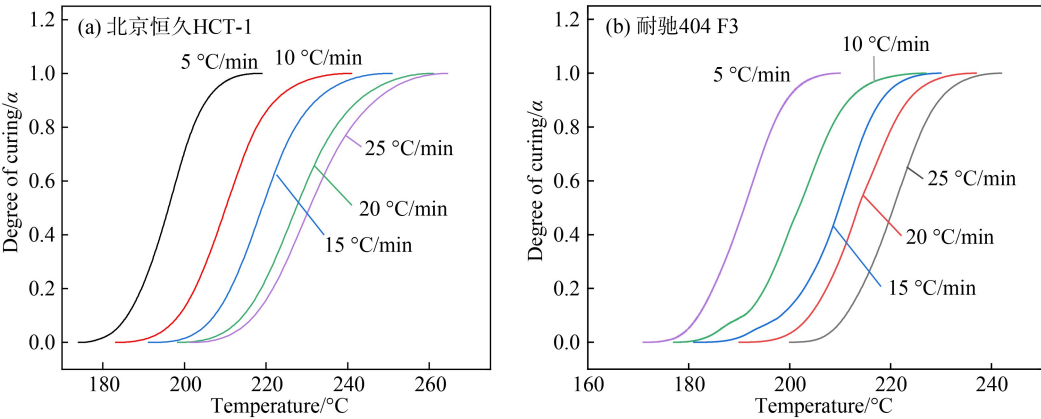


图 7 北京恒久 HCT-1 (a)与耐驰 404 F3 DSC (b)的固化度与温度的关系曲线

Figure 7 Curves of curing degree α vs. temperature of Beijing Hengjiu HCT-1 (a) and Netzsch 404 F3 Pegasus DSC (b) at different heating rates

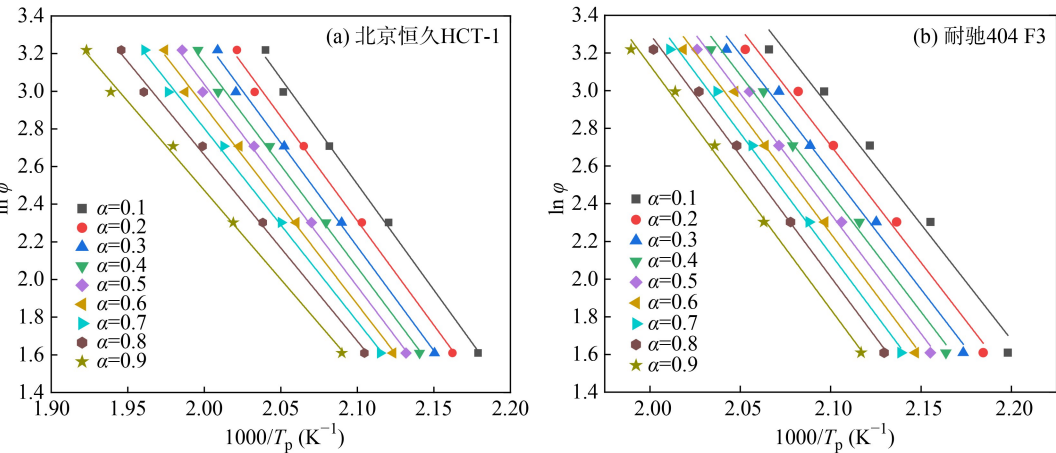


图 8 北京恒久 HCT-1 (a)与耐驰 404 F3 DSC (b)的 Flynn-Wall-Ozawa 图

Figure 8 Linear fittings of Beijing Hengjiu HCT-1 (a) and Netzsch 404 F3 Pegasus DSC (b) by Flynn-Wall-Ozawa method under different curing degrees

表 2 两种仪器通过 Flynn-Wall-Ozawa 法得到的不同固化度下的活化能

Table 2 Activation energies of polymerization calculated by Flynn-Wall-Ozawa method under different curing degrees based on the data obtained from the two different instruments

α	北京恒久 HCT-1		德国耐驰 404 F3 Pegasus	
	$E_{a,f}$ (kJ/mol)	R^2	$E_{a,f}$ (kJ/mol)	R^2
0.1	88.83	0.997	96.89	0.980
0.2	87.57	0.997	98.31	0.991
0.3	87.25	0.997	98.55	0.991
0.4	85.75	0.997	99.34	0.991
0.5	84.88	0.997	100.61	0.992
0.6	83.22	0.997	101.32	0.993
0.7	81.09	0.997	101.48	0.995
0.8	78.16	0.997	101.87	0.996
0.9	74.68	0.997	102.34	0.996
Average	83.49		100.08	

表 3 北京恒久 HCT-1 与耐驰 404 F3 DSC 求得苯并噁嗪固化反应活化能比较

Table 3 Comparison of polymerization activation energy measured by Beijing Hengjiu HCT-1 and Netzsch 404 F3 Pegasus DSC

计算方法	恒久 HCT-1 (kJ/mol)	耐驰 404 F3 (kJ/mol)	Reported values ^[16] (kJ/mol)
Kissinger	89.38	99.19	113.0
Ozawa	92.62	101.79	107.0
F-W-O	83.49	100.08	—

2.2.3 香草醛苯并噁嗪固化反应机理

根据 DSC 测试结果,可以对热固性树脂的固化机理(或固化反应类型)进行判断,从而了解聚合反应速率与固化度等因素之间的关系。一般而言,固化反应类型可分为 n 级反应和自催化反

应两类,不同反应类型对固化度的依赖性可以用不同的函数关系表示。对 n 级反应,固化度 α 与反应级数的关系可表示为式(12):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{12}$$

对于自催化反应,关系可表示为式(13):

$$f(\alpha) = a^m (1 - \alpha)^n \tag{13}$$

其中, m 与 n 表示反应级数。固化度达到 0.2~0.4 之间时,反应速率最大。Friedman^[22] 对固化机理进行研究,发现活化能与固化度之间存在如下关系(式 14):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\varphi \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \tag{14}$$

假设反应为 n 级反应,方程(14)可以变换为:

$$\ln[Af(\alpha)] = \ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E_a}{RT} = \ln A + n \ln(1 - \alpha) \tag{15}$$

式(15)中, $d\alpha/dt$ 的值通过固化度-温度关系曲线求微分可得, E_a 为通过 Kissinger^[19] 法计算得到

的活化能,因此以 $\ln[Af(\alpha)]$ 对 $\ln(1 - \alpha)$ 作图,如果得到的为一条直线,则说明该反应为 n 级反应,其斜率即为反应级数;如果所得到的不是一条直线,则表明固化反应为自催化机理。根据两种设备数据得到的 $\ln[Af(\alpha)] - \ln(1 - \alpha)$ 曲线如图 9 所示,曲线皆为有转折点的折线,因此苯并噁嗉树脂的固化反应为自催化反应。原因是开环产生的酚羟基对反应有明显的催化作用,并且酚羟基的浓度随反应固化度的提高而增大,因此聚合反应有加速现象。

2.2.4 香草醛苯并噁嗉固化工艺的确定

热固性材料的使用性能,不仅取决于树脂的化学结构(内因),还与固化工工艺(外因)等密切相关,因此制定合理的固化工工艺也是动力学研究的内容之一。利用 DSC 设备,可获得不同升温速率下固化反应的起始固化温度(T_0)、峰值固化温度(T_p)以及终点固化温度(T_m)。通过线性拟合可以获得升温速率为 0 °C 时的 T_0 、 T_p 、 T_m (图 10 和

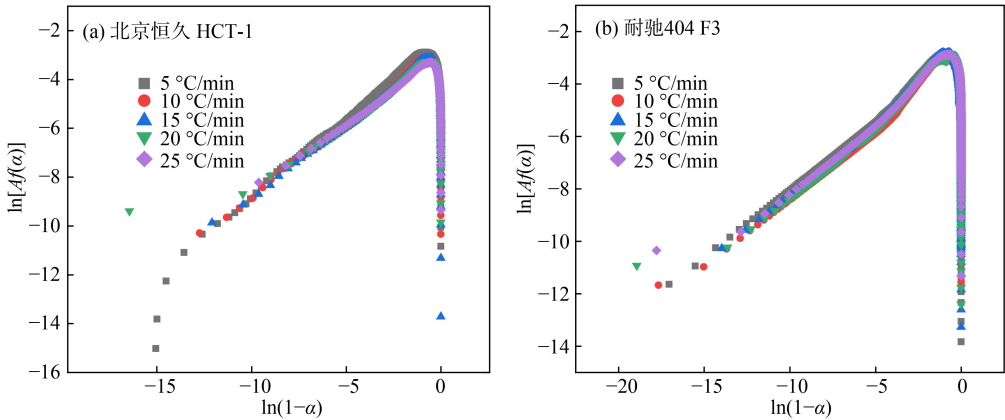


图 9 北京恒久 HCT-1 (a)与耐驰 404 F3 DSC (b)的 $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1 - \alpha)$ 曲线

Figure 9 Curves of $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1 - \alpha)$ calculated by Friedman method based on the data of (a) Beijing Hengjiu HCT-1, (b) Netzsch 404 F3 Pegasus DSC

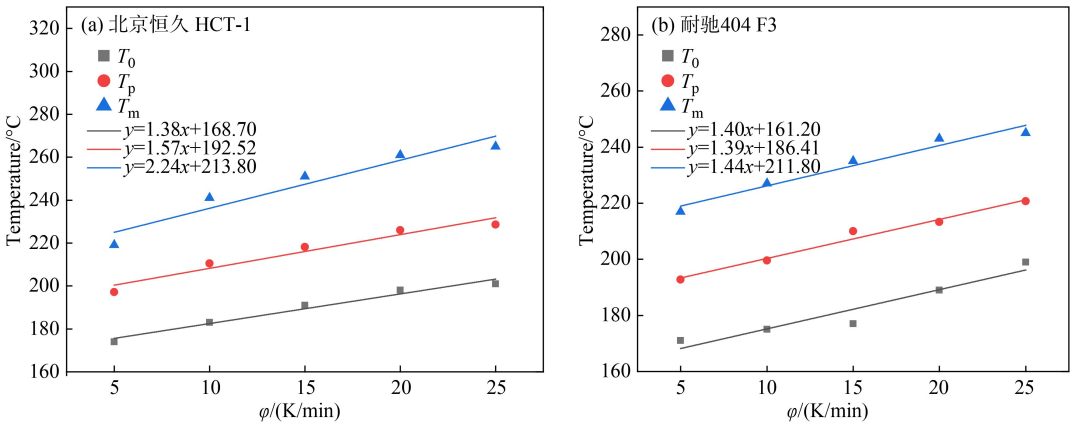


图 10 北京恒久 HCT-1(a)与耐驰 404 F3 Pegasus 型 DSC(b)的 $T-\varphi$ 图

Figure 10 $T-\varphi$ diagrams of (a) Beijing Hengjiu HCT-1, (b) Netzsch 404 F3 Pegasus DSC

表 4),即为静态固化时的特征温度,从而可以对固化工艺进行初步拟定。从图 10 和表 4 中可以看出,两种设备获得的静态固化特征温度较为接近,表明国产设备用于本科教学是具有一定的可行性。

表 4 苯并噁嗪在不同升温速率下的 T_0 、 T_p 及 T_m
Table 4 T_0 , T_p and T_m of bio-benzoxazine at different heating rates

φ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	北京恒久 HCT-1			德国耐驰 404 F3		
	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
5	174.0	197.1	219.0	171.0	192.8	217.2
10	183.1	210.5	241.0	175.1	199.5	227.8
15	191.2	218.0	251.8	177.0	210.1	235.1
20	198.3	226.1	261.0	189.3	213.3	243.5
25	201.4	228.6	265.5	199.1	220.7	245.2
0*	168.70	192.52	213.80	161.20	186.41	211.80

* 升温速率 $\varphi=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的静态固化温度。

3 实验总结

在本科阶段开设热固性树脂的聚合动力学实验,是一个全新的尝试。为了契合本科教学的特点,在研究对象的选择上突出绿色化学、可再生资源利用等关乎人类自身命运的热点问题;实验设计理念上突出实验时间可控、方法具有可拓展性(如本实验的原料苯并噁嗪的醛基可以进一步反应制备 Schiff 碱等可修复材料)。同时,实验结果也表明国产设备能满足本科实验教学的需求,不仅让学生认识到差距,也不妄自菲薄,提高民族自豪感。

参考文献:

[1] Iler, H. D.; Brown, A.; Landis, A.; Schimke, G.; Peters, G. Free radical addition polymerization kinetics without steady-state approximations: a numerical analysis for the polymer, physical, or advanced organic chemistry course. *J. Chem. Edu.*, **2014**, 91(3), 374-379.

[2] Colombani, O.; Langelier, O.; Martwong, E.; Castignolles, P. Polymerization kinetics: Monitoring monomer conversion using an internal standard and the key role of sample t_0 . *J. Chem. Edu.*, **2011**, 88(1), 116-121.

[3] 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, **2013**.

[4] 朱清梅, 王雅珍, 张小舟, 娄春华, 祖立武. 改进苯乙烯聚合反应动力学实验装置的研究. *化工时刊*, **2010**, 24(7), 72-74.

[5] 于莹, 叶齐全. 可控/"活性"自由基聚合教学实验

开发的硬件设计. *实验技术与管理*, **2015**, 32(3), 85-87.

[6] 陈凯旋, 田纳西, 赵凌, 田晨旭, 杨昌跃, 冉蓉. 熔融缩聚动力学实验数据处理的改进. *高分子通报*, **2019**, (3), 62-67.

[7] 刘承美, 李秋莲, 周兴平, 谭必恩, 薛志刚, 金尚彬. 协作性高分子化学试验体系构建与创新人才培养. *高分子通报*, **2021**, (5), 102-106.

[8] 尚成新, 郝俊生, 于海英. 高分子化学实验的开设现状调查及改革建议. *高分子通报*, **2022**, (9), 139-143.

[9] Lyu, Y.; Ishida, H. Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: a review of their synthesis, manufacturing and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 99, 101168.

[10] Jubsilp, C.; Damrongsakkul, S.; Takeichi, T.; Rimdusit, S. Curing kinetics of arylamine-based polyfunctional benzoxazine resins by dynamic differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, **2006**, 447(2), 131-140.

[11] 张家兴, 张龙, 李长兴, 邵荟荟, 王峥. 生物基苯并噁嗪树脂的研究进展. *山东化工*, **2022**, 51(14), 97-101.

[12] Zhu, H. X.; Liu, Y.; Wu, Y. X.; Qiu, J. J.; Liu, C. M. Unique self-catalyzed bio-benzoxazine derived from novel renewable acid-containing diamines based on levulinic acid and furfurylamine: synthesis, curing behaviors and properties. *React. Funct. Polym.*, **2020**, 155, 104716.

[13] Bai, Y.; Yang, P.; Zhang, S.; Li, Y. Q.; Gu, Y. Curing kinetics of phenolphthalein-aniline-based benzoxazine investigated by non-isothermal differ-

- ential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2015**, 120(3), 1755-1764.
- [14] Zhen, M. L.; Wang, C.; Zhang, Y. Z.; An, H. L.; Xiao, J. C.; Wang, S. X.; Liu, Y. F. Ring-opening oligomerization mechanism of a vanillin-furfurylamine-based benzoxazine and a mono-azomethine derivative. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(7), e2200895.
- [15] Monisha, M.; Yadav, N.; Lochab, B. Sustainable framework of chitosan-benzoxazine with mutual benefits: low curing temperature and improved thermal and mechanical properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(4), 4473-4485.
- [16] Trejo-Machin, A.; Adjaoud, A.; Puchot, L.; Dieden, R.; Verge, P. Elucidating the thermal and polymerization behaviours of benzoxazines from lignin derivatives. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 124, 109468.
- [17] Sha, X. L.; Yuan, L.; Liang, G. Z.; Gu, A. J. Preparation of high performance bio-based benzoxazine resin through a green solvent-free strategy for shape memory application. *Polymer*, **2020**, 202, 122673.
- [18] Sini, N. K.; Bijwe, J.; Varma, I. K. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: synthesis, characterization, and studies on curing behavior. *J. Polym. Sci. A*, **2014**, 52(1), 7-11.
- [19] Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, **1957**, 29(11), 1702-1706.
- [20] Ozawa, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J. Therm. Anal.*, **1970**, 2(3), 301-324.
- [21] Wall, L. A.; Straus, S.; Flynn, J. H.; McIntyre, D.; Simha, R. The thermal degradation mechanism of Polystyrene¹. *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70(1), 53-62.
- [22] He, X. Y.; Wang, J.; Wang, Y. D.; Liu, C. J.; Liu, W. B.; Yang, L. Synthesis, thermal properties and curing kinetics of fluorene diamine-based benzoxazine containing ester groups. *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49(9), 2759-2768.