

Исследование процесса отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина методом ДСК

Investigation of the curing process of benzoxazine based on bisphenol A and aniline by the DSC method

В.В. ШУТОВ, И.Ю. ГОРБУНОВА

V.V. SHUTOV, I.YU. GORBUNOVA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

shutov.v.v@muctr.ru

В работе исследован процесс отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При помощи подхода, предложенного Вязовкиным, в рабочей среде MATLAB® были рассчитаны зависимости эффективной энергии активации (E_a) от степени отверждения (α). Форма зависимостей E_a от α позволила выявить сложный характер процесса отверждения.

Ключевые слова: бензоксазины, кинетика отверждения, метод Вязовкина, безмодельная кинетика

The curing process of benzoxazine based on bisphenol A and aniline was studied using differential scanning calorimetry. Using the approach proposed by Vyazovkin, the dependences of the effective activation energy (E_a) on the degree of curing (α) were calculated in the MATLAB® working environment. The shape of the dependences of E_a on α revealed the complex character of the curing process.

Keywords: benzoxazines, curing kinetics, Vyazovkin approach, model-free kinetics

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-47-49

Бензоксазины – термореактивные мономеры, которые в процессе полимеризации образуют трехмерную полимерную сетку [1]. Процесс полимеризации низкомолекулярных мономеров с образованием трехмерной полимерной сетки обычно называют «отверждением». Процесс отверждения бензоксазинов сопровождается выделением тепла, что, в свою очередь, позволяет исследовать его с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В кинетическом анализе процесса отверждения предполагается, что измеряемый тепловой поток dQ/dt прямо пропорционален скорости реакции da/dt [2]:

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{Q_{total}} \frac{dQ}{dt}, \quad (1)$$

где α – калориметрическая степень отверждения, da/dt – скорость реакции, Q_{total} – полная теплота реакции, которую обычно определяют на основании неизоэнтальных экспериментов.

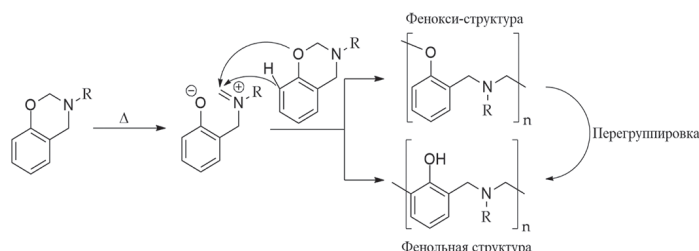


Рис. 1. Схема процесса отверждения бензоксазинов.

Процесс отверждения бензоксазинов характеризуется достаточно сложным механизмом (рис. 1) и включает в себя термически индуцированное раскрытие оксазинового кольца, которое затем может приводить к образованию как фенокси-, так и фенольных структур [3, 4].

Целью данной работы было исследование процесса отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина в неизоэнтальных условиях с использованием усовершенствованного изоконверсионного метода, предложенного Вязовкиным [5, 6].

В работе использовался бензоксазин на основе бисфенола-А и анилина (ВА-а) Araldite® MT 35600 фирмы Huntsman (США).

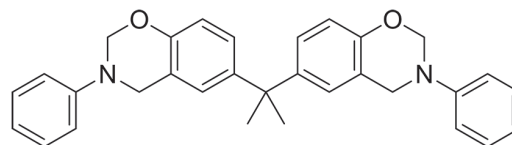


Рис. 2. Структура мономера ВА-а.

Исследование процесса отверждения проводили на калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) в диапазоне от 50°C до 350°C при постоянных скоростях нагрева 1, 2,5, 5, 10 и 20 К/мин. Измерения проводили в атмосфере азота. Масса образцов составляла 6–7 мг. Для обработки данных использовали программное обеспечение Proteus Thermal Analysis версии 8.0.2 (Netzsch, Германия).

Экспериментальные данные ДСК приведены на рис. 3. Общая теплота отверждения Q_{total} , которая была получена после интегрирования площадей, ограниченных пиками, оказалась одинаковой для всех скоростей нагрева и составила 328 ± 3 Дж/г, что близко к значениям 316 Дж/г [7] и 322 Дж/г [8]. Несколько меньшее значение (309 Дж/г) было получено в работе [9].

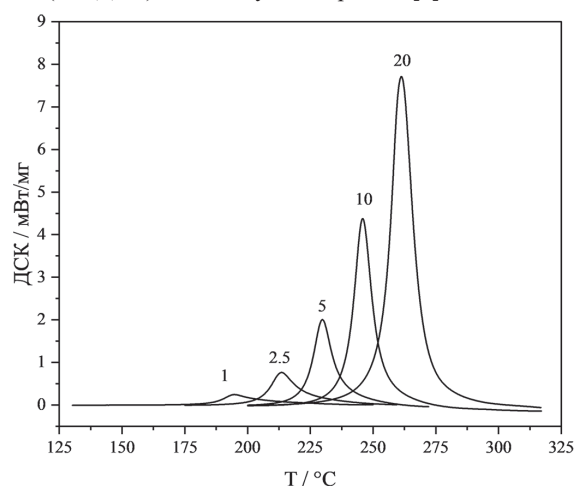


Рис. 3. Данные ДСК для процесса отверждения бензоксазина ВА-а при различных скоростях нагрева.

Для расчета зависимостей эффективной энергии активации E_α от степени отверждения α был использован усовершенствованный изоконверсионный подход, предложенный Вязовкиным [5, 6]. Оценка значения E_α при каждом значении α основана на минимизации функции $\Phi(E_\alpha)$:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \left\{ \frac{J[E_\alpha, T_i(t)]}{J[E_\alpha, T_j(t)]} \right\}, \quad (2)$$

где нижние индексы i и j обозначают номер измерения, а n – общее число проведенных измерений. Минимизация выражения повторяется для каждого значения α .

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp \left[-\frac{E_\alpha}{RT(t)} \right] dt \quad (3)$$

Интеграл J вычисляется численно. Так как интегрирование осуществляется на маленьком участке $\Delta\alpha$, усовершенствованный метод Вязовкина позволяет уменьшить ошибку в значениях E_α в случае сильной зависимости E_α от α . В настоящей работе для вычислений был написан код в рабочей среде MATLAB®. Расчеты зависимостей E_α от α проводили в диапазоне α от 0,02 до 0,98 с шагом $\Delta\alpha = 0,01$. Интерполяция экспериментальных данных была выполнена при помощи кубического сплайна. Интегрирование выполнено при помощи адаптивной квадратуры, а процедура минимизации выполнялась по алгоритму Нелдера–Мида.

Степень превращения α определяли как отношение теплоты $Q(t)$, выделяющейся в ходе реакции, к полной теплоте процесса (Q_{total}):

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{\text{total}}} \quad (4)$$

Рассчитанные E_α -зависимости представлены на рис. 4. Из приведенных данных видно, что исследуемый процесс может включать в себя несколько стадий. Переход от одной стадии к другой зачастую приводит к изменению энергии активации.

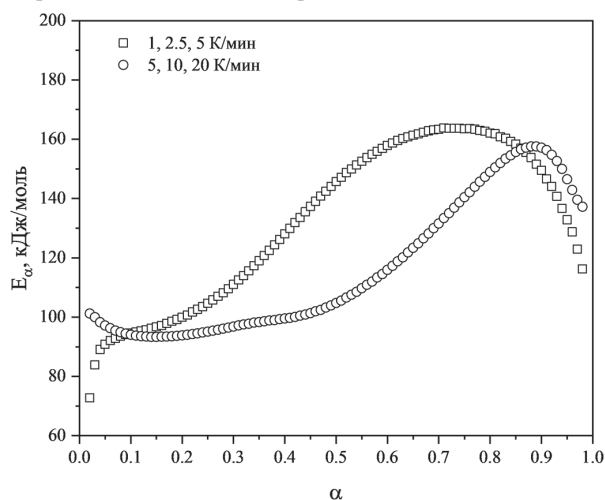


Рис. 4. Зависимости E_α от α , полученные для различных диапазонов скоростей нагрева.

Сигмоидальный характер E_α -зависимостей отражает сложность процесса отверждения бензоксазина. Так, можно выделить несколько характерных областей на кривых. Первая область соответствует практически постоянному значению эффективной энергии активации $E_\alpha \approx 90$ кДж/моль, затем значения энергии активации возрастают до $E_\alpha \approx 160$ кДж/моль. Увеличение E_α наблюдается в диапазоне α от 0,3 до 0,6 при отверждении с низкими скоростями нагрева (1, 2,5 и 5 К/мин) и от 0,5 до 0,9 при отверждении с высокими скоростями нагрева (5, 10 и 20 К/мин).

Дополнительно не известно, является ли наблюдаемое снижение E_α , начиная с $\alpha \approx 0,8-0,9$, отражением изменений в механизме реакции, поскольку значения энергии активации, оцененные для $\alpha > 0,9$, могут быть недостаточно надежными.

Было предложено несколько возможных схем, описывающих процесс полимеризации бензоксазина [10, 11, 12]. На первом этапе происходит термическое раскрытие оксазинового цикла. После этого возможно образование фенольной и феноксиполибензоксазиновой структур (рис. 1). Последняя способна подвергаться

перегруппировке, приводящей к образованию фенольной структуры. Образование фенокси-структуры предпочтительнее фенольной при $T < 150^\circ\text{C}$ [11]. В работе [13] также было показано, что фенокси-структура менее термодинамически стабильна по сравнению с фенольной.

Представляется разумным предположить, что начальные значения $E_\alpha \approx 90$ кДж/моль могут соответствовать стадии раскрытия оксазинового цикла, за которым затем следует образование фенокси- и фенольных структур. Это значение близко к ранее приведенным в литературе данным: 105 кДж/моль [14], от 107 до 116 кДж/моль [7] и 114 кДж/моль [15].

Увеличение энергии активации до 160 кДж/моль сравнимо со значениями, полученными в работе [15] для второй стадии процесса отверждения бензоксазина на основе гваякола, и было отнесено авторами к перегруппировке ранее образовавшейся фенокси-структуры в фенольную. Однако подтверждение этого требует дополнительных исследований. Следует также отметить, что увеличение энергии активации в процессе отверждения в редких случаях может быть вызвано процессом гелеобразования. Достаточно высокие значения энергии активации могут соответствовать процессу диффузии крупных молекул или сегментов полимерной сетки [2].

Также стоит отметить, что довольно часто зависимости E_α от α для процесса отверждения бензоксазинов рассчитывают для широкого диапазона скоростей нагрева, например, в [16, 17]. Возможно, это не имеет особого смысла, поскольку в этом случае может быть получена лишь несколько усредненная оценка значений энергии активации. Таким образом, единственная кривая E_α для широкого диапазона скоростей нагрева от 1 до 20 К/мин не выявила бы изменений в процессе отверждения, вызванных изменениями в условиях отверждения.

Выводы

Методом ДСК был исследован процесс отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина в неизоэнтальпических условиях. Для расчета зависимостей энергии активации от степени отверждения на основе полученных термоаналитических данных был использован изоконверсионный подход. Форма зависимостей E_α от α позволила выявить сложный характер процесса отверждения. Начальные значения $E_\alpha \approx 90$ кДж/моль были соотнесены со стадией раскрытия оксазинового цикла. Дальнейшее увеличение энергии активации до $E_\alpha \approx 160$ кДж/моль может произойти как за счет изменения механизма, так и за счет перехода от кинетического к диффузионному режиму отверждения. Возможные ограничения диффузии могут возникнуть после гелеобразования. Однако это требует дальнейшего изучения.

Литература

- Ishida H. Overview and historical background of polybenzoxazine research / Handbook of Benzoxazine Resins. 2011. P. 3–81. DOI: 10.1016/B978-0-444-53790-4.00046-1.
- Vyazovkin S., Achillas D., Fernandez-Francos X., Galukhin A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics // Thermochimica Acta. 2022. Vol. 714. P. 179243. DOI:10.1016/j.tca.2022.179243.
- Ning X., Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1994. Vol. 32, N6. P. 1121–1129. DOI: 10.1002/pola.1994.080320614.
- Wang M.W., Jeng R.J., Lin C.H. Study on the Ring-Opening Polymerization of Benzoxazine through Multisubstituted Polybenzoxazine Precursors // Macromolecules. 2015. Vol. 48, N3. P. 530–535. DOI: 10.1021/ma502336j.
- Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy // Journal of Computational Chemistry. 2001. Vol. 22, N2. P. 178–183. DOI 10.1002/1096-987X(20010130)22:2<178::AID-JCC5>3.0.CO;2-CO;2-%23.
- Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature // Journal of Computational Chemistry. 1997. Vol. 18, N3. P. 393–402. DOI 10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.

7. Ishida H., Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry // *Polymer*. 1995. Vol. 36, N16. P. 3151–3158. DOI: 10.1016/0032-3861(95)97878-J.
8. Hassan W. A., Liu J., Howlin B. J., Ishida H., Hamerton I. Examining the influence of bisphenol A on the polymerisation and network properties of an aromatic benzoxazine // *Polymer*. 2016. Vol. 88. P. 52–62. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.041.
9. Sun J., Wei W., Xu Y., Qu J., Liu X et al. A curing system of benzoxazine with amine: reactivity, reaction mechanism and material properties // *RSC Advances*. – 2015. Vol. 5, N25. P. 19048–19057. DOI: 10.1039/C4RA16582A.
10. Hamerton I., McNamara L. T., Howlin B. J., Smith P.A., Cross P. et al. Examining the Initiation of the Polymerization Mechanism and Network Development in Aromatic Polybenzoxazines // *Macromolecules*. 2013. Vol. 46, N13. P. 5117–5132. DOI: 10.1021/ma401014h.
11. Liu C., Shen D., Sebastián R. M., Marquet J., Schönfeld R. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, N12. – P. 4616–4622. DOI: 10.1021/ma2007893.
12. Chutayothin P., Ishida H. Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines: Mechanistic Study Using Model Compounds // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, N10. P. 4562–4572. DOI: 10.1021/ma901743h.
13. Furuncuoğlu Özeltin T., Catak S., Kiskan B., Yagci Y., Aviyente V. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines // *European Polymer Journal*. 2018. Vol. 105. P. 61–67. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.05.024.
14. Fan M.J., Zhou Y., Luan Y.H., Zang Q., Zhang D.X. et. al. Non-Isothermal Curing Kinetics of a Modified Benzoxazine Resin System Suitable for Hot-Melt Prepreg Preparation // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 266. P. 128–134. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.266.128.
15. Ručigaj A., Gradišar Š., Krajnc M. Kinetic investigation of a complex curing of the guaiacol bio-based benzoxazine system // *e-Polymers*. 2016. Vol. 16, N3. P. 199–206. DOI: 10.1515/epoly-2015-0250.
16. Barjasteh E., Gouni S., Sutanto C., Narongdej P. Bisphenol-A benzoxazine and cycloaliphatic epoxy copolymer for composite processing by resin infusion // *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol.53, N13. P. 1777–1790. DOI: 10.1177/0021998318810841.
17. Bai Y., Yang P., Zhang S., Li Y., Gu Y. Curing kinetics of phenolphthalein–aniline-based benzoxazine investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 120, N3. P. 1755–1764. DOI: 10.1007/s10973-015-4544-x.