

双酚 A 型苯并噁嗪树脂热解的 ReaxFF 反应动力学模拟

郭玉华, 苏文辉, 郁有祝*, 牛永生, 王 芳

(安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

摘 要:采用 ReaxFF 动力学方法模拟了双酚 A 型苯并噁嗪树脂在不同温度下的热解特性. 模拟结果表明, 含 N 桥键的断裂是热解的主要引发反应, 高温同时促进了分子量较大的碳团簇的形成. 随着反应温度升高, H₂ 的数量明显增加, 还观察到了 CO、NH₃、N₂ 和 HCN 等小分子产物. 用 ReaxFF 动力学方法模拟所得的气体产物以及含类似石墨烯结构的碳团簇与实际实验结果一致, 因此, ReaxFF 动力学方法可以作为分子水平上研究有机物高温热解反应的一种有效的途径.

关键词:热解; ReaxFF; 反应动力学; 双酚 A 苯并噁嗪树脂

中图分类号:O631.1

文献标志码:A

苯并噁嗪是在传统的酚醛树脂基础上发展起来的一种新型热固性树脂. 它不仅保留了传统酚醛树脂的优点, 如优良的热稳定性和机械性能, 以及良好的电性能等, 同时还克服了酚醛树脂在成型固化过程中的缺点, 如聚合过程中无小分子放出, 不用腐蚀性的强酸、强碱做固化剂, 制品孔隙率低, 固化树脂接近零收缩等, 在建筑、电子、航空航天等领域具有广泛的应用前景^[1-4]. 双酚 A 型苯并噁嗪树脂性能独特, 应用广泛, 是苯并噁嗪树脂的重要的一类. 随着高技术发展的需要, 对耐热性高分子及复合材料的要求越来越苛刻, 研究双酚 A 型苯并噁嗪类树脂的热裂解特点及其机理, 对于开发易于加工的高强度、高模量、更高耐热温度的噁嗪树脂及复合材料具有重要意义. 双酚 A 型苯并噁嗪树脂热裂解温度高反应快, 决定了仅通过实验方法很难获得详尽的热裂解反应过程.

ReaxFF 反应力场是描述化学反应过程中键的断裂、生成和反应过程的分子模拟方法, ReaxFF 利用键长与键级以及键级与能量的关系, 并在计算中跟踪这些关系的变化, 从而描述化学键的断裂与形成, 以较小的计算资源完成较大体系的模拟, 同时能够得到与量子力学方法计算结果相同的精度, 广泛地用于复杂化学反应过程和其他极端条件下的计算, 应用体系包括碳氢有机小分子体系^[5], 高分子体系^[6], 高能材料体系^[7-9], 金属氧化物体系^[10-11]以及过渡金属催化剂体系^[12]. 运用这些 ReaxFF 反应力场主要研究的内容包括运用 ReaxFF 反应动力学(ReaxFF-RD)研究快速反应过程, 如爆炸和燃烧过程, 研究实验中难以解析的实验结构, 燃料电池电极材料催化反应过程的研究, 多孔材料中的催化过程等等. 为了研究双酚 A 型苯并噁嗪树脂的高温热解机理, 运用 ReaxFF 动力学方法模拟双酚 A 型苯并噁嗪树脂热解特性, 分析双酚 A 型苯并噁嗪树脂的热解引发反应机理, 考察不同温度下的热解反应产物.

1 模拟方法及说明

1.1 初始模型构建及优化

选取固化的交联结构的双酚 A 型苯并噁嗪树脂分子结构片段作为模型化合物, 如图 1 所示. 反应体系所含模型化合物总数为 20 个. 根据树脂固化物的密度构建包含初始模型的盒子, 最终得到满足统计数据的固化物初始模型(见表 1). 使用弛豫和退火两个步骤对模型进行优化, 弛豫目的在于消除构建盒子过程中造

收稿日期:2015-3-12; 修回日期:2015-05-10.

基金项目:国家自然科学基金(21302003)

作者简介:郭玉华(1979-), 山东泰安人, 安阳工学院副教授, 研究方向:分子模拟, 分析化学.

通信作者:郁有祝(1978-), 副教授, 研究方向为计算化学、有机化学; E-mail:119yyz@163.com.

成的扭曲结构,并使链段之间的相互作用达到平衡.最后对弛豫的模型进行20个循环的退火处理以进一步消除不合理结构.

表1 苯并噁嗪树脂固化物初始模型参数

总分子式	总分子量	$V/(nm^3)$	$a=b=c/nm$	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	n_{Ph-OH}	n_{Ph-N}	n_{CH_2-N}	n_{CH_2}
$C_{1155}H_{1140}O_{90}N_{60}$	17 301.76	22.093 42	2.806	1.3	90	60	120	120

n :代表化学键的个数

1.2 热解过程 ReaxFF 分子动力学模拟

采用 VanDuin 开发的 ReaxFF 程序^[4]和 Chenoweth^[7,9,13]开发的 C/H/O/N 体系力场参数模拟固化物模型的热裂解过程. ReaxFF 利用键长与键级以及键级与能量的关系,并在计算过程中跟踪这些关系的变化,从而描述化学键的断裂与形成,模拟过程中使用周期性边界条件.在等温等容(NVT)系综和特定温度下,使用 Berendsen 控温方法,步长设为 0.25 fs,进行 25 ps 的热裂解过程模拟. ReaxFF 分子动力学模拟过程相当耗时,为了能在实际可行的模拟时间内观察到不同温度下热解机理的区别,本研究选取的 3 000 K、3 500 K、4 000 K 3 个高于实际温度的模拟温度,以加速化学反应速率和缩短模拟过程的时间.根据 SØrensen 等人^[14]提出的基于简谐过渡态理论的“温度加速反应动力学”,提高模拟温度可以在不降低模拟精度的同时加速反应过程的模拟.

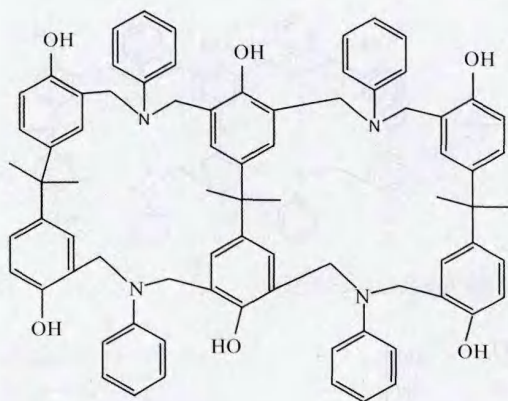


图1 模拟选取的双酚A型苯并噁嗪树脂分子结构模型化合物

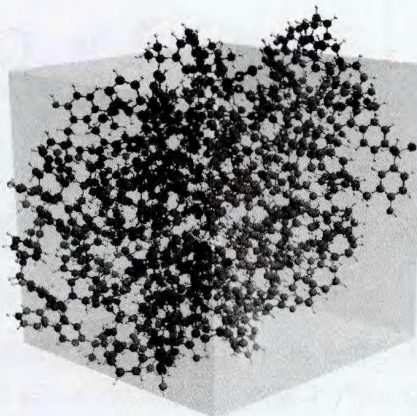


图2 周期性立方盒子

2 结果与讨论

2.1 反应物碎裂方式

ReaxFF-MD 中观察到的模型化合物引发反应主要有 2 种,如图 3 所示.反应主要以 P1 和 P2 为主,N 桥键的断裂是热解的主要引发反应,原因是氮桥键($-NH-$)键能较低,这与类似物热解文献结果一致^[6].上述引发反应中生成的自由基会进一步在 N 桥键处发生反应,从而使模型化合物的热解按链式反应的方式进行,反应过程中的自由基碎片会通过聚合反应生成分子量为模型化合物数倍的碳团簇.

2.2 主要产物分析

反应开始后,体系中总分子数从最初的 15 个片段分子迅速增加,而且随着反应温度的升高,反应速率加快,体系中的分子数明显增加(图 4).最终生成物主要是小分子的 H_2 , H_2O , CO , HCN , NH_3 (图 5 和图 6)和大分子的碳团簇(图 7)等.

2.2.1 小分子化合物

生成物最多的是 H_2 和 H_2O . 3 000 K、3 500 K 和 4 000 K 温度下 H_2 的个数分别为:52,138,187,如图 6 所示. H_2O 的个数分别为:22,34 和 27,随着反应温度的升高,水的生成数量先增加后减少,而氢气的生成数量逐渐增多. CO 的数量也随温度的升高不断增加,3 000 K、3 500 K 和 4 000 K 温度下 CO 的个数分别为:3,7,12.此外,在反应的整个过程中,随着温度的升高,氢自由基的浓度增加(图 8),在整个反应过程中,氢自

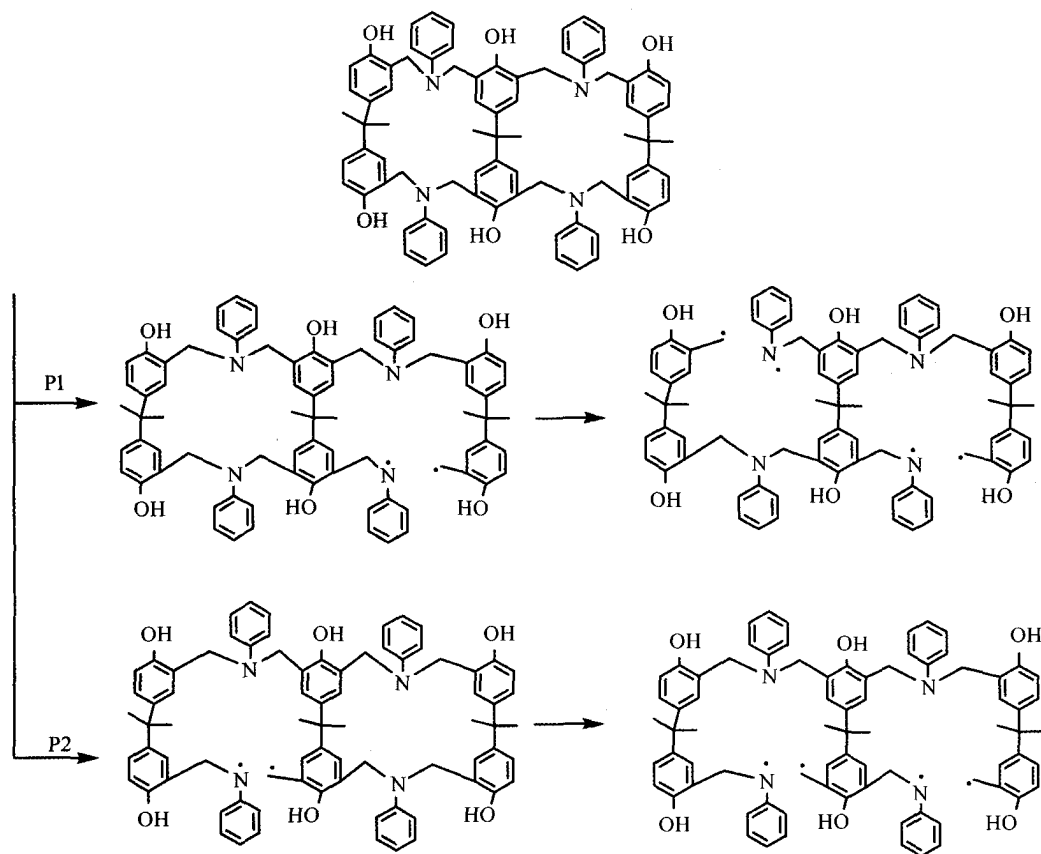


图3 ReaxFF动力学模拟过程中观察到的主要引发反应

由基起着关键作用,氢自由基在不同反应进程中出现的几率越多,氢气生成的几率就越大。 N_2 , HCN 和 NH_3 含量较低,只有较少的几个,如图 5 所示。

2.2.2 大分子碳团簇

跟踪反应过程中每一步长所得的分子量最大的团簇,研究其分子量和元素组成的变化,在 3 000 K 温度下最大生成物的分子为: $C_{701}H_{544}O_{39}N_{28}$ (9 983.98 amu), 3 500 K 和 4 000 K 温度下反应结束时最大的生成物分子式分别是 $C_{1044}H_{639}O_{33}N_{40}$ (14 271.49 amu) 和 $C_{1027}H_{517}O_{35}N_{24}$ (1 3752.23 amu) (图 7),而模型化合物的分子量仅为 $C_{77}H_{76}O_6N_4$ (1 153.45 amu),这说明高温有利于缩聚反应的发生。

在反应过程中能够较容易观察到类似石墨烯结构的碳团簇(图 9),其中含 4 环和 5 环稠环结构的碳团簇可认为是形成石墨烯或富勒烯的前驱体, Harris^[15] 实验证明了在惰性气体保护下高温热解酚醛树脂从而获得富含石墨烯和富勒烯的化合物, Jiang^[16] 和 Acharya^[17] 等分别以酚醛树脂和含稠环芳烃化合物为模型进行了动力学模拟,同样得到了含石墨烯和富勒烯结构的物质。本文中选取的动力学模拟时间仅为 25 ps,远低于实际实验所需时间。另一方面,为了能在实际可行的模拟时间内观察到化学反应过程,我们选取的模拟温度远远高于实际温度,因此在我们的模拟所得产物中虽然观察到了含石墨烯结构的碳团簇,但并未观察到更大片状的石墨烯结构。这与 Diao^[6] 等人用 ReaxFF 反应动力学模拟环氧树脂热解结果相一致。

2.3 主要小分子化合物生成机理

2.3.1 H_2O 的生成机理

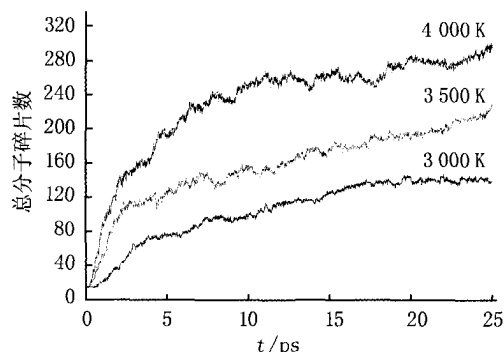
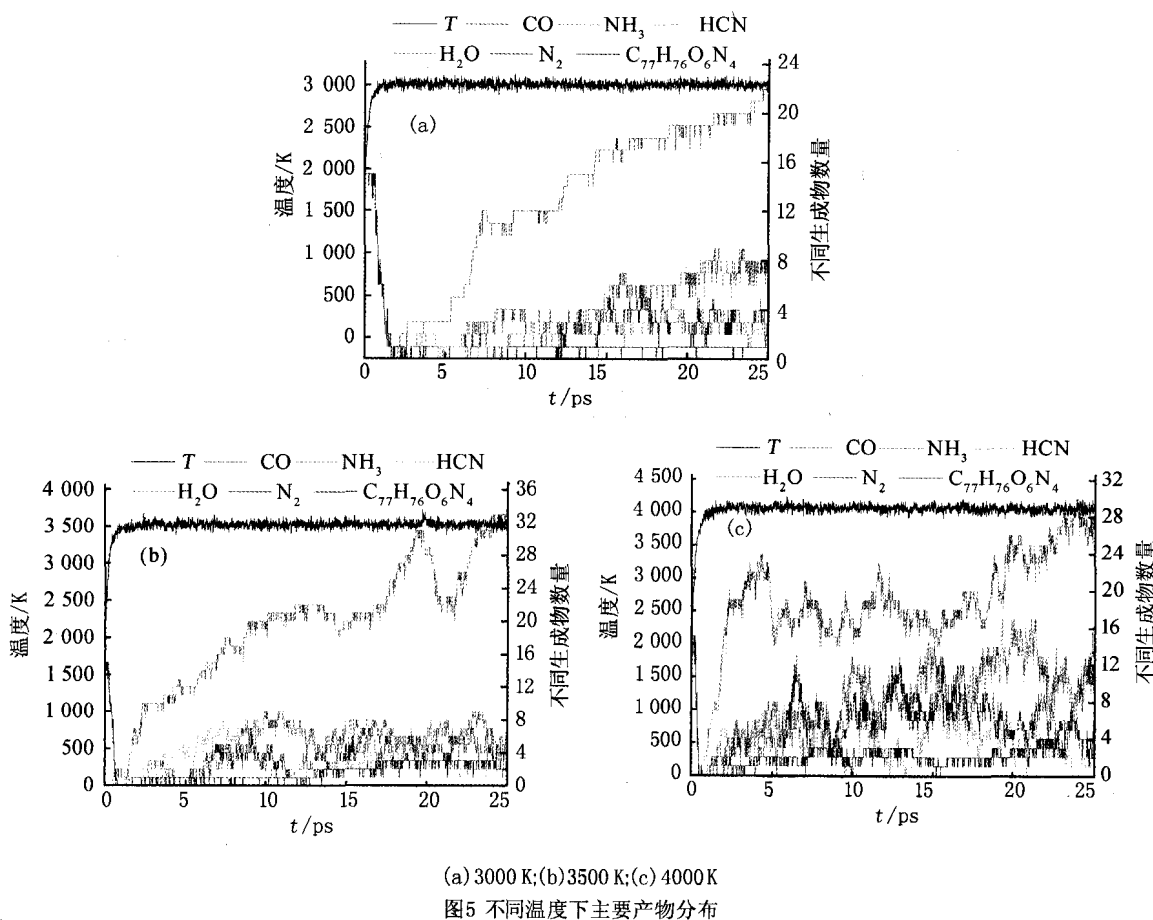


图4 不同模拟热解温度下所得总分子碎片数



通过跟踪反应过程,观察到 H_2O 有 3 种生成过程(图 10): (a) 属于分子内脱 H_2O , (b) 属于分子间脱 H_2O , (c) 为碎片羰基氧夺氢脱水, 即自由基碎片或中性分子中的羰基氧发生加氢反应最终生成 H_2O 。以上结果表明, H_2O 的生成必须经过含羟基的前驱体, 在参考的文献[16]中用 ReaxFF 动力学方法模拟酚醛树脂的热解实验中, 同样观察到大量 H_2O 生成, 并且生成速率高于其他反应产物, 如 CO , CO_2 等。事实上, 树脂的热解反应结果证明试验中 H_2O 也为主要反应产物^[18]。

2.3.2 H_2 的生成机理

跟踪反应过程表明: H_2 主要有 3 种生成途径(图 11):

(a) 属于分子内脱氢, (b) 属于分子间脱氢, (c) 为氢自由基夺氢反应。其中(c)方式为整个热解过程中 H_2 的主要生成途径, $C-H$ 的断裂为反应体系提供氢自由基, 而氢自由基生成速率和浓度决定了产物中 H_2 的含量。这也与反应过程中温度越高、氢自由基浓度越大、生成氢气数量越多结果一致。

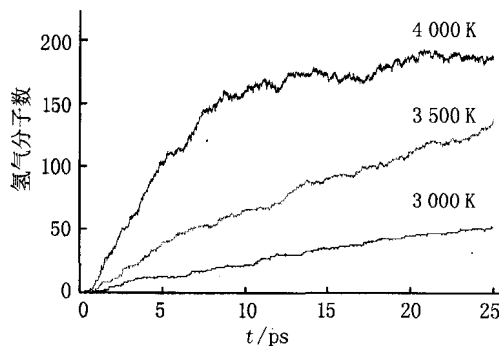
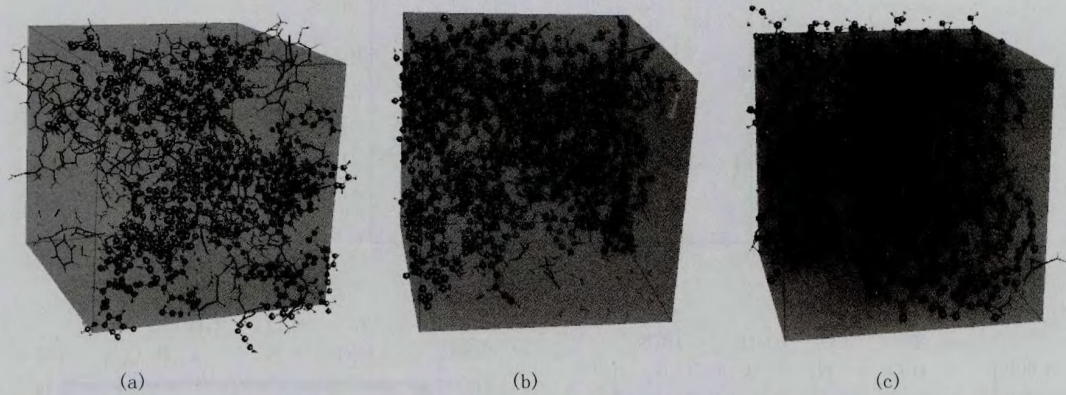


图 6 不同温度下生成 H_2 分子数

3 结 论

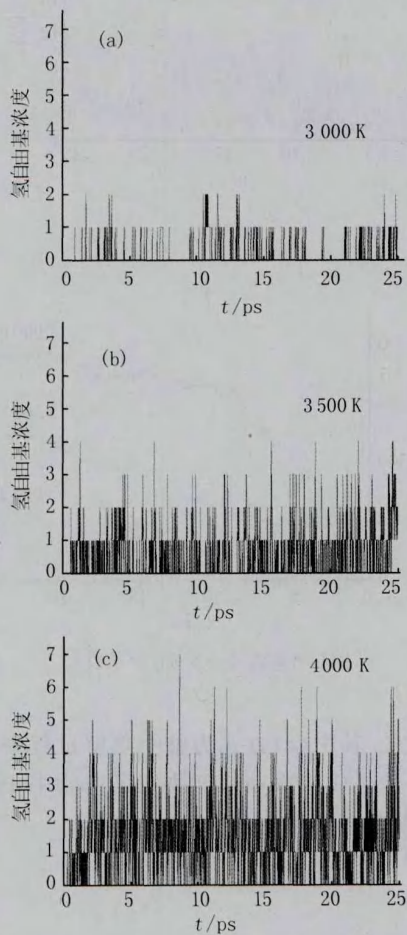
选取交联结构模型化合物并运用 ReaxFF 动力学方法研究了双酚 A 型苯并噁嗪树脂的热解特性。结果表明, 双酚 A 型苯并噁嗪树脂的引发反应主要是含桥键的断裂, 其热裂解过程是一种典型的熵促反应, 温度会直接影响到这些反应路径中一些关键反应的反应速率, 温度对热解反应和反应产物有较大的影响。温度升高, 反应速率加快, 反应过程中氢自由基浓度变大, 生成 H_2 的数量明显增多, 并且高温会促进分子量较大的

碳团簇的形成. ReaxFF 反应动力学模拟结果和实验结果的一致说明该方法可以为从分子水平上研究有机物高温热解反应提供一种有效途径.



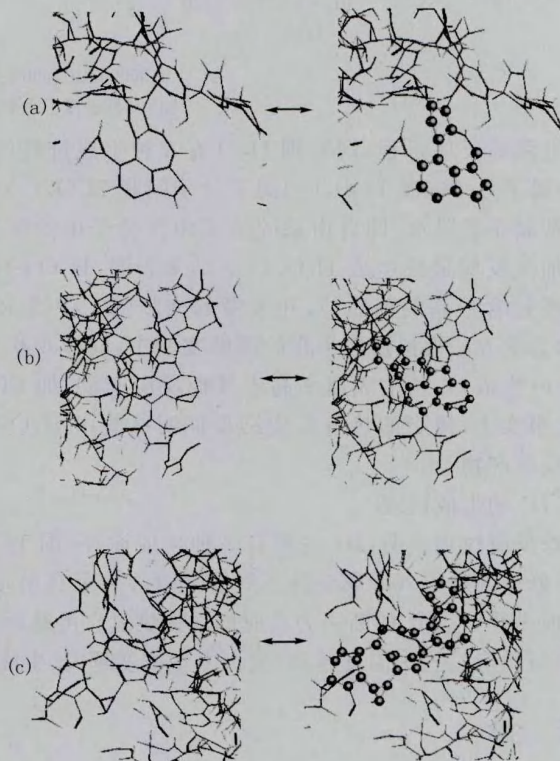
(a) 3 000 K; (b) 3 500 K; (c) 4 000 K

图 7 不同温度下生成的最大碳团簇



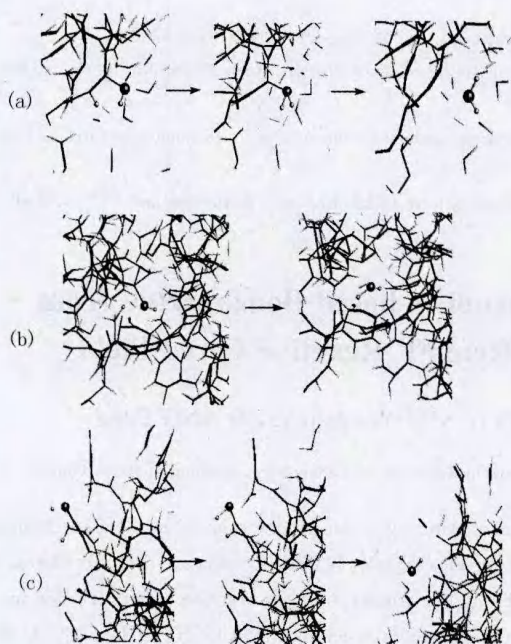
(a) 3 000 K; (b) 3 500 K; (c) 4 000 K

图 8 不同温度下氢自由基浓度

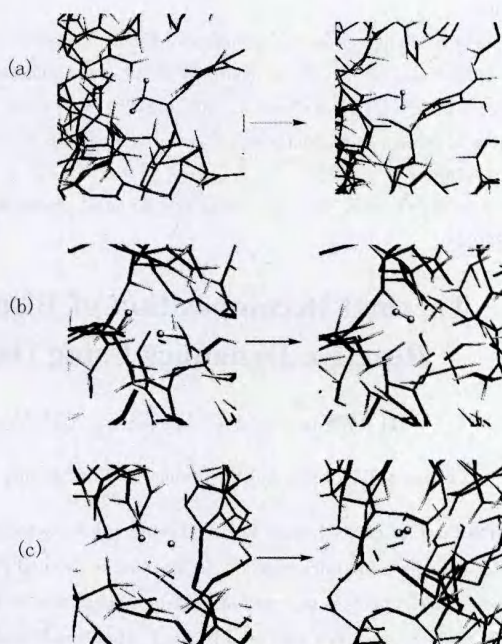


(a) 3 000 K; (b) 3 500 K; (c) 4 000 K

图 9 不同温度下观察到的类石墨烯结构



(a) 分子内脱水; (b) 分子间脱水; (c) 羰基氧夺氢脱水
图 10 ReaxFF 动力学过程中观察到的水的生成机理



(a) 分子内脱氢; (b) 分子间脱氢; (c) 氢自由基夺氢脱氢
图 11 ReaxFF 动力学过程中观察到的 H₂ 生成机理

参 考 文 献

- [1] Kiskan B, Colak D, Muftuoglu A E, et al. Synthesis and Characterization of Thermally Curable Benzoxazine-Functionalized Polystyrene Macromonomers[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(10): 819-824.
- [2] Shen S, Ishida H J. Synthesis and characterization of polyfunctional naphthoxazines and related polymers[J]. *Appl Polym Sci*, 1996, 61(9): 1595-1605.
- [3] Ishida H, Allen D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines[J]. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1996, 34(6): 1019-1030.
- [4] Agag T, Takeichi T. Novel Benzoxazine Monomers Containing p-Phenyl Propargyl Ether; Polymerization of Monomers and Properties of Polybenzoxazines[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(21): 7257-7263.
- [5] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons[J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [6] 刁智俊, 赵跃民, 陈 博, 等. 印刷电路板中环氧树脂热解的 ReaxFF 反应动力学模拟[J]. *化学学报*, 2012, 70: 2037-2044.
- [7] van Duin A C T, Zeiri Y, Dubnikova F, Kosloff R, et al. Atomistic-Scale Simulations of the Initial Chemical Events in the Thermal Initiation of Triacetoneperoxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(31): 11053-11062.
- [8] 周婷婷, 石一丁, 黄风雷. 高压下 β -HMX 热分解机理的 ReaxFF 反应分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(11): 2605-2615.
- [9] Zhang L, Zybin S V, Van Duin A C T, et al. Carbon Cluster Formation during Thermal Decomposition of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine and 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene High Explosives from ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulations[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(40): 1061910640.
- [10] Chenoweth K, Van Duin A C T, Persson P, et al. Development and Application of a ReaxFF Reactive Force Field for Oxidative Dehydrogenation on Vanadium Oxide Catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(37): 1464514654.
- [11] Chenoweth K, Van Duin A C T, Goddard III W A. The ReaxFF Monte Carlo reactive dynamics method for predicting atomistic structures of disordered ceramics; application to the Mo₃VO₃ catalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 21(41): 7766-7770.
- [12] Nielson K D, Van Duin A C T, Ongaard J, et al. Development of the ReaxFF Reactive Force Field for Describing Transition Metal Catalyzed Reactions, with Application to the Initial Stages of the Catalytic Formation of Carbon Nanotubes[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(3): 493499.
- [13] Strachan A, Kober E M, Van Duin A C T, et al. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics[J]. *J Chem Phys*, 2005, 122: 054502.
- [14] SØrensen M R, Voter A F. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events[J]. *J Chem Phys*, 2000, 112(21):

9599-9606.

- [15] Harris P J F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons[J]. *Philos Mag*, 2004, 84: 3159-3167.
- [16] Jiang D E, Van Duin A C T, Goddard III W A, et al. Simulating the Initial Stage of Phenolic Resin Carbonization via the ReaxFF Reactive Force Field[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(25), 6891-6894.
- [17] Acharya M, Strano M S, Mathews J P, et al. Simulation of nanoporous carbons: a chemically constrained structure[J]. *Philos Mag B*, 1999, 79: 1499.
- [18] Yamashita Y, Ouchi K. A study on carbonization of phenol-formaldehyde resin labelled with deuterium and ^{13}C [J]. *Carbon*, 1981, 19(2): 89-94.

Thermal Decomposition of Bisphenol-A based Benzoxazine from Reactive Dynamics Using the ReaxFF Reactive Force Field

GUO Yuhua, SU Wenhui, YU Youzhu, NIU Yongsheng, WANG Fang

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: The cross linked curing Bisphenol-A based benzoxazine pyrolysis characteristics in different temperatures is simulated by ReaxFF dynamics method. The results showed that the cleavages of N bridge bonds are the start of reactions. The larger carbon cluster prefers to form at high temperatures and the higher temperature the reaction was proceeded in, the more products H_2 were found. We also could found other small molecular products, such as CH_4 , HCN , NH_3 and CO . In this subject, the gas products and larger carbon cluster containing graphene-related structure which simulated by ReaxFF dynamics method are the same as the experimental results. So the ReaxFF dynamics method can provide useful insights into the complicated bulk thermal decomposition of organic materials under high-temperature at the atomistic level.

Keywords: thermal decomposition; ReaxFF; reactive dynamics simulations; Bisphenol-A based benzoxazine