



生物基苯并噁嗪的来源及性能研究进展

楼永坚, 赵忠祥, 蔡东荣, 付飞亚, 刘向东

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 苯并噁嗪树脂作为一类新型热固性树脂, 具有低收缩率、低介电常数、低吸水性和灵活分子设计性等独特性能, 受到学术界和工业上极大关注。在石油资源逐渐枯竭和全球性气候变暖的背景下, 以天然可再生原料为基础的生物基苯并噁嗪树脂在原料来源及性能提升等方面的研究均取得较多进展。文章聚焦于生物基苯并噁嗪树脂的酚类来源, 以木质素分解酚类、植物提取酚类、以及生物质衍生酚类三个类别归纳分析近年来生物基苯并噁嗪的研究进展, 探究各种生物基苯并噁嗪的结构与性能相关规律, 并展望今后生物基苯并噁嗪的研发方向。

关键词: 生物基苯并噁嗪; 酚类来源; 合成; 性能

中图分类号: TQ323.42

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0029-08

Research progress on the sources and properties of bio-based benzoxazines

LOU Yongjian, ZHAO Zhongxiang, CAI Dongrong, FU Feiya, LIU Xiangdong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Benzoxazine resin, as a new type of thermosetting resin, has attracted great academic and industrial attention due to its unique properties such as low shrinkage, low dielectric constant, low water absorption and flexible molecular design. Under the background of gradual depletion of oil resources and global warming, benzoxazine resins based on natural renewable raw materials have made much progress in terms of raw material sources and performance improvement. This paper focused on the phenolic sources of bio-based benzoxazine resins, summarized the research progress of bio-based benzoxazine in recent years by categorizing the lignin decomposition of phenols, plant extracts of phenols, and biomass-derived phenols, explored the relevant laws of structure and properties of various bio-based benzoxazines, and looked forward to the development direction of bio-based benzoxazines in the future.

Key words: bio-based benzoxazine; phenolic sources; synthesis; property

0 引言

苯并噁嗪是一类在酚醛树脂基础上发展起来的新型热固性树脂。相较于传统酚醛树脂, 苯并噁嗪具有更优良的力学性能、热稳定性、耐腐蚀性和电绝缘性等^[1], 它克服了酚醛树脂固化时有小分子放出、体积收缩的缺点^[2-4], 因而受到国内外学者和企业人员的极大关注。目前, 苯并噁嗪树脂已广泛应用于航天航空^[5],

汽车零部件^[6], 树脂传递模塑^[7]和电子封装^[8]等领域。

近年来, 随着石油资源不断枯竭, 环境问题日益严峻, 人们对符合环保和可持续发展的材料需求更加迫切, 同时原油价格上涨, 也使生物基材料的大规模应用变得更加现实, 目前已有一些天然可再生高分子材料得到工业化生产, 如聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等^[9]。苯并噁嗪树脂作为一类性能优异, 应用广泛

的热固性树脂也同样引起学者对其天然可再生化研究的兴趣,更基于苯并噁嗪特有的灵活分子设计性特点^[10-11],不断有新的生物基原料被引入到苯并噁嗪制备中。苯并噁嗪树脂虽然性能优异,但也有一些共同的缺点,如固化温度较高、固化产物较脆等,因此许多学者在合成生物基苯并噁嗪的同时,也对如何改善树脂这些缺陷方面进行了研究。

苯并噁嗪树脂有几种异构体,如无特殊说明,通常意义上指的是 3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪,由一分子酚类、一分子伯胺和两分子甲醛,在一定条件下经 Mannich 缩合形成含氮、氧杂原子的六元环单体,再在加热或催化剂的作用下,开环固化而成。苯并噁嗪合成方法主要有溶剂法^[12]和无溶剂法^[13]。目前无溶剂法因其经济、绿色和高产率成为工业合成主流,这也为生物基苯并噁嗪绿色合成奠定基础。甲醛作为合成苯并噁嗪必须的原料之一可由甲醇氧化合成,而甲醇也已经通过对秸秆等有机废弃物发酵大量合成^[14]。生物基伯胺由于种类较少,在合成生物基苯并噁嗪的研究中贡献不大。因此本文以生物基酚类来源对近年来各种合成的生物基苯并噁嗪进行分类,进一步探究各种生物基苯并噁嗪的分子结构对树脂性能的影响,为今后制备性能更优良、更具竞争力的生物基苯并噁嗪树脂提供参考。

1 生物基苯并噁嗪

1.1 木质素分解酚类苯并噁嗪

木质素分解酚类指的是一系列存在于木质素中,可通过热解、氢解、水解及酶解等一系列化学方法提取的生物基酚类。木质素是由三种醇单体(对香豆醇、松柏醇、芥子醇)通过醚键和碳碳键相互连接形成的具有三维网状结构的生物高分子^[15]。在木本植物中,木质素约占 25%,是世界上第二位最丰富的有机物。在我国,造纸废水一直是工业废水主要来源之一,每生产 1 吨纸品会产生 100~200 吨废水,几乎是世界水平的 10 倍^[16],而造纸废水中木质素含量为 20~25 g/L^[17]。因此通过对废水中木质素进行合理提取^[18],可获得大量愈创木酚、香草醛和阿魏酸等生物基酚类,它们的化学结构如图 1 所示。

愈创木酚作为其中产量最大、分子结构最为简单的木质素源酚类,较早用于苯并噁嗪合成。Wang 等^[19]用愈创木酚与糠胺、多聚甲醛通过无溶剂法,在 70 °C 下反应 1 h,制得全生物基苯并噁嗪(图 2, A1),产率高达 92%;同时又将十八胺代替糠胺制得

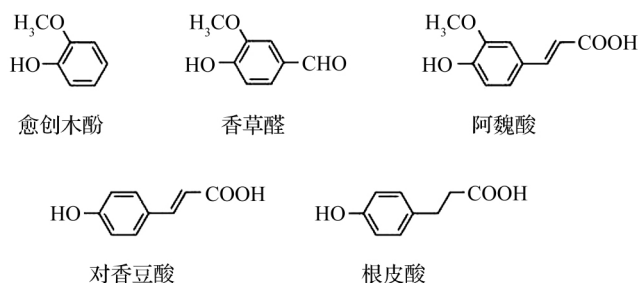


图 1 木质素分解酚类化学结构

另一种生物基苯并噁嗪(图 2, A2),并将两者按不同比例共混固化。研究表明,当糠胺苯并噁嗪与十八胺苯并噁嗪的共混摩尔比超过 1:2 时,能进行均相共聚。同时 Wang 等^[19]还发现,呋喃环能提高苯并噁嗪树脂的交联密度和热力学性能,也对开环固化有加速作用。Wang 等^[20]进一步研究了糠胺苯并噁嗪的固化机理,发现添加 5 mol% 对甲苯磺酸甲酯能明显提高苯并噁嗪的固化速率和残碳率,降低其固化温度,并提出一些固化机理来解释对甲苯磺酸甲酯的催化作用。

香草醛又名香兰素,最早发现于香草豆中,是一种重要的食用香料。除了从香草豆、香荚兰豆中提取外,也可从木质素中碱解获得,或直接工业合成。香草醛化学结构与愈创木酚相比,苯环对位上多一个醛基,这赋予了香草醛苯并噁嗪独特的性能。Sini 等^[21]以香草醛、多聚甲醛和糠胺通过无溶剂法合成全生物基苯并噁嗪(图 2, A3)。该苯并噁嗪固化后具有极高的玻璃化转变温度(270 °C),优异的热力学性能和黏附性。其交联固化机理一部分是呋喃环的亲电取代交联;另一部分则是醛基先因受热氧化形成羧基,再进一步发生脱羧反应形成交联。通过 TG-MS 检测证明,该苯并噁嗪在固化温度范围内(179~240 °C)有一定量 CO₂ 分解产生。Van 等^[22]以香草醛/苯胺合成一种用于表面活性剂的苯并噁嗪。该苯并噁嗪的醛基能与胺进一步反应,从而接枝上一些含有胺基终端的线型聚合物,起到表面活性剂的作用。

阿魏酸和对香豆酸均含苯丙烯酸结构,化学性质十分相似。Comi 等^[23]以阿魏酸、对香豆酸和根皮酸及其甲酯类分别与苯胺/甲醛反应合成苯并噁嗪(图 2, A4-A6),研究发现,含有共轭不饱和键的苯并噁嗪树脂,其热稳定性较差,易在固化高温中部分降解,需要加入(BF₃·Et₂O)催化剂来降低固化温度;同时还发现,被甲酯化后各酸合成的苯并噁嗪具有更高的玻璃化转变温度,这归因于酯基形成及酯交换作用。相似的, Froimowicz 等^[24]以 7-羟基

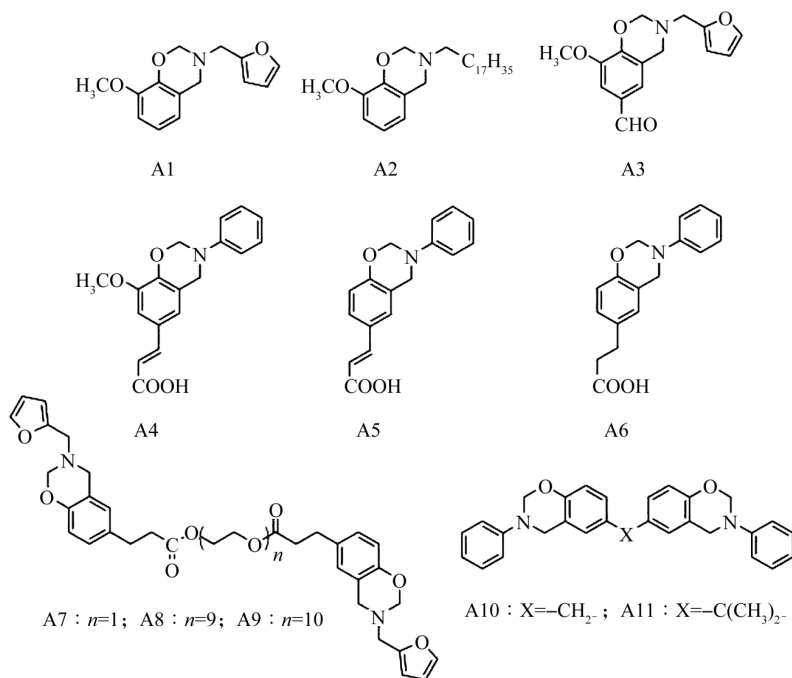
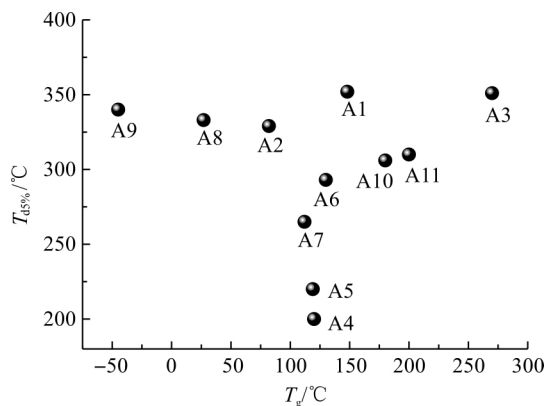


图 2 木质素分解酚类及双酚 A,F 型苯并噁嗪化学结构

香豆素和糠胺合成的苯并噁嗪,在固化时其原先内酯化中酯基会与酚羟基发生酯交换反应,进一步提高苯并噁嗪树脂的交联密度,显著提高树脂的热稳定性。Trejomachin 等^[25]先将根皮酸与不同分子量($n=1,400,2000$)的聚乙二醇酯化形成二元酚,再将二元酚与糠胺、多聚甲醛反应制备二元苯并噁嗪(图 2, A7—A9)。随着聚乙二醇分子量增大,相应苯并噁嗪单体的熔点不断降低,热开环温度变化不大,5%热分解温度($T_{d5\%}$)却明显上升。固化后树脂,其玻璃化转变温度随分子量变大明显降低,残碳率也显著降低。这种可控差异化的合成方法为满足不同性能要求的现实需求具有一定借鉴意义。

各木质素分解酚类及双酚 A,F 型苯并噁嗪玻璃化转变温度(T_g)及 5%热分解温度($T_{d5\%}$)如图 3 所示,对比图 2 中 A1、A2 和 A7—A9 的化学结构,可以清楚发现,当分子结构中含有较长的线性分子链段时,其固化后苯并噁嗪会因长分子链的柔顺性降低树脂的玻璃化转变温度,但由于脂肪链和聚乙二醇均有很高的热稳定性^[26-27],固化后树脂依然能保持较高的热分解温度(下文中腰果酚类苯并噁嗪类似)。比较图 2 中 A4 和 A5 及图 3 中的热力学温度,甲氧基的存在基本不影响树脂固化时的交联密度和分子结构刚性,因此两者具有相类似的 T_g ,但甲氧基中氧与苯环 p- π 共轭使得丙烯酸上电子向苯环方向移动,进而降低了丙烯酸结构的热稳定性,导致 A4 的热分解温度比 A5 更低。进一步比较 A5、A6 化学结构,由于 A6 结构上没有与羧酸共轭双

键,难以按环状过渡态机理发生脱羧反应^[28]。因此,虽然 A5 与 A6 具有相类似 T_g ,但热稳定相差极大(大于或等于 80 °C)。

图 3 各木质素分解酚类及双酚 A,F 型苯并噁嗪玻璃化转变温度(T_g)及 5%热分解温度($T_{d5\%}$)

1.2 植物提取酚类苯并噁嗪

植物提取酚类是指在植物中独立存在的,仅需蒸馏、萃取等物理方法就能提取的含酚基化合物,如腰果酚、丁香油酚、胡椒酚等,它们的化学结构如图 4 所示。

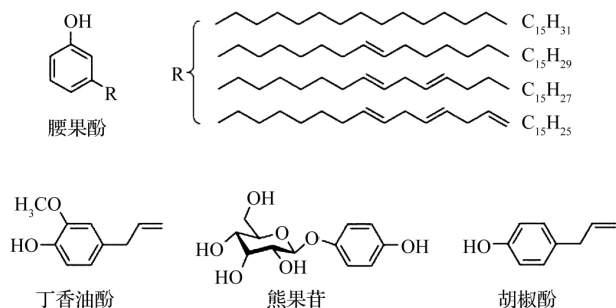


图 4 植物提取酚类化学结构式

腰果酚是一种单环酚类,其酚羟基间位被四种饱和度不同的烷基链所取代。腰果酚主要存在于腰果壳油中,通过对腰果壳油蒸馏可得到一系列酚的衍生物:腰果酸、腰果酚、强心酚和 2-甲基强心酚等,其中腰果酚占 75% 以上^[29-30]。而腰果壳油是腰果食品工业的废弃产物,世界年产量达几百万吨。因此腰果酚是目前成本最低、产量最大、应用最广的生物基酚类。Calò 等^[31]率先将腰果酚与氨水反应制得含两分子腰果酚的单噁嗪环苯并噁嗪(图 4, B1)。由于苯并噁嗪分子中含有大量独立酚羟基,相较于传统苯并噁嗪(苯酚/苯胺),其能在相对较低的温度下固化(DSC 峰值温度 243 ℃)。除氨水外,腰果酚与苯胺^[32]、烯丙胺^[33]、乙醇胺^[34]以及其他芳香胺^[35]、脂肪胺^[36]等均有反应制得苯并噁嗪。Zhang 等^[37]研究发现,固化后树脂韧性较传统苯并噁嗪有显著提高,这是由于腰果酚中含有较长的脂肪链,起到一定的内增塑作用和增韧效果。Zhang 等^[38]以腰果酚作为封端剂,对双酚 A 和 4,4'-二氨基二苯甲烷合成的苯并噁嗪低聚物进行封端,得到的苯并噁嗪无需任何溶剂就能满足树脂传递模塑成型工艺需要(低熔点、低粘度),固化后树脂具有良好的热力学性能和及其固化收缩率。当然腰果酚的引入也往往使其苯并噁嗪具有较低的熔点,甚至在室温下为液体。利用这一特点,有学者尝试将其往涂料方向应用。Patil 等^[39]以腰果酚、三亚乙基四胺和多聚甲醛合成二元苯并噁嗪(图 5, B5),再用与苯并噁嗪单体不同摩尔比的 3-缩水甘油醚氧基丙基

三甲氧基硅烷进行接枝改性。结果表明,改性后苯并噁嗪树脂作为涂料使用,具有优秀的耐酸碱性和耐溶剂性。Ma 等^[40]也合成一种阻燃性的腰果酚苯并噁嗪涂料,其方法是也合成一种多支化的含磷腈苯并噁嗪作为内核,再加入不同比例的腰果酚进行反应,通过腰果酚的酚羟基诱导,磷腈苯并噁嗪能在较低温度(65 ℃),无溶剂下开环,接枝上不同比例的腰果酚。在添加 3% 环烷酸钴后,涂覆后的涂料能在室温下固化成膜,该膜具有很高的硬度和表面光泽度,同时也有一定的阻燃性(氧指数 30%)和优秀的粘附力。相类似的,Zeng 等^[41]将蓖麻油接枝到传统苯并噁嗪树脂中,使树脂具有更优异的高频电绝缘性。低熔点和低熔融粘度的腰果酚苯并噁嗪固化后,其玻璃化转变温度也较低(表 1, B1-B5),难以到达作为树脂材料的使用要求。王海青等^[42]将己二胺/腰果酚合成的苯并噁嗪(图 5, B6)与双酚 A 型环氧树脂共混,再添加一定量的核桃壳粉制备生物基复合材料。该方法能提高材料的玻璃化转变温度(表 1, B6)且材料含有极高的生物含量(83 wt%)。Puchot 等^[43]以腰果酚、香草醛和乙二胺、多聚甲醛通过控制投量方法合成一种非对称的生物基苯并噁嗪(图 5, B7)。该方法克服了普通机械共混难以均匀的缺点,制备的树脂具有较高玻璃化转变温度(表 1, B7),较快的凝胶速率,同时也充分利用了腰果酚苯并噁嗪低熔点、低熔融粘度的优点,其加工窗口(熔点与固化温度差值)达 126 ℃,便于树脂加工成型。

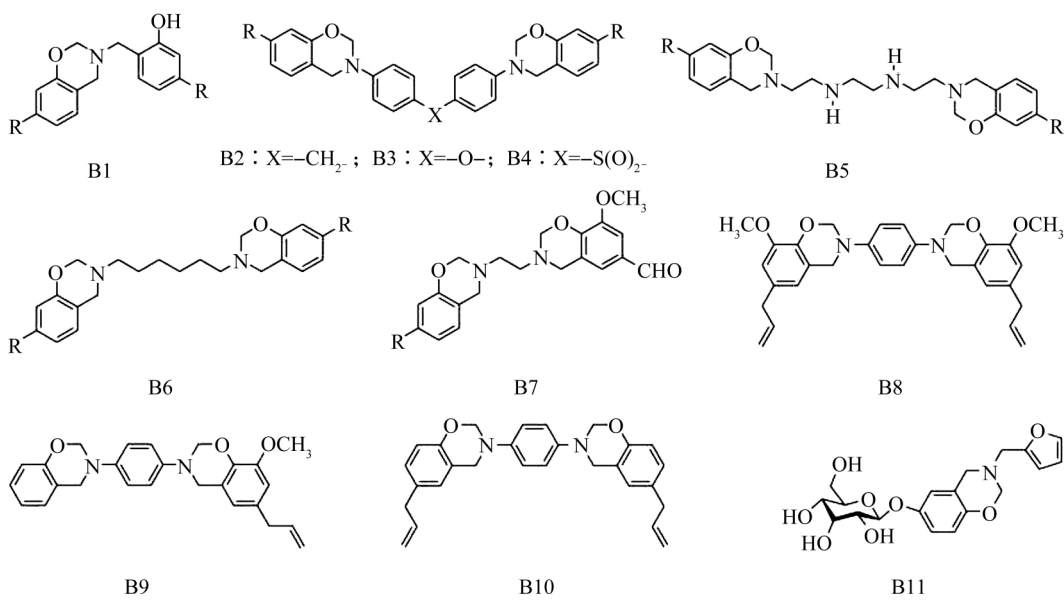


图 5 植物提取酚类苯并噁嗪化学结构

表 1 各植物提取酚类苯并噁嗪 T_g 和 $T_{d5\%}$

样品	B1	B2	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
$T_g/^\circ\text{C}$	36	—	—	—	60	129	50	120	325	190
$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	—	373	358	285	300	373	220	300	413	—

丁香油酚是一种可由富含丁香油植物中萃取所得的天然酚类,是一种重要的食用与妆用香精。与愈创木酚相比,丁香油酚化学结构上最大特点是苯环对位接有烯丙基团,使得丁香油酚制备的苯并噁嗪有独特的化学性质。Dumas 等^[44]先以丁香酚、1,4-二氨基苯合成二元对称苯并噁嗪(图 5,B8),该苯并噁嗪热力学性能较差,在固化温度区(210~260 $^\circ\text{C}$)就发生降解。研究发现,丁香酚上烯丙基由于位阻效应和活性低的特点,在无引发剂条件下,无法在较低温度下热聚合,而在高温下,苯并噁嗪已开始分解,其固化后的苯并噁嗪由于交联密度极低,能够溶解在氯仿中。为此,作者通过添加不同比例的双马来酰亚胺诱导与烯丙基在较低温度(160 $^\circ\text{C}$)下加成共聚,提高了该苯并噁嗪在未固化时的热稳定性。同时还发现,随着双马来酰亚胺添加比例提高,苯并噁嗪的反应活性降低,固化温度提高,但其热稳定性也不断提高,固化后树脂玻璃化转变温度也明显上升。进一步添加少量(0.5 wt%)碳纳米管后,其玻璃化转变温度提高 60 $^\circ\text{C}$ 。在上述文献基础上,Dumas 等^[45]将丁香酚/苯酚控制不同配比与 1,4-二氨基苯反应,采用一锅法制备含有三种不同二元苯并噁嗪的混合物(图 5,B9)。通过控制配比,可获得一系列不同玻璃化转变温度和热稳定性不同的苯并噁嗪树脂。有趣的是,还是 Dumas 等^[46]将胡椒酚代替丁香酚与 1,4-二氨基苯反应制备的生物基苯并噁嗪(图 5,B10),具有极高的热稳定性(表 1,B10),该苯并噁嗪在热固化温度(240 $^\circ\text{C}$)和后续烯丙基聚合温度(290 $^\circ\text{C}$)下均没有明显的热失重。其树脂玻璃化转变温度可随固化温度不同在一定范围内可控变化(200~350 $^\circ\text{C}$)。与上述丁香酚苯并噁嗪相比,胡椒酚无邻位甲氧基,使得该酚类苯并噁嗪在固化时具有更多交联位点,其次开环后的苯并噁嗪具有更多分子链段转动的可能,易于丙烯键的自由基聚合。可见,在一定范围内,固化交联位点也会对树脂热力学性产生影响。

熊果苷也是一种能从熊果叶中萃取而来的天然酚类,由于其具有抑制黑色素生成,减少皮肤色素沉积作用,广泛用于化妆品行业。Dumas 等^[47]用熊果苷与糠胺、多聚甲醛无溶剂法合成熊果苷苯并噁嗪

(图 5,B11)。由于该苯并噁嗪羟基含量很高,能有效溶解在水中,这是其他苯并噁嗪所不具备的特点,赋予其在绿色水性涂料中广阔应用前景。除此之外,由于糠胺作用,该苯并噁嗪也有较高交联密度,其玻璃化转变温度高达 190 $^\circ\text{C}$ (表 1,B11),并随着交联密度提高,对水溶解度也不断降低,直至完全不溶。

1.3 生物质衍生酚类苯并噁嗪

生物质衍生酚类是指一些生物中不存在,但可由生物基原料通过化学方法合成的酚类。由于该酚类含有部分生物基原料,因此其合成的苯并噁嗪也归为生物基苯并噁嗪。

其中双酚酸是最有代表性的一种生物质衍生酚,由乙酰丙酸与苯酚反应制备,而乙酰丙酸主要通过淀粉、葡萄糖、纤维素原料经深度水解制得^[48](图 6(a))。双酚酸与双酚 A 有相似的化学结构,Zúniga 等^[49]将双酚酸,双酚酸甲酯以及双酚 A 分别与苯胺反应制备苯并噁嗪(图 7,C1—C2)并进行比较。研究发现,双酚酸及双酚酸甲酯苯并噁嗪比双酚 A 苯并噁嗪具有更高的玻璃化转变温度(表 2,C1—C2)。这是由于双酚酸及双酚酸甲酯苯并噁嗪在固化过程中发生酯化或酯交换反应,使得固化交联密度提高,其中双酚酸甲酯苯并噁嗪玻璃化转变温度更加突出(270 $^\circ\text{C}$),热稳定也更加优良。Yan 等^[50]也尝试在双酚酸分子上引入磷酸基团,其制备的苯并噁嗪比单纯双酚酸及双酚酸甲酯苯并噁嗪拥有更优秀的阻燃性和热稳定性,阻燃效果达到 V0 级,氧指数为 33.5%。

表 2 各合成生物基酚类苯并噁嗪 T_g 和 $T_{d5\%}$

样品	C1	C2	C3	C4	C5
$T_g/^\circ\text{C}$	208	270	—	—	—
$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	300	360	—	353	321

除双酚酸外,还有另一类生物质衍生酚—萆二酚。萆二酚由萆烯和苯酚合成(图 6(b)),而萆烯是一类广泛存在于植物体内的天然碳氢化合物,可从许多植物获得,尤其在针叶树中含量极高,它是树脂以及由树脂而来的松节油的主要成分,由天然松节油合成的萆烯树脂已在工业中获得广泛应用。Kimura 等^[51]以萆二酚、苯胺合成生物基苯并噁嗪(图 7,C3)固化具有较高的玻璃化转变温度及尺寸稳定性,再与双酚 A 环氧共混固化后,其复合材料具有极高的耐热性和极低的吸水性(沸水煮 2 h,增重 0.28 wt%)。马来海松酸酰亚胺酚则是一种合成

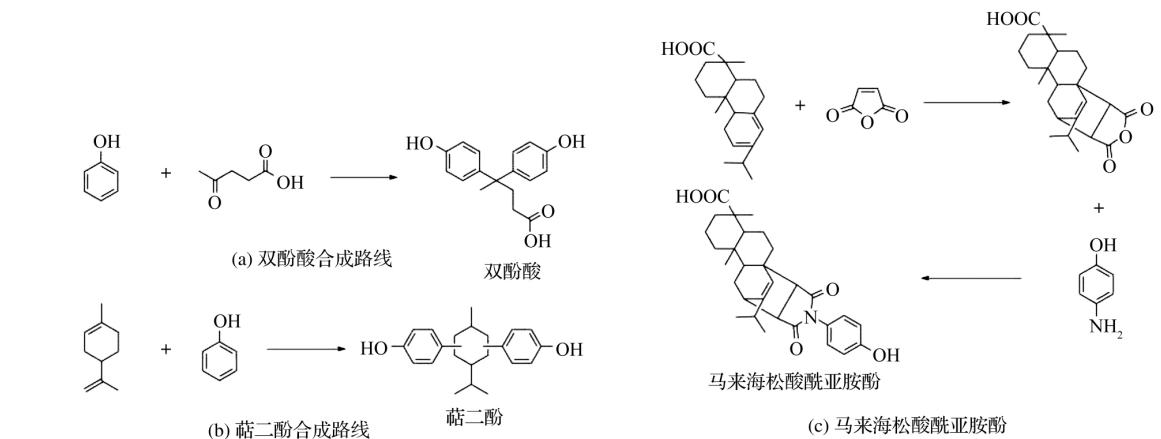


图6 生物质衍生酚类合成路线及化学结构式

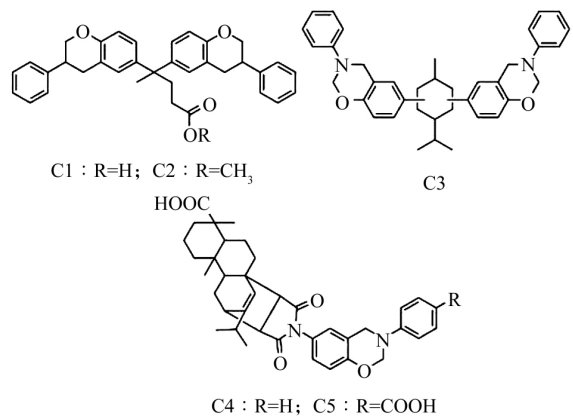


图7 生物质衍生酚类苯并噁嗪化学结构

过程复杂的生物质衍生酚。先由松香酸与马来酸酐经 Diels-Alder 反应,再与对氨基苯酚酰化合成(图 6(c)),总产率为 41%^[52]。由于该酚熔点较高,无法以无溶剂法合成苯并噁嗪。与苯胺合成后的苯并噁嗪(图 7,C4—C5)由于菲环位阻效应需要极高的开环温度,相应其固化后的苯并噁嗪有优良的热稳定性(表 2,C4—C5)和残碳率。

2 结 语

本文以生物基酚类来源为依据,对近年来生物基苯并噁嗪进行分类和评述,同时探究各种生物基苯并噁嗪的分子结构对树脂性能的影响,研究发现:苯并噁嗪分子结构的刚性,含有的特殊功能基团及开环聚合时可交联位点数等都会对树脂的热力学性能及机械性能产生影响。因此,如何利用生物基酚类所带来的特殊基团,是未来生物基苯并噁嗪研究的一大方向。生物基苯并噁嗪的研究虽然取得了巨大进展,但目前除了腰果酚苯并噁嗪外,均未获得工业上的实际应用,其主要原因仍是成本较高,因此开发低成本生物基苯并噁嗪是实现工业化生产的前提。一方面,继续寻找和开发低成本生物基原料仍

是未来研究方向;另一方面,生物基原料与传统石油基原料结合也是降低成本有效方法。相信随着相关学者不断努力,会有更多生物基苯并噁嗪被发现和应用。伴随着石油价格的不断上涨和环境问题日益严峻,生物环保材料的优势将逐渐凸显,生物基苯并噁嗪有望在未来得到大范围应用。

参考文献:

[1] Nair C P R. Advances in addition-cure phenolic resins [J]. Progress in Polymer Science,2004,29(5):401-498.

[2] Ishida H, Allen D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2015, 34(6): 1019-1030.

[3] Ishida H, Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry[J]. Polymer,1995,36(16):3151-3158.

[4] Hong Y L, Ishida H. Improved thermal stability of polybenzoxazines by transition metals[J]. Polymer Degradation & Stability,2006,91(4):805-815.

[5] 李洪峰,曲春艳,顾继友,等.航空航天用耐高温苯并噁嗪树脂胶粘剂[J].粘接,2017,38(8):31-36.

[6] 张建,刘向阳,顾宜.高性能苯并噁嗪模压复合材料的研究[J].塑料工业,2009,37(3):78-81.

[7] Xiang H, Ling H, Wang J, et al. A novel high performance RTM resin based on benzoxazine[J]. Polymer Composites,2010,26(5):563-571.

[8] Rimdusit S, Ishida H. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins[J]. Polymer, 2000,41(22):7941-7949.

[9] 翁云宣.2016 生物基材料专刊序言[J].生物工程学报, 2016,32(6):711-714.

[10] Methot J C, Cholette A. Effect of polymerizing diacetylene

- groups on the lowering of polymerization temperature of benzoxazine groups in the highly thermally stable, main-chain-type polybenzoxazines[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(14): 5121-5127.
- [11] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines- New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(11): 1344-1391.
- [12] Agag T, Lin J, Ishida H. A new synthetic approach for difficult benzoxazines: Preparation and polymerization of 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone-based benzoxazine monomer[J]. *Polymer*, 2009, 50(25): 5940-5944.
- [13] Ishida H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: US, 5,543,516[P]. 1996-8-6.
- [14] 崔俊儒, 辛嘉英, 牛建中, 等. 甲烷氧化细菌催化二氧化碳生物合成甲醇的研究[J]. *分子催化*, 2004, 18(3): 214-218.
- [15] 崔玉虎, 王奇, 苟光俊, 等. 木质素催化降解液化的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(5): 112-116.
- [16] 董晨. 浅谈我国造纸工业的特点及污染防治现状[J]. *科学中国人*, 2015(6): 152-156.
- [17] 赵晓梅. 造纸废水中木质素的回收利用[J]. *辽宁大学学报(自然科学版)*, 2012, 39(1): 44-46.
- [18] 曾育才, 张学先, 刘小玲. 造纸黑液木质素及其综合利用[J]. *广东化工*, 2005, 32(10): 11-14.
- [19] Wang C F, Sun J Q, Liu X D, et al. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiaicol, furfurylamine and stearylamine[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(10): 2799-2806.
- [20] Wang C F, Zhao C H, Sun J Q, et al. Synthesis and thermal properties of a bio-based polybenzoxazine with curing promoter[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51(9): 2016-2023.
- [21] Sini N K, Bijwe J, Varma I K. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: Synthesis, characterization, and studies on curing behavior[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2014, 52(1): 7-11.
- [22] Van A, Chiou K, Ishida H. Use of renewable resource vanillin for the preparation of benzoxazine resin and reactive monomeric surfactant containing oxazine ring[J]. *Polymer*, 2014, 55(6): 1443-1451.
- [23] Comí M, Lligadas G, Ronda J C, et al. Renewable benzoxazine monomers from "lignin-like" naturally occurring phenolic derivatives[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51(22): 4894-4903.
- [24] Froimowicz P R, Arza C, Han L, et al. Smart, sustainable, and ecofriendly chemical design of fully bio-based thermally stable thermosets based on benzoxazine chemistry[J]. *ChemSuschem*, 2016, 9(15): 1921-1928.
- [25] Trejomachin A, Verge P, Puchot L, et al. Phloretic acid as an alternative to the phenolation of aliphatic hydroxyls for the elaboration of polybenzoxazine[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(21): 28-35.
- [26] Xu M, Huang Q, Chen Q, et al. Synthesis and characterization of octadecylamine grafted multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 375(5-6): 598-604.
- [27] 宋谋道, 朱吉亮, 张邦华, 等. 聚乙二醇改性聚乳酸的研究[J]. *高分子学报*, 1998, 1(4): 454-458.
- [28] 方维海, 方德彩. 丙烯酸气相热解机理的理论探讨[J]. *物理化学学报*, 1993, 9(5): 630-634.
- [29] Yamauchi Y, Oshima R, Ju K. Configuration of the olefinic bonds in the heteroolefinic side-chains of japanese lacquer urushiol: Separation and identification of components of dimethylurushiol by means of reductive ozonolysis and high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1982, 243(1): 71-84.
- [30] Kumanotani J. Urushi (Oriental Lacquer): A Natural Aesthetic Durable and Future-Promising Coating[M]. Butterworths: Digestive Physiology and Nutrition of the Ruminant, 1995: 163-195.
- [31] Calò E, Maffezzoli A, Mele G, et al. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(7): 754-759.
- [32] Rao B S, Palanisamy A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(8): 2365-2376.
- [33] Xu G, Shi T, Liu J, et al. Preparation of a liquid benzoxazine based on cardanol and the thermal stability of its graphene oxide composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(11): 1732-1742.
- [34] Zhang C, Zhang Y, Zhou Q, et al. Processability and mechanical properties of bis-benzoxazine modified by the cardanol-based aromatic diamine benzoxazine[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2014, 34(6): 561-568.
- [35] Lochab B, Varma I, Bijwe J. Cardanol-based bis-benzoxazines: Effect of structure on thermal behaviour[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2012, 107(2): 661-668.

- [36] Vasapollo G, Pio I, Mele G, et al. Solvent free synthesis of novel mono- and bis-benzoxazines from cashew nut shell liquid components [J]. *Current Organic Chemistry*, 2012, 16(21): 113-121.
- [37] Zhang C, Zhang Y, Zhou Q, et al. Processability and mechanical properties of bisbenzoxazine modified by the cardanol-based aromatic diamine benzoxazine [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2014, 34(6): 561-568.
- [38] Zhang L, Yang Y, Chen Y, et al. Cardanol-capped main-chain benzoxazine oligomers for resin transfer molding [J]. *European Polymer Journal*, 2017 (4): 140-149.
- [39] Patil D M, Phalak G A, Mhaske S T. Synthesis and characterization of bio-based benzoxazine oligomer from cardanol for corrosion resistance application[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2017(3): 1-14.
- [40] Ma H X, Xu Z B, Qiu J J, et al. Synthesis of artificial urushi via ring-opening reaction of benzoxazine with renewable cardanol[J]. *Polymer*, 2017(6): 34-42.
- [41] Zeng M, Pang T, Chen J, et al. Facile preparation of the novel castor oil-based benzoxazine-urethane copolymer with improved high-frequency dielectric properties[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018(5): 1-10.
- [42] 王海青, 曹万荣, 李光旭, 等. 腰果酚基苯并噁嗪及其高生物质含量复合材料的制备和性能研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2016, 35(1): 29-34.
- [43] Puchot L, Verge P, Fouquet T, et al. Breaking the symmetry of dibenzoxazines: a paradigm to tailor the design of bio-based thermosets[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(11): 3346-3353.
- [44] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Bio-based high performance thermosets: Stabilization and reinforcement of eugenol-based benzoxazine networks with BMI and CNT[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 6 (7): 494-502.
- [45] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Eugenol-based benzoxazine: From straight synthesis to taming of the network properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(11): 6012-6018.
- [46] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Chavicol benzoxazine: Ultrahigh Tg biobased thermoset with tunable extended network [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 8(1): 337-346.
- [47] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Arbutin-based benzoxazine: En route to an intrinsic water soluble biobased resin [J]. *Green Chemistry*, 2016, 4 (8): 311-319.
- [48] 彭林才, 林鹿, 李辉. 生物质转化合成新能源化学品乙酰丙酸酯[J]. *化学进展*, 2012, 24(5): 801-809.
- [49] Zúñiga C, Larrechi M S, Lligadas G, et al. Polybenzoxazines from renewable diphenolic acid[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2011, 49(5): 1219-1227.
- [50] Yan H, Li N, Cheng J, et al. Fabrication of flame retardant benzoxazine semi-biocomposites reinforced by ramie fabrics with bio-based flame retardant coating [J]. *Polymer Composites*, 2017, 52(11): 778-786.
- [51] Kimura H, Matsumoto A, Sugito H, et al. New thermosetting resin from poly (p-vinylphenol) based benzoxazine and epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(3): 555-565.
- [52] Li S, Zou T, Liu X, et al. Synthesis and characterization of benzoxazine monomers from rosin and their thermal polymerization[J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2014, 17(1): 40-46.

(责任编辑: 唐志荣)