



# 腰果酚基苯并噁嗪增韧二胺型苯并噁嗪及其性能

孙浩然, 金子毅, 胡欣悦, 温小东, 付飞亚, 刘向东

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 以腰果酚与苯胺为原料合成腰果酚-苯胺苯并噁嗪(C-A), 然后将其与二胺型苯并噁嗪-4,4'-二氨基二苯甲烷型苯并噁嗪(PH-DDM)进一步共聚, 利用腰果酚间位长脂肪链的自增塑作用来改善共聚树脂韧性, 从而改进传统聚苯并噁嗪脆性大的缺点。通过示差扫描量热法、动态热力学分析、热重分析以及拉伸测试等表征方法研究共聚树脂的动态力学性能、热稳定性和机械性能。结果表明: 当 PH-DDM/C-A 的摩尔比为 2.5:1 时, 聚苯并噁嗪共聚树脂的玻璃化转变温度能保持在 175 °C 以上, 800 °C 下残炭率在 39% 以上, 表明聚苯并噁嗪共聚树脂的热稳定性较为稳定; 聚苯并噁嗪共聚树脂拉伸断裂应力达到 57 MPa, 断裂伸长率增加到 3.38%, 相比于纯 PH-DDM 提高了 20%。本文验证了腰果酚基苯并噁嗪对传统苯并噁嗪树脂增韧的有效性, 对开拓苯并噁嗪的应用范围具有参考意义。

**关键词:** 苯并噁嗪; 腰果酚; 共聚; 增韧; 自增塑作用

**中图分类号:** TB324

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2021) 05-0348-09

## Cardanol-based benzoxazine toughen diamine benzoxazine and properties of copolymer resins

SUN Haoran, JIN Ziyi, HU Xinyue, WEN Xiaodong, FU Feiya, LIU Xiangdong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this work, we used cardanol and aniline as raw materials to synthesized cardanol-aniline benzoxazine(C-A), and then copolymerized with diamine-type benzoxazine-4,4'-diaminodiphenylmethane-type benzoxazine (PH-DDM), which take advantage of C-A in term of its self-plasticizing effect that driven by the long aliphatic chain at meta-position to improve the toughness of copolymer resin, thus overcoming the shortcomings of the brittleness of traditional polybenzoxazines. The copolymerized resins were characterized using differential scanning calorimetry (DSC), dynamic thermomechanical analysis (DMA), thermogravimetric analysis(TGA), and tensile text to investigate their dynamic mechanical properties, thermal stabilitiesand mechanical properties. Experimental results revealed that the resin prepared at PH-DDM/C-A molar ratio of 2.5 : 1 gives best toughening effect, polybenzoxazine's glass transition temperature ( $T_g$ ) is higher than 175 °C, the 800 °C char yield above 39%, thermal stability remain stable; The tensile stress at break reached to 57 MPa, and the corresponding elongation at break below 3.38%, which is 20% higher than that of the bulk cured PH-DDM resin. Our work demonstrated the toughening effectiveness of the cardanol-based benzoxazines with the traditional benzoxazines, showing a positive significance for expanding applications of benzoxazine.

**Key words:** benzoxazine; cardanol; copolymerization; toughen; self-plasticization

收稿日期: 2021-07-12 网络出版日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51873195)

作者简介: 孙浩然(1998—), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要从事有机合成方面的研究。

通信作者: 刘向东, E-mail: liuxd@zstu.edu.cn

## 0 引言

苯并噁嗪是一种新型高性能树脂,具有优良的力学性能、热性能、耐腐蚀、低介电常数和结构分子可设计性强等特性。苯并噁嗪的独特性能使其在电子、航空航天与汽车制造等领域具有巨大应用前景<sup>[1]</sup>。

目前,市售的苯并噁嗪单体由石油化工工业产品合成,存在资源不可持续的问题。因此,研究人员开始关注可持续再生的绿色平台化合物,并利用它们合成出多种生物基苯并噁嗪树脂材料<sup>[2-5]</sup>。例如:利用愈创木酚与糠胺合成了具有高玻璃化转变温度的苯并噁嗪<sup>[6]</sup>;利用香草醛合成了热稳定性优异,800℃残炭率可达53%的苯并噁嗪<sup>[7]</sup>;利用双酚酸酰胺化来制备具有高玻璃化转变温度的苯并噁嗪等<sup>[8]</sup>。此外,市售苯并噁嗪聚合后,普遍存在脆性较大的缺点。研究人员主要尝试通过苯并噁嗪与柔性链高分子共混或共聚进行改性。例如苯并噁嗪与环氧树脂<sup>[9-12]</sup>、马来酰亚胺树脂<sup>[13-15]</sup>、邻苯二甲腈树脂<sup>[16-17]</sup>等材料。一些抗冲击测试结果显示,共混树脂的韧性较纯聚苯并噁嗪树脂有所改善,但这些用于与苯并噁嗪共聚的单体全部来源于石油化工产品,且具有一定的毒性,仍然存在原料不可再生和环境污染等问题。

腰果酚是一种从腰果壳油中提取的可再生资源,属于单羟基苯酚,其间位取代基上有含15个碳原子的长不饱和脂肪链。腰果酚价格低廉,可做润滑油添加剂<sup>[18]</sup>、柴油机燃料<sup>[19]</sup>、抗氧化剂<sup>[20]</sup>、稳定剂<sup>[21]</sup>、阻燃剂<sup>[22]</sup>、增塑剂<sup>[23]</sup>和复合材料基体<sup>[24-25]</sup>等用途。利用腰果酚的酚基结构可以合成出苯并噁嗪单体,同时其不饱和脂肪链能够在树脂中发挥自增塑作用<sup>[26]</sup>。因此,本文将二胺型苯并噁嗪与腰果酚基苯并噁嗪混合共聚,利用腰果酚不饱和和长链的自增塑作用,以探索一种利用天然生物资源实现聚苯并噁嗪增韧的途径。

本文将腰果酚—苯胺苯并噁嗪(C-A)与4,4-二氨基二苯甲烷型苯并噁嗪(PH-DDM)共聚,基于腰果酚间位长脂肪链的自增塑作用,通过改变二者混合摩尔比以此研究C-A对PH-DDM的增韧效果,并研究固化树脂的动态热力学性能、热稳定性以及机械性能,验证腰果酚基苯并噁嗪对传统苯并噁嗪树脂增韧的有效性。本文的研究结果对扩展传统苯并噁嗪树脂的应用范围具有积极作用。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

腰果酚(工业级,上海隆发化工有限公司),苯胺(分析纯,>99.5%,上海阿拉丁公司),苯酚(分析纯,>99.0%,上海阿拉丁公司),4,4-二氨基二苯甲烷(分析纯,>98.0%,上海阿拉丁公司),多聚甲醛(分析纯,>99.5%,上海阿拉丁公司),二氯甲烷(分析纯,>99.0%,杭州高晶精细化工公司),氯仿(分析纯,>99.0%,杭州双林化工试剂公司),甲苯(分析纯,>99.0%,杭州双林化工试剂公司)。

### 1.2 腰果酚基苯并噁嗪(C-A)的合成

图1为腰果酚—苯胺苯并噁嗪(C-A)的合成路线。将苯胺(0.05 mol, 6 mL)、多聚甲醛(0.10 mol, 1.98 g)依次溶解于氯仿(40 mL)中,搅拌30 min后缓慢加入腰果酚(0.05 mol, 10.00 g),升温回流20 h,将获得棕色黏性液体冷却至室温,接着用0.1 mol/L氢氧化钠水溶液(30 mL)和去离子水(30 mL)分别冲洗3次,直到pH值恒定在7.0±1.0,并进一步旋蒸去除溶剂,得到深褐色液体,命名为C-A。产率:85%;<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  ppm): 6.5~7.3(8H, Ar), 5.3(单峰, 2H, —O—CH<sub>2</sub>—N—), 4.6(单峰, 2H, Ar—CH<sub>2</sub>—N—), 0.5~3.0(腰果酚脂肪族侧链);FT-IR(KBr压片法测试):3008、1620、1600、1502 cm<sup>-1</sup>(苯环中C=C), 1260 cm<sup>-1</sup>(C—O—C), 960 cm<sup>-1</sup>(噁嗪环)。

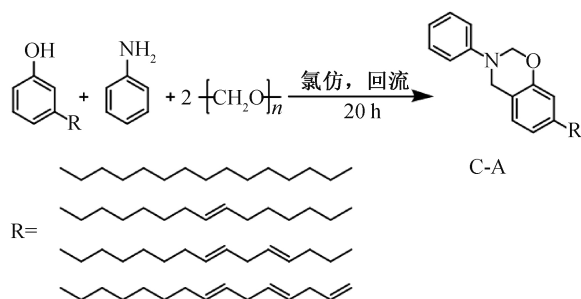


图1 腰果酚—苯胺苯并噁嗪的合成路线

### 1.3 4,4-二氨基二苯甲烷型苯并噁嗪(PH-DDM)的合成

图2为4,4-二氨基二苯甲烷型苯并噁嗪(PH-DDM)的合成路线。将4,4-二氨基二苯甲烷(0.01 mol, 1.98 g)、苯酚(0.02 mol, 1.88 g)和多聚甲醛(0.04 mol, 1.32 g)溶解于甲苯(30 mL)中,升温回流5 h后获得黄色液体,待冷却至室温后,用0.1 mol/L氢氧化钠水溶液(30 mL)和去离子水(30 mL)分别冲洗3次,直到pH值恒定在7.0±

1.0,并进一步通过旋蒸去除溶剂,在50℃下真空干燥24h即可得到白色颗粒状固体,命名为PH-DDM。产率:88%;<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>,400 MHz,δ ppm):7.1~6.8(16H,Ar),5.3(单峰,4H,—O—

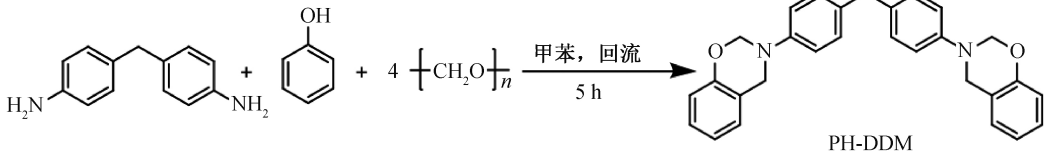


图2 4,4-二氨基二苯甲烷型苯并噁嗪的合成路线

1.4 C-A 与 PH-DDM 共混和固化

表1为混合树脂中C-A、PH-DDM的含量。按表1所示比例在二氯甲烷中溶解混合两种苯并噁嗪C-A和PH-DDM,旋蒸除去大部分溶剂,90℃减压(压力 $1\times10^{-6}$  kPa)条件下处理6h,进一步去除挥发性小分子物质。上述混合物1.50g倒入硅胶模具(40mm×10mm×10mm),按160、180、200、220、240℃/2h加热程序升温固化,固化样品打磨至尺寸为40mm×10mm×1.2mm,用于性能表征和测试。

表1 混合树脂中C-A和PH-DDM的含量		
样品名称	C-A/mmole	PH-DDM/mmole
C-A	10	0
P5C10	10	5
P10C10	10	10
P15C10	10	15
P20C10	10	20
P25C10	10	25
P30C10	10	30
PH-DDM	0	10

1.5 测试与表征

1.5.1 结构分析

核磁共振(NMR)数据采集自Bruker Avance AV-400 spectrometer 核磁共振波谱仪(400 MHz, Bruker Corp., Switzerland),以含四甲基硅烷内标氘代氯仿为溶剂。红外光谱(FT-IR)数据采自Nicolet 5700 FTIR spectrometer 红外光谱仪(Nicolet Corp., USA),分辨率 $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围为 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.5.2 热性能分析

示差扫描量热(DSC)测试采用DSC-1 示差量热扫描仪(Mettler-Toledo Corp,Switzerland),测试在氮气氛围下进行(45 mL/min),升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,扫描温度区间为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。热失重(TGA)数据采集自TGA/DSC 2 热失重分析仪

(Mettler-Toledo Corp,Switzerland),测试在氮气氛围下进行(45 mL/min),升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,扫描温度区间为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。动态机械(DMA)分析采用DMA-1 analyzer 动态力学热分析仪(Mettler-Toledo Corp,Switzerland),样本尺寸为 $40\text{ mm}\times10\text{ mm}\times1.2\text{ mm}$ ,升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,测试温度区间为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.3 拉伸性能分析

拉伸测试数据采用Instron 5943 万能材料试验机(Instron, USA),样本为哑铃形状,尺寸为 $30\text{ mm}\times12\text{ mm}\times2\text{ mm}$ ,拉伸速率为 $2.5\text{ mm}/\text{min}$ 。拉伸断裂界面采用Ultra 55 场发射扫描电子显微镜(Carl Zeiss Corp.,Germany)观察。

2 结果与讨论

2.1 C-A 与 PH-DDM 的分子结构表征

图3是C-A与PH-DDM的核磁共振氢谱谱图。根据已有研究结果<sup>[27-28]</sup>,图3(a)<sup>1</sup>H NMR谱图中1.00 ppm处吸收峰对应腰果酚长链末端的-CH<sub>3</sub>,1.40~1.65 ppm区域对应腰果酚长链中饱和的碳原子上的H,2.60 ppm处吸收峰对应与腰果酚直接相连的亚甲基上的H,2.10 ppm和2.85 ppm处吸收峰对应于附于乙烯基上亚甲基的H;5.43 ppm处存在吸收峰,这对应于腰果酚长烷基侧链上乙烯基双键中的H;5.30 ppm和4.60 ppm处吸收峰分别对应噁嗪环中—O—CH<sub>2</sub>—N—和Ar—CH<sub>2</sub>—N—结构,6.50~7.30 ppm区域特征峰对应于苯环结构;7.26 ppm的吸收峰来源于溶剂CDCl<sub>3</sub>。另外,根据已有研究结果<sup>[29]</sup>,图3(b)<sup>1</sup>H NMR谱图中5.30 ppm和4.60 ppm处吸收峰分别对应噁嗪环中—O—CH<sub>2</sub>—N—和Ar—CH<sub>2</sub>—N—结构,3.80 ppm处吸收峰对应两个苯环之间的Ar—CH<sub>2</sub>—Ar结构。

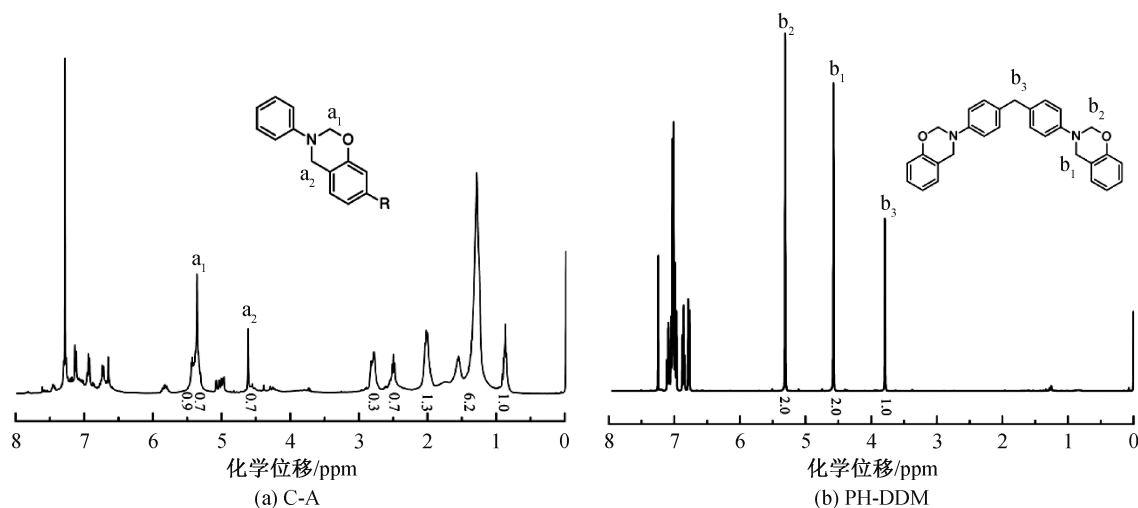
图3 C-A和PH-DDM的 $^1\text{H}$  NMR谱图

图4展示了C-A和PH-DDM的红外光谱谱图。根据已有研究结果<sup>[27]</sup>,在C-A红外光谱谱图中,1260  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于噁嗪环特征峰中C—O—C基团,1502  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于苯环骨架中的C=C,960  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于噁嗪环中C—H伸缩振动,3008  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于腰果酚苯环的不饱和C—H伸缩振动,3000~2750  $\text{cm}^{-1}$ 范围内特征峰属于腰果酚长链中不饱和双键伸缩振动。根据已有研究结果<sup>[29]</sup>,在PH-DDM红外光谱谱图中,1226  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰峰对应噁嗪环中的C—O—C结构,946  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于噁嗪环中C—H伸缩振动。

## 2.2 混合苯并噁嗪的固化过程分析

不同结构苯并噁嗪单体的共聚机制已被相关研究<sup>[30-31]</sup>所论证。图5为PH-DDM与C-A共聚可能形成的几种结构的示意图。PH-DDM与C-A

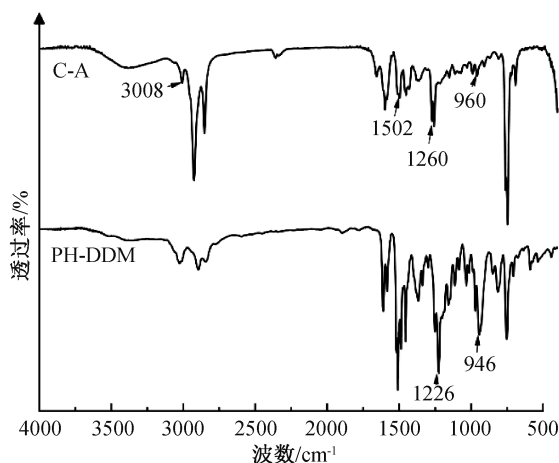


图4 苯并噁嗪单体红外光谱谱图

两者开环共聚合过程中,可能产生以下几种结构: I、II、III,结构I是两种单体彼此交联的均相结构,结构II、III分别是PH-DDM、C-A局部区域内独立且互不相容的微相分离结构。

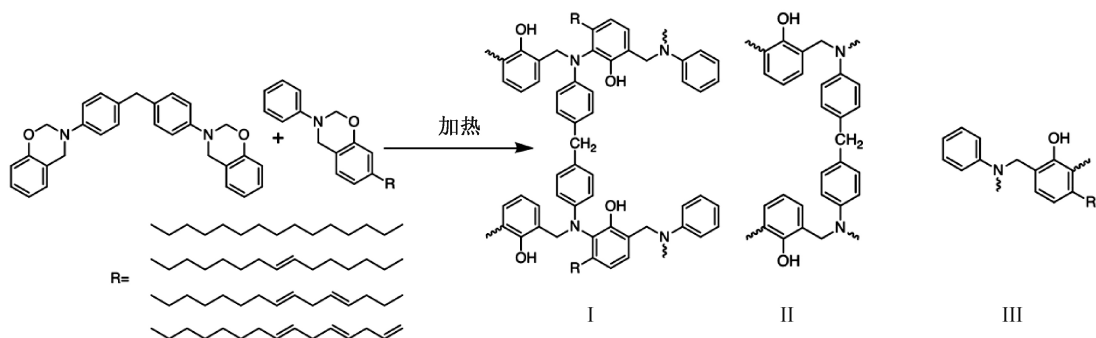


图5 PH-DDM与C-A共聚可能形成的几种结构的示意图

对C-A和PH-DDM的共聚反应和共聚物结构进行分析。通过DSC解析两种苯并噁嗪单体的固化反应放热行为,并研究两种单体比例对固化热

行为的影响作用。表2为DSC测试相关数据, $T_{\text{onset}}$ 是苯并噁嗪开环固化放热峰起始温度, $T_{\text{peak}}$ 开环固化放热峰峰值温度和开环固化过程的放热焓变



( $\Delta H$ )。图 6 则为不同比例混合树脂以及逐步聚合所得 P10C10 树脂的 DSC 测试曲线。不同比例树脂固化反应放热行为测试结果如表 2 和图 6(a)所示。在 30~300 ℃ 温度区间, C-A 的放热峰温度为 215 ℃, 而 PH-DDM 为 225 ℃。随 PH-DDM 含量增加, 混合物放热峰峰值逐渐变大, 且放热峰面积逐渐增大。此外, 本文选取了 P10C10 的混合苯并噁嗪对其固化行为进行研究, 再次使用 DSC 检测在不同温度下固化所得 P10C10 树脂的放热行为, 其 DSC 曲线如图 6(b) 所示。从中可以看出, 经 160 ℃/2 h 和 180 ℃/2 h 两个阶段的固化反应后,

DSC 曲线中几乎不再出现放热峰, 这说明固化反应已经完成。

表 2 混合树脂 DSC 测试数据

样品名称	$T_{\text{onset}}/\text{℃}$	$T_{\text{peak}}/\text{℃}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
C-A	122	215	84.5
P5C10	152	214	102.9
P10C10	151	216	175.5
P15C10	159	219	208.7
P20C10	164	220	225.1
P25C10	174	222	257.9
P30C10	177	222	301.4
PH-DDM	181	225	373.4

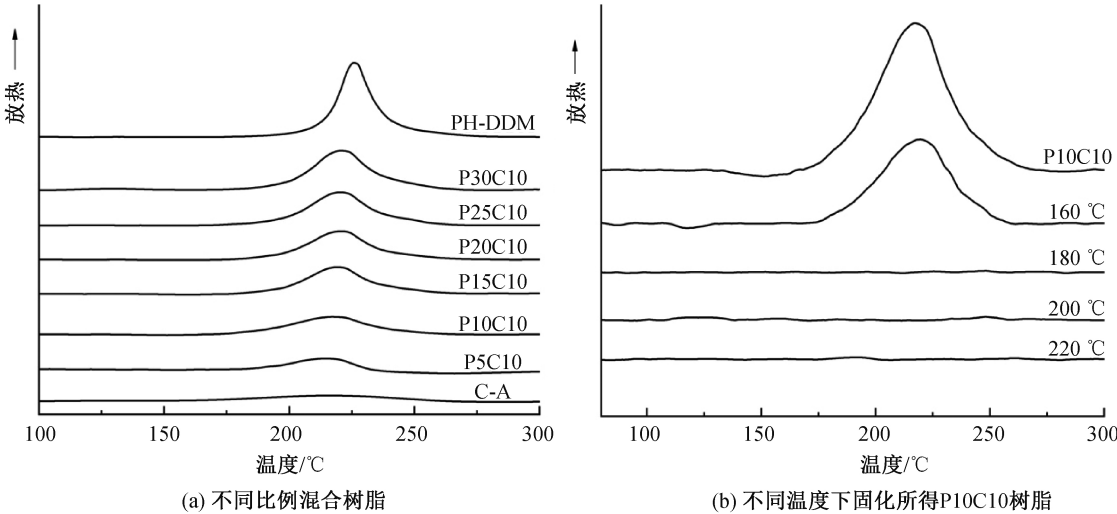


图 6 不同比例混合树脂与不同温度下固化所得 P10C10 树脂的 DSC 曲线

不同温度下固化所得 P10C10 树脂的红外光谱图如图 7 所示。180 ℃ 2 h 固化之后, 1228  $\text{cm}^{-1}$  (不对称 C—O—C 结构) 和 944  $\text{cm}^{-1}$  (噁嗪环) 两处的吸收峰在光谱中消失或者变宽, 这意味着开环固化的完全。此外, 3200  $\text{cm}^{-1}$  到 3600  $\text{cm}^{-1}$  之间的特征峰代表噁嗪环开环所产生的酚羟基。此外, 从图 7 中还可以看出, 随着固化的进行, 酚羟基的吸收峰会越来越明显。

2.3 混合苯并噁嗪的动态力学及热稳定性分析

图 8 为混合树脂固化后的储能模量以及损耗因子曲线图, 表 3 为 C-A、PH-DDM 以及不同比例混合树脂固化后的  $T_g$  和交联密度。如图 8(a) 所示, 混合苯并噁嗪固化树脂的储能模量随 C-A 含量上升而下降, 这归因于腰果酚长链含量的增加。腰果酚长链使树脂交联密度降低, 导致其刚度下降和初始模量的降低。如图 8(b) 和表 3 所示, 本体 C-A 完全固化后的  $T_g$  较低, 而 PH-DDM 固化树脂的  $T_g$  超过 200 ℃。随 PH-DDM 含量增加, 混合树脂的  $T_g$  不断升高。在 PH-DDM/C-A 的摩尔比为 2.5:1

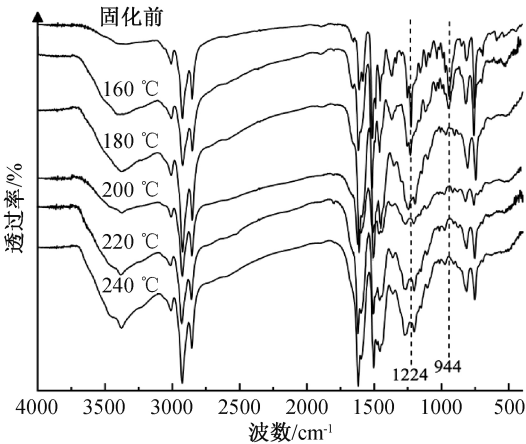


图 7 逐步聚合所得 P10C10 树脂的红外光谱图

时,  $T_g$  能保持在 175 ℃ 以上。由于腰果酚长不饱和烷基链具有一定的自增塑效果, 因此 C-A 含量对混合树脂的  $T_g$  呈负相关关系。此外, 从图 8(b) 中还可以看出所有混合树脂的损耗因子显示单峰, 这意味着混合树脂内未发生微相分离现象。

混合树脂的交联密度<sup>[32]</sup>可依据式(1)进行计算:

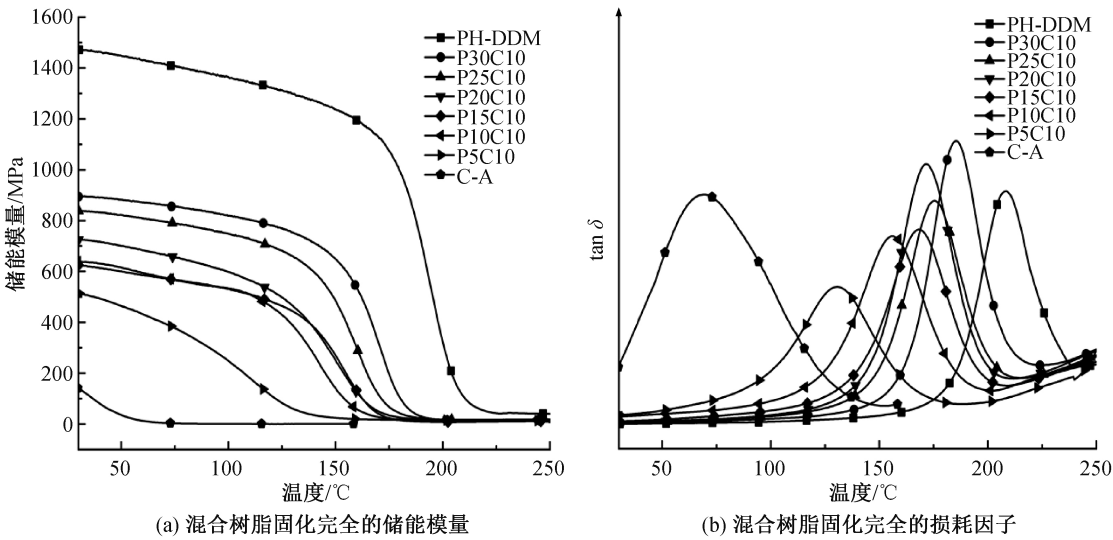


图 8 不同比例混合树脂固化完全的储能模量与损耗因子随温度变化情况

表 3 C-A、PH-DDM 和固化后不同比例混合树脂的 T<sub>g</sub> 和交联密度

样品名称	T <sub>g</sub> /°C	T/(K, T <sub>g</sub> +30K)	E'/(MPa, T <sub>g</sub> +30K)	交联密度/(mol·m <sup>-3</sup> )
C-A	69.2	373.2	0.9	96.74
P5C10	130.6	433.6	13.4	1.22×10 <sup>3</sup>
P10C10	155.9	458.9	16.4	1.43×10 <sup>3</sup>
P15C10	168.3	471.3	16.6	1.41×10 <sup>3</sup>
P20C10	171.5	474.5	16.9	1.43×10 <sup>3</sup>
P25C10	175.4	478.4	17.4	1.46×10 <sup>3</sup>
P30C10	182.3	485.3	17.7	1.46×10 <sup>3</sup>
PH-DDM	208.3	511.3	41.9	3.29×10 <sup>3</sup>

$$V_c = \frac{E'}{3RT}$$

(1)

其中:V<sub>c</sub> 代表交联密度, mol/m<sup>3</sup>; E'代表 T<sub>g</sub>+30 K 所对应的储能模量, MPa; R 为气体常数; T 为 T<sub>g</sub>+30 K 的绝对温度, K。

交联密度的计算结果如表 3 所示, 本体 C-A 固化后的交联密度很低, 相对应的 PH-DDM 固化后的交联密度超过 3000 mol/m<sup>3</sup>。混合树脂中, 交联密度随着 PH-DDM 含量的增加而变大, 在达到 1400 mol/m<sup>3</sup> 后不再变化。

图 9 为不同比例混合树脂固化后的 TGA 测试曲线图, 表 4 为 TGA 测试中 T<sub>5%</sub>、T<sub>10%</sub> 和 800 °C 残炭率相关数据。单体 C-A 固化树脂的 T<sub>5%</sub>、T<sub>10%</sub> 和 800 °C 残炭率分别为 317、361 °C 和 13.6%; 单体 PH-DDM 固化树脂的相应数据分别为 365、401 °C 和 45.5%。腰果酚的长不饱和烷基链含量增加会降低树脂的交联密度, 导致各混合固化树脂的热稳定性以及残炭率均随 C-A 含量增加而下降。

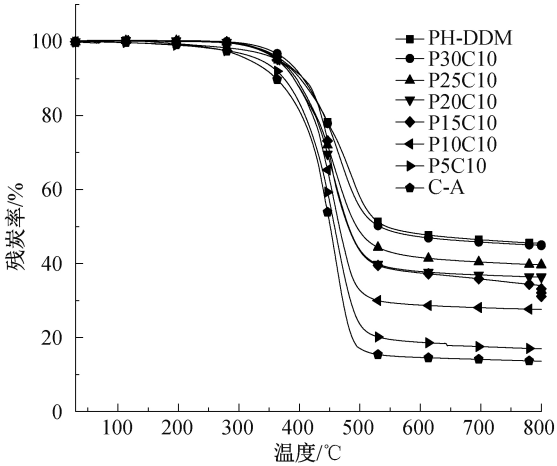


图 9 C-A、PH-DDM 与固化后不同比例混合树脂的 TGA 曲线

表 4 C-A、PH-DDM 与固化后不同比例混合树脂的 TGA 数据

样品名称	T <sub>5%</sub> /°C	T <sub>10%</sub> /°C	800 °C 残炭率/%
C-A	317	361	13.59
P5C10	335	374	16.95
P10C10	363	390	27.59
P15C10	371	407	30.37
P20C10	366	390	36.41
P25C10	367	395	39.70
P30C10	378	406	44.99
PH-DDM	365	401	45.46

2.4 混合苯并噁嗪的韧性分析

图 10 展示了固化所得混合树脂拉伸应力与断裂伸长率间的对应关系及断裂伸长率与混合树脂中 PH-DDM 含量间的关联性。从图 10(a)中可以看出, 在 2.5 mm/min 拉伸速率下, 固化 PH-DDM 的拉伸断裂应力为 82 MPa, 断裂伸长率 2.98%, 而固

化 C-A 的断裂应力为 6 MPa, 断裂伸长率为 4.47%。在 PH-DDM/C-A 的摩尔比为 2.5:1 时, 混合树脂固化后断裂伸长率增加到 3.38%, 相较于纯 PH-DDM 提高了 20%。由于 C-A 含量增加使树脂交联密度降低, 混合树脂的拉伸断裂应力与 C-A 含

量呈负相关, 但断裂伸长率随 C-A 含量增加而增加, 这意味着腰果酚在此混合树脂中具有较好的增韧效果。图 10(b) 的结果则表明混合树脂中 C-A 及 PH-DDM 的含量与其断裂伸长率呈较好的线性相关关系。

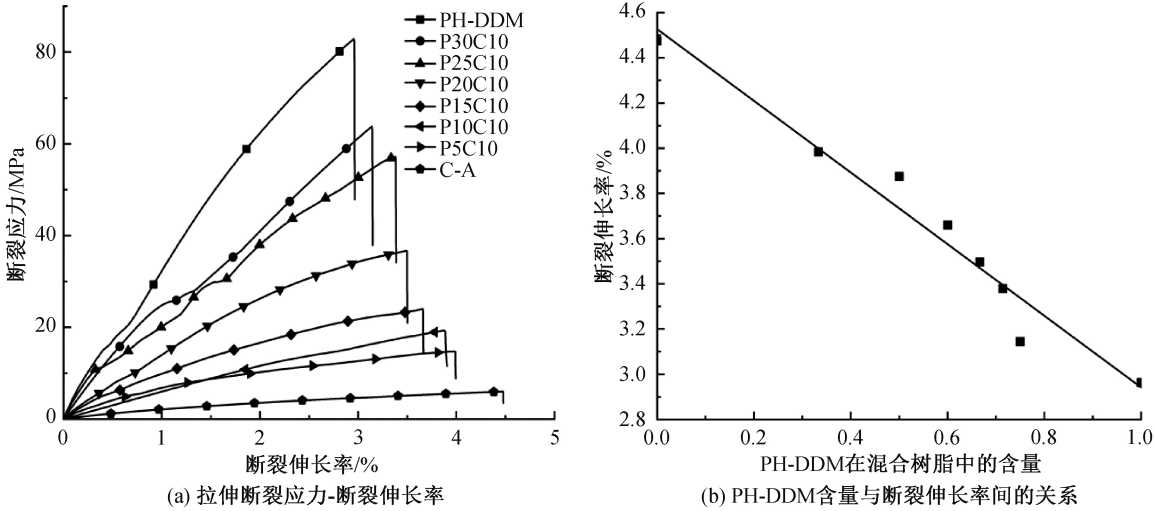


图 10 混合树脂固化后拉伸应力应变图及 PH-DDM 含量与断裂伸长率间的关系图

固化树脂的拉伸断口微观形貌反映材料的韧性<sup>[33]</sup>。图 11 是 C-A、PH-DDM、P10C10、P30C10 拉伸断口形貌 SEM 图。从图 11(a)中可以看出, 本体 C-A 固化树脂断口的 SEM 图像显示其截面分布着规整的断裂纹路。随着 PH-DDM 含量增加, 图 11(b)—(d) SEM 图像显示树脂断口形貌特点有明

显变化, 其中断裂纹路数量逐渐减少, 纹理变得复杂, 在 P20C10、P30C10 以及纯 PH-DDM 固化树脂的断裂截面出现鱼鳞状纹路, 这意味着断裂面中有较大比例的塑化区, 固化树脂的韧性增强。以上结果与拉伸测试中聚苯并噁嗪拉伸断裂伸长率与 PH-DDM 含量呈负相关测试结果一致。

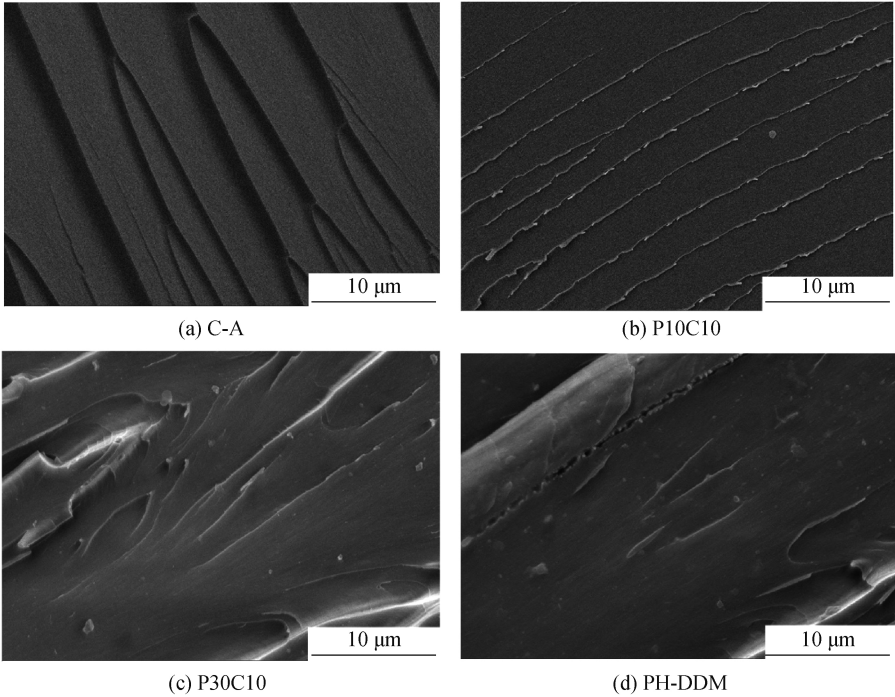


图 11 固化后的 C-A、PH-DDM 和混合树脂的拉伸断裂截面 SEM 图

### 3 结 论

本文使用可再生资源腰果酚合成绿色生物基苯并噁嗪 C-A, 利用其柔性长碳链结构的自增塑作用, 通过与传统二胺型苯并噁嗪 PH-DDM 共混固化的方式, 有效改善 PH-DDM 固化后脆性大这一缺点。通过研究固化树脂的动态热力学性能、热稳定性和机械性能, 研究结果发现:

a) 摩尔比为 2.5:1 时, 聚苯并噁嗪树脂的  $T_g$  能够维持在 175 °C 以上, 800 °C 残炭率在 39% 以上, 表明固化树脂的热稳定性优异;

b) 当 PH-DDM/C-A 的摩尔比为 2.5:1 时, 聚苯并噁嗪树脂的断裂应力 57 MPa, 断裂伸长率增加到 3.38%, 表明固化树脂具有较好的综合机械性能。

本文提出一种绿色环保的聚苯并噁嗪树脂的增韧方法, 对扩大聚苯并噁嗪树脂的应用范围具有积极作用。

### 参考文献:

- [1] Ishida H, Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins [M]. Amsterdam: Elsevier, 2011: 3-30.
- [2] Sha X L, Yuan L, Liang G Z, et al. Preparation of high performance bio-based benzoxazine resin through a green solvent-free strategy for shape memory application[J]. Polymer, 2020, 202: 122673.
- [3] Dogan Y E, Satilmis B, Uyar T. Synthesis and characterization of bio-based benzoxazines derived from thymol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(17): 47371.
- [4] 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, 67: 494-502.
- [5] Lou Y J, Zhao Z X, Chen Z W, et al. Processability improvement of a 4-vinylguaiacol derived benzoxazine using reactive diluents[J]. Polymer, 2019, 160: 316-324.
- [6] Wang C F, Sun J Q, Liu X D, et al. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine [J]. Green Chemistry, 2012, 14: 2799-2806.
- [7] Yoshikawa T, Yagi T, Shinohara S, et al. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking[J]. Fuel processing technology, 2013, 108:

69-75.

- [8] Qian Z Z, Zheng Y L, Li Q, et al. Amidation way of diphenolic acid for preparing biopolybenzoxazine resin with outstanding thermal performance [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2021, 9(12): 4668-4680.
- [9] Yoshikawa T, Shinohara S, Yagi T, et al. Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst[J]. Applied Catalysis B, 2014, 146: 289-297.
- [10] Lin C M, Chen C H, Lin C H, et al. High-Performance bio-based benzoxazines from derived from phosphorylated biphenols and furfurylamine [J]. European Polymer Journal, 2018, 108: 48-56.
- [11] Sahila S, Jayakumari L S. Development of in situ generated graphene/benzoxazine-epoxy nanocomposite for capacitor applications [J]. Polymer Composites, 2015, 36(1): 1-7.
- [12] 吕钧炜, 王斌, 李辉. 基于环氧树脂/双酚 A 型苯并噁嗪树脂 IPN 体系的力学性能及固化动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(11): 31-36
- [13] Puchot L, Verge P, Peralta S, et al. Elaboration of bio-epoxy/benzoxazine interpenetrating polymer networks: A composition-to-morphology mapping [J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(4): 472-481.
- [14] Patil DM, Phalak GA, Mhsake ST. Enhancement of anti-corrosive performances of cardanol based amine functional benzoxazine resin by copolymerizing with epoxy resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 105: 18-28.
- [15] 周如金, 王翔, 王钧, 等. 苯并噁嗪增韧改性双马来酰亚胺树脂的制备与研究[J]. 复合材料科学与工程, 2018 (12): 21-27.
- [16] Lochab B, Varma IK, Bijwe J. Blends of benzoxazine monomers [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(2): 1357-1364.
- [17] Arumugam H, Krisnan S, Chavali M, et al. Cardanol based benzoxazine blends and bio-silica reinforced composites: thermal and dielectric[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(6): 4067-4080.
- [18] Chen Y P, Dayo A Q, Zhang H Y, et al. Synthesis of cardanol-based phthalonitrile monomer and its copolymerization with phenol-aniline-based benzoxazine [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136 (20): 47505.
- [19] Li X D, Luo X Y, Gu Y. A novel benzoxazine/cyanate ester blend with sea-island phase structures [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(29): 19255-19260.

- [20] Facanha M A R, Mazzetto S E, Carioca J O B, et al. Evaluation of antioxidant properties of a phosphorated cardanol compound on mineral oils (NH10 and NH20) [J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2416-2421.
- [21] Mallikappa D N, Reddy R P, Murthy C S N. Performance and emission characteristics of double cylinder CL engine operated with cardanol bio-fuel blends[J]. *Renewable Energy*, 2012, 38(1): 150-154.
- [22] Zhang M, Zhang J W, Chen S G, et al. Synthesis and fire properties of rigid polyurethane foams made from a polyol derived from melamine and cardanol [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 27-34.
- [23] Greco A, Brunetti D, Renna G, et al. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(11): 2169-2174.
- [24] 王海青, 曹万荣, 李光旭, 等. 腰果酚基苯并噁嗪及其高生物含量复合材料的制备和性能研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(1): 29-34.
- [25] 桑明珠, 王凤, 王士华, 等. 石墨烯/腰果酚改性酚醛树脂基碳纤维纸基复合材料制备及性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(4): 67-71.
- [26] Cardona F, Kin-Tak AL, Fedrigo J. Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(4): 2131-2139.
- [27] Ambrožič R, Šebenik U, Krajnc M. Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazines[J]. *Polymer*, 2015, 76: 203-212.
- [28] Rao BS, Palanisamy A. Synthesis of bio based low temperature curable curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(8): 2365-2376.
- [29] Men W, Lu Z. Synthesis and characterization of 4, 4'-diaminodiphenyl methane-based benzoxazines and their polymers [J]. *Journal of applied polymer science*, 2007, 106(4): 2769-2774.
- [30] Wang T, Wang Z C, Pan Z C, et al. Synthesis of novel allylamine-fluorene based benzoxazine and its copolymerization with typical benzoxazine: Curing behavior and thermal properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(43): 18917-18928.
- [31] Jubsilp C, Takeichi T, Rimdusit S. Effect of novel benzoxazine reactive diluent on processability and thermomechanical characteristics of bi-functional polybenzoxazine [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 2928-2938.
- [32] 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.
- [33] Zhao Y, Xu Y Z, Xu Q B, et al. Significant improvement on polybenzoxazine toughness achieved by amine/benzoxazine copolymerization-induced phase separation[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2018, 219(6): 1700517-1700523.

(责任编辑:刘国金)