

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.026

多功能性聚苯并噁嗪树脂及其纳米复合材料研究进展

赵威¹, 蒋冰¹, 李鑫康¹, 倪可扬¹, 魏聪¹, 蔺海兰¹, 卞军¹, 陈代强², 常凯军³, 蔡旭光⁴

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065;

3. 海南古樽科技有限公司, 海口 570100; 4. 常州源自然新材料科技有限公司, 江苏常州 213000)

摘要: 简要介绍了聚苯并噁嗪树脂(PBZ)作为新型酚醛型热固性树脂的性能及其应用,并指出了目前存在的不足。对PBZ树脂的合成方法及优缺点进行了概述,并对其开环机理及功能化改性进行了补充。在此基础上,回顾了PBZ复合材料目前国内外共聚、共混两大体系的研究现状,分析了在不同结构和方法下PBZ的性能。针对PBZ基纳米复合材料,分为碳基纳米材料和非碳基纳米材料两类,并对其作了较为详尽的综述。最后对PBZ树脂及其复合材料的发展前景与应用前景作了展望。

关键词: 聚苯并噁嗪树脂; 复合材料; 力学性能; 热学性能; 研究进展

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0159-06

Research Progress of Multifunctional Polybenzoxazine Resin and Its Nanocomposites

Zhao Wei¹, Jiang Bing¹, Li Xinkang¹, Ni Keyang¹, Wei Cong¹, Lin Hailan^{1*}, Bian Jun¹, Chen Daiqiang², Chang Kaijun³, Cai Xuguang⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China; 2. College of Polymer Science and Engineering,

Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Hainan Guzun Technology Co., Ltd., Haikou 570100, China;

4. Changzhou Yuanran New Material Technology Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract : The properties of polybenzoxazine resin (PBZ) as a new phenolic-type thermosetting resin and its applications were briefly described and the current deficiencies were pointed out. Subsequently, the synthesis methods and advantages and disadvantages of PBZ resins were outlined, and their ring-opening mechanisms and functionalized modifications were supplemented. On this basis, the current research status of PBZ composites in two major systems, copolymerization and blending, at home and abroad was reviewed, and the effects on PBZ properties under different structures and methods were analyzed. For PBZ-based nanocomposites, they are divided into two categories: carbon-based nanomaterials and non-carbon-based nanomaterials, and a more detailed review was given. Finally, the prospects for the development and application of PBZ resins and their composites were presented.

Keywords : polybenzoxazine resin ; composite ; mechanical property ; thermal property ; research progress

苯并噁嗪(BZ)单体被发现开始,针对BZ的研究就一直是热点。现如今,作为一种高性能热固性聚合物材料,聚苯并噁嗪树脂(PBZ)凭借其优异的性能。如:固化反应无小分子放出、低热膨胀系数、低吸水率、高玻璃化转变温度、固化反应自催化和可进行灵活的分子设计等,已经在绝缘材料、功能复合材料、耐磨材料、电子封装材料、涂料领域、摩擦材料、印刷电路板等领域大量应用^[1-3]。PBZ已成为传统热固性树脂(如酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、环氧树脂、双马来酰亚胺树脂)的有用替代品。但由于其固化温度过高,脆性大的

缺点限制了PBZ的其它用途。已有研究发现,可以通过灵活的分子设计^[4]来合成含有不同结构和性能的PBZ,也可以通过对PBZ进行改性或者添加组分的方法来解决此类问题。

BZ是一种杂环化合物,以噁嗪环(六元杂环)为基础,杂环由一个氧和氮原子组成,与芳香环连接。它们通常由伯胺(脂肪族或芳香族)、酚和甲醛在没有催化剂的情况下通过曼尼希反应合成。笔者将对PBZ的合成原理和合成方法进行比较,并指出其优点和不足。接着,对PBZ和PBZ纳米复合材料的研究进展进行概述,并对不同分子结构、不同加工手

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目(Z2023-XXX, Z2018088),西华大学Interface创新研究工作室重点建设项目,西华大学西华杯大学生创新创业训练项目(S2023106500-XX),西华大学研究生创新基金项目(SA2000002910)

通信作者: 蔺海兰,女,高级实验师,主要研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2023-03-10

引用格式: 赵威,蒋冰,李鑫康,等.多功能性聚苯并噁嗪树脂及其纳米复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(5):159-164.

Zhao Wei, Jiang Bing, Li Xinkang, et al. Research progress of multifunctional polybenzoxazine resin and its nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 159-164.

段和不同类型的PBZ树脂的性能进行了分析。对PBZ的研究和应用前景进行了预测,对PBZ的研究与开发具有一定的参考价值。

1 PBZ的合成研究进展

1.1 BZ单体的合成

BZ的合成有三种路线。其中伯胺路线作为最常用的工业路线,以取代酚、取代伯胺为主要原料进行合成^[5]。三嗪路线是先通过伯胺与多聚甲醛反应得到三嗪中间体,然后将其与酚类化合物和多聚甲醛反应,得到BZ^[6]。水杨醛路线即将水杨醛和伯胺反应得到schiff碱,再用硼氢化钠将其还原,通过合成Mannich碱与甲醛反应,形成BZ^[7]。

伯胺法,按介质可分为溶液法、无溶剂法和悬浮法。

溶液法即将伯胺、酚类物质、多聚甲醛等原料溶解在溶剂中,并通入保护性气体,使体系在一定的温度下进行反应,之后加热、减压蒸馏、去除水分,最后用NaOH和去离子水清洗至中性,之后进行干燥,得到中间产物。常用的有机溶剂包括:甲苯、二甲苯、1,4-二氧六环、三氯甲烷、二甲基甲酰胺(DMF)等。本方法具有以下优点:(1)在系统中添加溶剂,可以使系统的黏度下降,从而可以及时地进行热交换,减少副反应的发生;(2)在反应中期和后期,黏度保持很低,从而可以使反应物料充分混合,从而提高产率。其缺点有:(1)费用高、容易对环境造成污染;(2)低的反应速率和较长的反应时间;(3)残留溶剂,对后续成型有影响^[8]。王旭等^[9]通过甲醇、乙醇、1,4-二氧六环三种溶剂,考察了溶剂极性对噁嗪环成环的影响,发现1,4-二氧六环作为溶剂,成环率最高。对于溶剂的选择,Ishida等^[10]、王琦玲等^[11]研究表明,噁嗪环结构的稳定与溶剂的极性有关,较小的极性有利于形成环状结构。噁嗪环是一种含有N、O的六元环状化合物,它的开环反应是以阳离子的方式进行的,而且它的聚合度与溶剂的极性有很大的关系,所以在高极性的溶剂中噁嗪环的生成相对较难。结果表明,以1,4-二氧六环为极性最低的溶剂,在溶液法生产BZ时,其成环率最高。

无溶剂法又称熔融法,为克服溶剂法的不足,研究人员发展了一种以伯胺类、多聚甲醛、酚类化合物为原料的无溶剂合成工艺,即在不加入任何溶剂的条件下进行熔融反应。Oliveira等^[12]在无溶剂可重复的条件下,以愈创木酚为酚类物质,在微波作用下制备出了一系列具有较好热稳定性和加工性的愈创木酚基BZ。由于反应时间短、环保、产率高,与溶剂法相比,BZ的无溶剂合成技术已被广泛采用。然而,未充分反应的酚类物质会缩短PBZ的使用寿命,使PBZ的性能下降。

悬浮法即将酚类、伯胺、甲醛水溶液等原料混合均匀,以水为分散剂,并在悬浮剂的作用下,通过高速搅拌、加热、冷却、过滤、干燥等方法得到颗粒状BZ。顾宜等^[13]首次提出了悬浮法制备BZ的方法。该法具有环保、成本低廉、反应稳定、连续生产等特点。目前,悬浮法制备BZ的问题主要是:结块、产率低、纯度低等。

1.2 开环机理

PBZ的聚合反应是通过噁嗪环的开环交联反应完成的。用X射线衍射方法发现噁嗪环是扭曲的椅式构象,并且发现环上的N、O原子间的C、N原子分别处于苯环的两侧,在外部环境(加热或催化剂)下,由于环具有环张力而易打开并进行聚合。热开环聚合作为BZ典型的开环方法。热开环时无需任何的催化剂,在200℃以上的高温下进行,在阳离子聚合中,O、N作为反应中心原子,因此开环时,BZ很容易开环。且O原子的电负性高于N,从而使O原子在阳离子聚合中具有优先的引发位。Russell等^[14]经过实验,证实了在固化温度较高时,玻璃化转变温度(T_g)出现加速升高,体系黏度迅速攀升,从而导致聚合反应难以控制,产物聚合度不稳定,聚合物的分子量差别较大。

BZ的开环反应温度高(>200℃),长时间的反应和高温会使聚合物发生氧化降解,使其性能降低,影响其在许多方面的应用。因此,开发出一种低温固化的树脂体系,无论是在理论上还是在实际中都有着很大的实用价值。目前,对BZ开环反应的研究主要有两个方面:一是利用分子设计,研制出不同基团的BZ,并以此为原料;二是添加催化剂,使开环反应温度下降。

使用催化剂时,通常是指酸催化和氧化催化。在酸催化机理中,聚合反应是由硫酸、磷酸等强酸催化剂引发的。反应开始时,催化剂将PBZ前体化合物中的羟基质子化,生成了活性中间体。接着,活性中间体会经历酸催化的环缩反应,最终形成PBZ。这种方法能够在室温下进行,但产物的分子量较低。

而氧化催化机理则是由氧化剂催化反应。氧化剂通常是过硫酸铵、氯酸钾等。在氧化剂的存在下,PBZ前体化合物的芳香环上的羟基被氧化成酮羰基,然后通过反应生成聚合产物。氧化催化法在产物的分子量方面具有优势,但需要在高温下进行。

1.3 功能化BZ

PBZ是一种高性能的聚合物材料,具有优异的力学性能、耐热性、耐化学腐蚀性和阻燃性能等特点。为了进一步拓展其应用领域和提高其性能,人们通过在PBZ分子中引入不同的官能团,实现了PBZ的功能化。

一般来说,PBZ的功能化主要可以分为两种方法:原位聚合法和后处理法。

(1) 原位聚合法。

原位聚合法是指在聚合反应中加入含有特定官能团的单体,实现对聚合物的官能团控制。根据加入的不同官能团,聚合得到的PBZ分子具有不同的功能性质。即含有可固化基团的BZ,意味着除了噁嗪环之外的BZ分子结构中还可能包含其他可固化的基团,因此,PBZ树脂具有新的性质^[15]。如:

① 呋喃(基团);呋喃树脂固化后没有活泼官能团,因此耐腐蚀性、耐热性、阻燃性、力学性能良好。但固化后交联密度过高,导致脆性大及黏结力和强度低^[16-18]。

②咪唑基团与醛基团形成的分支结构导致更多的空穴吸收能量并使聚合物具有韧性。

③炔丙基基团:炔丙基官能团可以独立聚合并赋予PBZ结构热稳定性。

④氰酸酯基团:在无引发剂和催化剂的条件下,含氰酸酯基的单官能团BZ的聚合温度显著下降^[19]。

⑤马来酰亚胺基团:马来酰亚胺基团,因其具有刚性五元环,会阻碍聚合物围绕聚合物的转动,从而使聚合物难以移动,进而使聚合物具有优良的耐热性^[20-23]。

⑥邻苯二甲腈基团:含有腈基交联位点的聚合物在热学、力学等方面都表现出了良好的特性,但目前对邻苯二甲腈的研究还很少,且只有在较高的温度下才能进行聚合,并且邻苯二甲腈BZ单体的固化反应温度低(250℃),焦炭产率高(68%)^[24-27]。

(2) 后处理法。

后处理法是指在聚合物材料制备完成后,通过化学反应或物理处理等方式,对聚合物进行官能团化的方法。如:将含有羧酸官能团的化合物和PBZ进行缩合反应,可以得到羧基化的PBZ。这种聚合物材料具有更好的可加工性和溶解性,被广泛应用于纳米材料和光学材料等领域。

此外,通过对PBZ进行表面修饰,也可以实现对其的功能化。如:将PBZ材料表面进行化学修饰,可以使其表面具有亲水性,提高其界面相容性和可加工性。

2 PBZ 复合材料

PBZ树脂有很多优良的性能,如:碳吸收率高、吸水率低、力学强度高、 T_g 高、收缩率极低、固化期间无副产物。但PBZ也有高温固化、二次加工、脆性高等缺陷。为了进一步提高其应用性能和拓展应用领域,研究人员通过将PBZ与其他材料复合,制备出一系列具有特殊性能和广泛应用的复合材料。

2.1 BZ-共聚体系

BZ在共聚体系中的应用越来越广泛,其可以与许多单体发生共聚反应,如含酚基的单体、含酸基的单体、含羧基的单体等。通过与这些单体的共聚,可以制备出具有多种性能的共聚物,如高分子材料、高性能树脂、复合材料等。

杨楠^[28]将5-氨基咪唑与醛基功能化PBZ共聚制备高韧性PBZ固化物以及利用聚六氢三嗪与PBZ的固化温度差异,通过原位可控顺序固化制备BZ/聚六氢三嗪互穿网络聚合物,实现了对PBZ的增韧。

高生^[29]将硼硅氧烷引入PBZ,制备了新型绿色阻燃的硅硼氧烷(BSi-OH)-BZ共聚物。与传统含Si的环保阻燃PBZ比较,采用少量BSi-OH共聚物,即可达到高效、环保的阻燃效果。Xiao等^[30]首先采用微量燃烧量热(MCC)仪对两种具有和不具有二缩醛结构p(A)和p(B)的PBZ的阻燃性进行了比较研究。结果表明:双缩醛结构的存在可以使p(A)具有良好的阻燃性和低的放热能力(HRC)。然后,将含有p(A)的二缩醛A-boz的单体用于改性典型的二胺型BZ(M-boz),以

提高其阻燃性。当p(A)的添加量为20%时,p(M/A)的极限氧指数高达39.5%,其阻燃等级达到UL94 V-0。此外,还测试了p(M/A)的力学性能。结果表明:在 N_2 氛围及800℃下,p(M/A)的 T_g 和焦炭产率分别从210℃提高到243℃和45%提高到51%。表明二缩醛结构的掺入是提高树脂阻燃性的有效策略。

Zhang^[31]等通过邻位降冰片烯官能化双BZ单体和聚二甲基硅氧烷(PDMS)的氢化硅烷化,合成了一种新型主链型共聚物,聚(BZ-酰亚胺-共硅氧烷)。与先前报道的含PDMS的BZ树脂不同,该主链型PBZ表现出较好的耐热性和低介电常数。Peng等^[32]通过将合成得到的含磷的BZ单体(PBA)作为DGEBA的硬化剂,制备了具有化学键合9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的环氧/BZ共聚物。动态热机械分析结果表明:化学键合DOPO的聚合物具有比物理共混DOPO更高的模量和交联密度。热重分析(TGA)表明:环氧树脂/BZ共聚物在500℃左右具有更好的热稳定性,与纯环氧树脂相比,含DOPO的环氧树脂/BZ共聚物表现出更好的行为。

卢国胜^[33]将合成的二醇胺型BZ和环氧树脂进行共聚,研究表明共聚物的 T_g 增加、交联密度降低、热稳定性增强、弯曲变形模式下表现出良好的形状记忆效应。Rimdisit等^[34]用BZ对芳族和脂肪族环氧树脂进行改性,并制备了环氧树脂/BZ共聚物。考察了BZ含量对共聚物形状记忆行为的影响,发现所得共聚物比未改性的环氧树脂具有更高的弯曲强度和弹性模量。环氧树脂/BZ共聚物能在短时间内迅速回复到原来的形态,并具有较高的形状固定率(98%~99%)和形状恢复率(90%~100%)。研究表明,通过添加BZ,实现了对其形变回复速度的调控,为其在工程中的广泛应用奠定了基础。Hombunma P等^[35]研究了由生物基BZ树脂[即含香兰素-糠胺的BZ(V-fa)和丁香酚-糠胺的BZ(E-fa)树脂]和生物基环氧树脂[即环氧化蓖麻油(ECO)]制备的形状记忆聚合物(SMP)。结果表明:V-fa/ECO和E-fa/ECO共聚物在玻璃态和 T_g 下的存储模量随着ECO质量浓度的增加而降低。使用通用试验机进行的弯曲测试用于评估开发的生物基共聚物的形状记忆特性。V-fa/ECO SMP可以进行折叠展开形状记忆周期,而不会改变形状记忆性能,至少5个周期。当ECO质量分数为40%时,V-fa/ECO共聚物体系中的形状记忆性能和热力学性能之间取得了良好的平衡。Amornkitbamrung等^[36]开发了由生物基BZ/环氧共聚物制成的新型热固性塑料,具有形状记忆和自愈特性,可以在不使用任何填料的情况下使用近红外(NIR)光触发,并用戊二酸酐(GA)官能化,因此共聚物通过动态共价键实现自愈性能。考察了NIR驱动下GA官能化V-fa/ECO共聚物的形状记忆性能。结果表明:在启动后10 s内形状恢复率为100%。研究了GA官能化V-fa/ECO共聚物在NIR驱动下的自修复性能。结果显示:在驱动20 min后,恢复的储能模量为94%。最后,提出了NIR驱动下的自愈机理,即共聚物的NIR光热效应诱导了裂纹闭

合。因此,共聚物链可以通过GA官能团在裂纹界面上扩散,同时进行酯交换反应,从而导致裂纹愈合。这项研究的结果提出了一种不使用NIR光热填料生产NIR光响应自修复聚合物的新方法。

2.2 BZ-共混体系

PBZ共混体系是由PBZ与其他高分子材料或低分子添加剂混合形成的材料体系。在共混体系中,两种或多种组分之间可以相互作用,形成新的物理和化学性质,从而实现材料性能的优化和改进。因此,PBZ共混体系具有广泛的应用前景和研究价值。

He等^[37]研究了六(4-羧基-苯氧基)-环三磷腈(HCPCP)与双酚A苯胺BZ(BA-A)的共混体系,通过与单官能团[Ar-COOH、六氯环三磷腈(HCCP)]材料的对比,发现HCPCP具有较弱的催化活性,这主要是由于HCPCP中存在的大分子链阻碍了其移动,从而产生了空间位阻。此外,HCPCP还能提高BZ的热稳定性。在HCPCP质量分数为3%时,固化后的共混体系的 T_g 值(222.2℃)最大,高于固化后的BZ。

Zegaoui等^[38]考察了将不同量的超支化聚酯(HBPE)掺入由氰酸酯(CE)和BZ树脂组成的热固性树脂混合物中的结构、形态、力学和热性能。结果表明,随着六溴环戊二烯含量的增加,其力学和热性能得到了显著增强。由于六溴代二苯醚的化学结构,其可以通过与CE/BZ树脂的强氢键形成交联结构。因此,可以吸收相当多的机械载荷,同时也可以提高热稳定性。HBPE可以成为CE/BZ树脂的良好增韧剂,可能会扩大其在各个工业领域的应用范围。

2.3 PBZ纳米复合材料

随着纳米技术的快速发展,纳米复合材料作为一种新型材料备受关注。其中,PBZ作为一种高性能的聚合物,其在纳米复合材料领域的应用也备受研究者的关注。利用PBZ与纳米材料的协同效应,可以制备出具有优异性能的PBZ纳米复合材料,该类材料在电子、光电、能源、生物医学等领域具有广泛的应用前景。

(1) 非碳基纳米材料。

Ren等^[39]选择含BZ(BA-ph)和双酚A基CE的邻苯二甲腈作为基体树脂。并在BA-ph/CE中掺入不同含量的纳米 SiO_2 ,然后制备了玻璃纤维增强复合材料层压板。结果表明,BA-ph和CE具有良好的加工性能,且BA-ph/CE的固化反应不受 SiO_2 的明显影响。 SiO_2 颗粒在BA-ph/CE基体中分散良好并且 SiO_2 可以作为物理交联点和基体中以及玻璃纤维之间的稀释剂,以提高板的力学性能。分析结果表明复合材料层压板具有满意的 T_g 和良好的热稳定性。

Li等^[40]采用1,6-己二胺、苯酚和多聚甲醛合成了六亚甲基-苯酚基BZ单体(Ba-h)。分别用硅烷偶联剂和琥珀酸酐处理埃洛石纳米管(HNTs)。然后以原始接枝的HNTs为纳米填料,通过固溶处理对不同质量比的Ba-h进行改性,范围为0~2.5%。结果表明,接枝改性的热稳定性得到显著提高。原始HNTs改性纳米复合材料的力学性能有所改善。这些

增强与基于扫描电子显微镜和透射电子显微镜结果的HNTs的均匀分散有关。

Rajamanikam等^[41]通过BZ封端的硅烷(BS)对合成的氧化锌(ZnO)进行官能化。除纯PBZ基体合成外,将(1%,3%,5%,7%和10%)BS-ZnO不同质量百分比掺入PBZ基体中,分别得到PBZ/BS-ZnO纳米复合材料。测试结果表明,与纯PBZ基体相比,10%BS-ZnO增强PBZ基体表现出更高的 T_g 和热稳定性。X射线衍射分析、扫描电子显微镜和高分辨率透射电子显微镜的结果确定了功能化ZnO在PBZ基体中的存在和均匀分散。

迈科烯(MXene)作为一种有吸引力的二维添加剂可以增强有机涂层的防腐蚀性能,但由于其高导电性,它似乎对PBZ骨架的长期耐腐蚀性没有有益的影响。因此Deng等^[42]以绿色姜黄素、1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷和多聚甲醛为原料,以聚合的高交联网络为抑制剂载体,经热聚合合成了一种新型聚苯并噁嗪(PCD)。其次,将可持续且天然可再生的埃洛石纳米管加载到外表面或作为迈科烯/埃洛石复合抑制剂(MH)嵌入MXene载体的分层界面中。MH不仅可以有效增强PCD涂层的防腐性能,而且可以有效减少纳米管的聚集。当将MH引入PCD框架时,PCD-MH复合涂层与其他涂层相比表现出优异的防腐性能。这项工作可能导致MXene基纳米片在金属保护领域的许多有前途的应用。

基质的介电常数可以用少量的POSS降低,因为它独特的笼状骨架结构和洞穴中残留的空气。环氧化后,环氧多面体低聚倍硅氧烷(EPPOSS)通过双酚A氰酸酯(BADCy)与EPPOSS之间的固化处理以及与开环BA-a的进一步共聚,促进了其与BADCy和双酚A苯并噁嗪(BA-a)的相容性。因此,在集成纳米复合材料中观察到两个 T_g ,归因于BADCy均聚物以及BADCy和BA-a共聚物。EPPOSS的数量越多,纳米复合材料的介电常数就越低,以及由于EPPOSS产生的柔性醚键而导致的初始储能模量和 T_g 。Li^[43]发现当EPPOSS高达15%质量分数时,介电常数在2MHz时降至72.1。通过增加EPPOSS的交联密度和无机Si—O—Si骨架,纳米复合材料的韧性和热稳定性也得到了增强。

(2) 碳基纳米材料。

Ahn等^[44]将常规碳纳米管(CNTs)表面改性为4-氨基苯甲酰功能化碳纳米管(ABCNT)和BZ功能化碳纳米管(BZCNT),以改善其与双酚A基BZ树脂(BA-a)的表面相互作用。并以此探究了不同官能团对复合材料的热学和电学性能的影响。由于BZCNT/BA-a复合材料在固化过程中不存在的BZCNT/BA-a之间的化学键,PBZ复合材料表现出比ABCNT复合材料更好的导电性和热性能。

Bo等^[45]制备了基于腰果酚的BZ预聚体,具有多刺激响应形状记忆能力和固有的二氧硼烷交联,可回收利用。通过性能测试后发现:腰果酚基BZ与二噁硼烷的拉伸强度高达25.82 MPa,比不含二噁硼烷的对照样品提高了9倍。形状记忆腰果酚基BZ/CNTs复合材料由于CNTs和二氧硼烷

烷的存在,对不同压力和弯曲也具有很高的敏感性以及高稳定性和可恢复性。基于腰果酚的新型再生BZ具有多响应形状记忆特性,应能启发用于多用途传感的可持续电子材料的设计。

Selvaraj等^[46]合成了一种新的二芳基取代喹啉胺单体,并进行了表征。研制了不同质量百分比碳纳米管聚丁二酸丁二酯(PBS)增强聚(BA-dpqa)纳米复合材料,并对其形貌、热性能和介电性能进行了分析。研究表明:功能化CNTs-PBS复合材料具有较高的介电常数和较高的水接触角性能,增强了热稳定性。从电化学性能来看,10% CNT-PBS/poly (BA-dpqa)电极比5% CNT-PBS/poly (BA-dpqa)和poly (BA-dpqa)电极具有更好的电容性能。此外,这些电极具有较低的电荷转移电阻值,并且具有较高的循环效率,这表明所制备的10% CNT-PBS/poly (BA-dpqa)是一种适用于高性能超级电容器应用的电极材料。

Elmesallamy等^[47]研究合成了PBZ和胺官能化多壁碳纳米管(MWCNT)复合材料作为VOCs传感器。MWCNT用两种二胺功能化,即1,6-己二胺(HDA)和苯二胺(PDA)。将HDA或PDA处理的MWCNT以不同的质量百分比(0.1%, 0.3%, 0.5%和1%)加载到BZ基质中。研究表明:与纯PBZ相比,PBZ/0.5% MWCNT-PDA纳米复合材料的主要降解温度提高了10%。PBZ的电导率在6% MWCNT填充PDA复合材料中也得到了提高。该材料作为甲醇、丙酮和甲苯的VOCs传感器进行了测试,结果表明PBZ/1% MWCNT-PDA复合材料对所有蒸气都有反应。

由于富氢BZ (HRB)含有大量的氢气,可以有效地屏蔽辐射。HRB辐射屏蔽的质量低于环氧屏蔽的质量,其力学性能可以通过添加胺或碳纳米管来增强。然而,当HRB暴露在空间环境中时,高能原子氧会侵蚀其表面,而超高真空与高温相结合会导致释气。为提高HRB的力学性能和耐空间环境性能,Cha等^[48]通过研究合成了接枝胺基团的HRB/MWCNT纳米复合材料。评估了这些纳米复合材料的拉伸性能,并使用模拟空间环境的特殊设备(包括高能原子氧辐照)测定了其空间环境阻力。结果表明,所提出的NH₂-HRB/MWCNT纳米复合材料在拉伸性能、除气性能和原子耐氧性方面均优于HRB。因此,这些材料有可能在需要宇宙辐射屏蔽的太空任务中取代环氧聚合物。

碳纤维(CF)增强热固性树脂基复合材料因其优异的力学和热性能而广泛应用于航空航天、国防和军事领域。CF的回收具有社会和经济效益。固化后,热固性树脂具有三维交联网络结构,因此难以平衡其力学、热性能与降解和回收效率。恶劣的回收条件会损坏CF。Qiao等^[49]研究了基于含有动态键的乙烯基氨基甲酸乙二重聚体(VUvs)和双酚A-苯胺基PBZ (BA-a)并设计制备了一种新的树脂体系,具有改进的力学性能和热性能,可在温和条件下降解。此外,BA-a/VUv CF增强复合材料回收CF的单丝拉伸强度与原始CF相同。因此,这种坚固且可降解的材料系统是高性能CF复合

材料和回收有价值的CF的理想选择。

3 结语

近年来,PBZ由于具有热、电、力学性能优异、分子设计灵活等优点,引起了人们的广泛重视。又凭借PBZ固化无小分子放出、热膨胀系数小、固化前黏度低等特点又能很好地与纳米材料复合,可提高制品韧性、改善力学性能,还能形成具有导电、导热或低介电常数的高力学性能的树脂基纳米复合材料。PBZ已广泛用于航空复合材料、共混物、电子线路板等领域。然而因为其需要高温固化和脆性过高等缺点,限制了其广泛的应用。因此,制备高韧性、高冲击强度、低介电常数、介电损耗、低固化温度的PBZ复合材料仍然是未来研究的热点。近年来,笔者所在团队已经在实验研究的基础上结合分子设计和有限元模拟等理论计算,进一步探讨了PBZ树脂的分子结构与基体性能的关系^[50],并通过在PBZ纳米复合材料体系中构建多级界面结构进一步提升PBZ基纳米复合材料的综合性能,系统阐释复合材料的结构-工艺-性能-应用的关系。团队系统而深入的研究结果将有望进一步为多功能性PBZ及其纳米复合材料开发和应用提供技术参考。

参考文献

- [1] Han L, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(20): 3 434-3 445.
- [2] Zhang K, et al. Macromolecules, 2014, 47(24): 8 674-8 681.
- [3] Wu J, et al. Macromolecules, 2015, 48(17): 6 087-6 095.
- [4] Devesh S, et al. Polymer Reviews, 2012, 52(2): 189-228.
- [5] Zhang H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(19). DOI: 10.1002/app.40823.
- [6] 陶果,等.高分子材料科学与工程, 2010, 26(9): 16-19.
Tao Guo, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(9): 16-19.
- [7] Yang P, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50(7): 1 261-1 271.
- [8] Feng Z, Zeng M, Meng D, et al. A novel bio-based benzoxazine resin with outstanding thermal and superhigh-frequency dielectric properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(5): 4 364-4 376.
- [9] 王旭,等.北京化工大学学报:自然科学版, 2003, 30(4): 33-36.
Wang Xu, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2003, 30 (4): 33-36.
- [10] Ishida H, et al. polymer, 1995, 36(16): 3 151-3 158.
- [11] 王琦玲,等.化工中间体, 2011 (6): 6-8.
Wang Qiling, et al. Chemical Intermediates, 2011 (6): 6-8.
- [12] Oliveira J R, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(21): 3 534-3 544.
- [13] Zhang X, et al. Polymer, 2020. DOI: 10.1016/j. polymer.2020.122552.
- [14] Russell V M, et al. Journal of applied polymer science, 1998, 70 (7): 1 413-1 425.
- [15] 王乐萌. 几种催化剂对苯并噁嗪开环聚合及热性能的影响[D]. 南宁: 南宁师范大学, 2019.
Wang Lemeng. Effect of several catalysts on ring-opening polym-

- erization and thermal properties of benzoxazine[D]. Nanning: Nanning Normal University, 2019.
- [16] Yang X, et al. Journal of Polymer Research, 2017, 24(11):1–8.
- [17] Zou X, et al. Journal of Polymer Research, 2016, 23(1):1–9.
- [18] Zhang T, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(10): 1 359–1 371.
- [19] Zhang K, et al. Macromolecules, 2018, 51(16):6 524–6 533.
- [20] Hariharan A, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(33):9 347–9 354.
- [21] Zhang K, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(10):9 399–9 407.
- [22] Pang T, et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(9):8 358–8 370.
- [23] Gunasekaran S G, et al. International Journal of Plastics Technology, 2015, 19(2):309–332.
- [24] Zhang K, et al. Macromolecules, 2018, 51(19):7 574–7 585.
- [25] Zhang K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134 (41). DOI:10.1002/app.45408.
- [26] Ohashi S, et al. Macromolecules, 2015, 48(23):8 412–8 417.
- [27] Singh A S, et al. Polymer Bulletin, 2018, 75(8):3 781–3 800.
- [28] 杨楠. 基于醛基功能化高韧性苯并噁嗪树脂的制备及性能研究[D]. 广汉:中国民用航空飞行学院, 2022.
- Yang Nan. Preparation and properties of high-toughness benzoxazine resin based on aldehyde group functionalization[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight Academy of China, 2022.
- [29] 高生. 含硅、硼苯并噁嗪树脂的合成及其可再加工性、阻燃性研究[D]. 济南:山东大学, 2019.
- Gao Sheng. Synthesis of silicon and boronoxazine resin, reprocessability and flame retardancy[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [30] Xiao T, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(12): 4 371–4 380.
- [31] Zhang K, et al. Polymer Chemistry, 2019, 10(19):2 387–2 396.
- [32] Peng C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2018, 157: 131–142.
- [33] 卢国胜. 二甘醇胺型苯并噁嗪共聚物的性能研究[D]. 保定:河北大学, 2021.
- Lu Guosheng. Properties of diethylene glycolamine benzoxazine copolymer[D]. Baoding: Hebei University, 2021.
- [34] Rimdusit S, et al. Smart materials and structures, 2013, 22(7). DOI:10.1088/0964-1726/22/7/075033.
- [35] Hombunma P, et al. Smart Materials and Structures, 2019, 29(1). DOI:10.1088/1361-665X/ab49e5.
- [36] Amornkitbamrung L, et al. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2022, 7(3). DOI:10.1016/j.jsamd.2022.100446.
- [37] He J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(25). DOI:10.1002/app.46389.
- [38] Zegaoui A, et al. Journal of Polymer Engineering, 2018, 38(9): 839–848.
- [39] Ren D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(5). DOI:10.1002/app.49777.
- [40] Li J, et al. High Performance Polymers, 2019, 31(9-10):1 204–1 216.
- [41] Rajamanikam R, et al. Polymer Composites, 2017, 38(9):1 881–1 889.
- [42] Deng Y, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.129498.
- [43] Li X, et al. Polymer Bulletin, 2023:1–16.
- [44] Ahn D, et al. Fibers and Polymers, 2021, 22(2):442–450.
- [45] Bo C, et al. Composites Science and Technology, 2022. DOI: 10.1016/j.compscitech.2022.109732.
- [46] Selvaraj K, et al. Soft Matter, 2022, 18(46):8 779–8 791.
- [47] Elmesallamy S M, et al. Journal of Polymer Research, 2022, 29 (8). DOI:10.1007/s10965-022-03169-1.
- [48] Cha J H, et al. Composites Science and Technology, 2022. DOI: 10.1016/j.compscitech.2022.109634.
- [49] Qiao Z, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10 (28):9 113–9 122.
- [50] Li Xinkang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2023. DOI: 10.1002/app.53829.

(上接第140页)

- [15] 应杰, 邱琪浩, 章兴, 等. 滑石粉对阻燃聚碳酸酯性能的影响[J]. 中国塑料, 2021, 35(5):107–112.
- Ying Jie, Qiu Qihao, Zhang Xing, et al. Effect of talcum powder on the properties of flame retardant polycarbonate[J]. China Plastics, 2021, 35(5):107–112.
- [16] 宋亚平, 秦舒浩, 李庆丰, 等. OMMT对POE/Mg(OH)₂复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(5):86–90.
- Song Yaping, Qin Shuhao, Li Qingfeng, et al. Effect of OMMT on properties of POE/Mg(OH)₂ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):86–90.
- [17] Guo J B, Hem, Li Q F, et al. Synergistic effect of organo-montmorillonite on intumescent flame retardant ethylene-octene copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2 063–2 069.
- [18] 侯欣鹏, 矫阳, 李铁军, 等. Mg(OH)₂/Al(OH)₃阻燃电缆护套料性能的研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(1):90–93.
- Hou Xinpeng, Jiao Yang, Li Tiejun, et al. Study on the properties of Mg(OH)₂/Al(OH)₃ flame-retardant cable sheath material[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43 (1):90–93.
- [19] 吴迪. 滑石粉基耐高温复合阻燃剂的制备及应用研究[D]. 大连:大连理工大学, 2014.
- Wu Di. Study on preparation and application of talc-based high-temperature resistant composite flame retardant[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.