

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.002

聚苯并噁嗪 / 纤维素纳米晶复合材料的制备及性能

韩定,范晓天,姜瑾,刘辉辉,王梦瑶,王智

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:通过溶液共混法将力学性能优异的纤维素纳米晶(CNC)与双酚 A-苯胺型苯并噁嗪(BA-a)共混制备了聚苯并噁嗪(PBA-a)/CNC 复合材料。利用良好的界面相互作用,达到了增韧 PBA-a 的目的。采用差示扫描量热仪、傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、热重分析仪和力学性能测试仪器对共混体系的固化反应、可能的化学结构、断裂表面形貌、热性能和力学性能等进行了研究。结果表明,CNC 的加入对 BA-a 具有一定的催化开环作用。当 CNC 的添加质量分数为 0.2% 时,PBA-a/CNC 复合材料的冲击强度达到 19.34 kJ/m²,相比纯 PBA-a 的 8.14 kJ/m² 提高了 137.6%。CNC 对 PBA-a 的协同增韧机制主要源于 CNC 在基体内部拔出产生塑性空腔导致有效的应力集中松弛和氢键作用。当 CNC 的添加质量分数为 0.1% 时,PBA-a/CNC 复合材料失重 5% 时的温度从 229.72℃ 提升到 245.61℃。

关键词:苯并噁嗪;纤维素纳米晶;冲击韧性;热性能

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2022)04-0007-07

Preparation and Properties of Polybenzoxazine/Cellulose Nanocrystals Composites

Han Ding, Fan Xiaotian, Jiang Jin, Liu Huihui, Wang Mengyao, Wang Zhi

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Polybenzoxazine (PBA-a)/CNC composites were prepared by blending cellulose nanocrystals (CNC) with bisphenol A-aniline type benzoxazine (BA-a) by solution blending method. The toughening of PBA-a was achieved by using good interfacial interaction. The curing reaction, possible chemical structure, fracture surface morphology, thermal and mechanical properties of the blend system were investigated by differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analyzer and mechanical property testing instrument. The results show that the addition of CNC can catalyze the ring-opening of BA-a. When the addition amount of CNC is 0.2wt%, the impact strength reaches 19.34 kJ/m², which is 137.6% higher than 8.14 kJ/m² of pure PBA-a. The pull-out of CNC in the matrix produces a plastic cavity leading to effective stress concentration relaxation and hydrogen bonding, which is the major synergistic toughening mechanism of CNC on PBA-a. When the addition amount of CNC is 0.1wt%, the temperature of the PBA-a/CNC composite at 5% weight loss increases from 229.72 °C to 245.61 °C

Keywords : benzoxazine ; cellulose nanocrystals ; impact toughness ; thermal property

苯并噁嗪作为一种热固性树脂,其固化物具有玻璃化转变温度(T_g)和残炭率高、热稳定性好、吸水率低等优点,在航空复合材料和电子封装等领域得到广泛应用^[1]。然而,其固化物脆性大,导致其工业化应用受到限制。

现阶段,在苯并噁嗪中引入热塑性塑料、橡胶

和无机纳米粒子等可以有效改善其固化物的韧性。但是,引入热塑性塑料和橡胶,会造成固化物的强度和耐热性下降^[2]。另外,无机纳米粒子与苯并噁嗪相容性较差,其增韧改性的效果不够理想^[3]。因此,开发一种相容性好且不会损伤材料自身强度和耐热性的增韧剂极为重要。纤维素纳米晶(CNC)作为

基金项目:国家自然科学基金项目(51773185, U1810118, 51503187),山西省重点研发计划项目[201803D421088, 201901D111006 (ZD)]

通信作者:王智,博士,教授,主要从事苯并噁嗪树脂的合成以及改性工作

收稿日期:2022-03-03

引用格式:韩定,范晓天,姜瑾,等.聚苯并噁嗪/纤维素纳米晶复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2022,50(4):7-13.

Han Ding, Fan Xiaotian, Jiang Jin, et al. Preparation and properties of polybenzoxazine/cellulose nanocrystals composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):7-13.

一种高结晶度和高纵横比的有机纳米材料,其优异的力学性能使得它近年来被广泛用于聚合物基体的增韧改性。赵肖娟等^[4]将蒙脱土纳米片-CNC组装体引入聚乙烯醇中,利用多重弱相互作用实现了断裂强度、断裂伸长率以及韧性的同步提升。巩桂芳等^[5]将改性CNC掺入环氧树脂中,实现了力学性能和热性能的同步提升。这主要归因于CNC作为桥接剂,阻碍了裂纹的扩展,以及其与聚合物基质形成氢键消耗能量^[6]。综上所述,利用CNC作为增韧剂不会降低聚合物基质自身的强度和热性能^[7]。

在已报道的增韧苯并噁嗪研究中,往往以牺牲其强度和热性能为代价。而增韧苯并噁嗪且不牺牲其它性能的研究则鲜有报道。笔者围绕CNC增韧聚合物时不损失其强度和热性能这一特点,利用溶液共混法将CNC与双酚A-苯胺型苯并噁嗪(BA-a)共混,制备了聚苯并噁嗪(PBA-a)/CNC纳米复合材料,通过改变CNC添加量,研究了其含量对PBA-a的固化反应、力学性能和热性能的影响,并进一步讨论了其增韧机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BA-a: CB3100, 成都科宜高分子科技有限公司;

CNC水分散体: 质量分数为2%, 天津木精灵生物科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 主要设备与仪器

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-1型, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: IS50型, 美国Nicolet公司;

热重(TG)分析仪: TGAQ50型, 美国TA公司;

万能试验机: UTM6000型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

冲击试验机: XJC-50D型, 济南时代试金试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU8010型, 日本日立公司;

流变仪: MCR302型, 奥地利安东帕公司;

动态热机械分析(DMA)仪: Q800型, 美国TA仪器公司;

真空干燥箱: DZF-6032型, 上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) CNC溶剂交换。

由于CNC分散体在干燥过程中会发生不可逆的团聚现象,所以采用溶剂交换法来减少CNC的聚集。具体为:在超声条件下,将100 g质量分数2%的CNC水分散体加入100 mL DMF中,然后用旋转蒸发仪在100℃下旋转蒸发2 h,除去分散液中的水和少量的DMF,得到CNC的DMF分散体。通过真空烘箱蒸发少量分散体,得到少量分散体蒸发前后的质量差,确定CNC的质量分数,添加少量DMF调节分散体至CNC的最终质量分数为2%,最后,将分散体超声处理10 min后,于3℃左右的冰箱中冷藏。

(2) PBA-a/CNC复合材料制备。

制备CNC质量分数分别为0.1%,0.2%,0.3%的PBA-a/CNC复合材料,其详细制备过程如下:首先,将35 g BA-a完全溶解于35 mL DMF中,在超声条件下,缓慢加入所需CNC的DMF分散体,得到淡黄色澄清胶液。然后,在140℃真空烘箱中干燥2 h去除DMF后,将混合物缓慢倒入140℃预热的涂有脱模剂的聚四氟乙烯模具内,并在该温度下使混物流平,随后采用160,180,200℃分别2 h的梯度固化工艺固化共混物。最后,浇注体被缓慢降至室温后,脱模得到PBA-a/CNC复合材料。

1.4 性能测试与表征

冲击强度按照GB/T 2571-1995测试,样品无缺口。

弯曲性能按照GB/T 2570-1995测试。

SEM测试:对固化PBA-a/CNC复合材料样品冲击后的断面喷金处理,在10 kV的加速电压下,通过SEM分析不同放大倍数下样品的断面形貌。

流变性能测试:对未固化BA-a/CNC共混体系样品进行频率扫描试验,将试样放置于平行板夹具中,温度设置为120℃,间隙设置为0.5 mm,频率范围为0.01~100 rad/s。

DSC测试:对BA-a/CNC共混体系样品进行DSC测试,升温速率为10℃/min,测试温度为25~300℃,N₂流速为50 mL/min。

FTIR测试:采集未固化BA-a/CNC共混体系和固化PBA-a/CNC复合材料样品的FTIR谱图,分辨率为4 cm⁻¹,ATR模式,扫描16次,扫描范围为500~4000 cm⁻¹。

DMA测试:采用三点弯曲模式对固化PBA-a/

CNC 复合材料样品的动态机械性能进行评估,温度范围为 30~300℃,升温速率为 5℃/min,频率为 1 Hz,样品尺寸为 30 mm×10 mm×3 mm。

TG 测试:在 N₂ 流速为 50 mL/min 和 10℃/min 的升温速率下,在 40~800℃ 对固化 PBA-a/CNC 复合材料样品进行热稳定性分析。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

为了研究 CNC 对 PBA-a/CNC 复合材料力学性能的影响,对 PBA-a 和 PBA-a/CNC 复合材料进行冲击强度和弯曲性能测试,结果如图 1 所示。

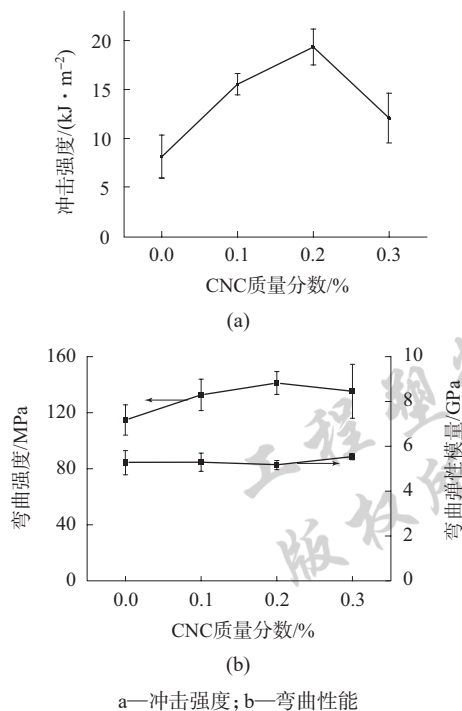


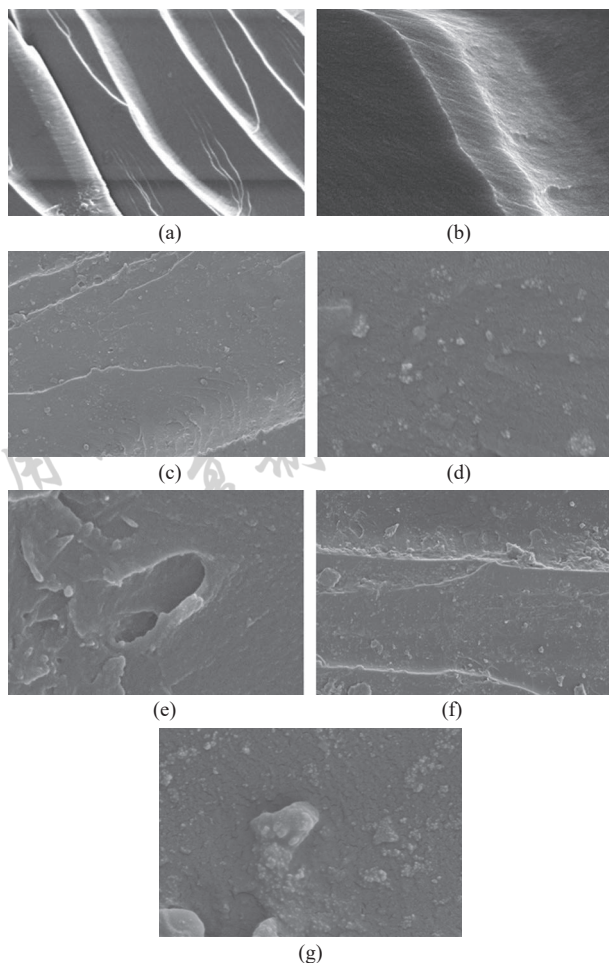
图 1 PBA-a/CNC 复合材料的力学性能

由图 1 可以看出, CNC 的加入能明显提升 PBA-a 的冲击强度。PBA-a/CNC 复合材料的冲击强度随着 CNC 添加量的增加先增大后减小。其中,纯 PBA-a 的冲击强度为 8.14 kJ/m²。当 CNC 添加质量分数达到 0.2% 时,复合材料的冲击强度达到最大值,为 19.34 kJ/m²,较纯 PBA-a 提升了 137.6%;随后,继续增加 CNC 的质量分数至 0.3% 时,冲击强度又下降至 12.08 kJ/m²。这可能与 CNC 发生团聚导致应力集中有关^[8]。纯 PBA-a 的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 114.78 MPa 和 5.27 GPa。随着 CNC 粒子添加量的增加,复合材料的弯曲弹性模量几乎没有受到影响,而弯曲强度有所提高,当添加 CNC 质量分数分别为在 0.1%、0.2% 和 0.3% 时,复合材料的弯曲强度分别达到 132.73, 141.17,

135.28 MPa, 较纯 PBA-a 分别提升了 15.6%, 23.0%, 15.3%。这可能归因于 CNC 自身固有的刚性特征,以及与基体树脂良好的界面结合性能。

2.2 断面形貌分析

为了观察 PBA-a/CNC 复合材料中 CNC 的分散性并探索其增韧机理,用 SEM 观察纯 PBA-a 及其复合材料试样的冲击断面,结果如图 2 所示。



a—纯 PBA-a,放大 2 500 倍; b—纯 PBA-a,放大 25 000 倍;
c—CNC 质量分数为 0.2%,放大 2 500 倍;
d—CNC 质量分数为 0.2%,放大 25 000 倍;
e—CNC 质量分数为 0.2%,放大 60 000 倍;
f—CNC 质量分数为 0.3%,放大 2 500 倍;
g—CNC 质量分数为 0.3%,放大 25 000 倍

图 2 添加不同质量分数 CNC 的 PBA-a/CNC 复合材料试样冲击断面的 SEM 照片

由图 2 可以看出,纯 PBA-a 的断面相对光滑,只有一些裂纹扩展引起的呈河流状的沟壑,因此易发生脆性断裂^[9]。而 PBA-a/CNC 复合材料的断面粗糙且不规则,表明复合材料冲击过程中能量吸收更高。相比于纯 PBA-a, PBA-a/CNC 复合材料试样的断面都能明显观察到 CNC 的存在,并且随着

CNC 含量的增加,可观察到的 CNC 也随之增多,同时可以明显看到 CNC 阻碍了裂纹的扩展,使裂纹发生偏转并消耗能量,另外,添加 CNC 质量分数为 0.2% 时,可以观察到断面中 CNC 分散性较为良好,而添加 CNC 质量分数为 0.3% 时,断面中存在明显的 CNC 团聚现象。由于 CNC 的团聚,使得样品受到冲击时发生应力集中,导致冲击强度下降^[10]。这也就解释了添加 CNC 质量分数为 0.3% 时,复合材料的冲击强度反而比 CNC 质量分数为 0.2% 时更小的现象。另外,从图 2e 可以看出,存在大量 CNC 从 BA-a 基体中剥离和拉出,并在树脂基体中形成了塑性空腔,这对于应力集中是一种有效的松弛方式^[11]。因此, CNC 在基体内部的拔出机制以及随后塑性空腔增长导致有效的应力集中松弛是主要的增韧机制。

2.3 BA-a/CNC 共混体系流变性能分析

CNC 纳米复合材料性能的主要影响因素是聚合物基体中 CNC 的分散状况以及 CNC 和基体之间的界面粘结性能^[12]。为了研究 CNC 在 BA-a 树脂中的分散状况,对固化之前的 BA-a/CNC 共混体系进行流变性能测试,结果如图 3 所示。

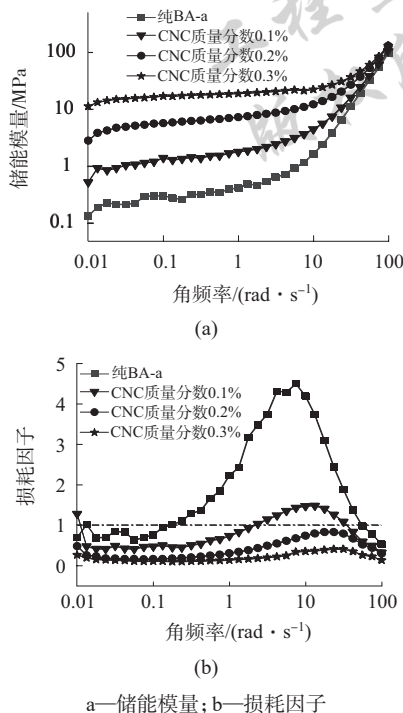


图3 纯 BA-a 及添加不同质量分数 CNC 的 BA-a/CNC 共混体系的流变性能

由图 3 可以看出,与纯 BA-a 相比, BA-a/CNC 共混体系的储能模量发生了明显变化,在低频下,储能模量随着 CNC 含量的增加而明显增大,当添加

CNC 质量分数达到 0.2% 时,可使体系的储能模量较纯 BA-a 提高一个数量级,同时储能模量出现较为明显的平台区,且损耗因子明显小于 1。体系在整个测试角频率下呈现出固体行为,证明 CNC 质量分数约为 0.2% 时发生了渗滤,其在基体中形成了三维网络^[13]。这是因为随着 CNC 的加入, CNC 的高刚性特征以及均匀分散限制了 BA-a 分子链的运动^[14]。另外,从液体行为到固体行为转变发生在 CNC 质量分数很低(约为 0.2%)的情况下,表明 CNC 在 BA-a 基体中分散性良好^[15]。

2.4 BA-a/CNC 共混体系的固化行为及其结构变化

纯 BA-a 及添加不同质量分数 CNC 的 BA-a/CNC 共混体系的 DSC 曲线如图 4 所示。

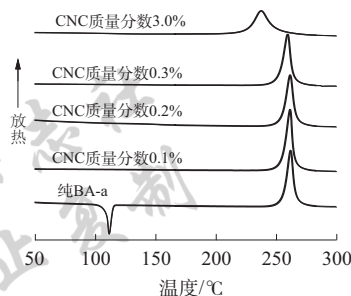
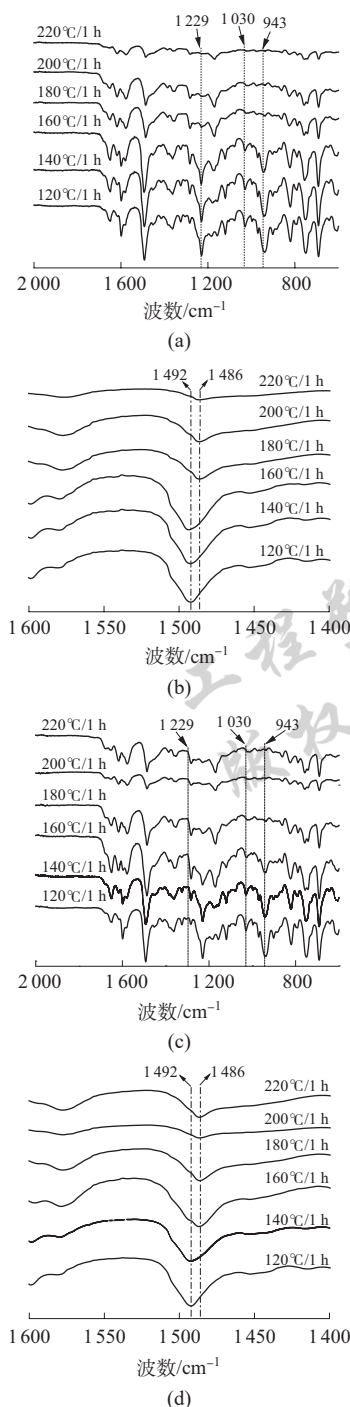


图4 纯 BA-a 及添加不同质量分数 CNC 的 BA-a/CNC 共混体系的 DSC 曲线

由图 4 可以看出,纯 BA-a 的 DSC 曲线出现一个明显的放热峰,其峰值温度为 261.99℃,起始固化温度为 255.89℃。当在 BA-a 中添加不同质量分数的 CNC 后, BA-a/CNC 共混体系的 DSC 曲线中出现单一放热峰,且其峰值温度和起始固化温度都随 CNC 添加量的增加出现略微的降低,这可能是因为 CNC 添加量很少导致催化效果不太明显。为了验证这一可能性,将添加 CNC 的质量分数增加至 3% 并进行测试,结果显示,体系的峰值温度降低至 237.66℃,起始固化温度降低至 226.02℃。为了进一步解释 CNC 在 BA-a 固化过程中所起到的催化作用,以纯 BA-a 和 CNC 质量分数 0.3% 的 BA-a/CNC 共混体系为研究对象,按照 120℃/1 h, 140℃/1 h, 160℃/1 h, 180℃/1 h, 200℃/1 h, 220℃/1 h 对不同温度梯度的固化物取样,然后进行 FTIR 表征,结果如图 5 所示。其中, 943, 1030, 1229 cm^{-1} 处分别归因于噁嗪环和 C—O—C 的对称和不对称特征吸收峰^[16],这些特征峰随着固化程度的增加而逐渐减小,证明 BA-a 中噁嗪环开环固化。同时,随着固化程度的加深, BA-a 在 1492 cm^{-1} 处归属于 1,2,4- 苯环三取代的特征峰

消失,在 1486 cm^{-1} 处出现了酚 Mannich 桥结构的 1,2,3,5- 苯环四取代特征峰,这种转变说明 PBA-a 的交联结构开始形成^[17]。对于纯 BA-a,这种转变发生在 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之间,而 CNC 质量分数 0.3% 的 BA-a/CNC 共混体系发生在 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 之间。表明 CNC 能促进 BA-a 的开环聚合。



a—纯 BA-a, b—图 a 局部放大图;
c—CNC 质量分数 0.3% 的 BA-a/CNC 共混体系; d—图 c 局部放大图
图 5 纯 BA-a 及 CNC 质量分数 0.3% 的 BA-a/CNC 共混体系梯度固化 FTIR 谱图

为了深入了解 CNC 和 PBA-a 之间的相互作用力,使用 FTIR 仪对添加 CNC 质量分数 5% 的 PBA-a/CNC 共混体系进行表征,结果如图 6 所示。

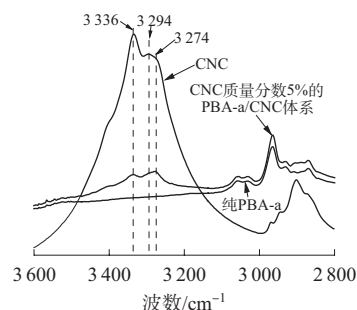


图 6 纯 PBA-a, CNC 和添加 CNC 质量分数 5% 的 PBA-a/CNC 复合材料的 FTIR 谱图

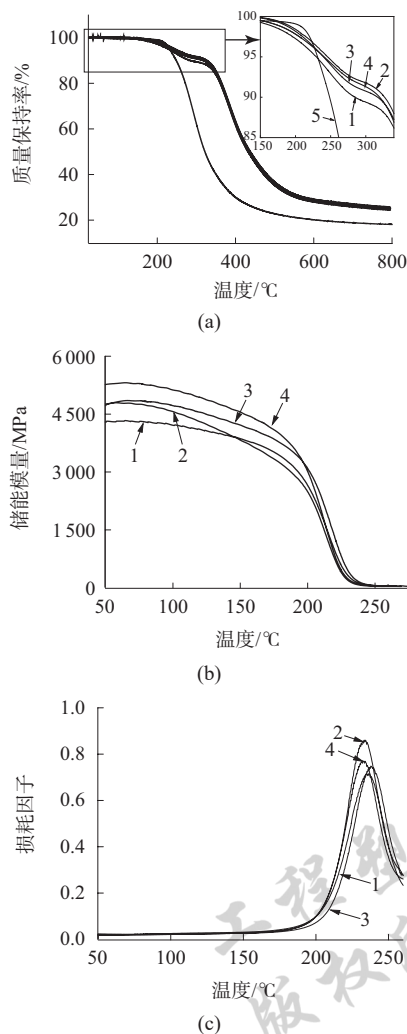
由图 6 可以看出, CNC 在 3336 cm^{-1} 和 3294 cm^{-1} 处的宽峰归因于 CNC 中—OH 的拉伸振动^[18-19]。通常,纯 PBA-a 在羟基伸缩振动范围内存在分子内和分子间氢键。在 PBA-a 中添加质量分数 5% 的 CNC 后,在 3336 cm^{-1} 处出现 CNC 的—OH 振动峰,证明了 CNC 的存在,同时 CNC 在 3294 cm^{-1} 处的—OH 谱带分裂,并向低波数移动至 3274 cm^{-1} 处,且该峰明显强于 CNC 在 3294 cm^{-1} 处的峰,这些特征可能归因于 CNC 表面的—OH 与 PBA-a 之间存在氢键作用,进一步使得它们之间有着更好的应力传递^[20]。

2.5 PBA-a/CNC 复合材料热性能分析

CNC、纯 PBA-a 和添加不同质量分数 CNC 的 PBA-a/CNC 复合材料的 TG 和 DMA 曲线如图 7 所示,相关数据列于表 1。

由图 7a 和表 1 可以看出, CNC 失重 5% 和 10% 时的温度 (T_{d5} 和 T_{d10}) 分别达到了 231.37°C 和 248.52°C ,保证了 CNC 在 BA-a 热固化过程中不会分解。另外,纯 PBA-a 的 T_{d5} 和 T_{d10} 分别为 229.72°C 和 284.60°C ,而添加不同质量分数 CNC 的 PBA-a/CNC 复合材料的 T_{d5} 和 T_{d10} 均得到一定的提高,其中,添加 CNC 质量分数为 0.1% 时, PBA-a/CNC 复合材料的 T_{d5} 和 T_{d10} 分别达到了 245.61°C 和 326.8°C ,说明 CNC 的添加在一定程度上能提高 PBA-a 的热稳定性能。

由图 7b、7c 和表 1 可以看出,纯 PBA-a 表现出最小的储能模量,随着 CNC 添加量的增加, PBA-a/CNC 复合材料的储能模量逐步增大,刚性得到明显提升,表明应力在基体与 CNC 之间得到有效传递。其原因可能是 CNC 自身的高刚性特性,以及其均匀分散限制了聚合物链段的运动,从而导致储能模



1—纯 PBA-a ; 2—CNC 质量分数 0.1% ;
3—CNC 质量分数 0.2% ; 4—CNC 质量分数 0.3% ; 5—CNC
a—TG 曲线; b—储能模量; c—损耗因子

图 7 CNC、纯 PBA-a 和添加不同质量分数 CNC 的
PBA-a/CNC 复合材料的 TG 和 DMA 曲线

表 1 CNC、纯 PBA-a 和添加不同质量分数 CNC 的
PBA-a/CNC 复合材料的 TG 和 DMA 数据

样品	CNC 质量 分数 /%	储能模 量 /MPa	T_g / °C	T_{d5} / °C	T_{d10} / °C
CNC	/	/	/	231.37	248.52
纯 PBA-a	0	4 328	235.50	229.72	284.60
PBA-a/CNC	0.1	4 794	233.70	245.61	326.8
PBA-a/CNC	0.2	4 841	237.70	239.72	316.84
PBA-a/CNC	0.3	5 308	232.60	240.71	319.82

注: T_{d5} 表示失重 5% 时的温度, T_{d10} 表示失重 10% 时的温度。
量提高^[21]。与此同时,引入 CNC 对 PBA-a 的 T_g 没有产生较大的影响。

3 结论

研究了 CNC 对 BA-a 树脂基体改性的影响。通过 DSC 和 FTIR 测试,证明 CNC 的加入对 BA-a 具有一定的催化开环作用。弯曲性能和冲击强度

测试结果表明,在 BA-a 中引入 CNC 能明显提高 PBA-a/CNC 复合材料的弯曲强度和冲击强度,其中,添加 CNC 质量分数 0.2% 时, PBA-a/CNC 复合材料的弯曲强度和冲击强度较纯 PBA-a 分别提高了 23.0% 和 137.6%。SEM 和流变性能分析证明, CNC 在 BA-a 中具有良好的分散性。基于 SEM 以及 FTIR 测试发现,其增韧机理是: CNC 在基体内部的拔出机制,以及随后产生塑性空腔导致有效的应力集中松弛和氢键的协同作用。热性能测试表明, PBA-a/CNC 复合材料的 T_{d5} , T_{d10} 和储能模量较纯 PBA-a 均有所提升,同时,在 PBA-a 中引入 CNC 对 T_g 没有产生较大影响。综上所述,引入 CNC 实现了增韧 PBA-a 且不牺牲热性能和强度的目的。

参考文献

- [1] 祖立武, 毕莹, 赵缤慧, 等. 苯并噁嗪树脂研究进展 [J]. 化工进展, 2021. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1947.
Zu Liwu, Bi Ying, Zhao Binhui, et al. Research progress in benzoxazine resin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1947.
- [2] Tiptakorn S, Keungputpong N, Phothisiphit S, et al. Effects of polycaprolactone molecular weights on thermal and mechanical properties of polybenzoxazine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(18). DOI:10.1002/app.41915.
- [3] 李鑫康, 沈军伟, 杨尚科, 等. 聚苯并噁嗪树脂合成及其高性能改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2):164-168, 174.
Li Xinkang, Shen Junwei, Yang Shangke, et al. Research Progress on synthesis and high performance modification of polybenzoxazine resin[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):164-168, 174.
- [4] 赵肖娟, 李海文, 权爽, 等. 蒙脱土-纤维素纳米晶组装体对聚乙烯醇薄膜力学性能的提升 [J]. 复合材料学报, 2021. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20210905.001.
Zhao Xiaojuan, Li Haiwen, Quan Shuang, et al. Self-assembly of montmorillonite-cellulose nanocrystal for enhancing mechanical properties of poly(vinyl alcohol) films[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2021. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20210905.001.
- [5] 巩桂芬, 邢韵, 卢馨, 等. 改性 NCC 对 EP 树脂的力学性能及耐热性的影响 [J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2020, 48(3):116-120.
Gong Guifen, Xing Yun, Lu Xin, et al. Effect of modified NCC on mechanical and thermogravimetric properties of epoxy resin[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2020, 48(3):116-120.
- [6] Yu H Y, Yao J M. Reinforcing properties of bacterial polyester with different cellulose nanocrystals via modulating hydrogen bonds[J]. Composites Science and Technology, 2016, 136:53-60.
- [7] Shin J, Nouranian S, Urena-Benavides E E, et al. Dynamic me-

- chanical and thermal properties of cellulose nanocrystal/epoxy nanocomposites[J]. *Green Materials*, 2017, 5(3):123–134.
- [8] 卢琳娜,李永贵,卢麒麟. 纤维素纳米晶/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(1):196–201.
- Lu Linna, Li Yonggui, Lu Qilin. Synthesis and characterization of cellulose nanocrystal/epoxy resin composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(1):196–201.
- [9] 李盼盼,周沛,焦玉春,等. 埃洛石改性苯并噁嗪的制备及表征[J]. *河南化工*, 2017, 34(2):27–31.
- Li Panpan, Zhou Pei, Jiao Yuchun, et al. Preparation and Characterization of Halloysite Modified Benzoxazine[J]. *Henan Chemical Industry*, 2017, 34(2):27–31.
- [10] Peng C, Wu Z J, Zhou D Y. Synthesis of a benzoxazine-type dispersant and its application on epoxy/benzoxazine/ZrO₂ composite: Dispersion performance and tensile behavior[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 167:507–516.
- [11] Pruksawan S, Samitsu S, Fujii Y, et al. Toughening effect of rod-like cellulose nanocrystals in epoxy adhesive[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(3):1234–1243.
- [12] Aziz T, Zheng J Y, Jamil M I, et al. Enhancement in Adhesive and thermal properties of bio-based epoxy resin by using eugenol grafted cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31:3290–3300.
- [13] Shojaeiarani J, Bajwa D S, Stark N M, et al. Rheological properties of cellulose nanocrystals engineered polylactic acid nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161:483–489.
- [14] 伍昌维,梁兆华,李娟,等. 改性纤维素纳米晶对聚丙烯性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(9):115–119.
- Wu Changwei, Liang Zhaozhua, Li Juan, et al. Effect of modified cellulose nanocrystals on properties of isotactic polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(9):115–119.
- [15] Zúñiga C, Bonnaud L, Lligadas G, et al. Convenient and solventless preparation of pure carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites with low percolation threshold and improved thermal and fire properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2:6814–6822.
- [16] Sun J Q, Wei W, Xu Y Z, et al. A curing system of benzoxazine with amine: reactivity, reaction mechanism and material properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5:19048–19057.
- [17] Luginina A A, Kuznetsov S V, Ivanov V K, et al. Laser damage threshold of hydrophobic up-conversion carboxylated nanocellulose/SrF₂:Ho composite films functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. *Cellulose*, 2021, 28:10841–10862.
- [18] Ma Q, Mohawk D, Jahani B, et al. UV-curable cellulose nanofiber-reinforced soy protein resins for 3D printing and conventional molding[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11):4666–4676.
- [19] Popescu M C. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101:783–790.
- [20] Ghasemlou M, Daver F, Ivanova E P, et al. Use of synergistic interactions to fabricate transparent and mechanically robust nanohybrids based on starch, non-isocyanate polyurethanes, and cellulose nanocrystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(42):47865–47878.
- [21] Saba N, Safwan A, Sanyang M L, et al. Thermal and dynamic mechanical properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 102:822–828.
- [13] Shonaik G O, Hamada H, Maekawa Z, et al. The effects of temperature and liquid crystalline polymer (LCP) on mechanical properties of a blend of poly(phenylene sulphide) and LCP[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(2):473–480.
- [14] Shonaik G O, Yamaguchi S, Ohta M, et al. Studies of blends of poly(phenylene sulphide) and a liquid crystalline polymer-I. Compatibility and mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 1994, 30(3):413–419.
- [15] Gabellini G, Bretas R E S. Poly(*p*-phenylene sulfide)/liquid crystalline polymer blends. II. Crystallization kinetics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61(10):1803–1812.
- [16] Gopakumar T G, Ghadage R S, Ponrathnam S, et al. Poly(phenylene sulfide)/liquid crystalline polymer blends: I. Non-isothermal crystallization kinetics[J]. *Polymer*, 1997, 38(9):2209–2214.
- [17] Minkova L I, Paci M, Pracella M, et al. Crystallization behavior of poly(phenylene sulfide) in blends with a liquid crystalline polymer[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1992, 32(1):57–64.

(上接第6页)

during annealing studied by solid-state ¹³C CPMAS NMR[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(10). DOI:10.1002/app.51752.

- [9] Subramanian P R, Isayev A I. Blends of a thermotropic liquid-crystal polyester with poly(phenylene sulphide)[J]. *Polymer*, 1991, 32(11):1961–1969.
- [10] Heino M T, Seppälä J V. Extruded blends of a thermotropic liquid crystalline polymer with poly(ethylene terephthalate), polypropylene, and poly(phenylene sulfide)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(12):2185–2195.
- [11] Kim B C, Hong S M, Hwang S S, et al. A study on the ternary blends of poly(phenylene sulfide), polysulfone, and liquid crystalline polyesteramide[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1996, 36(4):574–582.
- [12] Kestenbach H J, Rogausch K D. Molecular orientation of individual LCP particles in injection-moulded PPS/LCP blends[J]. *Materials Research*, 2003, 6(1):75–83.