

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.024

环氧树脂基类玻璃高分子在 苯并噁嗪树脂改性中的应用及回收

乔子贺,范晓天,赵文丽,刘辉辉,王智

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要: 使用环氧树脂基类玻璃高分子 (EPV) 对苯并噁嗪树脂进行改性,可以在保证聚苯并噁嗪树脂加工性能、热性能、强度的情况下,有效地提高聚苯并噁嗪的韧性,同时,高价值 EPV 回收对于节能减排具有重要意义。将双酚 A-苯胺型苯并噁嗪与 EPV 按照不同比例共混固化,制备具有良好力学性能、热性能的聚苯并噁嗪改性体系,并对其中的 EPV 进行回收。使用傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热分析仪、扫描电子显微镜等研究了共混体系固化过程中的反应机理、固化物化学结构和聚集态结构,通过动态热机械分析仪、万能试验机、电子悬臂梁冲击试验机研究了共混体系固化物的热力学性能、弯曲性能、韧性。结果表明,EPV 的添加提升了共混体系固化物的力学性能和热性能,当添加 EPV 质量分数达到 15% 时,共混体系固化物的冲击强度可达到 16.6 kJ/m^2 ,比纯聚苯并噁嗪提高 69.4%;当添加 EPV 质量分数达到 20% 时,共混体系固化物的玻璃化转变温度、室温下的储能模量、弯曲强度相比于纯聚苯并噁嗪分别提高了 17°C , 11.6%, 43.1%。依靠动态酯交换反应从共混体系固化物中回收得到与纯 EPV 结构一致的 EPV。

关键词: 聚苯并噁嗪; 类玻璃高分子; 共混; 玻璃化转变温度; 韧性; 回收

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0136-07

Application and Recovery of Epoxy Resin-based Vitrimer in Modification of Benzoxazine Resins

Qiao Zihe, Fan Xiaotian, Zhao Wenli, Liu Huihui, Wang Zhi

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

Abstract : The modification of benzoxazine resin by epoxy resin-based vitrimer (EPV) can effectively improve the toughness of polybenzoxazine while ensuring the processing performance, thermal performance and strength of polybenzoxazine resin. At the same time, the recycling of high-value EPV is of great significance for energy conservation and emission reduction. The bisphenol A-aniline type benzoxazine and EPV were blended and cured in different proportions to prepare a polybenzoxazine modified system with good mechanical properties and thermal properties, and then the EPV was recovered. The reaction mechanism of the blend system during the curing process, chemical structure and aggregate structure were studied by Fourier transform infrared spectrometer, differential scanning calorimeter, scanning electron microscope, etc. The thermomechanical properties, bending properties and toughness of the cured product of the blend system were studied by dynamic thermomechanical analyzer, universal testing machine and electronic Izod impact testing machine. The results show that the addition of EPV improves the mechanical and thermal properties of the cured product of the blend system. When the mass fraction of EPV is added to 15%, the impact strength of the cured product of the blend system can reach 16.6 kJ/m^2 , which is higher than that of pure polybenzoxazine by 69.4%. When the mass fraction of EPV is added to 20%, the glass transition temperature, storage modulus at room temperature, and flexural strength of the cured product of the blend system are increased by 17°C , 11.6%, 43.1%, compared with the pure polybenzoxazine, respectively. EPV with the same structure as pure EPV was recycled from the cured product of the blend system by dynamic transesterification.

Keywords : polybenzoxazine ; vitrimer ; blending ; glass transition temperature ; toughness ; recycle

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: 乔子贺, 范晓天, 赵文丽, 等. 环氧树脂基类玻璃高分子在苯并噁嗪树脂改性中的应用及回收 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4): 136-142.

Qiao Zihe, Fan Xiaotian, Zhao Wenli, et al. Application and recovery of epoxy resin-based vitrimer in modification of benzoxazine resins[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4): 136-142.

苯并噁嗪树脂作为一种阻燃性和耐热性好、弹性模量高的新型酚醛树脂,已广泛应用于电子器件和航空航天等领域^[1-3]。但苯并噁嗪固化物的脆性大、韧性较差,限制了其应用,因此需要进行增韧改性。

将苯并噁嗪与其它组分共混是一种高效的增韧改性方法。与橡胶弹性体、热塑性树脂共混后,聚苯并噁嗪的韧性可以得到有效地提升,但是加入橡胶弹性体会降低聚苯并噁嗪的热性能,加入热塑性树脂会明显增大共混物的黏度,使树脂的加工性能变差^[4-5]。将其它热固性树脂作为增韧组分可以在保持聚苯并噁嗪原有的热性能和加工性能的同时实现增韧,如 Wang 等^[5-6]向苯并噁嗪中引入了双马来酰亚胺树脂,制备出的共混树脂体系具有良好的热性能和韧性,玻璃化转变温度(T_g)和冲击强度分别可达 215.1℃和 17.6 kJ/m²,相比于纯聚苯并噁嗪分别提升了 15.1℃和 79.6%。Rimduisit 等^[7]将环氧树脂添加到苯胺型苯并噁嗪中,当环氧树脂的添加质量分数达到 40% 时,共混体系的弯曲强度和弯曲断裂应变分别为 181.9 MPa 和 4%,相比于纯聚苯并噁嗪分别提升了 28.6% 和 66.7%,同时,共混树脂的加工窗口也更宽。但用这些方法制备聚苯并噁嗪成本较高,产品废弃物只能焚烧填埋或通过机械粉碎获得低价值的填料,不利于实现节能环保^[8]。

Capelot 等^[9]和 Montarnal 等^[10]使用环氧预聚物与脂肪酸或酸酐制备了一种可以进行酯交换反应的动态网络,并将其命名为类玻璃高分子(Vitrimer),可以实现在温和条件下的回收再利用。在高温下, Vitrimer 的网络可依靠快速的酯交换反应发生重排,同时其交联密度基本不变,材料的结构和性能可以保持完整,具有良好的再加工性能。因此,将 Vitrimer 材料作为增强组分对苯并噁嗪进行改性,有望在提升聚苯并噁嗪性能的同时实现高价值的增强组分的回收。

笔者使用环氧树脂基 Vitrimer (EPV) 改性双酚 A-苯胺型苯并噁嗪(BA-a),研究了共混体系的固化行为,并与纯 BA-a 的固化物——纯聚苯并噁嗪(PBA-a)进行对比,研究了共混体系固化物的热力学性能和力学性能,并对其中的 EPV 进行了回收。

1 实验部分

1.1 主要原料

BA-a: 根据文献[11]的方法进行制备;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯,天津大茂

化学试剂厂;

乙二醇(EG): 纯度>99%,上海麦克林生化科技有限公司;

1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD): 纯度为98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

双酚 A 二缩水甘油醚(BADGE): 纯度≥85%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

己二酸(AA): 纯度≥99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: IS50 型,美国 Thermo Fischer 公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪: DSC-1 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA Q800 型,美国 TA 公司;

万能试验机: UTM5305 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

电子悬臂梁冲击试验机: XJUD-5.5 型,承德金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU8010 型,日本日立公司。

1.3 共混样品制备

(1) BA-a/EPV 共混体系制备。

在 160℃ 条件下将 5 mmol AA 熔融,并加入 0.5 mmol TBD (与羧酸的物质的量之比为 0.05:1),将混合物混合均匀后冷却至 90℃,并加入 5 mmol BADGE (与 AA 的物质的量之比为 1:1),搅拌,直至获得白色液状 EPV 预聚体。然后将 EPV 预聚体与 BA-a 混合,在 90℃ 的条件下将混合物溶于 DMF 中分散均匀,之后移至真空环境中除溶剂 2 h,得到共混体系样品,按 EPV 预聚体的质量分数为 10%,15%,20%,25% 制备共混体系样品,分别记为 B-EPV10, B-EPV15, B-EPV20, B-EPV25。

(2) BA-a/AA 共混体系制备。

将 0.146 g AA 与 1.458 g BA-a 加入一小瓶中,之后升温至 90℃ 并加入 DMF 将 AA 与 BA-a 溶解形成透明溶液,之后在真空环境中除溶剂 2 h,得到 BA-a/AA 共混体系样品。

1.4 固化样品制备

(1) PBA-a 样品制备。

在 90℃ 条件下用 DMF 溶解 30 g BA-a 单体,之后将溶液转移至模具中,在真空环境中除溶剂

2 h 得到预聚体,最后按 120℃/8 h,140℃/2 h,160℃/2 h,180℃/2 h,200℃/2 h 的梯度固化工艺将其固化。

(2) BA-a/EPV 共混体系固化样品制备。

参照 PBA-a 的固化工艺,对制备的 BA-a/EPV 共混体系样品进行固化。按 EPV 预聚体的质量分数为 10%,15%,20%,25% 制备的共混体系固化物分别记为 PB-EPV10, PB-EPV15, PB-EPV20, PB-EPV25。

(3) EPV 固化样品制备。

将制备的 EPV 预聚体按 120℃/2 h,160℃/2 h,180℃/2 h 的梯度固化工艺进行固化。

1.5 EPV 回收实验

通过粉碎和研磨将 PB-EPV20 体系制成粉末,然后将粉末与过量的 EG 置于一单口烧瓶中,在 180℃ 的条件下混合反应 16 h,之后通过过滤滤去混合液体的残渣,获得棕红色溶液。将所得溶液置于蒸发皿中,在 200℃ 条件下挥发掉 EG 并冷却得到深棕色固体。

1.6 性能测试

FTIR 分析:采用 4 cm⁻¹ 的分辨率,在 500~4000 cm⁻¹ 范围内对样品扫描 64 次进行测试。

DSC 分析:在 40~280℃ 范围内对样品进行 DSC 测试,升温速率为 10℃/min,氮气流量为 50 mL/min。

DMA:在 0~300℃ 范围内进行测试,升温速率为 3℃/min,测试频率为 1 Hz,测试模式为三点弯曲模式,样品尺寸为 30 mm×10 mm×3 mm。

弯曲性能测试:依据 GB/T 2567-2008,按 2 mm/min 的加载速率对 80 mm×15 mm×4 mm 的试样进行测试,跨距为 64 mm,每组测 5 个试样,取平均值。

冲击性能测试:依据 GB/T 2567-2008,使用 1 J 的摆锤对 80 mm×10 mm×4 mm 的试样(无缺口)进行冲击测试,每组测 5 个试样,取平均值。

断面形貌分析:测试前对试样断面进行喷金,测试加速电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 BA-a/EPV 共混体系的固化反应及表征

采用 DSC 对不同质量分数 EPV 的 BA-a/EPV 共混体系及 BA-a 体系的固化行为进行表征,结果如图 1 所示,相应数据见表 1。

由图 1 可以看出,BA-a/EPV 共混体系的放热

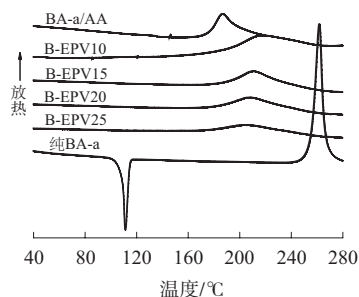


图 1 BA-a/EPV 共混体系、纯 BA-a 及 BA-a/AA 共混体系的 DSC 曲线

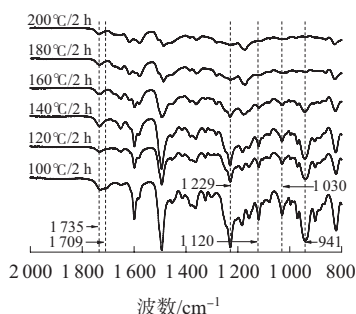
表 1 BA-a/EPV 共混体系、纯 BA-a 及 BA-a/AA 共混体系的 DSC 数据

样品编号	固化峰值温度/℃	固化初始温度/℃	反应热焓/(J·g ⁻¹)	剩余热焓/(J·g ⁻¹)	固化度/%
纯 BA-a	261	254	259.44	11.77	95.5
BA-a/AA	187	176	-	-	-
B-EPV10	217	190	231.48	15.74	93.2
B-EPV15	211	187	298.87	21.52	92.8
B-EPV20	208	181	269.97	21.15	92.2
B-EPV25	207	179	247.83	19.57	92.1

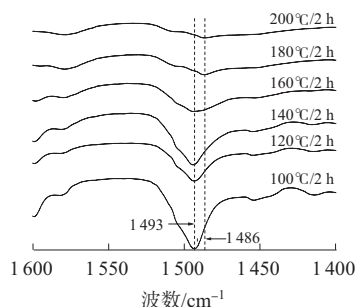
峰低矮,且峰值温度远远小于纯 BA-a。同时,随着 EPV 含量的增加,共混体系的固化初始温度和固化峰值温度逐渐降低,当 EPV 添加质量分数从 10% 提升至 25% 时,共混体系的固化峰值温度从 217℃ 降低到 207℃,固化初始温度从 190℃ 降低到 179℃。共混体系的放热峰向低温大幅移动的原因可能是体系中含有未与 BADGE 反应的 AA,而 AA 作为一种二元弱酸,可能会催化 BA-a 的固化^[12]。随着 EPV 添加量的增加,共混体系中未与 BADGE 反应的游离 AA 的含量也会增加,BA-a 固化时受到的催化作用将进一步加强。为了证明这个推论,进一步测试了对应 B-EPV25 共混体系的不含 BADGE 和 TBD 的 BA-a/AA 共混体系的 DSC 曲线,如图 1 所示。由图 1 可以看出,BA-a/AA 共混体系的固化峰值温度为 187℃,远低于 BA-a 的 261℃,说明 AA 的确催化了 BA-a 的固化,同时,因为 B-EPV25 共混体系中的 AA 大部分已经与 BADGE 反应,所以 B-EPV25 共混体系的放热峰峰值温度高于添加相同含量 AA 的 BA-a/AA 共混体系。

进一步采用 FTIR 对 B-EPV25 共混体系在不同固化阶段的共混固化样品进行测试,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,B-EPV25 共混体系在 100℃ 固化 1 h 后于 1735 cm⁻¹ 处出现了酯的 C=O 特征峰,同时仍可在 1709 cm⁻¹ 处发现—COOH 的 C=O 特征峰,表明此时 BADGE 与 AA 正在形成聚羟基酯(Phe)^[13]。共混体系继续在 120℃ 条件下固化 1 h 后,已经无法检测到—COOH 在



(a)



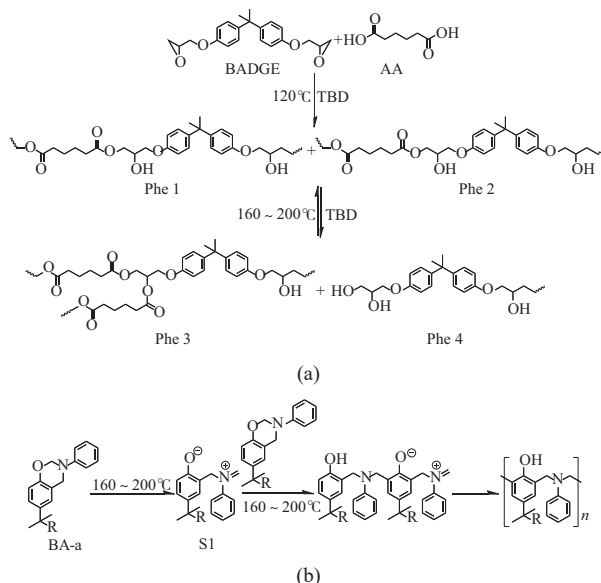
(b)

a—800 ~ 2000 cm^{-1} ; b—1400 ~ 1600 cm^{-1}

图2 B-EPV25共混体系梯度固化样品的FTIR谱图

1709 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰,表明此时绝大多数的AA完成了转化,因此共混体系可通过延长在120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的固化时间来保证AA充分与BADGE反应。同时,在120 $^{\circ}\text{C}$ 固化阶段,共混体系在1030,1229,941 cm^{-1} 处分别出现BA-a的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称收缩振动峰、 $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动峰和噁嗪环特征峰,这些峰的出现表明此时苯并噁嗪仍以单体的形式存在,而当共混体系在160 $^{\circ}\text{C}$ 条件下固化1 h后,这些峰逐渐开始衰减,继续固化至200 $^{\circ}\text{C}$,1120 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 信号消失,同时1493 cm^{-1} 处BA-a的三取代苯环特征峰逐渐消失,转化为了1486 cm^{-1} 处的1,2,3,5-四取代苯环特征峰,表明酚-曼尼希桥结构的形成^[14-15]。

根据上述分析,可将BA-a/EPV共混体系的固化反应分为两个阶段,如图3所示。第一阶段(图3a),BADGE和AA首先在TBD的催化作用下生成Phe,然后,不同的Phe分子之间在TBD的催化作用下发生酯交换反应,通过重排支化形成EPV^[13];第二阶段(图3b),BA-a在加热的作用下断开噁嗪环,形成亚胺离子(S1),S1将在其它BA-a噁嗪环上与氧相连的碳原子的邻位处发生取代反应,此时S1上的氧原子将获得被取代位的质子生成酚羟基,这些酚羟基的存在将进一步催化噁嗪环的开环反应,进而循环生成交联网络^[16]。

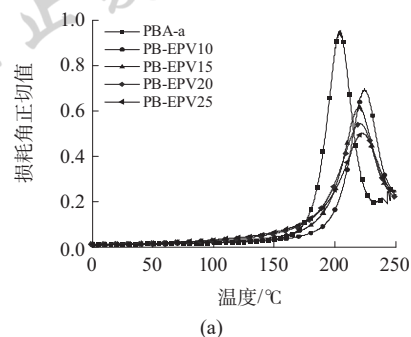


a—Phe的形成及其酯交换反应;b—BA-a热致开环聚合反应

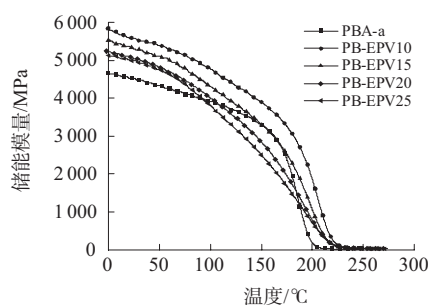
图3 BA-a/EPV共混体系固化反应示意图

2.2 BA-a/EPV共混体系固化物的DMA

纯BA-a及BA-a/EPV共混体系的固化物的DMA曲线如图4所示,相应数据见表2。



(a)



(b)

a—损耗角正切值;b—储能模量

图4 纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物的DMA曲线

表2 纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物的DMA数据

样品编号	储能模量/MPa	$T_g/^{\circ}\text{C}$	E'_g/MPa	$\rho_c/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
PBA-a	4522	204	24.0	3.10×10^3
PB-EPV10	5582	224	36.9	3.72×10^3
PB-EPV15	5306	220	36.1	3.69×10^3
PB-EPV20	5046	221	34.5	3.62×10^3
PB-EPV25	4995	223	34.4	3.62×10^3

注: E'_g 为温度为 T ($T=T_g+30^{\circ}\text{C}$) 时的储能模量, ρ_c 为交联密度。

由图4和表2可以看出,在0~250℃范围内,BA-a/EPV共混体系固化物的损耗角正切值与温度的关系曲线只有一个对称的单峰,表明共混体系为均相结构,并未出现明显的相分离,因此EPV与BA-a具有较好的相容性。将损耗角正切值与温度的关系曲线的峰值对应的温度定义为固化物的 T_g ,得到PB-EPV10, PB-EPV15, PB-EPV20, PB-EPV25共混体系固化物的 T_g 分别为224,220,221,223℃,相比于PBA-a的 T_g (204℃),分别提高了20,16,17,19℃;PB-EPV10, PB-EPV15, PB-EPV20, PB-EPV25共混体系固化物室温下的储能模量分别为5582,5306,5046,4995 MPa,相比于PBA-a的储能模量(4522 MPa),分别提高了23.4%,17.3%,11.6%,10.5%,说明共混体系可能有更高的交联密度^[17]。

为了研究这些现象,根据Nielsen^[18-19]的橡胶弹性理论估算了各体系固化物的交联密度,计算公式如式(1)所示:

$$\lg\left(\frac{E'_c}{3}\right) = 7.0 + 293\rho_r \quad (1)$$

式中: ρ_r ——交联密度;

E'_c ——温度为 T ($T=T_g+30^\circ\text{C}$)时固化物的储能模量。

计算得出的交联密度结果见表2。由表2可看出,共混体系固化物的交联密度均大于PBA-a,这可能是因为共混体系中的Phe分子链进行动态交换反应时发生了支化,形成了更多的交联点^[13]。此外,随着EPV添加量的提升,共混体系的交联密度呈下降趋势,这与室温下储能模量的变化趋势相符。为了研究这一现象,通过各共混体系固化前后的反应热焓计算了共混体系的固化度(表1),共混体系的固化度随EPV添加量的增加而降低。提升EPV添加量可以使拥有更多反应基团的Phe分子增多,增大体系的平均官能度,式(2)为Carothers方程:

$$P_c = \frac{2}{f_{\text{avg}}} \quad (2)$$

式中: P_c ——凝胶点;

f_{avg} ——平均官能度。

由式(2)可知,平均官能度的增大会使得共混体系的凝胶点降低,在保持固化条件不变的情况下,凝胶点之后反应基团的流动性会受到抑制,这可能使得体系中未反应的官能团的数量增加,进而使固化物的交联密度下降^[20]。

2.3 BA-a/EPV共混体系固化物的力学性能分析

纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物的弯曲性能如图5所示。

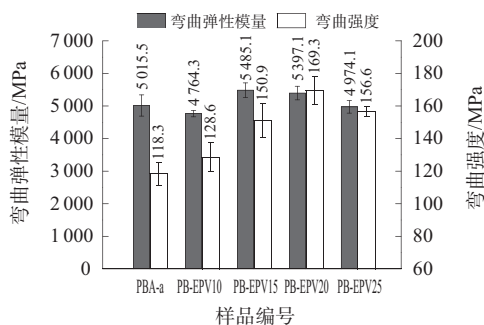


图5 纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物的弯曲性能

由图5可看出,添加不同含量的EPV对BA-a/EPV共混体系固化物的弯曲弹性模量有不同程度的影响,当添加EPV质量分数为15%时,共混体系固化物的弯曲弹性模量有最大值,为5485.1 MPa,大于PBA-a的弯曲弹性模量(5015.5 MPa)。此外,EPV的加入明显提升了共混体系固化物的弯曲强度,其中,添加EPV质量分数为20%时共混体系固化物的弯曲强度有最大值,为169.3 MPa,相比于PBA-a的118.3 MPa,提升了43.1%,这可能与共混体系有更高的交联密度有关^[20]。

纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物的冲击强度如图6所示。

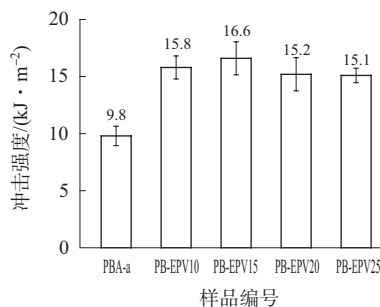
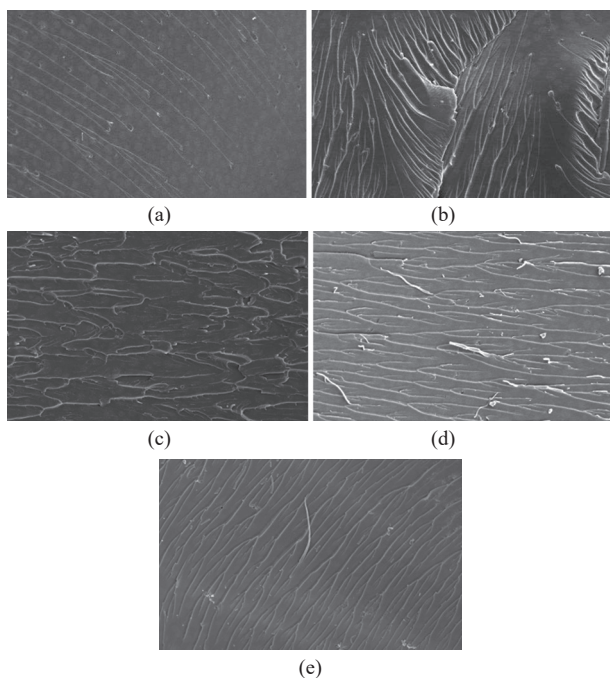


图6 纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物的冲击强度

由图6可以看出,加入EPV可明显提高BA-a/EPV共混体系固化物的冲击强度,其中,添加EPV质量分数为15%时共混体系固化物的冲击强度最大值,为16.6 kJ/m²,相比于PBA-a的9.8 kJ/m²提升了69.4%。共混体系韧性更好的原因可能是EPV与BA-a构成了均相体系,当有外部冲击时,EPV分子链的柔顺性比BA-a更好,有利于在交联网络中耗散更多的能量,进而表现为韧性的提升。

纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物的冲击断面形貌的SEM照片(放大500倍)如图7所示。



a—PBA-a ; b—PB-EPV10 ; c—PB-EPV15 ;
d—PB-EPV20 ; e—PB-EPV25

图7 纯BA-a和BA-a/EPV共混体系固化物
冲击断面形貌的SEM照片(放大500倍)

由图7可以看出,纯BA-a固化物PBA-a的断面平整,裂纹笔直,呈现出典型的脆性断裂特征(图7a);而添加EPV的BA-a/EPV共混体系固化物的断面粗糙,裂纹密集且路径曲折,使得裂纹的扩展需要吸收更多的断裂能量(图7b~图7e),这与共混体系拥有更好的韧性相呼应^[21]。同时,在SEM照片上没有发现明显的两相结构,这与DMA的结果相符,表明共混体系固化物冲击性能的提升源自于EPV的原位增韧作用^[22-23]。

2.4 BA-a/EPV共混体系中EPV的回收

由于EPV具有动态交换特性,含有羟基的EG等多元醇通过酯交换反应将EPV分解成小分子物质并溶解在EG中后,将EG挥发掉并加热固化一段时间后,这些小分子物质又可通过酯交换反应重新形成EPV,其酯交换反应示意图如图8所示^[24]。基于以上原理,以PB-EPV20共混体系作为研究对象探究共混体系中EPV的可回收性。首先,使用EG对共混体系中的EPV进行回收,随后使用FTIR对回收得到的固体进行表征,并将结果与纯EPV和PB-EPV20共混体系的FTIR谱图进行对比,结果如图9所示。可以看到,回收得到的组分与纯EPV基本一致,在 1735 cm^{-1} 处出现了相同的酯的C=O特征峰,表明共混体系中的EPV成功得到了回收。

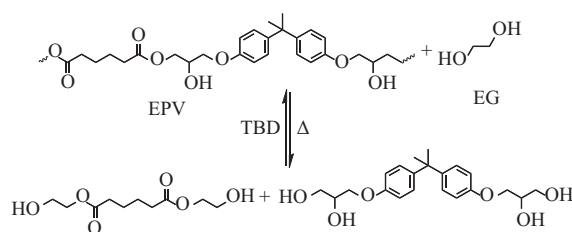


图8 EG与EPV的酯交换反应示意图

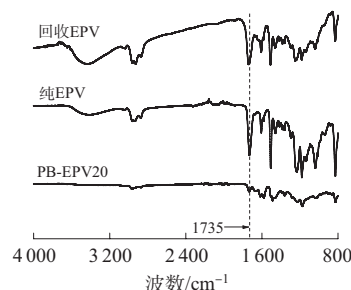


图9 PB-EPV20共混体系中回收EPV、纯EPV和
PB-EPV20共混体系的FTIR谱图对比

3 结论

选用EPV作为添加剂,通过与BA-a共混固化得到具有良好热性能和力学性能的BA-a/EPV共混体系。性能测试结果表明,当添加EPV质量分数达到15%时,BA-a/EPV共混体系固化物的冲击强度达到最大值,比PBA-a提高69.4%;当添加EPV质量分数达到20%时,BA-a/EPV共混体系固化物的 T_g 、室温下的储能模量、弯曲强度相比于PBA-a分别提高 17°C 、11.6%、43.1%。进一步分析表明,引入EPV的BA-a/EPV共混体系固化物相比于PBA-a有更高的交联密度,这可能是共混体系拥有更好的热性能和力学性能的原因。依靠EPV的动态交换特性,通过EG对共混体系固化物中的EPV成功地进行了降解回收。

参考文献

- [1] Trejo-Machin A, Puchot L, Verge P. A cardanol-based polybenzoxazine vitrimer: Recycling, reshaping and reversible adhesion[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(44):7 026–7 034.
- [2] Xia Y, Lin Y, Ran Q, et al. Modification of benzoxazine with aryl-ether-ether-ketone diphenol: preparation and characterization[J]. RSC Advances, 2017, 7(3):1 617–1 625.
- [3] 王国荣,李瑜,梅志远,等.苯并噁嗪树脂在阻燃领域研究进展[J].工程塑料应用,2021,49(10):161–165.
Wang Guorong, Li Yu, Mei Zhiyuan, et al. Research progress of benzoxazine resin in flame retardant field[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):161–165.
- [4] 朱雅红,马晓燕,黄韵,等.弹性体增韧聚氨酯树脂的研究[J].工程塑料应用,2005,33(1):19–22.
Zhu Yahong, Ma Xiaoyan, Huang Yun, et al. Study on toughening

- modification of cyanate esters by elastomers[J]. *Engineering Plastics Application*, 2005, 33(1):19–22.
- [5] Wang Z, Ran Q, Zhu R, et al. A novel benzoxazine/bismaleimide blend resulting in bi-continuous phase separated morphology[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(5):1 350–1 353.
- [6] Wang Z, Zhang Z, Ran Q C, et al. Reaction induced phase separation in a bisphenol A-aniline benzoxazine/*N*-(2,2,4-trimethylhexane-1,6-diyl) bis(maleimide)/imidazole blend: The effect of initial curing temperature on morphology and properties[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(33):14 029–14 036.
- [7] Rimdusit S, Kunopast P, Dueramae I. Thermomechanical properties of arylamine-based benzoxazine resins alloyed with epoxy resin[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51(9):1 797–1 807.
- [8] 刘端, 费铭恩, 赵保明, 等. 生物基类玻璃高分子材料的研究进展[J]. *高分子学报*, 2020, 51(8):817–832.
- Liu Tuan, Fei Ming, Zhao Baoming, et al. Progress in biobased vitrimers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2020, 51(8):817–832.
- [9] Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, et al. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18):7 664–7 667.
- [10] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6 058):965–968.
- [11] Wang X Y, Chen F, Gu Y. Influence of electronic effects from bridging groups on synthetic reaction and thermally activated polymerization of bisphenol-based benzoxazines[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49(6):1 443–1 452.
- [12] Chutayothin P, Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines: mechanistic study using model compounds[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(10):4 562–4 572.
- [13] Poutrel Q A, Blaker J J, Soutis C, et al. Dicarboxylic acid-epoxy vitrimers: influence of the off-stoichiometric acid content on cure reactions and thermo-mechanical properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(33):5 327–5 338.
- [14] Han L, Iguchi D, Gil P, et al. Oxazine ring-related vibrational modes of benzoxazine monomers using fully aromatically substituted, deuterated, ^{15}N isotope exchanged, and oxazine-ring-substituted compounds and theoretical calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(33):6 269–6 282.
- [15] Ishida H, Allen D J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy[J]. *Polymer*, 1996, 37(20):4 487–4 495.
- [16] Li S, Zhao C, Gou H, et al. Synthesis and characterization of aniline-dimer-based electroactive benzoxazine and its polymer[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(88):55 796–55 806.
- [17] Zhao S, Pei L, He J, et al. Curing mechanism, thermal and ablative properties of hexa-(4-amino-phenoxy) cyclotriphosphazene/benzoxazine blends[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 216. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.108838.
- [18] Nielsen L E. Cross-linking—effect on physical properties of polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 1969, 3(1):69–103.
- [19] Oliveira J R, Viana Kotzebue L R, Freitas D B, et al. Towards novel high-performance bio-composites: Polybenzoxazine-based matrix reinforced with *Manicaria saccifera* fabrics[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 194. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108060.
- [20] 靳奇峰, 姜冬月, 佟丽娜, 等. 超支化环氧树脂增韧增强苯并噁嗪树脂[J]. *材料研究学报*, 2017, 31(2):145–151.
- Jin Qifeng, Jiang Dongyue, Tong Lina, et al. Simultaneously Toughening and reinforcing modification of benzoxazine resin with hyperbranched epoxy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2017, 31(2):145–151.
- [21] Bittmann B, Hauptert F, Schlarb A K. Preparation of TiO_2 epoxy nanocomposites by ultrasonic dispersion and resulting properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(3):1 906–1 911.
- [22] Chen S, Zhang J, Zhou J, et al. Dramatic toughness enhancement of benzoxazine/epoxy thermosets with a novel hyperbranched polymeric ionic liquid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:1 371–1 382.
- [23] Wang X, Zong L, Han J, et al. Toughening and reinforcing of benzoxazine resins using a new hyperbranched polyether epoxy as a non-phase-separation modifier[J]. *Polymer*, 2017, 121:217–227.
- [24] Shi Q, Yu K, Dunn M L, et al. Solvent assisted pressure-free surface welding and reprocessing of malleable epoxy polymers[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(15):5 527–5 537.