

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.029

聚苯并噁嗪树脂合成及其高性能化改性研究进展

李鑫康¹, 沈军伟¹, 杨尚科¹, 熊堂虹¹, 张兆鑫¹, 张迅韬¹, 蔺海兰¹, 陈代强², 卞军¹

(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)

摘要: 首先介绍了聚苯并噁嗪树脂(PBZ)的性能和应用, 概述了合成PBZ树脂的反应机理以及溶液法、熔融法及悬浮法合成PBZ工艺的优缺点, 简述了PBZ树脂固化机理和工艺, 回顾了PBZ树脂的高性能化改性手段和PBZ纳米复合材料的国内外研究进展, 分析了具有不同分子结构、通过不同加工手段以及含有不同纳米填料改性的PBZ树脂性能改善情况。得出了目前针对PBZ树脂改性研究的重点, 并对PBZ树脂的研究与应用做出展望。

关键词: 聚苯并噁嗪; 纳米复合材料; 力学性能; 电性能; 研究进展

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)02-0164-05

Research Progress on Synthesis and High Performance Modification of Polybenzoxazine Resin

Li Xinkang¹, Shen Junwei¹, Yang Shangke¹, Xiong Tanghong¹, Zhang Zhaoxin¹, Zhang Xuntao¹, Lin Hailan¹, Chen Daiqiang², Bian Jun¹

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

2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : Firstly, the properties and application of polybenzoxazine (PBZ) resin were introduced in this paper. The reaction mechanism of PBZ resin synthesis and the advantages and disadvantages of solution method, melting method and suspension method were summarized. The curing mechanism and process of PBZ resin were briefly described, the high performance modification of PBZ resin and the progress of domestic and international research on PBZ nanocomposite were reviewed. The performance improvement of PBZ resin with different molecular structures, modified by different processing methods and containing different nanofillers were analyzed. The current research priorities for the modification of PBZ resin were derived, and the outlook for the research and application of PBZ resin was given.

Keywords : polybenzoxazine ; nanocomposite ; mechanical property ; dielectric property ; research progress

随着电子电气、航空航天、智能装备等行业的迅速发展,对高性能聚合物材料的需求越发旺盛。热固性树脂,如环氧树脂、酚醛树脂、聚双马来酰亚胺、聚氰酸酯等,因具有优异的力学性能、热电性能以及耐化学腐蚀性等特性已经得到了广泛应用^[1-2]。然而,传统的热固性树脂如酚醛树脂,在固化反应时脱出小分子物质,不仅会腐蚀加工设备,还会在已固化聚合物中形成气孔,导致聚合物材料易于出现应力集中而断裂失效,严重降低了材料的综合性能。

聚苯并噁嗪(PBZ)是一种新型热固性树脂,与酚醛树脂有着诸多相似的特性,如高的热稳定性、优异的力学性能和电性能等。特别是PBZ具有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(T_g)、固化反应自催化 and 可进行灵活的分子设计等优势^[3-4]。所以PBZ拥有更好的应用前景和更广泛的使用范围,目前已被应用于电工绝缘领域^[5]、覆铜板材料^[6]、树脂传递模塑^[7]和纤维复合增强材料^[8]的制造中。但在应用中体现出脆性大等不足之处,限制了PBZ在航空航天方面的应用。已有研究表明,可以通过灵活的分子设计手段合成具有不同结构和性能特征的PBZ,或者通过对PBZ进行高性能化改性以进一步提升PBZ的综合性能,提升其应用价值。目前国内外已经有大量研究报道并取得了显著研究进展。笔者首先对合成PBZ树脂的反应机理以及溶液法、熔融法及悬浮法工艺的优缺点进

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目(Z2018088),四川省大学生创新创业训练计划项目(S202110650004, S202110650005),四川省一流课程建设建设项目(RC2100001374),西华大学 Interface 创新研究工作室重点建设项目

通信作者: 卞军,博士,教授,硕士生导师,主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料

收稿日期: 2021-12-05

引用格式: 李鑫康,沈军伟,杨尚科,等. 聚苯并噁嗪树脂合成及其高性能化改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2022,50(2):164-168.

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.

行分析。然后对 PBZ 的高性能化改性以及 PBZ 纳米复合材料的国内外研究进展进行了详细概述,分析了具有不同分子结构、通过不同加工手段以及含有不同纳米填料的 PBZ 树脂性能变化的原因,最后展望了 PBZ 树脂的研究与应用趋势,以期能为 PBZ 的研究和开发提供借鉴。

1 PBZ 的合成研究进展

苯并噁嗪(BZ)是一类具有苯环和含 N、O 原子六元环结构的分子。通常合成 PBZ 需要先通过将胺类、酚类与甲醛或多聚甲醛通过曼尼希反应在苯环旁侧生成噁嗪环,得到 PBZ 的中间体;再通过热催化或酸催化等方式,根据阳离子为活性中心的聚合反应机理,开环聚合形成体型聚合物,这个过程称为 BZ 的开环固化过程。

1.1 BZ 单体的合成

BZ 单体是通过曼尼希反应原理,将胺类、酚类和甲醛在 1:1:2 反应生成噁嗪环。其中,由于酚羟基作为邻对位定位基团和吸电子基体,具有活化苯环的作用,与此同时,也能使得邻对位上的碳原子更容易发生亲电取代反应,进而形成噁嗪环。

目前,针对 BZ 的合成通常有三种方法,分别是溶液法、熔融法和悬浮法。

溶液法是将胺类、酚类和甲醛在氯仿、二氧六环、甲苯等溶剂中,并在保护性气体条件下通过加热并减压蒸馏去除水分,最后将成品通过 NaOH 和去离子水洗涤至中性后,烘干得到中间体。由于溶液法将反应物稀释,从而降低了体系黏度,既能使反应物充分混合并反应,又能提高体系的散热能力,减少副产物的产生,提高产率;但是稀释反应物也会导致反应速率降低,这使得溶液法制备 PBZ 难以扩大生产。并且溶液法中使用到的溶剂可能会污染环境,或者残留在产物中,影响后续实验^[9]。王旭等^[10]通过采用甲醇、乙醇和 1,4-二氧六环三种不同的试剂,探究溶液法合成烯丙基 BZ 中间体的成环率,发现 1,4-二氧六环作为溶剂的溶液法合成 BZ,噁嗪环的成环率最高,说明不同溶剂的 BZ 单体产率不同。因为在合成 BZ 单体的过程中,存在 BZ 的开环聚合这一副反应,而副反应作为一种阳离子聚合反应,溶液的极性越大,对阳离子聚合反应的开环过程有促进作用。所以,其中极性最小的 1,4-二氧六环为溶剂的溶液法制 BZ 成环率最高。

熔融法也叫无溶剂法,是将反应物通过机械混合并加热至熔融温度下反应生成 BZ 单体方法。与溶液法不同,熔融法为防止甲醛挥发,一般采用多聚甲醛代替甲醛反应。在熔融法中,温度是影响 BZ 单体产率的重要因素。因为在熔融体系中,BZ 单体合成反应与 BZ 单体开环聚合存在竞争关系,由于酚羟基存在,BZ 单体开环聚合在 200℃以上,无

催化剂开环聚合,所以熔融法制备 BZ 单体需要控制反应温度在 100℃左右^[11]。

悬浮法是通过在水溶液中加入反应物和悬浮剂,通过高速搅拌加热、降温冷却、干燥等步骤获得粒状 BZ,此法解决了溶液法中使用有害于环境溶剂的问题,通过高速搅拌悬浮反应,加快了反应速率。但是通过悬浮法制备的 BZ 仍然有结块和产率、纯度稍低等缺点^[12]。

1.2 不同单体结构合成 PBZ 差异

门薇薇^[13]通过合成相似结构的二元酚型 PBZ 和二元胺型 PBZ,发现结构相似的两种 PBZ,二元胺型 PBZ 具有更好的热稳定性和力学性能。原因是 Ishida 提出的 PBZ 高温条件下的热降解机理,PBZ 热降解的第一步是由于 C—N 键的断裂而产生的,而二元胺型 PBZ 重复单元中存在的 C—N 键多于二元酚型 PBZ 中的 C—N 键,所以二元胺型 PBZ 具有更高的热降解温度。同时由于二元胺型 PBZ 内部具有更少的自由体积,分子链柔顺度更低,因此也具有更高的 T_g ^[14]。

Zhang 等^[15]通过以腰果酚、甲醛水溶液和各种不同基团桥接的芳二胺为原料合成腰果酚基芳二胺 PBZ,研究人员发现随着腰果酚型 PBZ 共聚比例的增加,冲击性能先上升后下降,拉伸强度持续下降,拉伸弹性模量下降, T_g 下降。这是因为腰果酚带有的不饱和烷基链能增大自由体积,起到内增塑作用,既能够降低反应加工时的黏度,又能够增加聚合物韧性,同时腰果酚基芳二胺 PBZ 与芳二胺 PBZ 共聚时,前者占 10% 时,能保持交联密度,拉伸强度和弹性模量有较高的保持率的同时增加 PBZ 的冲击韧性。

Patcharat 等^[16]等以双酚 AF、4-三氟甲基苯胺和多聚甲醛合成含氟基团 PBZ,引入氟原子后制品介电常数相对降低。随后再对其与 4,4'-六氟异丙基二苯二甲酸酐共聚,使得材料中氟原子含量进一步增多,使制品介电常数下降明显。

1.3 PBZ 的固化反应

通过单晶 X 射线衍射试验,得出 BZ 中的噁嗪环结构为扭曲的半椅式,这种结构的分子将会产生环张力,在结构不稳定时容易开环;同时噁嗪环也具有路易斯碱性,噁嗪环上的 N、O 都具有质子化的能力,从而以阳离子聚合反应机理进行 BZ 的开环反应。

BZ 由于噁嗪环上的氮原子和氧原子具有成为阳离子聚合反应活性中心的潜力,因此在开环聚合的过程中,可以通过加热至 200℃以上时,在无催化剂的条件下开环聚合。Russell 等^[17]通过实验证明当固化温度较高时, T_g 出现加快,体系黏度快速攀升,导致聚合反应难以控制,进而使得制品聚合度不稳定,聚合物的分子量差异较大。

采用催化剂引发可以有效降低固化反应温度,提高反

应效率。对于阳离子聚合反应而言,通过质子酸或路易斯酸均可以催化其反应。Joy等^[18]针对不同酸催化BZ开环固化反应进行研究发现,强酸对BZ的催化效果相较于弱酸差一些,同时许多路易斯酸如 PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , 氯化铝和氯化钛,都能对BZ的开环固化起到良好的催化作用,可以有效降低BZ开环固化的反应温度,同时能够提高固化后的PBZ的交联程度。

PBZ固化一直是PBZ在纤维成型时的重点研究问题,采用催化剂或在分子设计中引入具有催化效应的官能团也是加速PBZ固化的方法之一。目前PBZ固化催化除上述酸性催化固化剂之外,碱性催化剂也逐渐被应用于PBZ催化固化应用中。目前PBZ的碱性催化剂主要有咪唑类化合物催化固化^[19],当咪唑类化合物含量从1%~5%变化时,可以有效降低PBZ的固化时间,由1719 s下降到639 s,这表明咪唑类化合物对PBZ的催化效果十分明显,但是随着咪唑类化合物含量继续提升,对PBZ化合物的催化效果的涨幅不大,这可能是由于过量咪唑类化合物在初期快速催化致使分子黏度提升迅速而使得交联受到阻碍。第二类是胺类化合物催化^[20],如4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)其作为带有活泼氢的胺类物质,也能对PBZ开环固化起到催化作用。并且由于DDM可以与PBZ共聚反应,还能对PBZ树脂起到扩链作用。

2 PBZ高性能化改性研究进展

2.1 PBZ的共聚改性

缪宇等^[21]通过将二苯甲烷二胺型双环BZ单体与单环含羟基BZ单体与含磷环氧树脂单体共聚合,形成BZ/环氧共聚树脂。共聚后制品耐热性能可以得到较高的保持,由于磷元素的引入,提高了树脂的阻燃性,材料储能模量也随着含磷环氧用量的上升而上升。因为环氧树脂与PBZ中的酚羟基发生反应,减少了体系中的酚羟基含量,从而减少了氢键数量,削弱了分子间相互作用力,破坏了材料的刚性,但使其韧性得到一定的改善。

聚氰酸酯作为具有低介电常数的热固性树脂,可以和BZ单体进行共聚,但是由于BZ/氰酸酯共聚体系具有较差的韧性难以应用于工业中。Li等^[22]通过在BZ接入腰果醇,通过引入不饱和烷基链,改变了氰酸酯与BZ的化学相容性,致使共聚后的材料内部形成海-岛结构;同时由于引入烷基链使得PBZ自由体积变大,起到内增塑效果,最终可以改善制品的冲击韧性。

Zeng等^[23]将含酚羟基的二胺型BZ、二异氰酸酯与蓖麻油反应生成主链型BZ-聚氨酯的星型结构预聚体,这不仅能提高制品的韧性,还能提高其介电性能。通过控制异氰酸酯的用量,可以消耗PBZ具有极性的酚羟基,削弱摩尔极化

效应;在引入三分支脂肪族蓖麻油后,增加摩尔体积,降低制品介电常数。

Wang等^[24]合成双烯丙基BZ/氰酸酯/双马来酰亚胺三元共聚产物,与氰酸酯和双马来酰亚胺二元共聚体系相比,具有更高的力学性能和介电性能。由于BZ加入三元共聚体系中,能提高三元共聚体系的交联密度,且随着醚键的产生,分子链更加柔韧;同时,随着BZ的加入,氢键含量增多,也是力学性能提升的主要原因。同时三元体系中三嗪环和醚键能降低摩尔极化,并且对于这种高交联密度的结构,偶极极化的降低也能导致介电常数的下降。

Ren等^[25]将双酚AF、聚甲醛和含邻苯二甲腈结构的苯胺反应生成含氟的邻苯二甲腈PBZ,由于氟原子的引入导致材料介电常数下降,研究人员还发现随着固化温度的上升,介电常数先下降后上升。因为在不同温度下腈基团会产生不同的结构,虽然异吡啶啉、三嗪环和酞菁环含氮基团结构不会影响介电性能,但是当固化温度从240℃逐渐升温至320℃时,含氮基团逐步转换,过程中分子链的运动能力更好,固化后制品交联程度高;直接提高固化温度至320℃,会导致三嗪环结构迅速出现,将会导致体系直接固化,使得分子链运动困难,降低交联密度,使制品性能下降。

2.2 PBZ的共混改性

PBZ作为热固性树脂,脆性较大仍然是其在工程应用上的缺点之一,利用橡胶或热塑性树脂与PBZ共混,通过调控两者相容性,能有效提高PBZ韧性。

Hannes等^[26]通过将PBZ与聚己内酯(PCL)共混形成具有形状记忆功能的PBZ制品。研究表明,PCL的加入能降低PBZ的固化温度,随着PCL的含量上升,PBZ的模量下降,冲击强度提高,形变量增大,同时形状回复能力提高。这是由于PCL以软段形式接入PBZ中,可以削弱PBZ树脂中的氢键作用,防止由于氢键过强而导致的脆性断裂,而PBZ能提供交联网络,限制分子链的质心位移,达到形状记忆的效果。

但是与普通的热塑性树脂相比,选择热塑性特种工程塑料与PBZ共混,可以使制品在保持高 T_g 和高热稳定性的条件下,对PBZ的韧性大大改善。Zhao等^[27]将二胺型PBZ树脂与聚醚酰亚胺(PEI)共混,发现随着PEI与PBZ之间存在氢键作用,共混体系在大范围比例内都能有效提高PBZ相的交联密度从而提高体系的 T_g ,在PEI含量 $\leq 5\%$ 时,冲击强度也会上升。

2.3 微米级填料改性PBZ

García等^[28]等通过三辊混合法制备石墨烯纳米片层改性PBZ材料,随着石墨烯纳米片的加入,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都得到了提高,随着纳米填料含量增加,电

导率和导热系数随之上升。石墨烯纳米片在 PBZ 基体中,能有效阻断裂纹的扩展,随着石墨烯纳米片的加入,材料断面逐渐粗糙,制品由脆性断裂向韧性断裂转变。并且随着碳纳米管的加入,当其含量超过 0.5% 达到阈值时,就会使得材料内部形成导电通路,提高导电能力。

Kurinchyslan 等^[29]通过一步法,将含氟 BZ 与腰果酚基 BZ 共聚得到的材料,再通过加入氧化石墨烯对其进行改性。最终结果表明复合材料较纯 PBZ 基体具有更高的热稳定性、疏水性和更低的介电常数。随着 C—F 含量上升,不仅能弥补氧化石墨烯中环氧、羟基和羧基在升温过程中的断裂,还能降低样品内部的介电性能。同时由于腰果酚的脂肪链作用能提高材料的疏水性能。氧化石墨烯在基体表面的聚集而出现的粗糙表面也是其具备超疏水性能的原因之一。随着腰果酚基 BZ 和氧化石墨烯的增加,由于脂肪链和氧化石墨烯上 sp 和 sp^2 杂化的碳原子的作用,降低了极化效果,使介电常数的下降。

Lin 等^[30]向含硅基酰亚胺基 PBZ 中加入笼型聚倍半硅氧烷 (POSS) 和双层倍半硅氧烷 (DDSQ) 两种硅孔材料,研究人员发现两种硅孔材料的加入都会使制品热膨胀系数下降、力学性能提高、介电性能提高。但相比而言加入 DDSQ 能更大程度降低热膨胀系数,而 POSS 对力学性能的改善则更加良好。因为 POSS 在交联过程中提供八个环氧基团让体系中交联点增加,而对于 DDSQ,由于其自身刚性使得储能模量提高,但随之引起体系的自由体积增大,故对力学强度的影响会存在竞争关系。

Hamid 等^[31]向双酚 A 型 BZ 中加入硅烷偶联剂 GX560 处理后的刚性高性能聚吡啶双咪唑纤维 (T-PIPD) 和玄武岩纤维 (T-BFs) 共同增强 PBZ。随着两种增强纤维含量的上升, PBZ 强度和韧性都明显提高,在两者含量均为 15% 时达到峰值。由于硅烷偶联剂 GX560 中的硅氧基团同纤维上的羟基发生反应,同时环氧基团与 PBZ 中的酚羟基反应,大大提高纤维和树脂基体的界面相容性,既提高了纤维在树脂基体中的分散,又加强了纤维对 PBZ 的增强作用。

Shen 等^[32]以 KH-550 为胺源同双酚 A 和多聚甲醛合成具有硅氧结构 PBZ,并接枝于埃洛石纳米管上,处理后的埃洛石纳米改性管与环氧树脂单体共聚形成埃洛石纳米改性管增强 PBZ/ 环氧树脂体系。随着埃洛石纳米管含量的上升, PBZ/ 环氧共聚体系的固化温度降低,因为埃洛石表面的羟基对固化反应过程有催化作用。随着埃洛石纳米改性管含量的提升,拉伸强度与弹性模量持续上升,冲击强度先上升后下降,因为随着纳米填料含量的持续上升,纳米填料将出现团聚使冲击强度下降。由于埃洛石纳米管与基体直接的强作用力,使得体系分子链柔顺性下降,也会使 T_g 提高。

Selvi 等^[33]采用合成的环三磷腈纳米纤维加入 PBZ/ 环氧树脂共聚体系,提高体系热分解温度、 T_g 和阻燃性。因为环三磷腈纳米纤维燃烧时会富集磷和碳以抑制热分解,并且随着温度的升高,复合材料的介电常数下降。当温度高于 170℃ 后,纯树脂介电损耗随温度的上升而快速上升,加入环三磷腈纳米纤维后能使得介电损耗随温度上升速率放缓,这是因为当温度在 T_g 范围内时,介电损耗来自分子链的自由体积,随着纳米纤维的加入分子链的自由运动受到阻碍,而导致复合材料的介电损耗小于纯树脂的介电损耗。

王鑫^[34]采用超支化环氧树脂改性氧化石墨烯增强 PBZ,改性后的氧化石墨烯在 PBZ 中的分散性大大提高,因为一方面环氧基团与 PBZ 的相容性好,另一方面超支化环氧树脂扩大了氧化石墨烯片层之间的缝隙,阻止氧化石墨烯在基体中的团聚;随着填料的加入复合材料的冲击强度大大提高。与未改性氧化石墨烯相比,超支化环氧树脂改性后的氧化石墨烯对冲击性能提升更明显,在改性氧化石墨烯用量为 0.1% 时,冲击强度都能明显提高,添加量要远小于未改性石墨烯对 PBZ 增韧的用量,可以节约成本。

Govindraj 等^[35]首先通过合成含咪唑基团的胺源,与腰果酚和多聚甲醛合成含咪唑基团和长脂肪链的 BZ 单体,再通过热聚合形成 PBZ。这种 PBZ 相较于有良好疏水性能的腰果酚基 PBZ,还具有更低的固化温度,更好的热稳定性和半焦产率。因为咪唑基团具有双性,能催化热开环固化反应,降低固化温度,提高交联密度,起到内催化的效果。再通过加入具有与基体相容性良好且表面粗糙的生物基硅,使得纳米复合材料相较于纯树脂具有更高热稳定性和 T_g 。PBZ 复合材料中 Si—O—Si 非极性网络的形成增加了疏水性,同时生物基硅含量的增加还会引起体系介电常数的下降。

Yang 等^[36]使用 KH570 硅烷偶联剂改性氧化石墨烯与腰果酚基 PBZ/ 双马来酰亚胺 (BMI) 体系共混,提高了材料的热性能和力学性能,降低了材料的吸水性。因为在固化过程中不仅存在 BZ 的开环反应和 BMI 的聚合反应,同时还存在 BMI 与腰果酚基 BZ 中的不饱和键的加成及具有双键结构的改性氧化石墨烯的加成,使材料中存在更多的交联结构以及树脂基体与纳米材料的化学键连接。由于树脂基体的大体积和改性氧化石墨烯的化学连接,使得改性氧化石墨烯的层间距随复合的进行增大,促进了改性氧化石墨烯在树脂基体中的分散并形成层状结构,抑制水分子在复合材料中的移动。

Zhu 等^[37]通过采用丙酮一步法和氧化石墨烯-酰氯 (GO-COCl) 两步法将聚醚胺接枝在氧化石墨烯上形成功能化氧化石墨烯,其复合后降低 PBZ 固化反应温度、增加热稳定性和增加韧性,因为一方面氧化石墨烯的含氧官能团对

BZ的开环固化具有一定的催化作用,另一方面功能化氧化石墨烯可以减少热降解产生的自由基,达到延缓热降解的作用,提高热稳定性。研究还证明通过GO-COCl₂两步法制备功能化氧化石墨烯相较于丙酮一步法在石墨烯上接枝率更高,所以其与PBZ的结合更紧密,复合材料的断面更加粗糙,增韧效果更好,但是由于其含氧基团的减少,催化固化效果相比一步法制备的功能化氧化石墨烯更弱。

Sirawit等^[38]在PBZ基体内加入高填充量的石墨、石墨烯和碳纳米管,大幅提升材料的导热性能与导电性能,从而使得复合材料能应用于燃料电池双极板中。因为石墨具有较大的粒径且石墨之间的缝隙存在石墨烯或者碳纳米管,形成导热导电通路,使得材料的导热导电性能提升。通过改变石墨与碳纳米管的填充比例发现,随着碳纳米管含量的增加,PBZ力学性能提升,导电导热性能提升但是也会增加双极板的吸水性,破坏材料原有的导电导热性能。

Phattarin等^[39]对比不同方法表面改性后具有亲水性和疏水性的纳米二氧化硅以饱和填充量(质量分数约为30%)加入PBZ后,发现两者都能使PBZ耐磨性、耐热性和储能模量提升。因为二氧化硅颗粒比PBZ具有更高的耐磨性,同时小尺寸的二氧化硅颗粒,可能会在摩擦表面形成润滑膜以减小磨损率。相对而言,拥有亲水性的纳米二氧化硅与双酚A型PBZ具有更好的界面结合能力,因而,亲水性纳米二氧化硅饱和填充PBZ时能使得复合材料具有更高的耐磨性和储能模量。

3 结语

近年来,兼具热稳定性、电性能、力学性能、分子设计灵活等特点的PBZ被越发关注。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,因此针对PBZ的研究发展迅速。但是为满足更多应用场景如航空航天,印刷电路板,更快生产效率的要求,研究更高韧性、高冲击强度、低介电常数、介电损耗和更低的固化温度的PBZ纳米复合材料仍是重点。

参考文献

- [1] Muhammad R Z, et al. Composites Part B, 2017, 119:57–66.
- [2] 伊廷会. 化工进展, 2001(9):13–16.
Yi Tinghui. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001(9):13–16.
- [3] Tarek A, et al. Polymer, 2009, 50(25):5 940–5 944.
- [4] Ishida H, et al. Polymer, 1996, 37(20):4 487–4 495.
- [5] Rimdusit S, et al. Polymer, 2000, 41(22):7 941–7 949.
- [6] 苏世国. 新型苯并噁嗪的合成及其在覆铜板基板中的应用[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [7] Ratcha P, et al. Polymer Composites, 2016, 37(6):1 715–1 727.
- [8] 王鑫, 等. 热固性树脂, 2020, 35(5):64–70.
Wang Xin, et al. Thermosetting Resin, 2020, 35(5):64–70.
- [9] Douglas J A, et al. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, 101(5):2 798–2 809.
- [10] 王旭, 等. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2003(4):33–36.
Wang Xu, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2003(4):33–36.
- [11] Goward G R, et al. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(19):5 792–5 800.
- [12] 王昌花. 悬浮法合成苯并噁嗪中间体工程化研究[D]. 成都: 四川大学, 2001.
Wang Changhua. Chemical engineering in suspension polymerization of benzoxazine intermediate[D]. Chengdu: Sichuan University, 2001.
- [13] 门薇薇. 高性能聚苯并噁嗪的合成与表征[D]. 济南: 山东大学, 2008.
Men Weiwei. Synthesis and characterization of high performance polybenzoxazine[D]. Jinan: Shandong University, 2008.
- [14] Hong Y L, et al. Polymer, 1999, 40(15):4 365–4 376.
- [15] Zhang C X, et al. Journal of Polymer Engineering, 2014, 34(6): 561–568.
- [16] Pattharasiriwong P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(33):45 204–45 211.
- [17] Russell V M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70:1 413–1 425.
- [18] Joy D, et al. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1999, 37(13):1 913–1 921.
- [19] 宋霖, 等. 热固性树脂, 2005(4):17–20.
Song Lin, et al. Thermosetting Resin, 2005(4):17–20.
- [20] 余银华, 等. 热固性树脂, 2015, 30(4):1–4, 8.
Yu Yinhua, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(4):1–4, 8.
- [21] 缪宇, 等. 化工新型材料, 2015, 43(7):48–50, 53.
Liao Yu, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(7):48–50, 53.
- [22] Li Xiaodan, et al. Physical chemistry chemical physics:PCCP, 2015, 17(29):19 255–19 260.
- [23] Zeng Ming, et al. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018, 29(7):5 391–5 400.
- [24] Wang Yiqun, et al. Rsc Advances, 2015, 5(72):58 821–58 831.
- [25] Ren D X, et al. European Polymer Journal, 2021, 159. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110715.
- [26] Hannes S, et al. Polymer, 2018, 135:285–294.
- [27] Zhao P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5):2 865–2 874.
- [28] Garcia M V, et al. Polymers, 2021, 13(15):2 544–2 558.
- [29] Kurinchyselvan S, et al. Composite Interfaces, 2020, 27(8):737–751.

- 2007.
- [29] 王彧宣. 中国化工贸易, 2015, 26(7):289-290.
Wang Yuxuan. China Chemical Trade, 2015, 26(7):289-290.
- [30] 唐明静, 等. 塑料工业, 2009, 37(4):53-56.
Tang Mingjing, et al. China Plastics Industry, 2009, 37(4):53-56.
- [31] 苏亚男, 等. 新型炭材料, 2017, 32(2):152-159.
Su Yanan, et al. New Carbon Materials, 2017, 32(2):152-159.
- [32] 苏亚男. 碳纳米材料 / 碳纤维 / 聚醚醚酮多尺度复合材料的制备及性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
Su Yanan. Study on the preparation and properties of carbon nanomaterials/carbon fiber/Poly(ether ether ketone)multiscale composites[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [33] 姚光督, 等. 材料科学与工艺, 2018, 26(3):59-65.
Yao Guangdu, et al. Materials Science and Technology, 2018, 26(3):59-65.
- [34] 楚婷婷, 等. 轴承, 2015(5):35-37.
Chu Tingting, et al. Bearing, 2015(5):35-37.
- [35] 蔺新禹. 材料保护, 2019, 52(9):18-24.
Lin Xinyu. Materials Protection, 2019, 52(9):18-24.
- [36] 王万成, 等. 润滑与密封, 2019, 44(3):111-116.
Wang Wancheng, et al. Lubrication Engineering, 2019, 44(3):111-116.
- [37] 曹恒畅. 六方氮化硼改善 PEEK 摩擦磨损性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- Cao Hengchang. Study on friction and wear properties of poly(ether ether ketone)with h-boron nitride[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [38] 万磊, 等. 轴承, 2020(5):22-26.
Wan Lei, et al. Bearing, 2020(5):22-26.
- [39] Zhao B, et al. Chem.C, 2020, 8(22):7401-7410.
- [40] Dassan E G B, et al. Nanotechnology Rev, 2020, 9(1):768-788.
- [41] Bijwe J, et al. Wear, 2005(10):1536-1542.
- [42] 魏云海. 聚酰亚胺改性聚醚醚酮的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2019.
Wei Yunhai. Study on polyimide modified polyetheretherketone[D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [43] 周兵, 等. 高等学校化学学报, 2004, 25(7):1355-1358.
Zhou Bing, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(7):1355-1358.
- [44] 朱承双. 聚醚醚酮材料的改性研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2014.
Zhu Chengshuang. Study the modification of PEEK material[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014.
- [45] 王运良, 等. 佳木斯大学学报: 自然科学版, 2013, 30(3):402-405.
Wang Yunliang, et al. Journal of Jiamusi University: Natural Science Edition, 2013, 30(3):402-405.
-
- (上接第 168 页)
- [30] Lin C H, et al. Polymers, 2020, 12(11):2510-2519.
- [31] Hamid A G, et al. Materials Chemistry and Physics, 2019, 237. DOI:10.1016/j.matchemphys.2019.121850.
- [32] Shen Zhiqiang, et al. High Performance Polymers, 2020, 32(10):1122-1130.
- [33] Selvi M, et al. Polymer Bulletin, 2019, 76(7):3785-3801.
- [34] 王鑫. 苯并噁嗪树脂及其碳纤维复合材料增韧改性的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
Wang Xin. Study on toughening of benzoxazine resins and their carbon fiber composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [35] Govindraj L, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(3):918-933.
- [36] Yang J, et al. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019, 33(18):1974-1988.
- [37] Zhu Linlin, et al. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, 28(7):551-560.
- [38] Sirawit W, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(55):30898-30910.
- [39] Phattarin M, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019. DOI:10.1002/macp.201800328.