

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.013

热历史对二氨基二苯甲烷型苯并恶嗪热性能的影响

何东新, 张震, 刘承杰, 李浩宇, 李仲伟, 高生

[齐鲁工业大学(山东省科学院)材料科学与工程学院, 济南 250353]

摘要: 苯并恶嗪树脂是具有独特化学结构和优异性能的一类酚醛热固性材料, 在不同特殊场景具有很大发展和应用潜力。设定3种不同温度和时间模式的热处理工艺参数以获得不同热历史, 用高温烘箱对含质量分数1%固化剂的4,4'-二氨基二苯甲烷型苯并恶嗪(MDA-BZ)和无固化剂MDA-BZ对比物进行同批次处理, 分别比较同类型不同热历史和相同热历史不同类型固化物试样的热性能, 达成方案以优化复合材料基体用MDA-BZ的固化工艺参数。用综合热分析仪在相同测试条件下测试不同试样的热性能。结果表明, 热历史中温度增加和时间延长使无固化剂MDA-BZ的固化反应峰温升高, 聚苯并恶嗪在600℃质量损失率增加, 热稳定性降低。温度增加和时间延长对含质量分数1%固化剂MDA-BZ产生不同影响, 发现质量分数1%固化剂在185℃(1h)+205℃(1h)处理条件下可促进MDA-BZ的开环固化反应, 使失重起始温度提高, 600℃质量损失率降低, 热稳定性提高。加入质量分数1%固化剂与未加入固化剂的MDA-BZ具有不同降解机制。优选出MDA-BZ用于复合材料基体的固化工艺方案, 即加入质量分数1%固化剂和185℃(1h)+205℃(1h)两段处理的组合工艺。

关键词: 苯并恶嗪; 热历史; 固化剂; 4,4'-二氨基二苯甲烷; 热性能

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0086-06

Effect of heat history on thermal properties of diaminodiphenyl methane type benzoxazines

HE Dongxin, ZHANG Zhen, LIU Chengjie, LI Haoyu, LI Zhongwei, GAO Sheng

[School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China]

Abstract : Benzoxazines resins are phenolic-like thermosetting materials with a unique chemical structure and excellent properties, which have enormous development and application potential in different special scenarios. According to the different heat history obtained from each of three heat treatment processes in different setting modes of temperature and time, the 4,4'-diaminodiphenyl methane type benzoxazines (MDA-BZ) mixed 1 wt% curing agent and curing agent-free references of MDA-BZ were heated in the same batch by a high-temperature oven. The thermal properties of the curing samples were individually compared from the perspective of combination of either different curing type with the same heat history or the same curing type with different heat histories. An approach was achieved to optimize the curing parameters of MDA-BZ matrix for composites. The thermal properties were tested under the same conditions utilizing simultaneous thermal analyzer. The results show that, the heat history characteristics of temperature increase and time extension shift curing exothermic peak to a higher temperature for curing agent-free samples. In addition, thermogravimetric mass loss ratios at 600℃ of polybenzoxazine increase, and thermal stabilities of polybenzoxazine worsen. Temperature increase and time extension have different effects on 1 wt% curing agent-mixed samples. Among them, 1 wt% curing agent promotes ring-opening reaction in the two stage curing parameters of 185℃(1h) and 205℃(1h), increases an initial degradation temperature, reduces thermogravimetric mass loss ratio at 600℃, and raises the thermal stability. It is elucidated that 1 wt% curing agent generates different effects on thermal degradation mechanism compared with the curing agent-free samples. When MDA-BZ resin is selected as composite matrix, a preferred curing strategy is obtained by combining 1 wt% curing agent with two stage curing parameters of 185℃(1h) and 205℃(1h).

Keywords : benzoxazine ; heat history ; curing agent ; 4,4'-diaminodiphenyl methane ; thermal property

基金项目: 山东省级大学生创新训练计划项目(S202210431022)

通信作者: 何东新, 博士, 副教授, 研究方向为工程塑料改性及聚合物基结构与功能复合材料

收稿日期: 2024-06-05

引用格式: 何东新, 张震, 刘承杰, 等. 热历史对二氨基二苯甲烷型苯并恶嗪热性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 86-91.

HE Dongxin, ZHANG Zhen, LIU Chengjie, et al. Effect of heat history on thermal properties of diaminodiphenyl methane type benzoxazines [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 86-91.

热固性苯并恶嗪(BZ)是一类含C、N六元杂环(即恶嗪环)结构的中间体,一般由酚类化合物、伯胺类化合物和甲醛经缩合反应制得。BZ在加热或催化剂作用下发生开环聚合,生成的聚苯并恶嗪(PBZ)含氮,虽然与酚醛树脂有诸多的相似特性^[1],但是仍呈现一些优势,如热稳定性和残炭率较高、耐热性能高于酚醛树脂、力学性能得到改进、易于成型加工等^[2],而价格与酚醛树脂接近^[3]。热固性树脂的聚合反应大都在成型加工过程中完成,分子键转化为共价键时常伴随体积收缩,在制品内部产生裂痕或缺陷,形成应力集中,导致性能下降。而热固性BZ聚合物的性能特殊,即体积近似零收缩或微膨胀^[4],这是因为PBZ中的大量酚羟基和氮原子可形成多种形式的氢键,而氢键对性能的影响较大。此外,PBZ还表现出其他特殊性能,如交联密度较低,但常温模量、玻璃化转变温度(T_g)和热降解温度较高;酚羟基含量大,表面能却极低;吸水率低,耐弱酸和耐有机溶剂腐蚀等性能优异^[5]。而且,PBZ的合成原料来源广泛,合成方法简单,结构设计灵活^[6]。基于此,PBZ在电子电器、航空航天和交通运输等领域的应用非常广泛。重要的是,一些新型PBZ或其改性物正展现出良好发展前景和巨大应用潜力,尤其是作为先进复合材料用基体树脂^[7-9]。

苯酚/4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)型PBZ是基于MDA型BZ(MDA-BZ)树脂得到的二胺型双环BZ聚合物,其热稳定性优于双酚型双环BZ聚合物,是一种综合性能较好的BZ树脂^[5]。热固性树脂的固化特性对树脂基复合材料的成型方法和工艺参数选择极为重要。MDA-BZ的固化研究主要集中于固化流变性和凝胶反应动力学^[10]、固化反应^[11-12]、固化特性^[7]、催化剂影响^[13]、固化物的热稳定性^[14]和热解机理^[5]等。包括二胺型BZ在内的一致研究结果^[17,15-16]表明:升温速率增大,BZ的固化温度移向高值。已报道文献中鲜少关注热历史对BZ固化特性和热性能的影响。

笔者选用MDA-BZ,对无固化剂和含质量分数1%六亚甲基四胺固化剂的MDA-BZ进行3种不同工艺的热处理,利用不同热历史试样研究热历史对MDA-BZ热性能的影响,在技术策略上指导复合材料基体用MDA-BZ的固化工艺参数拟定和优化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

粉体MDA-BZ:总挥发分含量不高于4%, $T_g > 200\text{ }^\circ\text{C}$,推荐固化温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $200\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $220\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h),凝胶时间为150~400 s,氮气氛下残炭率大于40%,软化点为 $65\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$,分子量为400~500,濮阳市恩赢高分子材料有限公司;

粉末状六亚甲基四胺:分析纯,青岛海飞化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

分析电子天平:FA2104 J,精度0.1 mg,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

高温烘箱:BPH-9100A400,温度上限 $400\text{ }^\circ\text{C}$,上海柏欣仪器设备厂;

综合热分析仪:STA 449F3,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

用分析电子天平按设计方案称取原材料。粉体MDA-BZ和固化剂(质量分数为1%)的混合物用玛瑙研钵进行混合。试样编号依据原材料组分和高温烘箱处理条件(不同处理条件形成了不同热历史),具体见表1。处理条件相同的试样在烘箱中同批次处理,制得试样。

表1 不同编号试样的原材料和处理条件

Tab. 1 Raw materials and treatment conditions of samples with different codes

Sample codes	Raw materials	Treatment conditions
MDA-0	10 g MDA-BZ	Untreated
MDA-1	10 g MDA-BZ	$185\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)
MDA-2	10 g MDA-BZ	$185\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $205\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)
MDA-3	10 g MDA-BZ	$185\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $205\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $225\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h)
MDA-4	10 g MDA-BZ+0.1 g CA	$185\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)
MDA-5	10 g MDA-BZ+0.1 g CA	$185\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $205\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)
MDA-6	10 g MDA-BZ+0.1 g CA	$185\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $205\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h)+ $225\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h)

Note: CA is hexamethylenetetramine curing agent.

1.4 测试与表征

相同测试条件下,用综合热分析仪进行试样的差示扫描量热(DSC)和热重(TG)分析同步测试。试样质量为5~7 mg,坩埚材质为 Al_2O_3 ,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度为 $60\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,氮气流速为 $20\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

不同热历史无固化剂和含质量分数1%固化剂

试样的DSC和TG曲线分别如图1和图2所示。

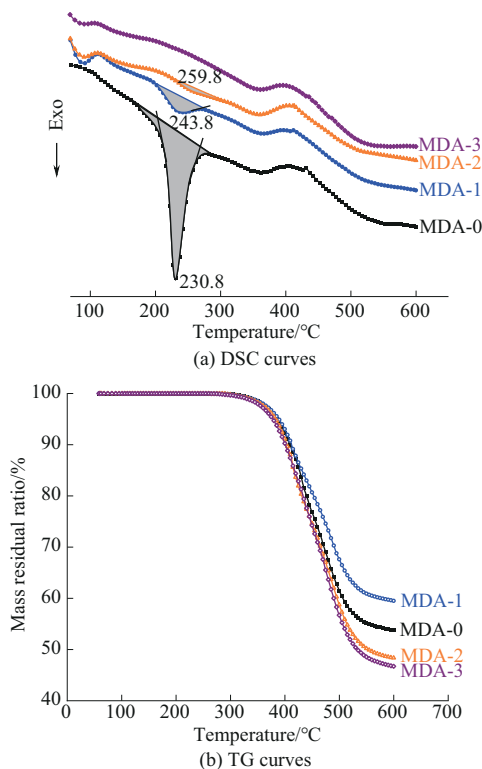


图1 不同热历史无固化剂MDA-BZ试样的综合热曲线

Fig. 1 Comprehensive thermograms of curing agent-free MDA-BZ samples with different heat histories

由图1和图2可以看出,所有发生固化放热反应的试样在310 °C以下均未显示热失重,表明几乎不产生小分子挥发物。高于350 °C时,DSC曲线对应不同起始温度且出现差异化吸热,表明产生降解,但热降解起始温度、热降解速度和质量损失率(或热稳定性)有所不同。

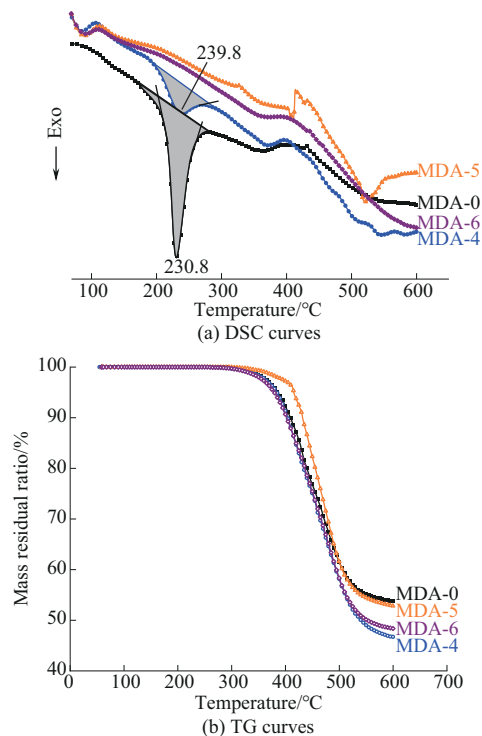


图2 不同热历史含质量分数1%固化剂试样的综合热曲线

Fig. 2 Comprehensive thermograms of 1 wt% curing agent-mixed MDA-BZ samples with different heat histories

2.1 固化温度

DSC是研究BZ固化反应的主要方法。MDA-0的DSC曲线显示在202~286 °C有放热现象,峰温为230.8 °C,表明MDA-BZ中开环温度较高的恶嗪环被打开,发生固化反应。峰形窄而尖说明放热集中,放热量约50.35 J/g。为方便计,把图1a和图2a所示DSC曲线的试样固化反应信息列于表2。

表2 不同MDA-BZ试样的DSC固化曲线信息

Tab. 2 Information from DSC curing curves of different MDA-BZ samples

Codes	Initial curing temperature/°C	Peak curing temperature/°C	Final curing temperature/°C	Heat release/(J·g ⁻¹)
MDA-0	202.8	230.8	269.8	50.35
MDA-1	192.8	243.8	272.8	7.94
MDA-2	199.8	259.8	309.8	2.30
MDA-3	—	—	—	—
MDA-4	192.9	239.8	279.8	15.16
MDA-5	—	—	—	—
MDA-6	—	—	—	—

MDA-BZ的合成反应如图3所示,其开环聚合反应及所得聚合物的理想结构如图4所示,BZ在开环聚合反应后得到含酚羟基的交联网络结构。

不同热历史无固化剂试样的固化放热如图1a所示。MDA-1在192~273 °C产生放热,峰温和放热量分别是243.8 °C和7.94 J/g。相比于MDA-0,

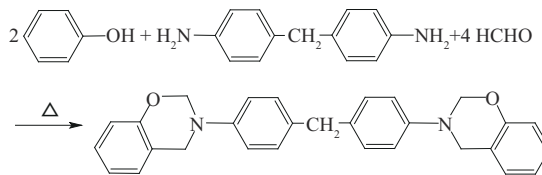


图3 MDA-BZ的合成反应

Fig. 3 Synthesis reaction of MDA-BZ

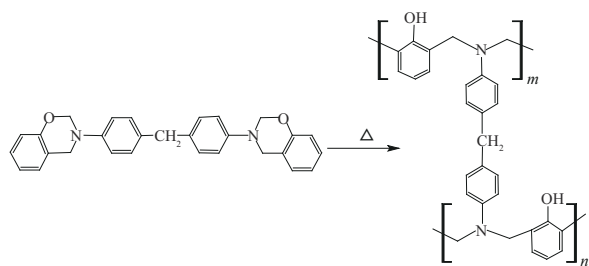


图4 MDA-BZ的开环聚合及所得聚合物理想结构
Fig. 4 Ring-opening polymerization of MDA-BZ and their final ideal structure

MDA-1的固化放热峰温提高,峰形变宽趋缓,强度减小,放热量减少,说明185℃(1 h)热处理过程中已发生开环固化反应,生成图4所示含酚羟基的固化物,剩余恶嗪环含量降低,因此,试样测试时再固化反应强度减弱。理论上,酚羟基对剩余苯并恶嗪的开环起催化作用,应降低固化反应峰温和减少放热量,然而测试结果显示MDA-1的固化反应峰温增大。分析影响峰温升高的原因,主要在于两个方面:①BZ聚合反应的主要位点在恶嗪环醚键的邻位,开环后的亚甲基攻击酚羟基邻位发生亲电取代反应,导致酚羟基邻位电荷密度减弱,反应活性降低,即酚羟基邻位碳原子的电荷密度阻碍苯并恶嗪聚合,导致固化反应峰温值增大;②开环反应形成的交联网状结构约束限制了部分未开环基团的活动,增大反应活化能,提高继续反应的最低温度阈值。MDA-2的放热起止温度(199~310℃)更宽,峰温值增大至259℃左右,放热量约2.30 J/g,说明

185℃(1 h)+205℃(1 h)工艺处理并未使MDA-2完全固化。MDA-3的DSC曲线未显示固化放热,说明185℃(1 h)+205℃(1 h)+225℃(2 h)的工艺处理已使MDA-3完全固化。

图2a是不同热历史含质量分数1%固化剂试样的DSC曲线。MDA-4在192~280℃显示放热,峰温239.9℃。相比于MDA-0,MDA-4的峰强度减弱,放热量(约15.16 J/g)明显降低,峰温增大,说明加入质量分数1%固化剂再经185℃(1 h)处理,固化温度范围变宽,剧烈程度下降。相比于MDA-1,MDA-4的固化温度范围略宽,峰温略降,放热量增加,表明质量分数1%固化剂促进恶嗪环的开环,提高固化终止温度。与MDA-2不同,MDA-5的DSC曲线无固化放热峰,表明MDA-5经185℃(1 h)+205℃(1 h)处理已完全固化,也印证质量分数1%固化剂的加入能促进恶嗪环开环固化。MDA-6的DSC曲线上未显示固化放热峰,表明早已固化完全。因此,MDA-6的热处理工艺拟定不科学。

2.2 热稳定性

TG分析是研究物质降解的重要方法。利用TG曲线可评判聚合物的热稳定性,重要参数构成包括失重起始温度、失重速率和设定温度下质量残留率或质量损失率。不同试样的TG曲线如图1b和图2b所示,MDA-0的失重起始温度、失重终止温度和600℃质量残留率分别为387,527℃和53.77%。为方便计,把不同热历史条件和不同固化方式MDA-BZ试样的TG曲线参数数据列于表3。

表3 不同MDA-BZ试样的TG参数数据

Tab. 3 TG parameters data of different MDA-BZ samples

Codes	Initial temperature of weight loss/℃	Final temperature of weight loss/℃	Mass residual ratio at 600℃/%
MDA-0	387	527	53.77
MDA-1	372	533	59.51
MDA-2	369	533	48.36
MDA-3	372	532	46.72
MDA-4	370	534	46.72
MDA-5	404	525	52.84
MDA-6	373	531	48.37

分析表3中TG参数数据,可得到如下两个结果。①随热历史温度提高和时间延长,无固化剂试样的600℃质量残留率减小,热稳定性下降。对含质量分数1%固化剂的试样来说,随热历史温度提高和时间延长,失重起始温度和600℃质量残留率先增后降,失重终止温度先降后升,即MDA-5的失重起始温度和600℃质量残留率最大,失重终止温

度最低。②同批热处理对比组MDA-1和MDA-4均未完成固化,而同批热处理对比组MDA-3和MDA-6均固化完全,是否加入固化剂是每个对比组中两个试样的区别所在。结果表明,无论MDA-BZ试样是均未完全固化还是均已完全固化,加入质量分数1%的固化剂对其失重起始温度影响很小,但对600℃质量残留率影响较大,表现为降低MDA-4的

600 °C质量残留率和增大MDA-6的600 °C质量残留率。同批热处理对比组MDA-2和MDA-5中,相对于固化不完全的MDA-2,因加入质量分数1%固化剂而固化完全的MDA-5所显示的失重起始温度和600 °C质量残留率较高,但失重终止温度略低。因此,热稳定性是固化方式和固化程度的综合作用结果。

2.3 同步综合热分析

无论质量分数1%的固化剂加入与否,试样DSC曲线上的最高放热终温均低于310 °C(见表2),相应地,在该温度下图1b和图2b中试样质量损失率均低于0.15%,轻微的质量损失由聚合物混合体系中小分子或低聚物的热挥发造成。

图1a所示无固化剂试样的DSC曲线显示,MDA-0在350 °C后有两个吸热峰,而MDA-1,MDA-2和MDA-3均产生单一吸热峰。图1b所示TG曲线上350 °C后的降解失重对应于DSC曲线上的同温吸热变化,表明吸热降解释放出低分子降解产物。鉴于PBZ中含N基团理论上低于酚类基团的热稳定性^[5],其DSC曲线应出现两个吸热峰,显然,MDA-0的DSC曲线特征与理论相吻合。MDA-1,MDA-2和MDA-3的单一吸热峰与理论明显不符,表明含N基团与酚类基团两者的降解产生重叠,释放出低分子挥发物。原因是试样经不同热历史后形成交联结构,含N基团的降解受到限制,需要更高温度更大能量才能降解产生挥发物,从而与酚类基团降解相重叠。而且,TG曲线最大斜率对应的温度与DSC曲线的吸热峰温能够彼此佐证,达成一致。

图2a和图2b所示不同热历史含固化剂试样MDA-4和MDA-5的DSC曲线中,吸热降解与TG曲线中快速失重的温度范围相符,但350 °C后DSC曲线上显示出两次不同吸热降解,基于理论,交联结构中含N基团的降解先于酚类基团,意味着含N基团的低分子挥发物先释放,酚类基团的降解产物后释放。相对于热固化,MDA-BZ的固化剂固化在前,交联度较低,交联结构相对疏松,对含N基团的热降解影响小,因而,MDA-BZ的固化剂固化产物和热固化产物在降解机制上有不同表现,或者说质量分数1%的固化剂对MDA-BZ聚合物的降解机制产生影响。含质量分数1%固化剂的MDA-6经历了相对最高温度和最长时间的热处理,交联反应更

完全,交联结构相对致密,含N基团与酚类基团在高温下的降解产生叠加,在DSC曲线上表现为单峰吸热,同时,MDA-6的600 °C质量残留率也不高。

3 结论

(1)热历史使无固化剂MDA-BZ的热固化反应峰温提高,放热分散,放热量减少,由此形成的PBZ在热降解中的质量损失率增大,热稳定性降低。热历史对含质量分数1%固化剂的MDA-BZ产生不同影响。两阶段处理185 °C(1 h)+205 °C(1 h)促进开环固化,导致起始失重温度和600 °C质量残留率均为最大,热稳定性提高。

(2)质量分数1%固化剂的加入影响MDA-BZ试样的热降解机制。

(3)MDA-BZ用于复合材料基体时,优选固化方案是加入质量分数1%固化剂和185 °C(1 h)+205 °C(1 h)两段处理工艺的组合,利于节能、节时和降低成本。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 代洁,李鹏程,朱蓉琪,等.一种高残炭新型苯并噁嗪树脂的固化及热解动力学[J].功能高分子学报,2018,31(2):114-120.
DAI Jie, LI Pengcheng, ZHU Rongqi, et al. Curing and pyrolysis kinetics of new benzoxazine resin with high char yield[J]. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(2): 114-120.
- [3] GUYENOT M, MAGER C, BIRKHOFF A, et al. New resin materials for high power embedding[C]//67th Electronic Components and Technology Conference. Orlando, FL, USA: IEEE, 2017: 690-695.
- [4] ISHIDA H, ALLEN D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 1996, 34: 1 019-1 030.
- [5] 顾宜,冉超.聚苯并噁嗪—原理·性能·应用[M].北京:科学出版社,2019.
GU Yi, RAN Qichao. Polybenzoxazine-principle • properties • application[M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [6] ADJAOUD A, PUCHOT L, VERGE P. Polybenzoxazine-based covalent adaptable networks: A mini-review[J]. Polymer, 2023, 287. DOI:10.1016/j.polymer.2023.126426.
- [7] 张力,陈敬菊,魏旭,等.二胺型苯并噁嗪树脂的合成及其复合材料应用[J].热固性树脂,2020,35(2):7-11.
ZHANG Li, CHEN Jingju, WEI Xu, et al. Synthesis of diamine-

- type benzoxazine resin and its composite application[J]. Thermosetting Resin, 2020, 35(2):7–11.
- [8] 王明,郑志才,肖亚超,等.不同纤维对苯并噁嗪树脂基复合材料电磁屏蔽性能的影响[J].工程塑料应用,2019,47(7):124–128.
WANG Ming, ZHENG Zhicai, XIAO Yachao, et al. Effects of different fibers on electromagnetic shielding properties of benzoxazine resin matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):124–128.
- [9] 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.
- [10] 尹昌平,肖加余,曾竞成,等.苯并噁嗪树脂流变特性及工艺窗口预报研究[J].材料工程,2008(6):5–8,12.
YIN Changping, XIAO Jiayu, ZENG Jingcheng, et al. Study on rheological behavior and processing window of benzoxazine resin for resin transfer molding[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(6):5–8,12.
- [11] 熊昌义.高耐热性苯并噁嗪的合成与性能研究[D].广州:华南理工大学,2011.
XIONG Changyi. Study on synthesis and property of benzoxazines with high thermal behavior[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [12] 余银华,孔逸然,夏益青,等.4,4'-二氨基二苯甲烷/腰果酚-二胺型苯并噁嗪体系的固化[J].热固性树脂,2015,30(4):1–4,8.
YU Yinhua, KONG Yiran, XIA Yiqing, et al. Curing reaction of 4,4'-diaminodiphenyl methane and cardanol-based benzoxazine blends[J]. Thermosetting Resin, 2015, 30(4):1–4, 8.
- [13] 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 the ring-opening polymerization of benzoxazine and the thermal properties of polybenzoxazine[D]. Nanning: Nanning Normal University, 2019.
- [14] 纪凤龙,顾宜,谢美丽,等.苯并噁嗪树脂烧蚀性能的初步研究[J].宇航材料工艺,2002(1):25–29.
JI Fenglong, GU Yi, XIE Meili, et al. Primary investigation on ablative properties of benzoxazine resins[J]. Aerospace materials & Technology, 2002(1):25–29.
- [15] ISHIDA H, RODRIGUEZ Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry[J]. Polymer, 1995, 36(16):3 151–3 158.
- [16] HAMERTON I, ENNIS K, HOWLIN B J, et al. Effects of thermal history on the polymerisation mechanism and network development in aromatic polybenzoxazines[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73:1 612–1 624.