

# 功能高分子学报

JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

## 取代基对氰基官能化苯并噁树脂固化反应及热稳定性的影响

文蔚 方雄 陈贵勇 闫宁 周奕雪 孟凡盛 冉起超

### Effects of Substituent Groups on Curing Reaction and Thermal Stability of Nitrile Functional Benzoxazine Resins

WEN Wei, FANG Xiong, CHEN Guiyong, YAN Ning, ZHOU Yixue, MENG Fansheng, RAN Qichao

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20240417001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 生物基苯并噁作为环氧树脂潜伏性固化剂的研究

Latent Curing Agent of Epoxy Resin Based on Bio-Benzoxazine

功能高分子学报. 2022, 35(3): 236-243 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210730001>

#### 新型耐高温树脂热稳定性的理论研究

Theoretical Studies on the Thermal Stability of New Types of High Temperature Resistant Resins

功能高分子学报. 2021, 34(6): 548-553 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210804001>

#### 含氟苯并噁-含硅芳炔改性树脂的制备与性能

Preparation and Properties of Fluorinated Benzoxazine Modified Si-Containing Arylacetylene Resin

功能高分子学报. 2021, 34(3): 284-292 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20201116001>

#### Ca<sub>0.7</sub>La<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>陶瓷填充含硅芳炔/苯并噁树脂复合材料的制备及性能

Preparation and Properties of Ca<sub>0.7</sub>La<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramic Filled Silica-Containing Arylacetylene/Benzoxazine Resin Composites

功能高分子学报. 2021, 34(6): 512-519 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210922001>

#### 含苯并噁环氧树脂的合成、固化动力学及热性能

Synthesis, Curing Kinetics and Thermal Stability of Epoxy Resin Containing Benzoxazole Ring

功能高分子学报. 2019, 32(3): 345-352 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180616001>

#### 腰果酚型聚苯并噁基超疏水涂层的制备及其性能

Preparation and Properties of Superhydrophobic Coatings Based on Cardanol Polybenzoxazine

功能高分子学报. 2019, 32(1): 90-95 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180124002>



扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号: 1008-9357(2024)05-0416-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240417001

## 取代基对氰基官能化苯并噁嗪树脂固化反应及热稳定性的影响

文蔚<sup>1</sup>, 方雄<sup>1</sup>, 陈贵勇<sup>1</sup>, 闫宁<sup>1</sup>, 周奕雪<sup>2</sup>, 孟凡盛<sup>2</sup>, 冉起超<sup>2</sup>

(1. 成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610092; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

**摘要:** 基于含不同取代基的酚与间氨基苯甲腈合成了3种含氰基苯并噁嗪单体(PH-bn、mPH-bn、aPH-bn), 并固化得到苯并噁嗪树脂(poly(PH-bn)、poly(mPH-bn)、poly(aPH-bn))。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)对苯并噁嗪单体的结构与组成进行了表征, 通过差示扫描量热分析(DSC)比较了取代基对固化行为的影响, 并进一步探讨了固化反应机理。此外, 采用热重分析(TGA)和热重分析-红外联用(TGA-FTIR)研究了3种固化物的热稳定性和热解机理。结果表明: 噁嗪环与部分氰基在固化过程中同时发生交联反应。给电性甲基的存在使得体系的固化反应峰值温度增加、热稳定性降低; 而吸电性醛基使得体系的固化反应峰值温度降低, 同时醛基的交联反应使体系的热稳定性显著增加。poly(aPH-bn)的5%失重温度为380 °C, 800 °C时N<sub>2</sub>气氛下残炭率高达67.3%。

**关键词:** 苯并噁嗪; 氰基; 热稳定性; 固化反应; 树脂

中图分类号: TQ332

文献标志码: A

## Effects of Substituent Groups on Curing Reaction and Thermal Stability of Nitrile Functional Benzoxazine Resins

WEN Wei<sup>1</sup>, FANG Xiong<sup>1</sup>, CHEN Guiyong<sup>1</sup>, YAN Ning<sup>1</sup>, ZHOU Yixue<sup>2</sup>, MENG Fansheng<sup>2</sup>, RAN Qichao<sup>2</sup>

(1. AVIC Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co. LTD, Chengdu 610092, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Three nitrile functional benzoxazine monomers (PH-bn, mPH-bn, aPH-bn) were synthesized based on phenols containing different substituents and *m*-aminobenzonitrile, and their cured products (poly(PH-bn), poly(mPH-bn), poly(aPH-bn)) were obtained. The structures and compositions of benzoxazine monomers were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC). The effect of the substituents on curing behaviors was compared by differential scanning calorimetry (DSC), and the curing reaction mechanism was further discussed. In addition, thermogravimetric analysis (TGA) and TGA-FTIR were used to compare the thermal stability and pyrolysis mechanism of the three cured products. The results showed that the

收稿日期: 2024-04-17

作者简介: 文蔚(1991—), 女, 四川人, 工程师。

通信联系人: 冉起超, E-mail: ranqichao@scu.edu.cn

引用格式: 文蔚, 方雄, 陈贵勇, 闫宁, 周奕雪, 孟凡盛, 冉起超. 取代基对氰基官能化苯并噁嗪树脂固化反应及热稳定性的影响 [J]. 功能高分子学报, 2024, 37(5): 416-423.

**Citation:** WEN Wei, FANG Xiong, CHEN Guiyong, YAN Ning, ZHOU Yixue, MENG Fansheng, RAN Qichao. Effects of Substituent Groups on Curing Reaction and Thermal Stability of Nitrile Functional Benzoxazine Resins [J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(5): 416-423.

crosslinking reactions of the oxazine rings and a part of nitrile groups occurred simultaneously during the curing process. Due to the presence of the electric-donating methyl group, the peak temperature of the curing reaction increased and the thermal stability decreased. However, the electric-absorbing aldehyde group made the curing peak temperature decrease. Moreover, the thermal stability significantly increased because of the crosslinking reaction of the aldehyde groups. The 5% mass loss temperature of poly(aPH-bn) was 380 °C, and its char yield was as high as 67.3% in N<sub>2</sub> atmosphere at 800 °C.

**Key words:** benzoxazine; nitrile group; thermal stability; curing reaction; resin

近年来,随着航空、航天等高新技术领域对耐高温材料需求的不断增长,新型高性能树脂受到广泛关注。其中,苯并噁嗪树脂作为一种耐高温热固性树脂,因其具有固化收缩小、固化无小分子释放、玻璃化转变温度( $T_g$ )高、残炭率高、吸湿性低等优点,在多个领域获得应用,具有较大的发展潜力<sup>[1-3]</sup>。苯并噁嗪单体是由酚、多聚甲醛、伯胺通过 Mannich 缩合反应制得的苯并六元杂环化合物,具有灵活的分子设计性,可根据性能需求选择不同的酚源和胺源,获得化学结构多样的苯并噁嗪树脂。

当前,应用于航天热防护领域的复合材料的树脂基体普遍采用酚醛树脂,主要原因之一是其高温下成炭性好,体现出较好的耐烧蚀性<sup>[4,5]</sup>。苯并噁嗪在固化后形成的交联结构与酚醛树脂相近,因此也具有作为热防护材料的潜力。然而,典型的双酚 A 型或二胺型双环苯并噁嗪在 800 °C 氮气下的残炭率均在 45% 以下,与酚醛树脂的残炭率(60%)相差较大<sup>[6,7]</sup>。为了提高苯并噁嗪树脂的热稳定性,一方面可将硅、硼等无机元素引入到分子结构中,利用无机元素固有的耐热性来提升热稳定性<sup>[8,9]</sup>;另一方面是将多种反应性官能团如炔基、氰基、马来酰亚胺、烯丙基、醛基、呋喃环等引入到单体结构中,通过反应性官能团的交联反应进一步增加体系的交联密度和刚性,从而提升苯并噁嗪树脂的热稳定性。代洁等<sup>[10]</sup>采用 Glaser 偶合反应对炔基官能化的单环苯并噁嗪进行偶合,合成了含共轭二乙炔结构的双环苯并噁嗪单体(CoP-a),其固化物的 5% 失重温度( $T_{d5}$ )为 423 °C,800 °C 时残炭率高达 75.6%。XU 等<sup>[11]</sup>利用 5-氨基吡啶与醛基之间的特殊反应,设计了其与醛基官能团苯并噁嗪(PHB-a)共聚,共聚物 PHB-a-indole 保留了较好的加工性能和力学性能,固化温度仅为 70 °C,其固化物的  $T_{d5}$  可达 314 °C,800 °C 时残炭率为 63.6%。SHA 等<sup>[12]</sup>以异丁香酚和香兰素为酚源、3-氨基苯乙炔为胺源合成了 2 种端丙基苯并噁嗪(IE-apa)和端醛基苯并噁嗪(V-apa)单体,聚合物表现出远高于经典生物基苯并噁嗪树脂的玻璃化转变温度(分别为 293 °C 和 304 °C)。GAO 等<sup>[13]</sup>合成了一种以炔基和马来酰亚胺为端部的单环苯并噁嗪(MBZ-apa),其固化物的玻璃化转变温度为 368 °C,  $T_{d5}$  为 412 °C,具有很好的耐热性和热稳定性。

氰基( $-C\equiv N$ )在高温下可发生加成聚合反应,形成结构稳定的三嗪结构,将其作为反应性官能团引入到苯并噁嗪结构中可以提高热稳定性。噁嗪环开环后的酚羟基对氰基的反应具有一定的催化作用,可以降低其固化反应温度<sup>[14-16]</sup>。Chaisuwan 等<sup>[14]</sup>以邻氨基苯甲腈制备了含双马来酰亚胺结构的苯并噁嗪,氰基的引入可将聚合物的残炭率由 56% 提升至 63%。尽管氰基的反应温度较高,苯并噁嗪开环后生成的酚羟基可催化氰基的交联反应<sup>[17-19]</sup>。

四川大学再起超课题组<sup>[20]</sup>基于苯酚、间氨基苯甲腈合成了高纯度的腈基官能化苯并噁嗪单体,其固化物的  $T_{d5}$  和残炭率分别达到 320 °C 和 58.9%。本文分别以苯酚、对甲基苯酚及对羟基苯甲醛为酚源,以间氨基苯甲腈为胺源制备了 3 种氰基官能化苯并噁嗪树脂,探究了酚源上的给电性取代基(甲基)和吸电性取代基(醛基)对苯并噁嗪的固化行为和热稳定性的影响,并对其固化反应机理和热降解过程进行研究,以期获得热稳定性更高的氰基官能化苯并噁嗪树脂。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

多聚甲醛:分析纯,西班牙 ERCROS 公司;苯酚:分析纯,阿拉丁(上海)有限公司;间氨基苯甲腈:分析纯,上海笛柏化学品技术有限公司;对甲基苯酚、对羟基苯甲醛、甲苯、乙醇、乙醚、二氧六环:分析纯,成都科龙化学品有限公司。

## 1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): Nicolet Magna 560 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片制样, 扫描范围为  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ ): Bruker Avance 400  $^1\text{H-NMR}$  核磁共振仪, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 氘代二甲基亚砷(DMSO)为溶剂, 样品约为  $9\text{ mg}$ 。凝胶渗透色谱(GPC): Waters 1515-2414, 四氢呋喃作洗脱剂。差示扫描量热(DSC): TA Q-20 差示扫描量热仪, 温度采用金属铟(In)进行校正, 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试温度范围为  $40\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ , 氮气流速为  $50\text{ mL}/\text{min}$ , 样品为  $3\sim 4\text{ mg}$ 。热失重分析(TGA): TA Instruments High Resolution 2950 型热失重分析仪, 氮气氛围, 流速为  $100\text{ mL}/\text{min}$ , 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试温度范围为  $40\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。热重分析和红外光谱联用(TGA-FTIR): TA-Q600 热重分析仪、Nicolet380 型傅里叶红外光谱测试仪, 测试温度范围为  $50\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气流速为  $60\text{ mL}/\text{min}$ , 样品约  $20\text{ mg}$ 。

## 1.3 氰基官能化苯并噁嗪单体的合成与固化

在  $250\text{ mL}$  三口烧瓶中, 将  $3.01\text{ g}$  ( $0.10\text{ mol}$ ) 多聚甲醛在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下溶于  $5.14\text{ g}$  水中, 依次加入  $4.71\text{ g}$  ( $0.05\text{ mol}$ ) 苯酚和  $5.91\text{ g}$  ( $0.05\text{ mol}$ ) 间氨基苯甲腈,  $17.63\text{ g}$  甲苯作溶剂, 在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  恒温反应  $7\text{ h}$ 。反应结束后将所得溶液碱洗, 并水洗至中性, 旋蒸去除溶剂, 得到浅黄色物质, 记为 PH-bn。采用同样的物质的量配比及合成方法, 以对甲基苯酚替换苯酚得到 mPH-bn, 以对羟基苯甲醛代替苯酚得到 aPH-bn。含氰基苯并噁嗪的合成反应如图 1 所示。

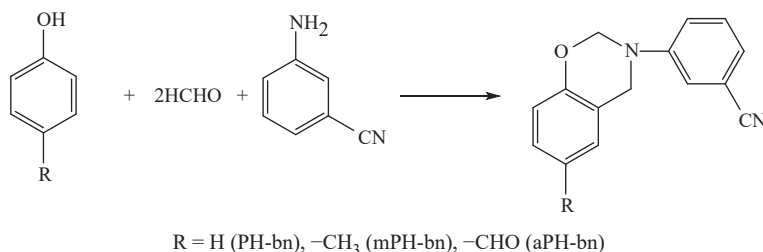


图 1 含氰基苯并噁嗪的合成反应

Fig. 1 Synthesis route of nitrile functional benzoxazines

将 PH-bn、mPH-bn、aPH-bn 这 3 种苯并噁嗪单体分别在烘箱中固化, 固化程序为:  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ ;  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ ;  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ ;  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ ;  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6\text{ h}$ 。得到的树脂分别记为 poly(PH-bn)、poly(mPH-bn)、poly(aPH-bn)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯并噁嗪单体的结构表征

采用 FT-IR 对 3 种苯并噁嗪单体(PH-bn、mPH-bn、aPH-bn)进行了结构表征, 结果如图 2 所示。3 种单体

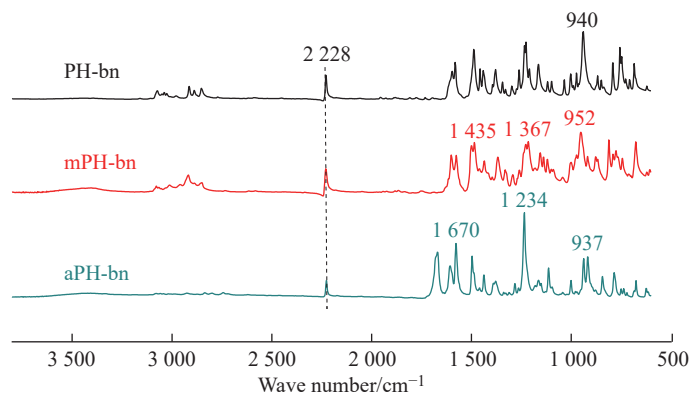


图 2 苯并噁嗪单体的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of benzoxazine monomers

分别在  $940$ 、 $952$ 、 $937\text{ cm}^{-1}$  处出现了噁嗪环的特征吸收峰,在  $1234\text{ cm}^{-1}$  处出现了噁嗪环中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的特征峰,在  $2228\text{ cm}^{-1}$  附近出现了一  $\text{CN}$  的吸收峰。此外,  $\text{mPH-bn}$  在  $1435\text{ cm}^{-1}$  和  $1367\text{ cm}^{-1}$  处出现了一  $\text{CH}_3$  的弯曲振动峰,  $\text{aPH-bn}$  还在  $1670\text{ cm}^{-1}$  处出现了醛基的  $\text{C}=\text{O}$  特征峰。

通过  $^1\text{H-NMR}$  对这 3 种苯并噁嗪单体的结构进行了表征,结果如图 3 所示。对于  $\text{PH-bn}$ , 在化学位移 5.52 和 4.74 处为噁嗪环中  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}$  和  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}$  的亚甲基上的氢。对于  $\text{mPH-bn}$ , 在化学位移 2.20 处为一  $\text{CH}_3$  的质子峰,而噁嗪环中 2 处亚甲基氢的化学位移分别向高场移动至化学位移 5.47 和 4.68 处,这是因为给电性的甲基使噁嗪环上氧和氮的电荷密度增加,导致亚甲基上氢的核外电子云密度增加。对于  $\text{aPH-bn}$ , 在化学位移 9.83 处出现了醛基中的质子峰,因醛基作为吸电子基团,使噁嗪环中氧和氮的电荷密度降低,化学位移向低场移动,相应峰分别出现在 5.67 和 4.86。红外与核磁表征结果表明 3 种氰基官能化苯并噁嗪单体的成功合成。

使用 GPC 对产物组成进行了分析,结果如图 4 所示。可以清楚地看到,这 3 种苯并噁嗪单体在各自曲线中均只呈现 1 个尖锐对称峰,且多分散指数 ( $M_w/M_n$ ) 均接近 1,表明这 3 种单体的组成单一,具有较高的纯度。其中,  $\text{PH-bn}$  的峰出现在 16.3 min 处,对于  $\text{mPH-bn}$  和  $\text{aPH-bn}$ , 因在酚对位有取代基,分子量略有增大,保留时间峰值分别降低至 16.1 min 和 15.7 min。

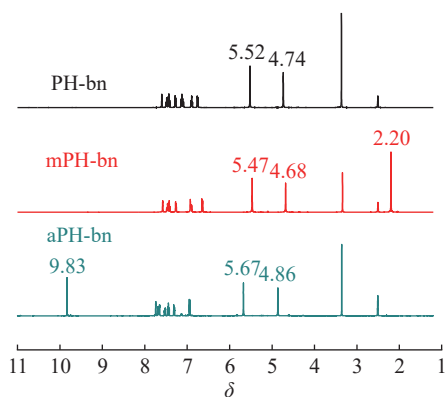


图 3 苯并噁嗪单体的  $^1\text{H-NMR}$  谱图

Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of benzoxazine monomers

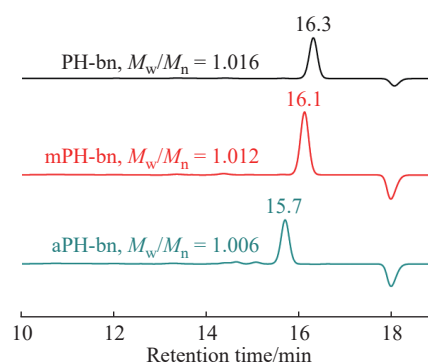


图 4 苯并噁嗪单体的 GPC 曲线

Fig. 4 GPC curves of benzoxazine monomers

## 2.2 苯并噁嗪单体的固化行为研究

**2.2.1 固化行为分析** 利用 DSC 对不同苯并噁嗪单体的固化行为进行了研究,结果如图 5 所示。 $\text{PH-bn}$ 、 $\text{mPH-bn}$ 、 $\text{aPH-bn}$  分别在约  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$  和  $130\text{ }^\circ\text{C}$  出现了熔融吸热峰,并在整个固化过程中均具有单一一对称放热峰,表明噁嗪环的开环聚合反应与氰基自身的聚合反应是同时发生的,这主要是由于噁嗪环开环后生成的酚羟基对氰基的反应起到一定的催化作用。 $\text{PH-bn}$  在  $265\text{ }^\circ\text{C}$  出现固化放热峰值,热焓为  $95.3\text{ kJ/mol}$ 。对于  $\text{mPH-bn}$ , 酚对位的给电子基  $-\text{CH}_3$  增加了噁嗪环中氧原子的电子云密度,使得  $\text{C}-\text{O}$  键断裂变得困难,致使  $\text{mPH-bn}$  的固化反应温度相对较高,其固化峰值温度增加到  $281.9\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时,由于  $\text{mPH-bn}$  中酚核上的一  $\text{CH}_3$  占据了部分交联位点,相较于  $\text{PH-bn}$  聚合程度较低,表现出比  $\text{PH-bn}$  较低的聚合热焓 ( $75.6\text{ kJ/mol}$ )。而  $\text{aPH-bn}$  中酚对位为吸电子基团  $-\text{CHO}$ , 使得  $\text{C}-\text{O}$  键更易断裂,导致其固化峰值温度较  $\text{PH-bn}$  降低至  $239.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外,醛基在苯并噁嗪中可以部分参与到交联反应中,额外的交联也使  $\text{aPH-bn}$  表现出较高的聚合热。

**2.2.2 固化反应机理分析** 采用 FT-IR 对苯并噁嗪的固化反应机理进行了研究,图 6 为 3 种苯并噁嗪固化前后的 FT-IR 谱图。可见,三者结构中的噁嗪环特征峰 ( $940$ 、 $952$ 、 $937\text{ cm}^{-1}$ ) 在固化后均基本消失,且在  $3400\text{ cm}^{-1}$

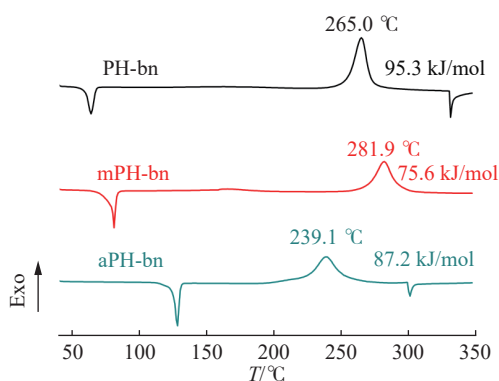


图 5 苯并噁嗪单体的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of benzoxazine monomers

附近出现了明显的酚羟基特征峰,表明 3 种苯并噁嗪单体在实验条件下固化后,结构中的噁嗪环全部发生了开环聚合反应。与此同时,三者结构中的氰基峰( $2228\text{ cm}^{-1}$ )强度均降低,且在  $1362\text{ cm}^{-1}$  左右出现了由氰基反应生成的三嗪环特征吸收峰,表明氰基的交联反应也在同时进行,这与 DSC 结果一致。不同的是, poly(PH-bn) 中的氰基峰强度降低的程度相较于 poly(mPH-bn) 和 poly(aPH-bn) 更大,表明 poly(PH-bn) 中的氰基的交联反应更易于发生。此外,对于 poly(aPH-bn),除了噁嗪环和氰基的吸收峰峰强降低外,在  $1680\text{ cm}^{-1}$  处醛基的吸收峰出现减弱,表明醛基也参与了固化反应。根据文献 [21-23] 报道,苯并噁嗪中的醛基可与酚羟基邻位发生交联,从而产生额外的交联位点。3 种聚苯并噁嗪树脂的交联结构见图 7。

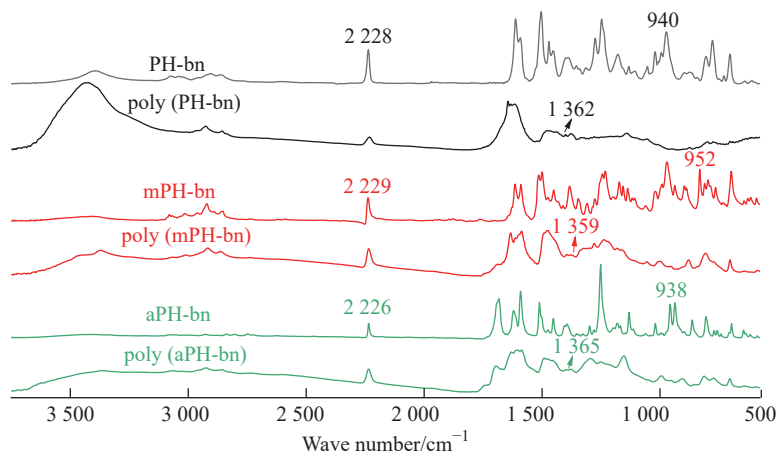


图 6 PH-bn、mPH-bn、aPH-bn 固化前后的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of PH-bn, mPH-bn, aPH-bn and their cured products

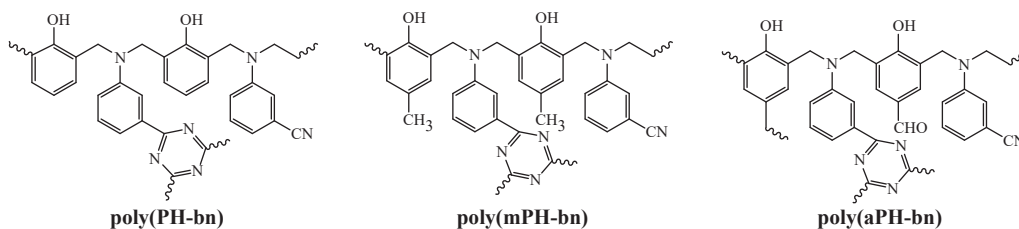


图 7 poly(PH-bn)、poly(mPH-bn) 和 poly(aPH-bn) 的交联结构

Fig. 7 Crosslinked structures of poly(PH-bn), poly(mPH-bn) and poly(aPH-bn)

## 2.3 苯并噁嗪固化物的热稳定性

2.3.1 热稳定性分析 采用 TGA 对苯并噁嗪固化物的热稳定性进行了表征,结果见图 8 和表 1。poly(PH-bn) 的  $T_{d5}$  为  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,由于氰基反应形成的三嗪结构使其  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  下的残炭率达到 58.9%,高于传统苯并噁嗪树脂。而 poly(mPH-bn) 的  $T_{d5}$  和残炭率分别为  $297\text{ }^{\circ}\text{C}$  和 42.6%,相较 poly(PH-bn) 均有一定程度的降低。同时,从

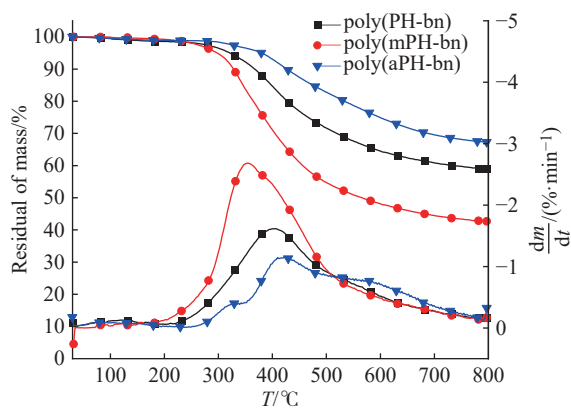


图 8 苯并噁嗪树脂的 TGA 曲线

Fig. 8 TGA curves of benzoxazine resins

表 1 苯并噁嗪树脂的 TGA 结果

Table 1 TGA results of benzoxazine resins

Sample	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10}/^{\circ}\text{C}$	Char yield/%
poly(PH-bn)	320	367	58.9
poly(mPH-bn)	297	327	42.6
poly(aPH-bn)	380	425	67.3

DTG 曲线看,其在主要降解阶段的失重速率也明显高于其他 2 种树脂。这是由于甲基的存在使酚羟基对位无法参与交联反应,氨基反应程度较低,体系交联密度相对较低。*poly(aPH-bn)* 的  $T_{d5}$  和残炭率最高,分别达到 380 °C 和 67.3%。从 DTG 曲线上也可看到,*poly(aPH-bn)* 的降解速率低于 *poly(PH-bn)* 与 *poly(mPH-bn)* 的降解速率,这主要归因于 *poly(aPH-bn)* 中的部分醛基也参与了交联反应,形成了稳定性更高的交联结构。

**2.3.2 热解机理分析** 为了深入探究不同取代基对 3 种聚苯并噁嗪树脂热解过程的影响,采用 TGA-FTIR 对其热解机理进行了分析,结果如图 9 所示。通常,典型的苯并噁嗪树脂在高温下的裂解首先源于交联结构中 Mannich 桥上的 C-N 键的断裂,致使胺类化合物从基体中脱除,然后是更高温度下 C-C 键的断裂引发酚类化合物的脱离<sup>[3,24]</sup>。从图 9 中可见,当降解温度为 300 °C 时,对于 3 种苯并噁嗪树脂,可检测到的挥发物含量均较低,与上述 TGA 结果一致。对于 *poly(PH-bn)*,当降解温度为 350 °C 时,除了在 1596  $\text{cm}^{-1}$  处出现芳环特征峰外,还在 966、930  $\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{NH}_3$  特征峰。由前面的分析已知,这 3 种苯并噁嗪单体中胺源上的氨基在固化反应时会发生交联反应形成三嗪环结构,从而将芳胺的芳环结构固定在网络结构中,即使 Mannich 桥中的 C-N 键发生断裂,也不会导致其像其他聚苯并噁嗪那样在降解初期就发生了脱出。取而代之的是部分 N 原子上的 3 个 C-N 键相继断裂而生成了  $\text{NH}_3$ 。随着温度升高,芳环化合物和  $\text{NH}_3$  的释放量逐渐增加,在 500 °C 时达到最大。此时,芳胺化合物(3015、1295  $\text{cm}^{-1}$ )和酚类化合物(3500  $\text{cm}^{-1}$  附近)开始出现,表明氨基的存在及交联将芳胺基团的降解推迟到更高的温度,这也是这类聚苯并噁嗪具有较高残炭率的原因。

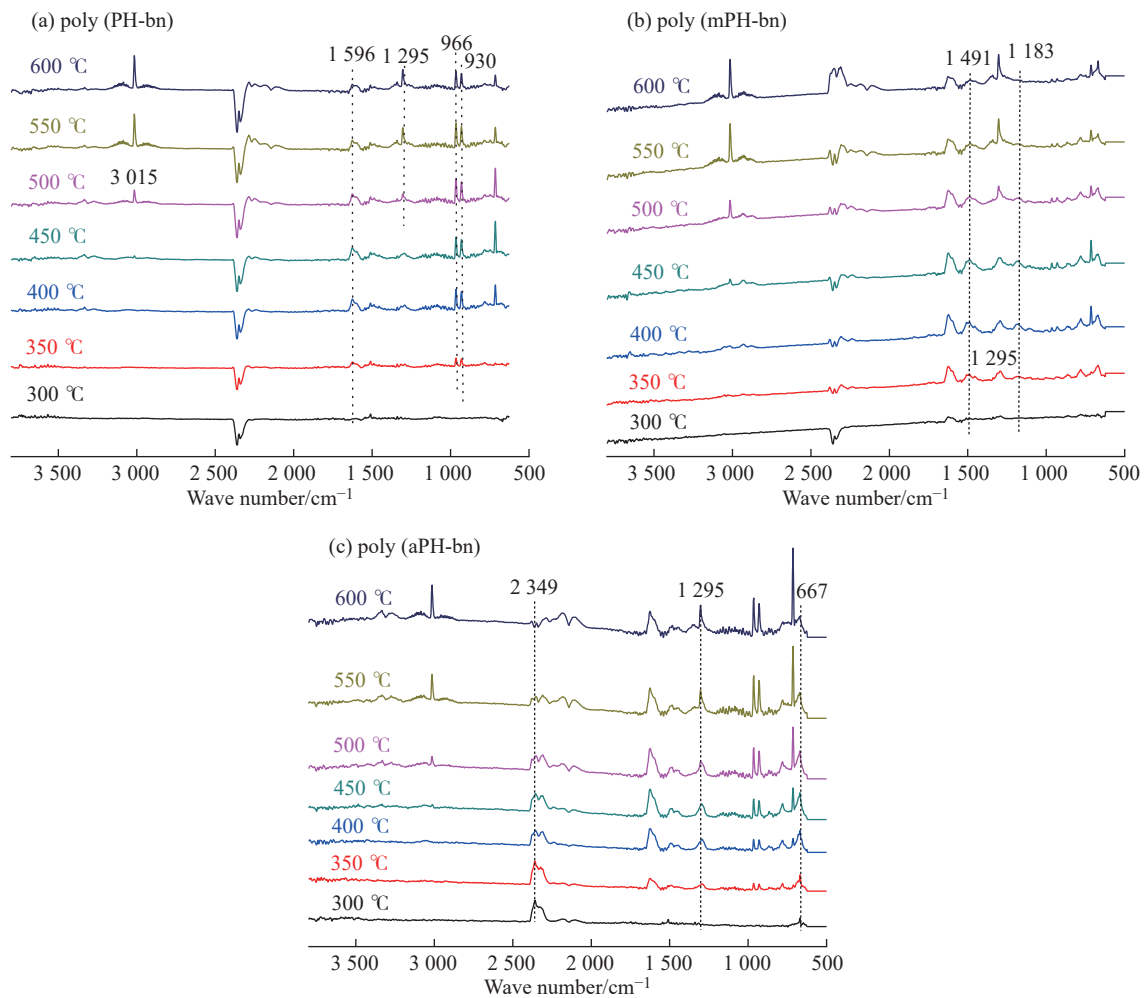


图 9 (a) *poly(PH-bn)*、(b) *poly(mPH-bn)* 和 (c) *poly(aPH-bn)* 的 TGA-FTIR 谱图  
Fig. 9 TGA-FTIR spectra of (a) *poly(PH-bn)*, (b) *poly(mPH-bn)* and (c) *poly(aPH-bn)*

*poly(mPH-bn)* 的降解机理与 *poly(PH-bn)* 明显不同。*poly(mPH-bn)* 在 350 °C 开始出现芳胺化合物,在 400 °C 出现较弱的  $\text{NH}_3$  特征峰,且在整个降解过程中其强度均不大,表明 *poly(mPH-bn)* 的降解依然是从 Mannich 桥上的芳胺脱除开始的,这主要是由其对位甲基的存在使体系的交联密度不高导致的。对于

poly(aPH-bn), 在 350 °C 开始有 NH<sub>3</sub> 产生, 且随温度的升高 NH<sub>3</sub> 逐渐增多, 表明体系中存在较多的三嗪环结构。此外, 在整个降解过程中, 还观察到明显的 CO<sub>2</sub> 释放峰(667, 2349 cm<sup>-1</sup>), 这主要是体系中未反应的醛基产生的。

### 3 结 论

(1) 分别以苯酚、对甲基苯酚及对羟基苯甲醛为酚源, 间氨基苯甲腈为胺源, 成功合成了 3 种氰基官能化苯并噁嗪单体(PH-bn、mPH-bn、aPH-bn)。

(2) 对于固化峰值温度, mPH-bn 要高于 PH-bn, 而 aPH-bn 低于 PH-bn, 这主要源于甲基的给电子性和醛基的吸电子性。这 3 种苯并噁嗪单体的固化反应均包含噁嗪环和氰基的交联反应, 其中, mPH-bn 由于甲基的占据, 其交联位点相对较少; aPH-bn 的固化包含部分醛基的交联反应, 使其交联密度较大。

(3) 交联结构的不同导致 poly(mPH-bn)、poly(PH-bn)、poly(aPH-bn) 的热稳定性依次增加。poly(aPH-bn) 残炭率高达 67.3%, 源于氰基的成环反应, 芳胺环结构被联入交联网络中, 高温下的挥发受到抑制。

#### 参考文献:

- [1] 顾宜, 冉起超. 聚苯并噁嗪——原理·性能·应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.  
GU Y, RAN Q C. Polybenzoxazine: Principle, Performance and Application [M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [2] 祖立武, 赵缤慧, 毕莹, 李纪东, 杨晴, 丛姗姗. 苯并噁嗪树脂改性研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 154-160.  
ZU L W, ZHAO B H, BI Y, LI J D, YANG Q, CONG S S. Research progress on modification of benzoxazine resin [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(5): 154-160.
- [3] LOW H Y, ISHIDA H. Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines [J]. *Polymer*, 1999, 40(15): 4365-4376.
- [4] 冯志海, 李俊宁, 左小彪, 徐林, 李仲平. 航天复合材料研究进展 [J]. *宇航材料工艺*, 2021, 51(4): 23-28.  
FENG Z H, LI J N, ZUO X B, XU L, LI Z P. Research progress of aerospace composites [J]. *Aerospace Materials Technology*, 2021, 51(4): 23-28.
- [5] 胡亦安. 航空航天复合材料发展现状及前景探究 [J]. *科技创新与应用*, 2016(34): 68.  
HU Y A. Development status and prospect of aerospace composite materials [J]. *Science and Technology Innovation and Application*, 2016(34): 68.
- [6] NING X, ISHIDA H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol A based benzoxazines and their polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994, 32(6): 1121-1129.
- [7] ZHANG T, YAN H Q, FANG Z P, PENG M. Synthesis of aromatic diamine-based benzoxazines and effect of their backbone structure on thermal and flammability properties of polymers [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2013, 31(10): 1359-1371.
- [8] DAI J Y, TENG N, SHEN X B, LIU Y, CAO L J, ZHU J, LIU X Q. Synthesis of biobased benzoxazines suitable for vacuum-assisted resin transfer molding process via introduction of soft silicon segment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 3091-3102.
- [9] HSIEH C Y, SU W C, WU C S, LIN L K, HSU K Y, LIU Y L. Benzoxazine-containing branched polysiloxanes: Highly efficient reactive-type flame retardants and property enhancement agents for polymers [J]. *Polymer*, 2013, 54(12): 2945-2951.
- [10] 代洁, 李鹏程, 朱蓉琪, 冉起超, 顾宜. 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 J, LI P C, ZHU R Q, RAN Q C, GU Y. Curing and pyrolysis kinetics of a novel benzoxazine resin with high carbon residue [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(2): 114-120.
- [11] XU Y, YANG N, LIU Y J, LI Z B, HE Q, LI C. Improvement of aldehyde-functional polybenzoxazine processability and mechanical properties achieved by 5-aminoindole/benzoxazine copolymerization [J]. *Polymer International*, 2021, 70(5): 612-618.
- [12] SHA X L, YUAN L, LIANG G Z, GU A J. Heat-resistant and robust biobased benzoxazine resins developed with a green synthesis strategy [J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(3): 432-438.
- [13] GAO Y, HUANG F R, ZHOU Y, DU L. Synthesis and characterization of a novel acetylene- and maleimide-terminated benzoxazine and its high-performance thermosets [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(1): 340-346.

- [14] CHAISUWAN T, ISHIDA H. High-performance maleimide and nitrile-functionalized benzoxazines with good processibility for advanced composites applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(1): 548-558.
- [15] MENG F B, ZHONG J C, CHEN Y W, LIU X B. The influence of cross-linking reaction on the mechanical and thermal properties of polyarylene ether nitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(3): 1822-1828.
- [16] YANG J, YANG X L, ZOU Y K, ZHANG Y Q, ZHAO R, LIU X B. Synthesis and crosslinking behavior of a soluble, crosslinkable, and high young modulus poly(arylene ether nitriles) with pendant phthalonitriles [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(3): 1129-1135.
- [17] XU M Z, LIU M D, DONG S H, QIU G Y, LIU X B. Active diluents effects of 4-nonylphenoxy-1, 2-dinitrilebenzene on phthalonitrile containing benzoxazine and their copolymerization behaviors [J]. *Express Polymer Letters*, 2013, 7(12): 984-995.
- [18] XU M Z, LUO Y S, LEI Y X, LIU X B. Phthalonitrile-based resin for advanced composite materials: Curing behavior studies [J]. *Polymer Testing*, 2016, 55: 38-43.
- [19] XU M Z, REN D X, CHEN L, LI K, LIU X B. Understanding of the polymerization mechanism of the phthalonitrile-based resins containing benzoxazine and their thermal stability [J]. *Polymer*, 2018, 143: 28-39.
- [20] 孟凡盛, 冉起超, 顾宜. 含氰基单环苯并恶嗪的合成方法研究 [J]. *热固性树脂*, 2017, 32(2): 20-25, 37.  
MENG F S, RAN Q C, GU Y. Study on the synthesis method of cyano-containing monocyclic benzoxazines [J]. *Thermosetting Resin*, 2017, 32(2): 20-25, 37.
- [21] XU Y, LI P C, LI L Y, DAI J, RAN Q C, GU Y. Thermal degradation mechanism of a cured acetylene/aldehyde functional benzoxazine with high thermal stability [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 171: 109041.
- [22] LI C, RAN Q C, ZHU R Q, GU Y. Study on thermal degradation mechanism of a cured aldehyde-functional benzoxazine [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(29): 22593-22600.
- [23] RAN Q C, GU Y. Concerted reactions of aldehyde groups during polymerization of an aldehyde-functional benzoxazine [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49(7): 1671-1677.
- [24] HEMVICHIAN K, ISHIDA H. Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazines investigated by TGA and GC-MS [J]. *Polymer*, 2002, 43(16): 4391-4402.

(责任编辑: 刘亚萍)