

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.02.008

苯并噁嗪树脂改性研究

廖进彬, 刘胭芝, 高 健, 蔡淑容

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 从制备含有其他官能团苯并噁嗪单体、制备主链或侧链的苯并噁嗪前驱体、与其他高性能聚合物共混及与无机填料或纤维材料共混4个方面, 综述了苯并噁嗪树脂的改性研究进展, 并展望了苯并噁嗪树脂未来的研究方向。

关键词: 苯并噁嗪; 官能团; 前驱体; 高性能聚合物; 无机填料

中图分类号: TQ323.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)03-0036-05

Research on Modification of Benzoxazine Resins

Liao Jinbin, Liu Yanzhi, Gao Jian, Cai Shurong

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Research progress in modification of benzoxazine resins was reviewed from four aspects in preparation of modified monomers with additional functionality, synthesizing of novel polymeric precursors, blending with a high-performance polymer and inorganic filler or fiber. The future development trend of benzoxazine resins was prospected.

Key words: benzoxazines; functionality; preparation; high-performance polymer; inorganic filler

苯并噁嗪化合物是由O原子和N原子构成的六元杂环化合物体系, 其中, 3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪(简称苯并噁嗪)是由酚类化合物、伯胺和甲醛类化合物通过Mannich反应制得的化合物, 其在加热或催化剂的作用下, 开环聚合生成一种类似酚醛树脂的网状结构, 称为苯并噁嗪树脂。与传统的酚醛树脂相比, 苯并噁嗪树脂具有如下优异性能: 在聚合过程中无小分子副产物放出, 体积收缩率低; 吸湿率低; 分子设计性较灵活^[1-3]; 耐热性能、机械性能、电气性能、阻燃性能均较好。因此, 苯并噁嗪树脂被广泛应用于复合材料基体树脂、无溶剂浸渍漆、电子封装材料、阻燃材料和绝缘材料等领域^[4-7]。但纯苯并噁嗪树脂也存在较多缺点, 如固化温度高(一

般在200℃以上)、加工性能较差、脆性较大等。这些缺点限制了苯并噁嗪在工业中的运用。为了解决这些问题, 进一步提高苯并噁嗪树脂的性能及扩大其应用范围, 研究者们主要从以下几个方面对苯并噁嗪树脂进行改性研究: 制备含有其他官能团苯并噁嗪单体; 利用其灵活的分子设计特性, 制备主链或侧链的苯并噁嗪前驱体; 与其他高性能聚合物共混; 与无机填料或纤维共混, 形成复合材料。

1 制备含有其他官能团苯并噁嗪单体

苯并噁嗪树脂的热分解主要是由分子中的胺单元($-\text{CH}_2-\text{NR}-\text{CH}_2-$)的分解引起的^[8]。因此,

收稿日期: 2012-10-31

作者简介: 廖进彬(1989-), 男, 江西抚州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为热固性树脂,

E-mail: liaojinbin@yeah.net

要提高苯并噁嗪树脂的耐热性能,阻止胺单元的分解是关键。通过向单体中引入其他反应性基团来“固定”胺单元,被认为是一种能有效提高苯并噁嗪树脂耐热性能的方法。

H. J. Kim 等人^[9]合成了一系列含乙炔基团的苯并噁嗪单体,研究发现:乙炔基的引入为苯并噁嗪提供了额外的固化交联点,提高了其交联密度,从而使固化物的耐热性能得到提高。在氮气中 800 °C 条件下的残炭率均在 71% 以上,比双酚 A 型苯并噁嗪高出将近 40%, 5% 和 10% 的失重温度范围在 520~600 °C。Andrey Chernykh 等人^[10]利用单乙炔基苯并噁嗪,合成了含有联乙炔基团的苯并噁嗪单体。示差扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)研究表明:苯并噁嗪单体的局部交联作用使其在较低的温度下即能发生固化,在没有催化剂的条件下,175 °C 下能完全交联聚合,且显示出良好的耐热性能。

张英强等人^[11]用烯丙基双酚 A 与甲醛、间氨基苯乙炔,合成了含烯炔基团的苯并噁嗪化合物(此化合物在室温下为液体),并采用动态热机械分析(dynamic thermomechanical analysis, DMA)对其固化产物进行分析。结果显示,该苯并噁嗪固化物具有较高的使用温度,玻璃化温度 T_g 达 367.61 °C。Tarek Agag 等人^[12]合成了含烯丙基的苯并噁嗪。研究表明:在固化过程中,烯丙基在 145 °C 条件下发生固化,然后,噁嗪环在 225 °C 条件下发生开环聚合;其 5% 的热失重温度比双酚 A 型聚苯并噁嗪高出 20~40 °C。

H. Ishida 等人^[13]合成了含马来酰亚胺和降冰片烯单官能团的苯并噁嗪单体。研究表明:在引发剂的作用下,碳碳双键能发生自由基聚合,从而使交联密度提高;该单体具有较低的黏度及较好的加工性能,固化物的耐热性能也得到了较大提高。T. Agag 等人^[14]也合成了含马来酰亚胺官能团的苯并噁嗪单体,并通过伯胺化合物的变化,再引入炔基、烯丙基等反应性官能团,进一步提高了聚合物的交联密度、玻璃化温度 T_g 及耐热性能。Lin Jin 等人^[15]以具有高沸点的二甲苯作为溶剂,利用 N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺和多聚甲醛与不同的芳香二胺反应,合成了一系列的含马来酰亚胺基双官能团的苯并噁嗪单体,并对这些单体分别进行了表征。研究表明,利用该方法合成的单体具有较高的纯度,产率为 52%~65%;DMA 和热重分析(thermo gravimetric analyzer, TGA)结果显示,固化物的玻璃化温度 T_g 在 289~307 °C 之间,5% 的失重温度为 374~383 °C,且在氮气中 800 °C 条件下的残炭率达 55%~62%。

Thanyalak Chaisuwan 等人^[16]合成了含脘基和马来

酰亚胺基的双官能团苯并噁嗪单体,聚合物具有较好的热稳定性能、机械性能和加工性能。曹国萍^[17]利用 2,6-二(4-氨基苯氧基)苯甲腈和 4-氨基酚与 4-硝基邻苯二甲腈,分别以其与苯酚、甲醛反应,制得 2 种含脘基的苯并噁嗪单体。研究表明,2 种含脘基的苯并噁嗪树脂都具有较好的耐热性能,初始分解温度都在 335 °C 以上,在氮气中 800 °C 条件下的残炭率都在 70% 以上。

2 制备聚苯并噁嗪前驱体

利用苯并噁嗪灵活的分子设计性,在聚合物的主链或侧链中引入苯并噁嗪单体,可提高苯并噁嗪的韧性,同时能不降低其耐热性能。

Tsutomu Takeichi 等人^[18]利用芳香族和脂肪族二胺、双酚 A 和多聚甲醛,合成了具有高分子量的聚苯并噁嗪前驱体。研究表明:相比传统的低分子量单体,该前驱体交联之后的薄膜韧性明显提高,聚合物的玻璃化温度 T_g 达 238~260 °C;芳香族二胺型聚苯并噁嗪具有更高的拉伸强度、模量和热稳定性能。Tarek Agag 等人^[19]利用对氨基苯酚和甲醛,制备了分子量在 1 300~4 500 的 AB 型聚苯并噁嗪前驱体,该前驱体聚合物具有较高的玻璃化温度 T_g 和较好的热稳定性能。Ke Lili 等人^[20]利用含有马来酰亚胺基团的苯并噁嗪与苯乙烯共聚,制备了侧链型聚苯并噁嗪前驱体。通过向聚合物骨架中引入苯并噁嗪基团,制备侧链聚合物,以提高其交联密度。共聚物的 10% 热失重温度为 441 °C,显示出了较好的耐热性能。

3 其他高性能聚合物改性苯并噁嗪树脂

3.1 橡胶改性苯并噁嗪树脂

利用橡胶对热固性树脂进行增韧改性是通用的改性方法,且效果较好。向海等人^[21]使用氨基封端的液体丁腈橡胶对苯并噁嗪进行增韧改性,通过不同的液体丁腈橡胶/苯并噁嗪配比体系,研究了改性苯并噁嗪的黏度和固化行为及固化物的机械性能和耐热性能的变化规律。结果表明,在苯并噁嗪中加入液体丁腈橡胶,树脂的黏度随橡胶含量的增加而上升,而噁环开环温度降低;拉伸强度、弯曲强度及模量随着橡胶含量的增加而降低,在橡胶的添加质量分数为 10% 时,拉伸强度可达最大值。扫描电子显微镜扫描结果表明,液体丁腈橡胶粒子的粒径基本上不随橡胶含量的增加而变大,在液体丁腈橡胶的添加质量分数为 10% 时,树脂发生从脆性断裂到韧性断裂的转变。

3.2 聚酰亚胺改性苯并噁嗪树脂

聚酰亚胺是一种非常重要的热稳定性聚合物, 具有优异的耐热性能和力学性能, 因而被广泛运用于高性能合金制备等领域。Tsutomu Takeichia 等人^[22]制备了 B-a (双酚 A 型苯并噁嗪) /PI (polyimide) 和 B-a/PAA (polyacrylic acid) 聚合物合金, 并对 2 个体系的黏弹性、力学性能和热稳定性进行了分析。DSC 分析结果显示: 相比纯苯并噁嗪树脂, 由于 PAA 中的羧酸基团对苯并噁嗪开环聚合具有催化作用, 这使得混有 PAA 的苯并噁嗪具有更低的起始固化温度, 而加入 PI 的苯并噁嗪, 其起始固化温度没有太大的改变; B-a/PI 体系表现出较好的韧性, 但 B-a/PAA 体系较脆。同时, 2 个体系都只有 1 个玻璃化温度 T_g , 这表明 PI 和 PAA 都能和苯并噁嗪较好地形成交联结构。B-a/PI 共混物的拉伸性能测试表明, 聚苯并噁嗪提高了 PI 的模量, PI 也提高了聚苯并噁嗪的韧性, 且共混物的热稳定性随着 PI 含量的增加而提高。

3.3 双马来酰亚胺改性苯并噁嗪树脂

双马来酰亚胺树脂具有高耐热性能, 其含有的高活性双键能与其他很多官能团发生反应, 如 $-OH$, $-NH_2$ 。Tsutomu Takeichi 等人^[23]制备了苯并噁嗪/双马来酰亚胺 (bismaleimide, BMI) 聚合物合金。傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 和 DSC 分析结果表明, 在固化过程中, 苯并噁嗪开环聚合产生的酚羟基会与 BMI 中的双键发生反应, 形成一种交联结构; 聚合物合金的 T5 和 T10 随 BMI 含量的增加而升高。李玲等人^[24]研究了 BMI 用量对改性苯并噁嗪树脂性能的影响。结果表明, BMI 能有效提高改性苯并噁嗪体系的起始热分解温度。当 BMI 的添加质量分数为 10% 时, 改性体系的热稳定性性能优于未改性的苯并噁嗪体系; 当 BMI 的添加质量分数为 30% 时, 改性体系与未改性体系的热稳定性性能相当; 当 BMI 的添加质量分数大于 30% 时, 随着 BMI 含量的增大, 在 400~800 °C 范围内, 改性体系的热分解速率增大, 800 °C 下, 改性体系的残碳率低于未改性体系。

3.4 环氧树脂改性苯并噁嗪树脂

苯并噁嗪虽然具有较高的 T_g 和模量, 但是与其他热固性树脂相比, 存在交联密度低的缺点, 而环氧树脂通常具有较高的交联密度, 因此, 研究者们对环氧树脂改性苯并噁嗪进行了广泛的研究。

潘光艳等人^[25]利用 3 种含氧基的苯并噁嗪与环氧树脂共混, 制备了 Ben/EP 共混体系, 并对共混体系的耐热性能和动态力学性能进行了分析。结果显示, 与用酸酐或氨固化的环氧树脂相比, 共混体系

的分解温度提高了 70~80 °C, T_g 提高了 30~70 °C, 共混体系的固化物力学性能和介电性能比苯并噁嗪树脂有明显的提高。B. S. Rao 等人^[26]采用双酚 A 环氧树脂和四溴双酚 A 环氧树脂制备了扩链的环氧树脂, 并将其与苯并噁嗪树脂共混, 研究了环氧树脂的分子量对苯并噁嗪/环氧树脂共聚体系的耐热性能和热机械性能的影响。结果表明, 加入扩链环氧树脂的苯并噁嗪树脂, 其 T_g 要高于纯苯并噁嗪树脂, 但随着环氧树脂分子量的增加, T_g 逐渐减小。

3.5 有机硅改性苯并噁嗪

有机硅具有独特的韧性和耐热性能, 利用有机硅改性苯并噁嗪, 可增强苯并噁嗪的韧性。Hosta Ardhyanta 等人^[27]利用苯并噁嗪 (Ba) 开环聚合和二乙氧基二甲基硅烷 (diethoxydimethylsilane, DEDMS) 的溶胶-凝胶工艺, 制备了聚苯并噁嗪和聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 共混物, 以达到对苯并噁嗪增韧的目的。由于 PDMS 的增韧作用, 与纯苯并噁嗪相比, 共混物显示出更好的拉伸强度和断裂伸长率。同时, 因 PDMS 为增塑剂, 共混物的交联密度得以提高, 从而使得 T_g 增加, 共混物的分解温度和 850 °C 下残渣质量随着 PDMS 含量的增加而增加。

4 无机填料或纤维改性苯并噁嗪树脂

多面体低聚硅倍半氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) 被认为是目前唯一的杂化纳米化学填料。其中, 笼型聚倍半硅氧烷因其对称结构中的 Si 可以结合多种反应性或非反应性基团, 使其与聚合物具有较好的相容性而被广泛运用。

Y. J. Lee 等人^[28-29]通过 POSS 分子所带的硅氢键与带有烯丙基的苯并噁嗪单体进行硅加成和苯酚、甲醛与带伯胺基团的 POSS 分子反应 2 种方法, 制备了一种高性能纳米材料。Wu Yi-Chen 等人^[30]使用八叠氮基 POSS (OVBN₃) 与 3,4-二氢-3-炔丙基-2H-苯并噁嗪 (P-pa), 通过点击反应, 合成了含多官能团苯并噁嗪的 POSS, 并制备了网状的聚苯并噁嗪/POSS 纳米复合材料。研究表明, 加入 POSS 纳米颗粒, 能提高苯并噁嗪的耐热性能, 且可在复合材料的表面形成无机保护层, 降低表面能。Kubra Dogan 等人^[31]利用 6-甲基-3-(吡啶-4-基)-3,4-二氢-1,3-苯并噁嗪与插层苯并噁嗪蒙脱土的原位聚合, 制备了苯并噁嗪/蒙脱土纳米复合材料。X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 与透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 测试结果表明, 该复合材

料形成了部分剥离/插层结构; DSC和TGA分析表明, 蒙脱土的加入, 能降低苯并噁嗪的开环聚合温度, 且随着蒙脱土含量的增加, 复合材料的耐热性能也不断提高。

Baris Kiskan 等人^[32]利用纳米磁性材料表面暴露的苯并噁嗪基团的热引发开环聚合, 制备了纳米磁性热固性材料。研究表明, 该热固性材料具有良好的热稳定性; 磁滞曲线显示, 该热固性材料具有典型的磁体特性, 矫顽磁力在1.5~2.5 Oe之间。

Yie Hsiangwang 等人^[33]利用含咪唑基团的苯并噁嗪和多壁碳纳米管, 制备了苯并噁嗪/碳纳米管复合材料。研究表明, 由于苯并噁嗪基体与多壁碳纳米管具有较好的相容性, 复合材料显示出较高的导电率(约为 $7 \times 10^{-5} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$)和良好的机械性能。张飞等人^[34]采用RTM(resin transfer molding)工艺, 制备了MA型苯并噁嗪树脂基碳纤维复合材料。研究表明, 此复合材料的孔隙率仅为0.23%, 拉伸强度和弯曲强度分别达1 419 MPa和1 384 MPa, 拉伸模量和弯曲模量分别达111 GPa和105 GPa, 力学性能显著优于碳纤维/环氧树脂复合材料。

5 结语

近年来, 研究者们对苯并噁嗪改性进行了大量的研究, 并且取得了丰硕的成果, 但是在改性研究过程中, 仍存在以下问题:

1) 在合成方面, 虽然已经制备了各种所需的苯并噁嗪单体, 但在合成方法上存在合成时间长、提纯困难、产率较低、难以工业化批量生产等问题;

2) 在制备前驱体方面, 现有的方法还很难制备出分子量在100 000 g/mol以上的主链前驱物;

3) 在共混改性方面, 现有的许多方法只能提高苯并噁嗪树脂某一个方面的性能, 不能达到提高其综合性能的效果;

4) 在运用无机填料改性方面, 虽然有些填料能够显著提高苯并噁嗪的性能, 但是存在制备困难、价格昂贵等缺点。

未来苯并噁嗪改性研究应着重解决以上问题, 并朝着改善加工性能、降低固化温度、提高机械性能等方向发展。

参考文献:

[1] Shen S B, Ishida H. Synthesis and Characterization of Polyfunctional Naphthoxazines and Related Polymers[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61(9): 1595-1605.

- [2] Ishida H, Sanders D P. Improved Thermal and Mechanical Properties of Polybenzoxazines Based on Alkyl-Substituted Aromatic Amines[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(24): 3289-3301.
- [3] Ishida H, Low H Y. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin[J]. Macromolecules, 1997, 30(4): 1099-1106.
- [4] 向海, 凌鸿, 王劲, 等. 新型低黏度苯并噁嗪树脂[J]. 热固性树脂, 2005, 20(2): 10-12, 21. Xiang Hai, Ling Hong, Wang Jin, et al. A Novel Low Viscosity Benzoxazine Resin[J]. Thermosetting Resin, 2005, 20(2): 10-12, 21.
- [5] 黄进, 马娜, 朱蓉琪, 等. 苯并噁嗪无溶剂浸渍漆的研制[J]. 绝缘材料, 2007, 40(1): 8-10, 13. Huang Jin, Ma Na, Zhu Rongqi, et al. A Novel Solventless Impregnating Varnish Based on Benzoxazine[J]. Insulating Materials, 2007, 40(1): 8-10, 13.
- [6] Rimdusit S, Ishida H. Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine, Epoxy and Phenolic Resins[J]. Polymer, 2000, 41: 7941-7949.
- [7] Espinosa M A, Galia M, Cádiz V. Novel Phosphorilated Flame Retardant Thermosets: Epoxy-Benzoxazine-Novolac Systems[J]. Polymer, 2004, 45: 6103-6109.
- [8] Low H Y, Ishida H. Structural Effects of Phenols on the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polybenzoxazines[J]. Polymer, 1999, 40: 4365-4376.
- [9] Kim H J, Brunovska Z, Ishida H. Synthesis and Thermal Characterization of Polybenzoxazines Based on Acetylene-Functional Monomers[J]. Polymer, 1999, 40: 6565-6573.
- [10] Andrey Chernykh, Tarek Agag, Hatsuo Ishida. Novel Benzoxazine Monomer Containing Diacetylene Linkage: An Approach to Benzoxazine Thermosets with Low Polymerization Temperature Without Added Initiators or Catalysts[J]. Polymer, 2009, 50: 3153-3157.
- [11] 张英强, 徐微, 吴海霞, 等. 含烯炔基苯并噁嗪的制备与分析[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(5): 69-71. Zhang Yingqiang, Xu Wei, Wu Haixia, et al. Preparation and Analysis of New Benzoxazine Resin with Ethynyl and Allyl Group[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2009(5): 69-71.
- [12] Tarek Agag, Tsutomu Takeichi. Synthesis and Characterization of Novel Benzoxazine Monomers Containing Allyl Groups and Their High Performance Thermosets[J]. Macromolecules, 2003, 36: 6010-6017.
- [13] Ishida H, Sharon O. Synthesis and Characterization of Maleimide and Norbornene Functionalized Benzoxazines[J]. Polymer, 2005, 46: 5588-5595.
- [14] Agag T, Takeichi T. Preparation, Characterization, and Polymerization of Maleimidobenzoxazine Monomers as a Novel Class of Thermosetting Resins[J]. Journal of Polymer

- Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(4): 1424-1435.
- [15] Lin Jin, Tarek Agag, Ishida Hatsuo. Bis(Benzoxazine-Maleimide)s as a Novel Class of High Performance Resin: Synthesis and Properties[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(2), 354-363.
- [16] Thanyalak Chaisuwan, Hatsuo Ishida. High-Performance Maleimide and Nitrile-Functionalized Benzoxazines with Good Processibility for Advanced Composites Applications [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2006, 101(1): 548-558.
- [17] 曹国萍. 含腈基类苯并噁嗪树脂单体、复合材料的性能研究[D]. 北京: 电子科技大学, 2008.
- Cao Guoping. Study on the Properties of the Benzoxazine Containing Cyano Group Monomer and Composites[D]. Beijing: University of Electronic Science and Technology, 2008.
- [18] Tsutomu Takeichi, Takuya Kano, Tarek Agag. Synthesis and Thermal Cure of High Molecular Weight Polybenzoxazine Precursors and the Properties of the Thermosets [J]. Polymer, 2005, 46, 12172-12180.
- [19] Tarek Agag, Tsutomu Takeichi. High-Molecular-Weight AB-Type Benzoxazines as New Precursors for High-Performance Thermosets[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45: 1878-1888.
- [20] Ke Lili, Hu Ding, Lu Yanbing, et al. Copolymerization of Maleimide-Based Benzoxazine with Styrene and the Curing Kinetics of the Resultant Copolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(2): 132-138.
- [21] 向海, 凌红, 顾宜. 氨基丁腈橡胶改性苯并噁嗪树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(增刊1): 66-70.
- Xiang Hai, Ling Hong, Gu Yi. Modification of Benzoxazine with ATBN Rubber[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(S1): 66-70.
- [22] Tsutomu Takeichia, Yong Guo, Sarawut Rimdusit. Performance Improvement of Polybenzoxazine by Alloying with Polyimide: Effect of Preparation Method on the Properties[J]. Polymer, 2005, 46: 4909-4916.
- [23] Tsutomu Takeichi, Yuki Saito, Tarek Agag, et al. High-Performance Polymer Alloys of Polybenzoxazine and Bismaleimide[J]. Polymer, 2008, 49: 1173-1179.
- [24] 李玲, 陈剑楠. BMI用量对苯并噁嗪树脂性能的影响[J]. 材料工程, 2011(增刊1): 4-7.
- Li Ling, Chen Jiannan. Modification Bismaleimide-Benzoxazine Resin Curing and Heat Resistance of Cured Resin[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(S1): 4-7.
- [25] 潘光艳, 任皓, 齐会民, 等. 氰基苯并噁嗪/环氧树脂共混体系的性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 81-83, 93.
- Pan Guangyan, Ren Hao, Qi Huimin, et al. Study on the Properties of Phenyl nitrile Functional Benzoxazine/Epoxy Resin Blends[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(11): 81-83, 93.
- [26] Rao B S, Reddy K R, Pathak S K, et al. Benzoxazine-Epoxy Copolymers: Effect of Molecular Weight and Crosslinking on Thermal and Viscoelastic Properties[J]. Polymer International, 2005, 54: 1371-1376.
- [27] Hosta Ardhyanta, Mohd Haniff Wahid, Masahiro Sasaki, et al. Performance Enhancement of Polybenzoxazine by Hybridization with Polysiloxane[J]. Polymer, 2008, 49: 4585-4591.
- [28] Lee Y J, Kuo S W, Su T C, et al. Syntheses, Thermal Properties, and Phase Morphologies of Novel Benzoxazine Functionalized with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 45: 6321-6331.
- [29] Lee Y J, Huang J M, Kuo S W, et al. Synthesis and Characterizations of a Vinyl-Terminated Benzoxazine Monomer and Its Blending with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS)[J]. Polymer, 2005, 46: 2320-2330.
- [30] Wu Yi-Chen, Kuo Shiao-Wei. Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) with Multifunctional Benzoxazine Groups Through Click Chemistry[J]. Polymer, 2010, 51: 3948-3955.
- [31] Kubra Dogan, Demir Mehmet, Atilla Tasdelen, et al. Synthesis of Polybenzoxazine/Clay Nanocomposites by in Situ Thermal Ring-Opening Polymerization Using Intercalated Monomer[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49: 4213-4220.
- [32] Baris Kiskan, Levent A Demirel, Orhan Kamer, et al. Synthesis and Characterization of Nanomagnetite Thermosets Based on Benzoxazines[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 6780-6788.
- [33] Yie Hsiangwang, Chia Mingchang, Ying Lingliu. Benzoxazine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for Preparation of Electrically-Conductive Polybenzoxazines[J]. Polymer, 2012, 53: 106-112.
- [34] 张飞, 牛慧军, 赵立波, 等. RTM用苯并噁嗪树脂基碳纤维复合材料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11): 60-63.
- Zhang Fei, Niu Huijun, Zhao Libo, et al. Study on the Properties of Benzoxazine Resin Molding Carbon Fiber Composites Used by RTM Process[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(11): 60-63.

(责任编辑: 徐海燕)