

增韧双马来酰亚胺与烯丙基苯并噁嗪共混物的性能

顾奕 郭颖 袁荞龙 黄发荣

(华东理工大学材料科学与工程学院,特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

文 摘 以间甲苯胺、烯丙基双酚 A 和多聚甲醛为原料合成了一种烯丙基型苯并噁嗪(BA-mt)。将其与二苯甲烷型双马来酰亚胺、烯丙基双酚 A (DABPA) 以不同比例进行熔融共混,得到了增韧双马来酰亚胺与烯丙基苯并噁嗪的共混物 BDB。用 DSC 对共混物的固化反应进行研究,用 DMA 和 TGA 研究了固化树脂热性能,结果表明,在 BMI/DABPA 中加入 BA-mt 后,固化树脂的热性能下降,但氮气气氛中 T_d^{10} 仍高于 400℃,800℃ 残炭率提高到 33% 以上。加入 10 份 BA-mt 改性 BMI/DABPA 的固化树脂的 T_g 为 319℃;其弯曲性能提高,弯曲强度为 44 MPa,弯曲模量为 3.76 GPa。BMI/DABPA/BA-mt 固化树脂的吸水率随 BA-mt 的加入而下降。

关键词 苯并噁嗪,烯丙基化,双马来酰亚胺,耐热性能,力学性能

Properties of Toughened Bismaleimide and Allylated Benzoxazine Blends

Gu Yi Guo Ying Yuan Qiaolong Huang Farong

(Key Laboratory for Specially Functional Polymers and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A kind of allylated benzoxazine containing N-substituted *m*-methyl benzene ring (BA-mt) was synthesized from the Mannich reaction of paraformaldehyde, bisphenol A and *m*-toluidine. The structure of BA-mt was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). The allylated benzoxazine BA-mt was mixed with bis(4-maleimidophenyl) methane (BMI) and diallyl bisphenol A (DABPA) in different mass ratio. The curing reaction process of modified BMI/DABPA/BA-mt resin was examined by differential scanning calorimeter (DSC). Dynamical thermal mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to study their thermal properties. The results show that thermal stability of the cured BMI/DABPA resin decreases with addition of BA-mt. However, the loss weight temperature at 10wt% of the cured resins in N_2 is still higher than 400℃, and the char yield at 800℃ increases to 33wt%. The glass transition temperature of the cured resin with 10 parts of BA-mt in BMI/DABPA reaches 319℃. The bending property of the cured BMI/DABPA resin increases with addition of BA-mt in the resin. And the bending strength and modulus of the modified BMI/DABPA resin based on 10 parts by weight of BA-mt are 44 MPa and 3.76 GPa, respectively. The water absorption of the cured modified BMI resins decreases with addition of BA-mt content.

Key words Benzoxazine, Allylation, Bismaleimide, Thermal stability, Mechanical property

0 引言

双马来酰亚胺(BMI)具有优良的耐热性、耐腐蚀性、耐潮湿以及优异的阻燃性,并克服了环氧树脂耐热性差的缺点,被广泛应用于工业的各个领域^[1]。但是 BMI 树脂的加工性能差及材料脆性大,限制了其应用。对该树脂的改性已展开了大量研究工

作^[2],而在众多的改性体系中,烯丙基化合物改性 BMI 受到广泛关注^[3-5]。苯并噁嗪树脂是一种新型的热固性酚醛树脂,具有良好的耐热性,固化过程收缩小,低吸水性,良好的阻燃性能和介电性能以及尺寸稳定性。但是苯并噁嗪树脂的脆性以及固化温度高的缺点需要加以改进,从而扩展其应用。共混或共

收稿日期:2011-12-20

基金项目:上海市重点学科资助(B502)

作者简介:顾奕,1987 年出生,硕士研究生,主要从事高性能高分子材料研究。E-mail:qlyuan@ecust.edu.cn

聚是改性苯并噁嗪的常用方法^[6-8]。苯并噁嗪是由酚类化合物、甲醛和伯胺类化合物通过 Mannich 反应得到的^[9]。各类酚类和胺类化合物使苯并噁嗪在分子设计性上有巨大的灵活性,各种不同结构的苯并噁嗪单体已经合成出来^[10-13]。设计和合成赋予苯并噁嗪弯曲性能和加工性能的新单体或前体是当前苯并噁嗪改性研究的又一新途径。

BMI 和苯并噁嗪分子都有灵活的设计性,通过功能化酚环可将马来酰亚胺和苯并噁嗪环连接起来。对马来酰亚胺基苯酚与苯胺和甲醛反应得到苯并噁嗪,热聚合固化后表现出自熄灭行为^[14];与各种芳香二胺和多聚甲醛合成的双苯并噁嗪马来酰亚胺单体,经热开环、加成聚合的交联树脂 T_g 达 300℃ 以上^[15]。含有马来酰亚胺基和氨基的功能化苯并噁嗪在热固化中,邻位氨基的环化反应可形成稳定的六元环而使聚苯并噁嗪有突出的热性能^[16]。双马来酰亚胺与苯并噁嗪树脂共混,也是改进树脂性能的方向之一。双酚 A 型苯并噁嗪与 BMI 混合形成的合金在热交联反应中会发生聚苯并噁嗪中的酚羟基与 BMI 中的双键的加成反应,固化合金的 T_g 随合金中 BMI 的增加而高于树脂各自的玻璃化转变温度^[17]。烯丙基双酚 A 与苯胺、多聚甲醛制备的烯丙基型苯并噁嗪热固化后树脂的 T_g 也达 300℃,与 BMI 共混后固化所得树脂的 T_g 虽有所下降,但共混加工性提高了^[18]。将咪唑基团引入双酚 A 型苯并噁嗪单体,与 BMI 通过 Diels-Alder 成环反应形成主链有双马来酰亚胺和苯并噁嗪环的聚苯并噁嗪,交联聚合物有高的阻燃性和弯曲性,也可与 BMI 共混固化^[19]。采用不同的甲基苯胺作为胺源与烯丙基双酚 A、多聚甲醛反应合成的含烯丙基的双酚 A 型苯并噁嗪,研究其与苯酚型苯并噁嗪混合、热固化所得树脂的弯曲性能和 T_g 发现,间甲苯胺作为胺源的含烯丙基的双酚 A 型苯并噁嗪(BA-mt)性能最佳^[20]。本文选用间甲苯胺与烯丙基双酚 A、多聚甲醛反应合成烯丙基双酚 A 型苯并噁嗪 BA-mt,与二苯甲烷型双马来酰亚胺、烯丙基双酚 A 进行共混,研究共混改性双马来酰亚胺树脂的热性能和力学性能。

1 实验

1.1 原材料

烯丙基双酚 A(DABPA),BMI,4,4'-二马来酰亚胺基二苯基甲烷,工业级,湖北化工厂;多聚甲醛,无水乙醚,氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;间甲苯胺,分析纯,ARCOS Organics,上海百灵威化学技术有限公司。

1.2 BA-mt 的合成

在带有搅拌器、温度计和冷凝管的四口烧瓶中加入

入 0.3 mol 烯丙基双酚 A,0.6 mol 间甲苯胺以及 1.2 mol 多聚甲醛,搅拌均匀,温度升至 100℃,搅拌 1 h。得到的产物溶解于无水乙醚中,再用 3 mol/L 的 NaOH 的溶液以及去离子水洗涤,油相分离后用旋转蒸发仪去除无水乙醚,得到褐色黏稠状液体。反应方程式见图 1。

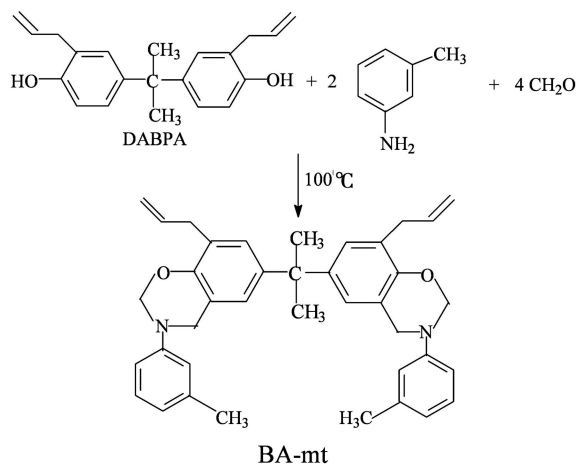


图 1 烯丙基双酚 A 型苯并噁嗪单体(BA-mt)的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of allylated benzoxazine monomer (BA-mt)

1.3 BMI 共混改性树脂的制备

将 BMI、DABPA 和 BA-mt 以不同的比例进行共混,其质量比分别为 BMI : DABPA : BA-mt = 70 : 30 : 0,70 : 30 : 10,70 : 30 : 20 和 70 : 30 : 30,分别用 BDB-0、BDB-10、BDB-20 和 BDB-30 标记。

将 BMI、DABPA 和 BA-mt 计量加入三口烧瓶中,通氮气,搅拌,加热至 100℃ 恒温 1 h 后倒入 100℃ 预热的铁制模具中,移入 140℃ 的真空烘箱中脱气 1 h,然后再放入电热干燥箱中分段固化,固化过程为:180℃/2 h,200℃/2 h,220℃/2 h,240℃/4 h。自然冷却至室温后,脱模所得样品进一步用金相砂纸打磨至标准样条进行分析和测试。

1.4 分析与表征

BA-mt 用涂膜法在美国热电公司 Nicolet5700 型红外光谱仪上测试。BA-mt 溶解于氘代氯仿中,在德国 BRUKER 公司 AVANCE 500 型超导傅里叶变换核磁共振谱仪上测试。共混改性 BMI 的固化行为用美国 TA 仪器公司 Modulated DSC 2910 进行观察,扫描温度从室温到 350℃,升温速率 10℃/min,氮气流速 40 mL/min。测定 BMI 树脂的固化过程用非等温 DSC 时,树脂置于专用的铝盘内进行测试,用量在 6mg 左右,气氛为高纯氮气,流速为 40 mL/min。固化的共混改性 BMI 树脂用美国 Perkin Elmer Diamond TG/DTA 进行热稳定性分析,扫描温度从室温到 800℃,升温速率 20℃/min,氮气流速 40 mL/min。固化改性树脂的

动态热性能用美国 TA 仪器公司 DMA2980 进行测试, 样品尺寸为 60 mm×10 mm×3 mm, 三点弯曲, 测试温度从室温到 350℃, 升温速率 5℃/min, 频率 1 Hz。固化的共混改性 BMI 弯曲样条的断裂面和液氮冷冻拗断断裂面用日立公司 E-1010 离子溅射仪喷金后, 其形貌用日本日立公司的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) HITACHI-4800 进行观察, 加速电压为 15 kV。固化的改性 BMI 弯曲性能在深圳新三思材料检测有限公司的万能试验机 (型号 CMT4204) 上室温测试, 参照 ASTM D790-96a, 试验样条尺寸 80 mm×12.7 mm×3 mm。固化后的样品称重后放入水中, 室温下在不同时间取出, 用滤纸吸除样条表面的水珠, 称量, 计算在水中不同时间内的样条的吸水率。

2 结果与讨论

2.1 BA-mt 的表征

图 2 为 BA-mt 的红外图。可以看出 1635 cm⁻¹ 处对应于烯丙基 C=C 双键伸缩振动吸收峰; 噁嗪环上 C—O—C 的对称和反对称伸缩振动吸收峰分别为 1032 和 1230 cm⁻¹ 处。与苯环并连的噁嗪环的特征吸收峰在 943 cm⁻¹。苯环间位双取代的主要特征吸收峰为 779 和 694 cm⁻¹, 分别归属于苯环 C—H 弯曲振动和苯环折褶振动。

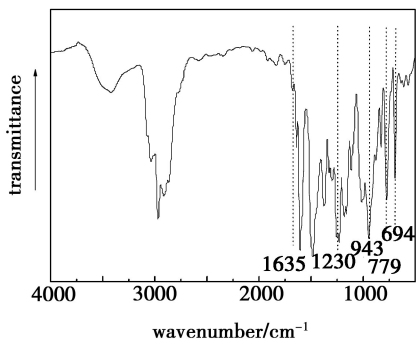


图 2 BA-mt 的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectrum of BA-mt

图 3 是 BA-mt 的氢核磁共振图。从图中可以看出, 噁嗪环上 Ar—CH₂—N (c) 和 O—CH₂—N (b) 的特征质子吸收峰分别出现在 4.54 和 5.33 处。烯丙基双键上的 H 质子 (d)、(e) 的特征吸收峰分别在 5.97 和 4.99。与双键相连的亚甲基—CH₂ (a) 的特征吸收峰出现在 3.29。特征峰 2.31 为间甲苯胺的苯环上甲基的质子特征吸收峰。特征峰 1.55 和 6.60~7.05 归属于 C(CH₃)₂ 和苯环的质子, 7.3 处是氘代氯仿的特征峰。噁嗪环开环得到的 Mannich 桥质子特征峰在 3.1 和 3.7 附近^[21], 但图中未出现, 表明得到了 BA-mt 单体。

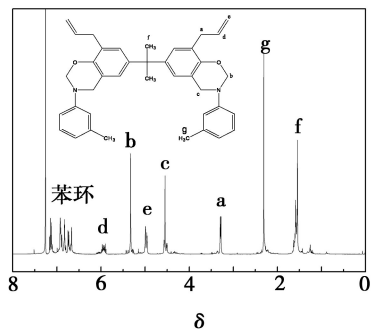


图 3 BA-mt 的 ¹H-NMR 图

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of BA-mt

2.2 共混改性 BMI 的热性能

图 4 是不同共混改性 BMI/DABPA/BA-mt 树脂的 DSC 曲线, 热分析数据见表 1。

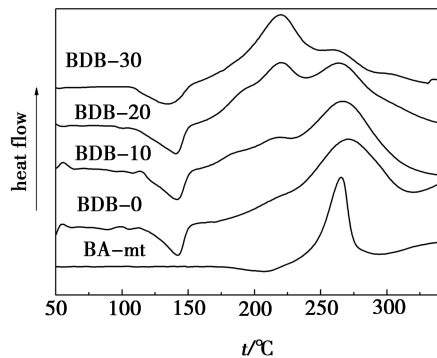


图 4 BMI/DADBA/BA-mt 共混物的 DSC 图

Fig. 4 DSC thermograms for BMI/DABPA/BA-mt blends

由结果可知, 4 条 DSC 曲线在 100~150℃ 有一个吸热峰, 峰值温度约为 140℃, 这是改性 BMI/DABPA/BA-mt 体系熔融吸热造成的。BA-mt 和未加入 BA-mt 的 BMI/DABPA 的固化放热峰只有一个, 后者的固化温度控制窗口较宽。而加入 BA-mt 后, 出现两个固化放热峰, 且随 BA-mt 加入的增加而明显, 峰值温度分别是 220 以及 275℃, 放热主峰向低温移动。在 175~200℃ 存在一肩峰, 与 220℃ 峰值温度一起构成了改性 BMI 共混体系的固化反应窗口。这应是 BA-mt 中的烯丙基双键与 BMI 中的双键发生“烯类”反应以及 Diels-Alder 反应的温区^[22-23]。随 BA-mt 在共混体系的增加, 放热主峰向低温移动, 相应的噁嗪环的开环聚合反应也在较低温下进行, 而 275℃ 处对应发生 BMI 的进一步固化反应。这与在其他 BMI 与苯并噁嗪共混体系固化中噁嗪环开环聚合温度下降变化一致^[16,18]。这样, BMI/DABPA/BA-mt 共混体系通过热自聚和热共聚反应进行固化交联而形成热固性树脂, 且 BMI 和苯并噁嗪的共混降低了改性树脂的聚合温

度。

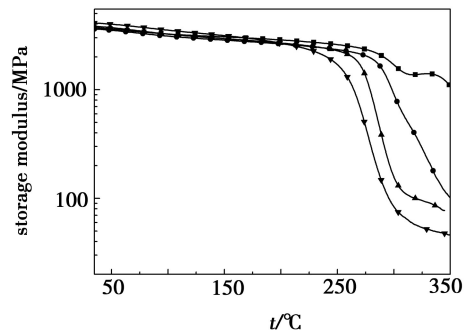
表1 BMI/DABPA/BA-mt 共混物的 DSC 结果¹⁾

Tab.1 DSC observations of BMI/DABPA/BA-mt blends

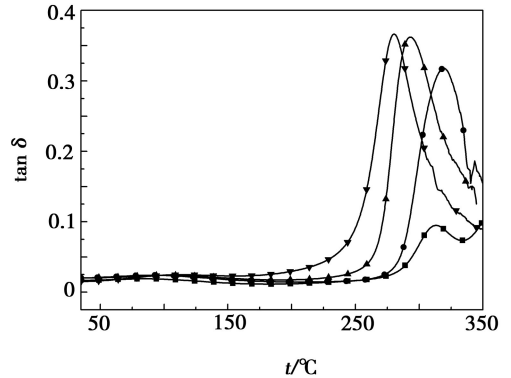
试样	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	固化热 /J·g ⁻¹
BA-mt	167	265	297	139
BDB-0	165	270	392	269
BDB-10	160	266	357	265
BDB-20	157	220/275	330	264
BDB-30	156	219	308	254

Note: 1) T_i -initial temperature of curing, T_p -peak temperature of curing, T_f -finishing temperature of curing.

共混改性的双马来酰亚胺树脂固化后的动态热力学分析见图 5, 动态热性能列于表 2。由结果可知, 4 种共混改性双马来酰亚胺树脂的储能模量在 200℃ 前都随温度的升高而有所下降, 但都能保持有较高的值(高于 2.6 GPa)。其中不含 BA-mt 的双马来酰亚胺改性树脂 BDB-0 的储能模量在超过 300℃ 后, 出现有一橡胶态高弹平台。这是该树脂中少量剩余双键在高温下进一步固化而形成的高度交联所致, 使其高温下的储能模量高于其他共混改性的双马来酰亚胺树脂。BA-mt 改性的双马来酰亚胺共混树脂的储能模量在超过 250℃ 后, 其值随 BA-mt 加入量的增多而下降。反映出共混改性双马来酰亚胺树脂的交联度在高温下随 BA-mt 加入量的增加而下降。而共混改性的固化树脂的损耗行为随温度变化可看出, $\tan \delta$ 的峰值温度对应的共混改性双马来酰亚胺树脂的 T_g 随 BA-mt 的加入而下降。共混改性树脂固化时, 噁嗪环开环形成的网格易受热断链降解^[24-25], 破坏网状结构, 导致共混改性的双马来酰亚胺固化树脂的高温热性能随 BA-mt 含量的增加而下降。共混改性双马来酰亚胺固化树脂的黏滞性(阻尼性)随 BA-mt 加入的增加而上升, 这反映了固化体系的内摩擦损耗的增加。唯一的、典型的 $\tan \delta-T$ 峰值也说明共混改性的 BMI/DABPA/BA-mt 体系在固化中发生共交联反应形成均一相, 未有聚苯并噁嗪和聚双马来酰亚胺的相分离形成。对 BMI 与烯丙基双酚 A 苯并噁嗪二元共混树脂体系的研究表明, 固化体系均相的形成是烯类共反应和马来酰亚胺与苯并噁嗪环开环形成的酚羟基间氢键共同作用的结果^[18]。对固化共混双马来酰亚胺树脂的断面形貌用 SEM 观察, 结果见图 6。从断面形貌的均匀性也说明共混改性的固化树脂体系是不分相的。烯丙基双酚 A 改性的 BMI 断面[图 6(a)]有韧窝存在, 断面较粗糙, 而加入 BA-mt 后, 断面[图 6(b)]光滑, 形成均匀片层状结构, 呈典型的脆性断裂。



(a) 储能模量

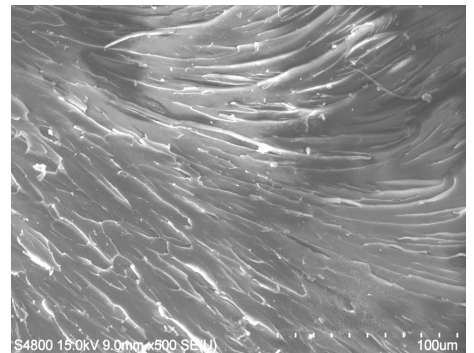


(b) $\text{tg } \delta$

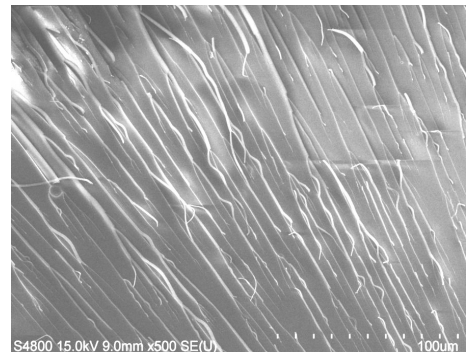
图5 BMI/DABPA/BA-mt 共混树脂固化物的 DMA 结果

Fig. 5 DMA curves of cured BMI/DABPA/BA-mt blends

■-BDB-0; ●-BDB-10; ▲-BDB-20; ▼-BDB-30。



(a) BDB-0



(b) BDB-30

图6 BDB-0 和 BDB-30 固化树脂的 SEM 图片

Fig. 6 SEM images of the cured BDB-0 and BDB-30 blends

共混改性的双马来酰亚胺树脂固化后用 TGA 观察其热稳定性,结果见图 7 和表 2。从表 2 可以看到改性 BMI 树脂中加入 BA-mt 后, T_d^5 和 T_d^{10} 都下降了,说明改性 BMI 树脂的热稳定性有所下降。共混树脂中 BA-mt 的增加使得 BMI 减少,虽然通过烯类反应引入的不饱和基团增加了,但进一步与 BMI 中马来酰亚胺基团发生 Diels-Alder 反应的产物却减少了,导致初始分解温度降低,热稳定性下降。类似的现象也出现在 BMI 与苯并噁嗪的其他共混改性体系中^[17-18]。而加入 BA-mt 的改性双马来酰亚胺固化树脂在 800℃ 的残炭率都有所提升。

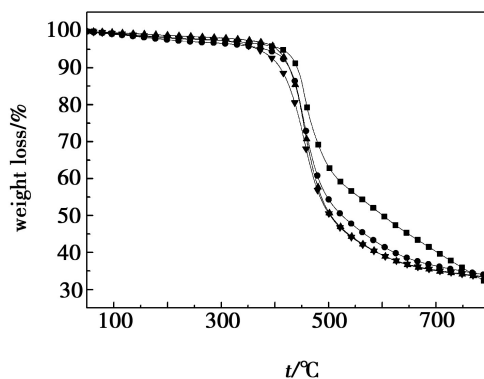


图 7 BMI/DABPA/BA-mt 共混树脂固化物的 TGA 分析
Fig. 7 TGA thermograms of cured BMI/DABPA/BA-mt blends
■-BDB-0; ●-BDB-10; ▲-BDB-20; ▼-BDB-30。

表 2 BMI/DABPA/BA-mt 共混树脂固化物的动态热力学性能和热稳定性

Tab. 2 Thermal stability and dynamic thermal mechanical properties of cured BMI/DABPA/BA-mt blends

试样	储能模量 /MPa ¹⁾				$T_g/°C$	$T_d^5/°C$	$T_d^{10}/°C$	残炭率 $Y_c/\%$ (800℃)
	50℃	100℃	150℃	200℃				
BDB-0	3616	3252	3060	2870(-20.6%) ¹⁾	313	412	441	31.4
BDB-10	3525	3111	2858	2635(-25.2%)	319	382	427	33.8
BDB-20	3719	3245	2948	2686(-27.8%)	293	404	427	33.2
BDB-30	4004	3528	3143	2677(-33.1%)	280	368	410	33.3

注:1)与 50℃ 储能模量相比,200℃ 储能模量下降比例。

2.3 共混改性的 BMI 树脂的弯曲性能

将 BMI 和 DABPA 与 BA-mt 以不同比例混合固化后,测试该体系弯曲性能,结果见表 3。由结果可知,BMI/DABPA 体系中加入 BA-mt 共混,固化所得共混树脂的弯曲强度和弯曲模量都高于固化 BMI/DABPA 树脂体系。这是由于 BA-mt 与 BMI 发生烯类反应、Diels-Alder 反应及噁嗪环的开环反应,使固化体系的交联密度增加,从而增加了树脂的弯曲强度与模量。

表 3 BMI/DABPA/BA-mt 共混树脂固化物的弯曲性能¹⁾

Tab. 3 Bending properties of the cured BMI/DABPA/BA-mt blends

试样	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
BDB-0	38(0.22 ¹⁾)	3617(0.050 ^{a)})
BDB-10	44(0.34)	3760(0.036)
BDB-20	65(0.27)	3642(0.034)
BDB-30	46(0.16)	3742(0.103)

注:1)为离散系数 C_v 。

2.4 共混改性 BMI 树脂的吸水率

改性 BMI 固化树脂的吸水率见图 8。可以看到,固化改性 BMI 树脂的吸水率随浸泡时间的增加而上宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2012 年 第 5 期

升,2 d 后趋向平稳。随着 BA-mt 含量的增加,共混树脂的吸水率明显降低。这一方面是由于苯并噁嗪具有吸水率低的特点,另一方面也是与体系交联密度增加有关。使体系中能容纳水分子的空间减小,水分子在树脂中的渗透和扩散变得困难,从而吸水率降低。

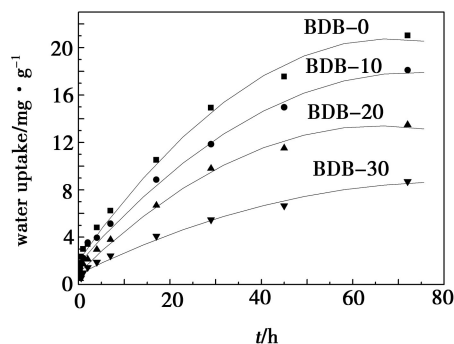


图 8 BMI/DABPA/BA-mt 共混树脂固化物的吸水率随时间变化

Fig. 8 Water absorption curves of cured BMI/DABPA/BA-mt blends

■-BDB-0; ●-BDB-10; ▲-BDB-20; ▼-BDB-30。

3 结论

以间甲苯胺,烯丙基双酚 A 和多聚甲醛为原料

合成了一种烯丙基双酚 A 型苯并噁嗪(BA-mt), 将其与 BMI/DABPA 进行不同比例共混, 共混树脂的固化温度下降。BMI/DABPA 体系加入 BA-mt 后热稳定性下降, 但 T_d^{10} 仍超过 400℃, 而残炭率达 33% 以上。加入 10 份 BA-mt 的 BMI/DABPA 共混树脂的 T_g 为 319℃, 共混树脂的弯曲强度提高至 44 MPa, 而 BA-mt 的加入使得共混改性双马来酰亚胺固化树脂的吸水率降低。

参考文献

[1] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 7-8, 20, 57-58, 166-167

[2] 周宏福, 刘润山. 双马来酰亚胺树脂的改性研究进展[J]. 合成技术及应用, 2009, 24(2): 35-40

[3] Li W, Liu F, Wei L, et al. Synthesis, morphology and properties of poly dimethylsiloxane-modified allylated novolac/4,4'-bismaleimidodiphenyl-methane[J]. Eur. Polym. J., 2006, 42(3): 580-592

[4] Yao Y, Zhao T, Yu Y. Novel thermosetting resin with a very high glass-transition temperature based on bismaleimide and allylated novolac[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2005, 97(2): 443-448

[5] Zheng H, Li Z, Zhu Y. Bismaleimide modified by allyl novolac for superabrasives[J]. 中国化学工程学报(英文版), 2007, 15(2): 302-304

[6] Ishida H, Allen D J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy[J]. Polymer, 1996, 37(20): 4487-4495

[7] Takeichi T, Guo Y. Preparation and properties of poly(urethane-benzoxazine)s based on monofunctional benzoxazine monomer[J]. Polym. J., 2001, 33(5): 437-443

[8] 彭朝荣, 顾宜. 新型无卤无磷阻燃印制线路板基板[J]. 覆铜板资讯, 2005(4): 14-15

[9] Holly F W, Cope A C. Condensation products of aldehydes and ketones with o-aminobenzyl alcohol and o-hydroxybenzylamine[J]. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66: 1875-1879

[10] Ishida H, Sanders D P. Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aromatic amines[J]. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2000, 38(24): 3289-3301

[11] Agag T, Geiger S, Alhassan S M, et al. Low-viscosity polyether-based main-chain benzoxazine polymers precursors for flexible thermosetting polymers[J]. Macromolecules, 2010, 43(17): 7122-7127

[12] Ishida H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems. US, USP 5543516[P], 1996-08-06

[13] Shen S B, Ishida H. Synthesis and characterization of polyfunctional naphthoxazines and related polymers[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61(9): 1595-1605

[14] Liu Y L, Yu J M, Chou C I. Preparation and properties of novel benzoxazine and polybenzoxazine with maleimide group[J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2004, 42(23): 5954-5963

[15] Jin L, Agag T, Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: synthesis and properties[J]. Eur. Polym. J., 2010, 46(2): 354-363

[16] Chaisuwan T, Ishida H. Highly processible maleimide and nitrile functionalized benzoxazines for advanced composites applications[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2010, 117(4): 2559-2565

[17] Takeichi T, Saito Y, Agag T, et al. High-performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide[J]. Polymer, 2008, 49(5): 1173-1179

[18] Kumar K S S, Nair C P, Reghunadhan S R, et al. Benzoxazine-bismaleimide blends: curing and thermal properties[J]. Eur. Polym. J., 2007, 43(12): 5084-5096

[19] Chou C I, Liu Y. High performance thermosets from a curable diels-alder polymer possessing benzoxazine group in the main chain[J]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2008, 46: 6509-6518

[20] 郭颖. 新型苯并噁嗪的合成及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011

[21] Agag T, Takeichi T. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets[J]. Macromolecules, 2003, 36(16): 6010-6017

[22] Morgan R J, Shin E, Rosenberg B, et al. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices[J]. Polymer, 1997, 38(3): 639-646

[23] Reyx D, Campistron I, Caillaud C, et al. Thermal reaction between n-phenylmaleimide and 2-allylphenol as a model for the crosslinking reaction in bismaleimide polymerization with diallylbisphenol A[J]. Macromol. Chem. Phys., 1995, 196(3): 775-785

[24] Low H Y, Ishida H. Mechanistic study on the thermal decomposition of polybenzoxazines: effects of aliphatic amines[J]. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1998, 36: 1935-1946

[25] Low H Y, Ishida H. Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines[J]. Polymer, 1999, 40: 4365-4376

(编辑 任涛)