有机化学 DOI: 10.6023/cjoc201511029 研究简报
Chinese Journal of Organic Chemistry NOTE

侧链含苯甲酰基的芳醚型苯并噁嗪树脂的合成、热稳定性和机械性能研究

李 雷[a,b] 朱芝田[a] 金凯凯[a] 王佳佳[a] 郑世军*[,b] 房 强*[,a]
([a]中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)
([b]郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052)

摘要 报道一种新型的侧链含苯甲酰基的芳香醚型苯并噁嗪单体 **L-1**. 这种单体熔点低(<125 ℃)、易溶于普通的有机溶剂. 该单体在加热时发生开环聚合, 聚合物表现出较高的热稳定性, 在氮气中 5%的重量损失温度达 380 ℃, 在800 ℃下的残炭率为66%. 聚合物也表现出较好的力学性能, 用其粘合的两片铝板的层间剪切强度可达6.5 MPa. 相反, 不含苯甲酰基的芳香醚型苯并噁嗪 **L-2**, 其聚合物在氮气中 5%热重损失温度、800 ℃下残炭率和剪切强度分别为322 ℃, 43%和 4.7 MPa. 可见, 芳香醚型苯并噁嗪分子结构中引入大体积的苯甲酰基, 可显著地提高树脂的性能. 这种新型苯并噁嗪树脂, 可望用作纤维增强复合材料基体树脂和金属粘合剂等.

关键词 苯并噁嗪; 苯甲酰基; 热稳定性; 机械性能

Synthesis, Thermostability and Mechanical Properties of the Ether-Based Benzoxazine Resin with Benzoyl Moiety in the Side Chain

Li, Lei[a,b] Zhu, Zhitian[a] Jin, Kaikai[a] Wang, Jiajia[a] Zheng, Shijun*[,b] Fang, Qiang*[,a]
([a] *Key Laboratory of Synthetic and Self-Assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032*)
([b] *School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

Abstract A new ether-based benzoxazine monomer having a benzoyl moiety in the side chain is reported. This monomer showed good solubility in common organic solvents and low melting point (<125 ℃). Upon heating at high temperature, the monomer converted to an insoluble and infusible resin, which showed high thermostability with a 5 wt% weight loss temperature of 380 ℃ and a char yield of 66% at 800 ℃. Moreover, the resin exhibited good addhesion ability to metals with the shear strength of 6.5 MPa. For comparison, a benzoxazine without benzoyl unit was prepared. After cured, such a comparative benzoxazine showed a 5 wt% weight loss temperature of 322 ℃ and a char yield of 43%, and the shear strength of 4.7 MPa, respectively. These results indicate that the introduction of the a benzoyl moiety into the ether-based benzoxazine as the side chain can efficiently improve both of the thermostability and mechanical properties of the benzoxazine. This new benzoxazine could be used as matrix or producing the carbon/glass fiber reinforced composites, as well as the adhesives for binding the metals.

Keywords benzoxazine; benzoyl; thermostability; mechanical properties

苯并噁嗪是一类含氮、氧六元杂环结构的新型热固树脂, 由伯胺、酚和甲醛经缩合反应得到[1~6]. 苯并噁嗪单体在加热时会发生开环聚合反应, 在聚合过程中无小分子释放, 得到的聚合物具有零收缩率、低吸水率、较好的阻燃性能和良好的机械性能等优点[7~10]. 由于这些优异的性能, 苯并噁嗪的应用范围日益增大, 已作为电子封装材料、阻燃材料、复合材料基体树脂等被广泛使用[11~14].

苯并噁嗪具有灵活的分子设计性, 将柔性的醚键引入其中, 可使树脂具有较好的机械性能, 近年来得到了

* E-mail: qiangfang@mail.sioc.ac.cn; zsj316@zzu.edu.cn
Received November 16, 2015; revised November 29, 2015; published online December 21, 2015.
Project supported by the Natural Science Foundation of China (Nos. 21374131, 21574146).
国家自然科学基金(Nos. 21374131, 21574146)资助项目.

 © 2016 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS

广泛关注[15~18]. 然而, 醚键的存在往往导致树脂耐热性能的降低, 从而不能满足工业界对高耐热材料的应用需求[17,18]. 注意到, 将刚性的酮基引入聚苯分子中作为侧链, 不仅能够抑制分子链间的相互作用, 而且可以保持聚合物的耐热性能[19~22]. 受此启发, 我们设计合成了一种新型的侧链含苯甲酰基的芳香醚型苯并噁嗪 **L-1**, 其化学结构如图 1 所示. **L-1** 高温聚合后, 其产物表现出较高的热稳定性, 在氮气中 5%的热重损失温度达 380 ℃, 在 800 ℃下的残炭率为 66%. 聚合物也表现出较好的力学性能, 用其粘合的两片铝板的层间剪切强度达到了 6.5 MPa. 相反, 不含苯甲酰基的芳香醚型苯并噁嗪 **L-2**(图 1), 其聚合物在氮气中的 5%热重损失温度、800 ℃下的残炭率和剪切强度分别为 322 ℃, 43%和 4.7 MPa. 以上结果表明, 在苯并噁嗪分子骨架中引入苯甲酰基侧基, 不仅能够改善树脂的加工性能, 而且能够提高树脂的耐热性能和剪切强度. 本文报道详细结果.

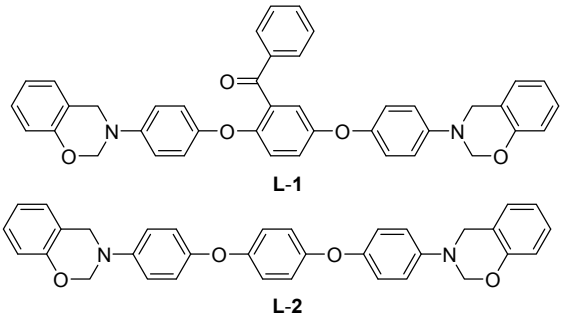


图 1 苯并噁嗪单体的化学结构式

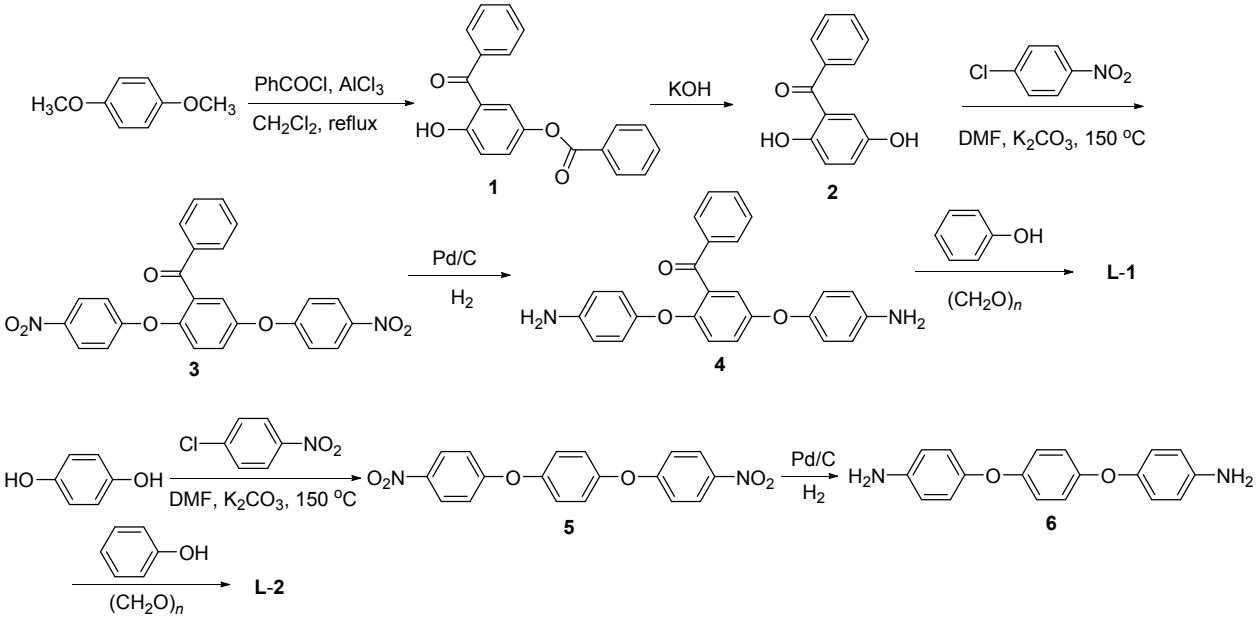
Figure 1 The chemical structure of the benzoxazines

1 结果与讨论

1.1 合成与表征

单体 **L-1** 和对照单体 **L-2** 通过溶剂法制备, 它们的合成路线如 Scheme 1 所示. 化合物 **1** 通过傅-克反应制备. 合成化合物 **2** 时, 当使用浓盐酸为介质时, 水解 5 h 后, 产物收率仍然较低; 但当使用氢氧化钾水溶液为介质时, 可高收率地得到化合物 **2**. 原因可能是, 芳香酯 **1** 在强碱介质中水解时, 生成的酚和苯甲酸均能与碱成盐, 使化学平衡向有利于产物的方向移动, 从而使产物的收率提高. 我们还发现, 在合成苯并噁嗪单体时, 溶剂的选择非常重要. 当氯仿和甲苯作为溶剂时, 反应过程中易产生凝胶, 且副产物较多; 而当高沸点非极性的二甲苯作为溶剂时, **L-1** 和 **L-2** 均可以高收率获得. 因此, 我们最终选择二甲苯作为合成单体的介质.

通过 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR 和元素分析等, 验证了获得的单体 **L-1** 和 **L-2** 的化学结构. 图 2 为单体的核磁共振氢谱谱图. 化学位移在 δ 4.57～4.59 和 5.29～5.32 处的峰, 分别代表了噁嗪环上 $ArCH_2N$ 和 NCH_2O 的特征共振峰. 另外, 在 δ 6.00～7.78 之间的峰归属为苯环上氢的共振峰. 图 3 为单体的核磁共振碳谱谱图, 化学位移在 δ 50.94～50.99 和 80.06～80.21 处的峰分别代表了噁嗪环上 $ArCH_2N$ 和 NCH_2O 氢的特征共振峰, δ 194.95 处的峰归属为单体 **L-1** 中羰基上的碳的共振峰, 其余的峰为苯环上碳的共振峰. 元素分析结果显示, 计算值和测试值好地吻合. 以上结果表明, 所获得的单体 **L-1** 和 **L-2** 的实际化学结构与提出的相吻合.



图式 1 苯并噁嗪单体 **L-1** 和 **L-2** 的合成路径

Scheme 1 The procedure for the synthesis of the benzoxazine monomers **L-1** and **L-2**

 © 2016 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS

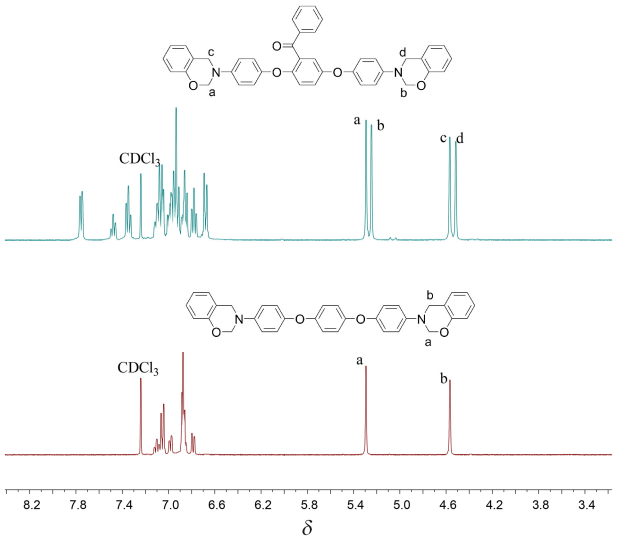


图 2 苯并噁嗪单体的核磁氢谱

Figure 2 ^{1}H NMR spectrum of the benzoxazine monomers ($CDCl_3$, 400 MHz)

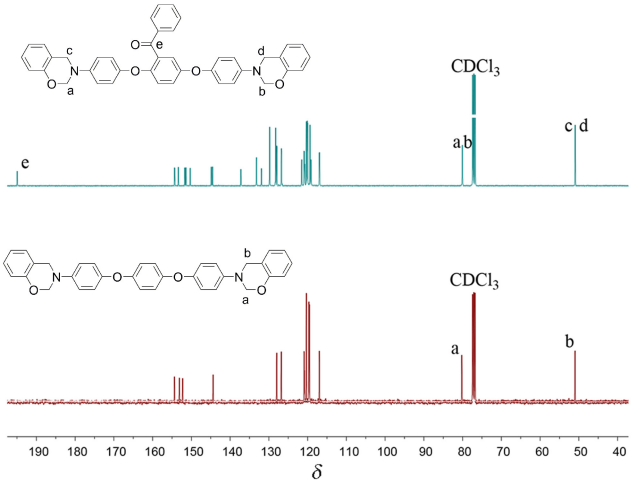


图 3 苯并噁嗪单体的核磁碳谱($CDCl_3$, 126 MHz)

Figure 3 ^{13}C NMR spectrum of the benzoxazine monomers ($CDCl_3$, 126 MHz)

1.2 L-1 和 L-2 的热固化行为

采用差扫描量热法(DSC)考察了 **L-1** 和 **L-2** 的固化行为, 结果如图 4 所示. 图中在 124 和 151 ℃的吸热峰分别代表了 **L-1** 和 **L-2** 的熔点, 单体 **L-1** 中由于含有苯甲酰基侧基, 使分子不能形成紧密的堆积结构, 因而其熔点比 **L-2** 低了 27 ℃. 较低的熔点表明 **L-1** 具有较好的加工性. 由于单体 **L-1** 和 **L-2** 的分子骨架具有一致性, 因此其固化行为也几乎相同, 即都在 210 ℃左右开始固化, 并在 244 ℃出现最大放热峰. 可见, **L-1** 和 **L-2** 显现基本相同的固化行为, 表明在醚型苯并恶嗪分子骨架中, 引入苯甲酰基作为侧基, 能够降低苯并噁嗪的熔点, 但对其固化行为影响较小.

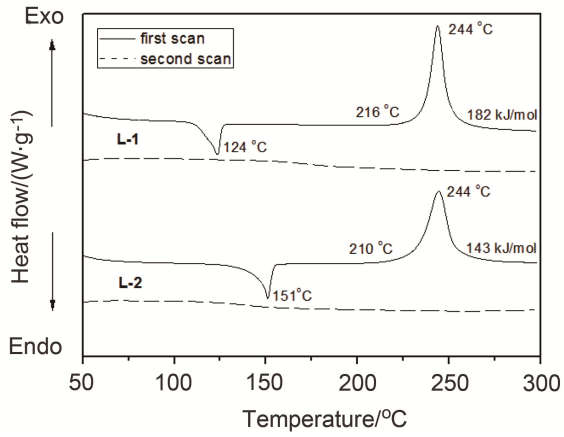


图 4 单体 **L-1** 和 **L-2** 的 DSC 曲线, 升温速率 10 ℃/min

Figure 4 DSC traces of L-1 and L-2 at a heating rate of 10 ℃/min

单体的固化程度采用 FT-IR 光谱表征. 图 5 是单体在不同温度下固化后的 FT-IR 谱图. 可见, 单体 **L-1** 和 **L-2** 在 140 ℃固化 1 h 后, 948 和 943 cm^{-1} 处噁嗪环上 N-C-O 伸缩振动峰和 1506 和 1513 cm^{-1} 处的三取代苯环的吸收峰强度基本没有变化, 表明在该温度下单体没有发生开环固化反应. 但随着温度的升高, 在 180 ℃固化 2 h 后, 948 和 943 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐减弱, 1506 和 1513 cm^{-1} 处的吸收峰强度也降低, 同时, 在 3400 cm^{-1} 附近也出现了酚羟基的特征吸收峰, 表明单体已发生开环反应. 随着固化温度的进一步升高, 酚羟基的特征吸收峰的强度进一步增大. 最终, 单体在 200 ℃固化 2 h 后, 其分子中的噁嗪环的特征吸收峰已经全部消失, 表明单体已经固化完全.

1.3 固化树脂的热稳定性和机械性能

利用热重分析(TGA)考察了完全固化的 **L-1** 和 **L-2** 的热稳定性, 结果列入表 1 中. 可见, 在氮气中, 固化的 **L-1** 的 5%和 10%的热重损失温度分别为 380 和 421 ℃, 其在 800 ℃下的残炭率高达 66%; 而固化的 **L-2** 的 5%和 10%的热重损失温度则分别为 322 和 358 ℃, 其在 800 ℃下的残炭率为 43%. 在空气中, 固化的 **L-1** 的 5%和 10%的热重损失温度分别为 371 和 446 ℃, 而固化的 **L-2** 的 5%和 10%的热重损失温度相对较低, 分别为 357 和 418 ℃. 以上结果表明, 在分子骨架中引入刚性的苯甲酰基作为侧基, 可提高树脂的热稳定性.

已知, 苯并噁嗪通常用作粘合剂和纤维增强的复合材料基体树脂, 因此, 剪切强度是衡量树脂性能的重要指标. 表 1 列出了固化后的 **L-1** 和 **L-2** 的剪切强度. 可见, 当两块铝板之间涂敷 **L-1** 并使其固化后, 铝板的层间剪切强度可达 6.5 MPa; 而 **L-2** 的固化产物则只有 4.7 MPa. 表明, 在分子骨架中引入苯甲酰基团作为侧基,

 © 2016 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS

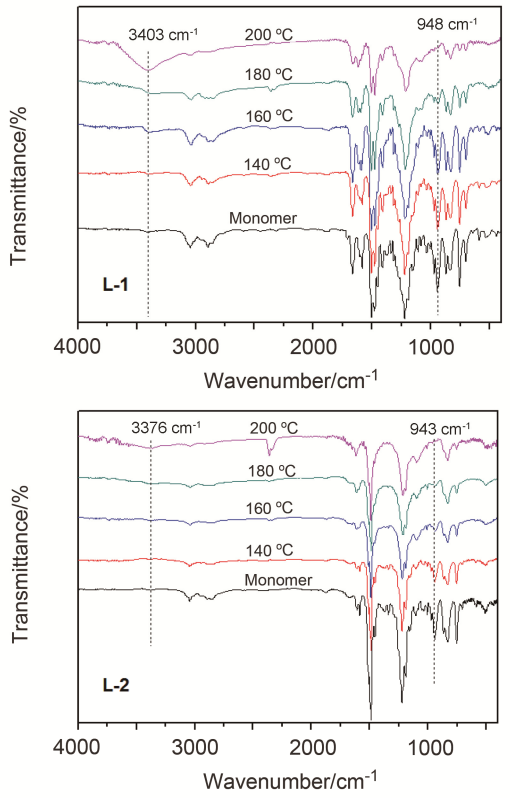


图 5 苯并噁嗪 **L-1** 和 **L-2** 在不同温度下固化的 FT-IR 谱图

Figure 5 FT-IR spectra of monomers **L-1** and **L-2** curing at different temperatures

表 1 单体固化产物的热稳定性和剪切强度

Table 1 Thermostability and shear strength of the cured monomers

聚合物	T_5[a]/℃	T_{10}[a]/℃	残炭率[b]/%	T'_5[c]/℃	T'_{10}[c]/℃	剪切强度/MPa
L-1 固化物	380	421	66.2	371	446	6.5
L-2 固化物	322	358	43.2	357	418	4.7

[a] T_5 和 T_{10} 分别代表在 N_2 氛围中重量损失为 5%和 10%时的温度; [b]温度为 800 ℃下的残炭率(N_2 氛围); [c] T'_5 和 T'_{10} 分别代表在空气中的重量损失为 5%和 10%时的温度.

也能赋予树脂较好的粘接性能. 鉴于 **L-1** 的优良性能, 它可望被用作碳纤维和玻璃纤维增强的复合材料基体树脂, 以及金属粘结剂.

2 结论

我们成功地合成了含苯甲酰基侧基的苯并噁嗪 **L-1**, 以及不含苯甲酰基侧基的苯并噁嗪 **L-2**. 单体的固化行为显示, 苯甲酰基的引入不会影响树脂的固化行为. TGA 数据显示, **L-1** 的固化产物在氮气中的 5%热重损失温度为 380 ℃, 在 800 ℃下的残炭率为 66%; 相反, **L-2** 固化产物的 5%热重损失温度为 322 ℃, 残炭率为 43%. 剪切强度测试显示, **L-1** 固化产物的剪切强度为 6.5 MPa, 而 **L-2** 固化产物的剪切强度则为 4.7 MPa. 表明, 在芳醚型苯并噁嗪分子中引入苯甲酰基, 不仅能够提高树脂的热稳定性, 而且可赋予树脂较高的剪切强度.

3 实验部分

3.1 实验原料

对苯二甲醚(99%)、氯化铝(99%)、对苯二酚(99%)、对氯硝基苯(98%), 百灵威科技有限公司; 苯甲酰氯(99%), 上海凌峰化学试剂有限公司; 多聚甲醛(96%)、苯酚(99%)、氢氧化钾(AR, 98%)、无水碳酸钾(AR, 98%)、钯碳(含钯 10%), 国药集团化学试剂有限公司; 所用试剂均从上海凌峰化学试剂有限公司或国药集团化学试剂有限公司购买.

化合物 **1** 通过参考[23]文献合成制得, m.p. 95～97 ℃; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.16 (d, J=8.9 Hz, 1H), 7.37～7.40 (m, 1H), 7.45～7.63 (m, 7H), 7.71～7.73 (m, 2H), 8.15 (d, J=7.1 Hz, 2H), 11.96 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ: 118.89, 119.48, 125.76, 128.63, 128.71, 129.19, 129.30, 130.25, 132.34, 133.89, 137.51, 142.07, 161.07, 165.46, 200.95; FT-IR (KBr) δ: 3062, 1736, 1633 cm^{-1}.

3.2 测试与表征仪器

核磁氢谱碳谱分别采用 Bruker AV-400 和 Varian Mercury-300 核磁共振仪; 傅里叶红外光谱(FT-IR)采用 Thermo Nicolet 380 红外光谱仪, KBr 压片法, 扫描范围 500～4000 cm^{-1}; 示差扫描量热法(DSC)采用 TA Q200 示差扫描量热仪, 氮气气流为 50 mL/min, 以 10 ℃/min 的升温速率从 40 ℃升温至 300 ℃; 热重损失(TGA)采用 Netzsch TG 209 F1 热重损失分析仪, 以 10 ℃/min 的升温速率从 40 ℃升至 800 ℃; 聚合物的剪切强度测试采用 Instron 5867 型万能材料试验机, 25 ℃下采用拉伸模式, 速率为 2 mm/min.

3.3 单体的合成

3.3.1 2,5-二羟基二苯甲酮(**2**)的合成

在500 mL烧杯中, 加入25.4 g化合物**1** (79.8 mmol)和300 mL去离子水, 加入氢氧化钾颗粒, 搅拌均匀, 调节体系pH到12, 并保持搅拌4 h. 滴加浓硫酸中和至中性, 过滤体系中析出的沉淀, 并用100 mL乙酸乙酯溶解, 再次过滤除去有机相中不溶物. 有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩, 得到15.6 g黄色固体**2**, 产率91%. m.p. 122～124 ℃(文献值[23] m.p. 122～124 ℃); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 6.97～7.00 (m, 1H), 7.03～7.09 (m, 2H), 7.46～7.61 (m, 4H), 7.66～7.69 (m, 2H), 11.57 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ: 118.50, 118.90, 119.31,

 © 2016 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS

125.06, 128.48, 129.12, 132.16, 137.67, 147.45, 157.19, 201.47; FT-IR (KBr) *v*: 3361, 3067, 1686 cm^{-1}.

3.3.2 2,5-双(4-硝基苯氧基)二苯甲酮(**3**)的合成

在 100 mL 二口瓶中, 抽换气, 保持 N_2 气氛, 加入 4.28 g 的 **2** (20.0 mmol)、6.08 g 碳酸钾(44.0 mmol)和 6.30 g 对氯硝基苯(40.0 mmol), 用 50 mL 的 *N*,*N*-二甲基甲酰胺溶解, 体系加热到 150 ℃, 保持 8 h. 降温至室温, 倒入 100 mL 去离子水中, 过滤沉淀, 并在 80 ℃的真空烘箱中干燥 12 h, 得到 8.03 g 棕色固体 **3**, 产率 88%. m.p. 111～113 ℃; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) *δ*: 6.84 (d, *J*=9.2 Hz, 2H), 7.13 (d, *J*=9.1 Hz, 2H), 7.23 (d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.28～7.35 (m, 2H), 7.43 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.58 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.74～7.76 (m, 2H), 8.12 (d, *J*=9.2 Hz, 2H), 8.26 (d, *J*=9.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) *δ*: 116.86, 117.62, 122.01, 123.54, 124.14, 125.85, 126.15, 128.56, 129.73, 133.91, 133.95, 136.37, 142.93, 143.27, 148.89, 152.01, 162.32, 162.58, 193.27; FT-IR (KBr) *v*: 1668, 1516, 1232 cm^{-1}. Anal. calcd for $C_{25}H_{16}N_2O_7$: C 65.79, H 3.53, N 6.14; found C 65.73, H 3.54, N 6.15.

3.3.3 2,5-双(4-氨基苯氧基)二苯甲酮(**4**)的合成

在 100 mL 茄型瓶中依次加入 8.9 g 的 **3** (19.5 mmol)和 0.8 g 钯碳, 用 60 mL 乙酸乙酯溶解, 体系抽换气, 通入氢气, 加热到 30 ℃, 搅拌, 24 h 停止反应. 过滤掉钯碳, 反应液浓缩, 粗产物用 SiO_2 柱层析分离[展开剂 *V*(乙酸乙酯)∶*V*(正己烷)=3∶7], 最终得到 6.1 g 黄色固体 **4**, 产率 79%. m.p. 245～247 ℃; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) *δ*: 3.54 (s, 4H), 6.56～6.53 (m, 2H), 6.65～6.63 (m, 4H), 6.88～6.82 (m, 3H), 7.00～6.97 (m, 1H), 7.13 (d, *J*=2.9 Hz, 1H), 7.36～7.45 (m, 2H), 7.53 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.80～7.88 (m, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) *δ*: 116.09, 116.31, 118.22, 119.02, 120.14, 120.71, 120.76, 128.25, 129.86, 131.22, 133.19, 137.33, 142.56, 142.90, 148.67, 149.05, 150.80, 153.81, 195.39; FT-IR (KBr) *v*: 3439, 3360, 1654, 1210 cm^{-1}. Anal. calcd for $C_{25}H_{20}N_2O_3$: C 75.74, H 5.08, N 7.07; found C 75.79, H 5.06, N 7.06.

3.3.4 1,4-双(4-硝基苯氧基)苯(**5**)的合成

合成过程与 **3** 相似, 用对苯二酚和对氯硝基苯作为反应原料, 得到浅黄色固体 **5**, 产率 91%. m.p. 232～234 ℃(文献值[24] m.p. 231～234 ℃); ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz) *δ*: 7.18 (d, *J*=9.1 Hz, 4H), 7.30 (s, 4H), 8.25 (d, *J*=9.2 Hz, 4H); ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 126 MHz) *δ*: 122.69, 127.84, 131.50, 147.66, 156.66, 168.18; FT-IR (KBr) *v*: 1505, 1245 cm^{-1}.

3.3.5 1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(**6**)的合成

化合物 **6** 的合成与 **4** 的相似, 用化合物 **5** 作为起始原料, 经还原得到棕色固体 **6**, 产率 89%. m.p. 171～173 ℃(文献值[24] m.p. 1722～174 ℃); ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz) *δ*: 4.91 (s, 4H), 6.56 (d, *J*=8.6 Hz, 4H), 6.70 (m, *J*=8.6 Hz, 4H), 6.81 (s, 4H); ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 126 MHz) *δ*: 114.98, 118.16, 120.33, 145.13, 146.7, 153.51; FT-IR (KBr) *v*: 3312, 3220, 1495, 1272 cm^{-1}.

3.3.6 苯并噁嗪单体 **L-1** 和 **L-2** 的合成

在 150 mL 二口瓶中依次加入 3.96 g 的 **4** (10 mmol)、1.88 g 苯酚(20 mmol)和 1.20 g 多聚甲醛(40 mmol), 用 60 mL 二甲苯溶解, 体系加热到 140 ℃, 保持 5 h 得到均相溶液, 停止反应, 降温至室温, 倒入正己烷中沉降, 得到浅黄色不溶固体, 过滤不溶物, 并用 50 mL 氯仿溶解, 分别用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液和去离子水各洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤, 有机相浓缩. 60 ℃下, 在真空烘箱中干燥 12 h, 得到浅棕色 **L-1** 粉末 4.81 g, 产率 76%. m.p. 117～126 ℃; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) *δ*: 4.57 (d, *J*=20.8 Hz, $ArCH_2N$), 5.29 (d, *J*=18.6 Hz, NCH_2O), 7.00～7.78 (m, ArH); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) *δ*: 50.94, 80.06, 116.92, 116.98, 119.12, 119.37, 120.00, 120.08, 120.10, 120.33, 120.74, 120.76, 120.86, 120.91, 121.52, 126.75, 126.78, 127.94, 127.95, 128.24, 129.78, 131.90, 133.20, 137.22, 144.52, 144.86, 150.31, 151.40, 151.71, 153.35, 154.31, 154.34, 194.95. found C 77.49, H 5.20, N 4.47; FT-IR (KBr) *v*: 1667, 1506, 1224, 1033, 943 cm^{-1}. Anal. calcd for $C_{41}H_{32}N_2O_5$: C 77.83, H 5.10, N 4.43.

L-2 合成路线和 **L-1** 的相同, 使用 **6**、苯酚和多聚甲醛作为反应原料, 得到单体 **L-2** 为浅黄色固体, 产率 70%. m.p. 147～153 ℃; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) *δ*: 4.59 (s, $ArCH_2N$), 5.32 (s, NCH_2O), 6.80～7.09 (m, Ar); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) *δ*: 50.99, 80.21, 116.97, 119.53, 119.68, 120.33, 120.82, 120.90, 126.80, 127.96, 144.39, 152.25, 153.10, 154.36; FT-IR (KBr) *v*: 1513, 1054, 1238, 948, 817 cm^{-1}. Anal. calcd for $C_{34}H_{28}N_2O_4$: C 77.25, H 5.34, N 5.30; found C 77.05, H 5.36, N 5.26.

3.4 苯并噁嗪树脂及剪切样条的制备

将苯并噁嗪单体置于在真空烘箱中, 于 60 ℃下干燥 12 h. 完全干燥的单体置于固化管中, 于电热恒温干燥箱中梯度升温固化. 梯度升温过程为: 140 ℃/1 h, 160 ℃/1 h, 180 ℃/2 h, 200 ℃/2 h 和 220 ℃/2 h. 样品自然冷却到室温, 即得到用于热失重分析(TGA)测试的完全固化的树脂.

 © 2016 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS

剪切测试样条的制备步骤如下: 将经过干燥的单体加热至熔融后, 迅速涂抹到两块铝板的表面(涂敷面积为 12.5 mm×25.0 mm), 然后将涂有树脂的部分叠合, 叠合部分施加 1 kg/cm^2 的压力, 并用夹具固定后, 置于电热烘箱中, 按照上述制备TGA样品的方式, 完成梯度升温过程. 如此制得用于测试剪切强度的样条. 最终的测试结果取 10 个样条的数据平均值.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1**～**6** 的核磁氢谱. 这些材料可以免费从本刊网站(http://sioc-journal.cn/)上下载.

References

[1] Kim, H. J.; Brunovska, Z.; Ishida, H. *Polymer* **1999**, *40*, 1815.
[2] Ishida, H.; Ohba, S. *Polymer* **2005**, *46*, 5588.
[3] Chernykh, A.; Agag, T.; Ishida, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5121.
[4] Agag, T.; Takeichi, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6010.
[5] Chaisuwan, T.; Ishida, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 548.
[6] Wang, J.; Wu, M.; Liu, W.; Yang, S.; Bai, J.; Ding, Q.; Li, Y. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1024.
[7] Ishida, H.; Allen, D. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1019.
[8] Ishida, H.; Low, H. Y. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1099.
[9] Agag, T.; Jin, L.; Ishida, H. *Polymer* **2009**, *50*, 5940.
[10] Jin, L.; Agag, T.; Ishida, H. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 354.
[11] Rimdusit, S.; Ishida, H. *Polymer* **2000**, *41*, 7941.
[12] Kim, H. J.; Brunovska, Z.; Ishida, H. *Polymer* **1999**, *40*, 1815.
[13] Brunovska, Z.; Ishida, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 2937.
[14] Espinosa, M. A.; Cadiz, V.; Galia, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 470.
[15] Cao, G.; Chen, W.; Liu, X. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 739.
[16] Chernykh, A.; Agag, T.; Ishida, H. *Polymer* **2009**, *50*, 3153.
[17] Andronescu, C.; Gârea, S. A.; Deleanu, C.; Iovu, H. *Thermochim. Acta* **2012**, *530*, 42.
[18] Thirukumaran, P.; Shakila, A.; Muthusamy, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 7959.
[19] Wang, Y.; Quirk, R. P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3495.
[20] Pasquale, A. J.; Sheares, V. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2611.
[21] Bloom, P. D.; Sheares, V. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3505.
[22] Ghassemi, H.; Ndip, G.; McGrath, J. E. *Polymer* **2004**, *45*, 5855.
[23] Park, K. K.; Lee, H. J.; Kim, E. H.; Kang, S. K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *159*, 17.
[24] Chen, Z.; Li, Z.; Yang, L.; Liang, J.; Yin, J.; Yu, G.; Liu, S. *Dyes Pigm.* **2015**, 121, 170.

(Li, L.; Lu, Z.)

 © 2016 Chinese Chemical Society & SIOC, CAS