

橡塑助剂

# 一种全生物基水溶性苯并噁嗪树脂： 合成及热与表面性能

陆寅<sup>1</sup>, 盛维琛<sup>1\*</sup>, 孟付良<sup>2</sup>, 周大鹏<sup>2</sup>, 张媛<sup>1</sup>, 张侃<sup>1</sup>

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013; 2. 杭摩新材料集团股份有限公司, 浙江 湖州 330523)

**摘要:** 使用虎杖苷作为酚源, 糠胺作为胺源合成了全生物基苯并噁嗪单体 (PDA-fa), 采用 <sup>1</sup>HNMR 和 FTIR 表征了单体的结构。以 DSC 和原位红外 (*In situ* FTIR) 研究了 PDA-fa 的固化行为, 采用热机械分析 (TMA) 仪、TG 和接触角测量仪测试了虎杖苷-糠胺基聚苯并噁嗪 [Poly(PDA-fa)] 膜的热性能及表面性能。结果表明, PDA-fa 的固化峰值温度为 183.4 °C。Poly(PDA-fa) 的玻璃化转变温度达到 230 °C (DSC) / 231 °C (TMA), 5% 和 10% 热失重温度分别为 306 和 338 °C, 800 °C 残炭率高达 61%。其膜的表面能为 43.6 mJ/m<sup>2</sup>。PDA-fa 具有一定水溶性, 其热聚合为经典的噁嗪环阳离子开环聚合, 呋喃结构和连接单元中双键也可产生额外交联作用, 有助于形成三维网络结构, 并具备形成涂层膜的能力。随着固化程度提高, Poly(PDA-fa) 膜表面更亲水。

**关键词:** 生物基苯并噁嗪; 热性能; 表面性能; 热固性树脂; 橡塑助剂

中图分类号: TQ323.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0604-07

## A water-soluble fully bio-benzoxazine: Synthesis and thermal & surface properties

LU Yin<sup>1</sup>, SHENG Weichen<sup>1\*</sup>, MENG Fuliang<sup>2</sup>, ZHOU Dapeng<sup>2</sup>, ZHANG Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Kan<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; 2. Hangmo New Materials Group Co., Ltd., Huzhou 330523, Zhejiang, China)

**Abstract:** A fully bio-based benzoxazine monomer (PDA-fa) was synthesized by using polydatin as phenol source and furfurylamine as amine source and characterized by <sup>1</sup>HNMR and FTIR. The curing behaviors of PDA-fa were investigated by DSC and *in situ* FTIR. Thermal and surface properties of polydatin-furfurylamine based polybenzoxazine [Poly(PDA-fa)] films were measured by thermomechanical analysis (TMA), TGA and contact angle meter. The results showed that PDA-fa exhibited an endothermic peak at 183.4 °C. The glass transfer temperature of Poly(PDA-fa) was 230 °C (DSC)/231 °C (TMA). The 5% and 10% mass loss temperatures were 306 and 338 °C, respectively. The char yield at 800 °C was as high as 61%. The surface energy of film was 43.6 mJ/m<sup>2</sup>. PDA-fa had a certain water solubility, and its thermal polymerization is the classical cationic ring-opening polymerization of oxazine ring. The furan structure and the double bond in the connecting unit could produce extra crosslinks, which contributed to the formation of three-dimensional network and had the ability to form a coating film. With the improvement of curing degree, the surface of Poly(PDA-fa) film became more hydrophilic.

**Key words:** bio-based benzoxazine; thermal property; surface property; thermoset resin; rubber and plastics auxiliaries

生物质作为一种无限来源的天然原料, 可用于制备层次复杂、精致和专门设计的材料, 满足现有

和新兴高端技术应用需求, 具有传统石油基材料不具备的原料可再生、绿色环境友好及可生物降解等

收稿日期: 2021-09-26; 定用日期: 2021-11-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210977

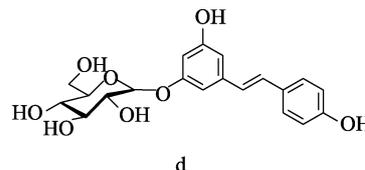
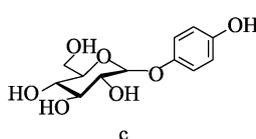
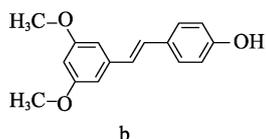
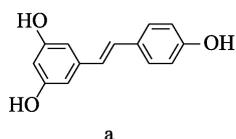
基金项目: 国家自然科学基金 (52073125)

作者简介: 陆寅 (1998—), 男, 硕士生。联系人: 盛维琛 (1977—), 男, 博士, 副教授, E-mail: shengweichen@ujs.edu.cn。

优点,对改善当前环境和满足人类长远能源战略发展意义重大<sup>[1-2]</sup>。

苯并噁嗪聚合物具有不易燃、玻璃化转变温度( $T_g$ )和热稳定性高、固化收缩率低及力学、介电和粘接性能优异的特点<sup>[3-7]</sup>。自HOLLY和COPE首次合成邻羟基苯甲胺基苯并噁嗪单体以来<sup>[8]</sup>,引发了研究者的广泛关注<sup>[9-13]</sup>。迄今为止,苯并噁嗪聚合物已开始成为传统热固性树脂的替代品。然而,早期用于合成苯并噁嗪的原料大部分来自石油。而利用苯并噁嗪和聚苯并噁嗪灵活的分子设计性——引入不同的酚源和胺源进行Mannich缩合反应,可以很容易地将基于生物质的产品纳入其结构中<sup>[14]</sup>。因此,利用可再生的生物质原料制备环境友好型苯并噁嗪逐渐成为研究热点<sup>[15-17]</sup>。对于全生物基苯并噁嗪而言,由于甲醛在生物质范围内可从甲醇中得到,因此生物质胺类和生物质酚类化合物的选择是影响其固化温度和耐热性关键,而这二者是苯并噁嗪研究领域一直关注的经典性质。生物质胺的选择较少,通常选用糠胺和硬脂胺<sup>[18-21]</sup>。糠胺的呋喃环可参与苯并噁嗪反应,提高体系交联密度,改善产

物的耐热性。硬脂胺链较长显柔性,会降低固化物的 $T_g$ 和耐热性,但在防腐涂料中具有潜在应用。最近,LIU等用脱氢枞胺合成了完全生物基的苯并噁嗪,但固化后产物耐热性欠佳<sup>[22-23]</sup>。生物质酚的选择较多,有腰果酚<sup>[24-25]</sup>、愈创木酚<sup>[26]</sup>、丁香酚<sup>[27]</sup>、香豆素<sup>[16]</sup>、厚朴酚<sup>[28]</sup>、芝麻酚<sup>[23,29]</sup>等。基于腰果酚的苯并噁嗪由于存在柔性长烷基链,固化物 $T_g$ 较低、耐热性较差。由愈创木酚合成的单官能苯并噁嗪由于交联位点有限,固化物 $T_g$ 也较低。丁香酚、香豆素和厚朴酚含可聚合双键,合成的生物基苯并噁嗪耐热性较好。本课题组最近基于白藜芦醇〔结构式(a)〕/紫檀芪〔结构式(b)〕合成了三官能度白藜芦醇糠胺基苯并噁嗪(RES-fa)<sup>[30]</sup>和单官能度紫檀芪糠胺基苯并噁嗪(PTE-fa)<sup>[18]</sup>,噁嗪环、双键及呋喃结构协同可形成更多的交联结构,固化物耐热性较高。而DUMAS等<sup>[31]</sup>用熊果苷〔结构式(c)所示〕为酚源,糠胺为胺源合成了一种苯并噁嗪单体A-fa,固化温度相对较低,且糖苷结构赋予了其独特的水可溶性,拓宽了苯并噁嗪使用途径。然而,这些体系的固化峰值温度均高于200℃,不利于节能降耗。



基于白藜芦醇和熊果苷的研究,作者设想了一种原料酚〔结构式(d)〕,通过替换紫檀芪中的甲氧基团,或使白藜芦醇的羟基反应,使其具有与熊果苷一样的糖元结构,期望能够获得一种同时具有白藜芦醇基聚苯并噁嗪和熊果苷基聚苯并噁嗪优点的产物。幸运的是,生物质源材料——虎杖苷存在这种结构,已在修复肾功能损伤、保护肝脏、抗癌细胞增殖方面有研究与应用<sup>[32-35]</sup>。目前,鲜见将虎杖苷用于热固性树脂的报道,本文以虎杖苷为酚源,糠胺作为胺源,合成了一种全生物基双官能度苯并噁嗪树脂,用<sup>1</sup>HNMR和FTIR对其结构进行表征,利用DSC和 $In situ$  FTIR揭示了其固化行为,并研究了其热性能、表面性能以及水溶性,以期得到一种固化后聚合物耐热性质优异的水溶性苯并噁嗪单体,拓展苯并噁嗪应用领域。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

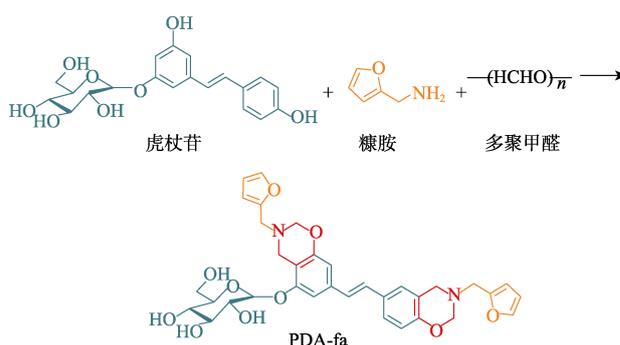
虎杖苷(缩写为PDA,质量分数为95%)、糠胺(缩写为fa,质量分数为99%)、多聚甲醛(分析纯)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,4-二氧六环、乙醇、乙酸乙酯、 $N,N$ -二甲基甲酰胺均为分

析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均直接使用。

### 1.2 虎杖苷-糠胺基苯并噁嗪单体(PDA-fa)的合成

在100 mL圆底烧瓶中加入虎杖苷(3.901 g, 0.010 mol)、糠胺(1.942 g, 0.020 mol)、多聚甲醛(1.760 g, 0.044 mol)和溶剂1,4-二氧六环65 mL。将体系升温至120℃,回流反应12 h。待体系降至室温后,用柱层析法进行提纯,淋洗剂为体积比为19:1的乙酸乙酯和乙醇,结晶后得到橙色固体,过滤后在真空烘箱中60℃下干燥48 h,产率51%。

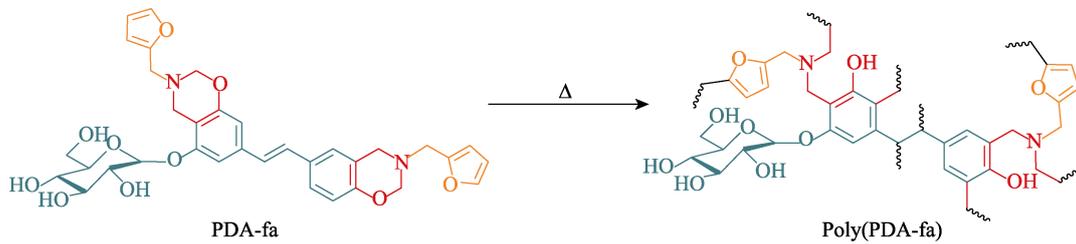
虎杖苷基苯并噁嗪单体化合物PDA-fa的合成路线如下所示。



### 1.3 虎杖苷-糠胺基聚苯并咪唑 [ Poly(PDA-fa) ] 的制备

将苯并咪唑单体放置于烘箱中, 分别在 120、

140、160、180、200、220 °C 下热处理 1 h 后得到不同温度热处理后聚苯并咪唑 Poly(PDA-fa)。反应式如下所示:



### 1.4 虎杖苷-糠胺基聚苯并咪唑 [ Poly(PDA-fa) ] 膜的制备

将 PDA-fa 溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 制成 500 g/L 的溶液。将超声清洗后的载玻片浸入溶液中, 以 300 mm/min 的速度拉离液面, 然后将载玻片放入烘箱中, 于 140 °C 下蒸干溶剂, 经 3 种不同热处理方式得到不同固化阶段的聚苯并咪唑膜: (I)140、160 和 180 °C 分别固化 1 h; (II)140、160、180、200 °C 分别固化 1 h; (III)140、160、180、200、220 °C 分别固化 1 h。

### 1.5 测试分析与表征

核磁共振谱使用 Bruker AVANCE II 400 MHz 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司) 测试, 以氘代二甲基亚砜 ( $DMSO-d_6$ ) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 作为内标。红外光谱 (FTIR) 用 Nicolet Nexus 670 傅里叶变换红外光谱仪 (美国赛默飞世尔公司) 测试, 采用光谱纯级溴化钾压片, 测试范围为  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 64 次, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。差示扫描量热分析 (DSC) 用 DSC 204 F1 差示扫描量热仪 (德国 Netzsch 公司) 测定, 测试温度为室温  $\sim 400\text{ °C}$ , 升温速率  $10\text{ °C/min}$ , 测试在氮气气氛下进行, 氮气流量  $50\text{ mL/min}$ 。热重分析 (TGA) 在 STA 449 C 热分析仪 (德国 Netzsch 公司) 上进行, 测试温度范围为室温  $\sim 800\text{ °C}$ , 升温速率  $10\text{ °C/min}$ , 测试在氮气气氛下进行, 氮气流量  $50\text{ mL/min}$ 。静态机械性能分析 (TMA) 采用 TMA 402F4 热机械分析仪 (德国 Netzsch 公司), 升温速率  $5\text{ °C/min}$ 。接触角用 GmbH TBU100 接触角测试仪 (德国 Dataphysics 仪器公司) 在室温测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 虎杖苷糠胺基苯并咪唑单体 (PDA-fa) 的结构表征

图 1 为 PDA-fa 的  $^1\text{H NMR}$  谱图,  $\delta=3.57$  和  $\delta=4.77$  处分别对应 PDA-fa 中咪唑环上  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$  和  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}-$  的  $-\text{CH}_2-$  的质子 (a 和 b),  $\delta=6.32$ 、6.34、

7.62 处对应咪唑结构中  $=\text{CH}-$  的质子 (e、d 和 f),  $\delta=6.75\sim 6.80$  的峰对应苯环连接单元中双键上的质子 (h 和 g), 而糖苷结构中的各质子化学位移如图 1 中 No.1~10 所示。

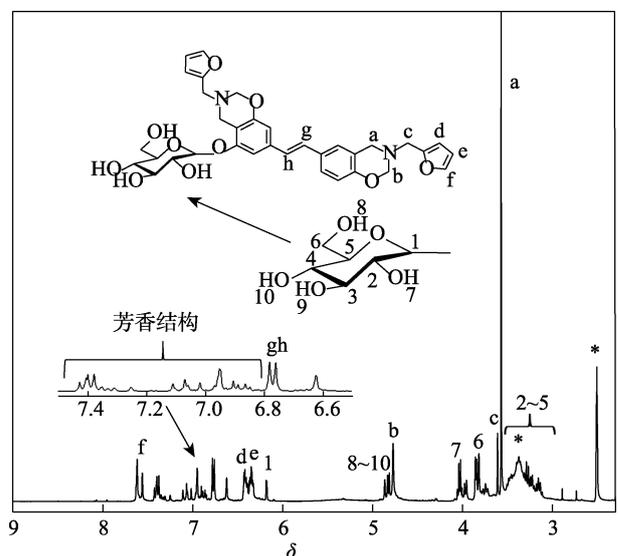


图 1 PDA-fa 的  $^1\text{H NMR}$  谱图  
Fig. 1  $^1\text{H NMR}$  spectrum of PDA-fa

图 2 为虎杖苷和 PDA-fa 的红外光谱图。可以看出, 相比虎杖苷, PDA-fa 在  $1220$ 、 $917$  和  $735\text{ cm}^{-1}$  新出现了红外吸收峰, 分别对应于咪唑环上  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的非对称伸缩振动吸收峰、咪唑环的特征吸收峰和呋喃结构的特征吸收峰。

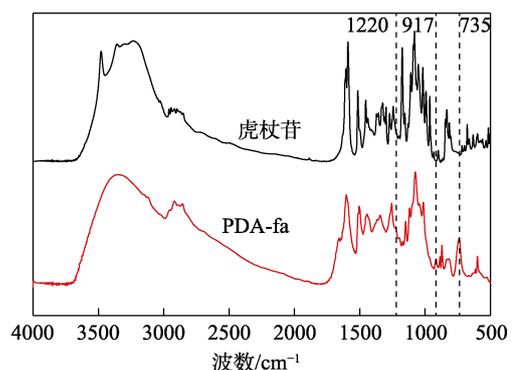


图 2 虎杖苷与 PDA-fa 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of polydatin and PDA-fa

以上<sup>1</sup>HNMR谱图和FTIR光谱结果说明了本实验成功合成了虎杖苷基苯并噁嗪单体。

## 2.2 虎杖苷-糠胺基苯并噁嗪单体(PDA-fa)的固化行为

PDA-fa的原位红外光谱图见图3。可以看出,1220和917 cm<sup>-1</sup>附近噁嗪环的特征峰强度随着固化温度的升高呈逐渐下降趋势,直到240℃时完全消失,说明苯并噁嗪单体在升温过程中发生了开环固化反应,当温度升至240℃时,噁嗪环几乎完全开环,证明完成固化反应。此外,1656和735 cm<sup>-1</sup>处的双键和呋喃基团的特征峰强度均随温度升高而逐渐降低,同时证明在苯并噁嗪开环固化过程中,双键和呋喃基团也随之发生了交联固化反应。

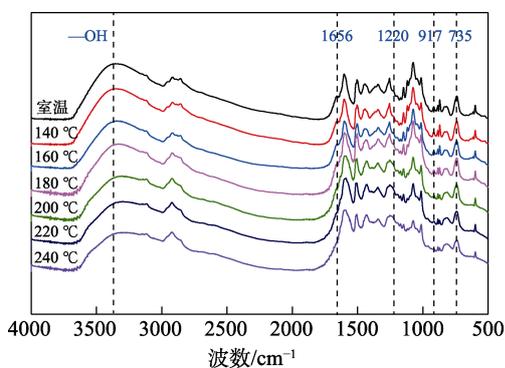


图3 PDA-fa经不同温度热处理后的原位红外谱图

Fig. 3 *In situ* FTIR spectra of PDA-fa after thermal treatment with various temperatures

图4为PDA-fa的DSC热分析谱图。可以看出,PDA-fa单体的熔点( $T_m$ )为59.8℃,固化反应放热起始温度( $T_o$ )为125℃,固化峰值温度( $T_p$ )为183.4℃,相较于其他全生物基苯并噁嗪树脂较低<sup>[16,24,29]</sup>。表1列出本文制备的全生物基苯并噁嗪单体PDA-fa和本课题组之前制备的结构类似的全生物基苯并噁嗪单体PTE-fa和RES-fa以及A-fa、苯酚苯胺基苯并噁嗪PH-a和双酚A苯胺基苯并噁嗪BA-a的热性质相关数据。尽管PH-a和BA-a不属生物基苯并噁嗪,但由于已工业应用,常作为参照。从表1中可以看出,PH-a和BA-a的 $T_o$ 和 $T_p$ 均要高于4种结构类似的全生物基苯并噁嗪。而4种生物基苯并噁嗪不管是 $T_o$ 还是 $T_p$ 都遵循以下顺序:PDA-fa<A-fa<RES-fa<PTE-fa。PDA-fa具有最低的固化温度,归因于糖苷结构的高羟基含量,因为羟基的存在可以形成分子内氢键,会加速苯并噁嗪的开环聚合,而这种效果与单体的结构密切相关<sup>[36]</sup>,具有宽的放热峰说明噁嗪环开环时,碳碳双键与呋喃基团的交联固化同时进行。 $T_m$ 则遵循:PDA-fa(60℃)<A-fa(107℃)<RES-fa(126℃)<PTE-fa(123℃),后两者差别并不明显。从 $T_o$ 、 $T_p$ 和 $T_m$ 的对比可见,

PDA-fa加工窗口明显优于RES-fa和A-fa。

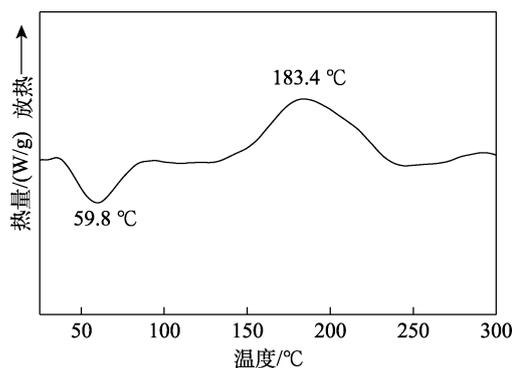


图4 PDA-fa的DSC曲线  
Fig. 4 DSC curve of PDA-fa

表1 苯并噁嗪热性质

Table 1 Thermal properties of benzoxazines

单体	$T_{\text{聚合}}/^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{分解}}/^{\circ}\text{C}$			CY <sub>800</sub> /%	$T_g/^{\circ}\text{C}$	CTE /(10 <sup>-6</sup> / <sup>^{\circ}\text{C}</sup> ) (30~150 <sup>^{\circ}\text{C}</sup> )
	$T_m$	$T_o$	$T_p$	$T_{d5}$	$T_{d10}$	$T_{d50}$			
PDA-fa	60	125	183	306	338	550	61	230	28
A-fa <sup>[31]</sup>	107	150	207	270	300	~350	—	190	—
RES-fa <sup>[30]</sup>	126	193	229	346	403	590	64	312	<30
PTE-fa <sup>[18]</sup>	123	212	242	374	406	510	56	253	45
BA-a <sup>[37]</sup>	—	223	249	310	327	~382	32	—	—
PH-a <sup>[38]</sup>	54	255	261	288	343	~440	40	164	—

“—”代表未给出数据。

图5为聚苯并噁嗪Poly(PDA-fa)的DSC热分析曲线。在230℃处可以看到明显的吸热阶梯,对应聚苯并噁嗪Poly(PDA-fa)的玻璃化转变,与其他苯并噁嗪 $T_g$ 的比较见表1。通常,高分子链段的刚性和交联密度决定了 $T_g$ 的大小,PDA-fa中含有双官能度的噁嗪环和呋喃基团,还含有碳碳双键,通过热固化,可以大大增加树脂的交联密度,使其 $T_g$ 高于大部分单官能度生物基苯并噁嗪,尤其高于Poly(A-fa)的190℃,但要低于Poly(RES-fa)的312℃,这很容易从固化物结构中交联点位的数量(酚羟基邻位和对位,双键)的不同得到解释,点位越多,三维交联结构越紧密, $T_g$ 越高。

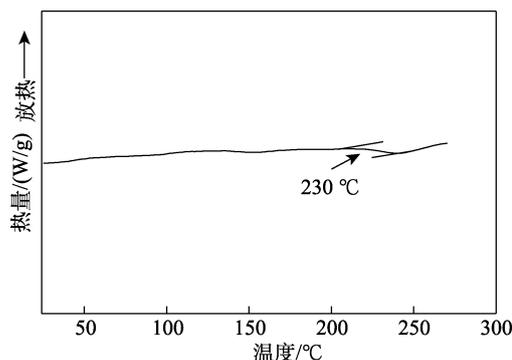


图5 Poly(PDA-fa)的DSC曲线  
Fig. 5 DSC curve of Poly(PDA-fa)

### 2.3 虎杖苷-糠胺基聚苯并噁嗪 [ Poly(PDA-fa) ] 的热性能

聚苯并噁嗪 Poly(PDA-fa) 的静态机械分析 (TMA) 曲线及其微分曲线, 见图 6。从图 6 中 TMA 的膨胀率 ( $\Delta L/L_0$ ) (其中,  $L_0$  为样条起始时刻的尺寸;  $\Delta L$  为温度为  $T$  时相对于起始时刻样条尺寸的变化量, 单位均为 mm) 曲线可以得出  $T_g$  为 231 °C, 与 DSC 所得结果相近。

通过对 TMA 曲线微分, 可以得到每个温度对应的 Poly(PDA-fa) 的热膨胀系数 (CTE) 的瞬态值<sup>[39]</sup>。为方便与文献值对比, 取 30~150 °C 范围的平均值 ( $2.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ) 列于表 1。显然, Poly(PDA-fa) 的 CTE 值小于 Poly(PTE-fa) 的  $4.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ , 而 Poly (RES-fa) 在 50~300 °C 的 CTE 的平均值为  $3.62 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ , 在 30~150 °C 的 CTE 值小于  $3.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[30]</sup>。造成差异的原因是 RES-fa 结构中有 3 个噁嗪环和呋喃环, 而 PTE-fa 和 PDA-fa 则分别为 1 个和两个, 固化后交联密度不同, 交联度越大, 尺寸越稳定。较高的  $T_g$  和较低的膨胀系数表明, Poly(PDA-fa) 具有潜在的应用价值。

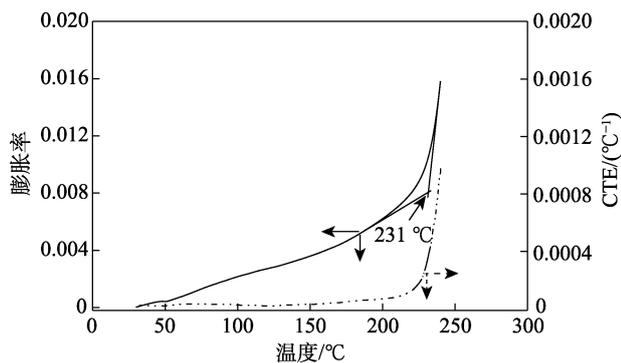


图 6 Poly(PDA-fa) 的 TMA-DTM 图  
Fig. 6 TMA-DTM curves of Poly(PDA-fa)

图 7 为 Poly(PDA-fa) 在氮气保护氛围下的热重分析曲线和热失重微分曲线。Poly(PDA-fa) 的 5% 失重温度 ( $T_{d5}$ )、10% 失重温度 ( $T_{d10}$ )、30% 失重温度 ( $T_{d30}$ ) 以及 800 °C 残炭率 ( $CY_{800}$ ) 分别为 306、338、550 °C 和 61%, 与其他苯并噁嗪固化物的比较列于表 1。

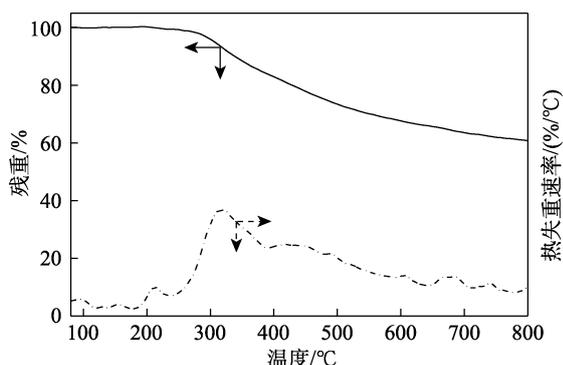


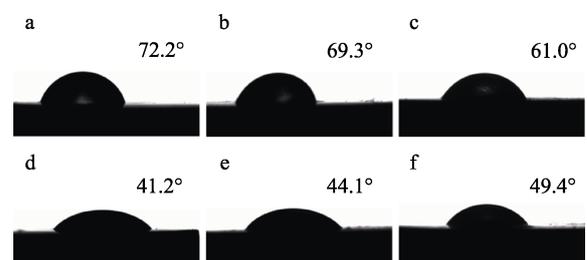
图 7 Poly(PDA-fa) 的 TGA-DTG 曲线  
Fig. 7 TGA-DTG curve of Poly(PDA-fa)

Poly(A-fa) 的  $T_{d5}$  与  $T_{d10}$  则分别为 270 和 300 °C, 文献中并未提供  $CY_{800}$  数据, 以  $T_{d30}$  作参考, 数值为 ~350 °C。Poly(A-fa) 的热重数据全面劣于白藜芦醇及其衍生物得到的苯并噁嗪固化物, 甚至劣于两种非生物基苯并噁嗪的固化物 Poly(PH-a) 和 Poly(BA-a)。

尽管 Poly(PDA-fa) 的  $T_{d5}$  和  $T_{d10}$  均低于 Poly(RES-fa) 和 Poly(PTE-fa), 但其  $T_{d30}$  高于 Poly(PTE-fa) 而低于 Poly(RES-fa), 相应地  $CY_{800}$  与  $T_{d30}$  关系顺序相同。Poly(PDA-fa) 的失重微分曲线显示, 聚合物的降解大致分 3 个阶段: 230 °C 时, 对应单糖结构开始失水, 这也造成  $T_{d5}$  和  $T_{d10}$  较低, 但这并不总是会产生坏的结果 (多羟基的失水可以带走热量并且后期利于成炭, 在膨胀型阻燃体系中有重要作用); 300 °C 后, 对应着与噁嗪基团官能度密切相关的 Mannich 桥结构的断裂和降解; 400 °C 后, 失重则对应于结构的热解炭化。噁嗪环、呋喃环和双键导致的交联密度差异是耐热性顺序的重要影响因素, 但是糖苷的键接位置和性质也是必须要考虑的。因此, 尽管 Poly(PDA-fa) 的  $T_{d5}$  与  $T_{d10}$  数据要比 Poly(RES-fa) 差, 但最终的  $CY_{800}$  与其基本相当。

### 2.4 虎杖苷-糠胺基聚苯并噁嗪 [ Poly(PDA-fa) ] 膜的表面性能分析

文献对全生物基苯并噁嗪固化物接触角的报道较少<sup>[18,23]</sup>。根据前期研究<sup>[23]</sup>, 室温下, 水在玻璃基底上的接触角为 40.4°, 在 Poly(PTE-fa) 表面的接触角为 109.0°, 而 LIU 等测得芝麻酚糠胺基苯并噁嗪固化膜表面水的接触角则为 103°<sup>[18]</sup>, 与 Poly(PTE-fa) 基本相当。以 3 种不同固化方式 (I、II 和 III) 得到了不同固化程度的膜表面, 固化温度越高, 固化越完全。图 8 为水和二碘甲烷 ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) 在 PDA-fa 不同膜上的接触角, 相应的表面能数据列于表 2。



a~c 为与水的接触角; d~f 为与  $\text{CH}_2\text{I}_2$  的接触角

图 8 Poly(PDA-fa) 膜经过热处理 I (a、d)、II (b、e)、III (c、f) 后接触角  
Fig. 8 Contact angles of Poly(PDA-fa) membrane after heat treatment I (a, d), II (b, e) and III (c, f)

水和  $\text{CH}_2\text{I}_2$  与 Poly(PDA-fa) 膜的接触角相对较低, 随着固化程度的提高, 水接触角逐渐从 72.2° 减小到 61.0°, 而  $\text{CH}_2\text{I}_2$  的接触角从 41.2° 逐渐增加到 49.4°, 即固化程度越高, 聚苯并噁嗪膜越亲水。这

与大部分苯并噁嗪膜表现出的规律相反。这是由于单糖结构会随着固化程度的提高而在膜表面逐渐密集排列所造成的。亦说明,尽管 Poly(PDA-fa)的  $T_{d5}$  和  $T_{d10}$  较低,但  $CY_{800}$  较高,确实因表面富集的单糖脱水成炭所致。

表2 不同固化程度 Poly(PDA-fa)的表面能

Table 2 Surface free energy of Poly(PDA-fa) at different curing levels

固化方式	表面能/(mJ/m <sup>2</sup> )		
	色散量	极性量	总和
I	32.0	9.1	41.1
II	29.6	11.5	41.1
III	24.8	18.8	43.6

由表2可以看出,随着固化程度的提高,表面活化能色散量降低,极性量增大,而总量变大。

不同固化方式的苯并噁嗪膜上水接触角的实时变化曲线如图9所示。可以看出,相较于热处理方式I和II得到的膜,在经过热处理III后,由于苯并噁嗪固化更加完全,交联结构的形成更加充分,明显水在其上的润湿速率更快,本现象也从侧面印证了单糖基团随着固化在膜表面密集排列。

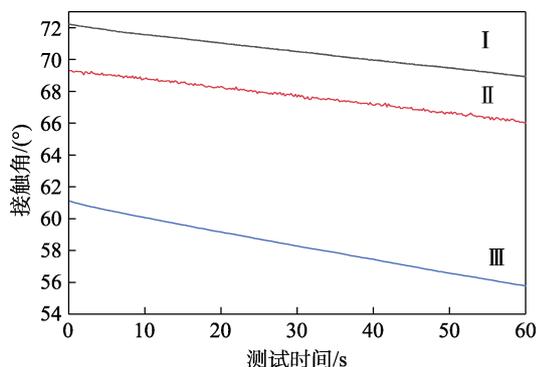


图9 不同固化方式的 Poly(PDA-fa)膜上水接触角的实时变化曲线

Fig. 9 Real-time water contact angles on Poly(PDA-fa) membranes at different curing methods

## 2.5 虎杖苷-糠胺基苯并噁嗪单体(PDA-fa)的水溶性

图10为PDA-fa在水中的溶解性测试结果。



左:室温下单体粉末加入水中;右:体系升温至70°C后单体溶解

图10 PDA-fa的水溶性

Fig. 10 Water solubility of PDA-fa

由图10可见,0.1 g单体在升温后可溶解于水中,这应该是得益于苯并噁嗪单体糖苷结构中丰富的羟基含量。

## 3 结论

本文以可再生的虎杖苷和糠胺为原料合成了一种全生物基水溶性的苯并噁嗪单体(PDA-fa),采用<sup>1</sup>HNMR、FTIR表征了其结构,再通过原位FTIR和DSC对单体的固化过程进行了研究。固化起始温度和峰值温度分别为125和183.4°C,固化后的聚苯并噁嗪的 $T_g$ 达到230°C(DSC)/231°C(TMA), $T_{d5}$ 与 $T_{d10}$ 分别为306和338°C, $CY_{800}$ 高达61%,表现均优于熊果苷糠胺基苯并噁嗪聚合物[poly(A-fa)],实现了预期设计目标。

PDA-fa的热聚合通过苯并噁嗪环的经典阳离子开环聚合进行,呋喃结构和连接单元中双键的存在还产生额外的交联作用,有助于三维网络的形成,并具备形成涂层膜的能力。聚苯并噁嗪膜的表面行为呈现出大部分热固性树脂相反的性质,随着固化程度提高,其表面更亲水。该单体的高羟基含量使其易溶解于水,而发生聚合和交联后就不溶于水,这有利于其广泛的“环保”应用,特别是在涂料、油漆和黏合剂领域中的应用。

然而,为了解决可持续性、高性能和可加工性之间的平衡的复杂问题,需要进一步研究开发:(1)低成本生物基原料提取或生产技术;(2)更优异的苯并噁嗪树脂水溶性和性能的平衡;(3)生物基活性单体稀释技术,并确保高热学、力学和加工性能;(4)生物基催化剂/引发剂/加速剂,以进一步降低固化温度,提高固化速率,满足更高的节能降耗的“绿色化”要求。

## 参考文献:

- [1] JOHN G, NAGARAJAN S, VEMULA P K, *et al.* Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials-occurrence, chemical modification and polymerization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 92: 158-209.
- [2] LIU J K, WANG S P, PENG Y Y, *et al.* Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 113: 101353.
- [3] GU Y (顾宜). Benzoxazine resin-A new kind of thermosetting engineering plastics[J]. *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2002, 17(2): 33-36, 41.
- [4] LING H (凌鸿), LIU M (刘明), SU S G (苏世国), *et al.* Studies on the flame retardancy of benzoxazine/phosphorus-containing epoxy/phenolic resin blends[J]. *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2013, 18(6): 49-52, 56.
- [5] WANG J (王军). Synthesis, polymerization and performance of fluorenyl based benzoxazines[D]. Harbin: Harbin Engineering University(哈尔滨工程大学), 2010.
- [6] ZHOU J L (周佳麟), SU G M (宿高明), FAN H P (范和平), *et al.* Progress in research on benzoxazines with high performance[J].

- Chemistry and Adhesion (化学与黏合), 2012, 35(4): 72-76.
- [7] AGAG T, LIU J, GRAF R, *et al.* Benzoxazole resin: A novel class of thermoset polymer *via* smart benzoxazine resin[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(22): 8991-8997.
- [8] HOLLY F W, COPE A C. Condensation products of aldehydes and ketones with *o*-aminobenzyl alcohol and *o*-hydroxybenzylamine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66(11): 1875-1879.
- [9] TAN D X (谭德新), WANG Y L (王艳丽). Synthesis and property of phenolphthalein-diamine benzoxazine resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(7): 51-57.
- [10] FANG X M (房晓敏), HU Y J (胡永佳), ZHANG P (张璞), *et al.* Synthesis and properties of PEPA-based benzoxazine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2011, 28(11): 1051-1054.
- [11] DELIBALLI Z, KISKAN B, YAGCI Y. Advanced polymers from simple benzoxazines and phenols by ring-opening addition reactions[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(7): 2354-2361.
- [12] KOLANADIYIL S N, MINAMI M, ENDO T. Implementation of meta-positioning in tetrafunctional benzoxazines: Synthesis, properties, and differences in the polymerized structure[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(16): 6866-6886.
- [13] PEI L, ZHAO S P, LI H L, *et al.* Preparation of low temperature cure polybenzoxazine coating with enhanced thermal stability and mechanical properties by combustion synthesis approach[J]. *Polymer*, 2021, 220(4): 123573.
- [14] ISHIDA H, AGAG T. *Handbook of benzoxazine resins*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2011: 3-81.
- [15] LYU Y, ISHIDA H. Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 99: 101168.
- [16] FROMOWICZ P, RODRIGUEZ A C, HAN L, *et al.* Smart, sustainable, and ecofriendly chemical design of fully bio-based thermally stable thermosets based on benzoxazine chemistry[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(15): 1921-1928.
- [17] CHIOU K, ISHIDA H. Incorporation of natural renewable components and waste byproducts to benzoxazine based high performance materials[J]. *Current Organic Chemistry*, 2013, 17(9): 913-925.
- [18] LU Y, ZHANG K. Synthesis and properties of biobased mono-benzoxazine resins from natural renewable pterostilbene[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 156(15): 110607.
- [19] WANG C F, SUN J Q, LIU X D, *et al.* Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(10): 2799-2806.
- [20] LU G M, DAI J Y, LIU J K, *et al.* A new sight into bio-based polybenzoxazine: From tunable thermal and mechanical properties to excellent marine antifouling performance[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(7): 3763-3773.
- [21] ZHANG L, ZHU Y J, LI D, *et al.* Preparation and characterization of fully renewable polybenzoxazines from monomers containing multi-oxazine rings[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(117): 96879-96887.
- [22] LIU X Y, ZHANG R H, LI T Y, *et al.* Novel fully biobased benzoxazines from rosin: Synthesis and properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10682-10692.
- [23] LIU X Y, LI Z Y, ZHAN G Z, *et al.* Bio-based benzoxazines based on sesamol: Synthesis and properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(48): 48255.
- [24] THIRUKUMARAN P, SATHIYAMOORTHY R, PARVEEN A S, *et al.* New benzoxazines from renewable resources for green composite applications[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(2): 573-582.
- [25] GANFOUD R, GUIGO N, PUCHOT L, *et al.* Investigation on the role of the alkyl side chain of cardanol on benzoxazine polymerization and polymer properties[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 119: 120-129.
- [26] YANG R, HAN M C, HAO B R, *et al.* Biobased high-performance tri-furan functional bis-benzoxazine resin derived from renewable guaiacol, furfural and furfurylamine[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 131: 109707.
- [27] THIRUKUMARAN P, SHAKILA P A, SAROJADEVI M. Synthesis and copolymerization of fully biobased benzoxazines from renewable resources[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(12): 2790-2801.
- [28] TENG N, YANG S M, DAI J Y, *et al.* Making benzoxazine greener and stronger: Renewable resource, microwave irradiation, green solvent, and excellent thermal properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9): 8715-8723.
- [29] LAURA S M, DANIELA I, RODRIGUEZ A C, *et al.* Making benzoxazines greener: Design, synthesis, and polymerization of a bio-based benzoxazine fulfilling two principles of green chemistry[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13096-13106.
- [30] ZHANG K, HAN M C, LIU Y Q, *et al.* Design and synthesis of bio-based high-performance trioxazine benzoxazine resin *via* natural renewable resources[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9399-9407.
- [31] DUMAS L, BONNAUD B L, OLIVIER A M. Arbutin-based benzoxazine: En route to an intrinsic water soluble biobased resin[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(18): 4954-4960.
- [32] GAO S H (高守红), YANG S L (杨少麟), FAN G R (范国荣). Advances in research on polydatin[J]. *Journal of Pharmaceutical Practice (药学实践杂志)*, 2005, 23(3): 145-147.
- [33] GAO Y G (高友光), LIN X Z (林献忠), ZENG Z H (曾振华), *et al.* Effect of polydatin on inflammatory response and oxidative stress in rats with sepsis-induced acute kidney injury[J]. *Journal of Clinical Anesthesiology (临床麻醉学杂志)*, 2017, 33(6): 584-587.
- [34] HUANG Z S (黄兆胜). Protective effects of polydatin on CCl<sub>4</sub>-induced injury of primary cultured rat hepatocytes[J]. *Chinese Pharmacological Bulletin (中国药理学通报)*, 1998, 14(6): 543-545.
- [35] ZHAO G (赵光), LI J (李珺), YANG J (杨捷). Inhibitory effects of fructus amomi, polygonum cuspidatum sieb and cinnamomi ramulus on the proliferation of MCF-7 breast cancer cells[J]. *China Medical Equipment (中国医学装备)*, 2016, 13(6): 94-98.
- [36] BAQAR M, AGAG T, HUANG R, *et al.* Mechanistic pathways for the polymerization of methylol-functional benzoxazine monomers[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(20): 8119-8125.
- [37] 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.
- [38] FROMOWICZ P, RODRIGUEZ A C, OHASHI S, *et al.* Tailor-made and chemically designed synthesis of coumarin-containing benzoxazines and their reactivity study toward their thermosets[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54(10): 1428-1435.
- [39] LIU Y, SHENG W C, YIN R, *et al.* Propargylamine: An attractive amine source for designing high-performance benzoxazine resins with low polymerization temperatures[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 6694-6704.