

文章编号: 1008-9357(2026)04-0331-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260302001

甲胺型苯并噁嗪改性环氧树脂的性能

伍栖梦¹, 陈海东¹, 姚骏波¹, 廖 涵¹, 任俊文², 冉起超¹

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 先进高分子材料全国重点实验室, 成都 610065;

2. 四川大学电气工程学院, 成都 610065)

摘 要: 面向绝缘领域对耐高温、低介电树脂的需求, 以脂环族环氧树脂(EP)为研究对象, 基于苯并噁嗪与环氧树脂的共聚特性, 利用双酚 A-甲胺型苯并噁嗪(BA)对 EP 进行改性。通过熔融共混-阶梯固化法制备了苯并噁嗪改性环氧树脂 (PEP/BA), 并以酸酐固化的环氧树脂 (PEP/aa) 为对试样, 借助差示扫描量热(DSC)、动态力学分析(DMA)和热重分析(TGA)对树脂的固化行为及热性能进行了研究, 同时考察了树脂的介电性能、击穿强度、吸水率和弯曲性能。结果表明, BA 的加入使改性树脂的固化起始温度下降, 苯并噁嗪先后发生开环自聚反应以及苯并噁嗪与环氧树脂的共聚反应, 形成苯并噁嗪-环氧协同交联网络。随着 BA 含量的增加, 改性树脂的玻璃化转变温度(T_g)升高, 最高达到 249.6 °C, 介电常数最低可达到 2.75, 击穿强度最高至 58.01 kV/mm, 30 d 吸水率低至 1.42%, 弯曲强度为 91.9 MPa, 综合性能均优于 PEP/酸酐。此改性环氧树脂兼具优良的耐热性和介电性能, 且成本可控, 制备工艺简单, 在绝缘领域具有广阔的应用前景。

关键词: 环氧树脂; 苯并噁嗪; 低介电常数; 耐热性; 绝缘

中图分类号: TB324

文献标志码: A

Properties of Methylamine-Based Benzoxazine Modified Epoxy Resin

WU Ximeng¹, CHEN Haidong¹, YAO Junbo¹, LIAO Han¹, REN Junwen², RAN Qichao¹

(1. College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. College of Electrical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To meet the growing demand for high-temperature-resistant, low-dielectric-constant resins in electrical insulation applications, an alicyclic epoxy resin (EP) was selected as the matrix. Exploiting the copolymerization reactivity between benzoxazine and epoxy resin, a methylamine-based benzoxazine resin (BA) was used to modify EP. A series of PEP/BA were prepared via melt blending followed by stepwise curing. EP/anhydride was used as a reference. The curing behavior and thermal properties of the resins were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), and thermogravimetric analysis (TGA). In parallel, dielectric properties, breakdown strength, water absorption, and flexural properties were evaluated. Results show that the incorporation of BA decreases the onset curing temperature of the modified resins. The curing proceeds through sequential reactions: ring-opening self-polymerization of benzoxazine, followed by copolymerization between benzoxazine and epoxy, leading to a synergistic benzoxazine-epoxy cross-linked network. With

收稿日期: 2026-03-02

基金项目: 国家自然科学基金 (U24B2073)

作者简介: 伍栖梦(2001—), 女, 四川广安人, 硕士生, 主要研究方向为高耐热低介电热固性树脂。E-mail: wuximeng_windy@foxmail.com

通信联系人: 冉起超, E-mail: qichaoran@126.com

引用格式: 伍栖梦, 陈海东, 姚骏波, 廖 涵, 任俊文, 冉起超. 甲胺型苯并噁嗪改性环氧树脂的性能 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(4): 331-338.

Citation: WU Ximeng, CHEN Haidong, YAO Junbo, LIAO Han, REN Junwen, RAN Qichao. Properties of Methylamine-Based Benzoxazine Modified Epoxy Resin [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(4): 331-338.

increasing BA content, the glass transition temperature (T_g) increased and reached a maximum of 249.6 °C, which is higher than that of neat epoxy resin. The dielectric constant decreased to a minimum of 2.75, the breakdown strength peaked at 58.01 kV/mm, the 30 d water absorption decreased to 1.42%, and the flexural strength reached 91.9 MPa. Overall, the properties of the PEP/BA are superior to those of PEP/anhydride. This modified epoxy resin combines excellent thermal stability and electrical insulation performance, offers controllable costs, and can be readily prepared, showing promising potential for insulation applications.

Key words: epoxy resin; benzoxazine; low dielectric constant; thermal resistance; insulation

随着 5G/6G 毫米波通信及车载功率模块等领域的发展, 绝缘材料面临严苛要求, 如玻璃化转变温度 (T_g) 高于 200 °C, 击穿强度 (E_b) 高于 30 kV/mm, 介电常数 (D_k , 1 MHz) 低于 3.0, 损耗因子 (D_f) 低于 0.01^[1,2]。环氧树脂 (EP) 凭借优异的加工性能与粘接强度, 仍是目前应用最广泛的绝缘基体材料, 但环氧树脂结构中的脂肪链段会造成其耐热性能不足, 在高温、强电场环境中, 其绝缘性能会加速劣化, 无法保障长期服役的可靠性^[3]。因此, 开发兼顾耐高温、低介电与高击穿的新型绝缘树脂成为当前绝缘领域的研究热点。

苯并噁嗪是一种高性能热固性树脂, 具有良好耐热性、低可燃性与低吸湿率^[4,5], 其交联网络能够有效抑制分子取向与界面极化, 因此展现出优异的介电特性^[6]。已有研究表明, 将环氧树脂与苯并噁嗪共聚, 利用苯并噁嗪刚性网络提升环氧树脂性能, 可以达到互补效果^[7,8]。Kimura 等^[9]研究表明, 苯并噁嗪开环生成的酚羟基可引发环氧交联, 这一结论也为潜伏型固化剂的研发奠定了实验基础。Jubsilp 等^[10]研究表明, 当环氧树脂与苯并噁嗪共固化时, 苯并噁嗪首先开环, 生成的酚羟基在更高温度下与环氧树脂进行交联反应。Zhao 等^[11]将二苯甲烷二胺型苯并噁嗪用作环氧树脂的改性剂与固化剂, 通过分子设计引入刚性共轭结构, 使共聚树脂直击击穿强度达到 139.7 kV/mm, 同时 T_g 达到 215.81 °C, 但弯曲强度仅为 63.31 MPa。李艳亮等^[12]研究表明, 当苯并噁嗪与环氧树脂质量比为 70/30 时, 共聚物的 T_g 达到 218 °C。李嘉敏等^[13]在苯并噁嗪中加入 20% (质量分数) 的环氧树脂, T_g 相较改性前增加了 44 °C, 吸水饱和后的 T_g 达 189 °C, 表现出优异的水平, 证实环氧与苯并噁嗪共聚可显著提高树脂体系的干/湿耐热等级。陈志姣等^[14]在双酚 A 型环氧树脂 (E51)/4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 固化体系中加入 20% (质量分数) 的苯并噁嗪, 共聚物在 800 °C 氮气氛围下的残炭率升至 24.6%, 5% 热失重温度 ($T_{d, 5\%}$) 保持在 369 °C, 最大分解速率显著降低, 证实苯并噁嗪可有效提高环氧交联网络的高温热稳定性。此外, 叶佳佳等^[15]将三聚氰胺基苯并噁嗪与 E51 环氧树脂共聚后, D_k 由 3.67 降至 2.94, D_f 保持在 0.025 以下, 同时 T_g 保持在 217 °C。以上研究证实, 苯并噁嗪/环氧树脂共聚物可在降低介电常数的同时保持高耐热性。然而, 现有工作往往难以在高耐热、低介电和高力学强度之间实现兼顾, 部分树脂还存在配方复杂或成本较高等问题。

本文构建了甲胺型苯并噁嗪/脂环族环氧树脂共聚体系, 借助双酚 A-甲胺型苯并噁嗪 (BA) 自身具有高耐热和低介电的特性^[16], 将其与脂环族环氧树脂按不同质量比进行共聚, 系统研究了 BA 的加入对树脂的固化行为、热性能、介电性能、吸湿性和力学性能的影响规律, 为绝缘领域应用提供了一种兼顾耐高温和低介电的共聚树脂。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

BA 由实验室自制^[16]; EP: 工业级, 湖北景新科技有限公司; 甲基六氢苯酚 (MHHPA): $w \geq 98\%$, 北京迈瑞达科技有限公司。

1.2 表征与测试

差示扫描量热 (DSC): 德国耐驰公司 Netzsch 214 型差示扫描量热仪, N_2 流速 50 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 50~285 °C。

动态热机械分析 (DMA): 美国 TA 公司 Q800 型动态热机械分析仪, 测试模式为三点弯曲, 频率 1 Hz, 升温速率 5 °C/min, 温度范围 40~295 °C。

热重分析 (TGA): 瑞士梅特勒-托利多公司 TGA2 型热重分析仪, 气氛为氮气, 升温速率 10 °C/min, 温度

范围 50~800 ℃。

宽频介电谱仪: 德国 Novocontrol 公司 Concept 80 型宽频介电谱仪, 频率范围 1 Hz~1 MHz, 常温测试, 电极直径 20 mm, 样品厚度 1 mm。

击穿强度: 中航时代公司 DDJ-100 kV 型电压击穿试验仪, 球-球电极(直径为 20 mm, 不锈钢), 直流升压速率 2 kV/s, 试样浸于 25#变压器油中, 厚度(1.0±0.05) mm。

吸水率(R_w): 参照 GB/T 1034—2008, 将固化后试样(50 mm×50 mm×1 mm)于 50 ℃ 真空干燥至恒重(质量记为 m_0), 置于(23±2) ℃ 去离子水中, 30 d 后取出, 用滤纸吸干表面水分立即称其质量(m_1), $R_w=(m_1-m_0)/m_0\times 100\%$, 取 5 个平行样的平均值。

弯曲性能: 美国 Instron 公司 5967 型电子万能试验机, 配备 5 kN 载荷传感器, 试样尺寸 80 mm×10 mm×4 mm, 跨距 64 mm, 加载速率 2 mm/min, 每组有效样本不少于 7 个, 取算术平均值。

1.3 实验步骤

首先, 将 BA 和 EP 按照不同质量比(表 1)在 100 ℃ 下机械搅拌 1 h, 体系形成均匀透明的溶液; 然后, 将溶液倒入预热的铝制模具中, 在 120 ℃ 进行真空脱泡; 最后, 按固化工艺 140 ℃, 2 h→160 ℃, 2 h→180 ℃, 2 h→200 ℃, 2 h 进行固化, 制得苯并噁嗪改性环氧树脂(PEP/BA)。另外, 向 EP 中加入等环氧当量的甲基六氢苯酐, 按照以上工艺进行固化, 制得酸酐固化的环氧树脂(PEP/aa)。PEP/BA 树脂的制备工艺流程如图 1 所示。

表 1 样品的共混配方
Table 1 Blend formulation of samples

Sample	m (EP)/g	m (BA)/g	m (MHHPA)/g
PEP/aa	22.72	0	25.58
PEP/BA-1	34.30	15.70	0
PEP/BA-2	29.75	20.25	0
PEP/BA-3	21.85	28.15	0
PEP/BA-4	14.70	35.30	0
PEP/BA-5	11.90	38.10	0
PBA	0	50.00	0

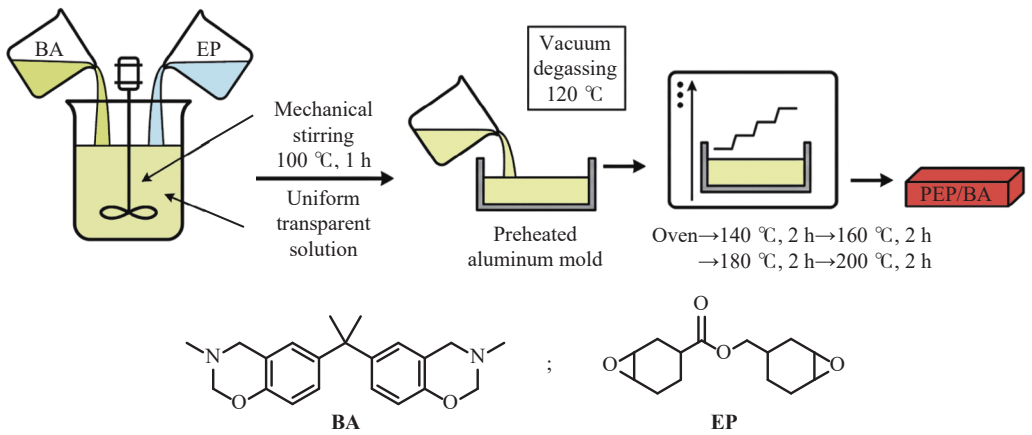


图 1 PEP/BA 树脂的制备工艺流程
Fig. 1 Preparation process of PEP/BA resin

2 结果与讨论

2.1 固化行为

使用 DSC 对 EP/BA 与 EP/aa 树脂的固化行为进行了测试, 结果如图 2 和表 2 所示。EP/aa 依靠酸酐进行固化, 放热起始温度(T_{onset})和放热峰值温度(T_{peak})分别出现在 209 ℃ 和 260 ℃ 左右; BA 的 T_{peak} 为 208.7 ℃,

明显低于 EP/aa 树脂的相应值。加入 BA 后,环氧树脂的放热峰由单个峰转变为高低温 2 个峰。例如, EP/BA-2 在 225~230 °C 和 265~273 °C 这 2 个区间内出现了固化放热峰,前者主要归因于 BA 的开环自聚,生成酚羟基,而后者主要为环氧树脂与酚羟基的交联反应。其中, EP/BA 的第 2 个 T_{peak} 高于 EP/aa 的 T_{peak} ,表明酚羟基对环氧树脂的固化作用略弱于酸酐的固化作用。随着 BA 含量的增加,第 1 个峰的 T_{onset} 逐渐向低温移动,对应的热焓逐渐增加,这是因为 BA 活性相对较高,其自身的 T_{onset} 仅 154.1 °C,当 BA 含量增加,树脂的活性成分增多,这再次印证了第 1 个放热峰主要由 BA 的固化引起。同时,各树脂的总放热量(ΔH)出现先增后减的情况, EP/BA-3 的 ΔH 最高,这是由于此时环氧树脂与苯并噁嗪之间的共聚反应相对更加充分,得到的交联结构更加均匀稳定。此外,对固化后树脂的剩余热焓($H_{\text{Remaining}}$)进行了测试,并由此计算了固化度。尽管苯并噁嗪对环氧树脂的固化作用在后期高温阶段弱于酸酐固化树脂,但改性树脂的固化度均达到 96% 以上,基本实现固化。

表 2 样品的 DSC 数据

Table 2 DSC data of samples

Sample	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{peak}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$H_{\text{Remaining}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	Degree of curing/%
EP/aa	209.6	259.8	40.3	0.65	98.4
EP/BA-1	194.7	230.7, 268.5	101.3	3.52	96.5
EP/BA-2	197.2	228.5, 272.5	171.8	6.21	96.4
EP/BA-3	187.3	225.8, 266.8	204.1	8.02	96.1
EP/BA-4	178.3	223.0, 265.8	162.1	2.69	98.3
EP/BA-5	165.5	216.3, 264.0	134.5	2.24	98.3
BA	154.1	208.7	120.4	4.18	96.5

2.2 热性能

PEP/BA 的热稳定性测试结果如图 3 和表 3 所示。对于酸酐固化的 EP, 其储能模量(E')为 3.00 GPa, T_g 为 215.7 °C; 而 PBA 因刚性骨架的存在, 表现出更高的 E' 和 T_g 。向 EP 中加入 BA 后, PEP/BA-1 的 E' 和 T_g 大幅度下降, 这主要是由于加入的苯并噁嗪量过少, 其开环反应产生的酚羟基数量有限, 无法与环氧树脂充分交联, 导致固化树脂的交联密度过低。随着 BA 含量增加, 越来越多的酚羟基与环氧树脂发生共固化, 交联密度增加, 芳环刚性链段比例提升, E' 与 T_g 逐渐上升, PEP/BA-3 的 T_g 达到 234.8 °C, 已高于 PEP/aa, 表明共聚网络开始发挥协同效应。进一步提高 BA 含量, 芳香结构比例增加, 从而提高了链段刚性与交联密度, PEP/BA-4 的 T_g 达到最高值(249.6 °C)。继续增加 BA 含量, T_g 反而下降, 这是因为 EP 含量过少, 网络结构完全由 BA 自聚网络主导, 共聚网络的协同效应减弱, 热性能更接近 PBA。这一结果相比程圣等^[17]报道的树脂(干态 T_g 为 152 °C, 湿态 T_g 为 134 °C)显示出更加优异的耐热性。综上, 借助 BA 与 EP 的共聚反应, 可以极大提高环氧树脂的模量与耐热性。

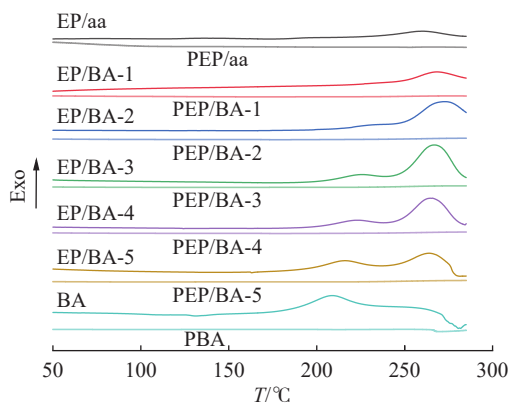


图 2 样品固化前后的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of samples before and after curing

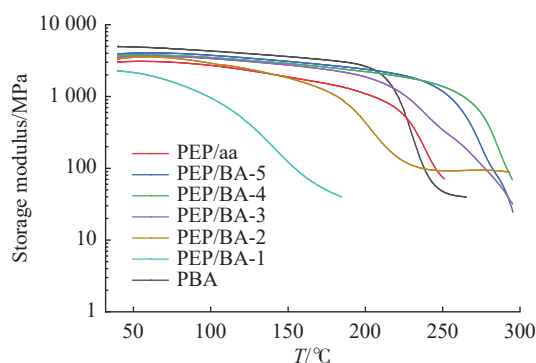


图 3 样品的 DMA 曲线

Fig. 3 DMA curves of samples

PEP/BA 的热稳定性测试结果如图 4 和表 3 所示。图 4(a)显示, PEP/aa 和 PBA 在热解行为上存在显著差异。前者的 $T_{d, 5\%}$ 为 338.1 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率(Y_c)仅 0.53%, 几乎无炭层残留; 而后者由于聚苯并噁嗪树脂中存在大量弱 C—N 键, 导致其 $T_{d, 5\%}$ 较低, 仅为 248.3 $^{\circ}\text{C}$, 但树脂中同时存在的大量苯环结构在高温时逐渐转变为炭化物, 致使其残炭率高达 32.05%。在 PEP/BA 中, 少量 BA 的加入使体系整体反应活性不足, 导致环氧基团转化率偏低, 交联网络发育不完善使得 $T_{d, 5\%}$ 显著下降。随着 BA 含量增加, $T_{d, 5\%}$ 最高增加至 302.8 $^{\circ}\text{C}$, 残炭率最高增加至 20.66%。以上结果表明, BA 的引入虽会在一定程度上影响树脂的初始分解温度, 但通过芳杂环成炭机制大幅度提高了残炭率。

表 3 样品的 DMA、TGA 数据
Table 3 DMA and TGA data for samples

Sample	E'/GPa	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_{d, 5\%}/^{\circ}\text{C}$	$Y_c/\%$
PEP/aa	3.00	215.7	338.1	0.53
PEP/BA-1	2.26	125.1	217.7	5.08
PEP/BA-2	3.28	189.0	302.8	7.50
PEP/BA-3	3.52	234.8	302.4	13.07
PEP/BA-4	3.75	249.6	290.2	18.81
PEP/BA-5	3.90	232.9	282.7	20.66
PBA	4.97	210.1	248.3	32.05

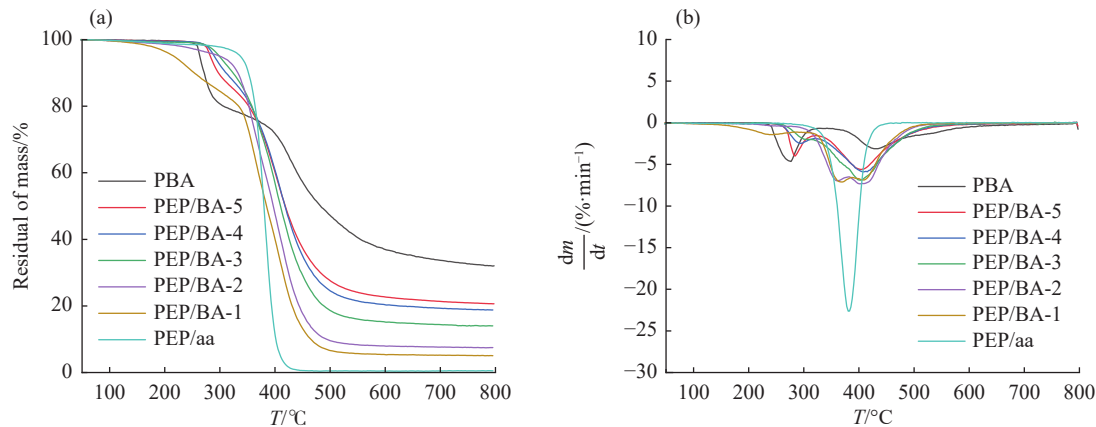


图 4 样品的 (a) TGA 与 (b) DTG 曲线
Fig. 4 (a) TGA and (b) DTG curves of samples

DTG 曲线进一步验证了上述结论。PEP/aa 在 350~400 $^{\circ}\text{C}$ 发生剧烈失重, 而 PBA 的降解行为主要集中在 266 $^{\circ}\text{C}$ 和 427 $^{\circ}\text{C}$ 附近, 但降解速率明显低于 PEP/aa。PEP/BA 的热降解均出现在 290~500 $^{\circ}\text{C}$, 随着 BA 含量的增加, 降解速率降低。在共聚物的整个降解过程中, 前期主要发生苯并噁嗪交联结构中 C—N 键的部分裂解, 中期归因于环氧树脂中脂肪链结构的降解, 后期高温阶段可能涉及芳香结构的进一步裂解及炭化重排。

2.3 介电性能

PEP/BA 的介电性能分析结果如图 5 和表 4 所示。1 MHz 下, PEP/aa 的 D_k 与 D_f 分别为 3.30 和 0.0267, 主要是受酯基与环氧醚链段的取向极化主导。PBA 因骨架由刚性苯环构成, 交联网络结构的大量氢键减弱了氧原子和氮原子的极性, 测得其 D_k 为 2.95、 D_f 为 0.0069, 优于环氧树脂。这种低极性结构特征同样体现在共聚树脂中。对于 PEP/BA-1, 聚苯并噁嗪网络结构的存在弱化了分子链极性, 链段取向与界面极化同步受抑, 相比 PEP/aa, 其 D_k 和 D_f 分别降至 3.02 和 0.0083。PEP/BA-2 的 D_k 降至最低(2.75)。进一步增加 BA 的含量, 共聚树脂的 D_k 与 D_f 逐渐增加, 可能是交联网络中的极性结构分布不均导致的。本研究树脂的介电性能与 Li 等^[18] 的研究结果(1 MHz 下, $D_k=2.72$, $D_f=0.0108$, $T_g=162.3$ $^{\circ}\text{C}$)相比, 在保持低损耗特性的同时, 展现出更高的 T_g 。这种性能平衡对于高性能绝缘材料尤为重要。

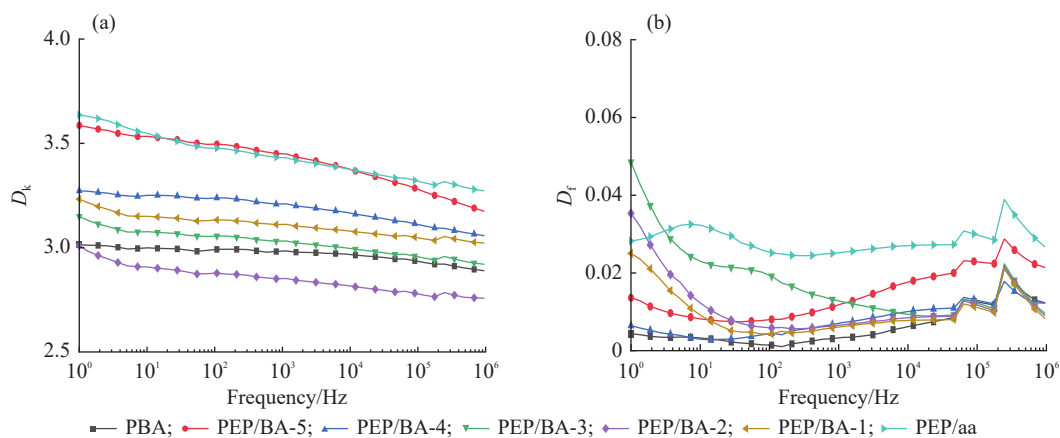


图 5 样品的 (a) 介电常数和 (b) 介电损耗

Fig. 5 (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss of samples

表 4 样品在 1 MHz 下的介电数据

Table 4 Dielectric data for samples at 1 MHz

Sample	D_k	D_f
PEP/aa	3.30	0.0267
PEP/BA-1	3.02	0.0083
PEP/BA-2	2.75	0.0091
PEP/BA-3	2.92	0.0096
PEP/BA-4	3.06	0.0122
PEP/BA-5	3.17	0.0214
PBA	2.95	0.0069

进一步选取了样品中介电性能较好 ($D_f < 0.01$) 的样品进行击穿强度测试, 结果见图 6。PEP/aa 的交联间距短, 网络致密, 自由体积小, 电子碰撞电离平均自由程短, 需要更高场才能被击穿, E_b 较高, 达到 58.56 kV/mm。BA 均聚物刚性大但有效交联密度低、自由体积大, 一旦局部场集中, 电子容易获得足够能量引发碰撞电离, E_b 较低, 仅为 42.12 kV/mm。然而 PEP/BA 的 E_b 为 51~58 kV/mm, 虽略低于纯 EP, 但仍维持在较高的绝缘水平。

2.4 吸湿性

树脂的吸水率测试结果如图 7 所示。PEP/aa 网络富含酯基与羟基, 结构极性高, 易吸附水分子, 30 d 后的吸水率高达 2.58%。PBA 虽含极性酚羟基, 但是网络中存在大量分子内氢键和分子间氢键, 这些氢键限制了链段运动, 减小了自由体积, 可提供的吸附位点减少, 使水分子难以渗透^[6], 其吸水率仅为 0.74%。当 BA 加入环氧树脂后, 酚羟基可与酯基、醚氧形成分子间氢键, 消耗了原本可吸水的极性位点, 整体极性下降; 随着 BA 含量增加, 树脂中“被锁定”的氢键比例升高, 可游离亲水基团减少, 吸水率由 PEP/BA-1 的 2.18% 降至

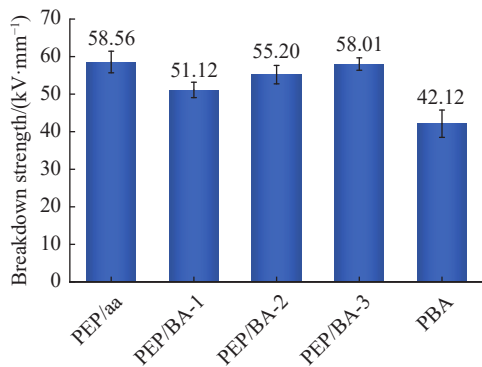


图 6 样品的击穿强度

Fig. 6 Breakdown strength for samples

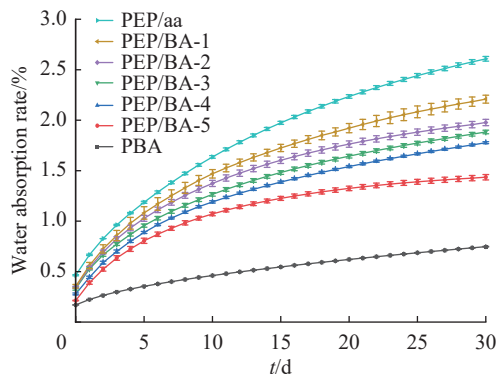


图 7 样品的吸水率

Fig. 7 Water absorption rate for samples

PEP/BA-5 的 1.42%。由此可见,BA 的加入可有效降低环氧树脂的吸湿性。

2.5 弯曲性能

树脂的弯曲性能测试结果如图 8 所示。PEP/aa 的弯曲强度为 83.2 MPa,弯曲模量为 3.0 GPa。PBA 含有刚性芳环结构,其弯曲模量高达 4.4 GPa;同时,由酚羟基形成的氢键作为能量耗散锚点,使裂纹扩展受阻,弯曲强度达到 108.0 MPa。PEP/BA 的弯曲性能变化趋势较为复杂:当加入少量 BA 时,环氧参与形成共聚网络少,交联密度低,PEP/BA-1 的弯曲强度仅有 70.6 MPa,虽然引入了刚性链段,但其占据整体的体积分数低,弯曲模量小幅度上升到 3.1 GPa;提高 BA 含量,环氧-酚羟基共聚反应与 BA 自聚反应形成较为均一的网络,柔性链段负责裂纹钝化,刚性芳杂环承担载荷传递,PEP/BA-3 的弯曲强度与模量上升至 91.9 MPa 和 4.2 GPa;进一步增加 BA 的含量,PEP/BA-4 和 PEP/BA-5 内刚性相富集,微裂纹易在脆性 BA 域内萌生并快速扩展,致使弯曲强度下降;同时由于芳环体积分数继续增加,弯曲模量仍上升。由此可见,共聚物的弯曲性能由“EP 柔性骨架提供韧性”与“BA 刚性骨架提供刚度”两者共同决定,其中 PEP/BA-3 在耐热、介电、吸湿与力学性能上实现了最佳协同。

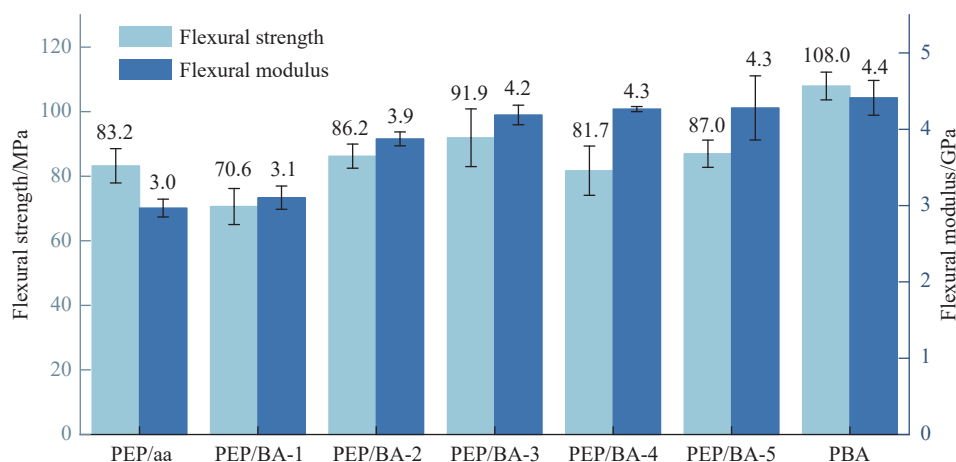


图 8 样品的弯曲强度和弯曲模量
Fig. 8 Flexural strength and flexural modulus for samples

3 结 论

(1)将 BA 加入 EP 后,固化起始温度显著下降,先后发生苯并噁嗪的开环固化反应以及环氧树脂与苯并噁嗪的共聚反应。树脂的 T_g 随着 BA 含量增加而增加,PEP/BA-3、PEP/BA-4、PEP/BA-5 均高于 PEP/aa,PEP/BA-4 的 T_g 达到 249.6 °C,残炭率为 18.81%,较 PEP/aa 分别提高 33.9 °C 和 18.28%。

(2)PEP/BA 的介电性能均优于 PEP/aa,其中 PEP/BA-3 的 D_k 和 D_f 分别为 2.92 和 0.0096,较 PEP/aa 分别降低了 12% 和 64%。PEP/BA 的击穿强度均大于 50 kV/mm,其中 PEP/BA-3 的击穿强度达到 58.01 kV/mm。

(3)PEP/BA 的吸水率由 PEP/aa 的 2.58% 降低至 PEP/BA-5 的 1.42%。PEP/BA-3 的弯曲强度和弯曲模量分别为 91.9 MPa 和 4.2 GPa,较 PEP/aa 分别提升了 10% 和 41%。

参考文献:

- [1] 皇甫梦鸽,李一丹,张燕,吴昊,职欣心,武晓,刘金刚. 面向 5G 应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展 [J]. 绝缘材料, 2020, 53(8): 1-9.
HUANGPU M G, LI Y D, ZHANG Y, WU H, ZHI X X, WU X, LIU J G. Research and application progress of low-dielectric polymer materials for 5G application requirements [J]. Insulating Materials, 2020, 53(8): 1-9.
- [2] 贾其凡,毛家容,刘帅,陈宝书,赵天宝. 低介电高分子材料的发展现状 [J]. 塑料, 2022, 51(4): 146-149.
JIA Q F, MAO J R, LIU S, CHEN B S, ZHAO T B. Current development status of low-dielectric polymer materials [J]. Plastics, 2022, 51(4): 146-149.

- [3] 陈淑梅. 高导热绝缘环氧树脂复合材料性能研究 [D]. 山东青岛: 青岛科技大学, 2022.
CHEN S M. Study on properties of high-thermal-conductivity insulating epoxy resin composites [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University of Science and Technology, 2022.
- [4] 顾宜. 苯并噁嗪树脂——一类新型热固性工程塑料 [J]. 热固性树脂, 2002, 17(2): 31-34.
GU Y. Benzoxazine resin: A novel thermosetting engineering plastic [J]. Thermosetting Resins, 2002, 17(2): 31-34.
- [5] 谢琳, 陆寅, 姚振豪, 盛维琛, 张侃. 苯并噁嗪树脂的高性能化、绿色化与功能化研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 294-308.
XIE L, LU Y, YAO Z H, SHENG W C, ZHANG K. Research progress on high-performance, green, and functional benzoxazine resins [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 294-308.
- [6] 杨坡, 顾宜. 苯并噁嗪树脂在绝缘材料中的应用研究 [J]. 绝缘材料, 2016, 49(10): 12-16.
YANG P, GU Y. Research on the application of benzoxazine resins in insulating materials [J]. Insulating Materials, 2016, 49(10): 12-16.
- [7] ISHIDA H, ALLEN D J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy [J]. *Polymer*, 1996, 37(20): 4487-4495.
- [8] 王汉武, 贾瑞明, 冉起超. 生物基苯并噁嗪作为环氧树脂潜伏性固化剂的研究 [J]. 功能高分子学报, 2022, 35(3): 236-243.
WANG H W, JIA R M, RAN Q C. Study on bio-based benzoxazine as a latent curing agent for epoxy resins [J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(3): 236-243.
- [9] KIMURA H, MATSUMOTO A, SUGITO H, HASEGAWA K, KEIKO O, FUKUDA A. New thermosetting resin from poly(*p*-vinylphenol) based benzoxazine and epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(3): 555-565.
- [10] JUBSILP C, PUNSON K, TAKEICHI T, RIMDUSIT S. Curing kinetics of benzoxazine-epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 918-924.
- [11] ZHAO Z, ZHANG S, LI M, FENG Y, YANG L Q, LI S T. High-temperature dielectric with excellent capacitive performance enabled by rationally designed traps in blends [J]. *Journal of Applied Physics*, 2024, 135(19): 194103.
- [12] 李艳亮, 唐邦铭, 梁子青, 赵艳芬, 益小苏. 苯并噁嗪/环氧树脂共聚固化过程研究 [J]. 热固性树脂, 2008, 23(2): 15-18.
LI Y L, TANG B M, LIANG Z Q, ZHAO Y F, YI X S. Study on the copolymerization curing process of benzoxazine/epoxy resins [J]. Thermosetting Resins, 2008, 23(2): 15-18.
- [13] 李嘉敏, 谭丽娜, 蒋函蔚, 范如意, 冉起超. 适用于 RTM 工艺的环氧改性苯并噁嗪树脂的性能研究 [J]. 复合材料科学与工程, 2024(8): 11-16.
LI J M, TAN L N, JIANG H W, FAN R Y, RAN Q C. Performance study of epoxy-modified benzoxazine resin suitable for RTM process [J]. Materials Science and Engineering of Composite Materials, 2024(8): 11-16.
- [14] 陈志姣, 彭聪, 武湛君. 环氧树脂/苯并噁嗪共聚物的固化行为及其耐热性 [J]. 塑料工业, 2024, 52(11): 70-77.
CHEN Z J, PENG C, WU Z J. Curing behavior and thermal resistance of epoxy resin/benzoxazine copolymers [J]. Plastics Industry, 2024, 52(11): 70-77.
- [15] 叶佳佳. 三聚氰胺基苯并噁嗪树脂的合成及其介电性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2024.
YE J J. Synthesis and dielectric properties of melamine-based benzoxazine resins [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2024.
- [16] ISHIDA H, ALLEN D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996, 34(6): 1019-1030.
- [17] 程圣, 谢志辉, 何伟韩, 张跃, 梁智明, 黄泽, 张伟, 冉起超. 二胺型苯并噁嗪改性双酚 A 环氧树脂及其玻璃纤维复合材料性能研究 [J]. 复合材料科学与工程, 2024(6): 29-33.
CHENG S, XIE Z H, HE W H, ZHANG Y, LIANG Z M, HUANG Z, ZHANG W, RAN Q C. Properties of diamine-type benzoxazine-modified bisphenol-A epoxy resin and its glass-fiber composites [J]. Materials Science and Engineering of Composite Materials, 2024(6): 29-33.
- [18] LI X, LIU X, FENG J, HE R, LIU H Y, HU X Y, LIU X P. A research on benzoxazine/cyanate ester/epoxy POSS nanocomposite with low dielectric constant and improved toughness [J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(12): 12989-13004.

(责任编辑: 王吉晶)