

生物基苯并噁嗪及其复合树脂的制备与 高频低介电性能研究

曾 鸣¹, 樊士林¹, 吴娅林¹, 何楠楠¹, 沈玉芳², 刘发喜², 徐庆玉²

(1. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;

2. 淮北市绿洲新材料有限责任公司, 安徽 淮北 235100)

摘 要:针对高频高速电子封装材料难以兼具高热稳定性与低介电性的问题,本研究以天然来源的乙烯基愈创木酚与糠胺通过溶剂法和无溶剂法制备出新型生物基苯并噁嗪(M-f),再通过自由基共聚将苯并噁嗪单体与聚苯醚低聚物(SA9000)进行化学接枝以制备出复合树脂。采用核磁共振、傅里叶变换红外光谱对单体及复合树脂的化学结构进行表征,通过动态热机械分析仪和微波矢量网络分析仪分别评价其热性能和介电性能。结果表明:生物基苯并噁嗪树脂及其复合树脂不仅具有较高的玻璃化转变温度(170~245℃),还具有高频低介电性能(5 GHz 和 10 GHz 高频下介电常数均低于 3,介电损耗因子低于 0.008),已达到低损耗级高频介电材料的性能要求。尤其是,无溶剂法制备的生物基苯并噁嗪树脂及其复合树脂的高频低介电性能均优于溶剂法制备的相应样品。因此,本研究通过分子结构设计和合成方法优化策略,为制备生物基高性能电子封装材料提供了新的研究路径。

关键词:苯并噁嗪;聚苯醚;生物来源;高频低介电性能

Preparation and high frequency low dielectric properties of biobased benzoxazine and its composite resins

ZENG Ming¹, FAN Shilin¹, WU Yalin¹, HE Nannan¹, SHEN Yufang², LIU Faxi², XU Qingyu²

(1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Huaibei Oasis New Materials Co., Ltd., Huaibei 235100, China)

Abstract: To address the problem that it is difficult for high-frequency and high-speed electronic packaging materials to exhibit both high thermal stability properties and low dielectric properties, a novel biobased benzoxazine (M-f) was synthesized from 4-vinylguaiacol and furfurylamine using both solvent and solvent-free methods, and then the benzoxazine monomer was chemically grafted onto polyphenylene oxide oligomer (SA9000) through free radical copolymerization to fabricate a series of IPN resins. The structure, thermal, and dielectric properties of all resins were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), dynamic thermo-mechanical analysis (DMA), and microwave network analyzer. The results demonstrate that both M-f and M-f/SA9000 IPN resins display relatively high glass transition temperatures (170–245℃), and high frequency low dielectric properties (dielectric constant<3, dielectric loss factor≤0.008) under 5 and 10 GHz, which is satisfied with the requirement of high frequency communications. In particular, the M-f and M-f/SA9000 IPN resins prepared via the solvent-free method exhibit superior high-frequency low dielectric properties compared with the corresponding samples fabricated by the solvent method. Therefore, the work provides a new strategy for the structural design and preparation method of high-performance electronic packaging biomaterials.

Key words: benzoxazine; polyphenylene oxide; bioresource; high frequency low dielectric properties

0 引言

随着 5G 时代的到来以及 AI 技术的快速发展,

对电子封装材料提出了更高的要求。其中,覆铜板的基体树脂在高频(3~30 GHz)下应具有优异的低介电性能(介电常数 $D_k < 3$, 介电损耗因子 $D_f \leq 0.008$)。苯并噁嗪单体可通过酚类化合物、胺类化合物与多聚甲醛的缩合反应制备,具有分子设计性强的特点。苯并噁嗪热固性树脂则具有低吸水率、

基金项目:2025 年教育部安徽省高等研究院校企联合人才培养和科研攻关项目(202501);安徽省淮北市“555”创新团队项目(2024 年第十三批)(202407)。

高耐热性、低介电性能等优点,在高频通信领域具有应用前景^[1-6]。但商业化的苯并噁嗪树脂 D_k 为3.5左右, D_f 为0.01~0.02,无法满足日益发展的高频高速通信的需求,需要通过化学或物理改性来获得符合要求的高频低介电性能。

聚苯醚(PPO)具有优异的低介电性能(D_k 通常为2.5~2.8)、耐水解和耐溶剂性能,在高频电路板领域占据重要地位^[7]。但聚苯醚存在分子量大、黏度高导致加工性能差,因缺少反应活性官能团而难以热固化,且玻璃化转变温度(T_g)较低等问题,因此实际应用多采用分子量低、含活性官能团的甲基丙烯酸甲酯封端的2,6-二甲基聚苯醚(SA9000)等PPO改性低聚物^[8]。互穿聚合物网络(IPN)结构是两种或两种以上的高分子网络相互穿插形成的网络结构,聚合物之间具有良好的相容性和较强的分子间化学或物理相互作用。本课题组之前的研究中将含烯丙基的苯并噁嗪与SA9000共混制备出一系列IPN复合树脂,具有高 T_g (198~245℃)、低 D_k (2.530~2.631, 10 GHz)以及低 D_f (0.006 15~0.007 17, 10 GHz)的优点^[9]。苯并噁嗪树脂赋予IPN复合树脂高交联密度和耐热性,而SA9000使IPN复合树脂具有高频低介电性能,从而有效实现两类树脂的优势互补。但需要指出的是,苯并噁嗪树脂的烯丙基反应活性低,难以与SA9000的双键实现接枝共聚。

目前苯并噁嗪主要以化石基原料合成,面临着碳达峰碳中和的挑战。而自然界中存在许多天然原料可供合成苯并噁嗪,包括生物基酚类(腰果酚、己烯雌酚、厚朴酚等)和生物基胺类(糠胺、硬脂胺等)^[10]。本研究为兼顾绿色节能和高频低介电性能需求,利用具有独特化学结构的生物资源,采用溶剂法、无溶剂法制备新型生物基苯并噁嗪单体。选取来自木质素的反式阿魏酸脱羧制备4-乙烯基愈创木酚(MVP),与源自玉米芯、甘蔗渣等生物质的糠胺制备出MVP/糠胺型苯并噁嗪(M-f),通过引入低极性、化学活性乙烯基和呋喃环以降低苯并噁嗪树脂的极化率并提高交联密度。在此基础上,利用M-f和SA9000的自聚反应,以及M-f中乙烯基与SA9000中丙烯基的自由基共聚反应,制得接枝型IPN复合树脂。同时,以MVP/苯胺型苯并噁嗪(M-a)作为对照组,对比研究所设计苯并噁嗪化学结构对苯并噁嗪树脂及其IPN复合树脂固化行为、热性

能以及高频介电性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

多聚甲醛(纯度为96%),天津市福晨化学试剂厂;糠胺(纯度为99%)、苯胺(纯度为99%)、三乙胺(纯度为98%),上海阿拉丁生化科技有限公司;反式阿魏酸(纯度为99%),上海麦克林生化科技有限公司;乙醚(AR),天津天力化学试剂有限公司;无水硫酸镁(纯度为98%),上海笛柏生物科技有限公司;甲苯(AR),天津天力化学试剂有限公司;乙醇(AR)、*N,N'*-二甲基甲酰胺(AR),国药集团化学试剂有限公司;双叔丁基过氧化二异丙基苯(纯度为98%),合肥安邦化工有限公司;聚苯醚SA9000(AR),沙伯基础工业公司(SABIC)。

1.2 实验过程

首先以反式阿魏酸(FA)为原料制备MVP,其反应式如图1(a)所示。将FA(20.11 g, 0.104 mol)加入到三乙胺(29 mL)和DMF(55 mL)混合溶液中,在100℃下反应3 h,之后通过减压蒸馏除去三乙胺,待混合溶液冷却后用去离子水和乙醚萃取,之后在恒温水浴锅中加热使乙醚挥发,最后加入无水硫酸镁除水,得到淡黄色液体即MVP。

以MVP为酚源,苯胺或糠胺为胺源,与多聚甲醛按官能团摩尔比1:1:2合成苯并噁嗪单体(M-a和M-f)。溶剂法是将3种原料加入到甲苯溶液中进行110℃下反应24 h,反应产物均为黄褐色黏稠状固体,其中M-a产率为40%,M-f的产率为47%。无溶剂法是将3种原料加入到烧杯中,在110℃下反应4 h,反应结束后将产物溶解到乙醇中重结晶得到黄褐色黏稠状产物,其中M-a的产率为68%,M-f的产率为76%。合成反应式如图1(b)和图1(c)所示。

将上述4种苯并噁嗪单体与SA9000(结构式如图1(d)所示)按官能团摩尔比1:1:2:1:3:1共混,并加入双叔丁基过氧化二异丙基苯作为SA9000的聚合促进剂,其加入量为SA9000质量的2%,得到4个系列的复合预聚体,命名为M-f/M-a:SA9000=1:1/2:1/3:1。然后按照固化程序80℃/12 h+100℃/1 h+120℃/1 h+140℃/1 h+160℃/1 h+180℃/1 h+200℃/1 h+220℃/1 h进行固化,制得4个系列复合树脂,命名为poly(M-f/M-a:SA9000=1:1/2:1/3:1)。再按照所述4个系列复合树脂固化方法,制备纯苯并噁嗪树脂与纯SA9000树脂,并分别命名为poly(M-f)、

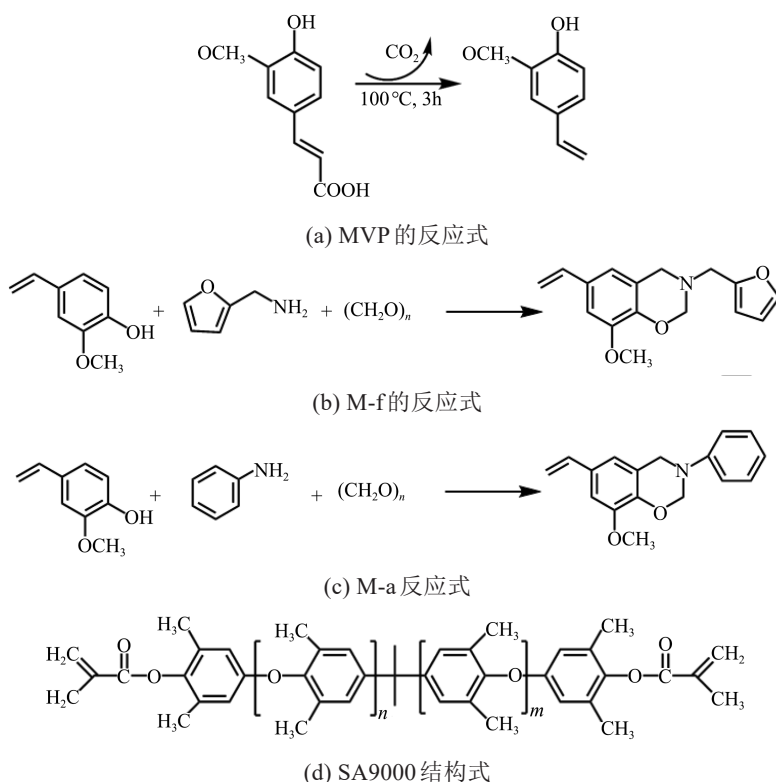


图1 MVP, M-f, M-a 的反应式以及 SA9000 结构式

Fig.1 Reaction equation of MVP, M-f, and M-a, and chemical structure of SA9000

poly(M-a)、poly(SA)。

1.3 测试方法

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet 6700 型, 赛默飞公司), 使用 KBr 压片法和红外衰减全反射法 (ATR) 分别对苯并噁嗪单体和固化后的树脂结构进行表征, 扫描波数为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次。

采用超导核磁共振波谱仪 (400MHz Avance III HD 型, Bruker 公司) 对产物进行核磁测试, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 使用氘代氯仿 (CDCl_3) 或氘代二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂。

采用差示扫描量热仪 (DSC, DSC 3 型, 梅特勒-托利多公司) 对苯并噁嗪单体及其 IPN 预聚物进行 DSC 测试。称取 $6 \sim 8\text{ mg}$ 干燥后的样品, 氮气气氛, 温度从 30°C 升至 350°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用扫描电镜 (SEM, Inspect F 型, 赛默飞公司) 对 IPN 树脂片的截面进行形貌表征, 样品表面镀金后在相应放大倍数下测试。

采用动态热机械分析仪 (DMA, DMA/SD-TA861[®] 型, 梅特勒-托利多公司) 对树脂的热力学性能进行测试, 样品为 $6\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ 的薄片, 在频率为 1 Hz 、最大力振幅为 5 N 、最大位移振幅为

$10\text{ }\mu\text{m}$ 条件下进行剪切模式测试, 测试温度为 $25 \sim 400^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用微波矢量网络分析仪 (N5232A 型, Keysight 公司) 对树脂进行介电性能测试, 样品直径为 $(2.8 \pm 0.01)\text{ mm}$, 厚度为 $(0.60 \pm 0.01)\text{ mm}$, 测试频率分别为 10 GHz 和 5 GHz 。

2 结果与讨论

2.1 MVP 化学结构

图 2 为 FA 和 MVP 的 FTIR 图。从图 2 可以看出, 反式阿魏酸 FA 和产物 MVP 的化学结构中都出现波数为 $1\,604\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}$ 特征峰, 而 MVP 在 $1\,686\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{COOH}$ 特征峰显著减弱, 说明 FA 已发生脱羧反应。图 3 为 MVP 的 $^1\text{H-NMR}$ 图, 图中化学位移 4.93 、 5.46 、 6.47 处是 MVP 中 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰, 芳香环的化学位移位于 $6.60 \sim 6.90$, 3.59 处的特征峰属于甲氧基上质子的特征吸收峰。以上结果说明由 FA 脱羧合成了目标酚源 MVP。

2.2 苯并噁嗪单体化学结构

对树脂单体进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试, 以验证所设计和合成的两种苯并噁嗪单体结构, 结果如图 4 和图 5 所示。

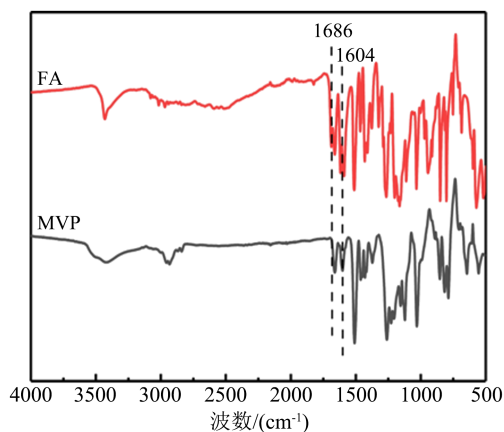
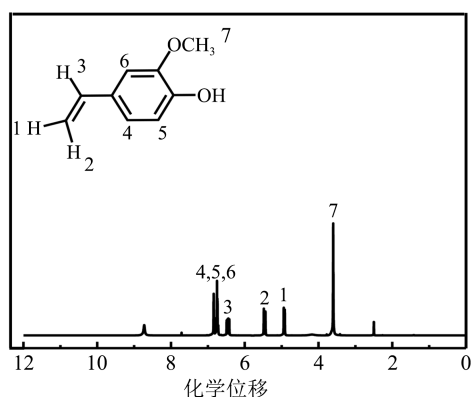
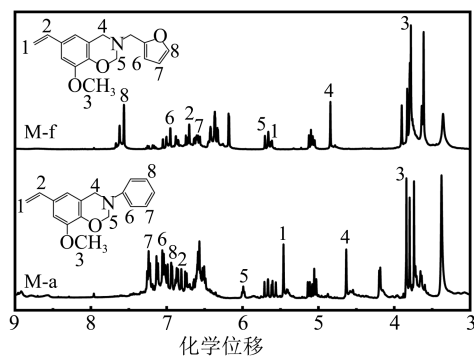
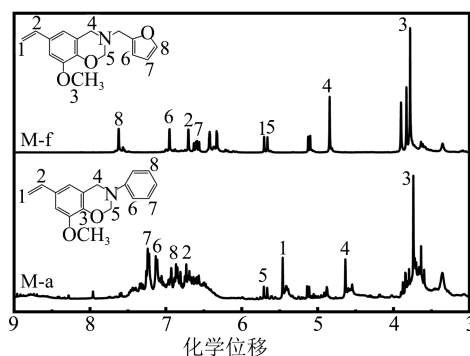


图2 FA和MVP的FTIR图

Fig.2 FTIR spectra of FA and MVP

图3 MVP的¹H-NMR图Fig.3 ¹H-NMR spectrum of MVP图4 溶剂法制备苯并噁嗪单体的¹H-NMR图Fig.4 ¹H-NMR spectra of benzoxazine monomers prepared by solvent method

从图4和图5可以看出,溶剂法(图4)和无溶剂法(图5)合成的M-a苯并噁嗪单体分别在4.63和5.98左右出现Ar-CH₂-N和O-CH₂-N结构的噁嗪环特征吸收峰,在5.46和6.71左右的特征吸收峰表明M-a分子结构中存在乙烯基。溶剂法和无溶剂法合成的M-f苯并噁嗪单体在4.84和5.70左右出现Ar-CH₂-N和O-CH₂-N结构的噁嗪环特征化学位移,在

图5 无溶剂法制备苯并噁嗪单体的¹H-NMR图Fig.5 ¹H-NMR spectra of benzoxazine monomers prepared by solvent-free method

5.61和6.70左右的特征吸收峰表明乙烯基的存在。另外,在6.95、6.59和7.62处出现归属于呋喃环部分的特征吸收峰。

通过噁嗪环上亚甲基质子与乙烯基上质子积分面积比例计算单体的成环率,成环率表明单体/齐聚物的比例。溶剂法制备的M-a和M-f成环率分别为74.3%和70.3%,而无溶剂法制备的M-a和M-f成环率分别为90.2%和87.45%,均高于溶剂法。这是因为极性反应溶剂不利于噁嗪环的稳定存在,导致成环率下降。

图6和图7分别为溶剂法和无溶剂法合成的两种苯并噁嗪单体以及SA9000的FTIR谱图。

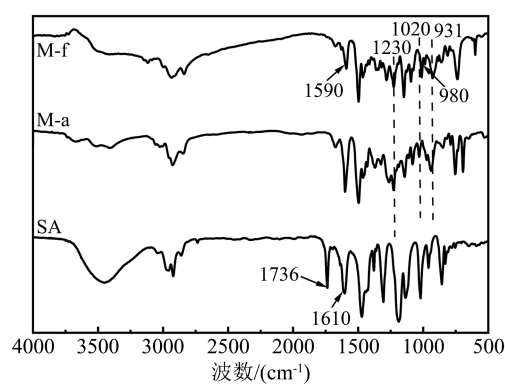


图6 溶剂法制备苯并噁嗪单体的FTIR图

Fig.6 FTIR spectra of benzoxazine monomers prepared by solvent method

从图6和图7可以看出,在SA9000的谱图中,波数为1610和1736 cm⁻¹分别对应C=C和C=O的特征吸收峰,说明存在甲基丙烯酸甲酯官能团。在两种方法合成的两种苯并噁嗪单体谱图中,波数为930~931 cm⁻¹对应噁嗪环的特征吸收峰,波数为1013~1020 cm⁻¹和1230 cm⁻¹分别是C-O-C的对

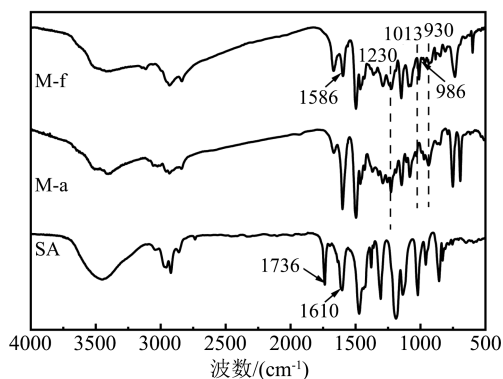
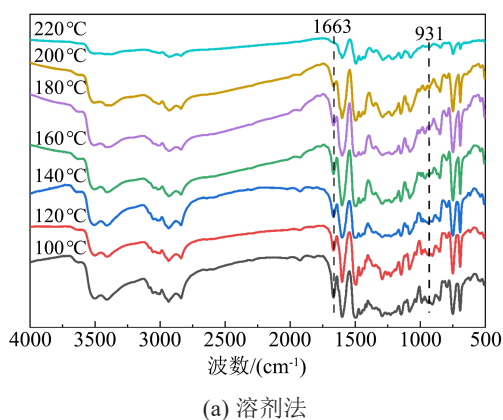


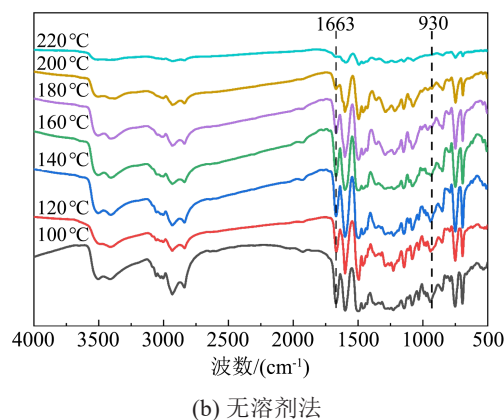
图7 无溶剂法制备苯并噁嗪单体的FTIR图

Fig.7 FTIR spectra of benzoxazine monomers prepared by solvent-free method

称和反对称吸收峰,波数为 $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 处则为 $\text{C}=\text{C}$ 双键的特征吸收峰。此外,波数为 $1\,586\sim 1\,590\text{ cm}^{-1}$ 和波数为 $980\sim 986\text{ cm}^{-1}$ 对应两种方法合成的 M-f 中呋喃环的特征吸收峰。综上, $^1\text{H-NMR}$ 结合 FTIR 结果表明溶剂法和无溶剂法都成功合成所设计的两种苯并噁嗪单体 M-a 和 M-f。



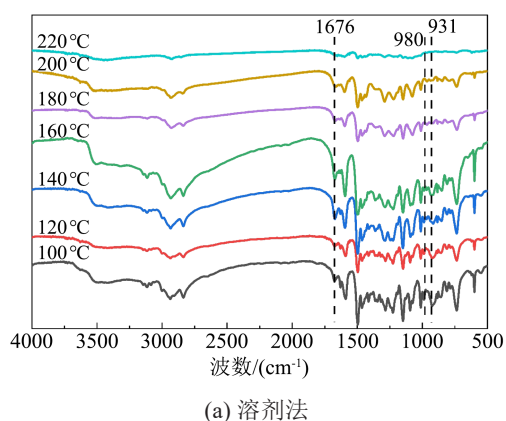
(a) 溶剂法



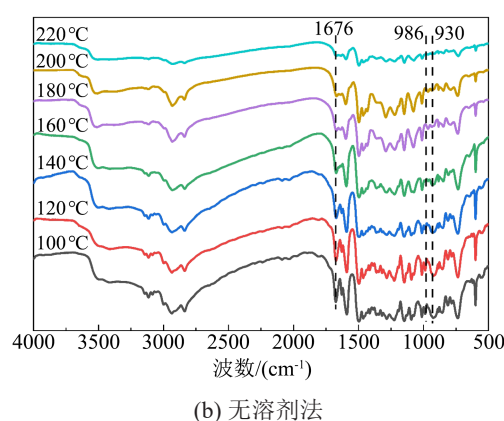
(b) 无溶剂法

图8 不同固化温度下M-a的FTIR图

Fig.8 FTIR spectra of M-a cured at different temperatures



(a) 溶剂法



(b) 无溶剂法

图9 不同固化温度下M-f的FTIR图

Fig.9 FTIR spectra of M-f cured at different temperatures

2.3 苯并噁嗪单体及IPN预聚体的固化行为

本文采用阶梯升温固化方式以制备苯并噁嗪树脂及其复合树脂,并测得样品在各个阶梯温度下的 FTIR 和 DSC 图谱,探求不同固化温度下苯并噁嗪的化学结构变化情况及聚合机理。

图8为溶剂法和无溶剂法合成的 M-a 在不同固化温度下的 FTIR 图。从图8可以看出,随着固化温度升高,波数为 $930\sim 931\text{ cm}^{-1}$ 处噁嗪环特征峰逐渐减弱,表明随着固化温度升高,苯并噁嗪的开环、聚合反应渐趋完全。此外,在波数为 $1\,663\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰也逐渐减弱,说明乙烯基聚合并参与到苯并噁嗪的交联网络中。在图9中溶剂法和无溶剂法合成的 M-f 阶梯升温 FTIR 图中也出现类似现象,波数为 $930\sim 931\text{ cm}^{-1}$ 处噁嗪环和波数为 $1\,676\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰显著减弱。不同的是,随着固化温度升高,波数为 $980\sim 986\text{ cm}^{-1}$ 处对应呋喃环的特征吸收峰逐渐变弱,表明呋喃环发生亲电取代反应,也参与到苯并噁嗪的开环聚合中^[11]。

图10为溶剂法和无溶剂法合成的两种苯并噁嗪单体的DSC曲线。从图10可以看出,两种方法合成的M-a苯并噁嗪单体的固化曲线均存在1个位于156~239℃的放热宽峰,由乙烯基聚合和苯并噁嗪开环聚合共同产生。两种方法合成的M-f苯并噁嗪单体的固化曲线中,在80℃左右出现1个吸热峰,由单体熔融产生。同样,在182~241℃出现1个放热宽峰,由乙烯基聚合和苯并噁嗪开环聚合共同产生。溶剂法合成的两种单体固化峰值温度均低于

无溶剂法,这是因为溶剂法合成单体的成环率相对较低,二聚体、三聚体开环产生的酚羟基能够对单体聚合起到促进作用。此外,由于糠胺的引入,噁嗪环开环后呋喃环继续发生亲电取代反应,因此M-f存在1个245℃左右的后固化峰^[12]。基于FTIR和DSC结果,表明M-f型苯并噁嗪单体聚合过程包括噁嗪环开环聚合、呋喃环亲电取代、乙烯基的聚合反应。

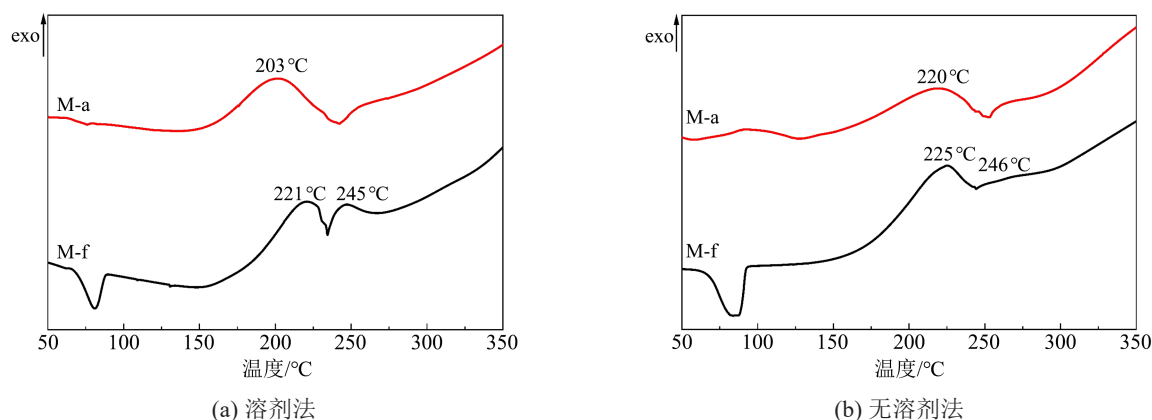


图10 溶剂法和无溶剂法制备两种苯并噁嗪单体的DSC曲线

Fig.10 DSC curves of benzoxazine monomers prepared by solvent method and solvent-free method

图11和图12分别是M-a和M-f苯并噁嗪单体与SA9000形成的IPN预聚物的DSC曲线。对比图10和图11~12可知,IPN预聚物的固化峰值温度均低于纯苯并噁嗪单体,推测是由于引发剂促进SA9000的自由基聚合,导致聚合放热从而引发苯并噁嗪在相对较低的温度下开环聚合。图11中,M-f IPN预聚体在155℃左右的放热峰为乙烯基聚合放热引起,在195℃左右的放热峰由噁嗪环开环放热、呋喃环亲电取代以及SA9000自由基聚合放热叠加

引起,在324℃左右的后固化峰是SA9000中丙烯基进一步聚合的结果。图12中,M-a IPN预聚体也出现SA9000聚合和噁嗪环开环聚合所产生的190℃左右的放热峰,以及320℃左右丙烯基进一步聚合所产生的放热峰。此外,溶剂法和无溶剂法制备的苯并噁嗪单体及相应IPN预聚体的固化峰值温度都比较接近,虽然制备条件不同,但得到的产物化学结构相同,所以相应固化行为也相似。

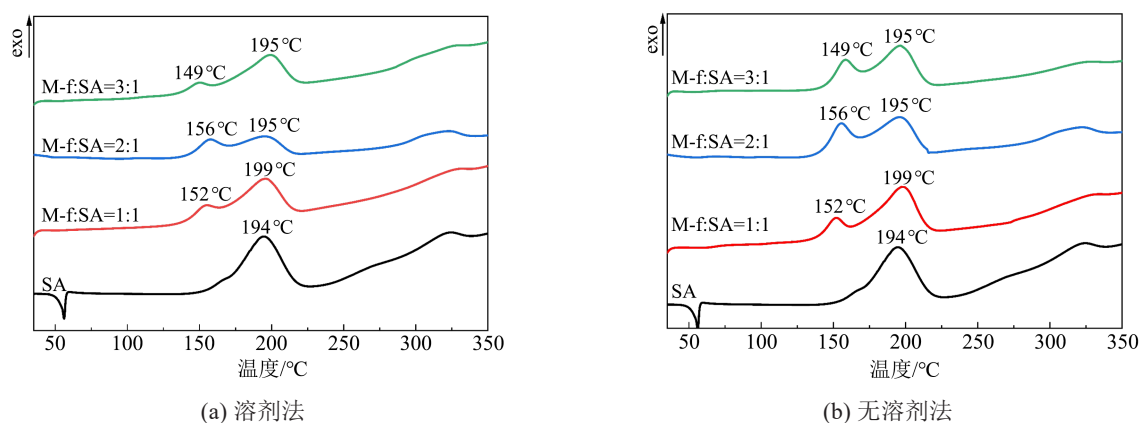


图11 基于M-f IPN预聚体的DSC曲线

Fig.11 DSC curves of M-f based IPN prepolymers

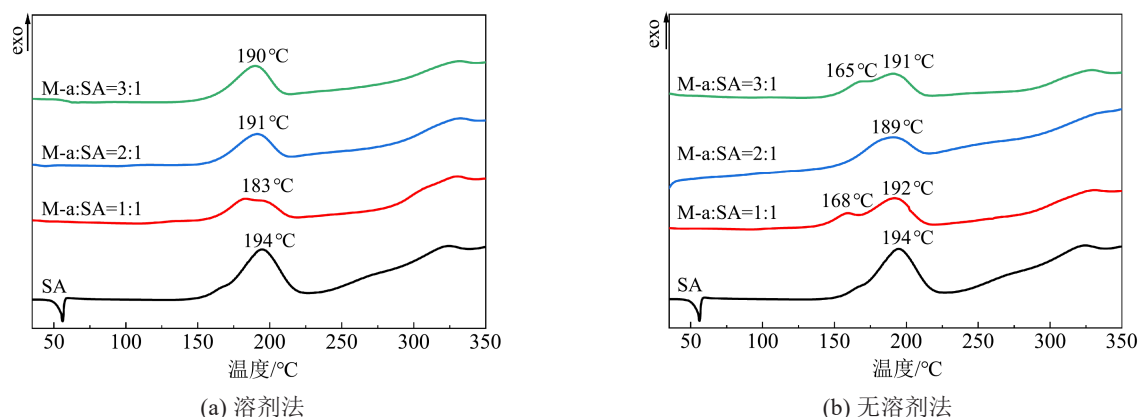


图 12 基于M-a IPN 预聚体的DSC 曲线

Fig.12 DSC curves of M-a based IPN prepolymers

采用红外光谱对固化后的苯并噁嗪及其 IPN 树脂进行分析,结果如图 13 和图 14 所示。

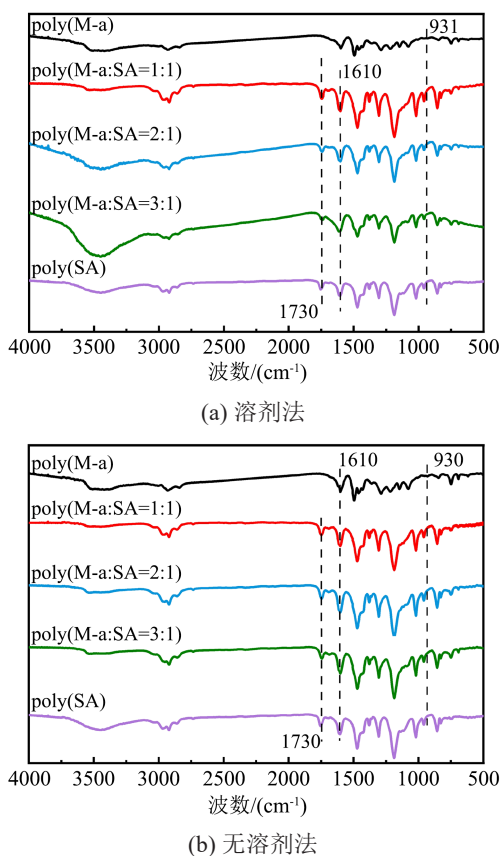


图 13 M-a 树脂及其 IPN 复合树脂 FTIR 图

Fig.13 FTIR spectra of M-a and its IPN resins

从图 13 和图 14 可以看出,所有的 FTIR 图中, $930\sim 931\text{cm}^{-1}$ 处对应噁嗪环的特征吸收峰基本消失, $3\,500\text{cm}^{-1}$ 处对应酚羟基的特征吸收峰显著增强,表明苯并噁嗪开环、聚合反应基本完全。同时, IPN 预聚体中 $1\,663\sim 1\,676\text{cm}^{-1}$ 归属于苯并噁嗪的乙烯基特征谱带完全消失, $1\,610\text{cm}^{-1}$ 处归属于

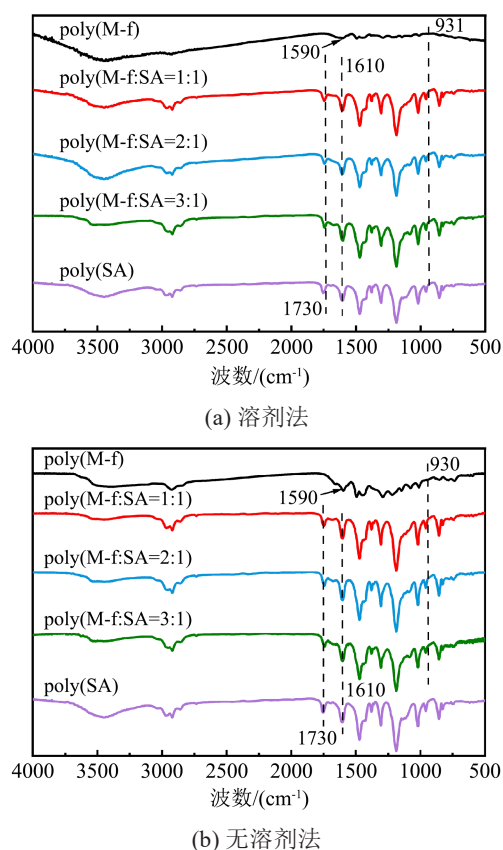


图 14 M-f 树脂及其 IPN 复合树脂 FTIR 图

Fig.14 FTIR spectra of M-f and its IPN resins

SA9000 的 $\text{C}=\text{C}$ 特征峰则显著减弱,说明苯并噁嗪和 SA9000 含有的 $\text{C}=\text{C}$ 双键都已经发生聚合反应,并参与到苯并噁嗪树脂的交联聚合物网络中。另外,图 14 中溶剂法和无溶剂法分别制备的 M-f/SA9000 IPN 树脂的 FTIR 图谱中, $1\,590\text{cm}^{-1}$ 处对应呋喃环的特征吸收峰变宽,表明呋喃环与曼尼希桥之间发生化学键合反应^[12]。

对 4 种固化完全的复合树脂截面进行 SEM 表

征,结果如图 15 和图 16 所示。由图 15 和图 16 可知,所有复合树脂的截面均光滑致密,不存在明显相分离,表明苯并噁嗪中 C=C 双键可能与 SA9000 中丙烯基发生接枝聚合,导致两种树脂的相容性好。其中 poly(M-f:SA9000=2:1)IPN 树脂中纹路更

加致密,说明呋喃环与曼尼希桥的化学键合增大了 IPN 树脂的交联密度。另外,溶剂法样品中由于溶剂挥发而留下微小的孔,因此无溶剂法样品可能比溶剂法样品具有更为优异的性能^[13]。

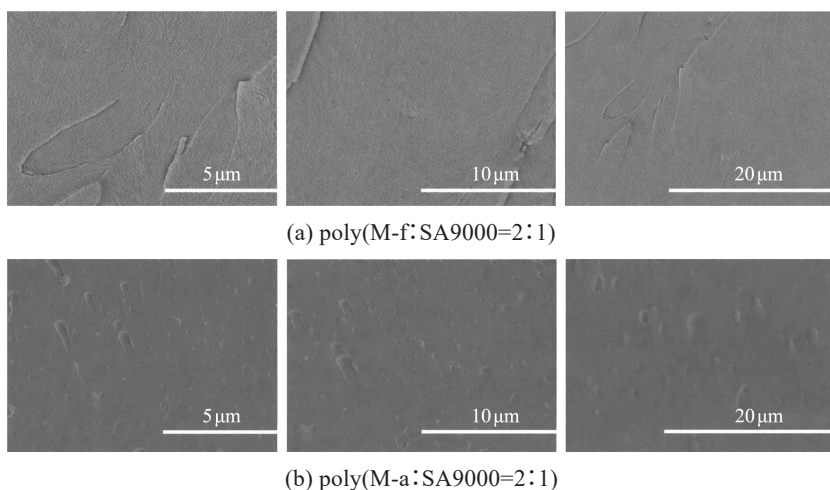


图 15 溶剂法制备的摩尔比为 2:1 的 IPN 树脂截面 SEM 图

Fig.15 SEM images of the cross section of M-f/SA9000 (2:1) and M-a/SA9000 (2:1) by solvent method

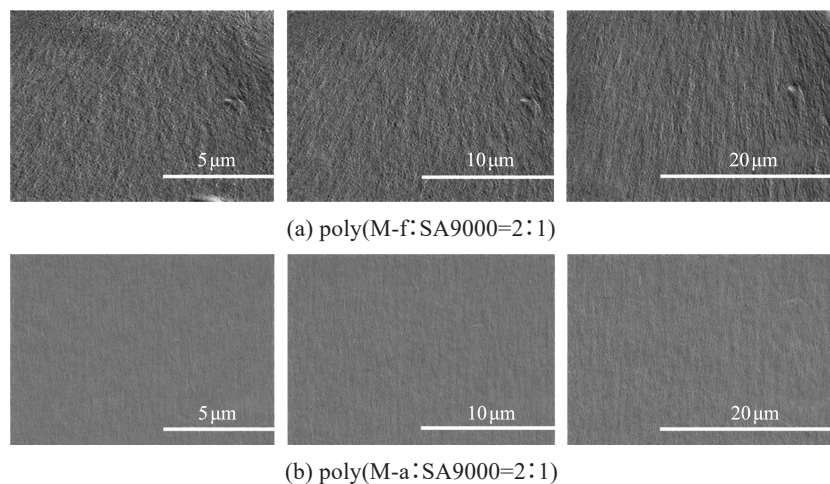


图 16 无溶剂法制备的摩尔比为 2:1 的 IPN 树脂截面 SEM 图

Fig.16 SEM images of the cross section of M-f/SA9000 (2:1) and M-a/SA9000 (2:1) by solvent-free method

综合上述 FTIR、DSC 和 SEM 结果,对苯并噁嗪及其 IPN 树脂的固化机理进行推导。由于 M-f 和 M-a 苯并噁嗪中酚羟基的邻位和对位被占据,交联反应倾向于发生在苯胺或糠胺中苯环和呋喃环的对位。因此,M-f 和 M-a 苯并噁嗪的交联网络结构分别通过苯环和呋喃环上的胺离子亲电取代反应所构建(如图 17 所示)。而且,M-f 苯并噁嗪单体中引入的低极性乙烯基和呋喃环均能够发生聚合反应。此外,SA9000 中的丙烯基可以自聚参与到聚合物网络中,甚至实现与苯并噁嗪中乙烯基的接枝共聚。因此,新型 M-f/SA9000 IPN 树脂能够提升树脂

体系的交联密度,降低分子极化率,有助于增强树脂的热性能和高频低介电性能。

2.4 苯并噁嗪树脂及 IPN 复合树脂的热性能

使用 DMA 测试苯并噁嗪树脂及其复合树脂的储能模量(E')及损耗因子($\tan\delta$),研究其随温度变化的关系,其中 $\tan\delta$ 峰值对应温度定义为树脂的玻璃化转变温度^[14],结果如图 18 和图 19 所示。由图 18 和图 19 可知,M-f 树脂的 T_g 较高(溶剂法为 240℃,无溶剂法为 245℃),而 M-a 树脂的 T_g 较低(两种方法均 <175℃)。通过式(1)可计算聚合物的交联密度 ρ 。

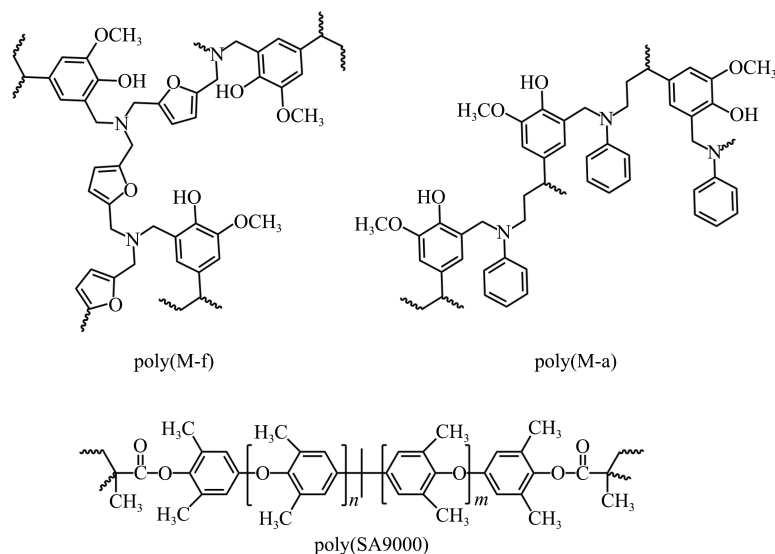


图 17 M-f, M-a 以及 SA9000 固化树脂的交联结构示意图
Fig.17 Schematic diagrams of crosslinking structures of M-f, M-a, and SA9000 cured resins

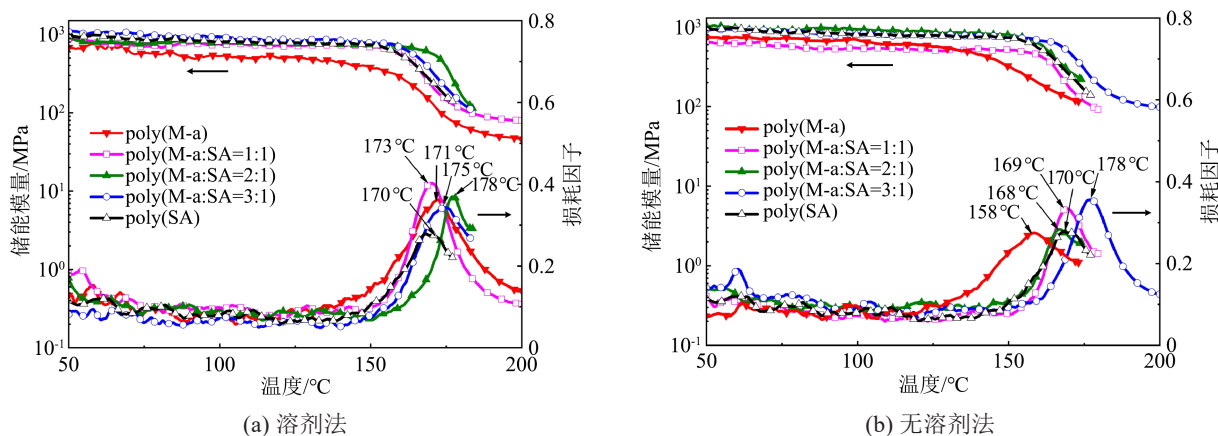


图18 M-a树脂及其IPN复合树脂的DMA图
Fig.18 DMA of M-a and its IPN resins

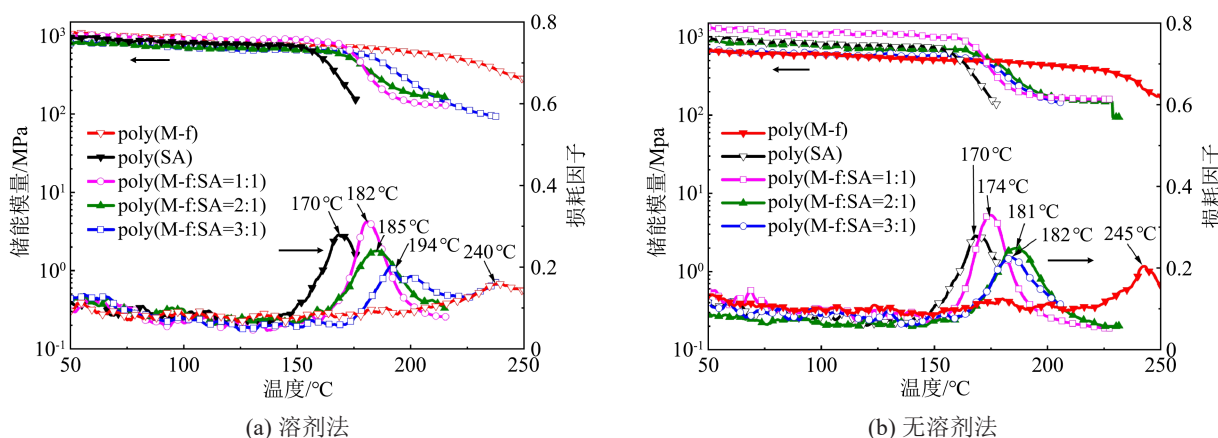


图19 M-f树脂及其IPN复合树脂的DMA图
Fig.19 DMA of M-f and its IPN resins

$$\rho = \frac{E'}{3\Phi RT} \quad (1)$$

式(1)中: E' 为聚合物在 $T_g+10^\circ\text{C}$ 下的储能模量; Φ 为

前置因子,其值等于1; R 为理想气体常数; T 为绝对温度。

经计算,无溶剂法和溶剂法制备的M-f树脂交

联密度均大于 $20\,000\text{ mol/m}^3$, 显著高于两种方法制备的 M-a 树脂 ($\rho < 10\,000\text{ mol/m}^3$)。除噁嗪环开环聚合和乙烯基的聚合反应外, M-f 苯并噁嗪树脂中糠胺上的呋喃基团与曼尼希桥键发生交联反应, 而且呋喃环上的氧原子可以与噁嗪环开环后产生的酚羟基形成氢键作用, 都使树脂的 T_g 得到提高。而且, 由于成环率低的溶剂法制备的 M-f 树脂中低聚物的酚羟基具有催化作用, 使体系黏度上升快, 固化反应很快进入扩散控制阶段, 反应速度反而下降, 导致体系的固化反应程度有所降低, 因此溶剂法制备的 M-f 树脂 T_g 相对较低。

经计算, 无溶剂法和溶剂法制备的 M-f/SA9000 复合树脂的交联密度均随 M-f 含量增加而显著提高, 因此复合树脂的 T_g 值随着 M-f 含量增加而相应地提高。这是由于 M-f 苯并噁嗪中可交联的噁嗪环、乙烯基以及呋喃环的数量增加, 从而增大了 IPN 交联网络的交联密度^[9]。

相对于 M-a/SA9000 IPN 树脂, 溶剂法和无溶剂法制备的 M-f/SA9000 IPN 复合树脂均具有相对较高的 T_g 值。这一方面源于 M-f 苯并噁嗪树脂具有相对更高的 T_g 值, 另一方面可能源于 M-f 苯并噁嗪与 SA9000 以原位聚合的方式进行大分子链的相互穿插, M-f 的乙烯基与 SA9000 丙烯基之间甚至能够产生接枝共聚, 导致形成更为致密的交联网络结构, 从而增强了复合树脂的热学性能。

此外, 4 个系列 IPN 复合树脂均呈现出单一对称的 $\tan\delta$ 峰, 表明 SA9000 与两种苯并噁嗪树脂具有良好的共混相容性, 没有出现微相分离现象, 这与 SEM 结果相一致。

2.5 苯并噁嗪树脂及其 IPN 复合树脂的高频介电性能

分别在 10 GHz 和 5 GHz 下测试树脂的高频介电性能, 图 20 和图 21 分别为溶剂法和无溶剂法合成的 M-a/SA9000 和 M-f/SA9000 复合树脂的高频介电性能。

由图 20 和图 21 可知, SA9000 树脂在 10 GHz 下的 D_k 为 2.62, D_f 为 0.005 2, 在 5 GHz 下的 D_k 为 2.52, D_f 为 0.006 7, 表明其具有优异的介电性能。溶剂法制备的 M-f 树脂在 10 GHz 下的 D_k 为 2.97, D_f 为 0.015 0, 而 M-a 树脂在 10 GHz 下的 D_k 为 3.44, D_f 为 0.017 6。相比而言, M-f 具有更好的高频低介电性能, 原因在于 M-f 固化时形成呋喃曼尼希桥交联结构, 进一步增加苯并噁嗪树脂的交联密度, 这与 DMA 分析结果一致。而且, M-f 的呋喃环比 M-a 中苯环的极性小。而无溶剂法制备的 M-f 树脂在 10 GHz 下的 D_k 为 2.74, D_f 为 0.015 0, 较溶剂法制备的

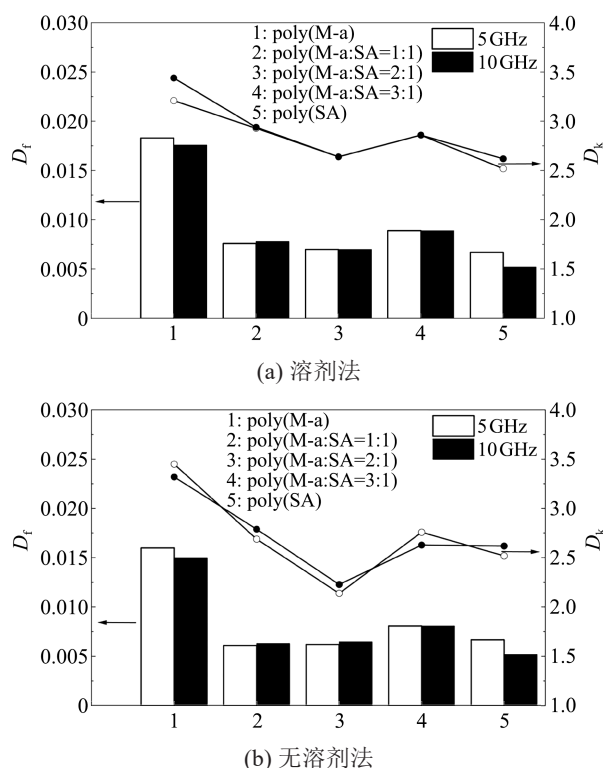


图 20 M-a 树脂及其 IPN 复合树脂的介电性能图
Fig.20 Dielectric properties of M-a and its IPN resin

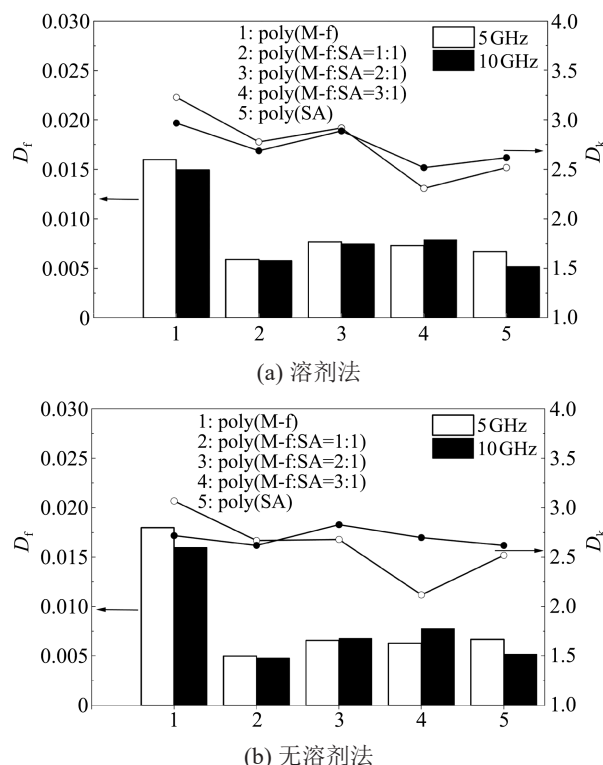


图 21 M-f 树脂及其 IPN 复合树脂的介电性能图
Fig.21 Dielectric properties of M-f and its IPN resin

M-f 树脂具有更低的介电常数。这是由于无溶剂法成环率高, 制备的树脂结构均一, 能够形成更为致

密规整的交联网络结构,从而有效降低树脂的极化率。

本文制备的4个系列IPN复合树脂均具有良好的超高频低介电性能,都能满足低损耗级别高频低介电的要求(5 GHz和10 GHz高频下 $D_k < 3$, $D_f \leq 0.008$)。首先,聚苯醚树脂可以增强复合树脂的低介电性能。其次,交联密度的提高使IPN树脂形成更加致密的网络结构,有利于限制分子极化。而且,两种方法制备的M-f复合树脂均比M-a复合树脂具有更低的 D_k 和 D_f 值,源于M-f树脂的低极性和高交联结构^[15]。值得注意的是,无溶剂法制备的M-f树脂和M-f/SA9000 IPN复合树脂的高频低介电性能均优于溶剂法制备的相应样品,说明无溶剂法能够制备纯度高和介电性能更好的苯并噁嗪及其复合树脂,这也说明无溶剂法具有绿色、高效的优点。

3 结论

本文通过溶剂法和无溶剂法合成了两种新型生物基苯并噁嗪M-f和M-a,并与SA9000共混制备出IPN复合树脂。研究表明,苯并噁嗪树脂及其复合树脂都具有较高的玻璃化转变温度和高频低介电性能,这源于苯并噁嗪单体中引入的低极性、化学活性乙烯基和呋喃环能够有效降低树脂的极化率并提高交联密度,而且M-f的乙烯基与SA9000的丙烯基甚至能够实现化学共聚从而进一步增强复合树脂的交联网络并抑制分子极化。另外,通过环保高效的无溶剂法制备的苯并噁嗪树脂及其复合树脂的高频低介电性能和热性能更为优异。值得注意的是,复合树脂完全满足低损耗级别高频低介电性能的要求(5 GHz和10 GHz高频下 $D_k < 3$, $D_f \leq 0.008$),因此本研究通过分子结构设计和合成方法优化策略制备的高频低介电性生物基树脂具有实际应用潜力。

参考文献 References

- [1] 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(22): 7941-7950.
- [2] CHERNYKH A, AGAG T, ISHIDA H. Synthesis of linear polymers containing benzoxazine moieties in the main chain with high molecular design versatility via click reaction[J]. *Polymer*, 2009, 50(2): 382-390.
- [3] KOTZEBUE L R V, DE OLIVEIRA J R, SILVA J B D A, et al. Development of fully biobased high-performance bis-benzoxazine under environmentally friendly conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 5485-5494.
- [4] ZENG M, ZHU W, FENG Z, et al. Two novel halogen-free, phosphorus-free, and intrinsically flame-retardant benzoxazine thermosets containing electron-withdrawing bridge groups[J]. *Journal*

- of Applied Polymer Science*, 2020, 137(42): 49300-49310.
- [5] ZENG M, TAN D, FENG Z, et al. Multistructural network design enables polybenzoxazine to achieve low-loss-grade super-high-frequency dielectric properties and high glass transition temperatures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(1): 115-129.
- [6] ZENG M, LUO H, FENG Z, et al. Structural design and polymerization of high-frequency low dielectric benzoxazine resins[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(11): 6614-6626.
- [7] 卢翔, 曾鸣, 谭登禧, 等. 面向超高频通信应用的低介电聚苯醚树脂的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(5): 10-18.
- LU Xiang, ZENG Ming, TAN Dengru, et al. Research progress in low dielectric polyphenylene oxide for super high-frequency communication applications[J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(5): 10-18.
- [8] CHEN C H, GU Z C, TSAI Y L, et al. Identification of the reaction mechanism between phenyl methacrylate and epoxy and its application in preparing low-dielectric epoxy thermosets with flexibility[J]. *Polymer*, 2018, 140: 225-232.
- [9] ZENG M, TAN D R, FENG Z J, et al. Preparation of high-performance thermosetting films from novel diallyl bisphenol A/furfurylamine type benzoxazine and oligo(phenylene oxide)[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(4): 140-155.
- [10] 谢琳, 陆寅, 姚振豪, 等. 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 Lin, LU Yan, YAO Zhenhao, et al. Research progress on high performance, sustainable and functional properties of benzoxazine resins[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(4): 294-308.
- [11] ISHIDA H, SANDERS D P. Regioselectivity and network structure of difunctional alkyl-substituted aromatic amine-based polybenzoxazines[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(22): 8149-8157.
- [12] YAN H, ZHAN Z, WANG H, et al. Synthesis, curing, and thermal stability of low-temperature-cured benzoxazine resins based on natural renewable resources[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(7): 3392-3401.
- [13] 严玉茹, 李会录, 王超, 等. 无溶剂法制备SiO₂填充的碳氢树脂基覆铜板及其性能表征[J]. *绝缘材料*, 2025, 58(7): 101-112.
- YAN Yuru, LI Huilun, WANG Chao, et al. Preparation of SiO₂ filled hydrocarbon-resin-based copper-clad plates by solvent-free method and characterization of their performance[J]. *Insulating Materials*, 2025, 58(7): 101-112.
- [14] SHA X L, FEI P, SHEN B, et al. Solvent-free synthesis of alkynyl-based biobased benzoxazine resins with excellent heat resistance[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(4): 3015-3022.
- [15] 支肖琼, 唐安斌, 李秀云, 等. PCB基板用高耐热双环戊二烯环氧树脂的合成及性能[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(11): 98-105.
- ZHI Xiaoqiong, TANG Anbin, LI Xiuyun, et al. Synthesis and properties of high heat-resistant dicyclopentadiene epoxy resin for PCB substrates[J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(11): 98-105.

收稿日期: 2025-09-11; 修回日期: 2025-10-22。

作者简介:

曾鸣(1971-), 男(汉族), 湖北武汉人, 副教授, 博士, 主要从事面向高频通信的功能高分子树脂研究。