

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180204001

苯并噁嗪改性氰酸酯树脂的制备及性能

周 晖¹, 王 帆^{1,2}, 刘荣鹏³, 朱亚平¹, 齐会民^{1,2}

- (1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237;
2. 华东理工大学特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237;
3. 上海复合材料科技有限公司, 上海 200120)

摘 要: 通过溶剂混合法制备了苯并噁嗪质量分数不同的苯并噁嗪改性氰酸酯树脂体系,通过差示扫描量热法(DSC)研究改性树脂的固化行为,采用密度法研究了改性树脂的固化过程收缩情况,并考察改性树脂的热稳定性、耐湿热性能等。结果表明:改性树脂体系的固化温度比氰酸酯树脂的固化温度降低了 25 °C 以上,具有自催化效果;苯并噁嗪开环聚合与氰酸酯形成环三嗪环的环三聚反应,使得改性树脂固化过程无收缩,固化物密度减小。改性树脂固化物的耐热性能略有下降,玻璃化转变温度(T_g)与起始分解温度(T_{d5})均下降 20 °C 左右,1 000 °C 热解残留率提高 0.2%;改性树脂吸湿率低,沸水中放置 72 h 吸湿率小于 3%;改性树脂浇铸体弯曲强度达 144 MPa,弯曲模量 4.44 GPa,经湿热老化后弯曲强度保留率达到 63%,弯曲模量上升到 4.62 GPa,具有良好的耐湿热性能。

关键词: 氰酸酯; 苯并噁嗪; 零收缩

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Preparation and Performance of Benzoxazine Modified Cyanate Ester Resin

ZHOU Hui¹, WANG Fan^{1,2}, LIU Rong-peng³, ZHU Ya-ping¹, QI Hui-min^{1,2}

- (1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Shanghai Composite Material & Technology Co. Ltd, Shanghai 200120, China)

Abstract: Benzoxazine (BO) resin modified cyanate ester (CE) resins excluding catalyst was prepared by solvent blending method. Their curing behavior was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Their curing shrinkage was investigated by density measurement. The thermal properties, hygrothermal resistance and mechanical properties of the modified resins were mainly investigated. The results showed that the modified resins offers good processability which could be cured without any catalyst. Their onset temperature of curing reaction decreased more than 25 °C with outstanding autocatalysis. The resins cured with no shrinking but little swell to form low density cured resins. The heat resistant performance of the cured resins slightly decreased compared to the cyanate ester resin. The glass-transition temperature (T_g)

收稿日期: 2018-02-04

基金项目: 上海航天科技创新基金(SAST2016120)

作者简介: 周 晖(1993-), 男, 福建福州人, 硕士生, 主要研究方向为氰酸酯树脂的改性和应用。E-mail: ecustzhouhui@163.com

通信联系人: 齐会民, E-mail: qihm@ecust.edu.cn

and onset decomposed temperature (T_{d5}) of 5wt% benzoxazine modified cyanate ester resins decreased 20 °C, and the char yield increased by 0.2% at 1 000 °C compared to the cyanate ester resin. The water uptake rate of the cured resins was lower than 3% after 72h in boiling water. Flexural strength of the cured resin was reach to 144MPa, and flexural modulus was 4.44 GPa. The retention rate of flexural strength was 63% after wet and heat aging and the flexural modulus raised to 4.62 GPa.

Key words: cyanate resin; benzoxazine; zero shrinkage

氰酸酯树脂是一种广泛应用于电子和航空航天领域的高性能树脂,由于它可以固化形成高度交联的三嗪环结构,具有良好的耐热性能,较低的介电常数以及较高的玻璃化转变温度,因而成为目前高性能树脂基复合材料领域的研究热点之一^[1-3]。氰酸酯固化后形成的三嗪环分子结构高度对称,交联密度较大,并出现一定程度的体积收缩,使得树脂固化物脆性增大,影响了树脂的进一步发展和应用。另外,由于氰酸酯固化温度高,因而通常需要加入催化剂进行固化,导致固化物中存在残留催化剂,从而影响了树脂性能。因此,对氰酸酯树脂进行改性研究,以满足不同领域的应用要求受到国内外学者的广泛关注。通过热固性树脂与氰酸酯共混共聚形成交互网络是常用的改性氰酸酯的方法。苯并噁嗪树脂是一种新型的高性能聚合物,它具有与传统酚醛树脂相似的耐热性能、阻燃性能、电性能^[4-6],还具有良好的分子可设计性,固化过程接近于零的体积收缩率,以及优良的耐化学腐蚀性和极低的吸湿率^[7-11]。此外,苯并噁嗪单体可以在加热条件下通过开环聚合反应实现固化,固化过程无小分子放出,避免了低分子溢出的污染^[12]。国内外科研人员对苯并噁嗪/氰酸酯树脂体系进行了一系列研究^[13-16],研究表明:苯并噁嗪开环聚合产生酚羟基,对氰酸酯树脂具有催化作用,同时固化过程中苯并噁嗪单体可与氰酸酯官能团及三嗪环结构发生共聚反应,形成共聚物,使体系中含更多柔性的醚键,增加了树脂固化物的韧性。

采用酚醛型苯并噁嗪树脂对氰酸酯树脂进行改性,通过苯并噁嗪的开环聚合反应与氰酸酯形成三嗪环的环三聚反应,获得具有低收缩率,低吸湿率,无需外加催化剂的树脂体系,并对树脂的固化行为,固化物的耐热性能,吸湿性能以及力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

双酚 A 型氰酸酯树脂(CE):华东理工大学;苯并噁嗪树脂(BO):自制;二氯甲烷:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

差示扫描量热仪(DSC)分析:采用铂金埃尔默仪器(上海)有限公司 DIAMOND DSC 差示扫描量热仪在氮气气氛下进行测试,称取少量样品(7~10 mg)放置于坩埚中,测试温度范围为 30~350 °C,升温速率为 10 °C/min;热重分析(TGA):采用美国 TA 公司的 SDT Q600 型热重分析仪,将固化的树脂研磨成小颗粒后,称取一定质量的样品(8~15 mg)置于样品皿中,以氮气为保护气氛,气流量为 70 mL/min,升温速率为 10 °C/min,测试温度范围为室温至 1 000 °C;弯曲性能测试:采用万能试验机测试材料的弯曲性能,根据 GB/T 2567—2008 进行测试,样品尺寸为 80 mm×15 mm×4 mm,夹具跨距为 60 mm,加载速度为 2 mm/min,每组至少 5 个样,取平均值;树脂固化收缩率测试:通过密度法测试树脂固化收缩率,采用 METTLER TOLEDO ME204E 型密度仪分别测试树脂固化前后的密度。

1.3 苯并噁嗪改性氰酸酯(BO/CE)树脂的制备及固化

以苯并噁嗪树脂(BO)对氰酸酯树脂(CE)进行改性得到一系列 BO 质量分数不同(5%、10%、15%、20%)的 BO/CE 树脂,分别命名为 BO-5,BO-10,BO-15,BO-20。以 BO-5 树脂为例,制备过程如下:

在 100 mL 烧杯中加入苯并噁嗪树脂固体 2 g,二氯甲烷 50 mL,搅拌至苯并噁嗪树脂完全溶解,得到苯并噁嗪树脂的二氯甲烷溶液。在另一个容量为 250 mL 茄形烧瓶中,称取氰酸酯树脂 38 g,随后倒入苯并噁嗪树脂溶液,超声振荡至树脂完全溶解,得到均一透明的橙黄色溶液。减压蒸馏除去多余溶剂,得到橙黄色黏稠状液体,即为 BO/CE 树脂。

BO/CE 树脂固化温度为:140 °C/2 h+160 °C/2 h+180 °C/2 h,后处理条件为 210 °C/2h+230 °C/2h,固化物为黄褐色坚硬固体。

1.4 BO/CE 树脂的固化收缩率测试

采用密度法测试改性树脂的固化收缩率,其方法为在室温下,用排水法测试改性树脂及其固化物的密度,然后计算固化过程的收缩率。固化收缩率计算公式如下:

$$V_s = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1}$$

式中, V_s 为树脂体积收缩率,%; ρ_1 为树脂固化物的密度 g/cm^3 ; ρ_2 为未固化树脂体积, g/cm^3 。

1.5 BO/CE 树脂的耐湿热性能

改性树脂吸湿性能测试在 $80 \times 15 \times 4$ 的样条上进行,先将样条放置于 50 °C 的烘箱中干燥 24h,冷却后称量,质量记为 w_0 ;在 2 L 烧杯中加入约 2 L 去离子水并加热至沸腾,将样条置于烧杯中,前 24 h 每隔 2 h 将样品从烧杯中取出,将样品表面的水分擦干后,称重为 w_t ,过了 24 h 后,每隔 24 h 取出称重,样品的吸湿率 M_t 按公式(2)计算

$$M_t(\%) = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 BO/CE 树脂的固化行为

2.1.1 BO/CE 树脂的 DSC 分析 通过差示扫描量热分析研究树脂的固化特性。图 1 所示是苯并噁嗪质量分数不同的 BO/CE 改性树脂的 DSC 曲线,表 1 对比了苯并噁嗪质量分数不同的 BO/CE 改性树脂的 DSC 特征数据。由图可以看出,加入苯并噁嗪明显降低了氰酸酯的固化反应起始温度,反应放热峰向低温方向移动,BO/CE 树脂的反应起始温度比纯氰酸酯树脂降低了 25 °C 以上,并且随着苯并噁嗪质量分数的增加而降低。固化反应的放热量也随着苯并噁嗪质量分数的增加而降低,BO-20 树脂的放热量低于纯氰酸酯的 50%,说明苯并噁嗪的加入降低了反应的活化能。这是由于所加入的苯并噁嗪树脂为低聚物,树脂中存在酚羟基,能催化氰酸酯的环三聚反应。同时,在加热条件下,苯并噁嗪树脂进一步发生开环聚合反应形成酚羟基,进一步催化氰酸酯固化。

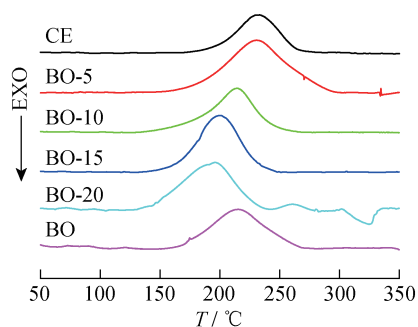


图 1 苯并噁嗪改性氰酸酯树脂 DSC 谱图

Fig. 1 DSC curves of BO modified CE

表 1 苯并噁嗪改性氰酸酯树脂 DSC 数据

Sample	T/°C			$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
	Onset	Peak	End	
CE	205	233	278	642
BO-5	178	230	273	618
BO-10	167	214	254	525
BO-15	154	200	235	459
BO-20	139	196	229	302
BO	164	215	293	670

2.1.2 BO/CE 树脂的固化收缩率 BO/CE 树脂的固化收缩率如表 2 所示,可以看到纯氰酸酯树脂的固化收缩率为 2.11%,存在明显的固化收缩;而苯并噁嗪树脂的固化收缩率仅为 0.24%,固化收缩极低。BO/CE 改性树脂体系固化后存在不同程度的微膨胀,且其体积变化率均小于纯氰酸酯树脂的体积变化率。BO/CE 改性树脂体系的膨胀率随着苯并噁嗪质量分数的增加而上升。观察树脂固化前后的密度变化,可以发现 BO/CE 改性树脂的密度大于纯氰酸酯树脂的密度。对于树脂固化物的密度,可以发现改性树脂固化物的密度都低于纯树脂的密度,但进一步研究发现,改性树脂固化物的密度随着噁嗪质量分数的增加而增大。

这可能是由于苯并噁嗪树脂中存在酚羟基,其溶于氰酸酯树脂中,占用了氰酸酯树脂的自由体积,使得树脂体系密度增加。在固化过程中,苯并噁嗪树脂上的酚羟基对氰酸酯的环三聚反应具有催化作用,同时苯并噁嗪树脂开环聚合形成聚苯并噁嗪结构,进一步催化氰酸酯形成三嗪环结构,降低了氰酸酯的固化收缩能力,同时聚苯并噁嗪与三嗪环结构通过醚键相连^[17],自由体积增大,密度降低。与纯树脂固化物相比,改性树脂固化的密度明显降低,这也有助于氰酸酯树脂基复合材料的轻量化。

2.2 BO/CE 树脂固化物的热性能

2.2.1 动态热机械分析(DMA) 图2所示分别为苯并噁嗪改性氰酸酯树脂的储能模量、损耗模量与 $\tan \delta$ 曲线,其特征数据如表3所示。从图中可以看出,在低温下,苯并噁嗪的储能模量明显高于氰酸酯树脂,但随着温度的升高,苯并噁嗪在 170 °C 左右储能模量急剧下降,这是由于高温破坏了聚苯并噁嗪的氢键作用。改性树脂的储能模量随着苯并噁嗪的加入而逐渐提高,一方面由于苯并噁嗪本身的高储能模量,另一方面,由于苯并噁嗪中含有酚羟基,促进氰酸酯树脂固化,提高了树脂的固化度。改性树脂的损耗模量只有一个单峰,说明苯并噁嗪与氰酸酯树脂相容性好,没有发生相分离现象。以 $\tan \delta$ 曲线的峰值温度作为改性树脂的 T_g ,可以看出随着苯并噁嗪质量分数的增加,改性树脂的 T_g 先增加后下降,这是由于苯并噁嗪的加入提高了氰酸酯树脂的固化度,但树脂添加量过大时,产生的酚羟基在反应过程中可能与氰酸酯单体发生副反应,消耗部分单体,使三嗪环生成率下降,交联密度降低。 $\tan \delta$ 的半峰宽常用于表征样品的结构规整性,改性树脂的 $\tan \delta$ 的半峰宽随着苯并噁嗪质量分数的增加而增加,说明随着苯并噁嗪的加入,改性树脂固化后规整性下降,苯并噁嗪与氰酸酯树脂发生共聚反应,破坏了三嗪环的有序排列。

表2 BO/CE 树脂的固化收缩率

Table 2 Shrinkage of BO/CE resin

Sample	Density/(g · mL ⁻¹)		Shrinkage/%
	before cured	After cured	
CE	1.208	1.234	2.11
BO-5	1.227	1.216	-0.90
BO-10	1.239	1.224	-1.23
BO-15	1.245	1.225	-1.63
BO	1.231	1.234	0.24

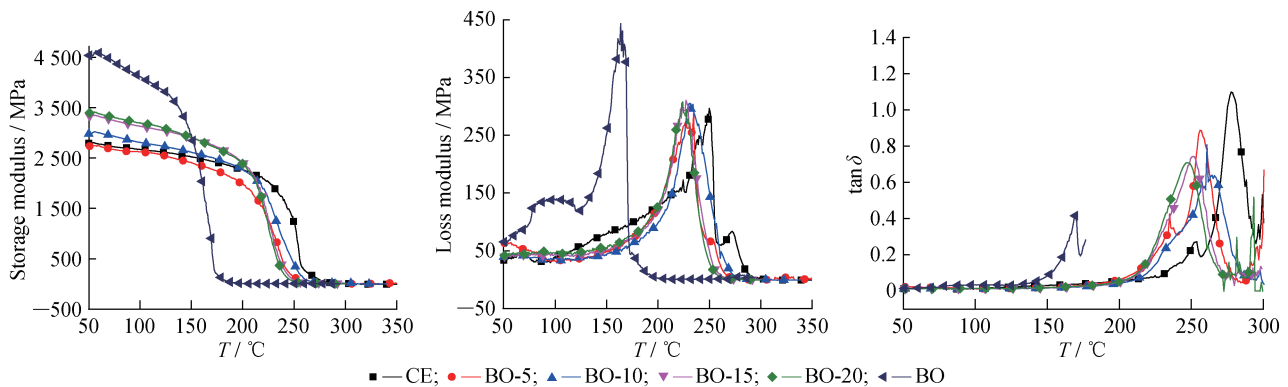


图2 BO 改性氰酸酯树脂 DMA 曲线

Fig. 2 DMA spectra of BO modified CE resins

2.2.2 TGA 分析 图3为氮气气氛下,BO/CE 改性树脂固化物的 TGA 和 DTG 曲线图,其特征数据如表3所示。从图中可以看出,改性树脂的热分解起始温度(T_{d5})随着苯并噁嗪质量分数的增加而降低,1 000 °C 的热解残留率(Y_c)也略有下降。改性树脂的高温裂解过程主要经过两个阶段,在 400 °C 附近,质量损失主要由共聚体交联网络中的醚键断裂导致,裂解产物以双酚 A、苯酚等为主;在 500 °C 附近,C—N 键发生断裂,部分三嗪环发生裂解,树脂固化物质量进一步下降。改性树脂的耐热性能略有下降,这是由于苯并噁嗪与氰酸酯树脂发生了共聚反应,生成了含聚苯并噁嗪结构的三嗪环交联网络,降低了树脂的交联密度,在高温下,聚苯并噁嗪结构使共聚体中的三嗪环发生异构化反应,生成了异氰尿酸酯和二苯醚等结构,同时 BO/CE 共聚体系中含有更多易断裂的醚键,降低了树脂的耐热性能^[18]。

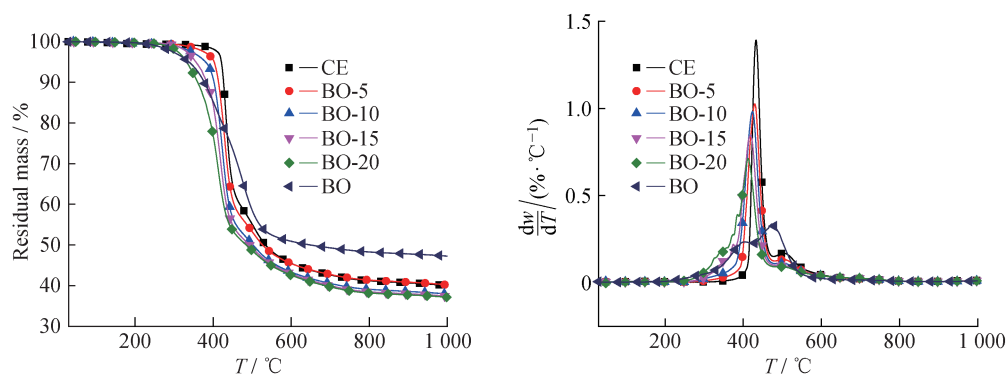


图3 苯并噁嗪改性氰酸酯树脂 TGA 和 DTG 曲线

Fig.3 TGA and DTG curves of BO modified CE

表3 苯并噁嗪改性氰酸酯树脂热性能数据

Table 3 Thermal properties of BO modified CE

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$E(50^\circ\text{C})/\text{GPa}$	Loss modulus peak/MPa	$T_{d5}/^\circ\text{C}$	$Y_c/\%$	Peak temperature/ $^\circ\text{C}$	
						T_{p1}	T_{p2}
CE	278	2.79	296	421	40.0	433	503
BO-5	256	2.74	286	403	40.2	430	504
BO-10	260	2.97	305	381	37.9	424	499
BO-15	251	3.33	310	356	37.4	419	496
BO-20	247	3.40	307	332	37.1	413	495
BO	170	4.73	401	338	47.2	405	473

2.3 BO/CE 改性树脂的吸湿性能

苯并噁嗪改性氰酸酯树脂的吸湿曲线如图4所示。在实验初期,树脂的吸湿率几乎呈线性上升,48 h后,树脂的吸湿率开始缓慢上升,直至实验结束。对比不同比例改性树脂的吸湿曲线可以看出,在实验初期,不同树脂吸湿率交错上升,72 h后,树脂吸湿率保持相同的交错上升趋势。表4列举了不同配比的改性树脂在不同时间节点的吸湿率,可以明显看出,在实验最开始时(前12 h),噁嗪含量越高的改性树脂吸湿率越低,这是由于噁嗪在氰酸酯树脂的固化过程中具有催化作用,噁嗪含量高的改性树脂中氰酸酯官能团的反应程度更高,具有更高的交联密度,阻碍了水在聚合物中的扩散。随着吸湿过程的进行,聚合物交联网络受到破坏,由于酚醛型噁嗪树脂本身具有亲水性的羟基,同时噁嗪开环聚合也形成羟基,使得树脂中的极性官能团含量增加,增加了改性树脂与水的亲和力,改性树脂的吸湿率上升。因此反应至72 h后,BO-5树脂吸

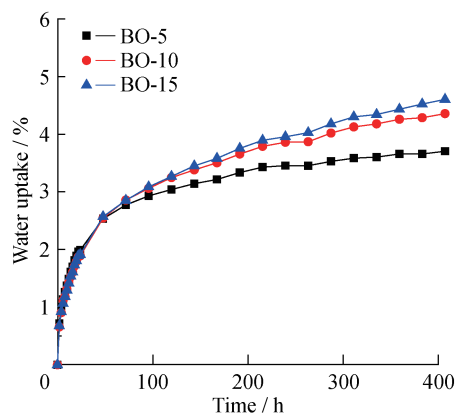


图4 BO/CE 树脂吸湿曲线

Fig.4 Water uptake curve of BO/CE resin

表4 BO/CE 树脂吸湿性能数据

Table 4 Water uptake of BO/CE resin

Sample	Water uptake/%		
	12 h	24 h	72 h
BO-5	1.50	1.99	2.77
BO-10	1.43	1.89	2.86
BO-15	1.42	1.92	2.85

湿率最低。

2.4 树脂力学与湿热老化性能

BO/CE 改性树脂浇铸体的弯曲性能如表 5 所示, 经过共聚改性的 BO/CE 树脂的弯曲强度与弯曲模量相对纯氰酸酯树脂有明显的提高, 但苯并噁嗪含量的增加反而导致改性树脂的弯曲性能下降。这是由于苯并噁嗪对氰酸酯固化反应具有催化作用, 提高了氰酸酯的固化度, 苯并噁嗪/氰酸酯共聚体结构中形成更多的醚键等柔性链段, 提高了树脂的韧性。但是随着苯并噁嗪含量的增加, 产生的过量酚羟基在反应过程中可能与氰酸酯单体发生副反应, 使三嗪环成环率下降, 交联密度降低, 导致弯曲强度下降。经过沸水煮 72 h 后的湿热老化样品 BO-5S 弯曲强度明显下降, 保留率为 63%, 这说明水分的进入破坏了聚合物的交联网络结构, 削弱了交联网络中氢键的作用, 使得浇铸体弯曲强度下降。同时由于水分的存在, 扩大了聚合物分子链间的间距, 起到了增塑的作用, 因此, 湿热老化后的样品弯曲模量略有上升。

表 5 BO/CE 树脂的弯曲性能

Table 5 Flexural properties of BO/CE resin

Sample	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa
CE	97.2	3.70
BO-5	144.6	4.44
BO-10	118.4	4.70
BO-5S	91.4	4.62

3 结 论

通过苯并噁嗪与氰酸酯树脂共聚, 制备了具有零收缩, 低吸湿率的苯并噁嗪/氰酸酯(BO/CE)改性树脂体系, 研究了树脂的固化行为, 对树脂的耐热性能, 吸湿性能与力学性能进行了研究。

(1) 相比氰酸酯树脂, BO/CE 改性树脂的固化起始温度降低了 25 °C 以上; 随着苯并噁嗪质量分数的增加, 固化起始温度随之降低, 表明苯并噁嗪对氰酸酯树脂固化过程具有明显的催化效果。

(2) BO/CE 改性树脂固化后无收缩, 密度减小, 体积变化率均小于纯氰酸酯树脂, 具有良好的尺寸稳定性; 同时, BO/CE 改性树脂固化物密度低于两种树脂固化物, 有利于材料的轻量化。

(3) BO/CE 改性树脂耐热性较氰酸酯树脂有所下降, 对于 BO-5 树脂, T_g 与 T_{d5} 下降了约 20 °C, 1 000 °C 热解残留率提高 0.2%。

(4) BO/CE 改性树脂具有较低的吸湿率, 沸水煮 24 h 后吸湿率均小于 2%, 沸水煮 72 h 后吸湿率均小于 3%。

(5) BO/CE 改性树脂浇铸体的弯曲强度可达 144 MPa, 弯曲模量 4.44 GPa。经湿热老化后弯曲强度达到 91MPa, 模量 4.62 GPa。

参考文献:

- [1] NAIR C P R, MATHEW D, NINAN K N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments[M]//New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies. Springer Berlin Heidelberg, 2001: 1-99.
- [2] REAMS J T, GUENTHNER A J, LAMISON K R, *et al.* Effect of chemical structure and network formation on physical properties of di(cyanate ester) thermosets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 527-535.
- [3] 杨龙, 王帆, 杨华清, 等. 新型自阻燃联苯基二元氰酸酯树脂的合成, 表征与性能[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(2): 188-193.
- [4] SAWARYN C, LANDFESTER K, TADEN A. Cationic polybenzoxazines—A novel polyelectrolyte class with adjustable solubility and unique hydrogen-bonding capabilities[J]. Macromolecules, 2011, 44(19): 7668-7674.
- [5] SU Y C, KUO S W, YEI D R, *et al.* Thermal properties and hydrogen bonding in polymer blend of polybenzoxazine/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)[J]. Polymer, 2003, 44(8): 2187-2191.
- [6] KIM H D, ISHIDA H. Model compounds study on the network structure of polybenzoxazines[J]. Macromolecules, 2003, 36(22): 8320-8329.
- [7] ISHIDA H, LOW H Y. A study on the volumetric expansion of benzoxazine-based phenolic resin[J]. Macromolecules, 1997, 30(4): 1099-1106.

- [8] NING X, ISHIDA H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol—A based benzoxazines and their polymers[J]. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 1994, 32(6): 1121-1129.
- [9] KIM H D, ISHIDA H. Study on the chemical stability of benzoxazine-based phenolic resins in carboxylic acids[J]. Journal of applied polymer science, 2001, 79(7): 1207-1219.
- [10] 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.
- [11] 张芳芳, 扈艳红, 杜磊, 等. 含噁嗪环硅烷偶联剂对石英纤维/含硅芳炔复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(3): 347-353.
- [12] GHOSH N N, KISKAN B, YAGCI Y. Polybenzoxazines—A new high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. Progress in polymer Science, 2007, 32(11): 1344-1391.
- [13] SUDO A, KUDOH R, NAKAYAMA H, *et al.* Selective formation of poly (*N*, *O*-acetal) by polymerization of 1, 3-benzoxazine and its main chain rearrangement[J]. Macromolecules, 2008, 41(23): 9030-9034.
- [14] KIMURA H, OHTSUKA K, MATSUMOTO A. Curing reaction of bisphenol—A based benzoxazine with cyanate ester resin and the properties of the cured thermosetting resin[J]. Express polymer letter, 2011, 5(12): 1113-1122.
- [15] LI X D, XIA Y P, XU W L, *et al.* The curing procedure for a benzoxazine-cyanate-epoxy system and the properties of the terpolymer[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(6): 1629-1633.
- [16] WANG Y, KOU K, WU G, *et al.* The curing reaction of benzoxazine with bismaleimide/cyanate ester resin and the properties of the terpolymer[J]. Polymer, 2015, 77: 354-360.
- [17] KUMAR K S S, NAIR C P R, NINAN K N. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine-cyanate ester blends[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(2): 494-502.
- [18] LI X D, GU Y. The co-curing process of a benzoxazine-cyanate system and the thermal properties of the copolymers[J]. Polymer Chemistry, 2011, 2(12): 2778-2781.