

·综述·

聚苯醚基复合材料介电性能的研究进展

姬林远 周水军 李建通* 房晓敏*

(河南大学化学与分子科学学院 开封 475004)

摘要: 5G、6G 通信、云计算及毫米波雷达技术的迭代演进, 信号传输频率已迈入毫米波乃至太赫兹频段, 高频高速通信技术的演进对信号传输完整性提出了严苛要求, 迫使电路板 (PCB) 绝缘基材向低介电常数 (D_k) 与低介电损耗 (D_f) 方向迭代。聚苯醚 (PPO) 凭借着优异的介电性能成为绝缘基材的热门材料之一。然而, 商用高分子量 PPO 熔体黏度极高, 在玻璃纤维布中的浸润性差等问题限制了 PPO 的应用。本文综述了未改性 PPO 树脂作为电子封装材料的不足以及 PPO 目前的主要改性策略, 包括化学改性和物理改性。在化学改性方面, 通过低聚物化、接枝官能团、共聚等化学手段, 在分子结构上进行设计来改善其介电性能与加工性能。在物理改性方面, 通过物理共混来构建多相合金体系, 分析了 PPO 与环氧树脂 (EP)、氰酸酯 (CE) 等树脂共混的介电性能、加工性, 以及无机填料在 PPO 基体中的作用。最后, 指出了目前研究阶段 PPO 所存在的不足, 对其在高频电子封装领域的应用前景进行了展望。

关键词: 聚苯醚; 改性聚苯醚; 高频覆铜板; 介电性能

Research Progress on the Dielectric Properties of Polyphenylene Ether-based Composites

Ji Lin-yuan, ZHOU Shui-jun, LI Jian-tong*, FANG Xiao-min*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: With the iterative evolution of 5G, 6G communications, cloud computing, and millimeter-wave radar technologies, signal transmission frequencies have entered the millimeter-wave and even terahertz bands. The advancement of high-frequency, high-speed communication technologies imposes stringent requirements on signal transmission integrity, compelling the development of circuit board (PCB) insulating substrates with lower dielectric constant (D_k) and dielectric loss (D_f). Poly(phenylene oxide) (PPO) has emerged as a preferred insulating substrate material due to its outstanding dielectric properties. However, commercial high-molecular-weight PPO exhibits extremely high melt viscosity and poor wettability in fiberglass cloth, which limits its application. The limitations of unmodified PPO resin as an electronic packaging material and the main modification strategies for PPO, including chemical and physical approaches, are reviewed in this paper. In terms of chemical modification, the dielectric properties and processing properties of the polymer were improved by means of oligomerization, grafting functional groups, copolymerization and other chemical methods. In the aspect of physical modification, the dielectric properties and processability of PPO blends with epoxy resin (EP) and cyanate ester (CE) were analyzed, and the effect of inorganic filler on PPO matrix was studied. Finally, the current limitations of PPO in research stages are identified, and the application prospects of PPO-based materials in high-frequency electronic packaging are explored.

河南大学高分子研究专辑; 2026-02-11 收稿, 2026-04-09 录用, 2026-06-10 网络出版

* 通信联系人: 李建通, E-mail: 10150168@vip.henu.edu.com; 房晓敏, E-mail: xmfang@henu.edu.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.071

Keywords: Polyphenylene ether; Modified polyphenylene ether; High-frequency copper-clad laminate; Dielectric properties

引用: 姬林远, 周水军, 李建通, 房晓敏. 聚苯醚基复合材料介电性能的研究进展. 高分子通报, 2026, 39(7), 1080–1090.

Citation: Ji, L. Y.; Zhou, S. J.; Li, J. T.; Fang, X. M. Research progress on the dielectric properties of polyphenylene ether-based composites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(7), 1080–1090.

随着信息技术的快速发展, 人们对通信设备的要求也越来越高^[1,2]。毫米波频段等高速通信对系统硬件的信号传输速率与完整性提出了严苛的要求。驱动通信系统关键材料向“极低介电损耗、良好的尺寸稳定性、优异加工性能”的维度协同演进^[3]。作为通信、卫星、车载雷达以及高性能服务器的核心组件, 高频覆铜板(CCL)的综合性能直接受制于绝缘基体材料的选择^[4–6]。在高频传输过程中, 传播损耗(L)、介电常数(D_k)、介电损耗(D_f)与频率(f)存在线性与非线性耦合关系, 满足公式(1):

$$L = K \times \left(\frac{f}{c} \right) \times D_f \times \sqrt{D_k} \quad (1)$$

其中, K 为与材料的电性能及结构相关的常数, c 为光速^[7]。 L 与 D_k 、 D_f 、 f 直接相关。

因此, 开发具有本征低 D_k 与 D_f 的树脂基材是CCL技术发展的核心。CCL通常是由铜箔与绝缘基材热压固化形成的板材^[8]。CCL通过精密的蚀刻、钻孔及电镀工艺转化为具备复杂布线的电路板(PCB)成品^[9]。PCB承载着连接各个元器件的功能, 同时需要面对高温焊接等工艺的冲击以及化学试剂冲洗残留焊剂所带来的损伤, 另一方面, 这些器件不断地在运行过程中产生热量, 致使聚合物基体和铜导体之间的热膨胀系数(CTE)值不匹配, 从而导致热应力和各种缺陷^[10,11]。故PCB在高温焊接、化学清洗以及长期运行中所表现出的热稳定性与尺寸稳定性, 本质上受控于CCL基材的树脂。因此, 开发兼具优异介电性能与机械性能的新型树脂体系已成为行业焦点。CCL基材的选择有很多种, 如环氧树脂(EP)、酚醛树脂(PF)、氰酸酯树脂(CE)、聚苯醚树脂(PPO)等。EP作为电子封装的常用工程塑料, 其在改性方面已经得到了广泛的研究, 但固化的EP由于其极性羟基的存在仍然导致较高的 D_k 和 D_f , 故已不能满足当前的需求^[12]。其他树脂作为CCL基材的选择也都并不完美。PF和CE在CCL领域已有应用,

但前者存在介电性能和吸水率高的问题, 后者则受限于高成本和加工复杂性^[13,14]。开发兼具优良介电性能、可加工性及成本优势的CCL树脂体系具有重要意义。

基材的选择, 不仅要有比其他树脂更优异的机械性能, 同时要有良好的介电性能、尺寸稳定性等。PPO作为一种结构刚性、极化率低的芳香族工程热塑性材料, 因其优异的介电性能被广泛关注^[15]。但PPO耐溶剂性差, 缺口冲击强度低, 原料价格高, 其主要瓶颈在于熔体黏度高, 流动性差, 且软化温度在300 °C以上, 而330 °C高温加工则易降解, 导致加工困难和能耗过大^[16]。为了克服这种缺点, 对PPO进行了许多改性。

改性PPO复合材料具有很大的应用前景^[17]。在高频高速覆铜板, 例如5G通信板、毫米波基板、雷达材料、LCP替代体系等都有应用^[18]。通过硅烷交联、氟改性、界面强化改性的PPO可以用在封装基板材料。经过对六方氮化硼(hBN)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)填料进行表面改性, 可有效提高与PPO基体的相容性, 从而使所得复合材料在导热绝缘材料领域展现出良好的应用潜力^[19]。PPO与苯并噁嗪树脂(BZ)等共混可以用作高频天线罩与微波元件。PPO与聚酰亚胺(PI)复合的材料可以用作柔性电子与传感器材料。改性PPO材料已在多个高端电子领域显示出极大潜力。

当前PPO主流的改性策略主要包括以下2种: (1)物理共混。通过与其他树脂共混来弥补PPO的加工缺陷, 同时添加无机填料提升其介电性能。例如, 将PPO与聚苯乙烯(PS)共混, 通过PS的流动性来提升PPO的可加工性, 同时PS作为低极性树脂能够保持PPO的介电性能^[20]。添加无机填料包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、氮化硼(BN)等可优化介电性能。(2)化学改性。相对于物理改性, 化学改性的成本更高。化学改性有接枝改性、共聚改性、末端改性等。通过研究PPO的反应机理以及结构,

重新设计低分子量的PPO, 或与其他官能团进行封端, 如氨基、环氧基或烯丙基等, 以提高PPO的综合性能。

1 PPO基复合材料的介电性能

1.1 PPO分子结构及本征介电性能

聚苯醚, 即聚2,6-二甲基-1,4-苯醚(polyphenylene ether, PPE或polyphenylene oxide, PPO), 具有优异的热稳定性、电绝缘性以及极低的极化率, 是一种常见的工程热塑性材料^[21]。最早是由美国通用电气公司的Hay于1956年采用氧化偶联聚合法制得的, 并于1965年实现了工业化的生产^[22]。该方法以2,6-二甲基苯酚(DMP)为单体, 在氯化亚铜-吡啶络合物为催化剂的体系下, 在以硝基苯为溶剂、氧气为氧化剂的条件下进行。其PPO的反应机理如图1所示。

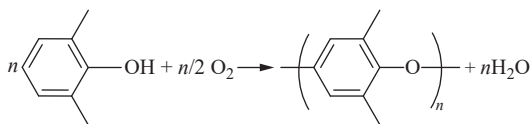


图1 PPO的反应机理

Figure 1 Reaction mechanism of PPO

在生成PPO的同时还伴随着副产物3,3',5,5'-四甲基-4,4'-联苯醌(DPQ)的生成^[23], DPQ的存在不仅影响聚合产物的分子量分布, 还可能导致树脂色泽变深, 其副产物生成过程如图2所示。

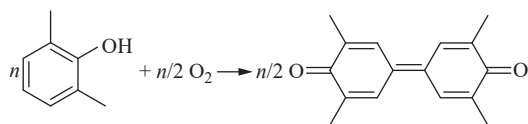


图2 PPO副反应产物生成机理

Figure 2 Mechanism of PPO side reaction product formation

PPO的分子主链由苯环和醚键交替连接构成, 苯环两侧的甲基基团赋予了分子链较大的空间位阻和自由体积, 这种独特的分子结构使得PPO整体呈现出非极性特征, 且分子链中缺乏强极性侧基, 从而赋予了其极低的极化率, 导致PPO具有优异的介电性能。在1 MHz~10 GHz频率范围内, PPO的 D_k 通常为2.5~3.3, D_f 低至 10^{-3} 数量级, 表现出极为稳定的高频介电响应^[24]。除此之外, PPO也具有较低的密度、低吸水率(<0.1%)、低CTE和较高的 T_g , 在力学上表现出优良的拉伸和弯曲强度, 是作为CCL基材的理想材料^[25,26]。

但是PPO刚性的芳香族主链也导致其熔体黏度极高且耐有机溶剂性差。未改性的PPO在熔融加工时流动性较差, 且难以适应CCL制造中的含胶浸渍与多层层压工艺。因此, 针对PPO的分子量调控及功能化改性, 改善其加工窗口并提升与热固性体系的相容性, 已成为该领域的研究重点。

优异介电性能的实现与材料应用潜力密切相关, 通过降低极化率、引入自由体积或孔结构来降低有效分子密度等优化材料的介电性能^[27,28]。聚合物材料的介电常数可由关系式(2)进行描述:

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_e + \alpha_d + \frac{\mu^2}{3K_b T} \right) \quad (2)$$

式中, K 为材料的相对介电常数, N 为数密度, α_e 和 α_d 分别表示电子极化和原子极化, μ 为与偶极矩有关的取向极化, K_b 为玻尔兹曼常数, T 为温度常数^[29]。

关系式(2)表明, 材料的介电性能不仅取决于分子结构的极化能力, 还与分子密度及偶极取向极化密切相关。对于PPO而言, 其分子主链由刚性的芳香环与醚键构成, 整体结构高度对称且极性较弱, 偶极矩 μ 极小, 使得取向极化 $\mu^2/3K_b T$ 几乎可以忽略, 从根本上抑制了偶极取向对 D_k 和 D_f 的贡献。此外, 甲基侧基的引入增大了分子间距, 提高了自由体积, 降低了单位体积内可极化结构单元的数密度 N 。上述多重因素协同作用, 使PPO表现出本征较低的 D_k 和 D_f 。通过电极化模型, 针对PPO介电性能的优化研究逐渐从单一材料选择转向分子结构的设计。通过降低分子极性、减少有效偶极矩、调控分子链段运动能力以及增加自由体积和微孔结构, 可在不牺牲热性能的前提下有效降低材料的整体极化响应。

1.2 低分子量PPO介电性能

化学改性涵盖了端基功能化、接枝、共聚及高支化结构设计等多种策略, 如图3所示。相较于物理共混, 化学改性在解决PPO性能瓶颈上展现出显著优势。在进行物理改性时, 通常需要添加大量的无机填料来提升性能。但在添加大量无机填料的同时, 会损失掉材料的力学性能等^[30]。化学改性通过分子设计, 不仅能实现特定功能的定向引入, 还能通过化学键合赋予材料更优异的稳定性, 避免了添加无机填料的易迁移、析出等问题。同时, 物理改性可能会添加一些有害的助剂等造成环境的污染^[31]。化学改性摆脱了对含溴阻

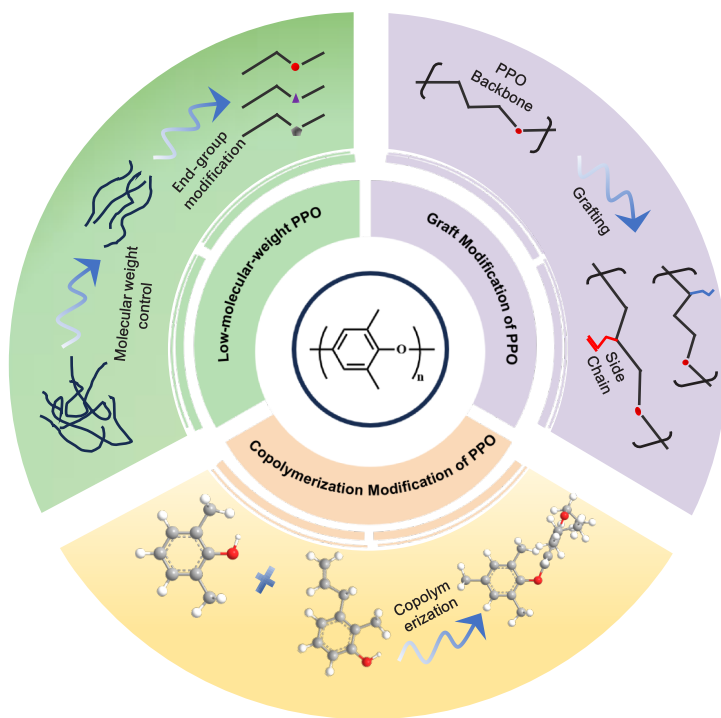


图3 PPO化学改性策略

Figure 3 Schematic diagram of PPO chemical modification strategy

燃剂等小分子助剂的依赖,消除了潜在的环境污染风险,更符合绿色电子材料的发展趋势。

PPO的分子量对其流变行为、介电性能及加工工艺具有重要影响。尽管高分子量PPO具备优异的力学强度和耐热性,但其应用受限于加工瓶颈。曼尼希碱基作为DMP氧化聚合生成PPO时的副产物,会以端基的形式存在,且作为含氮极性结构基团影响分子的偶极矩,进而导致 D_k 和 D_f 上升。同时,曼尼希碱基会导致PPO中酚端基官能团数量低于理论值1,且因其反应性低于正常酚端基,会降低PPO与其他树脂的反应性和相容性,同时这种负面影响随PPO分子量的升高,酚端基占比进一步降低而加剧^[32]。随着PPO分子量降低,曼尼希碱基对体系反应性和介电性能的不利影响可被有效削弱,同时提高与其他树脂的相容性。

表1汇总了不同低分子量PPO化学改性策略对复合体系介电性能的影响。

Peters等^[33]开发了末端用甲基丙烯酸酯封端的双官能团低分子量PPO,低分子量的PPO由于其分子量较小,影响其偶极取向能力,使介电性能有所提升,同时熔融流动性变好。SABIC(沙特基础工业公司)以此生产出商业化低分子量PPO(双端羟基低分子量PPO),命名为NORYL™ SA90。又以SA90为前体开发出甲基丙烯酸酯封端的低分子量PPO,具有较好的介电性能,同时具有很好的共混性和反应活性,命名为NORYL™ SA9000 ($M_n=2300$)^[34]。SA90尽管能够缓解高分子量PPO因熔体黏度过高而带来的加工困难,但其端基缺乏可进一步发生缩合反应的游离邻位。因此, Lin等^[35]通过两步反应将端酚羟基PPO转

表1 不同改性低分子量PPO体系的介电性能对比

Table 1 Comparison of dielectric properties of different modified low molecular weight PPO systems

改性策略	基体/固化体系	测试频率	介电常数(D_k)	介电损耗(D_f)	参考文献
P-APPO/BPA-APPO	自固化	1 GHz	2.9	$4.00 \times 10^{-3} \sim 4.30 \times 10^{-3}$	[35]
P-APPO/BPA-APPO	HP7200 EP	1 GHz	2.9	$5.00 \times 10^{-3} \sim 5.30 \times 10^{-3}$	[35]
MA-PPO	TAIC/allyl-DOPO	1 GHz	2.23~2.58	$3.40 \times 10^{-3} \sim 3.90 \times 10^{-3}$	[36]
r-PPO	CE	10 MHz/1 MHz	3.85 (10 MHz)	2.64×10^{-3} (1 MHz)	[37]
F-rPPO	EP	12 GHz	2.69	1.32×10^{-2}	[38]
EPPO	EPN	—	—	—	[39]

化为端氨基PPO(APPO),并在此基础上进一步合成了遥爪型(P-APPO)和主链型(BPA-APPO)含PPO苯并噁嗪大分子单体。将上述苯并噁嗪进行自固化或与双环戊二烯酚醛环氧树脂(HP7200)共固化,得到系列PPO基苯并噁嗪热固性树脂,该类树脂兼具优异的热性能与介电性能,且在1 GHz下 D_k 为2.9,自固化产物 D_f 低至 $4.00 \times 10^{-3} \sim 4.30 \times 10^{-3}$,共固化产物 D_f 为 $5.00 \times 10^{-3} \sim 5.30 \times 10^{-3}$,满足高频通信对低损耗($D_f < 0.005$)绝缘材料的核心需求。Wang等^[36]通过马来酸酐(MA)与PPO的再分布反应,制备了含烯烃基团的低分子量PPO(MA-PPO),并与三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)及含磷烯丙基功能化单体(allyl-DOPO)固化形成热固性树脂体系。介电性能测试表明,其体系在1 GHz下 D_k 为2.23~2.58, D_f 为 $3.40 \times 10^{-3} \sim 3.90 \times 10^{-3}$,显著低于EP体系。Ling等^[37]将PPO与BPA反应合成低分子量的r-PPO,并与商用CE树脂进行共混,逐步升温进行固化,同时交联限制了取向极化。结果表明,在10 MHz的测试条件下, D_k 达到了3.85,在1 MHz的测试条件下, D_f 达到了 2.64×10^{-3} ,显示出了良好的高频性能。氟基团的高电负性、低极性以及引入后提高了自由体积,从而降低了材料整体极化率,为此Liu等^[38]合成了氟化低分子量PPO(F-rPPO),并将其引入EP改性体系。在12 GHz复合材料的 D_k 降至2.69, D_f 为0.0132,明显优于未改性体系。Mo等^[39]通过对低分子量PPO端羟基进行环氧化改性,制备了环氧封端低分子量PPO(EPPO),并将其与环氧酚醛树脂(EPN)进行反应共混。结果表明,EPPO可参与固化反应并形成交联网络,从而显著改善体系相容性,并降低 D_k 、 D_f 及吸水率。

低分子量PPO解决了加工流动性差的问题,优化了介电性能。通过重分配反应或定向合成调控PPO分子量,能够显著降低熔体黏度并消除极性曼尼希碱端基的不利影响,从而抑制偶极取向极化,降低材料的 D_k 、 D_f ,另一方面,功能化的低分子量PPO作为反应性大分子单体,能够与EP等体系构建致密的热固性交联网络。这种分子结构设计在保持PPO优异性能的同时,解决了高分子量PPO在相容性与加工窗口上的局限,为开发兼具高频介电稳定性与优异加工性能的覆铜板基材提供了理论依据。

1.3 共聚改性PPO

共聚改性是在PPO的主链引入含有特定官能

团的共聚单体,通过化学键合形成具有特定结构单元的共聚物分子。与简单的物理共混或单一的端基修饰不同,共聚改性属于大分子级别上的设计。其本质是在保持PPO本征介电性能的基础上,利用不同功能化共聚单体控制聚合物的侧基结构、链段柔性及交联密度,抑制高频电场下的偶极极化,在保持PPO主链结构优势的同时,还可改善加工流动性、相容性及界面结合能力。

Fukuhara等^[40-44]报道了以DMP和2-烯丙基-6-甲基苯酚为单体,通过氧化偶联共聚制备含烯丙基的热固性PPO共聚物。烯丙基可以在不破坏PPO芳香醚骨架的前提下被引入主链,并为后续热交联提供反应位点。其固化膜在1 MHz下 D_k 为2.5~2.6、 D_f 达到了 $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.9 \times 10^{-3}$,显示出较低的介电响应。Nunoshige等在之后工作中进一步制备了窄分子量分布的Allyl-PPE,并指出该材料的 D_k 、 D_f 均低于宽分子量分布样品。这说明,共聚改性对介电性能的改善并不单纯取决于烯丙基这一官能团本身,更取决于共聚后链结构是否规整、分子量分布是否可控。之后,将Allyl-PPE与1,2-双(乙烯基苯基)乙烷(BVPE)共混,制备了低介电损耗热固性材料。研究表明,BVPE可作为Allyl-PPE的有效交联剂,使固化温度降至250 °C以下,相比非官能化PPE/BVPE共混物,所得材料表现出更优的热性能和热机械性能,这与更均一的固化网络有关。同时,讨论了共混组成对介电性能的影响。烯丙基共聚不仅为PPO提供了交联位点,也为后续网络结构优化和综合性能提升提供了基础。随后,Nunoshige开发了一种在水-甲苯多相体系中利用Cu-TMEDA催化氧化偶联共聚合成热固性聚苯醚共聚物(allyl-PPO)的高效方法。通过调节水和TMEDA用量,可调控聚合物分子量分布。该体系通过相分离机制显著降低铜离子残留,省去传统多步纯化流程。所得材料在10 GHz下, D_k 达到了2.4, $D_f=0.002$,并解决了传统Cu与吡啶催化体系中催化剂残留和溶剂依赖的问题。Wang等^[45]开发了水相绿色合成工艺,在碱性水溶液中通过铜盐催化氧化偶联共聚,成功制备含烯丙基PPO,其产物结构与性能与有机相合成相当,同时表现出较低的 D_k 和 D_f 且工艺环保高效,为该类材料的规模化生产提供了绿色路径。Habaue等^[46]以DMP与2-羟甲基-6-甲基苯酚(HMMP)和2-(4-甲基苯氨基)甲基-6-甲基苯

酚(TAMP)为共聚单体,在氧气氛围下通过铜催化氧化偶联共聚制备了含羟基和氨基侧基的PPO衍生物。他们的研究结果说明,主链共聚改性还可扩展至含羟基和含氨基功能单体,为后续界面设计和功能化应用提供了新的共聚改性思路。

通过在PPO主链引入低极化率结构单元、柔性链段或反应性官能团,不仅能够分子尺度上抑制偶极极化与界面极化过程,同时还可显著改善材料的加工性能。这种分子结构调控也有利于优化材料的聚集态结构和固化网络均一性,从而进一步减少介电损耗。

1.4 接枝改性PPO

相比于共聚改性,接枝改性通常在PPO主链上引入基团或者柔性链段进行接枝。接枝改性后的PPO能够提高其与无机填料的相容性,且改性后的PPO熔体黏度下降,更有利于加工。在进行接枝改性时,通常在PPO主链或侧链接枝小分子、功能单体以及聚合物链段,如MAH、聚酰胺(如PA6)、丙烯酸酯类(如MMA、EMA)、硅烷官能团等。

Yu等^[47]采用多环氧改性剂ADR-4468制备了具有长链支化结构的改性PPO。分子量的增加和长链支化结构的形成提高了PPO的热稳定性、弯曲性能和发泡性能。通过超临界CO₂发泡将低介电常数空气($D_k=1$)引入材料中,制备了一系列具有低 D_k (在10 GHz下, D_k 低至1.12, D_f 低至 6.36×10^{-4})的微孔PPO泡沫材料。Zhou等^[48]通过SEBS-g-MAH,一种苯乙烯-乙炔-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物接枝MAH的相容剂和增韧剂,在PA10T(植物基半芳香族聚酰胺)与PPO共混体系中提高了其力学性能,降低了其 D_k 和 D_f 。该工作并非对PPO主链的直接接枝,而是接枝改性思路在PPO共混体系中的界面调控应用。随着PPO质量分数由10%提高至40%,材料在2.5 GHz下的 D_f 由 8.66×10^{-3} 降至 5.72×10^{-3} , D_k 约为2.76~2.95。表明通过接枝型相容剂优化界面结构并引入低介电PPO组分,有助于降低体系的高频介电损耗。PPO接枝的结构设计与介电性能调控已通过多样化合成策略实现。以溴代PPO(BPPO)为宏链引发剂,通过原子转移自由基聚合(ATRP)技术引入PS、对乙酰氧基苯乙烯(PAS)和PMMA调控材料玻璃化转变行为^[49]。文中虽然没有给出具体的介电数据,但是为后续PPO低介电功能化设计提供了可行的接枝合成

方法。通过溴化锂化改性引入含磷酸基的聚合物侧链,或经醚化反应在聚环氧氯丙烷(PECH)主链接枝PPO侧链构筑亲水-疏水微相分离结构的设计,虽主要面向质子导电膜与阴离子交换膜的功能需求,但也证实了极性侧链引入与微相分离结构对介电性能的调控潜力^[50]。Li等^[51]制备了以PPO为疏水主链、聚丙烯酸(PAA)为亲水侧链的两亲性接枝共聚物(PAA-g-PPO),实现了可控分子结构和纳米尺度相分离。尽管该研究未直接报道介电性能,但为PPO通过分子结构设计抑制偶极极化、降低介电损耗提供了重要启示。

接枝改性通过分子结构进行设计,影响了聚合物体系的极化行为与界面特征。合理设计接枝链的种类、含量及分布方式,可在保持材料结构稳定性的同时,降低偶极极化与界面极化贡献,从而实现低 D_k 与低 D_f 。

2 物理改性PPO介电性能

2.1 树脂共混改性

PPO具有优异的介电性能,但极高的熔体黏度和较差的耐溶剂性限制了其大规模工程应用。如图4所示,物理改性作为一种高效、成本受控且易于产业化的手段,通过聚合物共混、无机填充等方式,显著改善了PPO的加工流动性、力学性能和介电性能^[52,53]。物理改性通过调节体系的聚集态结构,在不破坏PPO原本介电性能的前提下,解决其应用的瓶颈^[54]。在进行共混改性时,不同树脂的优势可以互补。PPO树脂可以与其他多种

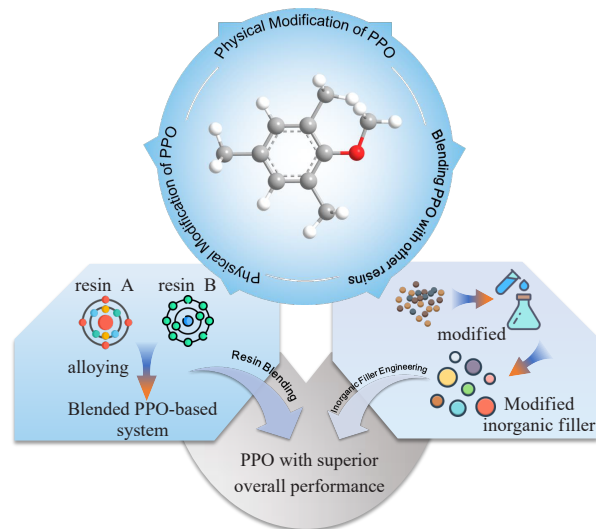


图4 PPO物理改性策略

Figure 4 PPO physical modification strategy

树脂共混,其中PS等低极性树脂可在一定程度上保持较低 D_k ,而EP、CE、苯并噁嗪(BZ)等热固性树脂则更常用于高频低损耗体系的构建。制备复合体系材料具有很多的优势,不仅可以保持材料的基础性能,例如耐热性、尺寸稳定性、溶剂稳定性,同时可以引入目标性能,如低介电性能、高导热性、导电性,实现多性能耦合。

Guo等^[55]通过将PPO与PS进行共混挤出进行测试,发现其熔融指数由原来的2.9 g/10min提升至14.8 g/10min,PS的加入显著改善了PPO的加工性能。同时又引入含马来酸酐基团的共聚物(SMA),使其流动性能进一步提升,复合材料的直流击穿强度较MPPO提高了37.4%。表明物理共混不仅能够改善PPO体系的加工性能,还可通过界面调控提升其电绝缘可靠性。Huang等^[56]将合成的高支化PPO与双酚A型氰酸酯(BCE)树脂进行混合固化,所得BCE/HBPPO(高支化PPO)树脂表现出随频率和温度变化较稳定的介电响应,且随着HBPPO含量变化, D_k 和 D_f 均呈下降趋势,说明HBPPO的引入有利于构建低极化、低损耗的高频介电树脂体系。Li等^[57]将含烯丙基的PPO与CE树脂进行热固成型,在220 °C保温1 h实现了裂纹自愈,在PPO含量越高时修复效果越好,且 D_k 和 D_f 均有所下降。Zeng等^[58]将PPO(SA9000)引入BZ树脂体系中,利用氢键作用构建互穿网络结构(IPN)。该结构提升了交联密度与链间作用力,使体系的 T_g 显著升高,同时 D_k 和 D_f 同步降低。其中B-f/SA9000薄膜在10GHz条件下的 D_k 为2.296~2.475, D_f 为 5.50×10^{-3} ~ 6.83×10^{-3} ,低分子量PPO的引入有助于实现BZ树脂的低介电化。物理改性通过合金化解决了PPO的加工难题。PPO与其他树脂共混后,可显著改善流动性,依托PPO本身的低极性与优异介电性能,共混体系在保持结构稳定性的同时,呈现更低的 D_k 和 D_f ,展现出优良的高频介电响应特性。

2.2 无机填料改性

添加无机填料是对PPO复合体系进行介电性能改善的另一种有效策略。无机填料通过调节体系的微观结构与界面相互作用,在不显著破坏PPO本征低极性特征的前提下,实现介电性能与综合性能的协同优化。一方面,无机填料均匀分散于PPO基体中,增加了材料内部的结构复杂性,起到物理增强的效果。当材料受到外力作用时,

应力可通过无机填料传递和分散,减少应力集中现象,从而提高材料的整体力学性能^[59,60]。另一方面,通过对无机填料进行表面处理,如采用硅烷偶联剂,可在其表面引入能与PPO分子链发生化学反应或形成强物理吸附的基团,增强填料与基体间的界面结合力^[61]。这种良好的界面黏结不仅有助于应力的有效传递,还能限制PPO分子链的运动,提升材料的热稳定性和尺寸稳定性。PPO在添加无机填料之后,可以通过与其他组分协同作用实现流动性的改善。同时,无机填料的存在限制了聚合物链的运动,降低了极化率,有助于降低复合材料的介电损耗^[62]。

Zhang等^[63]通过对 Al_2O_3 进行KH-560偶联剂表面改性并分级填充,成功制备出具有高热导率($0.646 W/(m\cdot K)$)、 D_f 低至 4.67×10^{-3} 的PPO基覆铜板,同时保持了良好的力学性能。Yang等^[64]通过筛选不同介电常数温度系数的陶瓷填料,成功调控了PPO基复合材料的温度稳定性,发现Mg0.95/Ca0.05/ TiO_3 填充的复合材料在 D_k 、 D_f 和温度稳定性之间实现了最佳平衡。Zhang等^[65]首次将hBN引入PPO基绝缘树脂中,制备的覆铜板热导率可达 $1 W/(m\cdot K)$, D_f 约为 4×10^{-3} 。进一步通过 SiO_2 涂层对hBN进行界面剪裁,可将剥离强度提高到最大值1.1 N/mm。同时研究了填料类型与含量对导热、 D_k 、 D_f 、剥离强度和吸水率的综合影响,表明了 SiO_2 涂层有助于提升剥离强度和降低 D_k ,但是由于较强的亲水性,反而使吸水率略有上升。Xu等^[66]以PPO为基体,将BN薄片与 Al_2O_3 球体作为复合填料,经多巴胺与硅烷偶联剂表面改性后,制备出杂化复合材料。研究显示,当BN与 Al_2O_3 体积占比均为25%时,复合材料热导率达 $2.18 W/(m\cdot K)$,为纯PPO的10.9倍,50~260 °C范围内CTE从2.27%降至1.18%,10 GHz下 D_f 从 2.40×10^{-3} 降至 1.10×10^{-3} ,且保持良好加工性。其性能提升源于BN与 Al_2O_3 的协同作用,及表面改性对界面性能的优化。

在PPO中添加无机填料,能够让复合材料具备特定的功能。需要指出的是,复合材料的性能好坏,受多种因素的影响,比如所使用的填料种类、填料在材料中的分散或取向状态,以及填料和聚合物之间的界面相互作用^[67]。而且,如果在复合材料里加入过多的填料,往往会导致其性能下降,强度、韧性以及介电性能都会受到影响^[68]。

这种情况在高频、高功率的电路衬底中表现得尤为突出,这也给平衡低介电和高导热系数带来了不小的挑战。物理改性通过合金化解决了PPO的加工难题,引入无机填料有效改善了体系的尺寸稳定性、介电性。对PPO与其他树脂、填料之间关系进行探究,对于研究出理想介电性能和热性能的高性能材料来说,起着至关重要的作用。

3 总结与展望

近年来,研究者通过低分子量化、共聚改性、接枝改性与热固性树脂共混以及无机填料复合等多种途径,对PPO体系的介电性能进行了系统优化,使其在高频、高速及低损耗应用中展现出良好的应用前景。本文在梳理相关研究工作的基础上,对上述改性策略及其作用机理进行了归纳与分析。通过化学改性实现分子结构的重新设计,不仅可将PPO分子量调控至更有利于加工的范围,还可通过接枝不同功能基团进一步调节其介电性能与加工性能,为高性能PPO基覆铜板材料的设计提供参考。化学改性后的PPO相比于物理改性具有更优异的性能,避免了长时间的使用导致其材料老化。通过在PPO基体中添加无机填料如hBN、 Al_2O_3 等来进行改性,降低其 D_k 和 D_f ,其CTE和 T_g 得到了提高。同时也可以与其他低 D_k 和 D_f 的树脂进行共混,如BZ树脂,来进行优势互补,得到更优异性能的PPO基复合体系。但是目前仍然存在一些不足。复杂的化学改性路线往往伴随着高昂的成本和量产难度。其次,在物理共混复合体系中,PPO与树脂或无机填料之间存在固有的热力学不相容性。特别是在追求高性能而引入高比例无机填料时,填料极易发生团聚,导致严重的界面缺陷,这不仅会使树脂体系的加工黏度急剧上升、恶化树脂在玻纤布中的浸润性,还可能引起局部介电性能恶化等。如何在提升耐热性、降低高频介电损耗与维持优异加工流变性之间取得最佳平衡,仍是当前CCL制造的一大挑战。未来,低分子量化设计、界面工程优化及多组分协同调控的PPO基复合材料有望在下一代高频通信与先进电子封装领域发挥重要作用。

参考文献

- 1 Wang, R.; Zhu, Y. J.; Fu, J.; Yang, M. C.; Ran, Z. Y.; Li, J. L.; Li, M. X.; Hu, J.; He, J. L.; Li, Q. Designing tailored combinations of structural units in polymer dielectrics for high-temperature capacitive energy storage. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 2406.
- 2 Kim, B. Y.; Park, S. D.; Yoo, M. J.; Yang, H. Graft architected poly(phenylene oxide)-based flexible films with superior dielectric properties for high-frequency communication above 100 GHz. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(8), 4708–4717.
- 3 Gao, Z. S.; Shi, H. Y.; Tao, S.; Liu, X. W.; Zhu, T.; Chen, Z. P. Study on the mechanism affecting the quality of micro-hole in ultrasonic-assisted drilling of high-speed circuit boards. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2023**, 124(7), 2527–2544.
- 4 Cheng, S. F.; Huang, C. M.; Pecht, M. A review of lead-free solders for electronics applications. *Microelectron. Reliab.*, **2017**, 75, 77–95.
- 5 Sharp, K. L. A new electrical grade thermoplastic for high frequency insulation. In: 1967 Seventh Electrical Insulation Conference. *Chicago, IL, USA, IEEE.*, **1967**, 93–95.
- 6 Chao, H. S.; Whalen, J. M. Preparation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE)/epoxy laminate with functionalized PPE resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 49(9), 1537–1546.
- 7 Chen, Y. C.; Reddy, K. S. K.; Lin, Y. A.; Wang, M. W.; Lin, C. H. Tetrafluorophenylene-containing vinylbenzyl ether-terminated oligo(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) with better thermal, dielectric, and flame-retardant properties for application in high-frequency communication. *ACS Omega*, **2022**, 7(30), 26396–26406.
- 8 Du, C. M.; Xing, Y. X.; Hao, L. P.; Hu, P.; Chai, S. G. Effects of CCL inorganic filler on hole performance in PCB drilling process. *Circuit World*, **2018**, 44(4), 161–164.
- 9 Zhou, G. Y.; Li, W. B.; Xiang, Q. Y.; He, W.; Wang, S. X.; Chen, Y. M.; Hong, Y.; Yang, W. J.; Lai, M. S.; Chen, S. J.; Xu, H. Copper induced direct CO_2 laser drilling blind hole with the aid of brown oxidation for PCB CCL. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 479, 512–518.
- 10 Qin, Y. J.; Yu, X. Y.; Fang, Z. M.; He, X.; Qu, M. C.; Han, M.; Lu, D.; Xue, K.; Wang, K. Recent progress on polyphenylene oxide-based thermoset systems for high-performance copper-clad laminates. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **2023**, 56(6), 064002.
- 11 Dong, J. J.; Wang, H.; Zhang, Q. L.; Yang, H.; Cheng, J. L.; Xia, Z. Y. Hydrocarbon resin-based composites with low thermal expansion coefficient and dielectric loss for high-frequency copper clad laminates. *Polymers*, **2022**, 14(11), 2200.
- 12 Dušek, K.; Bleha, M.; Luňák, S. Curing of epoxide resins: model reactions of curing with amines. *J. Polym.*

- Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 15(10), 2393–2400.
- 13 Jux, J. T.; North, A. M.; Kay, R. Dielectric properties of standard and modified electrical grade phenol-formaldehyde resin-paper laminates. *Polymer*, **1974**, 15(12), 799–804.
 - 14 牛磊, 王坤, 朱光明, 李喜民. 环氧增韧改性氰酸酯树脂的研究进展. *中国塑料*, **2012**, 26(3), 17–22.
 - 15 Ye, J. J.; Zhang, S.; Wu, M.; Liu, X. Q.; Liu, X. B. Thermal, mechanical and dielectric property enhancement of benzoxazine-containing phthalonitrile resin: the effect of functional oligomeric polyphenyl ether. *Polymer*, **2023**, 280, 126040.
 - 16 Wu, X. K.; Xu, C. G.; Lu, M. G.; Wang, K. X.; Li, Z.; Yang, H. Preparation and characterization of high temperature resistant thermosetting polyphenylene ether resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(39), e52858.
 - 17 Ma, H. Y.; Wu, J. Z.; Gao, C. Z.; He, S. L.; Gong, P. J.; Shi, Q. W.; Wang, Z.; Li, G. X.; Park, C. B. Molecular interface anchoring in PI-b-PDMS/SiO₂@BN block copolymer foams for flexible, ultra-low dielectric, and enhanced terahertz communication performance. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 485, 149883.
 - 18 Gao, R.; Gu, A. J.; Liang, G. Z.; Dai, S. K.; Yuan, L. Properties and origins of high-performance poly(phenylene oxide)/cyanate ester resins for high-frequency copper-clad laminates. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 121(3), 1675–1684.
 - 19 Ren, F. M.; Wu, J.; Ma, H. H.; Zhou, Z. F.; Xu, W. B. The effect of BN/Al₂O₃ *in-situ* self-assembling on thermal conductivity of polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.*, **2022**, 30, 09673911221119665.
 - 20 Liu, Y. H.; Peng, H. Y.; Yao, X. G.; Mao, M. M.; Song, K. X.; Lin, H. X. Study on properties of ultra-low dielectric loss mPPO/MTCLT composites prepared by injection molding. *J. Adv. Dielect.*, **2022**, 12(3), 2250004.
 - 21 Xu, T. W.; Wu, D.; Wu, L. Poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (PPO): a versatile starting polymer for proton conductive membranes (PCMs). *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33(9), 894–915.
 - 22 Hay, A. S. Polymerization by oxidative coupling. II. Oxidation of 2, 6-disubstituted phenols. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 58(166), 581–591.
 - 23 Hay, A. S. Poly(phenylene oxides)s and poly(arylene ether)s derived from 2, 6-diarylphenols. *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24(1), 45–80.
 - 24 Lee, T. N.; Lau, J. H.; Ko, C. T.; Xia, T.; Lin, E.; Yang, K. M.; Lin, P. B.; Peng, C. Y.; Chang, L.; Chen, J. S.; Fang, Y. H.; Liao, L. Y.; Charn, E.; Wang, J.; Tseng, T. J. Characterization of low-loss dielectric materials for high-speed and high-frequency applications. *Materials*, **2022**, 15(7), 2396.
 - 25 Wang, Y. X.; Cheng, S. J.; Li, W.; Huang, C.; Li, F.; Shi, J. J. Synthesis and properties of thermosetting modified polyphenylene ether. *Polym. Bull.*, **2007**, 59(3), 391–402.
 - 26 Dong, Y. C.; Peng, H. Y.; Xue, Y. L.; Xing, J. P.; Gu, Z. Y.; Yao, X. G.; Lin, H. X. Development of polyphenylene oxide-based microwave composite substrate and its application in microstrip antenna. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2022**, 33(3), 1183–1191.
 - 27 Li, C. Y.; Strachan, A. Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties. *Polymer*, **2016**, 97, 456–464.
 - 28 Liu, Y. W.; Qian, C.; Qu, L. J.; Wu, Y. N.; Zhang, Y.; Wu, X. H.; Zou, B.; Chen, W. X.; Chen, Z. Q.; Chi, Z. G.; Liu, S. W.; Chen, X. D.; Xu, J. R. A bulk dielectric polymer film with intrinsic ultralow dielectric constant and outstanding comprehensive properties. *Chem. Mater.*, **2015**, 27(19), 6543–6549.
 - 29 Wang, L.; Yang, J.; Cheng, W. H.; Zou, J. J.; Zhao, D. Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for high-frequency signal transmission. *Front. Mater.*, **2021**, 8, 774843.
 - 30 Bazhenov, S. L.; Goncharuk, G. P.; Oshmyan, V. G.; Serenko, O. A. The effect of filler content on the lower yield stress of polymer composites. *Polym. Sci. Ser. B*, **2006**, 48(2), 70–74.
 - 31 Segev, O.; Kushmaro, A.; Brenner, A. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2009**, 6(2), 478–491.
 - 32 Liao, L. Y.; Ruan, W. H.; Zhang, M. Q.; Lin, M. S. Recent progress in modification of polyphenylene oxide for application in high-frequency communication. *Materials*, **2024**, 17(5), 1086.
 - 33 Peters, E. N.; Fisher, S.; Guo, H. Polyphenylene ether macromonomers. *XI. Use in Nonepoxy Printed Wiring Boards.*, **2012**, 818–838.
 - 34 Risse, W.; Heitz, W.; Freitag, D.; Bottenbruch, L. Preparation and characterization of poly[oxy(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene)] with functional end groups. *Die Makromol. Chem.*, **1985**, 186(9), 1835–1853.
 - 35 Chen, C. H.; Lee, K. W.; Lin, C. H.; Juang, T. Y. Low-dissipation thermosets derived from oligo(2, 6-dimethyl phenylene oxide)-containing benzoxazines. *Polymers*, **2018**, 10(4), 411.
 - 36 Hwang, H. J.; Hsu, S. W.; Wang, C. S. Low dielectric and flame-retardant properties of thermosetting redistributed poly(phenylene oxide). *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2009**, 15(1), 54–59.

- 37 Weng, L.; Zhang, Y. C.; Zhang, X. R.; Liu, L. Z.; Zhang, H. X. Synthesis and properties of cyanate mixed resin systems modified by polyphenylene oxide for production of high-frequency copper clad laminates. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2018**, 29(4), 2831–2840.
- 38 Zhou, Y. B.; Peng, Z. Q.; Ji, J. Q.; Wu, Y. C.; Chen, Z. G.; Huang, H. H.; Liu, S. M.; Zhao, J. Q. Fluorinated low molecular weight poly(phenylene oxide): synthesis, characterization, and application in epoxy resin toward improved thermal and dielectric properties. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 157, 110674.
- 39 Mo, J. Z.; Xia, L.; Pan, P. J.; Shentu, B.; Weng, Z. X. Reactive blend of epoxy-novolac resin and epoxide-terminated low-molecular-weight poly(phenylene oxide). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 127(6), 4879–4888.
- 40 Fukuhara, T.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M. Synthesis of thermosetting poly(phenylene ether) containing allyl groups. *Polymer*, **2004**, 45(3), 843–847.
- 41 Nunoshige, J.; Akahoshi, H.; Shibasaki, Y.; Ueda, M. Low dielectric loss copolymer obtained from 2, 6-dimethylphenol and 2-allyl-6-methylphenol via Cu-catalyzed oxidative coupling polymerization. *Chem. Lett.*, **2007**, 36(2), 238–239.
- 42 Nunoshige, J.; Akahoshi, H.; Ueda, M. Molecular weight control of thermosetting poly(phenylene ether) copolymer produced by heterogeneous oxidative coupling polymerization. *High Perform. Polym.*, **2010**, 22(4), 458–467.
- 43 Nunoshige, J.; Akahoshi, H.; Shibasaki, Y.; Ueda, M. Efficient oxidative coupling polymerization for synthesis of thermosetting poly(phenylene ether) copolymer with a low dielectric loss. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2008**, 46(15), 5278–5282.
- 44 Nunoshige, J.; Akahoshi, H.; Liao, Y. G.; Horiuchi, S.; Shibasaki, Y.; Ueda, M. Mechanical and dielectric properties of a new polymer blend composed of 1,2-bis(vinylphenyl)ethane and thermosetting poly(phenylene ether) copolymer obtained from 2, 6-dimethylphenol and 2-allyl-6-methylphenol. *Polym. J.*, **2007**, 39(8), 828–833.
- 45 Wang, H.; Shentu, B.; Weng, Z. X. Oxidative coupling copolymerization for synthesis of poly(phenylene oxide) containing allyl groups in water. *RSC Adv.*, **2014**, 4(35), 18317–18322.
- 46 Habaue, S.; Iwai, S.; Kubo, H.; Nagura, K.; Watanabe, T.; Muraki, Y.; Tsutsui, Y. Synthesis of poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) derivatives containing hydroxyl and amino groups by oxidative coupling copolymerization. *React. Funct. Polym.*, **2014**, 83, 49–53.
- 47 Yu, J. B.; Chen, Y. C.; Zhong, W. Y.; Hu, D. D.; Jia, X. Y.; Sun, J. Y.; Jiang, Y.; Jiang, X. L.; Wang, H. F.; Zhao, L. Microcellular long-chain branched polyphenylene oxide (PPO) with excellent comprehensive properties and comprehensive analysis of its dielectric properties. *Eur. Polym. J.*, **2024**, 214, 113157.
- 48 Xia, H. S.; Jiang, Z.; Tang, J. X.; Tang, J.; Zhou, J. P.; Yang, Z. Z.; Zheng, R. B.; Niu, J. F. Preparation and properties of PA10T/PPO blends compatibilized with SEBS-g-MAH. *Polymers*, **2024**, 16(11), 1598.
- 49 Liang, M.; Jhuang, Y. J.; Zhang, C. F.; Tsai, W. J.; Feng, H. C. Synthesis and characterization of poly(phenylene oxide) graft copolymers by atom transfer radical polymerizations. *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45(8), 2348–2357.
- 50 Chen, J. J.; Shen, C. H.; Gao, S. J. Polyepichlorohydrin grafted poly(phenylene oxide) to construct hydrophilic and hydrophobic microphase separation anion exchange membrane. *React. Funct. Polym.*, **2024**, 195, 105808.
- 51 Li, Y. G.; Zhang, Y. Q.; Yang, D.; Li, Y. J.; Hu, J. H.; Feng, C.; Zhai, S. J.; Lu, G. L.; Huang, X. Y. PAA-g-PPO amphiphilic graft copolymer: Synthesis and diverse micellar morphologies. *Macromolecules*, **2010**, 43(1), 262–270.
- 52 Utracki, L. A. Melt flow of polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, **1983**, 23(11), 602–609.
- 53 Albdiry, M. Effect of melt blending processing on mechanical properties of polymer nanocomposites: A review. *Polym. Bull.*, **2024**, 81(7), 5793–5821.
- 54 Bonda, S.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Influence of compatibilizer on mechanical, morphological and rheological properties of PP/ABS blends. *Iran. Polym. J.*, **2014**, 23(6), 415–425.
- 55 Guo, Z. Q.; Xu, J. L.; Ren, S. B.; Chen, Z.; Zhou, K. H.; Pan, G. X.; Cui, P. Study of breakdown properties of SMA/MPPO composites. *Ferroelectrics*, **2024**, 618(11-12), 2076–2088.
- 56 Huang, P. Z.; Gu, A. J.; Liang, G. Z.; Yuan, L. Curing behavior and dielectric properties of hyperbranched poly(phenylene oxide)/cyanate ester resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 121(4), 2113–2122.
- 57 Yuan, L.; Huang, S. D.; Hu, Y. H.; Zhang, Y. Z.; Gu, A. J.; Liang, G. Z.; Chen, G. Q.; Gao, Y. M.; Nutt, S. Poly(phenylene oxide) modified cyanate resin for self-healing. *Polym. Adv. Technol.*, **2014**, 25(7), 752–759.
- 58 Zeng, M.; Tan, D. R.; Feng, Z. J.; Luo, H. Y.; Lu, X.; Zhou, Y.; Shen, Y. F.; Liu, F. X.; Xu, Q. Y. A facile method to fabricate thermally stable methacrylate-terminated oligo(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)/benzoxazine thermosetting resins with low dielectric constants and losses at 10 GHz. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(38), e54421.

- 59 Lombardi, M.; Fino, P.; Montanaro, L. Influence of ceramic particle features on the thermal behavior of PPO-matrix composites. *Sci. Eng. Compos. Sci. Eng. Compos. Mater. Mater.*, **2014**, 21(1), 23–28.
- 60 Seshweni, M. H. E.; Makhatha, M. E.; Botlhoko, O. J.; Obadele, B. A.; Vijayan, V.; Chiniwar, D. S.; Kumar, P.; H M, V. Evaluation of mechanical and thermal properties of polypropylene-based nanocomposites reinforced with silica nanofillers *via* melt processing followed by injection molding. *J. Compos. Sci.*, **2023**, 7(12), 520.
- 61 Rane, A. V.; Kanny, K.; Vayyaprontavida Kaliyathan, A.; Joshi, S.; Thomas, S. Mechanical properties of polyphenylene oxide/talc composites with and without coupling agent. *Mater. Res. Innov.*, **2017**, 21(5), 325–330.
- 62 Zhu, X. T.; Fang, Z. M.; Yi, Y.; Wang, Z. R.; Meng, Y. Q.; Liu, Q. F.; Wang, K. Ultra-low loss polyphenylene oxide-based composites with negative thermal expansion fillers. *Polym. Compos.*, **2023**, 44(3), 1849–1858.
- 63 Zhang, W. W.; Lu, C.; Ge, M. N.; Bu, F.; Zhang, J. F. Surface modified and gradation-mixed Al_2O_3 as an effective filler for the polyphenylene oxide(PPO) insulative layer in copper clad laminates. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2020**, 31(23), 21602–21616.
- 64 Yang, Y. J.; Gao, Y.; Chen, X. W.; Peng, H. Y.; Gu, Z. Y.; Lin, H. X.; Zhang, K.; Yao, X. G. Controlling the temperature coefficient of dielectric constant of polyphenylene oxide-based composites. *Ceram. Int.*, **2024**, 50(22), 48092–48098.
- 65 Ge, M. N.; Zhang, J. F.; Zhao, C. L.; Lu, C.; Du, G. X. Effect of hexagonal boron nitride on the thermal and dielectric properties of polyphenylene ether resin for high-frequency copper clad laminates. *Mater. Des.*, **2019**, 182, 108028.
- 66 Xu, J.; Xu, R. J.; Wang, Z. R.; Fang, Z. M.; Zhu, X. T.; Meng, Y. Q.; Liu, Q. F.; Wang, K. Polyphenylene oxide/boron nitride–alumina hybrid composites with high thermal conductivity, low thermal expansion and ultralow dielectric loss. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(6), 5267–5280.
- 67 Daneshmehr, S.; Román, F.; Hutchinson, J. M. The surface modification of boron nitride particles. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2021**, 143(1), 151–163.
- 68 Sainsbury, T.; O'Neill, A.; Passarelli, M. K.; Seraffon, M.; Gohil, D.; Gnaniyah, S.; Spencer, S. J.; Rae, A.; Coleman, J. N. Dibromocarbene functionalization of boron nitride nanosheets: toward band gap manipulation and nanocomposite applications. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(24), 7039–7050.