

共固化剂 DADE 改性 BDM/BCE 高性能树脂体系的研究

张雪平, 刘润山, 刘景民
(湖北省化学研究院, 武汉 430074)

摘要: 在有效催化剂存在的状态下, 用共固化剂二烯丙基双酚 A 二缩水甘油醚 (DADE) 改性 BDM/BCE, 制成多元共聚树脂体系。利用 IR、DSC、DMA、TGA、CTE 和 SEM 等手段分析表征了树脂固化工艺和固化前后的多种性能。结果表明: 该固化树脂的 T_g 为 303 ℃, 开始热分解温度为 360 ℃, 在 1 MHz 下, 介电常数(ϵ)为 3.81, 介电损耗因数($\tan\delta$)为 0.003, 热膨胀系数(室温~250 ℃)为 $5.9012 \times 10^{-5}/\text{℃}$, 吸水率为 0.23%; 该树脂具有优异的耐热性、介电性能、形变稳定性和抗湿性, 适合用作高性能刚性覆铜板(CCL)基体树脂。

关键词: 共固化剂; 二苯甲烷双马来酰亚胺; 双酚 A 型氰酸酯; 共聚合; 高性能树脂

中图分类号: TM206; TQ323 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-9239(2008)05-0005-05

Study on High Performance BDM/BCE/DADE Thermosetting Copolymer Matrix Resins

ZHNAG Xue-ping, LIU Run-shan, LIU Jing-min

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074, China)

Abstract: On the existence of effective catalyst, 4,4'-diphenylmethylenebismaleimide(BDM)/ bisphenol A dicyanate resin (BCE) /2,2'- diallylbisphenol A diglycidyl ether (DADE) copolymers were prepared by solution prepolymerization and melting prepolymerization methods. The gelling property and curing processibility were studied. Various properties of melting prepolymers and cured resins were characterized by IR, DSC, DMA, TG, SEM, etc. The results show that the resins have good storage stability and curing processibility, meanwhile the cured resins possess good heat resistance, dielectric properties ($\epsilon = 3.81$, $\tan\delta = 0.003$, 1 MHz), mechanical properties and low moisture absorption.

Key words: co-curing agent; 4,4'-diphenylmethylenebismaleimide; cyanate resins; copolymerization; high performance resins

1 前言

随着电子产品和电路组装技术的发展, 推动着印制电路板 (PCB) 制造技术向着高密度和多层化方向发展, 特别是刚性 PCB 也变得越来越轻、薄、短、小, 对 PCB 基板材料—覆铜板 (CCL) 的性能提出了更高的要求, 所用基体树脂要求高性能化^[1]。为适应技术发展的需要, 国内外展开了以聚酰亚胺 (PI)、聚四氟乙烯 (PTFE)、双马来酰亚胺—三嗪 (BT)、聚苯醚 (PPE) 等基体树脂及其 CCL 的研究, 并取得一些进展。高性能树脂和 CCL 研究的重要性和迫切性已引起人们广泛关注, 因此研制出一种综合性能优异的改

性共聚 BT 树脂和 CCL 将会受到有关方面的青睐, 该树脂也可用于制造先进的复合材料。

鉴于上述情况, 根据综合性能优良的 XU292 (BDM/DABPA) 树脂^[2]与 BT^[3]树脂结合的思路, 引进烯丙基物和氰酸酯的优异性能, 研究了用共固化剂 DADE 改性 BMI/BCE 的共聚树脂体系, 并测试了其性能, 达到了改善 BMI 为高性能树脂的目的, 而且有利于产业化生产。

2 实验

2.1 原料和试剂

N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM): 湖北峰光化工厂; 二烯丙基双酚 A 型环氧树脂 (DADE): 自制; 双酚 A 型二氰酸酯(BCE): 上海慧峰化工科技有限公司; 二丁基二月桂酸锡 (DBTDL): 上

收稿日期: 2008-07-17

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2007ABA158)部分内容

作者简介: 张雪平(1982-), 男, 湖北枣阳人, 硕士, 研究方向为功能及耐热高分子材料, (电子信箱)zhangxueping227@163.com。

海试剂一厂; 乙二醇独甲醚 (EGME): 天津市精宇精细化工厂。

2.2 树脂体系的预聚

2.2.1 树脂体系的溶液法预聚合

将 BDM、DADE 和 BCE 按预定比例混合加入三颈瓶中, 再加入同质量的溶剂, 最后加入催化剂 DBTDL, 在 110~115 °C 温度范围内搅拌反应 1 h, 所得红褐色粘稠液体即为所需预聚树脂体系。

2.2.2 树脂体系的熔融法预聚合

向平底铝盒 (8 cm × 8 cm) 按熔融预聚法先加入 BDM 和 DADE, 于 140 °C 左右充分搅拌反应至透明, 保持一定时间且具有一定粘度时, 降低温度至 120 °C 左右, 再按预定比例加入 BCE 和 DBTDL, 搅拌使之充分混合均匀, 继续在 120 °C 保持到成为红色液体, 冷却至室温得到棕红色透明固体预聚树脂。

2.3 性能测试

2.3.1 预聚树脂的性能测试

凝胶化测试: 用平板圆槽小刀法测定, 测在不同温度下树脂开始凝胶的时间 (GT) 的变化。

红外光谱 (FTIR) 分析: 仪器: 美国 Nicolet impact420 型傅立叶变换红外光谱仪。

粘接剪切强度 (LSS) 的测试: 将宽约 2 cm 厚约 1 mm 长约 10 cm 的金属钛合金片一端用细砂纸打磨光洁, 用丙酮擦洗干净; 端部涂上胶液, 烘除大部分溶剂后搭接面积约为 1.5 cm², 用台钳夹紧后在预定条件下固化。仪器: MTS 万能电子拉力机。测试条件: 室温下以 2 mm/min 的拉伸速率拉开。

差示扫描量热 (DSC) 测试: 仪器: 瑞士 METTLER TOLEDO 公司的 DSC822# 型 DSC 仪。测试条件: 2.5, 5, 10, 20 °C/min 氮气氛, 100~350 °C。

2.3.2 树脂的固化及性能测试

将预聚物浇注到经过处理的模具中, 在 80 °C 经真空脱泡 15 min 左右后, 放入烘箱按照阶梯式固化工艺进行固化, 阶梯式固化程序为: 130 °C / 2 h + 150 °C / 1 h + 180 °C / 1 h + 200 °C / 2 h, 后处理为 230 °C / 3 h。分别进行以下测试:

(1) 动态力学分析 (DMA)

仪器: PE Pyris Diamond DMA。测试条件: 升温速率 5 °C/min, 弯曲模式。温度范围, 室温~310 °C。

(2) 热失重 (TG) 分析

仪器用 METTLER TOLEDO 热分析仪分析。

(3) 弯曲强度的测试

仪器: MTS 万能电子拉力机。

(4) 冲击强度的测试

仪器: JB-5 冲击试验机。

(5) 扫描电镜 (SEM) 分析

仪器: 日立公司 S-570 型扫描电镜。

(6) 介电性能测试

仪器: HP4284A 多频电性能测试仪。

(7) 吸水性测试

按 GB/T 1034-1998 测试。

(8) 热膨胀系数 (CTE) 的测试

仪器: 德国耐驰 DIL402C 热膨胀仪。测试条件: 升温速率: 5 °C/min, 室温至 350 °C。

3 结果与分析

3.1 催化剂的选择和作用

氰酸酯固化反应的特点是固化温度较高, 固化时间长。经测试得知工业品 BCE 固放热峰高达 310 °C, 要使 BCE 单体聚合反应容易进行, 就必须加入有效催化剂。在加入催化剂的情况下, 可以降低反应温度和缩短反应时间, 从而改善其工艺性。选择适当的催化剂, 可以使氰酸酯树脂适用现有的环氧树脂的固化工艺。本实验选用了过渡金属有机化合物二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 作为催化剂。在混合树脂预聚过程中, 加入了 DBTDL 的树脂体系反应时, 当温度达到 110 °C 左右时, 体系由黄色变为暗红色, 预聚结束后, 长时间放置, BDM 也不会析出。如果没有加入 DBTDL, 把预聚时间延长到 3 h, 反应结束后, BDM 也会析出, 由此可见, 体系中, 在没有催化剂的情况下, 很难破坏 BDM 的高结晶性, 不利于预聚树脂的溶解性和预浸胶液的均相稳定性, 也不利于后期的固化。

3.2 树脂体系的凝胶时间

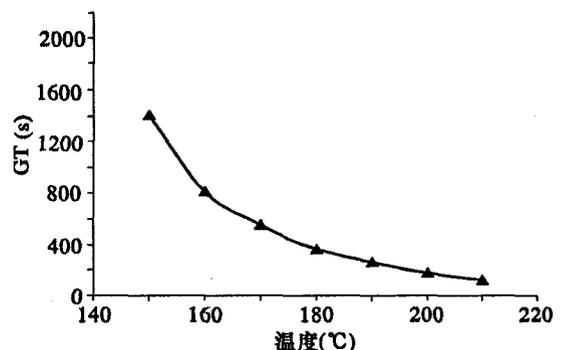


图 1 预聚树脂体系 GT 随温度变化曲线

从图 1 可以看出, 随着温度的升高, GT 值变短, 反应速率加快。表明树脂在常温下具有良好的均相贮存稳定性, 保证预聚树脂有足够长的适用期, 而在高

温又有较好的反应性便于固化加工。

3.3 粘结剪切强度(LSS)

粘结性是改性树脂用作胶粘剂、浸渍剂、绝缘材料和复合材料时, 需要考核的重要特性, 固化温度 (T_c) 对其影响很大。本系列树脂用金属钛-钛相粘, 在 160~240 °C 范围内不同 T_c 固化 1 h, T_c 与 LSS 的关系如图 2 所示。

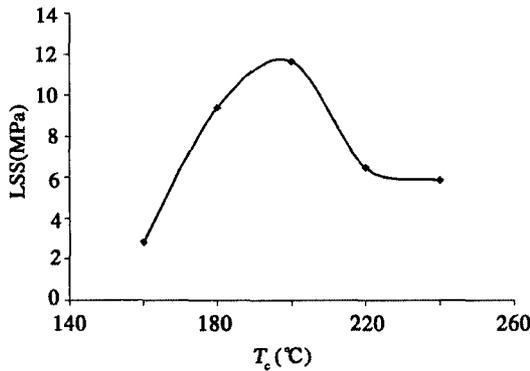


图 2 预聚树脂经不同温度固化后的粘接剪切强度

由图 2 看出, 要使该固化树脂的粘结性好, T_c 应在 190~210 °C 为宜, 在 200 °C 附近粘结力达最佳值表明: 在该温度下固化, 可使树脂的内聚力与树脂和被粘附物表面的粘附力之间达到了最佳平衡。但最佳 LSS 时的 T_c , 并未达到最佳 T_g 时的 T_c , 但可推测该树脂的固化温度为 190~200 °C。图 2 中 T_c 高于 200 °C 时的 LSS 下降是由于交联密度提高使界面粘附力有所下降所致, 而不是由于树脂发生热分解的缘故。

3.4 预聚树脂固化工艺的确定及动力学计算

为了使树脂固化物达到最佳性能, 对预聚树脂进行 DSC 测试。根据不同条件下树脂 DSC 图的峰始、峰顶、峰末温度 (见图 3) 考察和计算动力学参数, 并确定树脂的固化工艺 (见图 4) [4]。

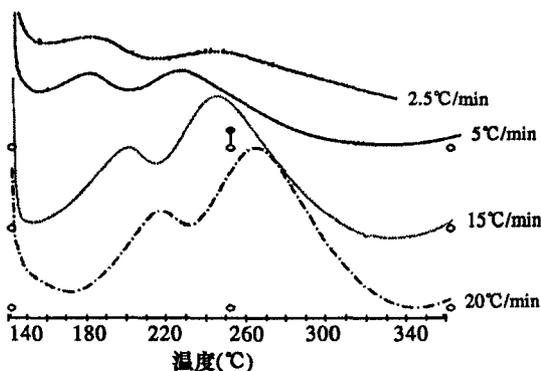


图 3 预聚树脂动态 DSC 谱图

经作图计算, 该树脂体系的平均表观活化能 E

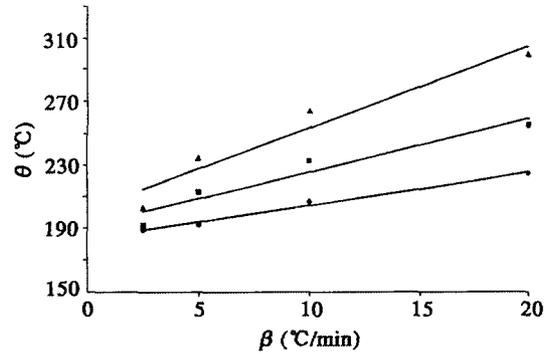


图 4 升温速率与特征固化温度的关系

为 61.95 kJ/mol, 反应级数 n 等于 0.914 6; 体系的凝胶温度 $\theta_{gel} = 183.87$ °C, 固化温度 $\theta_{cure} = 191.94$ °C, 后处理温度 $\theta_{treat} = 202.04$ °C。结合上述参数确定固化工艺阶梯式升温程序为: 130 °C / 2 h + 150 °C / 1 h + 180 °C / 1 h + 200 °C / 2 h, 后处理为 230 °C / 3 h。

3.5 树脂固化前后的 FTIR 谱图分析

对预聚物和固化结束后的体系进行了红外光谱分析, 如图 5 所示。

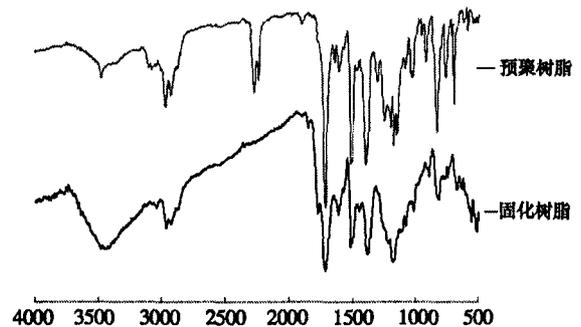


图 5 预聚树脂及其固化后的 IR 谱图

从图 5 树脂固化前后红外谱图的对比中可以看出, 氰酸酯基 ($-OCN$) 的特征吸收峰 2271 cm^{-1} , 2237 cm^{-1} 在固化后消失了, 而三嗪环的特征吸收峰 1560 cm^{-1} 在固化后出现, 说明树脂中的氰酸酯已经完全反应, 最终有一部分生成三嗪环。另外, 树脂固化前, 可以看到环氧特征吸收峰 916 cm^{-1} , 而固化后 916 cm^{-1} 吸收峰基本消失, 说明环氧基参与反应生成另一种结构; 1638 cm^{-1} 处的烯丙基双键在预聚后吸收强度减小, 固化后完全消失, 说明烯丙基在反应初期部分参与反应, 固化后完全反应而消失, 这是由于烯丙基不仅能与 BDM 反应, 也能和环氧反应。

3.6 树脂固化物的热性能

3.6.1 玻璃化温度 (T_g) 的测定

图 6 中的介质损耗角正切 $\tan\delta$ 表征聚合物电解质耗能与储能之比, 图 6 中 $\tan\delta$ 峰值即是树脂 α 松弛峰, 表明固化树脂的 T_g 为 303 °C, DMA 曲线只有

一个 α 主转变峰, 说明体系的相容性较好, 树脂体系的物理耐热性较高, 可在低于 T_g 100 °C 左右的 200 °C 下长期使用, 并保持良好的物理、力学性能。通过实验可知, DADE 的改性使 BDM/BCE 树脂具有更高的 T_g , 这是由于 DADE 有两种活性官能团: 环氧基和烯丙基, 环氧基可以与氰酸酯发生反应, 烯丙基可以与 BDM 反应, 这样通过 DADE 把 BDM 和 BCE “联系”得更紧密起来, 起着“共固化剂”的作用, 这样就加大了体系的交联密度, 相应的 T_g 就更高。

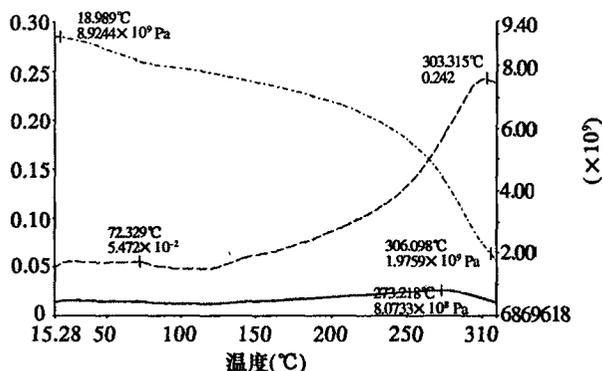


图 6 固化树脂的 DMA 曲线

3.6.2 热重分析(TGA)

图 7 为固化树脂在氮气下的 TGA 曲线。从图 7 中可以看出在失重率为 5% 时热分解温度在 360 °C 以上。前期的失重可能是由氰酸酯基在固化过程中与环境中的水分反应形成不稳定的氨基甲酸酯分解所释放出的 CO_2 和热解引起的。从图 7 中可以看到, 到 800 °C 仍有 30% 的残炭率, 说明体系具有优异的耐热性。这主要是因为 BDM 和 BCE 树脂本身具有近似的优异耐热性能, 共聚后体系保留了纯树脂原有的耐热性。

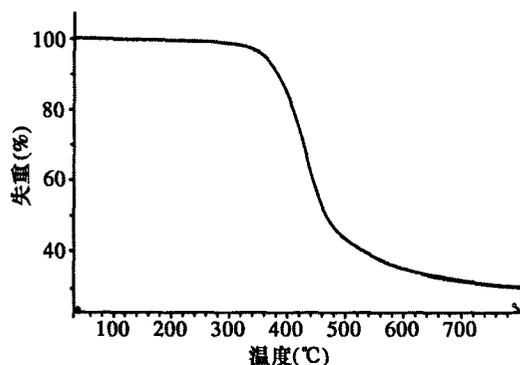


图 7 固化树脂的 TGA 曲线

3.6.3 固化树脂热膨胀系数分析

膨胀系数和 T_g 都是衡量电子元器件密封材料质量的重要参数。作为覆铜板(CCL)的三大主要原材料玻纤布、铜箔和基体树脂之间的热膨胀系数相差较大。在 CCL 加热压合, 降温冷却的过程中, 特别是树脂的固化收缩率与其他材料差异更大, 势必使固化后层压制品存在很大的“内应力”, “内应力”的释放会使 CCL 发生翘曲, 所以为了保持器件的外形不变, 要求基体材料的膨胀系数尽可能低。

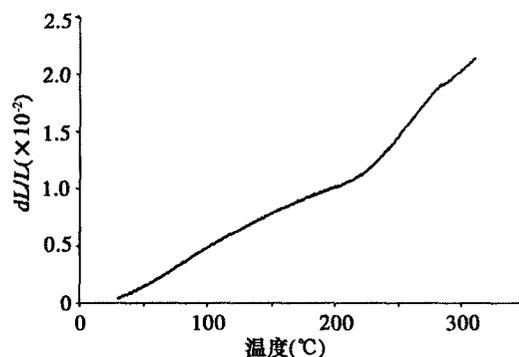


图 8 固化树脂的热膨胀系数图

从图 8 得知, 固化树脂在室温~250 °C 温度范围内的热膨胀系数(CTE)为 $5.9012 \times 10^{-5}/\text{°C}$ (室温~300 °C 的 $\text{CTE} = 6.862 \times 10^{-5}/\text{°C}$), 该数值符合一般聚酰亚胺树脂 $6 \sim 8 \times 10^{-5}/\text{°C}$ 的范围。

3.7 树脂固化物的介电性能

为了减小信号在高频电路中的介质损耗, 应选用介电常数和介质损耗角正切值小的基板材料。决定介质损耗大小的内在原因主要有两个, 一是高聚物分子极性大小和极性基团的密度; 二是极性基团的可动性。BMI(双马)的分子结构中含有数量较多的羰基等极性基团, 但 BMI 的极性基团的极性活动受到束缚, 是由于分子结构中羰基均对称存在, 极性相互抵消的缘故。另外, 又由于 BMI 的分子链具有一定的刚性和较高的玻璃化温度, 在较宽的温度范围内其偶极损耗相当小, 因此具备优良的电性能。氰酸酯树脂的最大性能优势就在于其较低的介电常数和介质损耗角, 介电常数(1 MHz) < 3, 介质损耗角正切(1 MHz) < 0.005。

实验测得该固化树脂介电常数(1 MHz) 为 3.81, 介质损耗角正切(1 MHz) 为 0.003。在本多元共聚树脂体系的固化过程中, 由于 DADE 带有环氧基团, 固化树脂的介电性能有所下降, 但均属高性能树脂所要求的优异介电性能。

3.8 树脂固化物的力学性能和 SEM 图

实验测得改性树脂体系的弯曲强度达到了 102 MPa 左右, 冲击强度达到了 10.6 kJ/m^2 以上, 表明改

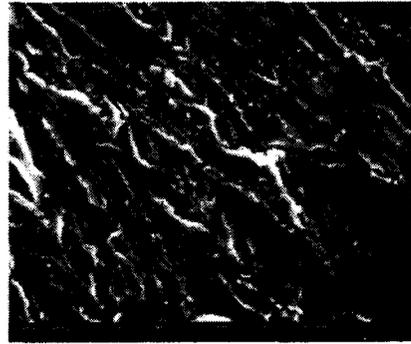
性树脂的韧性和刚性都得到了一定的提高。

图 9 为固化树脂断面形貌, 电镜图片显示了断面的多样性。图 9(a) 表现出完全脆性的鱼翅形或河流形花样(a), 反映的是固化树脂的脆性断裂区域。从图 9(b) 可以看出, 断面粗糙, 有较大的起伏和传递方向性。从图 9(c) 中可清晰看到存在有许多韧窝, 是一个

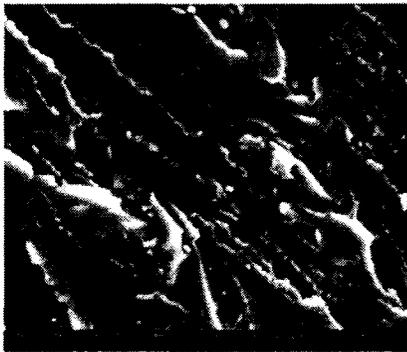
以韧窝为主的断口, 说明材料在断裂初期, 可以吸收一部分能量, 这是固化树脂的韧性断裂区域。断裂面其它部位也会出现根须状形貌, 断裂条纹趋于分散, 且某些根须状条纹出现塑性屈服, 呈现韧性断裂特征(d)。但由于裂纹扩展断裂区(a)明显大于撕裂区(b, c, d), 因此, 总体而言, 树脂呈部分韧性断裂。



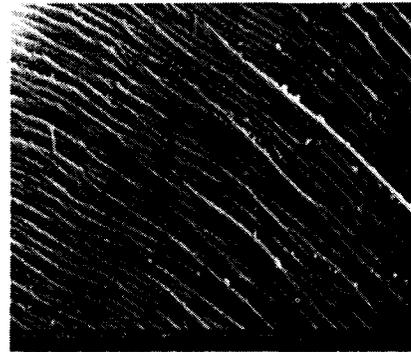
(a) × 150 倍



(b) × 500 倍



(c) × 1 000 倍



(d) × 1 000 倍

图 9 固化树脂断面形貌

3.9 吸水性测试

固化树脂吸水率为 0.23%, 表明该树脂的吸水率较低。这是因树脂基体中存在大量的芳稠环结构, 树脂交联密度高, 其中的羟基和酰亚胺键虽具有吸水性, 但均受到芳环的空间屏蔽, 因此大大降低吸水性。但由于交联网状结构中存在的一些极性基团(如羟基等)与水发生缔合作用, 还可能有一些水分子渗入板料表面微孔而导致吸水率有所增大。

4 结论

通过多种分析测试, 表明 BDM/BCE/DADE 固化树脂的 T_g 为 303 ℃, 热膨胀系数(室温~250 ℃)为 $5.9012 \times 10^{-5}/\text{℃}$, 弯曲强度为 102 MPa, 冲击强

度为 $10.6 \text{ kJ}/\text{m}^2$, $\epsilon(1 \text{ MHz}) = 3.81$, $\tan\delta(1 \text{ MHz}) = 0.003$, 吸水率为 0.23%; 性能测试表明, 固化树脂具有优异的耐热性、尺寸稳定性和良好的电性能, 属高性能基体树脂。

参考文献:

- [1] 祝大同. 日本新型覆铜板的技术发展[J]. 绝缘材料通讯, 1999, (3): 38-46.
- [2] Chaudhari M, Galvin T, King J, Characterization of Bis-maleimide System, XU 292[J], Sampe Journal Jul./Aug. 1985: 17-21.
- [3] 赵渠森. 先进复合材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [4] 于伯龄. 实用热分析技术[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990.
- [5] 郭宝春, 傅伟文, 贾德民, 等. 氰酸醋/环氧树脂混合物热分解动力学[J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 1-5.