

BMI 和 BCE 为基础的多元共聚热固性 高性能基体树脂研究

周宏福, 刘润山*, 张雪平, 刘景民

(湖北省化学研究院, 武汉 430074)

摘要 用熔融预聚法对二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM, 即 BMI)/二烯丙基双酚 A(DABPA)和双酚 A 二氰酸酯(BCE)/溴化环氧树脂(BCE)各二元体系分别预聚再热混, 制成溶解性、稳定性和反应性、粘接性好的多元共聚树脂。经阶梯式固化, 并通过 FTIR、DSC、DMA、TGA 和 SEM 等手段测试了固化树脂的性能。结果表明, 该树脂的玻璃化温度(T_g)为 230.7℃, 耐热指数(Z)为 197℃, 热膨胀系数(CTE)为 $7.0104 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, 介电常数 ϵ 为 3.61, 介电损耗 $\tan\delta$ (1MHz)为 0.007, 弯曲强度为 131.83MPa, 冲击强度 25.0kJ/m², 氧指数为 31, 吸水率为 0.44%。此耐热性、介电性能和力学性能等综合性能优异的阻燃型树脂适合做刚性覆铜板(CCL)和先进复合材料的高性能基体树脂。

关键词 多元共聚热固性树脂; 双马来酰亚胺(BMI); 双酚 A 型二氰酸酯(BCE); 高性能基体树脂

Study on High Performance BMI and BCE Based Thermosetting Copolymer Matrix Resins

ZHOU Hongfu, LIU Runshan, ZHANG Xueping, LIU Jingmin

(Hubei Research Institute of chemistry, Wuhan 430074 China)

ABSTRACT The prepolymer was made up with 4,4'-Diphenylmethanebismaleimide(BDM) /Diallylbisphenol A(DABPA) and Bisphenol A Cyanate Ester (BCE) /Brominated Epoxy Resin (BER) that were developed by fusion prepolymerization methods separately. This polymer resins have good solvent, stability, reaction and bonding and have been tested by FTIR, DSC, DMA, TGA and SEM. The results show that T_g is 230.7℃, heat temperature is 197℃, CTE is $7.0104 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, dielectric constant(ϵ) is 3.61, dielectric loss $\tan\delta$ (1MHz) is 0.007, bending strength is 131.83MPa, impact strength is 25.0kJ/m², Oxygen index is 31, water absorbing is 0.44%. The fire-redardant resins with good properties of heat resistance, dielectric property, mechanical property, etc are fit to use as rigid copper clad laminates and high-performance matrix resin.

KEYWORDS Various raw materials thermosetting copolymer; Bismaleimide; Bisphenol A Cyanate Ester; High performance matrix resins

1 引言

现代覆铜箔板(CCL)的热固性基体树脂向以玻璃化温度(T_g)和介电性能好为主要标志的高性能发展。耐热性好的双马来酰亚胺(BMI)和介电性能优异的氰酸酯(CE)的改性已经成为人们研究的热点, 并且指出, 二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM)/二烯丙基双酚 A(DABPA)^[1] 和双酚 A 二氰酸酯(BCE)/环氧(EP)^[2] 是具有优良综合性能的改性树脂体系。为赋予整体树脂以充分阻燃性, 本工作用溴化环氧树脂(BER)取代 EP 将上述两个体系分别预聚再共混为多元预聚物, 固化后树脂的各项性能测试表明, 该共聚树脂达到了高性能水平。

2 实验部分

2.1 原料和试剂

二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM): 工业品, 湖北省峰光化工厂; 双酚 A 型二氰酸酯(BCE 或 BADCY): 工业品, 上海慧峰化工科技有限公司; O, O' - 二烯丙基双酚 A(DABPA) 自制; 低溴环氧树脂(Br% \approx 24%, BER): 工业品, 岳阳石化环氧树脂厂; 二丁基二月桂酸锡(DBTDL): 分析纯; 二甲基甲酰胺(DMF): 化学纯; 乙二醇单甲醚(EGME): 化学纯。

2.2 树脂体系的聚合

将 BCE 和 BER 按 1:1 (wt) 共 50g 混合加入平底铝盒(8cm \times 8cm)中, 于 85 - 90℃ 热熔融至透明, 滴

加一滴 DBTDL (催化剂), 搅拌 10min; 将 BDM 和 DABPA 按 1.0:0.87(mol) 共 50g 混合加入同样铝盒中, 于 170-180℃ 热熔至透明, 搅拌 15min; 然后将两组预聚物在同一铝盒中于 170-180℃ 搅拌 8min, 冷却至室温即得到棕红色预聚树脂。

2.3 预聚树脂的性能测试与表征

(1) 溶解性和贮存稳定性: 预聚树脂以 1:1(wt) 加入单一或混合溶剂, 观察树脂的溶解性和稳定性。(2) 凝胶化时间(GT): 平板圆槽小刀法, 向升至预定温度的圆槽中投入树脂 1g(胶液 2g) 测 GT 的变化。(3) 粘接剪切强度(LSS): 钛条端部涂胶液约 1.5cm², 烘除大部分溶剂后搭接加压, 在预定温度下固化, 室温下以 2mm/min 速率拉开。(4) DSC: 100-140 目/时粉末, 氮气氛, 升温速率 5、10、15、20℃/min。(5) FTIR: 可溶物用氯仿稀液, 不溶物细粉末制成溴化钾晶片。

2.4 固化树脂的性能测试

(1) 固化: 预聚树脂于模具中, 100℃ 真空脱泡 30min, 再按预定工艺固化、后处理, 经加工得到所需尺寸的试样;(2) 动态力学(DMA): 15×3×2(mm) 薄片, 150℃ 处理 1h, 升温速率 5℃/min, 弯曲模式, 加载频率为 1Hz;(3) 热失重(TGA): 100-140 目/时粉末, 150℃ 处理 1h, 升温速率 10℃/min, 氮气氛;(4) 热膨胀系数(CTE): 25×3×3(mm) 样条, 升温速率 5℃/min;(5) 力学性能: 弯曲强度和冲击强度;(6) 扫描电镜(SEM): 取冲击断裂块, 加速电压 25kV 下观察断面;(7) 介电性能: 按照 GB/T409-1983 测高频下的介电常数(ϵ)和介电损耗($\tan\delta$);(8) 阻燃性(氧指数法): 按 GB2406-80 测试;(9) 吸水性: 按 GB/T 1034-1998 制成板, 在蒸馏水中煮沸 30 分钟, 再在室温中浸泡 24h。

3 结果与讨论

3.1 预聚树脂的性能与表征

3.1.1 溶解性和稳定性 在丙酮、氯仿、DMF 和 DMF:EGME(1:1) 等近 10 种通用单一或混合溶剂中都能溶解, 到 30 天后 60% 仍溶, 但到 80 天仅 DMF 和 DMF:EGME 仍溶, 说明有一半极性溶剂 DMF 的混合溶剂效果不错。表 1 表明 180 天后 GT 的变化不大, 适用期可达半年以上。

表 1 混合溶剂的胶液随存放期的 GT 变化

室温存放期(天)	0	15	30	60	120	180
凝胶化时间(GT), (170℃, s)	558	571	597	621	659	713

3.1.2 凝胶化时间(GT) 从图 1 看出, 随温度的升

高 GT 变短, 亦表明树脂在低温下具有良好的稳定性, 而在高温又有较好的反应性便于固化加工。

3.1.3 粘接剪切强度(LSS) 由图 2 可以看出, 固化温度(T_c) 在 220℃ 附近, LSS 达最佳值, 说明固化树脂的内聚力与被粘物表面的粘附力之间达到了最佳平衡, 而低于和高于此 T_c 时则无此平衡, 这也预示着该树脂的固化或后处理温度就在 220℃ 附近。

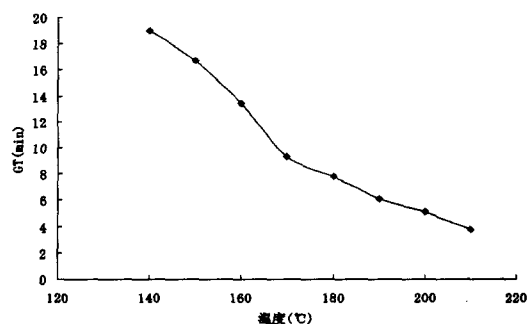


图 1 GT 随温度变化曲线

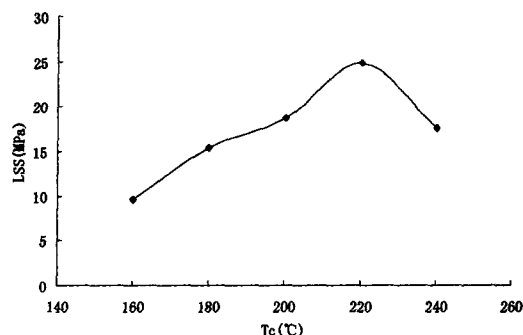


图 2 不同温度固化后的 LSS 变化

3.1.4 固化反应表观活化能的计算和固化工艺的确定 根据 Kissinger 和 Crane 公式用表 2 数据以 $\ln\beta \sim (1 \times 10^3) T_p - \ln(\beta/T_p^2) \sim (1 \times 10^3)/T_p$ 分别作图, 经线性回归得到二直线方程, 二者的平均反应活化能 $E_a = 59.065 \text{ kJ/mol}$ 。这与用 GT 法所测和计算的 $E_a = 39.280 \text{ kJ/mol}$ 不同, 这可能是由于测试样品大小不同, 导致传热程度不同, 使得到达热平衡的时间有差异造成的。但比纯 BDM 的 79 kJ/mol ^[3] 要低, 这是因为 BCE/BER 的加入使反应从低温度开始, 降低了反应的位垒阻碍, 使固化成型较易发生。

表 2 树脂在不同升温速率下固化反应的 DSC 主峰数据

β /(°C/min)	T_i /°C	T_p /°C	T_f /°C	ΔH /(J/g)
5	164.39	180.48	203.41	28.35
10	181.15	198.98	225.09	32.64
15	191.87	211.61	238.26	30.69
20	202.90	220.51	247.28	27.24

固化工艺参数常采用 Prime R.S 提出的 $T-\beta$ 外

推法,即温度 T 和升温速率 β 成线性关系,其变化规律符合下式: $T = A + B\beta^{[4]}$ 。以 $T - \beta$ 的关系作图得到三条直线,分别外推至 $\beta = 0$ 的截距即 A_i 为凝胶温度 $T_{g_i} = 153.52^\circ\text{C}$ 、 A_p 为固化温度 $T_c = 169.72^\circ\text{C}$ 和 A_f 为后处理温度 $T_l = 192.32^\circ\text{C}$ 。

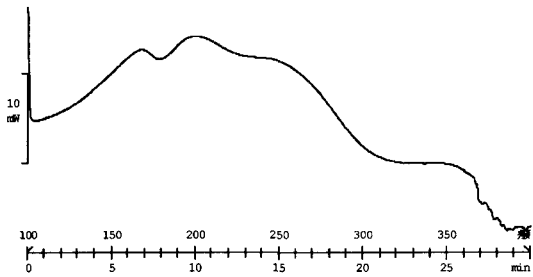


图3 预聚树脂的 DSC 曲线(10.0 $^\circ\text{C}/\text{min}$)

但从 DSC 图谱分析(见图 3),放热峰顶过后不是一直下降,而是在主峰后出现一个较小的肩峰,说明在此温度下还有较复杂的固化反应在进行,这可能是因有需高温固化的 BDM/DABPA 存在,故把上述三点适当上调为 T_{g_i} 为 180°C 、 T_c 为 200°C 和 T_l 为 220°C ,并在 T_{g_i} 前增加低温段 $130 - 150^\circ\text{C}$,这可起到补充预聚或充分除去残留溶剂的作用,又参照阶梯式升温固化有许多优点的证明^[5],确定固化工艺为: $140^\circ\text{C}/1\text{h} + 160^\circ\text{C}/1\text{h} + 180^\circ\text{C}/1\text{h} + 200^\circ\text{C}/2\text{h}$,后处理工艺为 $220^\circ\text{C}/3\text{h}$,实验证明此固化工艺效果良好。

3.1.5 树脂固化前后 FTIR 分析

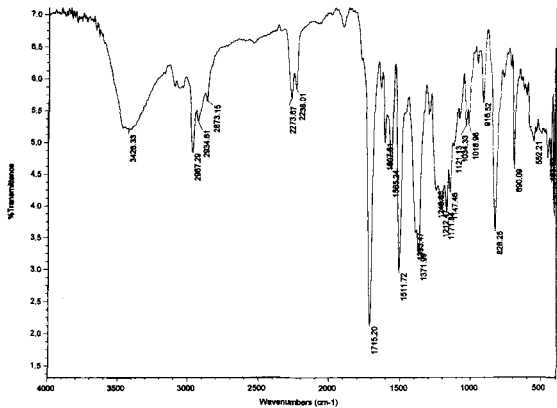


图4 预聚树脂的 FTIR 谱图

从树脂固化前(图 4)后(图 5)和固化过程不同温度段的 FTIR 谱图的比较看出, 1247cm^{-1} 和 1213cm^{-1} 的噁唑烷酮上芳醚峰($-\text{Ar}-\text{C}-\text{O}-$)在图 4 中已经存在,说明是在预聚时生成; 2274cm^{-1} 和 2238cm^{-1} 处的 $-\text{OCN}$ 特征峰在 140°C 即完全消失,使三嗪环 (1565cm^{-1} 和 1372cm^{-1}) 增强; 160°C 后 916cm^{-1} 环氧基和三嗪环特征峰消失并在高温下重

新成环;随着反应的进行,特征吸收峰逐渐向 1179cm^{-1} 转移; 1147cm^{-1} 亚胺环上 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 峰消失; 1372cm^{-1} 峰强度增大并移向 1379cm^{-1} ; 随着 1453cm^{-1} 处的峰出现, BDM 特征峰 828cm^{-1} 和 690cm^{-1} 逐渐消失。

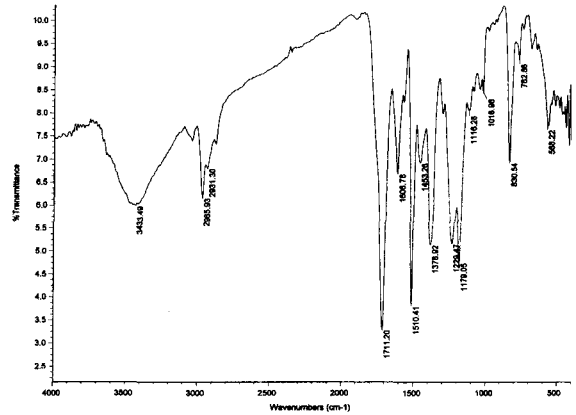


图5 固化树脂的 FTIR 谱图

通过 FTIR 和 DSC 图谱分析,该四元共聚体系之间的反应比较复杂,但主要还是在较低温度的 BCE/BER 共聚和在较高温度的 BMD/DABPA 共聚以及一定程度的交叉共聚如 DABPA/BER、BDM/BCE 和 BDM 的自聚等。

3.2 固化树脂的性能

3.2.1 耐热性

(1)玻璃化转变温度(T_g):采用动态机械分析法(DMA)测试结果如图 6,图中 $\tan\delta$ 峰值即是树脂 α 松弛峰,表明其 T_g 为 230.7°C 。DMA 曲线只有一个 α 主转变峰,说明树脂体系的相容性和物理耐热性都较好,可在低于 T_g 50°C 下(180°C)长期使用。

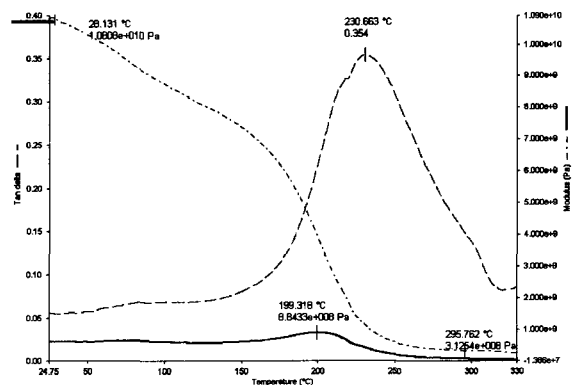


图6 固化树脂的 DMA 曲线

(2)热重分析(TGA):从图 7 和表 3 看出,此树脂的开始分解温度不高,并在 $300 - 350^\circ\text{C}$ 产生剧烈失重,这是因为体系中含有 25% 不耐热的 BER,也符合相关研究^[6]的结果,但体系中多数为耐热的交

联网状结构,使得树脂在 500℃ 以上才快速分解; 400℃ 附近的放热峰可能是在交联网络中活动受限的少量 BDM 和 DABPA 等单体在高温得以扩散、自聚所致。

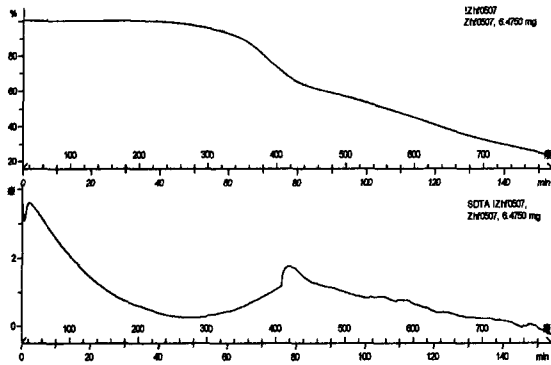


图7 固化树脂的 TGA 曲线

表3 固化树脂的 TGA 结果

温度指数	温度(℃)
开始分解温度	309
失重 15%	367
失重 50%	559
(G)表观分解温度	285
(Z)温度指数	197

(注:环氧树脂含量少于 50% 时 $x = 2.14$, 大于 50% 时 $x = 2.37$)

表观分解温度(G) = 失重 15% 的温度 - 3/7(失重 50% 的温度 - 失重 15% 的温度); 温度指数(Z) = (失重 50% 的温度 + G)/2x, $x = 2.14$ 。

结果表明,该树脂也可在 190℃ 使用。树脂的耐热指数(Z)不仅超过电绝缘材料等级中高耐热的 H 级(180℃),而且也接近最高级别 C 级(200℃)。

3.2.2 静态力学分析(TMA)和热膨胀系数(CTE) 按要求固化树脂的 CTE 应尽可能低,从图 8 可知,在室温至 250℃ 的 CTE 为 $7.0104 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$,这一数值符合一般聚酰亚胺 $6-8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 的范围,比较合理。

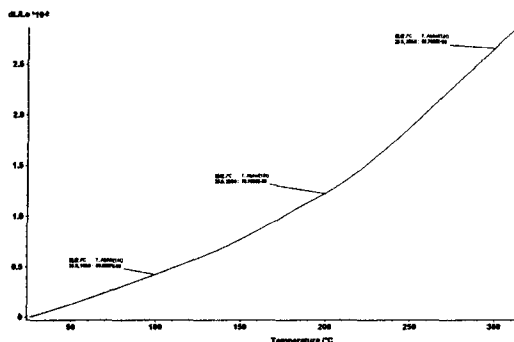


图8 固化树脂的 TMA 图谱

从 CTE 的突变处也可以得到该树脂的 T_g 为 210℃,这比用 DMA 法所测偏低,而处于 α 松弛峰的峰始温度,这是由于加载频率的作用使得分子链的构象转变滞后于应力的作用而使得测值偏高。

3.2.3 介电性能 介电性能好是高性能树脂所追求的重要指标,为此本工作选择了介电性能优异的氰酸酯(BCE)作为主原料之一,其改性组分则用介电性能较差的溴化环氧(BER),从表 4 看出本研究的树脂(F_3)与用普通环氧的树脂(F_2) ϵ 相近,说明环氧的低溴化对树脂的介电性能影响不大;但较高温度的后处理(F_2)比较低温度的后处理(F_1)更有利,这可能是少量对介电性能有影响的单体在较高温度发生自聚或共聚的结果,同时也印证了 DSC 谱出现肩峰的情况。总之, ϵ 为 3.57 - 3.68 均属于高性能基体树脂所要求的低介电常数。

表4 不同固化工艺及树脂的介电性能

树脂	树脂和后处理	介电常数 $\epsilon(1\text{MHz})$	介电损耗 $\text{tg}\delta(1\text{MHz})$
F_1	普通环氧,在 200℃/3h 后处理	3.68	0.008
F_2	普通环氧,在 220℃/3h 后处理	3.57	0.008
F_3	溴化环氧,在 220℃/3h 后处理	3.61	0.007

3.2.4 力学性能及断面情况 从表 5 数据看出,经过多元共聚的树脂弯曲强度(σ_f)达到了 131MPa,冲击强度很高达到了 $25\text{kJ}/\text{m}^2$,这说明其韧性和刚性都得到了很大提高。

表5 弯曲强度及冲击强度数据

性能	L(mm)	b(mm)	h(mm)	$\sigma_f(\text{MPa})$	冲击强度(kJ/m^2)
结果	60	6.32	3.14	131.83	25.0

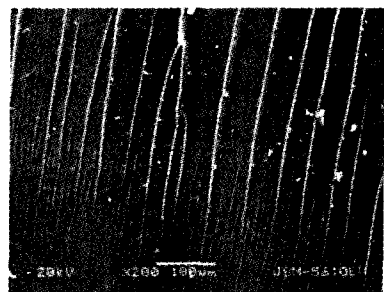


图9 冲击断面形貌($\times 200$)

在力学性能的许多关系和特征中,断裂表面形状和断裂能是区别脆性和韧性断裂最主要的指标^[7]。从冲击断面扫描电镜(SEM)的图 10 看出,断面有较大的起伏和传递方向性,说明无相界面的相容性问题。从图 11 看出,树脂存在断裂韧窝。从图 12 看出,裂纹趋于分散,表现出很好的塑性屈服和

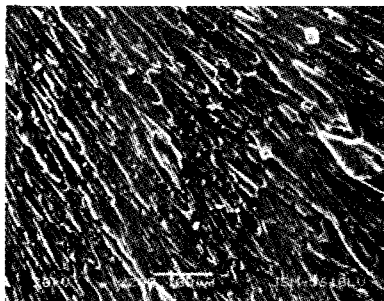


图 10 冲击断面形貌(×200)

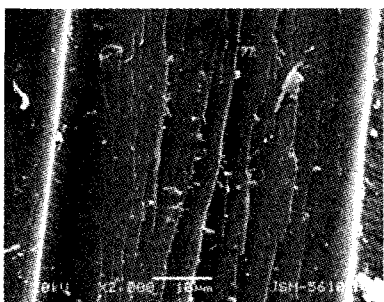


图 11 冲击断面形貌(×2000)



图 12 冲击断面形貌(×5000)

韧性断裂特征。分析认为本树脂的增韧机理属于微裂纹-剪切带、微裂纹的偏移和支化共同作用的机理。由 SEM 可以看出,几种作用共同使固化树脂具有较好的韧性。

3.2.5 阻燃性和吸水性 对本固化树脂测其氧指数(LOI)为 31,一般确认 LOI 为 28 即达到了 UL94 V-0 级阻燃。测其吸水率为 0.44%,吸水性是所期望的低。

4 结 论

(1)用熔融预聚法,对 BDM/DABPA 和 BCE/BER 分别预聚后共混,获得了耐热阻燃、常温稳定性和溶解性及高温反应性和粘接性好的多元共聚树脂体系。

(2)通过不同升温速率的 DSC 分析并结合实际情况确定预聚树脂的固化工艺为:140℃/1h + 160℃/1h + 180℃/1h + 200℃/2h,后处理工艺为 220℃/3h。

(3)固化树脂的性能:玻璃化温度 T_g 为 230.7℃,耐热指数(Z)为 197℃,热膨胀系数 CTE(室温至 235℃)为 $7.0104 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$,介电常数 $\epsilon(1\text{MHz}) = 3.61$,介电损耗 $\tan\delta(1\text{MHz}) = 0.007$,弯曲强度为 131.83MPa,冲击强度为 25.0kJ/m²,氧指数 LOI = 31,吸水率为 0.44%。性能测试表明固化树脂综合性能优异,适于作为刚性高性能覆铜板(CCL)和先进复合材料的基体树脂。

参 考 文 献

- [1] M Chaudhari, T Galvin, J King. Characterization of Bismaleimide System, Xu292[J]. J SAMPE, 1985, 7/8: 17-21.
- [2] 包建文. 氰酸酯改性环氧及双马来酰亚胺的进展[J]. 航空制造工程, 1997(8): 3-5.
- [3] 赵三平, 刘润山. 二苯甲烷双马来酰亚胺的合成和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 102-106.
- [4] 吴晓青, 魏俊富, 李嘉禄. 示差扫描量热法研究改性双马来酰亚胺的固化过程[J]. 复合材料学报, 1999, 16(2): 34-38.
- [5] 彭永利, 黄志雄. 双马来酰亚胺/环氧树脂电性能研究[J]. 武汉化工学院学报, 2001, 23(3): 43-45.
- [6] 孙路石, 陆继东, 王世杰, 等. 溴化环氧树脂印刷电路板热解产物的分析[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2003, 31(8): 50-52.
- [7] 何平笙. 高聚物的力学性能[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.

(上接第 26 页)

- [5] 常新龙, 王若雨, 郑路. SRM 复合材料壳体湿热老化双因素显著性研究[J]. 纤维复合材料, 2008, 25(2): 31-33.
- [6] 宁保江. 一种高性能环氧树脂固化体系的研究[J]. 纤维复合材料, 2008, 25(4): 40-42.
- [7] 徐任信, 崔昌盛, 王钧, 等. 高温高压湿热处理对环氧树脂复合材料电性能的影响[J]. 纤维复合材料, 2008, 25(1): 32-34.
- [8] 冯新贤, 王耀先, 程树军. 一种新型芳胺固化剂的性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(1): 54-57.
- [9] 邓缓泽, 郭淑齐. 拉挤专用内脱模剂的研制与应用[J]. 纤维复合材料, 1995, 12(4): 6-9.
- [10] 胡照会, 王荣国, 扬帆. 复合材料压力容器的树脂体系的固化动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007(6): 6-8.
- [11] 王浩, 郑亚萍, 张娇霞, 等. 氰酸酯/环氧树脂固化反应动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2008(5): 3-5.
- [12] 李泽文, 张凌, 杨巍, 等. 动态力学分析法用于评价环氧树脂基体与复合材料耐热性的研究[J]. 纤维复合材料, 2009, 26(2): 13-17.
- [13] 李建国, 王成忠, 于运花, 等. 拉挤工艺体系乙烯基酯树脂固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 183-186.