

EP/APC/BMI 共聚高性能树脂体系的研究与应用*

刘润山, 刘景民, 刘生鹏, 张雪平

(湖北省化学研究院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 介绍和评述了环氧化合物(EP)/烯丙基苯基化合物(APC)/双马来酰亚胺(BMI)共聚高性能树脂体系及其化学与固化反应, 综述了其在耐热电绝缘材料、覆铜板用高性能树脂、半导体封装料, 先进复合材料树脂基体和耐热胶粘剂等领域的应用与研究进展。

关键词: 环氧化合物; 烯丙基苯基化合物; 双马来酰亚胺; 高性能共聚树脂

中图分类号: TQ322.4⁺1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-5922(2008)05-0029-06

1 概述

环氧树脂(ER)是一类具有优良综合性能并已获得广泛应用和发展的热固性树脂, 但 ER 产品一般都存在如下缺点: 固化物中存在羟基等极性基团, 耐湿性差、固化树脂脆性大。为获得高性能树脂和满足更高性能要求, 人们在不断地对 ER 进行改性, 其中用双马来酰亚胺(BMI)改性就是一条重要的途径。

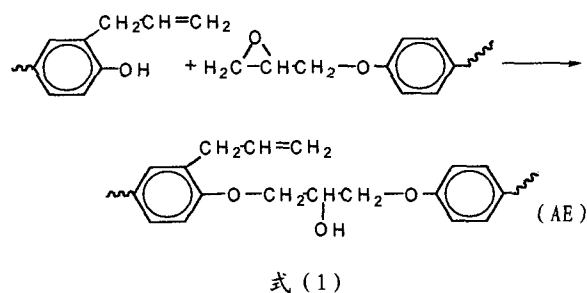
BMI 单体含有端基活泼双键, 能自聚为耐热、耐湿、电性能和抗辐射性好等许多性能明显优于 ER 的热固性树脂, 但自聚固化物也很脆, 限制了其应用, 所以也需要对 BMI 进行增韧和扩链改性。从上世纪 70 年代末开始, 用烯丙基苯基化合物(APC)对 ER 和 BMI 进行改性, 逐渐成为热固性树脂提高耐热性、耐湿性、韧性、力学和电性能研究的热点。

在一般情况下, EP(或 ER)的环氧基与 BMI 的马来酰亚胺(MI)基之间很难发生化学反应, 因此往往需在二者之间有一类与二者都能发生化学反应的第 3 单体(化合物)或称共单体, 把二者连接或部分连接起来, 形成含有活性基团和一定分子质量的预聚物, 再经共固化为高性能树脂。这类第 3 单体有芳香族二元胺(DAm)、二烯丙基双酚 A(DABPA)和氰酸脂(CE)等, 本文介绍的是烯丙基苯基化合物之一的 DABPA 为第 3 单体的体系。第 3 单体的介入不仅提高了树脂性能, 同时改善了 EP 与 BMI 的相容性和工艺性, 为实际应用提供了性能优异的基础树脂。

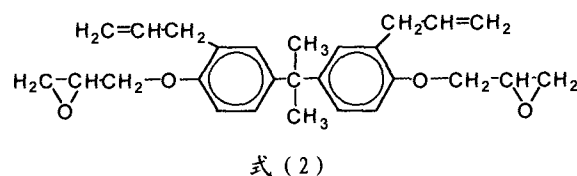
2 反应和固化

2.1 烯丙基酚环氧树脂(AE)

AE 是由烯丙基酚与环氧化物(EP)或环氧树脂(ER)反应制得。其中单烯丙基 AE 可用过量的邻烯丙基酚与双酚 A 环氧, 在氮气和叔胺催化下加热反应, 生成无环氧的加成物^[1]或齐聚物, 文献[2]介绍其反应式见式(1):



当用二(或多)烯丙基苯基物(APC)制备 AE 时, Ciba-Geigy 公司^[3]是用二烯丙基双酚 A(DABPA)与环氧氯丙烷反应实现环氧化, 生成的 AE 结构如式(2):



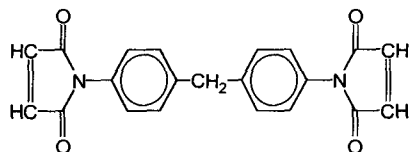
收稿日期: 2008-01-22

作者简介: 刘润山(1936-), 男, 研究员, 主要从事耐热和功能高分子材料及有机试剂的合成、研究与开发工作, 已发表论文 60 多篇。

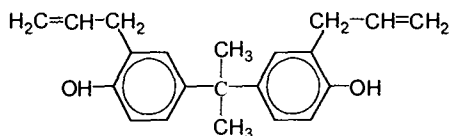
* 湖北省自然科学基金资助项目(2007ABA158)。

2.2 APC 与 BMI 的反应

典型的反应是 Ciba - Geigy 公司^[4] 20 世纪 80 年代初推出的 Xu292 的反应及此后的深入研究。所用 2 种原料的结构为式(3):



(A) 4, 4'-双马来酰亚胺二苯甲烷 (BDM)

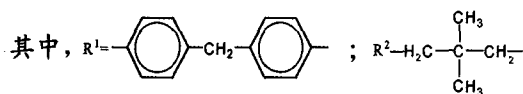
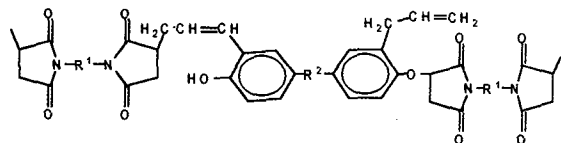


(B) 0, 0'-二烯丙基双酚 A (DABPA)

式(3)

这 2 种为 BMI 和 APC 的常用工业化代表性品种。

文献[4]认为 A 和 B 2 组分的完全固化反应较为复杂,简单说就是在较低温度(120 ~ 130 °C)经熔融预聚合,在 BDM 的马来酰亚胺基与 DABPA 的烯丙基之间发生烯(ene)加成反应,生成室温稳定的扩链预聚物或称 B 阶树脂;然后在较高温度下发生 Diels - Alder 反应过程和阴离子酰亚胺齐聚作用,生成复杂的交联网络,而获得优良韧性和热稳定性的条件是在 250 °C 延时固化。后来经多人用 N-苯基马来酰亚胺 (NPMI) 和 2-烯丙基酚作模型化合物研究结果指出,共固化反应历程与上述 Xu292 体系基本相同,但指出在更高温度下得到了有逆(retro)Diels - Alder 反应的直接证据^[5]。在有叔胺(咪唑例外)催化下,共聚反应不仅有上述烯加成反应,还有酚羟基与马来酰亚胺双键之间的氢离子移位加成反应,在生成的共聚物分子中,还将产生下述结构的链节单元^[6] [式(4)]:



式(4)

在 180 °C 固化后其 IR 的羟基吸收峰显著变小表明,在高温下 -OH 参与了固化反应,分子结构中产生了部分芳醚键,而且使树脂的开始分解温度提高 10 ~ 15 °C,但 250 °C 后处理对提高树脂的热学和力学性能仍是必要和有效的。

2.3 EP/APC/BMI 的固化反应

固化前的预聚(混合)物的制备方法有多种^[2],但常用 2 种:一是向 BMI(A) 与 APC(B) 的烯加成产物中加 ER(C),在 < 150 °C 反应(混合)为均匀的可溶熔融体;二是 ER(C) 与 APC(B) 在约 140 °C 反应为烯丙基环氧齐聚物(AE),再加 BMI(A) 热混为可溶可熔固体产物。文献[7]指出,BMI 还是环氧 - 酸酐体系的活性固化促进剂。许多应用如灌封、RTM(树脂传递模塑)工艺要求直接制成单组分、低黏度、贮存稳定又较易固化的可低温操作的无溶剂树脂。当需制成常温浸渍胶液时可在熔融预聚后加溶剂制得。

这类多元共固化体系的缺点是固化温度要求较高,多为 ≥ 200 °C,而且最好采用不等温的阶梯式固化工艺,如 150 °C/2 h + 180 °C/2 h + 200 °C/2 h^[8],在 200 °C(测算的固化温度 T_c) 固化后再于更高的后处理温度(T_h ,如 230 °C/8 h)做后处理。阶梯式固化和高温后处理的作用是:可进一步提高 T_g ^[9,10] 和改善介电性能^[11],消除内应力和提高尺寸稳定性等。用 DSC 等温扫描量热法研究固化动力学^[12] 指出,二烯丙基双酚 A - 环氧/BDM 体系的固化机理包括多重反应。

3 基于若干应用目的的组成体系和性能

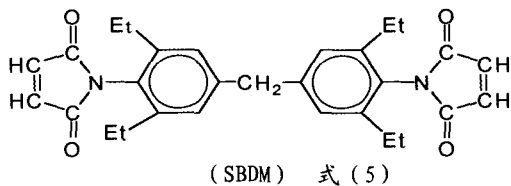
在以 EP/APC/BMI 为基础的共聚或互穿聚合物网络(IPN)体系的应用发展中,各主要组分的性质、状态、比例和辅助组分以及工艺等,因应用场合和性能要求不同而有差异。这些研究和应用技术进展信息国外多以专利报道。

3.1 耐热电绝缘材料

ER 原本是主要树脂基电绝缘材料之一,但因其耐热性、耐湿性、耐老化性、韧性及绝缘性等不佳,早已不能满足现代高新技术对绝缘材料的需要。因此人们一直对其进行提高耐热性、耐湿性、韧性和介电性能的改性,EP/APC/BMI 共聚树脂体系便是改性较为成功的一种。

早在上世纪 70 年代末,日本学者^[13] 制备了一种固化后有优异电性能和力学性能的耐热树脂,是将环氧树脂与乙烯基单体加入到马来酰亚胺(MI)

树脂与烯丙基物(单或多烯丙基酚或醚)的混合物中,调节黏度和改善粘接性。80年代末日本专利^[1]介绍是将合成的烯丙基环氧加成物(AE)与二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM)热混,经固化成为在250℃/6h失重仅0.1%的耐高温绝缘材料。90年代初日本的Kanayama等发表了以EP/APC/BMI为基础的系列绝缘材料专利,其中之一^[14]是用BDM和与BDM质量相同的双酚A二缩水甘油醚环氧树脂,以及与所用BDM的物质的量比1:1稍过量的DABPA,再加入上述主原料总量约45%的环氧丙烯酸酯作活性稀释剂,制成单组分无溶剂低黏度绝缘树脂,加入少量 Ph_3PO_4 和过氧化二异丙苯,经150℃延时固化后其热变形温度(HDT)为177℃,开始分解温度为402℃。该作者的另一专利^[15]是制备了贮存稳定、适用于电器件浸渍的耐热树脂,主要成分是Epikote 828环氧和此环氧质量30%的DABPA及40%质量的苯环上有甲基和乙基取代基的二苯甲烷双马来酰亚胺[SBDM,式(5)]。



以环氧质量70%的酸酐作固化剂,在100℃热混后加少量咪唑促进剂,经阶梯式加热最后200℃/5h的固化产物,HDT为172℃,分解温度370℃,都远高于单纯的ER。上述组成物中采用了SBDM,这有利于提高耐湿性和降低吸水性。当上述组成中的SBDM不变,而DABPA增加1.4倍,不加酸酐固化剂时,用较高的温度(180~230℃)固化,固化树脂的 T_g 显著提高为227℃,吸水性为1.8%^[16]。

Shiomi等^[17]研制了一种可用于RTM工艺制备电子元器件的绝缘树脂,树脂组成是用合成的烯丙基酚醛共聚物与此物质量2.5倍的BMI为树脂主原料,再加任意的硅氧烷和较多的 SiO_2 填料,以及少量的 Ph_3P 和咪唑固化促进剂,在175℃传递模塑后在200℃/5h后固化,获得体积电阻率为 $1.4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、耐热、耐开裂的构件。

Yamamoto^[18]介绍的是由质量比为2:3的双酚A环氧(Epikote 828)与BMI的混合物及三烯丙基异氰酸酯(TAIC)在170℃热混合后,再加可聚合活性稀释剂,固化后成耐热性高达370℃的绝缘材料。

Yamashita^[19]研制一种具有低黏度、耐高温和贮存稳定性好,适于浸渍电器件的树脂,其组成中有液体双酚F型环氧树脂和二苯甲烷型BMI(BDM),APC有2种:烯丙基纳狄酰亚胺(Allylnadimide)和DAP(间-二烯丙基邻苯二甲酸酯),以及部分具有低熔点的N-苯基马来酰亚胺(NPMI),再加过氧化物引发剂和潜伏性阳离子聚合催化剂,经较复杂的工艺预聚合,得到70℃黏度为68 mPa·s、150℃凝胶时间为7.4 min及适用期>200h的浸渍树脂;固化后成为HDT 221℃、经270℃/5h热失重为7.9%耐热绝缘树脂。

3.2 高性能覆铜层压板(CCL)树脂基体

随着印制电路板(PCB)对其基板(CCL)用高性能树脂的需求,发达国家已研发了不少系列品种,20世纪80年代,Ciba-Geigy公司开发出以双马来酰亚胺和烯丙基酚(BMI/APC)反应化学及专利技术为基础的热固性(刚性)聚酰亚胺(PI)高可靠性树脂体系,为制造高性能CCL提供了原料基础^[20]。这种PI型的EP/APC/BMI体系用于CCL中,所用EP(或ER)和BMI有时是含卤化合物,同时起阻燃作用。

一种适用于多层PCB预浸料的树脂组成^[21]是以加有BDM和与BDM同量的空阻二元胺(DAm)[2者共占总质量的70%]组分为主,再加与BDM的物质的量比为1.0:0.6的DABPA和占总量15%的溴化环氧树脂(BER),加热到130℃,并与适量N-乙基-2-吡咯烷酮热混制成预聚树脂,其玻纤布的预浸料片与铜箔层压固化后基板的90°剥离强度为2.3 kN/m。

Nishikawa^[22]介绍的是用占总质量50%的酚醛环氧树脂与二烯丙基双酚F(DABPF)和六氟取代BMI各占25%的组分制成预聚树脂,浸渍玻纤布制成含胶量约45%的预浸料片与Cu箔层压固化制成的CCL,剥离强度为2.3 kN/cm,介电常数明显降低至2.9(纯ER为4.8),表明所用BMI的高含氟量有利于改善树脂的介电性能。

另一日本作者^[23]介绍了适用于制造PCB的树脂是由BDM和3,3'-二甲基烯丙基双酚A及环氧硅烷经溶液预聚合制得,其预浸料片与铜箔在220℃经层压固化,再于250℃/1h后处理得CCL,剥离强度为1.39 kN/m,介电常数为4.1,介电损耗正切值为0.002。

Takei等^[24]研制的树脂具有优良的耐热性、粘接性和贮存稳定性,组成中含有约36%质量的BMI和

27% 的烯丙基酚,在丁酮中预反应后再加入 27% 的 Epikote828 环氧树脂,并加 10% 的活性阻燃剂和适量的 DDS(二元胺)作固化剂以及过氧化物引发剂,制成了在室温存放 >3 个月不沉淀的浸渍树脂,主要用于与 FR-4 基板(低档 ER 型 CCL)的覆铜压层。

Enoki 等^[25]研制一种具有高 T_g 特性的体系,其组成是 BDM 与 DABPA 以 1.0: 0.77 的物质的量比占总质量的 95%,再加 2.5% 双酚 A 型 ER 的同时加了 2.5% 对-羟基马来酰亚胺(*p*-HPMI),用该树脂覆铜模铸并在 150 °C/2 h + 250 °C/4 h 固化制成试片,其剥离强度为 1.92 kN/m,吸水率为 1.52%,而 T_g 显著提高达 318 °C,有利于实现无铅化工艺。

3.3 半导体器件封装料

体系中混有许多无机填料的半导体封装料,其基体树脂原来多以普通 ER 为主,但在耐热性、耐湿性、耐开裂性、低孔隙率和低热膨胀系数等高性能要求下,烯丙基酚环氧树脂(AE)和 EP/APC/BMI 体系便逐渐受到重视。下面介绍 20 世纪 90 年代初日本的若干专利仅作为参考。

Takasu 等^[26]研制了适应于密封半导体的具有优良耐热循环、耐湿性和耐焊性的(不含 BMI)树脂,是由邻烯丙基苯酚与过量酚醛环氧树脂经加热反应制成烯丙基酚环氧树脂(AE),再加含羟基有机聚硅氧烷、固化剂和填料组成。另一^[27]具有优良加工性和力学性能的树脂,也是无 BMI 的烯丙基酚环氧树脂(AE),但其所用是有特殊结构的二烯丙基双酚 F-单烯丙基双酚 F 为 APC 原料。

Suzuki 等^[28]研制了固化后具有高 T_g 、高粘接性、低应力和耐热循环的灌封料,其基本组成是 ER、BMI-DDM 共聚物、羟基封端有机聚硅氧烷与二烯丙基双酚 A 的加成物和 SiO₂ 作填料,此料在 180 °C 传递模型 3 min 再后固化 8 h,固化物的弯曲模量为 9 500 MPa, T_g 为 282 °C,与没有加成物的类似固化料相比,模量下降,但 T_g 显著提高。该作者的另一专利^[29]介绍的是使用二缩水甘油聚硅氧烷与 DABPA 在 Ph₃P 存在下的加成产物代替上述加成物,再与 BMI 和 SiO₂ 粉及偶联剂组成,用上述工艺固化的试样, T_g 高达 295 °C,在 125 °C/100 h 饱和湿度下的吸水性仅为 0.7%,弯曲强度为 142 MPa。

3.4 复合材料树脂基体

环氧树脂改性 BMI 体系的突出优点是对增强纤维有良好粘接性和覆盖性。EP/APC/BMI 树脂体系适合作电绝缘层压板的复合材料基体,可提高复合

材料的耐热、耐湿/热性以及冲击韧性、弯曲和层间剪切强度。

20 世纪 70 年代初,国外曾研制用于纤维增强的耐热复合材料用 EP/APC/BMI 树脂体系,是用液体环氧树脂和液体烯丙基单体以及 BMI 与二元胺的预聚物,制成易流动、粘附性好及可浸涂的无溶剂树脂。

20 世纪 90 年代中期,我国的梁国正和顾媛娟等^[30-32]用单烯丙基酚中的烯丙基甲酚分别与 CYD-128 和 TDE-85 等多种 ER 合成了一系列烯丙基酚环氧树脂(AE),再用它们改性 BMI 制成复合材料树脂基体。据认为因 AE 中有许多 -OH,对增强纤维的湿润性、粘附性和覆盖性有利。该系列树脂有良好的工艺性能、溶解性和贮存稳定性,其复合材料具有优异的耐热性和力学性能。李玲等^[33]则用 E-51 环氧、DABPA 和双酚 A 及催化剂经加热反应先制成烯丙基酚氧树脂(XFO),再制成 XFO/DABPA/BMI 预聚树脂,此树脂具有良好的反应性和在丙酮中的溶解性,固化树脂的韧性和耐热性优良,冲击强度 > 15 kJ/m², T_g > 300 °C。

Boyd 等^[34]研制了一种韧性很好的树脂,其组成特点是成分中加有可溶性聚酰亚胺(PI),即在用 DABPA 对 BMI 和 ER 共聚增韧的同时,添加部分 PI(约 15%,固体细粉)进行非均相强化增韧。目前随着 PI 等高性能热塑性树脂品种的增多,现代高性能复合材料尤其是飞机主承力结构件,使用这类超韧性的树脂越来越多。

RTM 工艺是现代复合材料构件生产的低成本和高效率工艺,但所用树脂有特殊要求:在室温下有较低黏度,并且有一定的适用期和有良好的固化反应性^[35]。EP/APC/BMI 也是适应作高性能 RTM 树脂的重要体系,顾媛娟等对本体系也作了研究^[36],该树脂是由 BDM/DABPA 改性 TDE-环氧/MNA/酸酐(液体)构成,此树脂的 DSC 分析表明,在 140 ~ 286 °C 有一个单一的缓慢放热峰;树脂的注射温度为 60 °C,此时黏度为 0.24 Pa·s,适用期 > 12 h;用阶梯式升温最终 220 °C/12 h 的固化产物,HDT 为 224 °C,室温弯曲强度为 124 MPa,冲击强度为 11.3 kJ/m²。

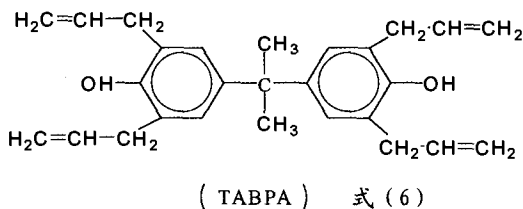
3.5 耐热胶粘剂

人们在用芳杂环等耐热树脂改性 ER 中,发现 EP(ER)/APC/BMI 体系不仅耐热耐湿性显著改善,介电性能也大大提高,下面介绍这部分内容。

Alekseev 等^[37]介绍了一种改善了物理力学和电

性能,同时也适用于复合材料制造的胶粘剂,是由烯丙基齐聚物与双酚 A 型 ER 反应制成的烯丙基环氧树脂(无 BMI)为基体,用叔丁基过氧化苯甲酸酯为引发剂和马来酸酐为交联剂组成,未固化树脂有较长的适用期;在保证固化树脂有最佳力学性能的配比中,烯丙基齐聚物的最佳质量分数为 50%~60%;固化树脂有较好的耐热性和耐水性。

Ciba-Geigy 公司^[38]研制的多用途溶剂型高温胶的贮存稳定性好,其组成是采用四烯丙基双酚 A[式(6)]与 4,4'-亚甲基二酚基二缩水甘油醚(EP)在少量 2-苯基咪唑存在下于 150 °C 反应,生成含有过量未反应 TABPA 的加成物,再与 BDM 混合而成。此树脂在模具中经阶梯式升温到最高 250 °C/6 h 固化后,弯曲强度为 173 MPa,边缘伸长率为 6.4%,说明有较好的韧性。



美国 Goswami 等^[39]介绍了一种快固化导电胶,该胶是以酚醛环氧树脂、苯基缩水甘油醚和 DABPA 为主,加适量可溶性聚酰亚胺和活性溶剂及交联剂等,并与多量 Ag 粉混合组成。该胶在 250 °C/30 s 短时固化后,显示出较高的粘接强度。

Washimi 等^[40]研制了一种多用途耐热胶,主要成分是 ER 及其固化剂、BDM 和链烯基酚(或醚),过氧化二异丙苯作引发剂,将此胶注入模具内于 120 °C/2 h + 160 °C/2 h 固化后,再于 250 °C 保持了 7 d,其弯曲强度为 77 MPa,失重 5% 的温度为 419 °C,分解温度为 461 °C,具有很好的耐热性,除用作高温胶外,还适用于层压板、滑件、密封剂和涂料等。

4 结语

(1) 上世纪 70 年代末以来,在不断发展烯丙基酚/环氧和双马来酰亚胺/烯丙基苯基化合物共聚与增韧树脂的同时,也发展了这 2 个树脂体系交叉 EP/APC/BMI 为主要组分的多元共聚树脂体系。由于各组分的优异性能集中于一体,使该类树脂的耐热性、耐湿性、粘接性、覆盖性、韧性以及电学和力学性能等得到有效提高。

(2) 相对于普通 ER 而言,EP/APC/BMI 树脂体系应用范围扩大到耐热电绝缘材料、高性能覆铜板用基体树脂、半导体器件封装材料、先进复合材料、磁性材料、耐磨材料和耐热胶粘剂等高新技术领域,丰富和扩大了耐热高分子材料的选材范围。

(3) 我国这类材料的发展相对缓慢,但目前相关理论、原料和工艺技术条件已具备,有关部门应积极研发,以满足市场需要。

参考文献

- [1] Takahama Y, et al. Heat-resistant and electrically insulating polymer compositions containing allylphenol-epoxy resin adducts and maleimides [P]. JP:62184014, 1987-08-12.
- [2] Chatha M S, et al. Epoxy-modified diallyl-bisphenol A and bis(maleimidophenyl) methane thermoset compositions: composition and dynamic mechanical analysis [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 1989(28):1438-1441.
- [3] Ciba-Geigy A G. Heat-resistant thermosetting epoxy resins [P]. JP:77154897, 1997-12-22.
- [4] Chaudhari M, et al. Characterization of bismaleimide system, Xu292 [J]. SAMPE J. 1985(7-8):17-21.
- [5] Reyx D, et al. Thermal reaction between N-phenylmaleimide and 2-allylphenol as a model for the crosslinking reaction in bismaleimide polymerization with diallylbisphenol A [J]. Macromolec. Chem. Phys., 1995, 196(3):775-785.
- [6] 旷文峰,等. 新型双马来酰亚胺-二烯丙基双酚 A 共聚树脂的合成及性能研究 [J]. 合成化学, 1996, 4(1):61-64.
- [7] Ludeck W, et al. Reactive accelerator for acid anhydride-hardened epoxy resin systems [P]. DE: 3204170, 1982-10-14.
- [8] Zahir, S A-C, et al. Epoxy resin mixtures [P]. Ger. Offen: 2726846, 1997-12-29.
- [9] Song X L, et al. Effect of curing profile on the glass transition temperature of modified bismaleimide [C]. Process Fabr. Adv. Mater. VI, Proc. Symp. 6th 1997 (pub. 1998)2:1609-1614.
- [10] He Yu, et al. Post curing effects on physical and mechanical properties of IM7/5250-4 composites. [C]. Int. SAMPE Tech. Conf. 1998. 30 (Materials-The Star at Center Stage): 226-233.
- [11] 刘生鹏. BMI/APC/BER 共聚高性能热固性基体树脂及其覆铜板的研究 [D]. 武汉: 湖北省化学研究院, 2006.
- [12] Boey, Freddy Y C, et al. Modeling the curing Kinetics for a modified bismaleimide resin [J]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2000, 38(5):907-913.
- [13] Suzuki S, et al. Heat-resistant resin compositions [P]. Ger. Offen.: 281809, 1978-11-16.
- [14] Kanayama K, et al. Curable, Liquid, unsaturated polymer im-

- pregnation compositions [P]. JP: 03281521, 1991 - 12 - 12.
- [15] Kanayama K, et al. Curable liquid epoxy resin compositions containing polymaleimides [P]. JP: 04122719, 1992 - 04 - 23.
- [16] Kanayama K, et al. Epoxy resin-bismaleimide thermosetting resin compositions [P]. JP: 0370729, 1991 - 03 - 26
- [17] Shiomi Y, et al. Thermosetting phenol allyl ether-polymaleimide composition and use for an electronic part [P]. EP: 449708, 1991 - 10 - 02.
- [18] Yamamoto R, et al. Heat-resistant polymer compositions for impregnation [P]. JP: 0601830, 1994 - 01 - 11.
- [19] Yamashita K. Bismaleimide-epoxy resin compositions for impregnation electric parts [P]. JP: 10292033, 1998 - 11 - 04.
- [20] Chin B, et al. A novel polyimide resin system for high reliability circuit board application [C]. Int. SAMPE electron. Conf. 1989 (3): 733 - 744.
- [21] Camberlin Y, et al. Compositions of imide group-containing polymers form sterically hindered diamines [P]. EP: 424286, 1991 - 04 - 24.
- [22] Nishikawa A. Fluorine-containing phenolic resin compositions and their uses [P]. JP: 0234621, 1990 - 02 - 06.
- [23] Hiraoka H, et al. curable resin compositions for preparation of copper clad laminates [P]. JP: 0693047, 1994 - 04 - 05.
- [24] Takei M, et al. Varnish compositions resin covered copper foils and laminates [P]. JP: 10195377, 1998 - 07 - 28.
- [25] Enoki H, et al. Moisture-resistant thermosetting resin compositions with high glass transition temperature [P]. JP: 07278268, 1995 - 10 - 24.
- [26] Takasu N, et al. Epoxy resin compositions with good moldability and marking properties for sealing semiconductors [P]. JP: 02281023, 1990 - 11 - 16.
- [27] Ogata M, et al. Thermosetting epoxy resin compositions containing allylphenol compounds [P]. JP: 06145304, 1994 - 05 - 24.
- [28] Suzuki K, et al. Stress-reduced and thermal cycle-resistant bismaleimide copolymer compositions for sealing semiconductors [P]. JP: 02132155, 1990 - 05 - 21.
- [29] Suzuki K, et al. Bismaleimide-containing epoxy siloxane potting compositions [P]. JP: 02202910, 1990 - 08 - 13.
- [30] 梁国正, 顾媛娟, 等. 烯丙基酚环氧树脂改性 BMI 树脂基复合材料 [J]. 工程塑料应用, 1996, 24 (3): 8 - 9.
- [31] 梁国正, 李秀仪, 等. 烯丙基酚环氧树脂改性 BMI 的研究 [J]. 高分子材料, 1996 (2): 40 - 41.
- [32] Gu Aijuan, et al. High performance bismaleimide resins modified by novel allyl compounds based on epoxy resins [J]. *Plym. Plast. Technol. Eng.*, 1997, 36 (5): 681 - 694.
- [33] 李玲, 梁国正, 等. 烯丙基酚环氧树脂改性 BMI 的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (2): 116 - 119.
- [34] Boyd J D, et al. Extremely tough thermosetting bismaleimide resin systems [P]. CA: 2025039, 1991 - 03 - 28.
- [35] 闫云海, 赵彤, 等. 复合材料树脂传递模塑工艺及适用树脂 [J]. 高分子通报, 2001 (3): 24 - 35.
- [36] 顾媛娟, 梁国正, 蓝立文. 双马来酰亚胺改性 TDE-85 环氧树脂研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (2): 43 - 47.
- [37] Alekseev N N, et al. Properties of polymers based on allyl epoxy binders [J]. *Plast. Massy*, 1989 (7): 34 - 36.
- [38] Ciba-Geigy A G. Storage-stable thermosetting resin compositions and their use [P]. JP: 62184024, 1987 - 08 - 12.
- [39] Goswami J C, et al. Rapid curing, thermally stable adhesive composition comprising epoxy resin polyimide, reactive solvent, and crosslinker [P]. US: 4625398, 1987 - 03 - 24.
- [40] Washimi A, et al. Preparation of heat-resistant polymaleimide-epoxy resin cured products [P]. JP: 07268068, 1995 - 10 - 17.

Preparation and application of EP/APC/BMI high-performance resin systems prepared by copolymerization

LIU Run-shan, LIU Jing-min, LIU Sheng-peng, ZHANG Xue-ping

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

Abstract: The EP/APC/BMI (epoxide/allylphenyl/compound/bismaleimide) high-performance resin systems prepared by multicomponent copolymerization and their preparation and application were reviewed in this paper. And the progress of research and application for the EP/APC/BMI copolymer resin in some fields, such as heat-resistant insulating materials, copper clad laminates, semiconductor encapsulating compounds, advanced composite resin matrix and heat-resistant adhesives etc., were presented.

Key words: high-performance copolymer resin; epoxide (EP); bismaleimide (BMI); allylphenyl compound (APC); review