

两种典型环氧树脂基覆铜板加工工艺的对比研究

李 雪^{1,2} 梁国正¹ 顾媛娟¹ 季立富² 肖升高² 陈 诚² 胡茂明¹

(1. 苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123; 2. 苏州生益科技公司, 苏州 215026)

摘要 采用差示扫描量热仪和旋转流变仪对比研究了双氰胺(DICY)/环氧树脂和酚醛树脂(PN)/环氧树脂两种典型的环氧树脂基覆铜板用环氧树脂体系的固化行为和流变特性,求出了固化动力学参数,同时考察了填料对PN/环氧树脂固化体系流变特性的影响,优化了层压工艺参数。

关键词 环氧树脂 双氰胺 酚醛树脂 流变

覆铜板(CCL)是将增强材料浸以树脂,一面或两面覆以铜箔,经热压而成的一种板状材料^[1],其中阻燃型环氧玻璃纤维布基板中应用最为广泛、用量最大的产品型号为FR-4。在环氧树脂(EP)的固化过程中,固化剂起到架桥剂(交联固化)和催化剂(促进固化)的双重作用^[1-2]。覆铜板行业使用较多的潜伏型胺类固化剂为双氰胺(DICY),随着“无铅化”时代的来临^[3-4],传统的DICY固化体系的耐热性能已不能满足无铅焊接的要求。因此,引入分子结构中含有较多芳香核而具有较高耐热性能的酚醛树脂(PN)作为固化剂逐渐成为主流。但PN固化环氧树脂体系普遍存在流变窗口窄、工艺性差等加工缺点。此外,为了进一步提高CCL的耐热性,降低基板尤其是Z轴方向的热膨胀系数(CTE),通常在配方中加入一定比例填料如SiO₂、Al(OH)₃等。

填料的加入会劣化树脂体系的加工工艺性,最直接的影响便是化学流变特性^[5-10],而化学流变特性是控制和优化环氧树脂体系成型工艺的重要影响因素,同时会影响到最终制品的性能和质量。但是,目前关于固化剂和填料对树脂体系化学流变特性的研究较少。

笔者采用差示扫描量热(DSC)分析法和旋转流变仪对分别以DICY和PN为固化剂的环氧树脂体系的固化特性和化学流变特性进行全面对比研究,建立了动态化学流变模型,侧重分析了PN固化体系流变窗口的特殊特性,考察了SiO₂对PN固化体系流变特性影响,并据此优化了PN固化体系的层压工艺参数。

1 实验部分

1.1 原材料

无碱E玻璃纤维:7628,台湾玻璃工业公司;

多官能团环氧树脂:陶氏化学有限公司;

固化剂DICY:宁夏大荣实业集团有限公司;

线性PN:山东圣泉化工股份有限公司;

SiO₂:连云港东海硅微粉有限责任公司;

2-甲基咪唑:巴斯夫股份公司(德国);

丙酮、丁酮:工业级,市售。

1.2 仪器设备

凝胶测试仪:TA-620.2E型,美国CECO INDUSTRIES INC公司;

差示扫描量热仪(DSC):DSC 204F1型,德国NETZSCH-Geratebau GmbH公司;

旋转流变仪:AR1500ex型,美国TA instrument公司。

1.3 树脂体系的制备

将表1所示的原材料按一定比例混合,搅拌均匀并熟化4~8 h,得到树脂胶液。将该胶液手动涂敷于玻璃纤维布后,于170℃烘箱中烘烤一定时间制备预浸料。搓粉后测试凝胶时间(GT),根据GT的长短调整烘烤时间,确保本实验中所有测试样品的GT控制在(85±5)s。其中,DICY固化环氧树脂体系记为DICY-Curing,PN固化环氧树脂体系根据其是否添加填料(filler),分别记为PN-Curing(filler)和PN-Curing。

表1 三种树脂体系的组成

组分	DICY-Curing	PN-Curing	PN-Curing (filler)
主体树脂	多功能环氧树脂	多功能环氧树脂	多功能环氧树脂
固化剂	DICY	线性PN	线性PN
促进剂	2-甲基咪唑	2-甲基咪唑	2-甲基咪唑
填料	无	无	SiO ₂
溶剂	丙酮	丁酮	丁酮

1.4 测试

采用DSC分析仪,在10℃/min的升温速率下测定DICY-Curing、PN-Curing和PN-Curing (filler)

体系胶液在氮气气氛下的固化行为;

分别以 2、5、10 和 15℃/min 的升温速率测定 DICY-Curing 和 PN-Curing 体系预浸料在氮气气氛下的固化行为;

采用旋转流变仪, 以应力控制动态模式测定体系在动态和等温条件下的黏度-时间曲线。选用平板测试系统, 振荡频率为 1 Hz, 升温速率为 2℃/min, 样品厚度为 1 mm; 动态测试条件为 80 ~ 160℃, 等温测试的固化温度分别选择 120、130、140、145℃。

将样品按照实际固化工序的温度历程在流变仪上进行流变测试, 即从 80℃ 开始以 0.95℃/min 的升温速率升至 140℃, 振荡频率为 1 Hz, 样品高度为 1 mm。

2 结果与讨论

2.1 固化反应性

三种树脂体系的 DSC 曲线如图 1 所示。与 DICY-Curing 体系相比, PN-Curing 体系具有稍高的固化反应的峰值(T_p), 这主要是因为 PN 树脂含有较多芳香核。但二者的 T_p 值相差 7℃ 左右, 说明二者的固化反应性相差不显著, 在实际生产工艺条件不必做显著调整。另一方面, PN-Curing (filler) 体系与 DICY-Curing 体系的 T_p 值相近, 这主要是为了使 SiO_2 在体系中具有有良好的分散性, 在体系中加入少量阴离子型分散剂, 它促进了 PN-Curing 体系的固化反应。

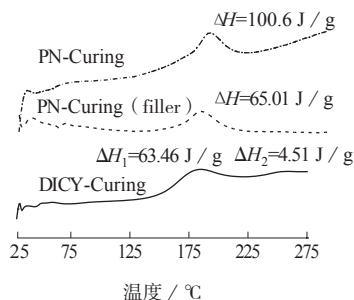


图 1 三种树脂体系在 10℃/min 升温速率下的 DSC 曲线

热固性树脂的固化过程为放热过程, ΔH 值表征发热量的多少。一般 ΔH 越大, 代表单位质量的树脂的发热量越大, 意味着固化过程需要小心控制, 以免树脂过热导致暴聚。从图 1 可知 PN-Curing 具有最大的 ΔH 值 (100.6 J/g), DICY-Curing 具有最小的 ΔH 值 (63.46 J/g), 说明 DICY-Curing 体系的固化反应最温和, 易于控制。

为了对实际生产条件下两种体系的固化动力学

进行研究, 采用四种升温速率测试 DICY-Curing 和 PN-Curing (filler) 体系的预浸料树脂粉的 DSC 曲线, 见图 2。对比可见, DICY-Curing 较 PN-Curing (filler) 体系的起始反应温度略低, 表明 DICY-Curing 预浸料的进一步固化反应相对 PN 体系容易进行, 这与原始胶液的 DSC 曲线规律一致, 因此反应动力学规律依然适于原始胶液。另一方面, 从图 2 看出, DICY-Curing 体系存在两个固化反应峰, 主要是因为 DICY 中伯氨基与仲氨基的反应活性不同所致。

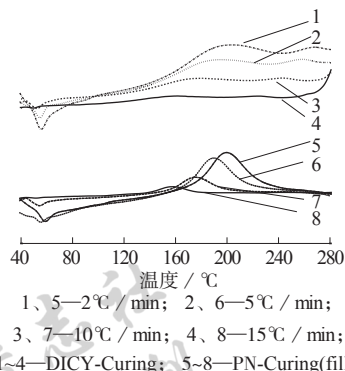


图 2 DICY-Curing 和 PN-Curing (filler) 不同升温速率下的 DSC 曲线

根据不同升温速率下的 T_p , 采用 Kissinger 法计算体系的平均反应活化能^[9,11], 见式 (1):

$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -E_a/R \quad (1)$$

式中: β 为升温速率; E_a 为表观反应活化能; R 为气体常数。

图 3 示出 DICY-Curing 体系固化第一级和第二级反应的 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 关系曲线, 通过拟合直线斜率可求解该体系固化第一级和第二级反应的 E_a 分别为 12.86、22.05 kJ/mol。

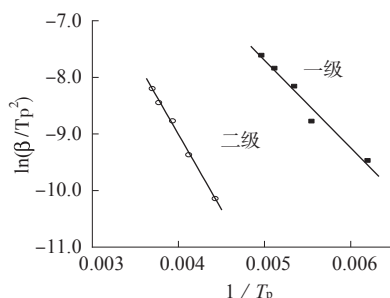


图 3 DICY-Curing 体系两级固化反应

图 4 为 PN-Curing (filler) 体系固化反应的 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 关系图, 同样可求出其固化反应的 E_a 为 9.86 kJ/mol。由此可知, PN-Curing (filler) 体系的固化反应更易于实现。

DICY-Curing 和 PN-Curing (filler) 体系的动力学

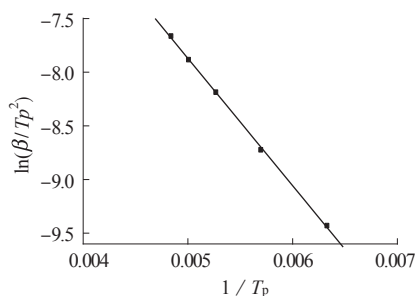
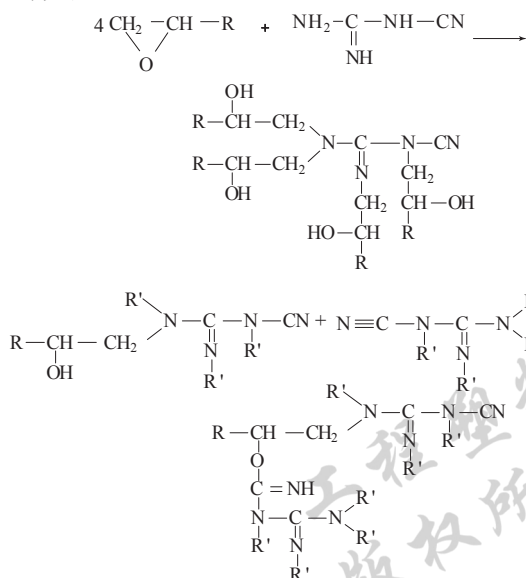


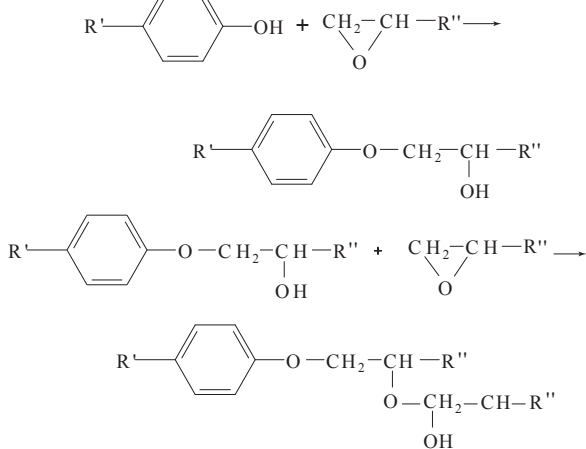
图4 PN-Curing(filler)体系固化反应

参数的差别可以从它们的固化反应机理得到进一步说明。DICY-Curing 的反应机理是双氰胺与环氧基的反应:



其相对复杂,伯氨基与仲氨基具有不同的反应活性,叔氨基有催化作用,氰基在高温下也有一定的反应活性。

PN-Curing(filler)体系的反应机理是在 SiO_2 阴离子型分散剂的促进作用下的环氧基与 PN 树脂酚羟基间的反应:



2.2 动态和恒温黏度特性

图5为三种树脂体系的动态黏度流变曲线,从图5可以看出,各体系的动态黏度流变曲线均呈U型^[5-10],这主要是源于温度对热固性树脂体系的双重影响。一方面,随着温度升高,树脂因为分子活动性的增大而使黏度下降;但另一方面,体系的反应性也因温度的升高而增加,从而导致体系黏度的增大。当反应温度较低时,温度带来的最终作用是降低黏度;而随着温度的延长或(和)温度的升高,两种影响达到平衡,体系的黏度达到最低值;随着温度的继续上升,体系的黏度急速上升,最终形成不熔不溶的三维网状固化结构。

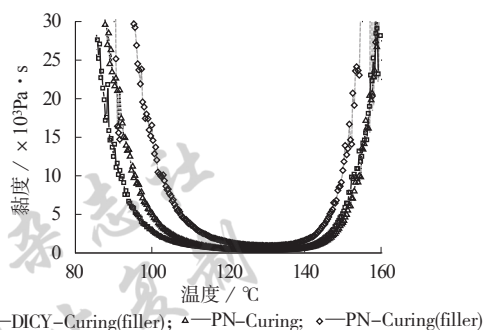


图5 三种树脂体系的动态黏度流变曲线

对比图5中 DICY-Curing 和 PN-Curing 体系的动态黏度流变曲线可以看出,在相同 GT 指标下,后者的平台期短、流变窗口窄、最低熔融黏度低,表明 PN-Curing 的固化速率快、凝胶所需时间短,显然这不利于层压过程中树脂对玻璃纤维布的进一步浸润。另一方面, SiO_2 的加入可以缩短 PN-Curing 体系的流变窗口,提高最低熔融黏度,这主要是由于 SiO_2 降低了体系的流动性。

在设置压合程式时,加压点通常选在预浸料中树脂到达最低熔融黏度点之前,使其在一定压力作用下实现对玻璃纤维布的充分浸润。从图5还可以看出各体系的黏度在升温过程中均出现一个低黏度的“平台期”,平台越低越长,在层压过程中树脂的流动能力越强、流动时间越长,对玻纤布基材的浸润效果愈佳。但如果整个平台的黏度太低或窗口过宽则容易产生大量流胶,故需根据动态黏度流变平台的高低和长短来选择合适的加压点和压力。

从图5可知,三种体系均在 $110 \sim 145^\circ\text{C}$ 表现出较低的黏度,通过动态黏度实验并结合 DSC 分析,在 $110 \sim 145^\circ\text{C}$ 确定等温黏度实验温度点。

为了进一步了解各树脂反应体系的化学流变特性,分别选取 120 、 130 、 140 、 145°C 四个等温点,对三

种树脂体系进行恒温黏度测试, 结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 树脂的黏度变化是时间和时间的函数, 树脂黏度随时间的增加逐步提高; 在较低温度下黏度随时间的增加变化趋势比较平缓。随着温度的上升, 黏度随时间增加的趋势愈加明显。由于以上树脂体系的配方中均添加固化促进剂, 故各体系的固化反应速率普遍较快, 120℃下最长的凝胶时间为 18 min 左右。对比不同体系的恒温流变曲线发现, 与 PN-Curing 相比, DICY-Curing 的反应较慢, 凝胶时间较长, 这一点与上述讨论一致。需要指出的是, 凝胶时间最短的体系为 PN-Curing (filler), 表明 SiO₂ 不仅对黏度升高有贡献作用, 而且在一定程度上促进了固化反应进程, 此点与固化动力学中所述一致。

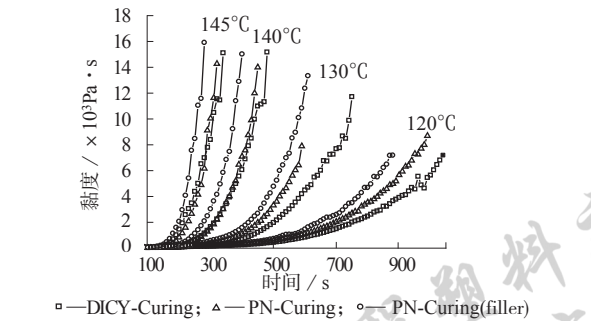


图 6 三种树脂体系的恒温流变曲线

2.3 动态化学流变模型

图 7 为 Dicy-Curing 和 PN-Curing (filler) 树脂体系在模拟实际升温条件下体系黏度的流变曲线。

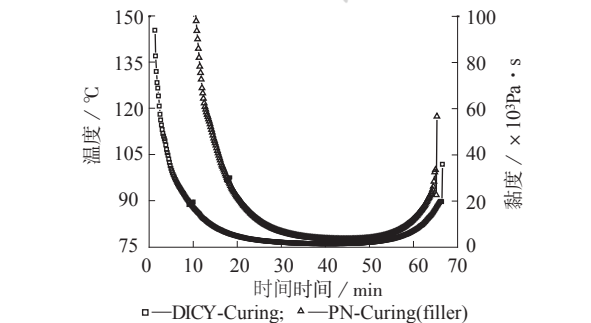


图 7 DICY-Curing 和 PN-Curing (filler) 实际升温下的流变曲线图

热固性树脂黏度的模型一般被描述为时间和温度的方程, 以 Arrhenius 方程的形式描述动态条件下反应流变模型的表达式为:

ln η = ln η_∞ + E_η/RT + K_∞ ∫ exp(- E_k/RT) dt (2)

式中: 黏度(η) 可看作由两部分叠加而成, 一部分是温度(T) 对黏度的贡献, 用 ln η_∞ + E_η/RT 表示; 另一部分是固化反应对黏度的贡献, 用 K_∞ ∫ exp(-

E_k/RT) dt 表示。其中 η_∞、E_η、K_∞ 和 E_k 分别代表 T = ∞ 时的树脂黏度、黏流活化能、反应速率常数和反应活化能。

将固化反应开始前后测得的粘温数据代入(2) 式, 经数学拟合分别求得 η_∞、E_η、K_∞ 和 E_k, 见表 2。

表 2 动态流变模型参数				
树脂体系	η _∞ / Pa · s	E _η / kJ · mol ⁻¹	K _∞ / S ⁻¹	E _k / kJ · mol ⁻¹
DICY-Curing	7.642 × 10 ⁻¹³	113.24	1.986 × 10 ⁻²	9.39
PN-Curing(filler)	1.266 × 10 ⁻¹⁴	130.11	2.383 × 10 ⁻²	9.07

得到 DICY-Curing 体系动态化学流变方程为:

η = 7.642 × 10⁻¹³ exp(113240/RT) exp[1.986 × 10⁻² ∫ exp(- 9390/RT) J dt (3)

PN-Curing(filler) 体系动态化学流变方程为:

η = 1.266 × 10⁻¹⁴ exp(130110/RT) exp[2.383 × 10⁻² ∫ exp(- 9070/RT) J dt (4)

对比流变方程式(3) 和(4) 可见, PN-Curing (filler) 的流动性相对偏差, 固化反应速率相对偏快, 与固化剂的化学结构及反应特性相符。

2.4 PN-Curing(filler) 体系压合工艺的优化

由图 7 及化学流变方程式(3) 和(4) 可见, PN-Curing(filler) 固化体系流变曲线达到最低熔融黏度的时间明显滞后于 DICY-Curing 体系且最低熔融黏度值略高, 平台区也较 DICY-Curing 体系窄。根据流变方程式(3), 可预测不同温度下 PN-Curing(filler) 体系的流变特性, 见图 8。

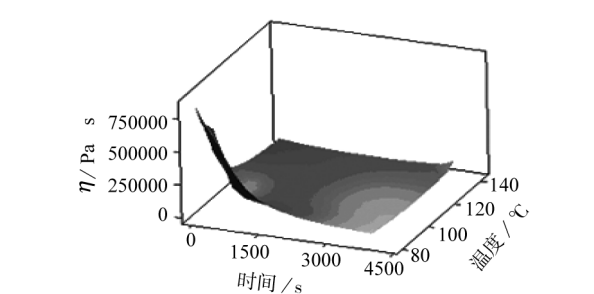


图 8 PN-Curing(filler) 体系的流变窗口预报

根据 PN-Curing(filler) 固化体系的流变特性, 对当前压合压力程式进行调整, 如图 9 所示, 推迟加压并适当降低最高段压力, 在保证树脂与玻璃纤维布间浸润充分的前提下, 降低树脂胶的流失量, 同时满足层压基材质量和厚度均匀性的控制要求。

3 结论

(1) 在 GT 为(85 ± 5) s 条件下, 与 PN-Curing 相比, DICY-Curing 体系预浸料起始反应温度略低,

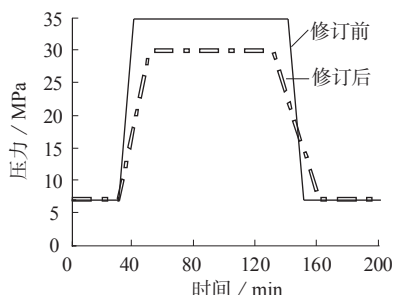


图9 PN-Curing(filler)体系压力程式修订前后对比图

固化反应相对容易进行。但 DICY-Curing 的固化放热反应分两阶进行,这主要是因为 DICY 中两个胺基的反应活性不同。

(2) 在动态流变测试条件下,PN-Curing 体系的凝胶时间较 DICY-Curing 短,添加填料后体系的凝胶时间进一步缩短,表明体系中的填料不仅对黏度升高贡献作用,而且在一定程度上促进了固化反应的进行。

(3) DICY-Curing 和 PN-Curing(filler) 体系流变行为可用 Arrhenius 方程化学流变模型描述。根据 PN-Curing(filler) 体系流变特性曲线的特点,采用推迟加压、降低满压的压合方式,保证了层压板基材质量,同时有效改善板材流胶量偏大的问题。

参考文献

- [1] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002(2): 1-231.
- [2] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004(2): 48-100.
- [3] 辜信实. “无铅”覆铜板[J]. 印制电路信息, 2005(6): 20-38.
- [4] 白蓉生. 无铅焊接与覆铜板选择[J]. 印制电路资讯, 2007(4): 1-8.
- [5] Mohan T P, Kumar M R, Velmurugan R. Rheology and curing characteristics of epoxy-clay nanocomposites[J]. Polymer International, 2005(54): 1653-1659.
- [6] 张佐光, 扎姆阿茹娜, 任莺, 等. 复合材料热压成型过程环氧树脂流变特性研究[J]. 航空学报, 2004, 25(3): 312-316.
- [7] 尹昌平, 肖加余, 曾竟成, 等. 苯并噁树脂流变特性及工艺窗口预报研究[J]. 材料工程, 2008(6): 5-12.
- [8] 欧秋仁, 嵇培军, 周勇, 等. JF-45 环氧树脂/尿酸酯共聚物流变特性[J]. 宇航材料工艺, 2010(2): 24-27.
- [9] 石凤, 段跃新, 梁志勇, 等. 5228 环氧树脂体系化学流变特性研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(4): 26-30.
- [10] Yousefi A, Lafleur P G, Gauvin R. Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review[J]. Polym Compos, 1997, 18(2): 157-168.
- [11] Sheng X, Akinc M, Kessler M R. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93(1): 77-85.

COMPARATIVE STUDY ON PROCESSING CHARACTERISTICS OF TWO TYPICAL KINDS OF EPOXY RESIN-BASED COPPER CLAD LAMINATES

Li Xue^{1,2}, Liang Guozheng¹, Gu Aijuan¹, Ji Lifu², Xiao Shenggao², Chen Cheng², Hu Maoming¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science Soochow University, Suzhou 215123, China;

2. Shengyi Technology (Suzhou) Co. Ltd., Suzhou 215024, China)

ABSTRACT Dicyandiamide (DICY)/epoxy and phenolic (PN)/epoxy were two typical epoxy resin systems for epoxy copper clad laminate. The curing behaviors and rheological properties of the two kinds of epoxy resin systems under production condition were investigated comparatively by DSC and rotational rheometer, and the curing kinetic parameters were obtained. The influence of fillers on the rheological properties of PN/epoxy was also studied, and the processing parameters for fabricating laminates were optimized.

KEYWORDS epoxy resin, dicyandiamide, phenolic, rheology

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市天桥区田庄东路3号杂志社 邮编: 250031

电话: 0531-85878057 85878278 传真: 0531-85947355

E-mail: epa@epa1973.com