

双(3-乙基-4-马来酰亚胺基苯)甲烷改性聚苯醚树脂的研究

柯刚^{1,2} 浣石¹ 刘晓国³ 蒋国平¹ 冯踊跃⁴

(1. 广州大学工程抗震研究中心, 广州 510405; 2. 华中科技大学化学系, 武汉 430074;

3. 广州大学化学化工学院, 广州 510006; 4. 武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

摘要 以综合性能优异的烯丙基化聚苯醚(PPO)为基础树脂, 采用质量分数为 10% 的双(3-乙基-4-马来酰亚胺基苯)甲烷(BEDM)作为烯丙基化 PPO 的交联剂, 无引发剂热聚合得到一种均一透明的、介电常数(ϵ)和介电损耗角正切($\tan \delta$)均低、玻璃化转变温度(T_g)较高、吸水率低的新型热固性 PPO 树脂。对烯丙基化 PPO/BEDM 体系的非等温固化动力学进行研究, 计算得到其固化反应级数为 0.95, 固化反应表观活化能为 160.43 kJ/mol, 以及频率因子和反应速率常数等数据。同时确定了该体系的固化工艺参数。BEDM 改性烯丙基化 PPO 固化树脂的 T_g 为 208.24℃, ϵ (1 MHz) 为 2.87, $\tan \delta$ (1 MHz) 为 0.011, 吸水率为 0.28%, 能满足高性能印制电路板用树脂的要求, 具有较好的应用前景。

关键词 聚苯醚 双马来酰亚胺 热固性树脂 改性

近年来, 在高频或微波领域使用的手机、计算机、交换机和卫星通讯设备等电子产品日益朝小型化、高性能化、高可靠化及多功能化等方向发展, 因此对印制电路板(PCB)提出了更高的要求, 如玻璃化转变温度(T_g)更高、介电常数(ϵ)和介电损耗角正切($\tan \delta$)更低、尺寸稳定性更好、能阻挡紫外线等。目前, 高性能 PCB 用树脂主要有改性环氧树脂、热固性聚苯醚(PPO)、双马来酰亚胺(BMI)及聚四氟乙烯等^[1-2]。虽然热塑性 PPO 具有优良的绝缘性、力学性能、耐热性、抗蠕变性、耐酸碱性和阻燃性等^[3-5], 其 ϵ (1 MHz) 与 $\tan \delta$ (1 MHz) 分别低至 2.45 和 0.0007, 但是它溶于三氯甲烷等卤代烃溶剂, 易导致 PCB 板在加工过程中平整度变差、层间粘合力下降, 甚至引起铜箔的剥落。而热固性 PPO 的耐溶剂性和耐热性得到显著改善, 已成为高性能 PCB 用树脂发展的主流^[3,6]。烯丙基化是 PPO 热固化改性的主要方式。由于烯丙基活性差, 目前一般采用过氧化物引发烯丙基的交联反应。然而这类引发剂使体系中有低分子物残留, 导致固化树脂的耐热性和耐溶剂性等性能降低。因此寻找烯丙基化 PPO 的合适引发剂或交联剂非常重要。

BMI 具有优良的综合性能, 也是很具市场前景的 PCB 用树脂。由于 BMI 的分子结构中含有活泼的碳碳双键, 在加热条件下易与烯丙基进行双烯加成^[7-8], 因此笔者提出以综合性能优异的烯丙基化 PPO 为基础树脂, 选择一种自制的、具有良好溶解性的 BMI 树脂——双(3-乙基-4-马来酰亚胺基苯)甲烷(BEDM)为交联剂, 使两者按一定比例溶于三氯甲烷中, 混合均匀, 再进一步热聚合得到热固性 PPO

树脂。这种改性方法将两种高性能 PCB 用树脂——PPO 和 BMI 相结合, 热固化过程中无低分子物产生和残留, 可得到加工性好、综合性能优异的新型 PCB 用树脂, 至今尚无文献报道。

1 实验部分

1.1 原材料

3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DEDDM): 自制^[9];

PPO: $\bar{M}_n = 12000$, 工业品, 按文献[10]进行烯丙基化改性;

甲苯、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、顺丁烯二酸酐、氢氧化钠: 分析纯, 上海试剂公司;

十二烷基苯磺酸钠: 分析纯, 武汉中南化学试剂厂;

三氯甲烷: 分析纯, 湖北大学试剂厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 上海化学试剂公司;

2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷(DMD-BH): 工业品, 江苏强盛化工公司。

1.2 仪器、设备

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 822°型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

高频 Q 表: WY2853 型, 上海电工仪器集团公司。

1.3 试样制备

(1) BEDM 的合成

将装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500 mL 三

口烧瓶置于冰浴中, 加入 43.1 g 顺丁烯二酸酐和 260 mL 甲苯, 剧烈搅拌, 并在 3 h 内缓慢滴加溶有 50.8 g DEDDM 的甲苯溶液 100 mL。继续搅拌 6 h 后, 装上带冷凝管的分水器, 并加入 16.3 g 十二烷基苯磺酸钠和 20 mL DMF, 升温至沸腾。脱水反应 8 h 后, 减压蒸馏。用 200 mL DMF 溶解产物将溶液转入 2 L 烧杯中, 加水层析, 并中和至 pH 值为 7 ~ 8。抽滤, 并用大量蒸馏水反复洗至中性。真空干燥, 得黄色 BEDM 粉末 59.9 g, 产率为 83.7%。

(2) 改性 PPO 固化树脂片的制备

按配比将烯丙基化 PPO 和 BEDM 在三氯甲烷中溶解, 形成均一溶液, 室温静置, 待溶剂挥发完全后研磨成粉末。然后将粉末置于聚酰亚胺薄膜间或圆孔模具中, 采用平板硫化仪按预定工艺条件进行热压, 得到改性 PPO 固化树脂片。

1.4 性能测试

称取一定量的固化树脂片装入镍网, 在三氯甲烷中浸泡 12 h 后取出, 在 80℃ 下干燥 48 h 后, 置于干燥器内冷却至室温。称重, 计算抽提率。

DSC 测试: 测试温度为 30 ~350℃, N₂ 流速为 50 mL/min, 升温速率分别为 2.0、5.0、10.0℃/20.0℃/min。

吸水率按 GB/T 1034 - 1998 测试。

电学性能按 GB/T 4722 - 1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 选择 BEDM 作交联剂的依据

以 PCB 工业实际为基础, 确定本实验中烯丙基化 PPO 的固化温度为 180 ~200℃。结合半衰期数据, 分别选择 DCP 及 DMDBH 为引发剂, 同时以 BEDM 作为热引发聚合体系的交联剂, 在相同的固化和抽提条件下做对比试验, 结果见表 1。由表 1 可看出, 含有 BEDM 的 3 个体系的抽提率都小于 5%, 而仅含 DCP 的体系的抽提率却很高。这说明 BEDM 不仅自身的热固化反应性能优异, 而且与 PPO 的烯丙基之间反应良好, 能有效地形成交联网络结构, 在三氯甲烷中溶解较少, 因此抽提后失重较少; 当体系中无 BEDM 时, PPO 的烯丙基活性较差, 在引发剂 DCP 的作用下仍难以自聚形成交联结构, 许多 PPO 分子链单独存在, 易溶于三氯甲烷, 故抽提率很高。因此 BEDM 可作为烯丙基化 PPO 热固化的交联剂。

另外, 值得注意的是, 无引发剂的体系的抽提率仅为 2.89%。引发剂对聚合物的介电性、加工性、

热稳定性及热老化性能均有影响^[11]。不采用引发剂可减少体系组分, 消除引发剂残留低分子物; 同时交联反应速率由 BEDM 的热引发控制, 反应更加均匀, 固化物结构更加均一。因而无引发剂体系不仅能满足抽提率小于等于 5% 的要求, 而且有利于提高固化树脂的电绝缘性能和热性能。因此有必要在无引发剂条件下对 BEDM 直接改性烯丙基化 PPO 作进一步研究。

表 1 烯丙基化 PPO 的固化实验及固化物的抽提率

烯丙基化 PPO 用量/份	BEDM	引发剂		抽提率/ %
	用量/份	种类	用量/份	
100	20			2.9
100	20	DCP	4	3.2
100	20	DMDBH	4	0.3
100		DCP	4	87.4

2.2 BEDM 用量的确定

PPO 具有优良的电绝缘性能和力学性能。在改性 PPO 固化物的抽提率小于等于 5% 的前提下, BEDM 的用量越少, 则体系的电学性能越好。因此, 在相同的固化和抽提条件下, 取烯丙基化 PPO/BEDM 的质量比为 100 5、100 10 和 100 15, 分别做对比试验, 其固化物的抽提率见表 2。由表 2 可知, BEDM 的含量对固化物交联结构的形成影响明显。当烯丙基化 PPO/BEDM 的质量比为 100 10 和 100 : 15 时, BEDM 能与 PPO 的烯丙基充分反应, 形成较完全的交联结构, 其抽提率较低。而当质量比为 100 5 时, PPO 与 BEDM 的交联反应不完全, 其抽提率较高。与 100 15 的体系比较, 质量比为 100 10 的体系的抽提率更小, 且固化树脂片透明均一, 因此有必要对后者的固化反应动力学、固化条件和基本性能作进一步研究。

表 2 BEDM 改性烯丙基化 PPO 的固化物的抽提率

烯丙基化 PPO 用量/份	BEDM 用量/份	抽提率/%
100	5	6.8
100	10	2.2
100	15	2.5

2.3 烯丙基化 PPO/BEDM 体系的固化动力学

采用 DSC 仪对烯丙基化 PPO/BEDM 体系(质量比为 100 10)的非等温固化动力学进行研究。该体系在不同升温速率下固化过程的 DSC 相关数据如表 3 所示。

在表 3 数据的基础上, 采用 Kissinger 方程^[12]、Ozawa 方程^[13] 和 Crane 方程^[14] 计算, 分别见式(1) ~式(3)。

表 3 不同升温速率下烯丙基化 PPO/BEDM 体系
固化反应的 DSC 数据

$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	t/min
5.0	185.69	210.35	246.71	26.75	12.204
10.0	192.08	217.74	252.49	23.32	6.041
15.0	195.94	221.61	260.30	27.04	4.291
25.0	202.65	229.84	273.77	27.61	2.845

注: β —升温速率, T_i —反应起始温度, T_p —最大固化速率温度, T_f —反应结束温度, ΔH —固化反应热, t —固化反应时间, 由 $(T_f - T_i)/\beta$ 计算。

$$\frac{d\ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R}$$

(1)

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -1.052\frac{E}{R}$$

(2)

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} + 2T_p$$

(3)

式中: n 、 E ——分别为固化反应级数和活化能;

R ——气体常数。

将 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 、 $\ln\beta$ 分别对 $1/T_p$ 作图, 均呈很好的线性关系。通过线性拟合, 由 Kissinger 与 Ozawa 方程计算烯丙基化 PPO/BEDM 体系的固化反应活化能 E 分别为 160.50、160.36 kJ/mol, 因此该体系的固化反应表观活化能为 160.43 kJ/mol。

采用 Kissinger 和 Crane 方程计算该体系的固化反应级数 n 为 0.95。进一步采用 Kissinger 方程[式(4)]和 Arrhenius 公式[式(5)]计算不同升温速率下固化反应的频率因子 A 和反应速率常数 k , 结果见表 4。由表 4 可以看出, 随升温速率的增大, 固化反应速率(反应速率常数)几乎成倍增长。

$$A = [\beta E \exp \frac{E}{RT_p}] / RT_p^2$$

(4)

$$k = A \exp \frac{-E}{RT_p}$$

(5)

表 4 不同升温速率下烯丙基化 PPO/BEDM 体系的固化反应参数

$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$A \times 10^{-9}/\text{min}^{-1}$	k/min^{-1}
5	4.292	199.549
10	4.636	393.089
15	5.073	585.022
25	4.394	959.083

2.4 烯丙基化 PPO/BEDM 体系的固化参数

采用 R. B. Prime^[15] 提出的线性外推法, 按表 3 数据, 以固化特征温度 T_i 、 T_p 及 T_f 分别对升温速率 β 作图(见图 1)。将图 1 中各 $T-\beta$ 关系线性回归, 根据三条直线的截距确定烯丙基化 PPO/BEDM 体系的凝胶温度为 182.8℃, 固化温度为 207.0℃, 后固化温度为 239.5℃。因此可参考上述固化工艺参数

对其进行固化成型处理。

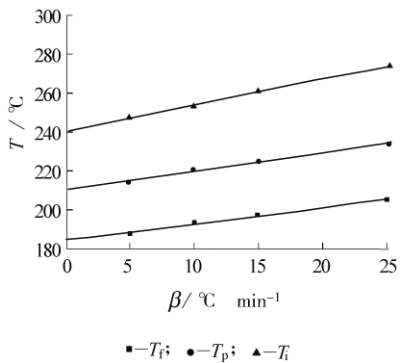


图 1 烯丙基化 PPO/BEDM 体系的固化特征温度与升温速率的关系

2.5 烯丙基化 PPO/BEDM 固化树脂的性能

根据上述固化工艺参数, 将烯丙基化 PPO/BEDM(100:10)在 200℃固化 12 h 后, 在 250℃后固化 1 h, 制得均一透明的固化树脂片。同时以烯丙基化 PPO/DCP(100:4)在 200℃下固化 12 h 后制得的固化树脂片作对比测试, 结果列于表 5。

表 5 PPO/BEDM 和 PPO/DCP 固化树脂片的主要性能

材料	$T_g/^\circ\text{C}$	吸水率/%	电学性能	
			$\varepsilon(1\text{ MHz})$	$\tan\delta(1\text{ MHz})$
PPO/DCP	156.67	0.28	2.92	0.0084
PPO/BEDM	208.24	0.28	2.87	0.0110

T_g 是衡量 PCB 板耐热性的重要指标之一。由表 5 可以看出, 烯丙基化 PPO 仅在 DCP 的引发下固化, T_g 较低, 耐热性不高; 而 PPO 中加入少量的 BEDM 后, 无引发剂也能热固化完全, 充分形成相容性好的交联网络, 固化树脂片的 T_g 高于 200℃, 其耐热性显著提高。

树脂的吸水率对其 ε 、 $\tan\delta$ 耐离子迁移性等重要性能影响很大, 因此高性能 PCB 要求树脂的吸水率越低越好^[1]。PPO 是一种吸水率很低的树脂, 而 BMI 树脂的吸水率比 PPO 的高。由表 5 可知, BEDM 在改性 PPO 形成热固性树脂时, 并未对 PPO 的低吸水率造成不利影响。因此烯丙基化 PPO/BEDM 树脂具有很低的吸水率。

ε 和 $\tan\delta$ 是介电材料十分重要的性能指标^[16]。在高频电路的设计中, 减小 ε 可使 PCB 板变得很薄; 相同绝缘层厚度下, 低 ε 的材料可使电路设计得更宽, 从而更易于加工制造^[1]。同时, 若 PCB 的 $\tan\delta$ 大, 则不仅消耗大量电能, 而且会引起 PCB 发热、老化甚至破坏, 因此 $\tan\delta$ 愈小愈好^[16]。表 5 数据说明, 固化的烯丙基化 PPO/BEDM 树脂在耐热性显著提高的同时, 其 ε 和 $\tan\delta$ 都比较低, 能满足高

性能 PCB 对树脂电学性能的要求。

3 结论

(1) 以综合性能优异的烯丙基化 PPO 为基础树脂,采用一种溶解性良好的 BMI 树脂——BEDM 作为交联剂,无引发剂热聚合得到一种均一透明的新型热固性 PPO 树脂,能满足高性能 PCB 用树脂的要求,具有较好的应用前景。

(2) 通过抽提实验确定了烯丙基化 PPO 与 BEDM 的适合质量比为 100 :10;

(3) 采用 DSC 对质量比为 90 :10 的烯丙基化 PPO/BEDM 体系的非等温固化动力学进行研究,计算其固化反应级数为 0.95,固化反应表观活化能为 160.43 kJ/mol,以及频率因子和反应速率常数等数据。

(4) 确定该体系的凝胶温度为 182.8℃,固化温度为 207.0℃,后固化温度为 239.5℃。

(5) 质量比为 100 :10 的烯丙基化 PPO/BEDM 固化树脂的 T_g 为 208.24℃, ϵ' (1 MHz) 为 2.87, $\tan \delta$ (1 MHz) 为 0.011,吸水率为 0.28%。

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,2002:304-353.
- [2] 祝大同.日本印制板用热固性树脂的进展[J].热固性树脂,2000,15(3):41-46.
- [3] 祝大同.低介电常数电路板用烯丙基化聚苯醚树脂[J].绝缘

材料,2001,34(1):28-33.

- [4] 黄如注.聚苯醚的生产与应用[J].化工新型材料,1993,21(4):30-33.
- [5] 万勇军.覆铜板用热固性聚苯醚[J].热固性树脂,2001,19(6):25-28.
- [6] 霍刚.热固性聚苯醚在高频印制电路板上的应用[J].中国塑料,2000,14(5):14-22.
- [7] 梁国正,顾媛娟.双马来酰亚胺树脂[M].北京:化学工业出版社,1997:11-17.
- [8] 李玲,张广成,蓝立文.烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂研究进展[J].华北工学院学报,2001,22(1):29-37.
- [9] 柯刚.3,3'-二乙基-N,N'-4,4'-二苯甲烷双(多)马来酰亚胺改性聚苯醚树脂的研究[D].武汉:湖北省化学研究院,2003:36.
- [10] 王耀先,李凡,施建军,等.聚苯醚热固性改性及其性能研究[J].华东理工大学学报:自然科学版,2004,30(3):354-357.
- [11] 林尚安,陆耘,梁兆熙.高分子化学[M].北京:科学出版社,1982.
- [12] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Annual Chem, 1957, 29(11):1702-1706.
- [13] Ozawa T J. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. Therm Anal, 1970, 15(2):301-305.
- [14] Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1973, 11(8):533-540.
- [15] Prime R B. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction[J]. Polym Eng & Sci, 1973, 13(5):365-371.
- [16] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,1998.

STUDY ON MODIFICATION OF POLY(PHENYLENE OXIDE) RESIN WITH BIS(3-ETHYL-4-MALEIMIDOPHENYL) METHANE

Ke Gang^{1,2}, Huan Shi¹, Liu Xiaoguo³, Jiang Guoping¹, Feng Yongyue⁴

- (1. Earthquake Engineering Research and Test Center, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
2. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
4. Center of Analysis and Test, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT With allylated poly(phenylene oxide) (PPO) which had well combined properties as matrix resin, bis(3-ethyl-4-maleimidophenyl) methane (BEDM) (10% weight of PPO) as crosslink agent, a novel uniform and transparent thermosetting resin of PPO which had low dielectric constant (ϵ'), dielectric loss and water absorption, as well as high glass transition temperature (T_g) was obtained. Nonisothermal curing kinetics of the PPO resin modified with the BEDM was investigated, and the curing reaction order (n), apparent activation energy (E), frequency factor (A) and rate constant (k) at different heating rates were obtained, n and E were 0.95 and 160.43 kJ/mol, respectively. Curing process parameters of the BEDM/PPO resin were obtained also. Furthermore, values of the T_g , ϵ' (1 MHz), tangent of the dielectric loss angle ($\tan \delta$ 1 MHz) and water absorption of the cured BEDM/PPO resin were determined to be 208.24℃, 2.87, 0.011 and 0.28%, respectively. The BEDM/PPO resin could meet the requirements of the PCB with high performances, and it had a better prospect of application.

KEYWORDS poly(phenylene oxide), bismaleimide, thermosetting resin, modification