

环氧树脂改性双马来酰亚胺树脂玻璃布绝缘层压板的研制

葛曷一 柳华实

杨 明

(济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022) (湖北汽车工业学院材料工程系, 武汉 442002)

摘要 用环氧树脂改性双马来酰亚胺树脂, 改性后的树脂韧性好、耐高温, 并具有优异的电绝缘性能。探索了改性树脂的合理固化工艺。制备了铺覆性能好、储存时间长、粘接性能优良的预浸玻璃布, 由预浸玻璃布压制的层压板具有优异的力学电气性能。

关键词 双马来酰亚胺 环氧树脂 玻璃布 耐热性 力学性能 电气性能

双马来酰亚胺树脂因具有优异的电绝缘性能、耐高温性能、耐化学药品性能而常被用作高性能复合材料的基体树脂。然而, 由于双马来酰亚胺韧性差, 影响了其进一步应用。采用 4,4'-二胺二苯甲烷改性双马来酰亚胺是提高其韧性的一条较为简便的途径^[1,2]。二元胺改性双马来酰亚胺树脂具有良好的耐热性能和力学性能, 但用其制成的预浸玻璃布几乎没有粘性^[3], 工艺性能较差。为解决这一问题, 可在体系中引入环氧树脂。环氧树脂不仅可提高体系的粘性, 而且环氧树脂中的环氧基团还可以和体系中的叔胺发生反应, 形成交联的固化网络^[4,5]。笔者采用环氧树脂改性双马来酰亚胺树脂作粘合剂, 以玻璃纤维布为增强材料, 制成了综合性能优良的层压板, 可应用于电气绝缘、航空航天等领域。

1 实验部分

1.1 原材料

4,4'-二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI): 工业级, 湖北峰光化工厂;

4,4'-二胺二苯甲烷(DDM): 工业级, 湖北峰光化工厂;

高纯双酚 A 型环氧树脂: CYD-127, 工业级, 岳阳石化总厂;

无碱无捻方格玻璃布: 012[#], 丹阳玻璃纤维厂;

硅烷类偶联剂: A-187, 南京曙光化工厂。

1.2 主要设备与仪器

万能材料试验机: 1341 型, 英国 Instron 公司;
热变形温度仪: TM-1010VR 型, 日本山岛制作所;

马丁耐热试验箱: DL110A 型, 上海试验设备厂;

高压西林电桥: QS-3 型, 上海沪光仪器厂;

高阻计: ZC-36 型, 上海第六电表厂。

1.3 环氧树脂改性 BMI 树脂及其浇铸体的制备

准确称取一定比例的 BMI 和 DDM。先将 DDM 加入烧杯中, 放在 110℃ 左右的油浴中加热, 待 DDM 完全熔融后加入 BMI, 搅拌均匀。在 110~120℃ 预聚 15~20 min 后, 加入经过预热的 CYD-127 环氧树脂, 混合均匀得环氧树脂改性 BMI 树脂。

将上述改性树脂加入 130℃ 的模具中, 真空脱气泡 15 min 后固化, 即得到树脂浇铸体。

1.4 绝缘层压板的制备

(1) 玻璃布的处理

将无碱玻璃布按一定大小裁剪好, 放入马弗炉中, 于 300~340℃ 灼烧 40 min 后在配制好的偶联剂溶液中浸透。将浸透的玻璃布于 120~140℃ 烘烤 10~15 min, 直至干燥。

(2) 胶液的配制

将环氧树脂改性 BMI 树脂和丙酮按比例混合, 在 30~40℃ 的温水浴中搅拌 20 min, 得透明溶液。

(3) 预浸玻璃布的制备

将处理过的玻璃布在胶槽内浸胶, 用刮胶板刮去多余的胶液。在 120℃ 通风的情况下烘 30 min 使溶剂挥发, 制得预浸玻璃布。

(4) 试样制备

将预浸玻璃布裁成所需尺寸, 按工艺要求铺放在两面涂有脱模剂的光滑不锈钢板上, 再垫上垫纸及铁板后送入压机。具体工艺条件为: 升温速率 1.5℃/min; 合模温度 110℃; 接触压 + 120℃/1 h; 2.0 MPa + 165℃/1 h; 保持 2.0 MPa, 在模具内自然冷却。脱模后, 后处理: 180℃/2 h + 200℃/4 h。按标准要求裁成层压板试样。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1447-1983 测试;

弯曲性能按 GB/T 2570 - 1995 测试;
冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试;
耐热性能按 GB/T 1634 - 1989 测试;
电气性能按 GB/T 1048 - 1990 和 GB 1409 - 1988 测试。

2 结果与讨论

2.1 未固化树脂的性能

未改性的 BMI 在室温下为结晶态, 熔点较高 (148 ~156℃), 只能溶于强极性溶剂(如二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮); 而在甲苯、丙酮等溶剂中则不能溶解。改性后的树脂体系由于在 BMI 分子之间接枝了环氧树脂分子链, 破坏了分子的规整性; 在熔程 40 ~120℃内逐渐变软直至流动。改性树脂的性能如在溶剂中的溶解性、粘度、贮存稳定性等与预聚程度有关。若预聚的时间太短, 则预聚程度过低, 树脂体系在溶剂中的溶解性差, 易分层。反之, 预聚的时间太长, 预聚程度过高, 体系的粘度高, 不利于浸胶, 而且贮存期较短。当预聚温度为 110 ~ 120℃, 时间控制在 15 ~20 min, 改性树脂体系的预聚程度适中, 在丙酮中有良好的溶解性, 且粘度较低、贮存期较长。在 110 ~120℃条件下, 不同预聚时间对改性树脂性能的影响见表 1。

表 1 不同预聚时间下改性树脂的性能

项 目	预聚时间 /min				
	5	10	15	20	25
在丙酮中的溶解度 /%	< 20	< 40	> 50	> 50	> 50
外观(60% 丙酮溶液)	分层	分层	透明	透明	颜色变深
60% 丙酮溶液的粘度 /Pa · s	0.15	0.2	0.23	0.27	0.35

2.2 固化工艺参数的确定

将制备的环氧树脂改性 BMI 树脂分别在升温速率 $\beta = 5、10、15、20℃/min$ 4 种条件下进行 DSC 测试, 试验结果列于表 2。

表 2 不同升温速率时的 DSC 数据

升温速率 /℃ · min ⁻¹	<i>T</i> ₁ /℃	<i>T</i> _{co} /℃	<i>T</i> _p /℃	<i>T</i> _f /℃
5	131.7	138.1	172.0	207.3
10	137.2	153.7	175.3	212.5
15	147.5	164.5	184.1	223.7
20	156.0	176.3	187.6	228.1

注: *T*₁ 为固化反应放热峰的起始温度; *T*_{co} 为外推起始温度(峰的前沿最大斜率处的切线与基线延长线的交点); *T*_p 为峰顶温度; *T*_f 为峰终温度。

以升温速率 β 为横坐标、温度 *T* 为纵坐标, 绘制 β -*T* 关系曲线。将 4 条直线外推到 $\beta=0$, 由纵坐标轴上的各 *T* 值, 可确定环氧树脂改性 BMI 树脂的固化工艺参数为凝胶化温度 *T*_{gel} = 120℃, 固化温度

*T*_{cure} = 165℃, 后处理温度 *T*_{treat} = 200℃。

2.3 环氧树脂改性 BMI 树脂的固化过程

在环氧树脂改性 BMI 树脂体系中含 BMI、DDM 和 CYD-127 环氧树脂, 它们之间的相互作用十分复杂, 从官能团推测, 分两步进行。第一步是 BMI 单体与 DDM 反应产生低分子量的线形聚胺- 酰亚胺; 第二步是低分子量的线形聚胺- 酰亚胺与环氧树脂之间发生化学反应和聚胺- 酰亚胺开链发生自聚反应, 形成交联的体形结构产物。在红外光谱图中看到, 固化前的环氧树脂改性 BMI 树脂在 914 cm⁻¹ 和 1247 cm⁻¹ 处吸收峰非常尖锐, 说明环氧基团基本没有反应。固化完全后, 浇铸体红外光谱图中 690、914、3 500 cm⁻¹ 处的吸收峰基本消失, 表明活性基团的反应已趋于完全。

2.4 环氧树脂改性 BMI 树脂浇铸体的力学电气性能

环氧树脂改性 BMI 树脂浇铸体的力学电气性能见表 3。

表 3 环氧树脂改性 BMI 树脂浇铸体的力学电气性能

项 目	测试值
拉伸强度 /MPa	52.5
拉伸弹性模量 /GPa	3.6
弯曲强度 /MPa	83.4
弯曲弹性模量 /GPa	4.2
压缩强度 /MPa	92.4
冲击强度 /kJ · m ⁻²	9.3
热变形温度 /℃	280
介电常数(1 MHz)	3.2
介质损耗角正切(1 MHz)	0.0038

2.5 预浸玻璃布的技术参数

预浸玻璃布的技术参数见表 4。

表 4 预浸玻璃布的技术参数

项 目	技术参数
外观	平整、光滑、无斑点
树脂含量 /%	40 ±2
挥发分含量 /%	< 1.5
不溶性树脂含量 /%	< 4
存放期 /d(25℃密封)	> 90
凝胶时间 /min(150℃)	20
树脂流出量 /%	7 ~15
单层厚度 /mm	0.13 ±0.01

2.6 环氧树脂改性 BMI 树脂层压板的力学电气性能

环氧树脂改性 BMI 树脂层压板的力学电气性能见表 5。

玻璃布层压板是由粘合剂和玻璃布组成, 其力学电气性能主要取决于粘合剂和玻璃布的特性。笔

表 5 环氧树脂改性 BMI 树脂层压板的力学电气性能

项 目	测试值
拉伸强度 /MPa	544
弯曲强度 /MPa	478
冲击强度 /kJ · m ⁻²	232
层间剪切强度 /MPa	63
马丁耐热温度 /℃	287
介电常数(1 MHz)	4.8
介质损耗因数(1 MHz)	0.02
表面电阻率 /Ω	1.07 ×10 ¹⁴
体积电阻率 /Ω · m	1.59 ×10 ¹³
平行层向介电强度 /kV(90℃油中, 1 min)	35
垂直层向介电强度 /kV(2 mm 板在 90℃油中, 1 min)	24

者研制的环氧树脂改性 BMI 树脂粘合剂具有耐高温、粘合力强、力学电气性能好等特点; 采用的无碱玻璃布作为层压板的增强材料, 经硅烷偶联剂处理后, 能与粘合剂紧密结合, 从而保证了层压板具有优异的力学电气性能。

DEVELOPMENT OF GLASS CLOTH INSULATING LAMINATE BASED ON BISMALEIMIDE
RESIN MODIFIED BY EPOXY RESIN

Ge Heyi, Liu Huashi

(Institute of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

Yang Ming

(Department of Materials Engineering, Hubei Institute of Automotive Industries, Wuhan 442002, China)

ABSTRACT The bismaleimide resin was modified by epoxy resin, and the modified resin had good toughness, high temperautre resistance and excellent electrical insulation property. The reasonable curing method was explored. The pre-preg glass cloth which had good mulch property, long storage period and excellent adhesive property was prepared. The laminate pressed with it had excellent mechanical and electrical properties.

KEYWORDS bismaleimide, epoxy resin, glass cloth, thermal resistance, mechanical property, electrical property

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业, 技术力量雄厚; 是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库, 常年提供现货服务!

- 1. 阻燃剂: 十溴联苯醚(DE - 83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酞、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS - 64HW)(适于尼龙, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC - 58、BC - 52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯系列(无卤阻燃 PC 用) 阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)、偏锑酸钠。
- 2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。
- 3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。
- 4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085
电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068
http: //www. polyadd. com E - mail: ustczh@ sina. com sales@ polyadd. com