

阻燃改性双马来酰亚胺树脂的研究进展

刘生鹏 刘润山 李立耿 芹

(湖北省化学研究院, 武汉 430074)

摘要 介绍近年来对双马来酰亚胺(BMI)树脂阻燃的最新研究进展,包括卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂、硼系阻燃剂、锑系阻燃剂和铝-镁系阻燃剂等的阻燃机理和应用状况。指出,在不损失树脂物理、力学等性能的前提下采用无卤阻燃将是今后的发展方向。

关键词 双马来酰亚胺树脂 阻燃剂 改性 覆铜板

双马来酰亚胺(BMI)是一类具有双键活性端基的聚合物,加热可交联固化为耐热树脂,因其质脆,多需改性。改性BMI树脂具有良好的耐热性、耐湿性、耐化学药品性、耐辐射性及优异的力学性能,而且其加工性良好、成型工艺灵活、原材料来源广泛、成本低廉,是一类较理想的先进复合材料用基体树脂,已广泛应用于航空航天、机械电子、交通运输等领域。BMI树脂常用的增韧方法主要有两种,其一是先加入二胺扩链,再加入环氧树脂(EP)、橡胶等与其共聚;另一种方法是与双烯类化合物进行共聚,能极大地改进BMI树脂的工艺性^[1]。随着现代科学技术的发展,对聚合物材料的阻燃性、自熄性要求越来越高。BMI树脂虽具有一定的自熄性,但在增韧改性后仍难以满足阻燃要求^[2]。所以,人们在研究和开发BMI树脂时都考虑了体系的阻燃因素和水平。

一般情况下,聚合物的燃烧在气相和凝聚相两个相区内进行,所以对聚合物的阻燃分为气相阻燃机理、凝聚相阻燃机理及中断热交换阻燃机理^[3]。目前国内外对BMI树脂阻燃主要采取两种方法,一种是采用反应型的添加剂使聚合物分子链中含有阻燃元素;另一种是选用合适的填料型阻燃剂,通过机械混合的方法添加到改性BMI树脂中。笔者按照阻燃元素的种类和所在位置介绍了国内外对阻燃型BMI树脂的研究进展。

1 卤系阻燃剂阻燃BMI树脂

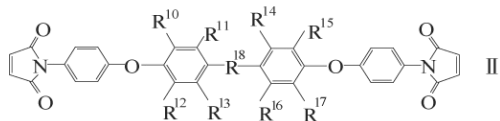
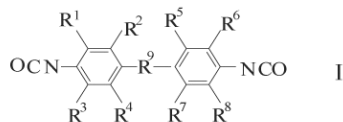
卤系阻燃剂主要是在气相延缓或阻止聚合物的燃烧。此类阻燃剂在受热时生成卤化氢分子而加入气相,在气相中,卤化氢通过干扰氢氧自由基链反应而实现阻燃防火作用,但也兼具凝聚相阻燃作用。

1.1 溴化环氧树脂(BEP)

在普通EP分子结构中引进溴原子,使其成为反应型BEP,既可保留EP的特性又可达到阻燃目的。溴是元素中灭火能力最强的元素,树脂体系中很低的含溴量即可达到自熄要求。当溴与含锡、磷、铝等元素的阻燃剂配合使用时,由于元素间的协同作用,能发挥更好的灭火效果。

Yoshioka Shingo等^[4]采用溴化酚醛环氧树脂阻燃BMI来制备高性能的印刷电路板(PCB),以130份二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂,将100份二氨基二苯甲烷(MDA)和N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM)的共聚体、150份二烯丙

基双酚醚(DABPE)、10份溴化酚醛环氧树脂和0.1份二甲基咪唑进行预聚制得PCB的介电常数(1 MHz)为4.2、层间粘接强度为1 471 N/m,耐热性优异,同时阻燃性达到UL94 V-0级;他们还以180份DMF为溶剂,将100份MDA和BDM的共聚体、90份三烯丙基三聚异氰酸酯(TAIC)、90份DABPE、25份溴化酚醛环氧树脂和0.1份二甲基咪唑的预聚树脂浸渍玻璃布进而压制覆铜板(CCL),其综合性能优于上述体系,特别是介电常数(1 MHz)为3.7^[5],能够满足高速数字及高频电路板的制作要求。Onami Kazutor等^[6]将100份氰酸酯(CE) [结构式为I (R¹⁻⁸为氢、烯丙基;R⁹为二价脂肪族基团;R¹⁻⁹的碳原子数总和≥9)]和BMI [结构式为II (R¹⁰⁻¹⁷为氢、烯丙基;R¹⁸为二价脂肪族基团;R¹⁰⁻¹⁸的碳原子数总和≥9)]的混合物、25~100份的BEP溶于甲苯和丁酮的混合溶剂中,以环烷酸钴催化预聚并浸渍玻璃布压制成板,其介电常数(1 MHz)为3.53,三环结构赋予了它良好的耐热性,氮-溴协同效应起到了很好的阻燃作用。



赵磊等^[7]以BDM、二烯丙基双酚A(DABPA)、BEP和双氰胺(DICY)等为主要原料,以丙酮为溶剂制备了预浸料和CCL,研究表明,当(BDM/DABPA = 100/50)/(BEP/DICY = 125/3.5) = 60/40时,所得CCL的综合性能最佳,其介电常数(1 MHz)为3.5,介质损耗系数(1 MHz)为0.007,玻璃化转变温度(T_g)为213℃,剥离强度为1 430 N/m,同时阻燃性达到UL94 V-0级,据认为该树脂体系在高性能PCB领域具有广阔的应用前景。

1.2 2,4,6-三溴苯基马来酰亚胺(TBPMI)

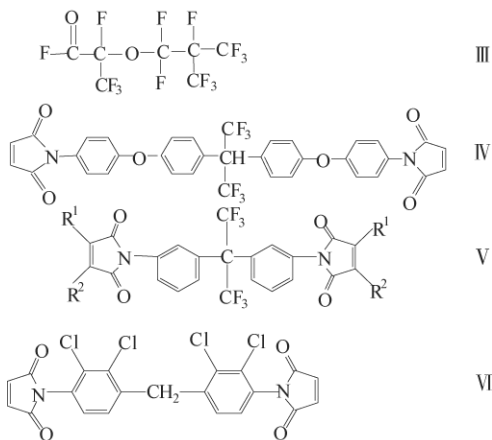
TBPMI是一种耐热、高效活性阻燃单体,具有提高耐热

性程度大, 热稳定性、阻燃性、与 BMI 树脂相容性好及毒性低等优点, 是重要的耐热阻燃改性剂和添加剂^[8]。

Kan 等^[9]以二甲基乙酰胺 (DMAC) 或 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 采用 100 份 BMI 和二元胺的混合物, 加入 5 ~ 15 份 TBPMI 进行预聚, 制成的预浸料树脂的阻燃性能可以达到 UL94 V-0 级, 其中马来酰亚胺基和氨基的物质的量之比介于 2 ~ 5 之间时具有较好的耐浸焊性和较高的 T_g 。Gong Chin 等^[10]也利用 TBPMI 的高效阻燃性对 BMI 进行了改性研究, 在 120℃ 将 28.93 份 BDM、24.84 份 DABPA 和 5.97 份 TBPMI 预聚合, 控制预聚程度使其凝胶化时间 (171℃) 介于 500 ~ 700 s 为宜, 预聚后降温至 110℃ 加入 0.38 份三苯基膦, 搅拌 30 min, 再加入 19.46 份丁酮和 0.98 份吩, 最终制备的 CCL 的 T_g 为 250℃、热分解温度为 400℃, 阻燃性能达到 UL94 V-0 级。

1.3 含卤 BMI

Nishikawa 等^[11]将 50 份酚醛树脂、50 份 EP、100 份含氟化合物 (结构式为 III) 和 50 份含氟 BMI (结构式为 IV) 进行预聚合, 采用含胶量 45% ~ 48% 的预浸料制备 CCL, 由于氟原子的存在使其具有优异的电性能, 介电常数 (1 MHz) 仅为 2.9, 剥离强度为 2256 N/m, 同时阻燃性能达到 UL94 V-0 级。Mikoshiba Satoshi 等^[12]将含氟 BMI (结构式为 V (R¹、R²为氟取代的脂肪族烃基或氢原子)) 和二胺或联苯酚进行预聚, 得到了低介电常数、高耐热性且具有良好阻燃性的预浸料, 可用于特种高频 PCB 的制备。Yonemto Kamio 等^[13]研究了含氯 BMI (结构式为 VI), 将此化合物与 BDM、二胺按一定比例进行预聚, 加入促进剂咪唑和过氧化物制备预浸料, 得到的 CCL 具有良好的耐热性、阻燃性及较高的层间粘接强度。Sase Shigeru 等^[14]把 179 g BDM、40 g MDA 和 97 g 2,2-二(3,5-二溴-4-[(β(4-双马来酰亚胺基苯基)乙氧基)苯基]丙烷溶于 DMF 进行溶液预聚合, 并以玻璃布为增强材料压制了 16 层的层压板, 其综合性能优异, 阻燃性能达到 UL 94 V-0 级。



1.4 其它含卤阻燃剂

Camberlin Yves 等^[15]的研究表明, 只要在 BMI 中加入 8% 的四溴双酚 A 二烯丙基醚, 即溴含量超过 3.6%, 便可用

其制成 PCB, 并取得较好的阻燃效果。D. Olson Larry^[16]将 562 份牌号为 Skydond 3000 的 BMI、25 份四溴双酚 A 二烯丙基醚和 11 份 DICY 溶于 546 份 DMF 中, 在 140℃ 预聚, 使树脂体系的凝胶化时间 (171℃) 控制在 6 ~ 7 min, 制得的 CCL 具有良好的阻燃性和耐浸焊性。Hiraoka Hideki 等^[17]将 48 份 DABPA 和 52 份 BDM 于 150℃ 反应 1.5 h, 然后溶于 84 份丁酮中, 再加入 5 份 β(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷和 19.7 份牌号为 Fire Guard 8500 的溴化聚碳酸酯预聚合得到预浸料, 最终制得的 CCL 的介电常数 (1 MHz) 为 4.0, 而且具有良好的阻燃性和耐浸焊性。黄志雄等^[18]的研究表明, 氯化石蜡与三水合硼酸锌的最佳用量为改性 BMI 树脂的 25%, 其浇铸体的氧指数为 32%, 烟密度为 290; 氯化石蜡与三氯化钼的最佳用量为改性 BMI 树脂的 15%, 其浇铸体的氧指数为 31%, 烟密度为 240, 且基本上保持了改性 BMI 树脂的力学性能和耐热性。

2 磷系阻燃剂阻燃 BMI 树脂

含磷阻燃剂主要在凝聚相中作用, 其阻燃机理为: ①形成磷酸酐, 并促进炭的形成, 降低火焰的热传导。②磷酸可以吸热, 降低了加热过程的温度。③磷酸降低了氧气扩散和气相与固相之间的热量和质量传递, 抑制了炭氧化过程。黄志雄等^[18]的研究表明, 红磷的最佳用量为改性 BMI 树脂体系的 5%, 其氧指数可达 33%, 而且树脂浇铸体的冲击强度仍保持在未加红磷时的 95% 以上。

Shu Weijye 等^[19]研究了含磷 BMI 树脂, 先制备了两种含磷单体: 苯基-(4,4'-双马来酰亚胺基苯基)磷酸酯和乙基-(4,4'-双马来酰亚胺基苯基)磷酸酯, 然后分别混合到两种 EP 中研制新型树脂体系, 随着磷含量的增加, 树脂体系的热分解温度会有所降低, 但是阻燃性能却有大幅提高。Liu Yingling 等^[20]利用三苯基氧磷研制了 3,3'-二(马来酰亚胺基苯基)苯基氧磷 (BMPPPO), 此种 BMI 有较低的熔点 (148℃) 和相对较低的预聚合温度 (214℃) 及较宽的加压温度范围, 在普通溶剂中具有良好的溶解性和稳定性, 而且耐热性和阻燃性较普通 BMI 有很大提高。Jeng Rujong 等^[21]将制备的 BMPPPO、EP 和 MDA 进行预聚合, 所得固化 BMI 树脂的 T_g 为 212℃, 在 350℃ 以上具有良好的热稳定性, 而且阻燃性能优异, 其氧指数达到 40% 左右。Wu Chuanshao 等^[22]以对甲苯磺酸为催化剂, 以 DMAC 为溶剂, 采用含磷的二胺和含磷的 BMI 单体预聚合, 研制了一种新型聚天冬氨酰亚胺树脂, 此树脂易溶于有机溶剂, 其固化物具有较高的 T_g (227 ~ 256℃), 且有较好的热稳定性和阻燃性。

3 氮系阻燃剂阻燃 BMI 树脂

目前已获应用的氮系阻燃剂主要是三类化合物、三聚氰胺 (MA) 及其盐 (氰尿酸盐、磷酸盐、胍盐基双胍胺盐), 它们可单独使用, 也常作为混合膨胀性阻燃剂的组分。Ikeda Hisashi 等^[23]将 100 份 BDM 和 100 份酚醛树脂 (由 94 份苯酚、19 份三聚氰胺和 43 份 41.5% 的甲醛溶液制备) 于 200℃ 无溶剂预聚合, 固化 BMI 树脂的 T_g 为 185℃, 介电常数 (1

MHz) 为 3.8, 介电损耗角正切(1 MHz) 为 0.01, 而且具有良好的阻燃性和耐湿热性。对于 BMI 而言, 更多的是在 170 ~ 240℃ 采用双官能团氰酸酯(CE) 与之共聚, 获得由三 环、酞亚胺环等氮杂环结构组成的双马来酞亚胺-三 树脂(BT

树脂), 此树脂具有高 T_g 、介电常数低、无卤阻燃的特性, 这种树脂在当今 PCB 向着高密度布线、微细孔径化、绿色化发展的进程中, 越来越受到青睐。表 1 描述了三菱瓦斯公司开发的 BT 树脂基 PCB 的品种型号、性能及用途^[24]。

表 1 BT 树脂基 PCB 基板材料的品种、性能与用途

类型	型号	性能				主要应用范围
		$T_g/^\circ\text{C}$ (TMA)	介电常数(4 GHz)	介电损耗角正切(4 GHz)	阻燃性(UL 94)	
高耐热性 BT 板	CCL - HL800	210	4.6	0.009 ~0.01	HB	COB 老化板、COB 用薄基板
	CCL - HL820	210	4.6		HB	
	CCL - HL810	200			V - 0	COB 多层板
封装基板用 BT 板	CCL - HL830	210	4.7	0.006 ~0.008	V - 0	P - BGA 等的封装用基板
	CCL - HL832	210	4.7	0.006 ~0.008	V - 0	
高频电路用 BT 板	CCL - HL870	180	3.4	0.0035	V - 1	高频电路用基板
	CCL - HL800M	210	3.4	0.0035	V - 1	
	CCL - HL950	220	3.5	0.0035	V - 0	高频电路用基板、多层板
	CCL - HL955	230	2.9	0.0035	V - 0	

4 硅系和硼系阻燃剂阻燃 BMI 树脂

J. M. Koo 等^[25] 对含硅聚合物可燃性的研究表明, 这些含硅的物质不论单独使用、与聚合物混合使用还是作为共聚体, 都是很有发展前途的阻燃剂。Liu Yingling 等^[26] 进行了含硅 BMI 的研究, 他们用多种双酚、硅烷二醇和 4-(*N*-马来酞亚胺基苯基) 缩水甘油醚来制备特种 BMI, 最终固化 BMI 树脂的 T_g 为 210℃, 在 350℃ 以上具有良好的热稳定性, 而且 BMI 主链上的含硅基团具有优异的耐热氧化性和低挥发性, 很适合作其它聚合物的阻燃组分。

硼酸锌是一种有效的多功能阻燃剂、抑烟剂。它含有结晶水, 在火焰中结晶水释放出来, 吸收热量, 减少了火焰蔓延所需要的热量并稀释了氧含量。硼酸锌同时还作用于固相形成炭化层。硼与卤素有很好的协同效应, 生成的卤化硼和卤化锌可以捕捉气相中反应性强的氢自由基和氢, 使燃烧连锁反应中断。黄志雄等^[18] 利用三水合硼酸锌和氯化石蜡作 BMI 树脂体系的阻燃组分, 达到了很好的阻燃效果。

5 锑系和铝 - 镁系阻燃剂阻燃 BMI 树脂

锑系阻燃剂单独使用时阻燃作用很小, 与卤系阻燃剂并用时可大大提高锑系阻燃剂的阻燃效果。锑系阻燃剂的主要品种是三氧化二锑、胶体五氧化二锑及锑酸钠, 其中最重要并且应用最广的是三氧化二锑。范和平等^[27] 将三氧化二锑掺入丁腈橡胶, 同时加入橡胶助剂、含卤阻燃剂和 BMI 进行混炼, 制备了柔性 PCB 用特种胶粘剂, 所得基体的阻燃性达到 GB/T 13557 - 1992 中的一级, 而且耐浸焊性能良好。

铝 - 镁系阻燃剂主要是氢氧化铝(三水合氧化铝) 和氢氧化镁, 两者均为填料型阻燃剂, 无卤、无毒、抑烟、价廉。它们均通过分解吸热、生成水蒸气及稀释作用而发挥阻燃效能, 但用量很大, 因而使材料的综合性能严重劣化, 且引起材料加工上的诸多困难。为了减缓或解决这一问题, 有关厂家提供具有各种粒径和粒径分布而且经过表面改性的氢氧化铝和氢氧化镁, 它们与聚合物的相容性和在基体树脂中的分散性较好, 从而起到良好的阻燃效果^[3]。通过在 BDM/MDA 预聚体中加入酞醛环氧树脂及氢氧化铝和二甲基二甲氧基硅烷-二苯基二甲氧基硅烷共聚体, 制得层压板的 T_g 为

208℃, 阻燃性能达到 UL94 V - 0 级, 而且具有良好的耐浸焊性^[28]。

6 结语

目前 BMI 树脂中使用最多的仍是含卤阻燃剂或含卤组分, 但是无卤阻燃型 BMI 树脂的发展前景肯定是广阔的, 尤其是日本开发的 BT 树脂备受青睐。据统计, 日本 1999 年的 BT 树脂基 CCL 的销售额仅次于 FR - 4 板, 居第二位。此外, 含硅 BMI 和纳米改性 BMI 树脂的研究也引起了同行的高度关注, 力求在阻燃的同时保持基体树脂优良的耐热性、力学性能和电气性能。

参 考 文 献

1 王娟娟, 等. 热固性树脂, 2003, 18(5): 25
2 黄志雄, 等. 武汉理工大学学报, 2002, 24(2): 5
3 欧育湘, 等. 阻燃高分子材料. 北京: 国防工业出版社, 2001.
4 Yoshioka Shingo, et al. JP 4222861. 1992-08-12
5 Yoshioka Shingo, et al. JP 4222863. 1992-08-12
6 Onami Kazutor, et al. JP 7165890. 1995-01-27
7 赵磊, 等. 绝缘材料, 2002(1): 5
8 刘润山. 化工新型材料, 1997(4): 47
9 Kan, et al. US 424135. 1991-04-24
10 Gong Chin, et al. EP 517656. 1992-12-09
11 Nishikawa, et al. JP 234261. 1990-03-04
12 Mikoshiba Satoshi, et al. JP 903044. 1997-01-07
13 Yonemto Kamio, et al. JP 7179756. 1995-01-18
14 Sase Shigeru, et al. JP 5247345. 1992-08-12
15 Camberlin Yves, et al. US 5034503. 1991-07-23
16 Olson Larry D. US 5004775. 1991-04-02
17 Hiraoka Hideki, et al. JP 5320333. 1993-12-03
18 黄志雄, 等. 武汉化工学院学报, 2001, 23(4): 39
19 Weijye Shu, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(4): 2375
20 Yingling Liu, et al. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39(10): 1716
21 Rujong Jeng, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2003, 14(2): 147
22 Chuanshao Wu, et al. Polymer, 2002, 43(6): 1773

23 Ikeda Hisashi, et al. JP 9124897. 1997-01-24

26 Yingling Liu, et al. Polymer, 2004, 45(6) : 1797

24 祝大同. 热固性树脂, 2001, 16(3) : 38

27 范和平, 等. 中国胶粘剂, 1999, 8(5) : 1

25 Koo J M. Fire Technology, 1998, 34(1) : 59

28 Sakai Hiroshi, et al. JP 2002206055. 2002-07-26

RESEARCH PROGRESS ON BISMALEIMIDE RESIN MODIFIED BY FLAME RETARDANT

Liu Shengpeng, Liu Runshan, Li Li, Geng Qin
(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT The recent research progress on the flame retardancy of bismaleimide(BMI) resin is reviewed, including the flame retardant mechanisms and the application of halogenated flame retardants, phosphorus flame retardants, nitrogon flame retardants, sili-
con flame retardants, boron falme retardants, antimony flame retardants and aluminium-magnesium flame retardants. It is pointed out
that halogen-free flame retardant without loss of its physical properties is the developing direction in future.

KEYWORDS bismaleimide resin, flame retardant, modification, copper clad laminate

欢迎订阅《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合
订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业
技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文
核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二
届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖,
入选美国化学文摘(CA) 千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全
年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函
(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应
用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电
子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘,
既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的
所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关
键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4
张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量
专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊
荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。
2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目
见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计
量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电
子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘,
既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的
所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关
键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠售
价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993 ,1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	4	24	30
1997	6	5	30	36
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		760.8	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	4	36	42
1999	4	3.5	14	64
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	
合计	53		295	

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079