

# 低介质损耗增韧剂的合成及应用研究

李成武<sup>1</sup>, 邹静<sup>2</sup>, 周友<sup>2</sup>, 唐安斌<sup>1,2</sup>, 马寒冰<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621000;

2. 四川东材科技集团股份有限公司 国家绝缘材料工程技术研究中心, 四川 绵阳 621000)

**摘要:** 本文设计合成了一种新型低介质损耗增韧剂(Si-DABPA), 并对其结构进行表征, 研究了其对马来酰亚胺(DFE950)的增韧效果。结果表明: Si-DABPA 和二烯丙基双酚 A(DABPA)对 DFE950 具有相同的反应活性, 与 DFE950/DABPA 固化物相比, DFE950/Si-DABPA 固化物的耐热降解性提高, 10 GHz 下介电常数( $D_k$ )和介质损耗因数( $D_f$ )有所降低。与 DFE950/DABPA/PPE 固化物相比, DFE950/Si-DABPA/PPE 固化物的拉伸强度提高, 而弯曲强度和冲击强度变化不大。

**关键词:** 马来酰亚胺; 二烯丙基双酚 A; 介质损耗因数; 增韧剂

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.09.007

## Synthesis and application of low dielectric loss toughening agents

LI Chengwu<sup>1</sup>, ZOU Jing<sup>2</sup>, ZHOU You<sup>2</sup>, TANG Anbin<sup>1,2</sup>, MA Hanbing<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,

Mianyang 621000, China; 2. National Insulating Material Engineering Research Center,

Sichuan EM Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, China)

**Abstract:** A novel low dielectric loss toughening agent (Si-DABPA) was designed and synthesized, and its structure was characterized, then its toughening effect on bismaleimide (DFE950) was studied. The results show that the Si-DABPA and diallyl bisphenol A (DABPA) have the same reactivity to DFE950. Compared with the DFE950/DABPA cured material, the Thermal degradation resistance of the DFE950/Si-DABPA cured material increases, and the dielectric constant ( $D_k$ ) and dielectric loss factor ( $D_f$ ) decrease at 10 GHz. Compared with the DFE950/DABPA/PPE cured material, the tensile strength of the DFE950/Si-DABPA/PPE cured material increases, while the bending strength and impact strength change little.

**Key words:** maleimide; diallyl bisphenol A; dielectric loss factor; toughening agents

## 0 引言

随着电子产品向高频化、数字化、小型化以及高可靠性等方向发展,特别是5G通讯、人工智能、工业互联网等对高频高速的需求,终端设备对印制电路板(PCB)中绝缘介质层的玻璃化转变温度( $T_g$ )、介质损耗因数( $D_f$ )、热膨胀系数(CTE)等指标提出了更高要求,这些指标在很大程度上受到所用基体树脂的影响<sup>[1-2]</sup>。马来酰亚胺作为一种性能优良的耐高温热固性树脂,具有较高的玻璃化转变温度,同时力学性能和电性能十分优良,具有介电常数低、介质损耗低等优点。但和环氧树脂一样,马来酰亚胺也存在固化物交联密度高、韧性较差的缺点,因此提高韧性是达到高技术要求和扩大新应用领域的技术关键<sup>[3-5]</sup>。

二烯丙基双酚 A(DABPA)是马来酰亚胺树脂使用最广泛的一种增韧改性剂,Ciba-Ceigy 公司开

发的 XU-292 和亨斯曼公司的 5292 便是代表性产品,被广泛应用于 PCB 的生产<sup>[6]</sup>。然而 DABPA 分子结构上带有两个强极性羟基,使得固化物的极性和吸水率较大,介质损耗较高,无法应用于对介质损耗要求严格的场景。有机硅树脂是兼具有机基团和无机结构的半无机聚合物,与其他聚合物相比,其在耐热性、耐候性、耐湿性、绝缘性等方面都表现出优异的性能,常被用于 PCB 基板的生产<sup>[7]</sup>。

为解决 DABPA 在增韧改性马来酰亚胺中存在介质损耗偏高的问题,本文设计合成了一种新型的低介质损耗有机硅增韧剂(Si-DABPA),旨在利用 DABPA 和有机硅各自的优异特性,在增韧马来酰亚胺的同时,实现降低介质损耗的目的。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

三甲基一氯硅烷(TMSCl)、N,N-二甲基甲酰胺

(DMF)、吡啶、甲苯,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;多马来酰亚胺(DFE950)、二烯丙基双酚A(DABPA),工业级,四川东材科技集团股份有限公司。

## 1.2 样品制备

低介质损耗增韧剂 Si-DABPA 的合成:称取 60.0 g DABPA 置于带有机械搅拌和温控仪的三颈烧瓶中,加入 200 mL DMF 搅拌溶解,接着加入 30.8 g 吡啶,冰浴降温至 10℃ 以下。然后称取 42.3 g TMSCl,用恒压滴液漏斗在 30 min 内缓慢滴入烧瓶中(温度控制为 5~20℃),滴加完毕后在 5~20℃ 搅拌反应 12 h。加入 200 mL 甲苯,然后用 50 mL 水洗 3 次分相除去吡啶盐酸盐,最后通过减压蒸馏除去甲苯,得到目标产物低介质损耗增韧剂(Si-DABPA),合成路线如图 1 所示。

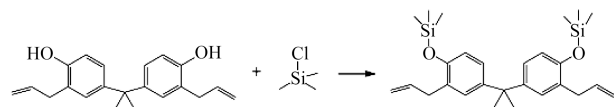


图1 低介质损耗增韧剂(Si-DABPA)的合成路线

Fig.1 Synthetic route of low dielectric loss toughening agent (Si-DABPA)

DFE950/Si-DABPA 和 DFE950/DABPA 体系预聚物的制备:加入 100 g DFE950 于三口烧瓶中,升温至 125℃ 熔化,加入 13 g Si-DABPA 或 DABPA,在 125℃ 下恒温搅拌 150 min,出料得到预聚物。

试样的制备:将以上预聚物研磨成粉,根据性能测试需求置于不同规格的金属框模具中,在真空热压机中压制固化成型。压合参数:抽真空至 5 985~8 710 Pa,压力为 0.5~2 MPa,温度程序为 175℃/1.5 h+215℃/2 h+260℃/4 h。

## 1.3 测试方法

红外光谱使用 Nicolet5700 型红外光谱仪进行测试,选用 KBr 压片法。

核磁共振(NMR)谱使用 Bruker Avance600 型核磁共振仪进行测试,以氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂,TMS 内标。

DSC 使用 Q20 型差示扫描量热仪进行测试, $\text{N}_2$  气氛,气流速度为 40 mL/min,升温速率( $\beta$ )分别为 5、10、15、20℃/min,扫描温度为 40~400℃。

TGA 使用 Discovery 型热重分析仪进行测试,氮气氛围,升温速率为 10℃/min,扫描温度为 40~800℃。

拉伸强度使用 UTM6205 型电子万能试验机按照 GB/T 1303.2—2019 进行测试,速度为 5 mm/min;

弯曲强度使用 UTM6104 型电子万能试验机按照 GB/T 9341—2008 进行测试;冲击强度使用 XJ-300A 型冲击试验机按照 GB/T 1303.2—2019 进行测试。

介电常数( $D_k$ )和介质损耗因数( $D_f$ )采用安捷伦公司的 P9373A 型网络分析仪进行测试,测试频率为 10 GHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 2 为 DABPA 和 Si-DABPA 的红外光谱图。由图 2 可以看出,3 436  $\text{cm}^{-1}$  附近为 DABPA 酚羟基的特征吸收峰;2 967  $\text{cm}^{-1}$  附近是  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}_3$  基团上 C-H 的伸缩振动峰;1 637  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  的伸缩振动峰;1 501  $\text{cm}^{-1}$  和 995  $\text{cm}^{-1}$  处是苯环的特征吸收峰;818  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  上 C-H 的变形振动峰<sup>[6]</sup>。在 TMSCl 与 DABPA 反应后,3 400~3 500  $\text{cm}^{-1}$  处酚羟基的吸收峰在 Si-DABPA 的红外谱图中消失。从以上分析可知,TMSCl 已经引入到 DABPA 的两个羟基末端。

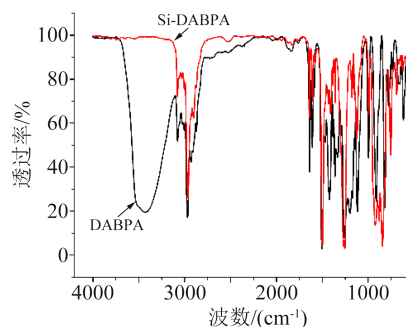


图2 DABPA 和 Si-DABPA 的红外光谱图  
Fig.2 IR spectra of DABPA and Si-DABPA

### 2.2 核磁共振分析

为了确定合成产物结构,对 Si-DABPA 进行核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)分析,结果如图 3 所示。分析图 3 可得, $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.06(s, 2 H), 7.0(d,  $J_{\text{HH}}=8.4$  Hz, 2 H), 6.75(d,  $J_{\text{HH}}=8.4$  Hz, 2 H), 6.02~5.96(m, 2 H), 5.08~5.04(m, 4 H), 3.37(d,  $J_{\text{HH}}=6.5$  Hz, 2 H), 1.69(s, 6 H), 0.34(s, 18 H)。产物结构中各个质子对应的化学位移已标注于图 3 中,可以看出质子化学位移和质子个数与目标化合物 Si-DABPA 一致。

### 2.3 固化动力学研究

DFE950/DABPA 和 DFE950/Si-DABPA 体系在不同升温速率下的 DSC 曲线如图 4~5 所示。由图 4~5 可知,DFE950/DABPA 和 DFE950/Si-DABPA 体系在不同升温过程中出现了明显的放热峰,起始固

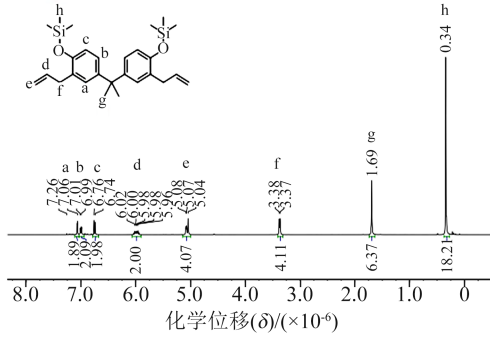


图3 Si-DABPA的核磁共振氢谱图

Fig.3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of Si-DABPA

化温度记为  $T_i$ , 峰值温度记为  $T_p$ , 终点温度记为  $T_f$ , 并汇总于表1中。

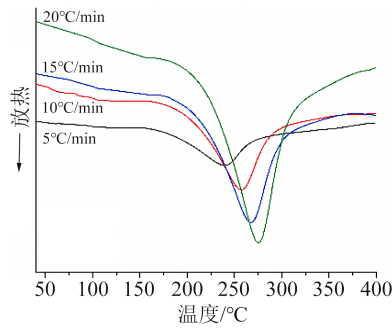


图4 DFE950/DABPA不同升温速率下的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of DFE950/DABPA system at different heating rates

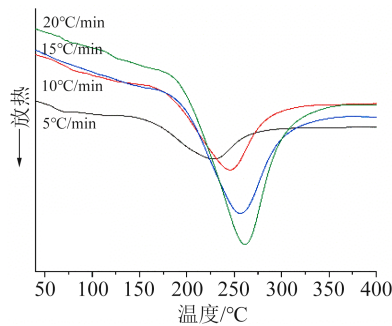


图5 DFE950/Si-DABPA不同升温速率下的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of DFE950/Si-DABPA system at different heating rates

为揭示 Si-DABPA 与 DFE950 的固化反应动力学, 采用 Kissinger 法<sup>[8-10]</sup>计算表观活化能  $E_a$ , 用 Crane 方程<sup>[11]</sup>计算反应级数  $n$  和表观指前因子  $A$ 。

结合表1计算得到 DFE950/DABPA 体系的  $E_a$  为 82.78 kJ/mol, 反应级数  $n$  为 0.90, 表观指前因子  $A$  为  $5.06 \times 10^7$ , 得出 DFE950/DABPA 体系的固化反应动力学方程如式(1)所示。

$$\frac{da}{dt} = 5.06 \times 10^7 (1 - a)^{0.90} \exp\left(-\frac{82.78}{RT}\right) \quad (1)$$

结合表1计算得到 DFE950/Si-DABPA 体系的

表1 不同升温速率下 DFE950/DABPA 和 DFE950/Si-DABPA 的 DSC 数据

Tab.1 DSC data of DFE950/DABPA and DFE950/Si-DABPA system at different heating rates

样品	$\beta$ /(°C/min)	$T_i$ /°C	$T_p$ /°C	$T_f$ /°C
DFE950/DABPA	5	185.7	239.8	269.4
	10	206.5	257.4	289.2
	15	216.9	267.6	300.0
	20	223.0	275.2	306.1
DFE950/Si-DABPA	5	163.9	228.3	264.9
	10	177.7	243.4	280.7
	15	193.6	252.3	294.9
	20	199.1	261.6	300.2

$E_a$  为 85.63 kJ/mol, 反应级数  $n$  为 0.91, 表观指前因子  $A$  为  $1.74 \times 10^8$ , 得出 DFE950/Si-DABPA 体系的固化反应动力学方程式如(2)所示。

$$\frac{da}{dt} = 1.74 \times 10^8 (1 - a)^{0.91} \exp\left(-\frac{85.63}{RT}\right) \quad (2)$$

式(1)~(2)中:  $a$  为固化反应程度;  $T$  为温度;  $R$  为气体常数。

由以上 DSC 分析数据可知, DFE950/Si-DABPA 体系的反应活性及反应级数与 DFE950/DABPA 体系相比并未发生显著变化, 说明采用 TMSCl 对 DABPA 羟基封端改性没有对 DABPA 与 DFE950 的反应活性产生明显影响。

### 2.4 热性能分析

材料的耐热降解性对其使用场景有重要的影响, 对 DFE950/DABPA 和 DFE950/Si-DABPA 固化物进行 TGA 测试, 热失重曲线和相关数据如图6和表2所示。

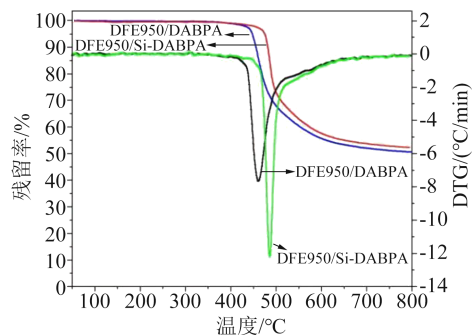


图6 DFE950/DABPA 和 DFE950/Si-DABPA 固化物的 TGA 和 DTG 曲线

Fig.6 TGA and DTG curves of DFE950/DABPA and DFE950/Si-DABPA cured materials

由图6和表2可知, DFE950/Si-DABPA 固化物的5%热失重温度、800°C残留率以及DTG峰值温度

表2 DFE950/DABPA和DFE950/Si-DABPA 固化物的TGA数据

Tab.2 TGA data of DFE950/DABPA and DFE950/Si-DABPA cured materials

特征参数	DFE950/DABPA	DFE950/Si-DABPA
5%热失重温度/°C	447.5	477.9
残留率(800°C)/%	50.54	52.24
DTG峰值速率/(%/min)	-7.66	-12.2
DTG峰值温度/°C	460.7	488.7

均比 DFE950/DABPA 固化物高,表明 DFE950/Si-DABPA 固化物的耐热降解性优于 DFE950/DABPA 固化物,这是由于 DFE950/Si-DABPA 中不含羟基结构<sup>[12]</sup>。由于 Si-DABPA 结构中含有大量甲基,DFE950/Si-DABPA 固化物的最大降解速率(DTG 峰值)比 DFE950/DABPA 固化物大。

### 2.5 电气性能分析

为了分析 TMSC1 对 DABPA 羟基封端改性后,材料介电性能的变化,分别测试了 DFE950/DABPA 和 DFE950/Si-DABPA 固化物在温度为 26~29°C、湿度为 46%~62% 环境下保存不同时间的介电常数( $D_k$ )和介质损耗因数( $D_f$ ),结果如图 7 所示。

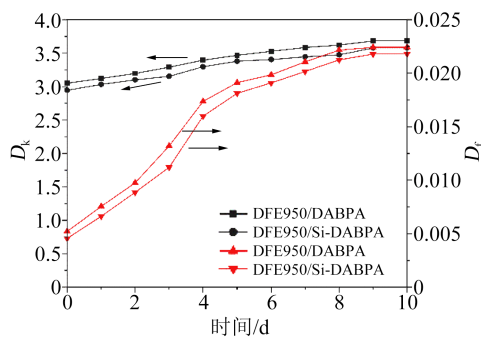


图7 DFE950/DABPA和DFE950/Si-DABPA 固化物在不同时间下的 $D_k$ 和 $D_f$

Fig.7 The  $D_k$  and  $D_f$  of DFE950/DABPA and DFE950/Si-DABPA at different times

由图 7 可知,随着保存时间的延长,DFE950/DABPA 固化物和 DFE950/Si-DABPA 固化物的  $D_k$  和  $D_f$  都缓慢增大并趋向于平稳。在相同条件下,DFE950/Si-DABPA 固化物的  $D_k$  和  $D_f$  均低于 DFE950/DABPA 固化物,在初始条件下,DFE950/Si-DABPA 固化物的  $D_k=2.945\ 98$ ,  $D_f=0.004\ 56$ , DFE950/DABPA 固化物的  $D_k=3.052\ 39$ ,  $D_f=0.005\ 21$ ,在保存至第 10 d 时,DFE950/Si-DABPA 固化物的  $D_k=3.579\ 47$ ,  $D_f=0.021\ 81$ , DFE950/DABPA 的  $D_k=3.683\ 19$ ,  $D_f=0.022\ 43$ 。

### 2.6 力学性能分析

因 DFE950/DABPA 和 DFE950/Si-DABPA 固化

物脆性偏大,不宜制作力学性能测试样品,采用添加质量分数为 20% 的聚苯醚(PPE,  $M_n=35\ 000$ )增韧的方式制备测试样品。DFE950/DABPA/PPE 固化物和 DFE950/Si-DABPA/PPE 固化物的力学性能测试数据平均值如表 3 所示。由表 3 可知,DFE950/Si-DABPA/PPE 固化物的冲击强度与 DFE950/DABPA/PPE 固化物的冲击强度相同,表明 Si-DABPA 保留了 DABPA 的增韧效果,具有与 DABPA 相似的增韧机理。分析认为,加热条件下 Si-DABPA 烯丙基结构首先与 DFE950 双烯加成,降低了 DFE950 树脂的交联度;在高温固化阶段,共轭二烯与马来酰亚胺双键生成刚性环,形成两相结构,当材料受到外力作用时,可以引发微裂纹吸收外力,从而达到增韧的目的<sup>[13-14]</sup>。在拉伸强度方面,DFE950/Si-DABPA/PPE 固化物较 DFE950/DABPA/PPE 固化物有所提高,这可能与三甲基硅氧的柔性结构有关<sup>[15]</sup>。

表3 DFE950/DABPA/PPE和DFE950/Si-DABPA/PPE 固化物的力学性能测试数据

Tab.3 Test data of mechanical properties for DFE950/DABPA/PPE and DFE950/Si-DABPA/PPE cured materials

特征参数	DFE950/DABPA/PPE	DFE950/Si-DABPA/PPE
冲击强度/(kJ/m <sup>2</sup> )	2.9	2.9
拉伸强度/MPa	25.4	29.3
弯曲强度/MPa	44.1	46.1
弯曲模量/MPa	2972	3244
拉伸弹性模量/MPa	1286	1418
断裂伸长率/%	2.20	2.25

## 3 结论

本研究成功合成了一种新型的增韧改性剂 Si-DABPA。DSC 分析结果显示, Si-DABPA 改性 DFE950 保留了原固化体系 DFE950/DABPA 的反应活性,反应活化能  $E_a$  为 85.63 kJ/mol,反应级数  $n$  为 0.91。相比于 DFE950/DABPA 固化物,DFE950/Si-DABPA 固化物的 5% 热失重温度和 DTG 峰值温度有所提高,耐热降解性得到改善。介电性能方面,DFE950/Si-DABPA 固化物的  $D_k$  和  $D_f$  始终低于 DFE950/DABPA 固化物。力学性能方面,DFE950/DABPA/PPE 和 DFE950/Si-DABPA/PPE 固化物的冲击强度和弯曲强度差异不明显,但 DFE950/Si-DABPA/PPE 固化物的拉伸强度较 DFE950/DABPA/PPE 固化物有所提高。

### 参考文献:

[1] 师剑英.浅析高频覆铜板的开发要点[C]//第十八届中国覆铜板技术·市场研讨会论文集.东莞,2017.

- [2] 祝大同. 论高频高速覆铜板发展的新发展趋势[C]//第二十二届中国覆铜板技术研讨会论文集. 珠海, 2021.
- [3] 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.
- [4] 李立, 刘润山, 汪小华, 等. 双马来酰亚胺树脂在印制电路板中的应用进展[J]. 绝缘材料, 2004, 37(5): 51-54.
- [5] 刘莎莎, 范和平. 双马来酰亚胺基体树脂改性研究及其在覆铜板上的应用[J]. 覆铜板资讯, 2008(4): 32-36.
- [6] 赵梦溪, 柳准, 喻淼. 二烯丙基双酚 A 合成工艺的优化[J]. 化学研究, 2016, 27(4): 437-441.
- [7] 霍国洋. 有机硅树脂在覆铜板中的应用分析研究[C]//第二十届中国覆铜板技术研讨会论文集. 苏州, 2019.
- [8] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [9] XU K, CHEN M, ZHANG K, et al. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer[J]. Polymer, 2004, 45(4): 1133-1140.
- [10] 张翠妙. 双马来酰亚胺改性酚醛氰酸酯树脂固化反应及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [11] 党婧, 王汝敏, 韩小勇, 等. ED/MFP 体系的固化工艺及动力学研究[J]. 绝缘材料, 2010, 43(1): 58-61.
- [12] 刘晶如, 巢玲玲, 丁镜, 等. 端羟基超支化聚酯的稳定化改性及热分解行为[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(2): 346-351.
- [13] 王汝敏, 郑水蓉. 双马来酰亚胺/烯丙基双酚 A 共聚树脂的改性研究[J]. 热固性树脂, 1997, 12(1): 16-20.
- [14] 荆佳奇. 双马来酰亚胺工艺改性及增韧研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2020.
- [15] 何小强. 柔性结构改性环氧树脂的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.

收稿日期: 2022-08-25 修回日期: 2022-09-25

作者简介: 李成武(1997-), 男(汉族), 河南信阳人, 硕士生, 主要从事高分子树脂的改性工作; 通信作者: 唐安斌(1968-), 男(汉族), 四川南充人, 研究员, 主要从事高性能阻燃、绝缘材料的研究。