

氰酸酯-双马-碳氢复合树脂体系固化反应动力学及性能

殷卫峰¹, 许永静², 曾耀德^{1,2}, 张济明¹, 刘锐¹, 霍翠¹, 颜善银²

(1. 陕西生益科技有限公司 国家电子电路基材研究中心陕西分中心, 陕西 咸阳 712000;

2. 广东生益科技股份有限公司 国家电子电路基材工程技术研究中心, 广东 东莞 523808)

摘要: 本研究将碳氢(CH)树脂引入氰酸酯-双马(BT)树脂体系制备了氰酸酯-双马-碳氢(BT-CH)复合树脂体系及BT-CH覆铜箔层压板。利用差示扫描热量法(DSC)、傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)研究了BT-CH复合树脂体系的固化反应动力学参数,考察了固化后BT-CH复合树脂体系的介电损耗(D_f)以及热氧老化性能。结果表明:BT-CH复合树脂体系的反应级数、活化能、频率因子小于BT体系,CH树脂对BT树脂的固化反应有促进作用。BT-CH覆铜箔层压板的红外光谱中,氰酸酯基团、酰亚胺基团、乙烯基团特征峰消失或减弱,三嗪环特征吸收峰出现,树脂体系反应充分。扫描电镜显示基板无空洞等微观缺陷。BT-CH基板的 D_f 比BT基板提高了25%,其在153℃下热氧老化4周后 D_f 增加6%,具有优异的耐热氧老化性能。

关键词: 氰酸酯;双马来酰亚胺;碳氢树脂;介电性能

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.10.005

Curing reaction kinetics and properties of cyanate ester-bismaleimide-hydrocarbon composite resin system

YIN Weifeng¹, XU Yongjing², ZENG Yaode^{1,2}, ZHANG Jiming¹, LIU Rui¹, HUO Cui¹, YAN Shanyin²

(1. Shaanxi Sub-centers of National Engineering Research Center of Electronic Circuits Base Materials, Shaanxi Shengyi Technology Co., Ltd., Xianyang 712000, China; 2. National Engineering Research Center of Electronic Circuits Base Materials, Shengyi Technology Co., Ltd., Dongguan 523808, China)

Abstract: In this research, cyanate ester-bismaleimide-hydrocarbon (BT-CH) composite resin system and BT-CH copper clad laminates (CCL) were prepared by introducing hydrocarbon (CH) resin into ester-bismaleimide (BT) resin system. The curing kinetic parameters of BT-CH composite resin system were studied by differential scanning calorimetry (DSC), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). The dielectric loss (D_f) and thermal oxygen ageing properties of BT-CH composite resin were investigated after curing. The results show that the reaction order, activation energy, and frequency factors of BT-CH composite resin system are smaller than those of BT system, CH can promote the curing reaction of BT. According to the FTIR spectra of BT-CH CCL, the characteristic peaks of cyanate group, imide group, and vinyl group disappear or weaken, while that of triazine ring appear, the reaction of resin system is sufficient. SEM shows there is no hole or other microdefect in the BT-CH substrates. The D_f of BT-CH substrate is 25% higher than that of BT substrate, and the D_f of BT-CH substrate increases by 6% after thermal oxygen ageing at 153℃ for 4 weeks, which has excellent thermal oxygen ageing resistance.

Key words: cyanate ester; bismaleimide; hydrocarbon resin; dielectric properties

0 引言

近年来,随着信息技术的飞速发展,信息的传输量、处理量激增,传输频率从千赫兹(kHz)、兆赫兹(MHz)到吉赫兹(GHz),不断向高频化方向发展^[1-3]。高频电路中,覆铜箔层压板的介电损耗(D_f)极大地影响电信号的传输损失,传输损失跟 D_f 成正比,如式(1)所示^[4]。因此减小覆铜箔层压板的 D_f 十

分必要,同时也需要其 D_f 具有较高的耐热氧老化性能,从而能够抵抗户外热、氧条件下长时间的环境考验^[5-10]。

$$P = k \cdot f \cdot D_f \quad (1)$$

式(1)中: P 为信号传播损失; k 为常数; f 为频率。

氰酸酯-双马(BT)树脂是由双马来酰亚胺(bismaleimide)、氰酸酯(trigzine resin)复合制备的一种高性能树脂,具有介电耐热氧老化性能好、热稳定性强、绝缘性好等特点,但BT树脂 D_f 高、成本高,在

基金项目:科技部创新方法工作专项基金(2019IM010203)。

高频电路板商业化方面存在障碍^[11-12]。碳氢(CH)树脂,包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、1,2-聚丁二烯等,具有成本低、 D_f 低、吸水率低等优异性能,但碳氢树脂的 D_f 耐热氧化性能差。因此,综合BT树脂和CH树脂的优势,开发 D_f 低、耐老化性能优异、成本低的BT-CH复合材料具有较高的技术经济价值^[13-14]。氰酸酯、双马来酰亚胺、碳氢树脂体系中可能存在的主要反应如图1所示,通过这些反应形成的化学键以及互穿网络,理论上能够制备出BT-CH复合材料^[15-16]。

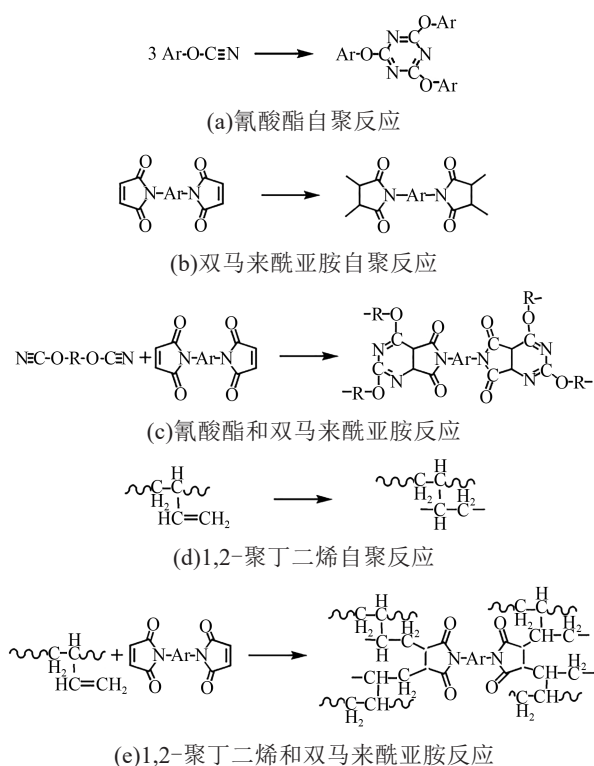


图1 BT和BT-CH中存在的主要反应类型

Fig.1 The main reaction types in BT and BT-CH

目前关于BT、CH复合材料方面的研究还很少,如果BT-CH复合材料能具有低 D_f 和优异的介电耐老化性能,将会为高频电路板的应用提供新的方向。本文旨在研究引入CH树脂对BT树脂体系固化动力学、固化工艺、致密度、高频介电性能基板性能的影响,为BT-CH体系高性价比覆铜箔层压板的制备提供理论支持。

1 实验

1.1 主要原材料

双酚M型氰酸酯单体,牌号为C07MO,分子量为396.49、熔点为69~71℃,扬州天启股份有限公司;低结晶性双马来酰亚胺树脂,牌号为D936,四川

东材科技股份有限公司;氢化苯乙烯丁二烯嵌段共聚物(SEBS),牌号FG1901,苯乙烯含量为30%,美国科腾有限公司;1,2-聚丁二烯,牌号为B3000,数均分子量为3 000,日本曹达株式会社;铜箔,厚度为35 μm,日本金居公司;熔融硅微粉,牌号为SJF0100E,粒径为10 μm,安徽壹石通股份有限公司;玻璃纤维布,牌号为T2116L,泰山玻纤股份有限公司。

1.2 样品制备

BT树脂体系动力学参数样品制备:取300 g丁酮溶剂、90 g双酚M型氰酸酯单体(C07MO)、20 g的低结晶性双马来酰亚胺树脂(D936)、BT质量0.02%的乙酰丙酮钴,加入烧杯中,在室温以500 r/min的转速搅拌3 h后,将胶液倒入金属模具中,在100℃下烘焙6 h,得到树脂混合物,用于DSC、红外测试。

BT-CH树脂体系动力学参数样品制备:取300 g丁酮溶剂、90 g C07MO、20 g的D936、BT质量0.02%的乙酰丙酮钴、30 g的SEBS、30 g的1,2-聚丁二烯(B3000),加入烧杯中,在室温下搅拌3 h后,将胶液倒入金属模具中,在100℃下烘焙6 h,得到树脂混合物,用于DSC、红外测试。

BT半固化片制备:取300 g丁酮溶剂、140 g C07MO、30 g的D936、BT质量0.02%的乙酰丙酮钴、400 g熔融硅微粉(SJF0100E)制备成胶液,搅拌1.5 h,在球磨机中球磨48 h,然后将电子级玻璃纤维布(T2116L)浸渍胶液后,在固化温度 $T_{\text{固化}}$ 下进行烘焙,去除溶剂并使聚合物部分交联固化,制成一定尺寸的半固化片,控制流动度为20%~25%,树脂质量分数为70%~90%。

BT-CH半固化片制备:取300 g丁酮溶剂、90 g C07MO、20 g D936、BT质量0.02%的乙酰丙酮钴、30 g SEBS、30 g B3000、400 g SJF0100E制备成胶液,搅拌1.5 h,在球磨机中球磨48 h,然后将T2116L玻布浸渍胶液后,在固化温度 $T_{\text{固化}}$ 下进行烘焙,去除溶剂并使聚合物部分交联固化,制成一定尺寸的半固化片,控制流动度为20%~25%,树脂质量分数为70%~90%。

BT、BT-CH覆铜箔层压板制备:采用1张铜箔+6张半固化片+铜箔的方式,叠合整齐,在真空压机中热压固化,热压固化程序为 $T_{\text{凝胶}}/33 \text{ MPa}/1 \text{ h}+T_{\text{固化}}/53 \text{ MPa}/1 \text{ h}+T_{\text{后固化}}/33 \text{ MPa}/1 \text{ h}$,升温速率为2℃/min。制备成高频覆铜箔层压板,板材绝缘层的厚度为(0.760±0.025)mm,测量板材的介电常数、耐热氧化等性能。

1.3 测试方法

差示扫描量热(DSC)分析采用TA公司Q20型DSC热分析仪进行。称取约5 mg树脂组合物置于测试坩埚内,在N₂气氛下测试不同温度的DSC曲线,测试温度为40~260℃。

红外测试采用美国Nicolet有限公司Nicolet750型傅里叶变换红外光谱仪进行,采用KBr压片法,扫描分辨率为4 cm⁻¹,扫描64次取平均值。

板材介电常数(D_k)、介电损耗(D_f)测试采用美国是德科技有限公司E5071C型QWED矢量网络分析仪进行,将覆铜箔层压板进行蚀刻后,制备成尺寸为80 mm×80 mm的样品,按照IEC 61189-2-721-2015(SPDR)测试其在10 GHz下的D_k、D_f值。

板材电镜测试采用日本日立公司S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)进行,扫描加速电压为20 kV。

板材热氧老化性能测试:将覆铜箔层压板进行蚀刻后,制备成尺寸为80 mm×80 mm的样品,测试老化起始阶段结果后,在153℃鼓风烘箱中热氧处理,取出后在23℃、50%相对湿度下处理24 h,按照IEC 61189-2-721-2015(SPDR),测试其在10 GHz下的D_k、D_f值。

2 结果与讨论

2.1 BT-CH体系固化动力学研究

BT、BT-CH的DSC曲线如图2所示,从图2可以看出,CH的引入能明显降低BT体系的固化温度。从图2中获取不同升温速率的起始反应温度(T_i)、峰值反应温度(T_p)、终结反应温度(T_f),根据Kissinger、Crane方程^[17-18],计算树脂体系的反应动力学参数。

活化能用Kissinger方程求得,如式(2)所示。以ln(β/T_p²)对1/T_p作图,通过拟合得到一条直线,斜率为-ΔE/R,如图3所示,进而计算出BT、BT-CH体系固化反应的表现活化能ΔE,如表1所示。

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

式(2)中:β为升温速率,K/min;R为理想气体常数,其值取8.314 J/(mol·K)。

Kissinger方程的另一种表达方式如式(3)所示,以ln(β/T_p²)对1/T_p作图,通过拟合得到一条直线,截距为ln(AR/ΔE),从而计算出BT、BT-CH体系的固化反应频率因子,如表1所示。

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/\Delta E) - \Delta E/RT_p \quad (3)$$

式(3)中,A为频率因子。

固化反应级数n可通过Crane方程求得,如式(4)所示。以lnβ对1/T_p值作图,通过拟合得到一条直线,斜率为-ΔE/R,如图4所示,从而计算得出

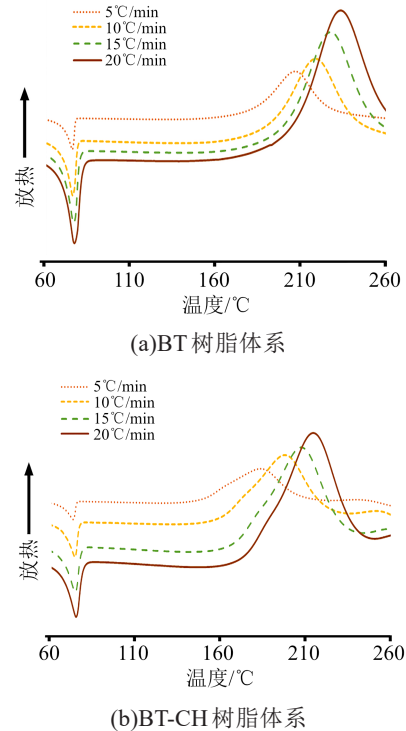


图2 BT和BT-CH树脂体系的DSC曲线
Fig.2 DSC curves of BT and BT-CH resin system

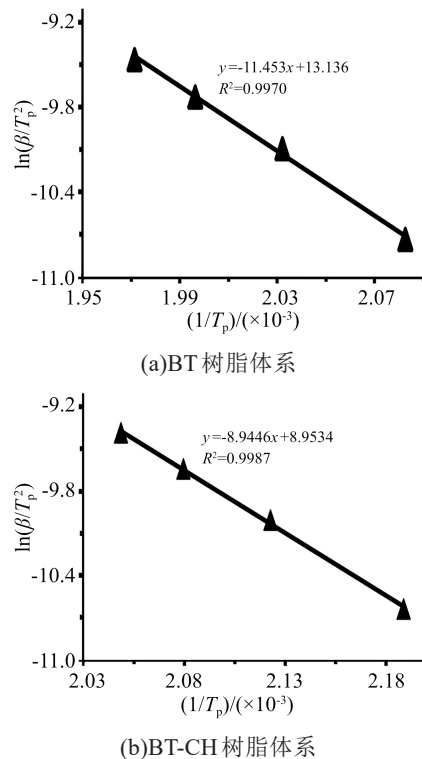
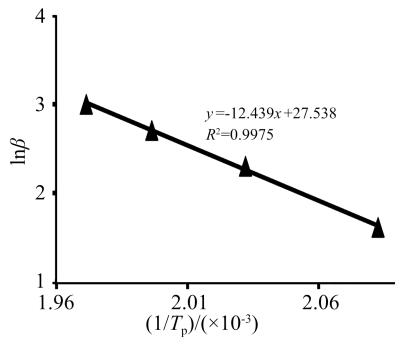


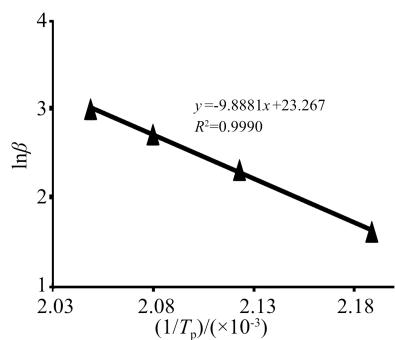
图3 BT和BT-CH树脂体系的Kissinger方程拟合曲线
Fig.3 Fitting curves of Kissinger equation of BT and BT-CH resin system

BT、BT-CH体系固化反应的反应级数n,如表1所示。

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{nR} \quad (4)$$



(a)BT树脂体系



(b)BT-CH树脂体系

图4 BT和BT-CH树脂体系的Crane方程拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of Crane equation of BT and BT-CH resin composition

表1 BT、BT-CH树脂体系的固化动力学参数

Tab.1 Curing kinetic parameters of BT and BT-CH resin system

树脂体系	活化能 ΔE /(kJ/mol)	频率因子 A	反应级数 n
BT体系	96.76	580.51	0.94
BT-CH体系	76.26	6.92	0.93

从表1可以看出,BT-CH树脂体系的反应级数小于BT树脂体系,说明BT-CH树脂体系的反应机理更加复杂。树脂固化反应的表现活化能、频率因子大小可以直观反应固化反应的难易程度。BT树脂体系的活化能大于BT-CH树脂体系,说明在相同反应条件下,碳氢树脂对BT树脂的固化反应有促进作用,降低反应温度。BT树脂体系的频率因子大于BT-CH树脂体系,说明BT-CH树脂体系的反应频率更加缓慢,这可能是因为碳氢树脂的链段长、位阻大。BT树脂体系和BT-CH树脂体系的反应级数差别不大,可能是因为二者都是浇注体高温固化,浓度对反应级数的影响不明显。

2.2 BT-CH树脂体系固化工序参数研究

2.2.1 红外测试结果分析

不同升温速率下BT、BT-CH树脂体系DSC反

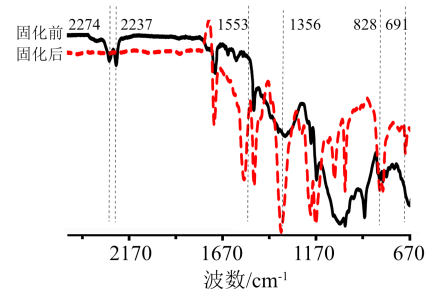
应曲线的热量变化,能揭示树脂体系内部的部分反应变化。从图2(a)可以看出,BT树脂的DSC曲线上 T_i 、 T_p 、 T_f 对升温速率有较大依赖性,为消除这种依赖性,以DSC升温速率分别对 T_i 、 T_p 、 T_f 作图,进行线性回归,外推 β 为0时的温度,即为BT树脂体系的固化温度参数^[19]:凝胶温度($T_{凝胶}$)、固化温度($T_{固化}$)、后固化温度($T_{后固化}$),相应地,从图2(b)可以得到BT-CH树脂体系的固化温度参数,如表2所示。

表2 BT、BT-CH树脂体系的固化温度参数

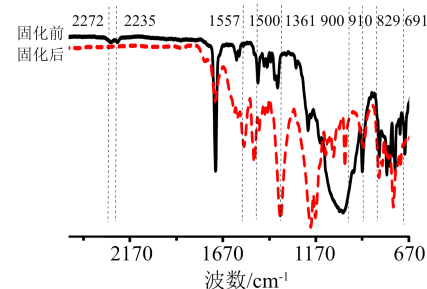
Tab.2 Curing temperature parameters of BT and BT-CH resin system

树脂体系	$T_{凝胶}/^{\circ}\text{C}$	$T_{固化}/^{\circ}\text{C}$	$T_{后固化}/^{\circ}\text{C}$
BT体系	175.5	199.6	217.0
BT-CH体系	140.5	175.3	196.8

根据表2中的温度参数,采用1.2中的方法,分别制备BT、BT-CH树脂体系的覆铜箔层压板。BT、BT-CH树脂体系固化前后的红外光谱如图5所示。从图5可以看出,BT、BT-CH体系固化前,在 2274 cm^{-1} 、 2237 cm^{-1} 附近有氰酸酯基团-OCN吸收峰。热固化后,氰酸酯基团吸收峰消失,在 1553 cm^{-1} 、 1356 cm^{-1} 处出现三嗪环强的特征吸收峰,说明氰酸酯基团-OCN转换为三嗪环。



(a)BT树脂体系



(b)BT-CH树脂体系

图5 BT和BT-CH树脂体系树脂体系的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of BT and BT-CH resin system

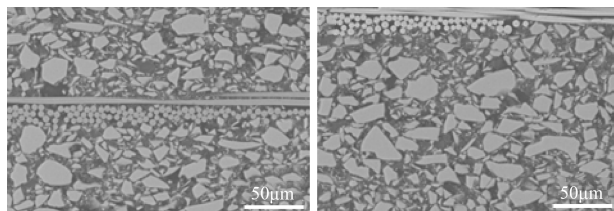
BT、BT-CH树脂体系固化前,在 828 cm^{-1} 、 691 cm^{-1} 附近出现双马来酰亚胺不饱和和双键的特征吸收峰。热固化后,以 1500 cm^{-1} 处苯环骨架振动吸收峰

作为参比, 828 cm^{-1} 、 691 cm^{-1} 附近的吸收峰明显减弱,说明双马来酰亚胺也进行了充分反应。

BT-CH树脂体系固化前在 910 、 963 、 990 cm^{-1} 处有 $\text{CHR}=\text{CH}_2$ 的特征吸收峰,固化后, 963 cm^{-1} 、 990 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失, 910 cm^{-1} 处的特征吸收峰有所减弱,说明双键大部分已发生反应,部分未反应是因为随着固化进行,交联密度增大、链段运动受阻,使得双键不能充分反应。

2.2.2 电镜测试结果分析

对BT、BT-CH树脂体系覆铜箔层压板进行扫描电镜分析,结果如图6所示。从图6可以看出,覆铜箔层压板的致密性强,未出现空洞、填料团聚等缺陷,说明采用2.2所得的固化工艺参数可以满足BT、BT-CH的固化要求^[20]。



(a)BT覆铜板

(b)BT-CH覆铜板

图6 BT覆铜板和BT-CH覆铜板的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of BT and BT-CH resin composite copper clad laminate

2.2.3 热氧老化测试结果分析

BT、BT-CH树脂体系覆铜箔层压板的 D_f 随热氧老化时间的变化如图7所示。从图7可以看出,引入碳氢树脂后,老化起始阶段,BT-CH覆铜箔层压板的 D_f 降低了0.001,降幅为25%,这主要是因为与BT树脂相比,碳氢树脂本身的 D_f 较低。153℃下热氧老化4周后,BT-CH覆铜箔层压板的 D_f 增大0.0002,增幅为6%,保持了BT优异的耐热氧老化性能,这可能是因为碳氢树脂促进了氰酸酯的交联

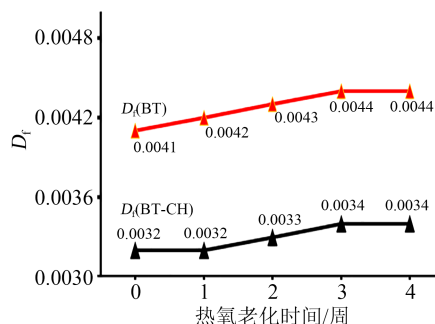


图7 BT和BT-CH覆铜箔层压板的 D_f 随热氧老化时间的变化

Fig.7 Variation of D_f of BT and BT-CH CCL with thermal oxygen ageing time

固化反应,同时碳氢树脂自身聚合反应,增大了交联密度,从而保持优异的耐热氧老化性能。

3 结论

(1)动力学参数研究结果表明,BT-CH树脂体系的反应级数小于BT树脂体系,BT树脂体系的活化能、频率因子大于BT-CH树脂体系,CH树脂对BT树脂的固化反应有促进作用。

(2)根据反应体系固化参数,制备了BT-CH覆铜箔层压板,红外测试结果表明,固化后树脂体系的酰亚胺基团消失,三嗪环特征吸收峰出现,双键特征峰消失或减弱,固化反应充分。

(3)与BT覆铜箔层压板相比,BT-CH覆铜箔层压板 D_f 下降了25%,153℃下热氧老化4周后,BT-CH覆铜箔层压板 D_f 仅增大6%,具有优异的耐热氧老化性能。

参考文献:

- [1] GUO J M, WANG H, ZHANG C X, et al. MPPE/SEBS composites with low dielectric loss for high-frequency copper clad laminates applications[J]. *Polymers*,2020,12(9):1-12.
- [2] LUO Y J, JIN K K, HE C Q, et al. An intrinsically microporous network polymer with good dielectric properties at high frequency [J]. *Macromolecules*,2016,49(19):7314-7321.
- [3] 谌凯,任英杰,张帆,等.基于专利分析的高频覆铜板发展态势研究[J].*绝缘材料*,2021,54(12):101-106.
- [4] 刘军. 高介电常数覆铜箔金属基复合微波介质基板的研制[J].*覆铜板资讯*,2008,4(2):17-20.
- [5] LI J Y, ZHANG Z Y, ZHU T W, et al. Multi-benzocyclobutene functionalized siloxane monomers prepared by Piers-Rubinsztajn reaction for low- k materials[J]. *European Polymer Journal*,2020, 126(5):1-7.
- [6] WANG J J, ZHOU J F, JIN K K, et al. A new fluorinated polysiloxane with good optical properties and low dielectric constant at high frequency based on easily available tetraethoxysilane (TEOS)[J]. *Macromolecules*,2017,50(23):9394-9402.
- [7] MENG J R, LIANG G Z, ZHAO L Z. Study on epoxy matrix modified with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) for application to copper clad laminate[J]. *Composites Science and Technology*,2002,62(6):783-789.
- [8] YU X H, LIANG W H, CAO J H, et al. Mixed rigid and flexible component design for high-performance polyimide films[J]. *Polymers*,2017,9(9):451.
- [9] HOSONO R, UEMICHI Y, HASEGAWA Y, et al. Development of millimeter wave devices based on liquid crystal polymer (LCP) substrate[J]. *IEICE Electronics Express*,2017,14(20):1-13.
- [10] 谢高艺,马春平,全大萍,等. 低介电聚合物材料研究进展[J].*绝缘材料*,2021,51(9):15-29.
- [11] NAIR C P, FRANCIS T. Blends of bisphenol A-based cyanate ester and bismaleimide: Cure and thermal characteristics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2015,74(14):3365-3375.

- [12] CRAWFORD A O, CAVALLI G, HOWLIN B J, et al. Investigation of structure property relationships in liquid processible, solvent free, thermally stable bismaleimide-triazine (BT) resins[J]. *Reactive and Functional Polymers*,2016,102:110-118.
- [13] 殷卫峰,曾耀德,杨中强,等. 液晶高分子聚合物的类型、加工、应用综述[J]. *材料导报*,2022,36(Z1):21100214-5.
- [14] WU B, MAO X, WANG C Y, et al. Different organic peroxides that cure low- k 1,2-PB/SBS/EPDM composites for high-frequency substrate[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*,2020, 26(4):524-535.
- [15] 李文峰,王国建. 氰酸酯/双马来酰亚胺共固化树脂[J]. *材料导报*,2008,22(7):39-43
- [16] 张春庆,王雪,马文花,等. 不同1,2-结构含量聚丁二烯的自由基接枝反应[J]. *高分子材料科学与工程*,2020,36(3):9-15.
- [17] 张翠妙,王嵘,王继辉. 双马来酰亚胺改性酚醛氰酸酯树脂固化反应研究[J]. *玻璃钢/复合材料*,2012(S1):16-20.
- [18] 宋宁,倪礼忠. DAIP 改性环氧树脂体系固化反应动力学[J]. *华东理工大学学报*,2006,32(10):1183-1186.
- [19] 刘晓玲,程彩霞,盛寿日,等. 聚氧硫杂蒽树脂固化特性及其动力学研究[J]. *高分子学报*,2002,33(3):297-300.
- [20] 兰琨,周权,倪礼忠. 氰酸酯树脂改性热固性丁苯树脂的固化及其动力学[J]. *功能高分子学报*,2011,24(1):60-64.

收稿日期:2022-11-30;修回日期:2023-01-18。

作者简介:殷卫峰(1985-),男(汉族),陕西咸阳人,工程师,主要从事高频、高介电有机复合材料的研究;张济明(1968-),男(汉族),陕西咸阳人,高级工程师,主要从事聚合物基复合材料的研究。