

## 空心玻璃微珠改性环氧树脂印刷电路板基材

杨庆泉, 李齐方, 王 静, 张立群\*

(北京化工大学教育部可控化学反应技术基础实验室, 北京 100029)

**摘要:** 对用于印刷电路板的环氧树脂/空心玻璃微珠复合体系的热性能、力学性能、亚微观形态和吸水性进行了系统的研究。实验表明:用空心玻璃微珠填充环氧树脂可提高后者的热性能和力学性能,尤其加入较小粒径的玻璃微珠,环氧树脂体系的  $T_g$  最高可提高  $5^\circ\text{C}$ ;用偶联剂对玻璃微珠表面进行处理,并向体系内加入表面活性剂可获得最佳效果;少量地加入玻璃微珠可降低环氧树脂的吸水性,但随着玻璃微珠含量的增大体系的吸水性会随之增加。加入表面活性剂后,体系保持低吸水性。

**关键词:** 环氧树脂; 空心玻璃微珠; 力学性能; 热性能; 亚微观相态

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9278(2002)11-0052-05

环氧树脂是一种综合性能优良的复合材料树脂基体。但其存在吸湿性大,尺寸稳定性和介电性能差、脆性大、耐热性不高等缺点,不能满足近年来对环氧树脂的使用特性提出的要求,特别是在要求耐热性和韧性都较高的场合。因此,环氧树脂改性和不同结构的新颖环氧树脂得到快速发展<sup>[1]</sup>。特种环氧树脂的使用固然能克服传统环氧树脂特性的缺憾,但由于双酚 A 型环氧树脂的产量占绝大多数,所以改性仍是提高环氧树脂使用性能的主要方法。用高性能树脂如氰酸酯树脂<sup>[2]</sup>、双马来酰亚胺树脂<sup>[3]</sup>、聚酰亚胺树脂等改性环氧树脂,虽然具有很高的耐热性能,但由于其高昂的价格,使之应用受到限制。近年来,中空玻璃微珠(以下简称玻璃微珠)因为其成本低、质轻、改性效果优良而倍受瞩目<sup>[4~6]</sup>。本研究采用玻璃微珠改性环氧树脂,不但达到了改性的效果,而且降低了成本。使之在印刷电路板基材制造领域有广泛的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

溴化环氧树脂, LZA008; 玻璃微珠, 上海正美亚纳米超细材料制造有限公司;

硅烷偶联剂; 双氰胺; 2-甲基咪唑; *N,N*-二甲基甲酰胺, 分析纯, 均为市售;

表面活性剂, 自制。

### 1.2 主要设备

SKFG-01 烘箱, 湖北黄石医疗仪器厂;

双辊浸胶机, 可控温热台, 自制;

热压机, FC-60 台湾珑昌机械有限公司。

### 1.3 主要分析测试仪器

扫描电子显微镜, S-250-III 英国剑桥;

INSTRON-1121 材料实验机, 英国 Instron 公司;

Perkin Elmer Pyris-1 型 DSC 仪, 美国 perkin Elmer 公司。

### 1.4 试样制备

先将双氰胺和咪唑溶于二甲基甲酰胺配成 10% 的溶液。将溴化环氧树脂、双氰胺溶液、咪唑溶液、玻璃微珠按配比混合。机械搅拌 2 h。用  $10\ \mu\text{m}$  和  $2.6\ \mu\text{m}$  处理过与未处理的空心玻璃微珠以不同配比分别制样, 配方见下表。

表 1 基本配方

Tab. 1 Formulations

原料	质量份数
环氧树脂	100
10% 双氰胺溶液	20
10% 咪唑溶液	0.8
$10\ \mu\text{m}$ 和 $2.6\ \mu\text{m}$ 处理过与未处理的空心玻璃微珠	分别加入 0.5、10、15、20

混合液倒入双辊浸胶机的料盘中, 取一片裁剪好的玻璃布进行浸润、压延, 控制复合材料中树脂含量在 42%~47% 之间, 然后放入  $170^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干 4 min 左右, 制成半固化片。

半固化片 4 片为一组, 上下依次覆以铜箔与光滑平整的金属板, 放入热压机中进行热压(热压条件: 压力 4 MPa; 温度和加热时间  $140^\circ\text{C}$ , 1 h +  $180^\circ\text{C}$ , 1.5 h)。

将热压好的固化片, 按测试要求裁成各种尺寸的

收稿日期: 2002-08-21

基金项目: 北京市科技新星计划 编号: 9558101200

\* 通讯联系人

样条。

将表面活性剂加入混合液,重复以上步骤。

### 1.5 性能测试

力学性能测试:将 5 cm × 2.5 cm 样条放入 Instron1121 材料试验机测试试样的弯曲模量、弯曲强度、最大负荷点的弯曲应变(十字头速率 1 mm/min,跨度 25.4 mm)。

热性能测试:采用 DSC 测试试样的玻璃化转变温度(升温速率 10 °C/min)。

亚微观相态结构:用扫描电子显微镜观察体系的微观相态,分析各组分相态及相容性及其对复合体系热性能和力学性能的影响。

吸水性测试:先将制好的试样放入 105 °C 烘箱中烘干 1 h,待完全烘干后,立即用电子天平称出质量。然后放入沸水中浸泡 2 h,到时间后立刻称出试样此时的质量,以此来计算基材的吸水率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能

#### 2.1.1 弯曲模量与弯曲强度

弯曲模量与弯曲强度是印刷电路板基材最重要的力学性能指标,加入玻璃微珠可以使这两种性能有明显的提高。

表 2 环氧树脂/玻璃微珠复合体系弯曲模量

MPa

Tab.2 Flexural modulus of EP/GB composite

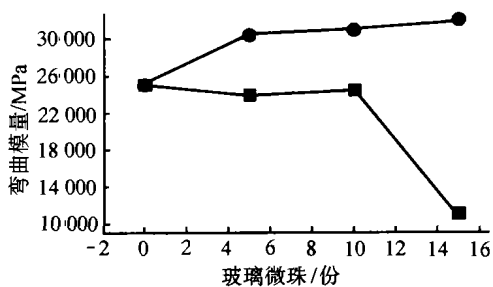
微珠/份	10 μm, 未处理	10 μm, 已处理	2.6 μm, 未处理	2.6 μm, 已处理	10 μm, 已处理加活性剂	2.6 μm, 已处理加活性剂
0	25 050	25 050	25 050	25 050	25 050	25 050
5	21 550	19 200	33 750	24 650	23 900	30 400
10	18 650	20 200	18 650	24 200	24 450	30 950
15	20 400	19 750	19 850	24 800	11 050	32 050
20	21 550	23 100	18 850	23 550		

表 3 环氧树脂/玻璃微珠复合体系弯曲强度

MPa

Tab.3 Flexural strength of EP/GB composite

微珠/份	10 μm, 未处理	10 μm, 已处理	2.6 μm, 未处理	2.6 μm, 已处理	10 μm, 已处理加活性剂	2.6 μm, 已处理加活性剂
0	644	644	644	644	644	644
5	577.5	501.5	693.5	644.5	619.5	700.0
10	464.5	519.5	450.5	547.5	569.0	686.5
15	511.5	446.5	517.0	573.0	354.0	748.0
20	529.5	538.0	448.5	577.5		



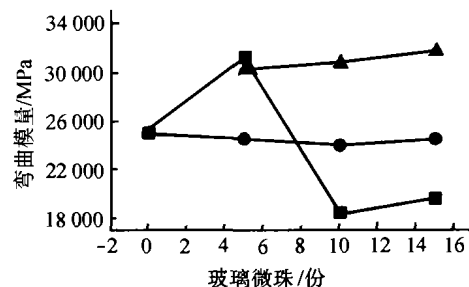
■—10 μm, 已处理, 加活性剂 ●—2.6 μm, 已处理, 加活性剂

图 1 微珠粒径对体系弯曲模量的影响

Fig.1 Effect of diameter of bead on the flexural strength of EP/GB composite

由图 1 可以看出,加入 2.6 μm (小粒径)的玻璃微珠的试样的弯曲模量总体上大于加入 10 μm 玻璃微珠的试样的相应值。

由图 2 可以看出,在加入少量 2.6 μm 微珠时,所有体系试样的弯曲模量都保持或高于未加微珠参考样的弯曲模量。同时也可看出,在加入多份数未处理微珠后,试样的模量明显下降。在加入 2.6 μm 已处理玻璃



■—2.6 μm, 未处理 ●—2.6 μm, 已处理

▲—2.6 μm, 已处理加活性剂

图 2 微珠表面特性对体系弯曲强度的影响

Tab.2 Effect of treating surface of glass-bead on flexural strength of EP/GB composite

微珠的体系和加入 2.6 μm 已处理玻璃微珠并加入表面活性剂的复合体系中,试样的模量随着微珠份数的加入而增加。而且,在相同份数下,加入表面活性剂的体系的模量明显高于未加表面活性剂体系的模量。这说明在加入大量微珠的情况下,经过表面处理工艺后,增加了微珠与环氧树脂的界面粘结性进而提高了试样

的模量。表面活性剂提高了环氧树脂/玻璃微珠基体与玻璃布增强体的亲合性和浸润性。可以使环氧树脂在容纳更多份数的玻璃微珠的同时保持力学性能的持续增长。

由表 3 可看出,强度与模量有相近的变化趋势,产生以上现象的原因是:玻璃微珠本身的强度高于树脂基体,如果与树脂的相容性好的话,还可以起到交联点的作用。因此可以提高树脂的强度和模量。玻璃微珠的目数越高(即粒径越小),比表面积越大,连接的分子

链越多,相当于交联点密度增大。所以,强度和模量也就越高。但是,如果玻璃微珠与树脂的亲合性不好,则破坏了树脂基体的连续性,造成缺陷,使整个体系的强度和模量下降。对玻璃微珠进行表面处理和加入表面活性剂,都可以提高体系的亲合性,从而提高体系的力学性能。

### 2.1.2 最大负荷点的弯曲应变

加入玻璃微珠可以使试样最大负荷点的弯曲应变减小。

表 4 环氧树脂/玻璃微珠复合体系最大负荷点的弯曲应变

%

Tab.4 Flexural strain of maximum loading point of EP/GB composite

微珠/份	10 $\mu\text{m}$ , 未处理	10 $\mu\text{m}$ , 已处理	2.6 $\mu\text{m}$ , 未处理	2.6 $\mu\text{m}$ , 已处理	10 $\mu\text{m}$ , 已处理加表面活性剂	2.6 $\mu\text{m}$ , 已处理加表面活性剂
0	3.080	3.080	3.080	3.080	3.080	3.080
5	3.095	3.030	2.450	2.950	2.845	2.760
10	2.875	2.925	2.585	2.425	2.665	2.060
15	2.920	2.640	3.140	2.470	3.435	3.050
20	2.750	2.630	2.555	2.685		

由表 4 数据可知,加入玻璃微珠后,部分试样的最大负荷点的弯曲应变有不同程度的下降。这是因为玻璃微珠的加入,抑制了分子链的运动,而且由于玻璃微珠本身的应变不大,所以加入玻璃微珠使整个体系的应变减小。

## 2.2 热性能

加入玻璃微珠后,体系的玻璃化转变温度( $T_g$ )有明显提高。

表 5 环氧树脂/玻璃微珠复合体系的  $T_g$  温度  $^{\circ}\text{C}$

Tab.5  $T_g$  of EP/GB composite

微珠/份	10 $\mu\text{m}$ 未处理	10 $\mu\text{m}$ 已处理	2.6 $\mu\text{m}$ 未处理	2.6 $\mu\text{m}$ 已处理
0	124.8			
5	125.9	120.9	126.1	129.8
20	113.3	125.4	126.3	128.3

由表 5 可看出加入玻璃微珠后试样的  $T_g$  普遍升高。这是因为环氧树脂与玻璃微珠复合,如果两相容性好的话,环氧树脂会以玻璃微珠为物理交联点发生物理交联,高分子链的分子运动受到抑制的程度增加。所以,玻璃微珠的加入可以提高体系的玻璃化转变温度<sup>[7]</sup>。如果亲合性差的话,则对玻璃化温度产生不利影响。

图 3 中,000 代表未加玻璃微珠参考样;101 代表加入未处理 10  $\mu\text{m}$  玻璃微珠 5 份的试样;501 代表加入未处理 2.6  $\mu\text{m}$  玻璃微珠 5 份的试样;514 代表加入未处理 2.6  $\mu\text{m}$  玻璃微珠 20 份的试样;511 代表加入已处理 2.6  $\mu\text{m}$  玻璃微珠 5 份的试样。

从图 3 可看出:试样 101 的  $T_g$  低于试样 501。这是因为粒径小的微珠在相同质量的情况下,有较大的

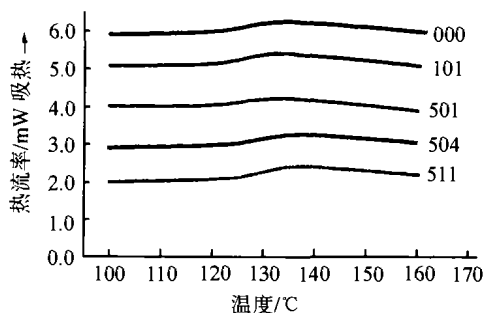


图 3 表面处理工艺,粒径大小,微珠含量对环氧树脂/玻璃微珠复合体系的  $T_g$  的影响

Fig.3 Effect of surface treating, diameter and formula ratio on the  $T_g$  of EP/GB composite

表面积,可连接较多的高分子链,相当于有较高的交联的密度。同样可以从图中看出:试样 501 的  $T_g$  低于试样 511。这是因为对玻璃微珠进行了表面处理,提高了玻璃微珠与环氧树脂体系的亲合性,从而使玻璃微珠能更好地与分子链接合,起到物理交联点的作用。还可以从图中看出:试样 514 的  $T_g$  高于试样 511 的。这是因为在亲合性极佳的情况下, $T_g$  应该是随着玻璃微珠份数的增加而上升。但随着玻璃微珠加入量的增加,微珠之间会产生聚集现象。反而使“交联点”的数目减少,从而降低了  $T_g$ 。

## 3 微观相态研究

体系力学性能和热性能的提高都可以从体系的微观相态中找到原因。电镜照片可看出:试样撕裂后,处理过的玻璃微珠(见图 5)仍包覆在环氧树脂里,说明与树脂有很强的结合力;而未处理的玻璃微珠(见图 4)则

暴露在外,与树脂基体间有明显空隙,说明微珠与环氧树脂无亲和力,加入表面活性剂试样中的玻璃微珠(见图6)基本上被环氧树脂所包覆,说明表面活性剂提高了环氧树脂与玻璃微珠的亲合性。这与对微珠进行表面处理 and 加入表面活性剂能使体系的力学性能和热性

能提高是相一致的。

### 4 吸水率的测定

吸水率也是印刷电路板重要的性能指标,由表6可看出,加入玻璃微珠可以有效地降低体系的吸水率。

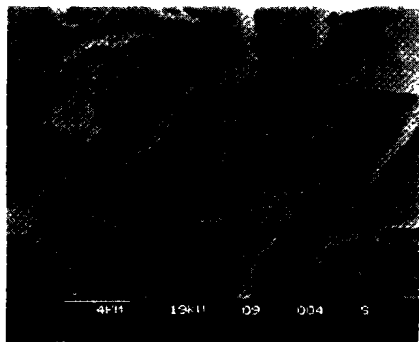


图4 2.6 μm 未处理玻璃微珠

Fig.4 2.6 meshes untreated glass bead

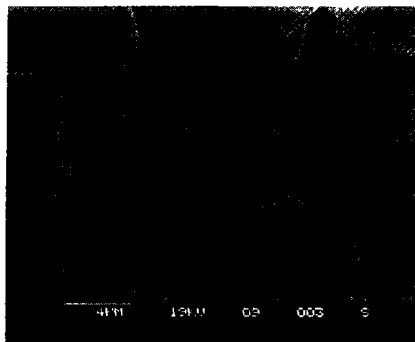


图5 2.6 μm 已处理玻璃微珠

Fig.5 2.6 meshes treated glass bead

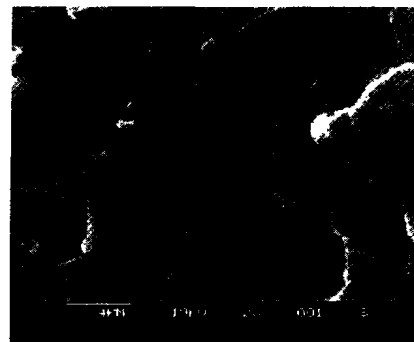


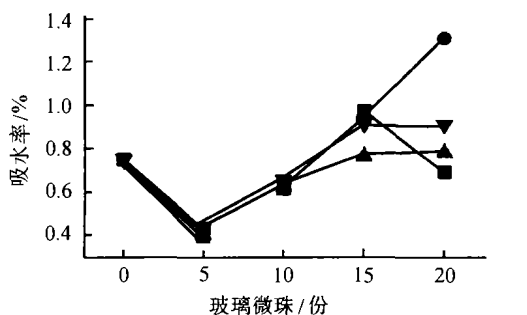
图6 2.6 μm 已处理玻璃微珠,加入表面活性剂

Fig.6 2.6 meshes treated glass bead, and Surfactant was added in it

表6 环氧树脂/玻璃微珠复合体系吸水 %

Tab.6 Absorption of EP/GB composite %

微珠/份	10 μm, 未处理	10 μm, 已处理	2.6 μm, 未处理	2.6 μm, 已处理	10 μm, 已处理加活性剂	2.6 μm, 已处理加活性剂
0	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
5	0.40	0.41	0.41	0.44	0.53	0.55
10	0.62	0.62	0.63	0.66	0.5	0.57
15	0.98	0.96	0.77	0.92	0.81	0.59
20	0.70	1.32	0.79	0.92		

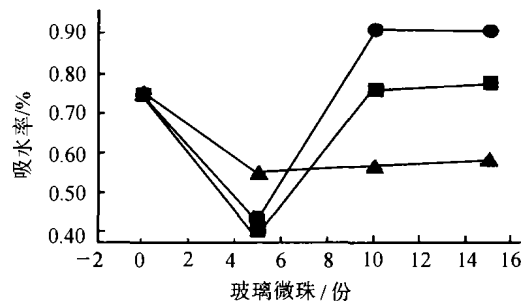


■—10 μm, 未处理 ●—10 μm, 已处理 ▲—2.6 μm, 未处理  
▼—2.6 μm, 已处理

图7 玻璃微珠份数对体系吸水率的影响

Fig.7 Effect of formula ratio on the absorption of EP/GB composite

由表6和图7、图8可以看出,加入少量微珠后,试样的吸水率明显下降,但随着微珠份数的增加吸水率却呈现逐渐升高的趋势。随着玻璃微珠份数的增加,吸水率逐渐增大。这要从化学吸水和物理吸水两方面考虑加入少量玻璃微珠后,由于玻璃微珠本身亲水性差,与树脂混合后,吸水表面有所减少,因此使材料的吸水性降低。这时以化学吸水为主。当微珠的份数加大时,由于掺混与相容的问题,会导致玻璃微珠的聚



■—2.6 μm, 未处理 ●—2.6 μm, 已处理 ▲—2.6 μm, 已处理加活性剂

图8 表面活性剂对吸水率的影响

Fig.8 Effect of Surfactant on the absorption of EP/GB composite 集,从而使玻璃微珠与环氧树脂之间产生较大的空隙,比表面积增大,导致吸水率的增加,这时以物理吸水为主。

由图8还可看出加入表面活性剂后,吸水率下降,但随着玻璃微珠份数的增加吸水率并未明显上升。这主要是由于加入表面活性剂使玻璃微珠在玻璃布基体中均匀分散,使得空隙率大大下降,物理吸水作用明显减少,所以该体系可以保持低吸水率。

### 5 结论

用玻璃微珠填充改性环氧树脂,可以有效地改善

其热性能,力学性能;2.6  $\mu\text{m}$  微珠对环氧树脂的改性效果要优于 10  $\mu\text{m}$  的;处理过的玻璃微珠对环氧树脂的改性效果明显高于未处理玻璃微珠的;表面活性剂的加入进一步提高了体系的热性能和力学性能;少量地加入玻璃微珠可降低环氧树脂的吸水性,加入大量玻璃微珠会使体系的吸水性降低。加入表面活性剂后,吸水率随着玻璃微珠加入量的增长趋势变缓。

#### 参考文献:

- [1] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京:化学工业出版社, 1998, 38.
- [2] SONG SUP KIM. Effect of cyanate ester on cure behavior and thermal stability of epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(6), 85~90.
- [3] MARIE-FLORENCE, GERNIER-LOUSTALOT, CHRISTINE LARTIGA. A study on mechanism and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems[J]. Eur polym J, 1995, 31(11), 1139~1153.
- [4] 杨中强. 具有多微孔结构的电路基材及其性能[J]. 绝缘材料通讯, 1999(6):35.
- [5] AMDOUNI N, SARTEREAU H, GERA J F. Epoxy composites based on glass beads. viscoelastic properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 45(6):1799~1810.
- [6] AMDOUNI N, SAUTEREAU H, GERA J F. Epoxy composites based on glass beads. II. mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46(2):1723~1735.
- [7] 金日光, 华幼卿. 高分子物理(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社, 2000. 196.

## Hollow Glass-Bead Modified Epoxy Resin for Printed Circuits

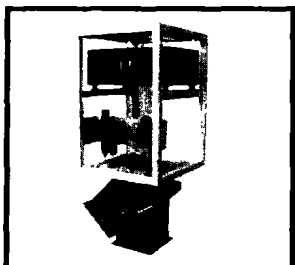
YANG Qing-quan, LI Qi-fang, WANG Jing, ZHANG Li-qun

(Basic Laboratory of Controllable Chemical Reaction Technology of Education Ministry of China, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Sub-micro-morphology, mechanical properties, thermal properties and water absorption of epoxy /hollow glass-bead blend for printed circuits were studied systematically. The results showed that, incorporation of hollow glass-beads into the system improved the mechanical properties and the thermal properties of epoxy resin. Especially, using smaller size of glass-beads, the  $T_g$  of the blend can be increased by 5  $^{\circ}\text{C}$ . If glass-beads were treated with the coupling agent and surfactant was added into the blend, the system obtained the optimum properties. Adding a few glass-beads into epoxy resin decreases the water-absorption of the blend, however, with the increase of the glass-bead contents, the water-absorption of the blend increases. After the surfactant was added, the system kept low water-absorption.

**Key words:** epoxy resin; hollow glass-bead; mechanical property; thermal property; sub-micro-morphology

### T&T Technology (美国)



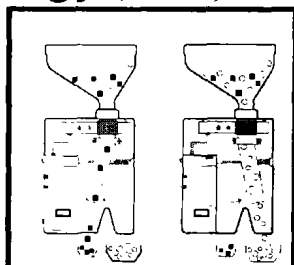
#### Met-Sep BULK

大容量自由落体原料全金属分离器。三线圈传感头设计。生产能力为1000到10000千克/小时。



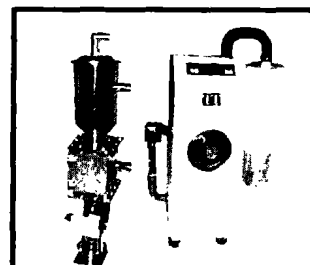
#### Fines-Sep BULK

用于原料, 使用前及使用后塑料制品二次研磨的微粒分离器。生产能力为1000到15000千克/小时。



#### Met-Sep FF

全金属分离器, 用于不锈钢, 黑色金属, 及有色金属的分离。生产能力可达750千克/小时。



#### Fines-Sep OTB

用于要求严格的DVD, CD, 及背光板PC显示器生产的微粒分离器。分离度可达0.001毫米。

塑料微粒及全金属分离器

China@eSeparators.com Tel: (010) 6480-1618 www.eSeparators.com