

Vpliv vrste pospeševalca na lastnosti bromiranega epoksidnega preprega in laminata

Influence of the Type of Accelerator on the Properties of Brominated Epoxy Prepreg and Laminate

F. Barborič¹, Donit Tesniti, Medvode
M. Žigon, Kemijski inštitut, Ljubljana
F. Rovan, Donit Laminati, Medvode

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Pri standardnem impregnacijskem sistemu, sestavljenem iz bromirane epoksidne smole in dicianodoamida kot zamreževala, smo študirali vpliv vrste pospeševalca na reaktivnost preprega in na stopnjo zamreženosti epoksidne smole v laminatu. Smolni sistem v prepregu oz. laminatu smo opredelili z izključitveno kromatografijo (SEC), tekočinsko kromatografijo (HPLC), Fourier-transformirano infrardečo (FTIR) spektroskopijo, termomehansko analizo (TMA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) ter evalvirali vpliv dveh pospeševalcev, benzil-N,N-dimetilamina in 2-metilimidazola na zamreževanje epoksidne smole z dicianodiamidom.

Ključne besede: prepreg, laminat, bromirana epoksidna smola, zamreževanje, SEC, HPLC, FTIR, TMA, DSC

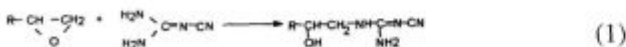
The influence of the type of accelerator on prepreg reactivity and on the degree of cross-linking of epoxy resin in laminate was studied with a standard impregnation system including a brominated epoxy resin and dicyandiamide as a cross-linking agent. On the base of the characterisation of resin's system in prepreg and laminate by size exclusion chromatography (SEC), liquid chromatography (HPLC), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermomechanical analysis (TMA) and by differential scanning calorimetry (DSC), the influence of two accelerators, benzyl-N,N-dimethylamine and 2-methylimidazole on the cross-linking of epoxy resin with dicyandiamide was evaluated.

Key words: prepreg, laminate, brominated epoxy resin, cross-linking, SEC, HPLC, FTIR, TMA, DSC

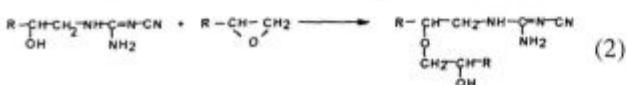
1 Uvod

Pri izdelavi preprega med procesom impregnacije delno reagira smolna matrica do t.i. "B-stanja", v katerem je vezivo v trdnem stanju, vendar topno in taljivo. Z nadaljnjo predelavo preprega med procesom stiskanja pri visokih temperaturah poteče zamreževanje do končne stopnje. Laminati morajo ustrezati definiranim tehničnim zahtevam mednarodnih standardov, zato njihova izdelava zahteva natančno selekcijo meril in obvladovanje tehnoloških parametrov. Potek zamreževanja epoksidnih smol z dicianodiamidom je odvisen predvsem od vrste pospeševalca, temperature, molskih razmerij reaktantov in od uporabljenega topila. Reakcijski mehanizem postane ob velikem številu spremenljivk kompleksen in je še danes predmet intenzivnih raziskav¹⁻³.

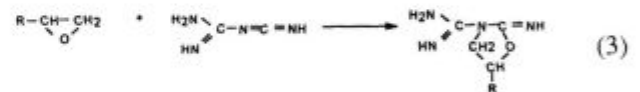
Nesporno je, da je glavna reakcija epoksidne smole z dicianodiamidom (DICY) adicija amino skupin DICY na epoksidno skupino



in zaetrenje sekundarne -OH skupine



Nekateri avtorji navajajo tudi reakcijo cikloadicije v oksazolidine



in reakcijo karbodiimida tautomerne oblike DICY pri višjih temperaturah v spojine, ki vsebujejo >C=O in >C=N- skupine⁴. Prispevek različnih pospeševalcev pri poteku reakcij naj bi bil omejen zgolj na povečanje reakcijske hitrosti, vendar pa so raziskave pokazale, da vrsta pospeševalca vpliva tudi na potek reakcij, npr. pri povečani vsebnosti benzil-N,N-dimetilamina (BDMA) nastaja več oligomernih etrskih struktur kot pri drugih pospeševalcih.

V našem delu predstavljamo študij vpliva vrste pospeševalca na lastnosti preprega in laminata. Za primerljivost in uporabnost rezultatov smo v skladu s tehnološkimi parametri, ki omogočajo izdelavo industrijskih laminatov za tiskana vezja, ki ustrezajo ISO standardom, delež pospeševalcev BDMA in 2-metilimidazola (2MI) prilagodili enaki začetni reaktivnosti impregnacijske mešanice (enak čas želiranja).

2 Eksperimentalno delo

2.1 Impregnacija in stiskanje

Za pripravo impregnacijske mešanice smo uporabili komercialno dostopno bromirano epoksidno smolo (epoksidni ekvivalent 440 g/mol, vsebnost broma 18,5%,

¹ F. Barborič, dipl.inž.kem.
Donit Tesniti, d.o.o.
1215 Medvode, C.kom.Staneta 38

vsebnost suhe snovi 80%), stekleno tkanino (gramatura 200 g/m²), BDMA, 2MI in 10%-no raztopino DICY v metilglikolu, metilglikol in aceton tehnične kakovosti. Impregnacijska mešanica 1: 2,8% DICY in 0,07% 2MI; impregnacijska mešanica 2: 3,0% DICY in 0,194% BDMA, izraženo na maso smole.

Impregnacija je potekala v industrijskem obsegu na vertikalnem impregnacijskem stroju Caratsch, stiskanje pa v laboratorijski stiskalnici (tlak = 40 - 42 bar, temperaturni program stiskanja: 4 min do 117°C, 25 min pri 117°C, 10 min do 175°C, 60 min pri 175°C, hlajenje 3 ure od 175°C do 45°C, uporabljeni so bili štirje listi preprega z 42,5% smole). Vzorce prepregov smo med analizami hranili v hladilniku pri 3°C.

2.2 Analize smole in prepregov

Talilna viskoznost: talilni viskozimeter Eprecht, konus $\alpha = 2^\circ$, temperatura = 170°C

Čas želiranja s TMA: termomehanski analizator Mettler, modul TMA 40

Spremljanje procesa mehčanja in taljenja s TMA: termomehanski analizator Mettler, modul TMA 40

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC): diferenčni dinamični kalorimeter Perkin Elmer DSC 7

- spremljanje reakcije: temperaturno območje 20-270°C, hitrost segrevanja 10°C/min

- določanje T_g zamrežene smole: temperaturno območje 20-160°C, hitrost segrevanja 20°C/min

Izključitvena kromatografija (SEC): tekočinski kromatograf HP1090, DAD detekcija, 6 PL kolon (PLgel 10 μ m mixed, PLgel 5 μ m mixed, 2 x PLgel 5 μ m z nominalno velikostjo por 10 nm in 2 x PLgel 5 μ m z nominalno velikostjo por 5 nm), eluent tetrahidrofurano s pretokom 0,75 ml/min pri temperaturi 40°C; vzorci: 0,1% raztopina v tetrahidrofurano, kalibracija s polistirenskimi standardi

Epoksidni ekvivalent: titrimetrično po DIN 16945

Tekočinska kromatografija (HPLC): tekočinski kromatograf HP 1090, DAD detekcija, kolona Hypersil ODS 5 μ m, 200 x 4,6 mm, eluent THF : voda=40 : 60 do 100% v 75 min, pretok = 1 ml/min; vzorci: 0,1% raztopina v tetrahidrofurano

Določanje vsebnosti DICY s HPLC: tekočinski kromatograf HP 1090, DAD detekcija, kolona Hypersil ODS 5 μ m, 200 x 4,6 mm, eluent metanol : voda 70 : 30, pretok = 1 ml/min; vzorci: pripravljeni s solventno ekstrakcijo DICY z metanolom iz 0,1% raztopine smole v

tetrahidrofurano, metoda eksterne standardizacije (ESTD)

FTIR spektroskopija: FTIR spektrometer Bio-Rad FTS 60, vzorci KBr tablete ali film iz raztopine, število posnetkov = 32, ločljivost = 2 cm⁻¹

2.3 Analize laminatov

FTIR spektroskopija: FTIR spektrometer Bio-Rad FTS 60, abrazija vzorca in KBr tableta, število posnetkov = 32, ločljivost = 2 cm⁻¹

Določanje temperature steklastega prehoda (T_g): predlog IEC publikacije 249, poglavje 4.5.2; termomehanski analizator, modul TMA 40: temperaturno območje 25-200°C, hitrost segrevanja 10°C/min

Določanje izcedka: odrez izcedka in določanje deleža, izraženega na celokupno maso laminata, s tehtanjem; analitska tehtnica Mettler PC 2000

Določanje površinske upornosti: metoda IEC 249-1-2.2

Določanje električne jakosti: metoda IEC 249-1-2.8

Določanje vodovpojnosti: metoda IEC 249-1-4.4

3 Rezultati in diskusija

Iz rezultatov testiranja reaktivnosti smolnega sistema (**Tabela 1**) so razvidne precejšnje razlike v talilni viskoznosti, kljub majhnim razlikam v časih želiranja. Vpliv vrste pospeševalca se torej kaže v izraziti spremembi kemoreoloških karakteristik smolnega sistema.

Razlike v začetku in poteku mehčanja med vzorcema, ki jih podajamo v **Tabeli 2**, so značilne za različno stopnjo polimerizacije polimernega veziva⁵. Rezultati steklastega prehoda T_{g1} , določeni z DSC, kažejo podobno relacijo. Na osnovi nižje entalpije zamreževanja bromirane epoksidne smole pri vzorcu preprega FR-4 (BDMA) in dejstva, da se T_r , T_z in T_{g2} , med vzorcema ne razlikujejo bistveno, lahko sklepamo, da je pri izdelavi preprega obseg reakcije z BDMA večji kot z 2MI. DSC krivulja preprega FR-4 (BDMA) kaže tudi bolj razpotegnjen bimodalni eksotermni vrh, ki nakazuje kombinacijo različnih reakcijskih mehanizmov zamreževanja.

Primerjava rezultatov SEC za vzorce bromirane epoksidne smole in delno zamrežene smole prepregov (**tabela 3, slika 2**) potrjuje ugotovitve na podlagi določanja reaktivnosti in termičnih karakteristik. Delež D₀T₀BEpEp oz. DGEBA, ki med impregnacijo reagira z DICY, je pri prepregu FR-4 (BDMA) nižji kot pri

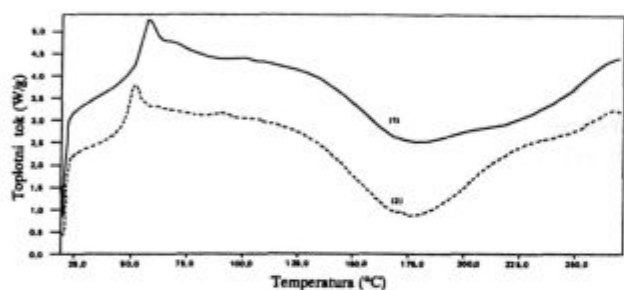
Tabela 1: Reaktivnost impregnacijskih mešanic in prepregov

Table 1: Reactivity of impregnation mixtures and prepregs

	Impregnacijska mešanica z 2MI		Impregnacijska mešanica z BDMA		Prepreg FR-4 (2MI)	Prepreg FR-4 (BDMA)
	po 1 h	po 24 h	po 1 h	po 24 h		
Čas želiranja (170°C), s	263	258	258	228	141	133
Čas želiranja (170°C)-TMA, s	/	/	/	/	328	301
Talilna viskoznost, mPas	/	/	/	/	94720	163840

Tabela 2: Termične karakteristike prepregov
Table 2: Thermal characteristics of prepregs

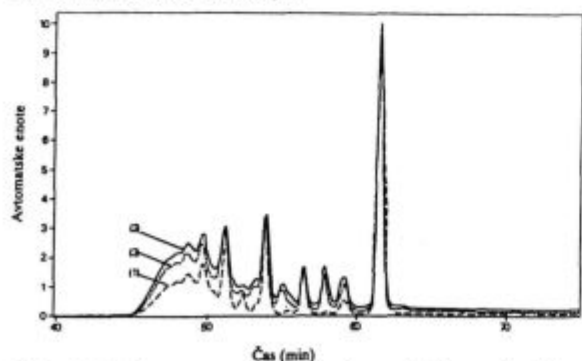
	Prepreg FR-4 (2MI)	Prepreg FR-4 (BDMA)
Začetek mehčanja, °C	59	63
"Onset" temperatura mehčanja, °C	65,8	73,4
"Endset" temperatura mehčanja, °C	82,6	93,9
Sredina intervala mehčanja, °C	74,2	83,7
Temperatura steklastega prehoda delno zamržene smole T_{g1} , °C	48,2	54,7
Začetek reakcije T_1 , °C	90,5	98,3
Temperatura pri maksimumu reakcije T_r , °C	177,8	179,3
Konec reakcije T_z , °C	268,2	269,8
Entalpija zamreževanja ΔH , J/g	103,7	81,5
Aktivacijska energija zamreževanja E_a , kJ/mol	78,4	51,5
Red reakcije n	1,92	1,26
Temperatura steklastega prehoda zamržene smole T_{g2} , °C	129,6	127,9



Slika 1: DSC krivulje zamreževanja prepregov: (1) FR4 (BDMA) in (2) FR4 (2MI)

Figure 1: DSC curves of the cross-linking of prepregs: (1) FR4 (BDMA) and (2) FR4 (2MI)

prepregu FR-4 (2MI). Visoka ločljivost uporabljenega seta kolon nam omogoča, da registriramo pojav novih vrhov pri časih eluiranja 57, 9, 55,0 in 53,3 min, ki jih pripisujemo adicijskim produktom DGEBA in DICY v začetni fazi zamreževanja.



Slika 2: SEC kromatogrami: (1) izhodna epoksidna smola, (2) prepreg FR4 (BDMA) in (3) prepreg FR4 (2MI)

Figure 2: SEC chromatograms: (1) initial epoxy resin, (2) prepreg FR4 (BDMA) and (3) prepreg FR4 (2MI)

Tabela 3: Strukturna analiza smole in prepregov
Table 3: Structural analysis of resin and prepregs

	Izhodna epoksidna smola	Prepreg FR-4 (2MI)	Prepreg FR-4 (BDMA)
SEC, relativne ploščine vrhov, %			
M_n	665	737	761
M_w	1412	1507	1559
$D = M_w/M_n$	2,124	2,043	2,048
D_0T_0BEpEp	33,87	24,12	20,95
D_1T_0BEpEp	5,15	3,53	3,58
D_1T_1BEpEp	11,74+x	9,23+x	8,54+x
D_2T_1CEpOH	2,48+x	2,14+x	2,13+x
D_2T_2BEpEp	9,73+x	11,45+x	11,52+x
D_3T_3BEpEp	11,07+x	12,19+x	12,10+x
D_4T_4BEpEp	8,73+x	9,61+x	9,54+x
Drugi oligomeri $D_nT_mB(C)R_1R_2$	17,23	27,73	31,64
Epoksidni ekvivalent, g/mol	440	764	879
Vsebnost DICY, %	/	0,36	0,30
HPLC, relativne ploščine vrhov, %			
D_0T_0BEpEp	37,05	31,78	29,83
D_1T_0BEpEp	5,70	3,95	3,89
D_1T_1BEpEp	10,94	10,08	9,81
D_2T_1CEpOH	2,25	1,80	1,79
D_2T_2BEpEp	8,15	7,48	6,38
D_3T_2CEpOH	2,46	2,23	2,25
D_3T_3BEpEp	5,45	5,20	4,68
D_4T_3CEpOH	1,79	1,62	1,51
D_4T_4BEpEp	3,53	2,91	2,43
D_5T_4CEpOH	1,36	1,06	1,03
D_5T_5BEpEp	2,01	1,65	1,45
D_6T_6BEpEp	1,09	0,93	0,83
D_7T_7BEpEp	1,01	0,82	0,66
Drugi oligomeri $D_nT_mB(C)R_1R_2$	17,21	28,49	33,01

Legenda oznak:

M_n = številčno povprečje molske mase

M_w = utežno povprečje molske mase

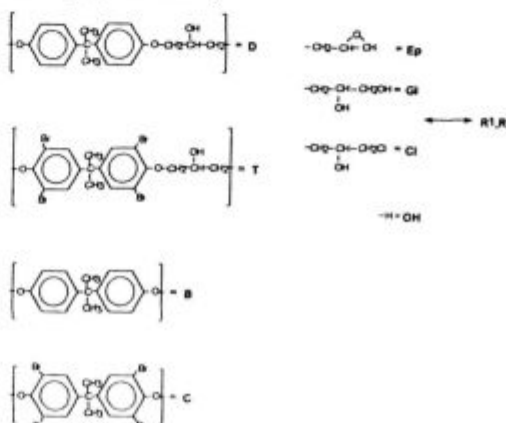
$D = M_w/M_n$ = indeks polidisperznosti

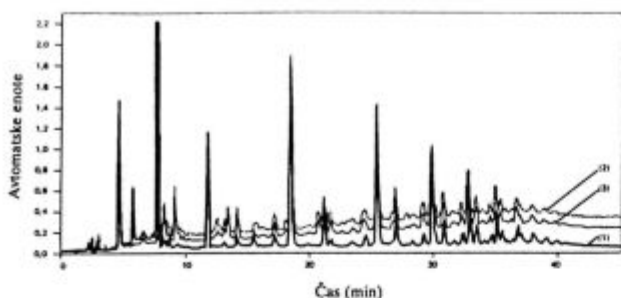
x = prispevek nerazdvojenih komponent

$D_nT_mB(C)R_1R_2$ = oznaka komponente

n = stopnja kondenzacije D

m = stopnja kondenzacije T





Slika 3: HPLC kromatogrami: (1) izhodna epoksidna smola, (2) prepreg FR4 (BDMA) in (3) prepreg FR4 (2MI)

Figure 3: HPLC chromatograms: (1) initial epoxy resin, (2) prepreg FR4 (BDMA) and (3) prepreg FR4 (2MI)

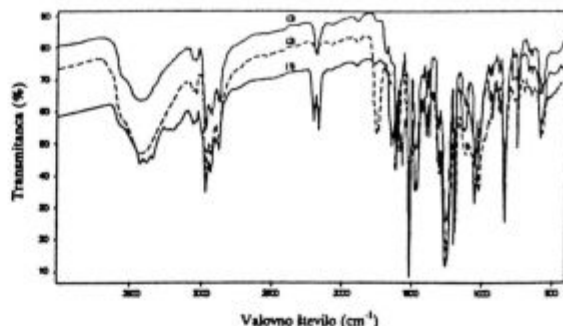
Na osnovi literaturnih podatkov⁶ in analize modelnih epoksidnih smol s HPLC smo asignirali nekatere signale v HPLC kromatogramih smole in smolnega sistema v prepregih (**tabela 3**, **slika 3**). Veliko število signalov kaže na kompleksnost poteka zamreževanja in na tvorbo komponent z različno funkcionalnostjo končnih skupin, kar so potrdile tudi raziskave z MALDI-MS in s kromatografijo pod kritičnimi pogoji (liquid chromatography under critical conditions - LCCC)⁷.

FTIR spektri iz prepregov izločene smole se med seboj bistveno ne razlikujejo. Značilni dublet $-C\equiv N$ skupine pri 2195 in 2159 cm^{-1} , ki pripada DICY, se med procesom impregnacije transformira v singlet, ki ga pripisujemo nitrilni skupini adicijskega produkta epoksid-DICY (reakcija 1) ali produkta, ki nastane pri eterifikaciji sekundarne $-OH$ skupine (reakcija 2). Značilno je, da tudi pri laminatu, ko naj bi bila smola popolnoma zamrežena, v spektru še vedno zaznamo singlet pri 2178 cm^{-1} (**slika 4**), kar se ujema z literaturnimi podatki, da se med zamreževanjem pojavljajo produkti, ki niso sposobni tvoriti tautomerne karboimidne strukture⁴.

Razlike v reaktivnosti smolne matrice in razlike v termičnih karakteristikah in strukturi se najbolj značilno izražajo na končnem produktu - laminatu (**tabela 4**). Pri laminatu, ki je bil izdelan iz smolnega sistema z BDMA, opazimo bistveno nižjo stopnjo zamreženosti (nižji T_g) in manjši izcedek, ki pa se lahko spremeni tudi v nezalost površine laminata, ki vodi v odstopanje od predpisane tolerance debeline.

Tabela 4: Analiza laminatov
Table 4: Analysis of laminates

	Laminat FR-4 (2MI)	Laminat FR-4 (BDMA)
Temperatura steklastega prehoda T_g , °C	118,1	113,1
Površinska upornost, Ω	$4,85 \cdot 10^{13}$	$19,1 \cdot 10^{13}$
Prebojna napetost, kV	18 (2 s)	18 (2 s)
Vodovpojnost, mg	3,7	3,9
Izcedek, %	13,02	9,04



Slika 4: FTIR spektri: (1) impregnacijska mešanica, (2) laminat FR4 (BDMA) in (3) prepreg FR4 (BDMA)

Figure 4: FTIR spectra: (1) impregnation mixture, (2) laminate FR4 (BDMA) and (3) prepreg FR4 (BDMA)

4 Sklepi

Študirali smo vpliv vrste pospeševalca na porazdelitev in povprečna molskih mas ter na reaktivnost bromirane epoksidne smole v prepregu in na zamreženost epoksidne smole v laminatu. Metode, ki smo jih uporabili, kažejo dobre medsebojne korelacije in so primerne za spremljanje poteka zamreževanja med industrijsko izdelavo laminatov za elektrotehnične namene. Na osnovi karakterizacije s kromatografijo, spektroskopijo in termičnimi analizami smo ugotovili, da s pospeševalcem BDMA v prvi fazi zamreževanja (izdelava preprega) dosežemo višjo stopnjo zamreženja kot z 2MI, kar se ujema z literaturnimi podatki⁴. S tehničnega vidika pa uporaba 2MI pri izdelavi industrijskih laminatov za elektrotehnične namene omogoča lažje kontroliranje procesa impregnacije, še posebej zato, ker ni potrebno, tako kot pri BDMA, dolgotrajno čakanje na ustalitev reaktivnosti impregnacijske mešanice.

5 Zahvala

Pripravek je del razvojnega projekta Razvoj in verifikacija kompozitov za uporabo v elektrotehnik, ki ga financirata Donit Laminati, d.o.o. in Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, za kar se jima zahvaljujemo.

6 Literatura

- ¹ M. Oprešnik, A. Šebenik, M. Žigon, U. Osredkar, *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 39, 1992, 33-46
- ² A. Pfitzmann, A. Fischer, K. Fryauf, M. Fedtke, *Polym. Bull.*, 27, 1992, 557-564
- ³ M. Oprešnik, A. Šebenik, *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 38, 1991, 507-520
- ⁴ A. Pfitzmann, K. Schlothauer, M. Fedtke, *Polym. Bull.*, 27, 1991, 59-66
- ⁵ C. A. Smith, *Circuit World*, 12, 1985, 29-33
- ⁶ J. Schillgalies, M. Martin, *Epoxidharzsystem für Elektrotechnik und Mikroelektronik, 1. Tagung über Polymere für die Elektrotechnik/Elektronik*, 24-26 september 1985, Berlin
- ⁷ H. Pasch, R. Ünvericht, M. Resch, *Angew. Makromol. Chem.*, 212, 1993, 191-200