

# 含醚结构双苯并环丁烯树脂的合成与性能

王在铎<sup>1</sup> 左小彪<sup>2</sup> 余瑞莲<sup>2</sup> 李杰<sup>2</sup> 冯志海<sup>2</sup>

(1 海军驻中国运载火箭技术研究院代表室,北京 100076)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 以4-溴苯并环丁烯为封端剂,在氯化亚铜催化下,与双酚 A 和双酚 N 发生亲核取代反应,合成了两种双苯并环丁烯封端的含醚单体 BCB-1 和 BCB-2。两种单体的熔融温度低于 100℃,在 100-200℃ 熔体黏度低于 1 Pa·s,表现出宽的加工窗口和良好的成型工艺性能。BCB-1 和 BCB-2 两种树脂固化物的  $T_g$  分别为 269 和 232℃,  $T_d^{5\%}$  分别为 450 和 433℃,介电常数分别为 2.88 和 2.58,损耗因子分别为  $8.4 \times 10^{-3}$  和  $2.7 \times 10^{-3}$ ,表现出良好的耐热稳定性和优异的介电性能。其中 BCB-2 树脂由于在分子结构中引入了具有低摩尔极化度的大体积侧基—CF<sub>3</sub>,因此表现出更低的介电常数和损耗因子。

**关键词** 苯并环丁烯,树脂,合成

## Synthesis and Properties of Novel Bis-Benzocyclobutene-Endcapped Monomers Containing Ether Structures

Wang Zaiduo<sup>1</sup> Zuo Xiaobiao<sup>2</sup> Yu Ruilian<sup>2</sup> Li Jie<sup>2</sup> Feng Zhihai<sup>2</sup>

(1 Naval Representative Office in China Academy of Launching Vehicle and Technology, Beijing 100076)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Two novel bis-benzocyclobutene-terminated monomers containing ether structure, BCB-1 and BCB-2 were synthesized by the nucleophilic reaction between 4-bromobenzocyclobutene and bisphenol A or N, by using cuprous chlorine as catalyzer. The cure behavior and processability of the two monomers were evaluated by DSC and rheometer. After curing, the thermal stability and dielectric properties of these cured resins were also investigated. The experimental results indicate that these monomers possess excellent processability, and that the cured resins derived from them have good thermal stability and outstanding dielectric properties.

**Key words** Bis-benzocyclobutene-endcapped, Monomers, Synthesis

### 1 引言

热固性树脂具有优异的工艺性能、良好的耐热性能和突出的尺寸稳定性而广泛应用于航天航空、电子电器、汽车、船舶和建筑等领域,成为人们研究的重点和热点<sup>[1-4]</sup>。苯并环丁烯树脂(BCB)是其中的典型代表之一,独特的非极性四元环化学结构赋予其适中的固化温度、固化过程中无小分子放出、低的介电常数和损耗因子以及良好的力学性能等综合优异性能。它这使其作为低介电层间绝缘材料和高亮度钝化薄膜在微电子领域得到了广泛重要应用,如陶氏化学公司研制的 Cyclotene 系列树脂, Tan 和 Arnold 等开发的含酰亚胺结构 BCB 树脂,以及 Kirchhoff 等合成的

含酯结构 BCB 树脂<sup>[5-8]</sup>。国内关于 BCB 树脂的研究还处于刚刚起步阶段,范琳和黄发荣等分别合成了含硅氧烷结构和酰亚胺结构的 BCB 树脂<sup>[9-12]</sup>。

BCB 树脂也存在弱点,如 Cyclotene 系列树脂的耐热氧化稳定性不佳,在 150-300℃ 空气条件下会发生热氧化失重;刚性酰亚胺结构的引入虽然提高了 BCB 树脂的耐热和热氧化稳定性,但同时也带来了高的熔点和窄的加工窗口,使其工艺成型变得困难;同样,引入酯结构虽然使 BCB 树脂的耐热稳定性和成型工艺性能都得到了改善,但也出现了吸水率升高、化学稳定性不理想等缺点。

为了制备同时兼具高耐热稳定性和良好成型工

收稿日期:2009-06-19;修回日期:2010-03-22

作者简介:王在铎,1970 年出生,工程师,主要从事运载火箭技术研究与管理。E-mail: zuoxiaob@iccas.ac.cn

艺性能的 BCB 树脂,本文通过分子设计,在分子水平上对 BCB 树脂进行改性,引入了相对柔性的芳醚和含氟芳醚结构,合成了两种的 BCB 单体及其树脂,并系统研究了其化学结构与固化特性、成型工艺性能、耐热性能和介电性能之间的相互关系。

## 2 实验

### 2.1 原料与仪器

4-溴苯并环丁烯,3,5-双三氟甲基-苯乙酮(9FBO)自制;苯酚,双酚 A,吡啶,氯化亚铜,钠和甲醇购自北京化学试剂公司。

核磁氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )和质谱(MS)分别采用 Bruker DMX-400 核磁共振仪和 AEI MS-50 型质谱仪测定;红外光谱采用 Perkin-Elmer 782 型傅里叶红外光谱测定;DSC、TGA 和 DMA 均采用 Perkin-Elmer 7 系列热分析仪测定,氮气流速 20 mL/min, TGA 和 DMA 的升温速率度分别为 10 和 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ;流变学性能测试使用美国 TA 公司的 AR2000;表面电阻和体积电阻采用 Hewlett-Packard 4284A 型高阻计测定;介电常数和损耗因子采用电桥法测定,选用的测试仪器为 LKI-1 型电容仪,测试频率和温度分别为 1 MHz 和 25 $^\circ\text{C}$ 。

### 2.2 BCB 单体及树脂的制备

采用经典的 Ullmann 醚化反应合成 BCB 单体,以 BCB-2 为例,通过两步反应合成。

(1)在配有机械搅拌、滴液漏斗、回流冷凝管和加热套的三口烧瓶中分别加入 9FBO 100 g,苯酚 50 g,机械搅拌,待溶液呈均相透明后,缓慢滴加 10 g 三氟甲磺酸。滴加完毕后,缓慢加热使溶液升温到 60 $^\circ\text{C}$ ,并在该温度下保温反应 10 h。停止加热,溶液冷却后抽滤,所得固体物经乙醇重结晶得到产物双酚 N。

(2)在配有机械搅拌、滴液漏斗、回流冷凝管和加热套的三口烧瓶中分别加入双酚 N 100 g,含 10% 甲醇钠的甲醇溶液 50 g,搅拌反应 1 h 后蒸馏除去全部甲醇,然后向反应瓶中加入 20 g 4-溴苯并环丁烯,100 mL 吡啶和 1 g 氯化亚铜,缓慢加热至溶液回流,保持溶液回流反应 20 h 后停止加热,待其冷却到室温后经抽滤、旋蒸和石油醚/乙醇重结晶得到单体 BCB-2,产率 65%。

采用图 1 所示的固化制度来制备 BCB 树脂: $\text{N}_2$  下 245 $^\circ\text{C}$  固化 2 h,260 $^\circ\text{C}$  后固化 4 h。

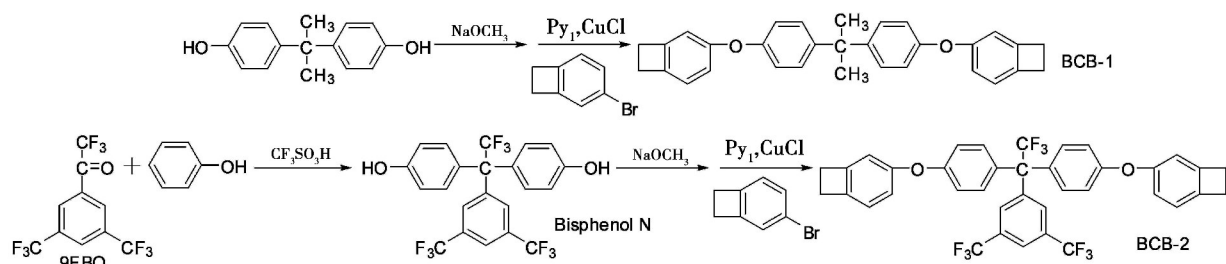


图 1 BCB 单体的合成路线

Fig. 1 Synthesis of BCB monomers

## 3 结果与讨论

### 3.1 BCB 单体的合成

以吡啶为吸酸剂,在氯化亚铜的催化下,由双酚

A 和 N 与 4-溴苯并环丁烯经 Ullmann 醚化反应合成了两种单体 BCB-1 和 BCB-2。图 2 为 BCB-2 的 $^1\text{H}$  NMR 表征。

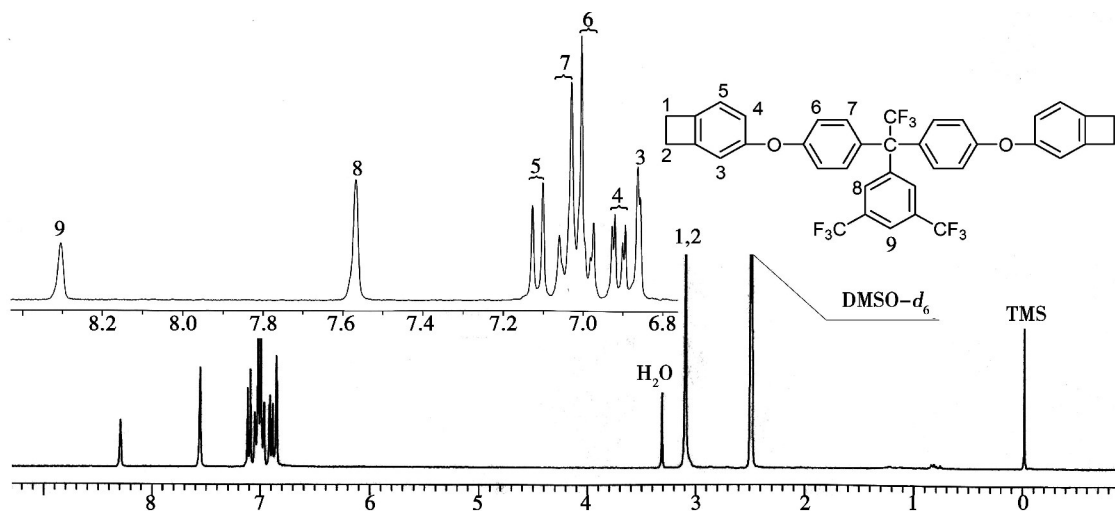


图 2 BCB-2 的 $^1\text{H}$  NMR 谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BCB-2

由于三氟甲基的强吸电子作用,与其相邻的氢原子  $H_8$  和  $H_9$  分别出现在低场 8.5 和 8.9 附近,同时苯并环丁烯四元环的特征吸收峰出现在高场 3.1,其余各氢原子的归属也十分明确。质谱分析结果表明产物的分子离子峰为 458 和 652,与理论分子量相吻合。上述表征证明已经得到了具有预定结构的目标产物。

### 3.2 BCB 单体的流变性能

图 3 是 BCB-1 和 BCB-2 在升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  时的复合黏度随温度变化曲线。可见,BCB-1 和 BCB-2 的复合黏度分别在 40 和  $80^\circ\text{C}$  之后随温度升高而快速下降,在  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  达到黏度的最小值并保持稳定,黏度小于  $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ , $220^\circ\text{C}$  之后黏度迅速上升,这是由于苯并环丁烯四元环已经发生开环,生成具有高反应活性的邻二甲烯醌中间体,然后进一步相互反应,使树脂分子质量迅速增大,导致树脂开始凝胶,黏度快速上升。流变结果表明两种单体具有优异的工艺性能,熔点均在  $100^\circ\text{C}$  以下,熔体黏度低且加工窗口宽。

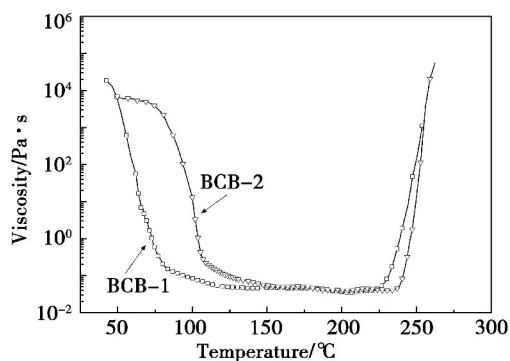


图 3 BCB-1 和 BCB-2 的升温流变曲线

Fig. 3 Dependencies of complex viscosity on temperatures for BCB-1 and BCB-2

### 3.3 BCB 单体的固化制度

采用外推法得到这类树脂的固化程序为  $\text{N}_2$  下  $245^\circ\text{C}$  固化 2 h, $260^\circ\text{C}$  后固化 4 h。

图 4 是两种单体在  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  时的 DSC 曲线,两种单体具有相似的固化行为,在  $220\text{--}270^\circ\text{C}$  出现一个强的放热峰,这是由于苯并环丁烯四元环在  $200^\circ\text{C}$  以上开环,首先生成具有高反应活性的邻二甲烯醌中间体,然后相互之间随机以双自由基机理或 Diels-Alder 加成机理进行聚合,最终形成具有交联网络结构的树脂。图 5 为两种单体及其树脂的红外谱图,两种单体的四元环内特征吸收峰出现在  $1475\text{ cm}^{-1}$  附近。完全固化后,该处的吸收峰彻底消失,在  $1505\text{ cm}^{-1}$  出现一个新的吸收峰,归属于所生成的亚甲基的 C-H 对称振动吸收。由此可见,两种单体在上述固化条件下已经固化完全。

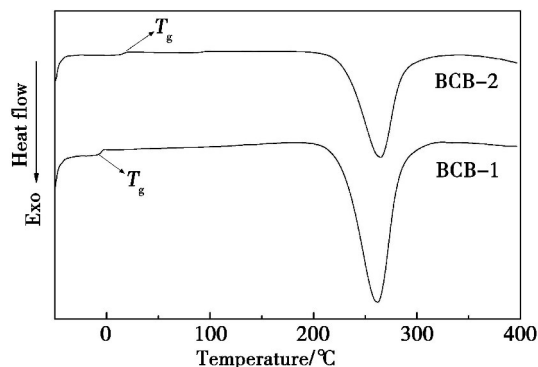


图 4 BCB-1 和 BCB-2 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of BCB-1 and BCB-2

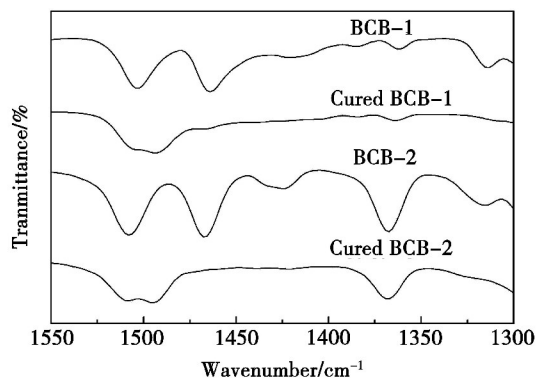


图 5 BCB-1 和 BCB-2 固化前后的红外对比谱图

Fig. 5 FTIR spectra of BCB-1 and BCB-2

### 3.4 BCB 树脂的热性能

图 6 和图 7 为 BCB-1 和 BCB-2 的 TGA 和 DMA 曲线,相应数据见表 1,可以发现两种树脂均具有较好的耐热稳定性, $400^\circ\text{C}$  以下无明显的热失重, $T_d^5$  也分别达到  $450$  和  $433^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$  残重率在 25% 以上。

由于具有高的交联密度,两种树脂的  $T_g$  分别为  $269$  和  $232^\circ\text{C}$ ,而且在  $200^\circ\text{C}$  以下表现出良好的力学性能保持率,储存模量基本保持不变。BCB-2 相比于 BCB-1 表现出更高的耐热稳定性, $700^\circ\text{C}$  残重率提高了约 5%,这是因为引入了具有阻燃功能的三氟甲基,但同时由于大体积苯侧基和三氟甲基的引入,可能降低了 BCB-2 树脂的交联密度,使 BCB-2 的  $T_g$  大大低于 BCB-1。

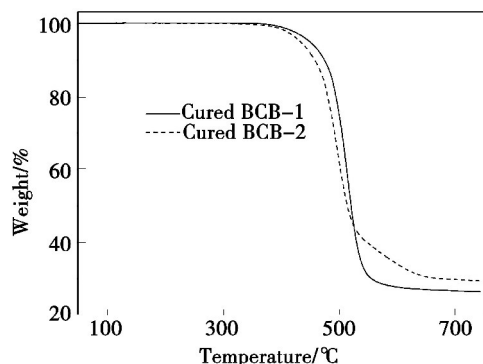


图 6 BCB-1 和 BCB-2 树脂固化物的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of cured BCB-1 and BCB-2

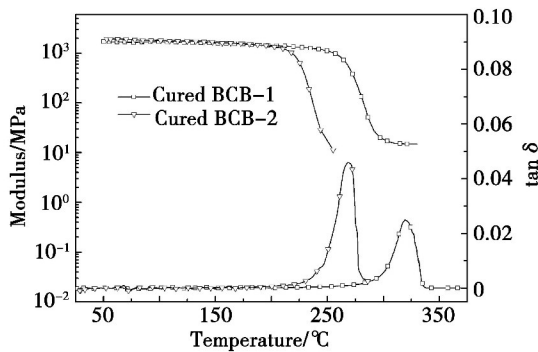


图7 BCB-1和BCB-2树脂固化物的DMA曲线

Fig.7 DMA curves of cured BCB-1 and BCB-2

表1 BCB-1和BCB-2树脂固化物的热性能分析<sup>1)</sup>

Tab.1 Thermal Properties of cured BCB-1 and BCB-2

样品	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$R_w/\%$	$G'_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$\tan\delta^2/^\circ\text{C}$
BCB-1	482	450	474	25.4	252	269
BCB-2	461	433	457	29.5	213	232

注1):  $G'_{\text{onset}}$  为储存模量拐点所对应的温度;  $\tan\delta^2$  为  $\tan\delta$  最大值所对应的温度。

### 3.5 BCB树脂的电性能

表2为两种树脂固化物的电绝缘性能实测数据,可以看出BCB-1和BCB-2树脂的 $\rho_v$ 分别为 $2.05 \times 10^{16}$ 和 $8.46 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\rho_s$ 分别为 $3.28 \times 10^{17}$ 和 $8.65 \times 10^{17} \Omega$ ;  $\epsilon_r$ 分别为2.88和2.58,  $\tan\delta$ 分别为 $8.4 \times 10^{-3}$ 和 $2.7 \times 10^{-3}$ ,上述性能数据表明BCB-1和BCB-2树脂均具有良好的电绝缘性能和优异的介电性能,这是因为两种树脂的分子主要由低极性饱和烷烃及芳烃结构组成,不含有强极性基团,使树脂的分子结构具有低摩尔极化度,而聚合物的绝缘性能、介电常数及损耗因子一般与其分子结构的摩尔极化度成反比。

表2 BCB-1和BCB-2树脂固化物的电性能

Tab.2 Electric and dielectric properties of cured BCB-1 and BCB-2

样品	F/%	$\rho_v/10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_s/10^{17} \Omega$	$\epsilon_r$	$\tan\delta/10^{-3}$
BCB-1	0	2.05	3.28	2.88	8.4
BCB-2	25.0	8.46	8.65	2.58	2.7

BCB-2树脂相比于BCB-1表现出更低的介电常数及损耗因子,这一方面是因为BCB-2树脂分子结构中含有大量的具有强吸电子能力的 $-\text{CF}_3$ ,对苯环上的 $\pi$ 键电子表现出强烈的束缚作用,从而使整个分子结构具有更低的摩尔极化度;另一方面是因为BCB-2树脂中引入了大体积侧基 $-\text{CF}_3$ ,破坏了树脂分子的堆砌规整性,增大了分子间的自由体积,从而在一定程度上降低了树脂的密度,而材料的介电常数和损耗因子一般与其密度成正比。

## 4 结论

通过Ullmann醚化反应成功制备出了两种的含有柔性醚键结构的双苯并环丁烯单体BCB-1和BCB-2,研究表明两种单体的熔融温度低于 $100^\circ\text{C}$ ,在 $100-200^\circ\text{C}$ 熔体黏度低于 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,表现出具有宽的加工窗口和良好的成型工艺性能。BCB-1和BCB-2树脂固化物的 $T_g$ 分别为 $269$ 和 $232^\circ\text{C}$ 、 $T_d^5$ 分别为 $450$ 和 $433^\circ\text{C}$ 、介电常数分别为2.88和2.58,损耗因子分别为 $8.4 \times 10^{-3}$ 和 $2.7 \times 10^{-3}$ ,表现出良好的耐热稳定性和优异的介电性能。其中BCB-2树脂由于在分子结构中引入了具有低摩尔极化度的大体积侧基 $-\text{CF}_3$ ,因此表现出更低的介电常数和损耗因子。

### 参考文献

- [1] 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:14-24
- [2] 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺材料[M]. 北京:科学出版社,1998:1-30
- [3] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展[M]. 北京:国防工业出版社,2006:1-300
- [4] 黄发荣,焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:1-56
- [5] Zuo Xiaobiao, Chen Jianshen, Zhao Xiaojuan, et al. Synthesis and characterization of siloxane resins derived from silphenylene-siloxane copolymers bearing benzocyclobutene pendant groups. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 7868-7881
- [6] Zuo Xiaobiao, Zhao Xiaojuan, Chen Jianshen, et al. Synthesis and properties of fluorinated bis-benzocyclobutene-terminated arylene ether monomers. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(5): 2781-2791
- [7] Tan L S, Aronld F E. Benzocyclobutene in polymer synthesis. I. Homopolymerization of bisbenzocyclobutene aromatic imides to form high-temperature resistant thermosetting resins. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1988, 26: 3103
- [8] Marks M J, Sekinger J K. Products and Mechanism of the thermal cross-linking of benzocyclobutene-terminated bisphenol a polycarbonates. Macromolecules, 1994, 27: 4106
- [9] Zhang Y Q, Gao J Y, Shen X N, et al. The preparation, characterization, and cure reactions of new bisbenzocyclobutene-terminated aromatic imides. J. Appl. Polym. Sci., 2006, 99: 1705
- [10] 左小彪,杨士勇,范琳. 含苯基硅氧烷结构苯并环丁烯树脂的合成与性能研究[D]//全国高分子学术论文报告会论文集,2007:66
- [11] 朱国敏,沈学宁,王靖,等. 苯并环丁烯聚合物. 玻璃钢/复合材料,2005(4):16-19
- [12] 徐婷婷,梁国正,卢婷利,等. 含硅氧烷苯并环丁烯单体及聚合物. 高分子通报,2006(11):69-77

(编辑 吴坚)