

## 用于环氧树脂的BTDA®：崭新视角

### **Borys Schafran\***

市场营销和业务发展总监

先进中间体

**赢创公司**

299 Jefferson Road

帕西帕尼, 新泽西州 07054 美国

973-929-8172

[borys.schafran@evonik.com](mailto:borys.schafran@evonik.com)

### **Jeff Dimmit博士**

技术副主席

**赢创Jayhawk精细化学品公司**

8545 SE Jayhawk Drive

Galena, 堪萨斯 66739 美国

620-783-3238

[jeff.dimmit@evonik.com](mailto:jeff.dimmit@evonik.com)

在**热固性树脂协会**举办的一次会议上公开, 绿谷农场

亨德森, 内华达州, 2014年9月14日至9月16日

\*需注明通讯作者

## 摘要

BTDA® (3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐) 自20世纪60年代开始就作为环氧树脂的一种新型热固化剂使用, 已经被公认为可在严苛环境下提高产品工作的性能并延长产品的使用寿命。BTDA的价值包括提高众多环氧树脂系统的 (a) 高温机械和介电稳定性以及 (b) 耐化学和耐磨性。例如, 已观察到可将玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 提高至30°C。由于BTDA的物理形式主要为干粉, 而液体单酐则易于混合和量取, 所以后者更受配方师的欢迎。本文将重新介绍BTDA, 及其为电子/电气领域的环氧树脂系统增加价值之作用。本文还将讨论一些BTDA和酸酐共混物的应用实例。

## 前言

双酐本质上可以分为有机和无机两种。有机酸酐是通过去除有机酸中的水分获得的。图1是最简单的酸酐结构——两个酰基通过一个氧进行连接。

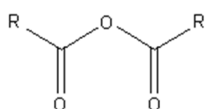


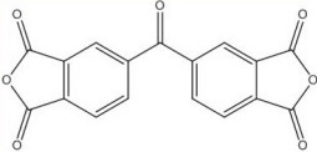
图1 – 有机酸酐

环状双酐是环氧树脂、聚酰胺和聚酯中常用的中间体。常见的双酐包括:

- 均苯四甲酸二酐 (PMDA)
- 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐 (ODPA)
- 4,4'-(六氟异丙烯) 二酐酸酐 (6-FDA)
- 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐 (BTDA)

BTDA以自由流动的粉末形式提供, 具有表1所述性质。

表1-BTDA概述[1]

性质			
<p>3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐</p> 	外观	分析, %	PSD50, um
	聚合物片体	98.0	(2360)
	聚合物粉体	98.0	10-22
	微细粉体	97.0	1.9-5.1
	超纯	99.8	100-250
● CAS#	2421-28-5	● 聚合物粉体和微细粉体适用于环氧树脂 ● 为聚酰亚胺合成而设计成超纯态	
● 物理形态	自由流动的浅棕色粉末		
● 熔点	220 – 230°C		
● AEW	161		
● 溶解度	NMP 334 g/l 丙酮 25g/l		

BTDA作为环氧树脂热固化剂的优势：

- 可实现优化加工的不同贮存期（有/无催化剂）
- 熔点高=在树脂固化前不易从加热表面挥发
- 放热量小于胺
- 不同的固化过程，可适应现有加热设备
- 广泛交联，获得更高的 $T_g$ ，从而提高所生产部件的热、电性能
- 吸水性低于胺

BTDA-环氧树脂在电子/电气领域广泛使用的原因是在其温度升高时，能在更长的时间内保持自身的各项性能。这也是BTDA在长达40年间一直受欢迎的主要价值属性。

### 环氧树脂-酸酐化学

环氧树脂和酸酐之间的反应比较复杂，由3个步骤组成[2]。图2描述了酸酐和羟基之间的第一步反应，羟基可能来自（a）环氧树脂骨架；（b）低分子量的乙醇，例如在反应中加入的1-5wt%的乙二醇；或（c）加入的水。

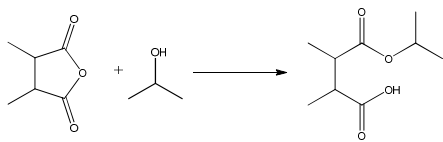


图2-反应1

该反应通过叔胺进行催化，也会受到其他因素的影响，例如（a）酸酐中的游离酸以及（b）水分或其他污染物。反应1非常快速，有利于形成所示的单酯。

在反应2中，单酯和环氧化物结合，如图3所示。

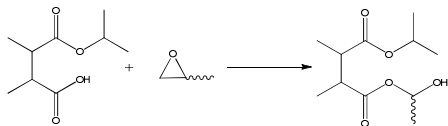


图3-反应2

单酯中的羧酸自由基与环氧化物反应生成如图所示的酯。反应生成的具有新羟基基团的双酯会进一步反应，形成聚合物网络。

高温以及使用胺类催化剂促使酯的生成，同时抑制反应3，也就是如图4所示的羟基与环氧化物反应生成醚。

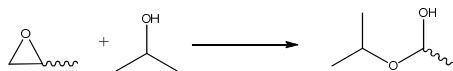


图4-反应3

可以通过使用路易斯酸催化剂来加快环氧化物的开环反应，或系统中使用游离酸的非催化反应来实现环氧化物的开环。反应3是最不希望发生的，甚至在某些情况下，受到研究人员的直接质疑[3]。

因此环氧树脂-酸酐化学反应的重点可归纳如下：

1. 与所设想的不同，BTDA不会与环氧树脂直接反应。双酯的生成是聚合以及网络形成的关键步骤。
2. 不需要完全精确的化学计量配比。由于反应3是独立反应，因此酸酐与环氧树脂（A/E）的比例不需要非常精确。实际上0.5-0.9的A/E比要比1:1的化学计量比更好，但也取决于混合物，这将在后文进行讨论。

## BTDA的价值主张

回顾一下BTDA的一系列应用，再加上配方建议就可以了解BTDA相比其他固化剂的价值所在了。因为对于这些应用系统来说，往往存在诸多挑战[4,5]。

### 应用

粘结剂 – 环氧树脂是连接集成电路与电子元件常用的粘结剂。问题在于如何将BTDA、催化剂以及促进剂加入液体环氧树脂（LER）中，一般采用双组分配方。将BTDA与液体单酐混合可以促进高剪切条件下的混合，并提高粘结剂的性能。一般来说，200℃下固化时间为2h，而通过加入促进剂，例如咪唑，可以使固化时间缩短至几分钟。

粉末涂料 – 熔接环氧树脂（BEF）涂料应用包括传统的电子元件和管道内衬，主要为了提高高温、耐化学及耐腐蚀性能。这些涂料采用的是干料配方。通过球磨获得最佳的混合状态并加入BTDA，进一步研磨获得所需的粒径，应用于流化床或静电喷雾。一般来说，10-15mil的涂料在250℃的固化时间为几分钟。

成型树脂 – 环氧树脂模塑料（EMC），例如LED和光学传感器的密封剂，以及电子元件的传统灌封料等都是BTDA有助于热性能和介电性能提升的实例。BTDA作为唯一的固化剂一般在树脂加热时加入，直至溶解。观察由固相至浑浊再至澄清的外观变化以确认溶解性。加工过程在几分钟内完成——快速转移至加热模具中进行固化。

其他加工工艺涉及干粉系统，将粉末放入经过加热且相匹配的金属模具中，进行加工或压缩成型。反应注射成型是另一种生产方法，用于生产密封件。在所有的实例中，一般周期小于2分钟，温度不超过200℃。

清漆 – 全方位涂层应用，清漆包括磁线的绝缘涂层；家电和汽车的电机及发电机绕组；潜水泵电机。要求包括在180-200℃的使用温度下，具有耐磨损、耐高温以及耐化学性。通过对原料干混和研磨，加入BTDA、利用流化床应用，并且由于是薄膜，在200℃下会2-3分钟内实现固化。

### 配方小结[2,4]

1. 应根据配方的加工条件认真选择BTDA或单酐混合物。在所有的应用情况中，为了获得最佳添加量，BTDA最好采用干粉形式。BTDA在环氧树脂中的溶解性有限，可能需要在150-170℃下剪切混合，加入容许的溶剂或干磨/干混。

2. 为了控制水解，必须避免水分。这种情况常见于产品包装敞开、暴露在空气下，特别是潮湿的环境或例如交接班或通宵等长时间的情况。双酐的还原可能会导致加工过程异常，并且导致包括贮存期和BTDA颗粒不完全溶解等质量问题。

3. 环氧当量（EEW或E）最好从制造商处获取。

4. 为BTDA或所选的混合物计算酸酐当量（AEW或A）。对于纯BTDA，AWE=161。

5. 剂量水平，表述为每100份树脂中添加的份数（phr），定义如下

$$\text{phr} = (\text{A/E}) \times 100 \quad (\text{公式 1})$$

其中，对于BTDA，A/E比在0.5-0.6范围内效果最佳，对于混合物A/E比最佳值为0.9-1.1，而非严格的化学计量比为1:1。

6. 计算实际的K值，定义如下

$$\text{K} = \text{A/E} \times (\% \text{BTDA 酸酐当量}) \quad (\text{公式 2})$$

7. K值范围40-50，并使用BTDA作为唯一的固化剂，则可将T<sub>g</sub>提高20-30℃。

### 性能数据

多年以来，除了BTDA，环氧树脂配方师们也开发了其他各式各样的固化系统，但是其中的许多产品令人无法理解并且无法使双酐的使用效果最佳化，这也限制了这些产品的使用。人们越来越意识到配方应将化学以及实际经验相结合，这同样也适用于BTDA，BTDA兼具技能水平和有趣的性能效果。以下将给出实例。

BTDA剂量对加热变形温度（HDT）的影响如图5所示。

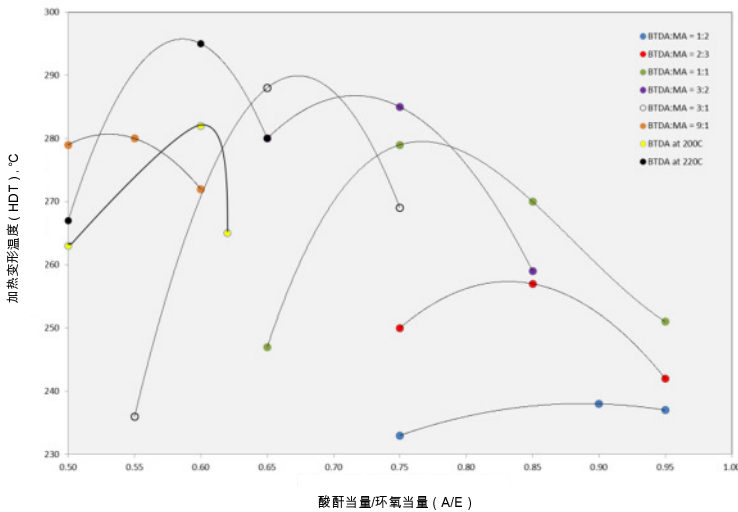


图5— 对于BTDA和BTDA/顺丁烯二酸酐（MA）混合物，HDT随A/E比的变化关系。基于200℃Epon 828固化24小时[4]

这个最早由Gulf在20世纪60年代提出的经典数据表证明了对于给定的固化剂混合物，HDT都有一个峰值，这反过来也与前述的K=40-50相关。简而言之，在图中由右至左，随着BTDA含量的增加，HDT也逐渐增加，达到最大值。因此正确的固化剂剂量是由众多的变量决定的，而非化学计量配比。酸酐混合的比例，A/E比，以及K值对剂量优化都是同等重要的。

图6是一块层压板在高使用温度下保持性能的例子。

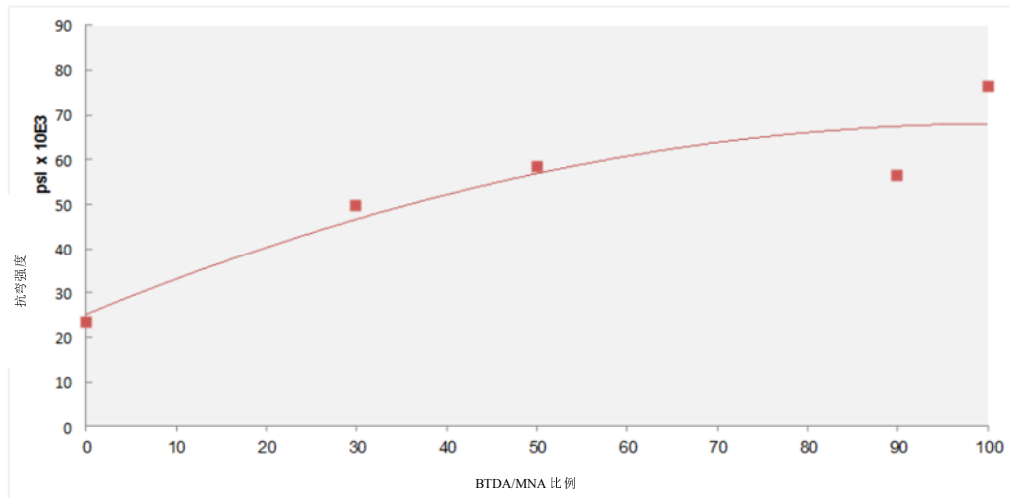


图6 – 抗弯强度与双酚混合物比例的关系。Epon 828玻璃层压板，27wt%树脂，A/E比=0.85，260°C热老化500小时，在23°C下进行测试[4]

抗弯强度随BTDA含量的增加而提升，而纯BTDA固化剂的性能最佳。

BTDA性能保持时间长，图7中概括了一款粘结剂配方的热老化研究结果。

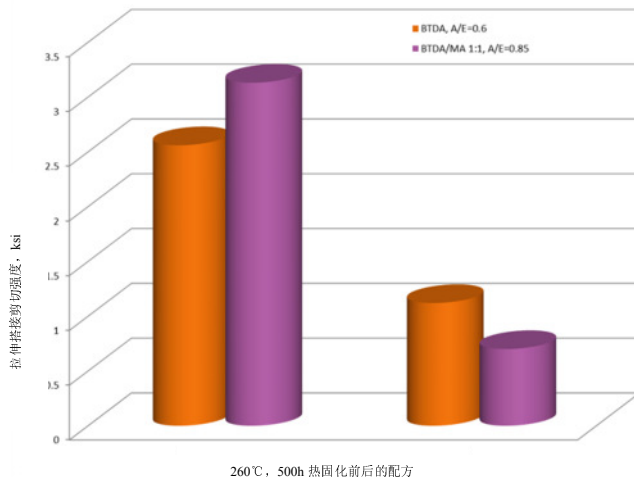


图7 – 拉伸搭接剪切强度与固化剂混合物的关系。200°C固化2h的Epon 828 100 phr，雾化铝粉 100phr，CTBN 10phr，气相二氧化硅 3phr[4]

相比BTDA/MA混合物，采用纯BTDA固化的环氧树脂具有更低的老化降解率，主要是因为它的聚合物网络更完整。

## 未来的需求

分散技术的不断发展可能会使BTDA作为液体分散液在更多领域中使用。这方面的工作还在不断进行中。

采用不对称的双酐，例如a-BTDA，或许可以更大程度的保持性能长久。这种不对称的双酐形成的不连续聚合物网络可能会达到新的 $T_g$ 水平。

BTDA固化的环氧树脂对于某些应用来说可能太硬了。目前的工作也集中在开发添加剂，在保持 $T_g$ 的同时解决硬度问题。

## 总结

- 1 BTDA在电子和电气领域环氧树脂组件的可持续高温性能方面的应用仍然非常具有吸引力。
- 2 与单酐的混合物一定要正确配比才能发挥BTDA的最佳优势。
- 3 配方灵活，使产品性能的调控更加方便。
- 4 经验丰富的环氧树脂配方师和新进这一领域的年轻专家们都可以崭新的视角重新审视这项已获证明的技术。

## 致谢

作者想要感谢 Axel Boettcher 博士 (Boettcher Consult) ; Brian Hayes 博士 (Applied Poleramic, Inc.); Louis Pilato 博士 (Pilato Consulting) ; Mike Watkins 先生 (Dixie Chemical Company, Inc. ) ; 以及 Benjamin Willy 博士 (赢创工业集团)，感谢他们有益的讨论和深刻的见解。

## 参考文献

- 1 “另一种视角看BTDA”赢创集团，GlobalSpec Webinar (2014)
- 2 私人谈话，J. Dimmit, B. Schafran, 其他 (2014)
- 3 Kolar, Frantisek, Svitilova, Jaroslava, “环氧树脂/酸酐系统固化的动力学和机理”，Vol. 4, No. 3 (147), 85-92 (2007)
- 4 “采用Gulf BTDA配制环氧树脂”海湾石油化工，特种化学品 (1968)
- 5 “短玻璃和矿物填充的环氧模塑料：加工指导” Sumitomo Bakelite North America, Inc (2011)

BTDA是赢创工业集团的商标。