

OLGA POKORSKA-MŁODZIŃSKA, ZOFIA POKORSKA, MARIAN SPADŁO

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

Właściwości termiczne i dielektryczne niektórych kompozycji epoksydowych

Streszczenie — Zbadano właściwości termiczne (wartości temperatury zeszklenia T_g) ośmiu kompozycji epoksydowych złożonych z rozmaitych handlowych żywic epoksydowych i epoksynowolaków, utwardzanych samą żywicą nowolakową lub żywicą tą w połączeniu z dicyjanodiamidem, w obecności 2-etylo-4-metyloimidazolu jako katalizatora. Odrębny układ stanowiła kompozycja nr 1 (por. tabela 1) utwardzana wyłącznie trietylenotetraaminą bez katalizatora. Wszystkie badane kompozycje, z wyjątkiem tej ostatniej, miały zbliżone, wysokie, niezależne od składu wartości T_g (średnio 188 °C). Określono też właściwości dielektryczne (przenikalność elektryczną ϵ i współczynnik stratności dielektrycznej $\text{tg } \delta$) trzech spośród omawianych układów. Scharakteryzowano zależność tych właściwości od temperatury (20—200 °C) i częstotliwości (0,01—10 000 Hz). Ustalono, że dwie zbadane kompozycje (nr 6 i 7 z tabeli 1) spełniają w warunkach $T < T_g$ wymagania stawiane wyrobom elektronicznym i elektrotechnicznym.

Słowa kluczowe: kompozycje epoksydowe, skład, temperatura zeszklenia, przenikalność elektryczna, współczynnik stratności dielektrycznej.

THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF SOME EPOXY COMPOSITIONS

Summary — Thermal properties (glass transition temperature T_g values) of the eight epoxy compositions consisted of various commercial epoxy resins and epoxy-novolaks, cured with novolaks themselves or combined with dicyandiamide in the presence of 2-ethyl-4-methylimidazole as a catalyst (Table 1). Composition 1 was another system cured just with triethylenetetramine, without a catalyst. The compositions tested, except for the last one, showed similar high T_g values (on average 188 °C), independent on the composition constitution. Dielectric properties (dielectric constant ϵ and loss factor $\text{tg } \delta$) of three compositions were determined. Dependences of these properties on temperature (20—200 °C) and frequency (0.01—10 000 Hz) were characterized (Table 2—4). It was found that two compositions (No. 6 and 7 in Table 1) fulfill the requirements for electronic and electrical engineering goods, at $T < T_g$ conditions.

Key words: epoxy compositions, constitution, glass transition temperature, dielectric constant, loss factor.

Rozwój nowoczesnej elektroniki i miniaturyzacja układów półprzewodnikowych spowodowały wzrost zapotrzebowania na materiały o dużej odporności termicznej, bardzo dobrych właściwościach dielektrycznych i zwiększonej odporności na palenie. Spośród materiałów polimerowych na szczególną uwagę — ze względu na dobre właściwości użytkowe — zasługują kompozycje epoksydowe. Obejmują one, oprócz żywicy epoksydowej i utwardzacza, dodatki — przede wszystkim w postaci środków przyspieszających utwardzanie, substancji uniepalniających i napełniaczy [1—6].

Wiele proponowanych rozwiązań dotyczy kompozycji złożonych z żywic epoksydowych sieciowanych (podobnie jak w pracy opisywanej w niniejszym artykule) żywicami fenolowo-formaldehydowymi [3—6], a stawiane im wymagania jakościowe są na ogół określane wartościami temperatury zeszklenia (T_g), przenikalności

elektrycznej (ϵ) oraz współczynnikiem stratności dielektrycznej ($\text{tg } \delta$).

Istotne zastosowania kompozycji epoksydowych w elektronice stanowią płytki drukowane i hermetyzacja elementów układów scalonych [7, 8]. Kompozycje używane w pierwszym z tych kierunków podzielono — w zależności od wykorzystanego rodzaju żywic epoksydowych — na następujące grupy systematyczne [9]:

— standardowe — ich podstawą są dwufunkcyjne żywice o $T_g = 140$ — 150 °C, do których wprowadzono niewielką ilość żywicy wielofunkcyjnej (poliepoksydu);

— o ulepszonej odporności termicznej ($T_g = 150$ — 190 °C) stanowiące mieszaninę żywicy epoksydowej i poliepoksydu lub sam poliepoksyd;

— specjalne, o wysokiej stabilności cieplnej ($T_g > 190$ °C) — systemy żywic o składach nieujawnianych

przez producentów, dorównujące pod względem odporności termicznej żywicom poliiimidowym;

— tzw. BT-epoksydowe, o $T_g > 180$ °C stanowiące mieszaninę bismaleimidu, triazyny i żywicy epoksydowej;

— cyjanianoestrowe o $T_g > 220$ °C będące mieszaniną różnych typów estrów cyjanianowych i minimalnej ilości żywicy epoksydowej.

Laminaty uzyskane z przedstawionych kompozycji charakteryzowały się wartością przenikalności elektrycznej w przedziale 3,6—4,5.

Natomiast kompozycja epoksydowa zastosowana do hermetyzacji elementów układów scalonych składała się z utwardzonej dicyjanodiamidem standardowej żywicy epoksydowej (typu „Epidian 6”) o następującej charakterystyce: $T_g = 148$ °C, $\tan \delta = 0,025$, $\epsilon = 4,8$ [10]. Na podstawie cykloalifatycznej żywicy epoksydowej uzyskano kompozycję o $T_g = 155$ °C, $\tan \delta = 0,003$ i $\epsilon = 3,34$.

Celem prezentowanych w niniejszej pracy badań było określenie właściwości termicznych i dielektrycznych niektórych kompozycji epoksydowych, przydatnych do zastosowań w produkcji wyrobów elektrotechnicznych i elektronicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań zastosowano cztery handlowe żywice epoksydowe produkcji ZCh Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie: „Epidian 6” o liczbie epoksydowej (LEP) 0,54, „Epidian 011” ($LEP = 0,12$), „Epidian 012” ($LEP = 0,11$), „Epoksynowolak S” ($LEP = 0,566$) a także epoksynowolak „Epikote 155” ($LEP = 0,555$), produkcji firmy Shell.

Jako utwardzaczy użyto trietylenotetraaminy (Z-1, prod. ZCh Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie), dicyjanodiamidu (DICY prod. firmy Fluka), żywic nowolakowych („nowolak S” i „nowolak G” produkcji, odpowiednio, ZCh Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie i Zakładów TS w Pustkowie).

Katalizator stanowił 2-etylo-4-metyloimidazol (EMI prod. Aldrich).

Dodatkiem uniepalniającym był polifosforan amoniowy „Exolit AP 422” firmy Clarian GmbH w ilości 4 % mas. w stosunku do całej kompozycji epoksydowej.

Otrzymywanie badanych kompozycji

Próbki do badań przygotowywano w wyniku wymieszania podstawowych składników, czyli żywicy epoksydowej i utwardzacza (przy czym nowolaku w stosunku stechiometrycznym do grup epoksydowych a DICY w ilości 4 % mas. w przeliczeniu na całość kompozycji) w temp. 100—120 °C, w zależności od rodzaju żywicy epoksydowej.

Następnie układ odpowietrzano w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem, a po uzyskaniu homogenicz-

nej mieszaniny dodawano do niej EMI w ilości 0,3 % mas. w przeliczeniu na całość kompozycji. Ujednoliconą kompozycję wlewano do stalowej formy o wymiarach 60 mm \times 10 mm \times 4 mm w przypadku badań metodą DMTA bądź 25 mm \times 2,5 mm \times 0,3 mm w badaniach metodą DEA. Utwardzanie prowadzono z reguły w temp. 150 °C w ciągu 6 h, po czym próbki schładzano i sezonowano je w temperaturze pokojowej przez 16 h. Jedynie kompozycję złożoną z „Epidianu 6” i utwardzacza Z-1 utwardzono w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h, a następnie przez 6 h w temp. 100 °C i sezonowano ją w ciągu 16 h w temperaturze pokojowej.

Metodyka badań

Dynamiczna mechaniczna analiza termiczna (DMTA)

Analizę DMTA wykonywano aparatem „DMA 2980” firmy TA Instruments w warunkach szybkości grzania 3 °C/min w przedziale temp. 0—300 °C, stosując odkształcenie zginające, uchwyt typu *dual-cantilever* i częstotliwość 1 Hz. Temperaturę zeszklenia (T_g) określano jako temperaturę maksimum piku $\tan \delta$.

Dynamiczna analiza dielektryczna (DEA)

Pomiar właściwości dielektrycznych (wartości $\tan \delta$ i ϵ) metodą dynamiczną wykonywano za pomocą aparatu „DEA 2970” firmy TA Instruments. Próbki umieszczano między elektrodami typu „Ceramic Parallet Plate” stosując siłę nacisku elektrod na próbkę 400 N i ogrzewając od temperatury pokojowej do 250 °C z szybkością 1 °C/min; częstotliwość zmieniała się przy tym w przedziale 0,1—100 000 Hz. Pomiary wykonywano dynamicznie w miarę wzrostu temperatury, a po osiągnięciu temp. 250 °C oznaczano ponownie właściwości dielektryczne tej samej próbki (II bieg).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 zestawiono skład i wartości temperatury zeszklenia badanych kompozycji epoksydowych. Najniższą temperaturą zeszklenia $T_g = 128$ °C charakteryzowała się kompozycja 1 złożona z „Epidianu 6” i „Epoksynowolaku S”, utwardzona trietylenotetraaminą (bez katalizatora). Ilość użytego „Epoksynowolaku S” w stosunku do żywicy epoksydowej była tu najmniejsza (15 %). Zastosowanie do utwardzania pozostałych kompozycji żywic nowolakowych wraz z katalizatorem EMI umożliwiło wyraźne podwyższenie temperatury zeszklenia. Na efekt ten wpływał również większy udział epoksynowolaku w kompozycji. Omawiane kompozycje epoksydowe charakteryzowały się wartością wskaźnika tlenowego (LOI) na poziomie 25 % [11].

W tabeli 2 przedstawiono właściwości dielektryczne (ϵ i $\tan \delta$) kompozycji nr 1 (por. tabela 1) o $T_g = 128$ °C. Tak więc, ze wzrostem temperatury pomiaru wartości obydwu tych właściwości zwiększają się, osiągając w temp. 150 °C poziom podważający już zasadność użycia oma-

wianej kompozycji w zastosowaniach do produkcji wyrobów elektrotechnicznych. Natomiast w temperaturze pokojowej jej właściwości dielektryczne odpowiadają wymaganiom dotyczącym wyrobów elektrotechnicznych i elektronicznych ($\epsilon < 5$, $\text{tg } \delta < 0,05$).

T a b e l a 1. Skład i temperatura zeszklenia badanych kompozycji epoksydowych

T a b l e 1. Constitutions and T_g values of epoxy compositions tested

Nr kompozycji	Kompozycja epoksydowa			T_g , °C
	żywica epoksydowa	ilość, g	utwardzacz	
1.	„Epidian 6”	100	Z-1	128
	„Epoksynowolak S”	15		
2.	„Epidian 6”	100	„Nowolak S”	187
	„Epoksynowolak S”	80	EMI	
3.	„Epidian 6”	20	„Nowolak G”	196
	„Epikote 155”	80	EMI	
4.	„Epidian 011”	100	„Nowolak G”	183
	„Epoksynowolak S”	100	EMI DICY	
5.	„Epidian 011”	100	„Nowolak G”	192
	„Epikote 155”	100	EMI	
6.	„Epidian 011”	20	„Nowolak G”	187
	„Epikote 155”	80	EMI	
7.	„Epidian 012”	100	„Nowolak G”	186
	„Epikote 155”	100	EMI	
8.	„Epidian 012”	100	„Nowolak S”	179
	„Epoksynowolak S”	100	EMI DICY	
9.	„Epidian 012”	20	„Nowolak G”	193
	„Epikote 155”	80	EMI	

T a b e l a 2. Wpływ temperatury i częstotliwości na właściwości dielektryczne kompozycji epoksydowej nr 1 (por. tabela 1)

T a b l e 2. Effects of temperature and frequency on dielectric properties of epoxy composition No. 1 (see Table 1)

Temperatura, °C	ϵ		$\text{tg } \delta$	
	częstotliwość, Hz		częstotliwość, Hz	
	10	100	10	100
25	3,6	3,5	0,02	0,007
100	5,6	4,7	1,35	0,24
150	14,3	5,4	10,53	3,12
200	18,0	13,9	15,61	2,30

Tabela 3 zawiera właściwości dielektryczne kompozycji nr 6 o $T_g = 178$ °C. Wzrost wartości ϵ i $\text{tg } \delta$ wraz ze wzrostem temperatury jest tu mniejszy niż w przypadku kompozycji nr 1. Przy tym do temp. 150 °C wartość przenikalności jest nawet stała i wynosi 2,8, współczynnik stratności zaś do temp. 100 °C wzrasta nieznacznie i dopiero w temp. 150 °C w warunkach częstotliwości 10 Hz

przekracza dopuszczalny poziom, zachowując go natomiast w przypadku częstotliwości 100 Hz.

T a b e l a 3. Wpływ temperatury i częstotliwości na właściwości dielektryczne kompozycji epoksydowej nr 6 (por. tabela 1)

T a b l e 3. Effects of temperature and frequency on dielectric properties of epoxy composition No. 6 (see Table 1)

Temperatura, °C	ϵ		$\text{tg } \delta$	
	częstotliwość, Hz		częstotliwość, Hz	
	10	100	10	100
25	2,8	2,8	0,003	0,003
100	2,8	2,8	0,009	0,003
150	2,8	2,8	0,07	0,01
200	7,0	3,8	0,7	0,4

T a b e l a 4. Wpływ temperatury i częstotliwości na właściwości dielektryczne kompozycji epoksydowej nr 7 (por. tabela 1)

T a b l e 4. Effects of temperature and frequency on dielectric properties of epoxy composition No. 7 (see Table 1)

Temperatura, °C	ϵ		$\text{tg } \delta$	
	częstotliwość, Hz		częstotliwość, Hz	
	10	100	10	100
25	2,4	2,4	0,02	0,008
100	2,4	2,4	0,02	0,008
150	3,1	2,5	0,3	0,09
200	8,5	5,2	1,7	0,6

Wartości ϵ i $\text{tg } \delta$ kompozycji nr 7 o $T_g = 186$ °C przedstawia tabela 4. Zatem i w tym przypadku temperatura ok. 150 °C stanowi próg krytyczny, po przekroczeniu którego następuje pogorszenie właściwości dielektrycznych.

WNIOSKI

Kompozycje epoksydowe złożone ze standardowych żywic epoksydowych oraz epoksynowolaków utwardzane żywicą nowolakową i 2-etylo-4-metyloimidazolem charakteryzują się wysokimi wartościami temperatury zeszklenia (ok. 188 °C), a więc można je zaliczyć do żywic bardzo odpornych termicznie i to niezależnie od typu wykorzystanych przez nas podstawowych składników.

Właściwości dielektryczne kompozycji 6 i 7 z tabeli 1 są dobre w warunkach $T < T_g$, spełniając wymagania stawiane wyrobom elektrotechnicznym i elektronicznym.

LITERATURA

1. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, wyd. IV, WNT, Warszawa 2002.

2. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, PWN, Warszawa 2000.
3. Kurzeja L.: *Karbo* 2004, nr 4, 120.
4. *Zgłosz. pat. DE* 10 009 298 (2000).
5. *Pat. europ.* 1 116 774 (2001).
6. *Pat. europ.* 906 933 (1999).
7. Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: *Polimery* 2004, 49, 233.
8. Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, 50, 100.
9. Anonim: *Elektronika* 1994, 35, nr 2, 21.
10. Hałasa E.: *Polimery* 2004, 49, 595.
11. Pokorska-Młodzińska O. i współpr.: mat. konf. „Modyfikacja Polimerów”, OWPW, Kudowa Zdrój, 12—15 IX 2005 r., wyd. OWPW, Wrocław 2005, str. 604.

Otrzymano 2 III 2006 r.

W kolejnym zeszycie ukazać się m.in. następujące artykuły:

- Doświadczalne metody badania przepływu tworzywa w kanałach form wtryskowych
- Mikrowtryskiwanie tworzyw polimerowych — technologia, narzędzia i maszyny
- Katalizator tytanowy (TiCl_4) na nośniku $\text{MgCl}_2(\text{THF})(\text{AlEt}_2\text{Cl})_{0,34}$ do polimeryzacji etylenu (*j. ang.*)
- Otrzymywanie i charakterystyka kompozytów polipropylenowych
- Modyfikacja kauczuku butadienowo-styrenowego polimetylosiloksanami. Cz. I. Oddziaływania modyfikatora z kauczukiem
- Wpływ promieniowania laserowego na cienkie błony kolagenowe. Cz. I. Mechanizm tworzenia struktury „mikropianki” i ablacja powierzchni kolagenu
- Nowe termoplastyczne wulkanizaty — badania wstępne (*j. ang.*)
- Badania nad wykorzystaniem bakterii glebowych *Bacillus licheniformis* oraz bakterii osadu czynnego w procesie biodegradacji celulozy i folii zawierającej celulozę