

· 研究论文 ·

分级固化低极性大体积马来酰亚胺-三嗪树脂及其 玻璃纤维覆铜板的研究

朱琳艳^{1,2} 张文广^{1,2} 宗立率^{1,2*} 王锦艳^{1,2} 蹇锡高^{1,2*}

(大连理工大学化工学院 ¹高分子材料系 ²先进高分子及复合材料教育部工程研究中心 大连 116024)

摘 要 通过调控含三苯基均三嗪结构的双马来酰亚胺(PT-BMI)与多胺型马来酰亚胺(BMI950)2种不同结构马来酰亚胺的比例,与双环戊二烯型氰酸酯(DCPDCE),在双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)的引发下,分级固化得到低极性大体积马来酰亚胺-三嗪(BPT-Bs)树脂体系.研究表明,分级固化依次发生马来酰亚胺自由基自聚、氰酸酯与马来酰亚胺共聚以及氰酸酯自聚反应. PT-BMI与BMI950复配的BPT-Bs体系加工窗口拓展至89℃,黏度低至90 mPa·s,树脂失重5%温度超过398℃,具有较高的热稳定性. BPT-Bs树脂经玻璃纤维布增强制成了覆铜板,该复合材料具有优异的综合性能:玻璃化转变温度超过280℃,Z轴与X/Y轴热膨胀系数最低为13.5和6.1 ppm·K⁻¹,介电常数为3.74~4.08,介电损耗为0.0058~0.0090,弯曲强度高于521 MPa,弯曲模量超过31.1 GPa,覆铜板的剥离强度为0.57~0.76 N·mm⁻¹.该分级固化策略通过引入低极性大体积刚性共轭结构与致密互穿网络,平衡了树脂的加工性、耐热性、尺寸稳定性与高频介电性能,为高频IC基板用高性能覆铜板基材提供了新思路.

关键词 分级固化; 马来酰亚胺-三嗪树脂; 低热膨胀; 低介电

引用: 朱琳艳, 张文广, 宗立率, 王锦艳, 蹇锡高. 分级固化低极性大体积马来酰亚胺-三嗪树脂及其玻璃纤维覆铜板的研究. 高分子学报, 2026, 57(8), 1786-1797.

Citation: Zhu, L. Y.; Zhang, W. G.; Zong, L. S.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Study on low-polarity and bulky bismaleimide-triazine resin with hierarchical curing and its glass fiber reinforced copper clad laminates. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(8), 1786-1797.

随着服务器、5G/6G通信、人工智能与大数据产业的快速发展,先进芯片需求持续攀升,有力推动了集成电路产业链规模不断扩张^[1,2].集成电路(IC)基板作为芯片封装与测试的核心载体,承担着机械支撑、散热及防护等关键功能.面向电子封装的小型化、立体化、高频高速化的发展趋势,作为IC基板核心基材的覆铜板也面临着更加严苛的要求:更高的玻璃化转变温度(T_g),更低的介电常数(D_k)和介电损耗(D_f),与芯片及连接材料匹配的低热膨胀系数(CTE),优异的力学强度以及良好的成型加工性^[3].

双马来酰亚胺-三嗪(BT)树脂兼具氰酸酯(CE)的低介电特性、优良加工性与马来酰亚胺(MI)的高耐热性,已成为IC基板、高频高速印制电路板及先进封装领域的主流基体材料^[4-6].然而,传统BT树脂存在固化温度偏高、加工窗口窄、固化物脆性大等问题,且难以实现低介电、低热膨胀与良好加工性的协同平衡^[7-11].尽管通过引入烯丙基化合物、环氧、苯并噁嗪、聚酰亚胺及纳米填料等改性手段,可在一定程度上增韧或降低固化温度,但往往伴随 D_f 上升、耐热性下降或加工性劣化等问题^[12-15].因此,在保持BT树脂

2026-04-03收稿, 2026-05-13录用, 2026-07-10网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52273065, 52273005).

* 通信联系人, E-mail: zongls@dlut.edu.cn; jian4616@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26104; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7623

低介电与高耐热的前提下, 同步实现加工性、尺寸稳定性与综合性能的协同提升仍面临挑战.

BT树脂的性能由CE与MI的共聚行为、分子链刚性及交联网络结构共同决定. 阎和张将萘环结构引入双马来酰亚胺与氰酸酯中, 利用萘环强共轭效应提升反应活性, 促进致密共聚网络形成, 显著提高BT树脂耐热性^[16,17]. 刘将含氨基邻苯二甲腈(4-APN)引入BT树脂, 借助4-APN的自催化效应与BMI/CE协同固化形成高交联密度杂环网络, 使树脂 T_g 可达347 °C, 1 MHz下 D_k 和 D_f 分别降至3.0和0.005; 进一步将酚酞型苯并噁嗪结构与邻苯二甲腈结合, 形成双功能单体改性BT树脂体系, 加工性显著改善, 高频下 D_k 稳定于3.6, D_f 为0.008^[18,19]. 此外, 分级固化策略能够分步调控反应路径, 依次形成预聚骨架与高密度交联网络, 有效拓宽加工窗口并调控相形态, 已在环氧、邻苯二甲腈及氰酸酯等体系中得到验证^[20-22], 但将分级固化设计系统应用于高性能BT树脂的构筑与性能调控, 目前尚未见系统报道.

基于此, 本研究设计并制备分级固化低极性大体积马来酰亚胺-三嗪(BPT-Bs)树脂体系. 以双环戊二烯型氰酸酯(DCPDCE)为基体, 调控三苯基均三嗪型双马来酰亚胺(PT-BMI)与多胺型马来酰亚胺(BMI950)配比, 以双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)为引发剂构建分级交联互穿网络, 并制备玻璃纤维增强覆铜板. 系统研究体系固化行为、流变特性、热学、力学与高频介电性能, 阐明分级固化机制及结构-性能关系, 实现易加工、高 T_g 、低CTE、低 D_f 的协同平衡, 为高频IC基板用覆铜板基材的开发提供新策略.

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验所使用的玻璃纤维为2116型电子型玻璃纤维布, 采购自中国巨石股份有限公司. 2,4-二(4-马来酰亚胺苯基醚)-6-苯基-1,3,5-均三嗪(PT-BMI)为实验室自制, 多胺型马来酰亚胺(BMI950)和双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)购自河南阿尔法化工有限公司, 双环戊二烯型氰酸酯(DCPDCE)购自天津众泰材料科技有限公司. 图1展示了PT-BMI、BIPB、BMI950和DCPDCE的分子结构. 溶剂为乙酸乙酯和丙酮, 购自天津大茂化学试剂厂. 二氧化硅购自武汉奥莱特生物科

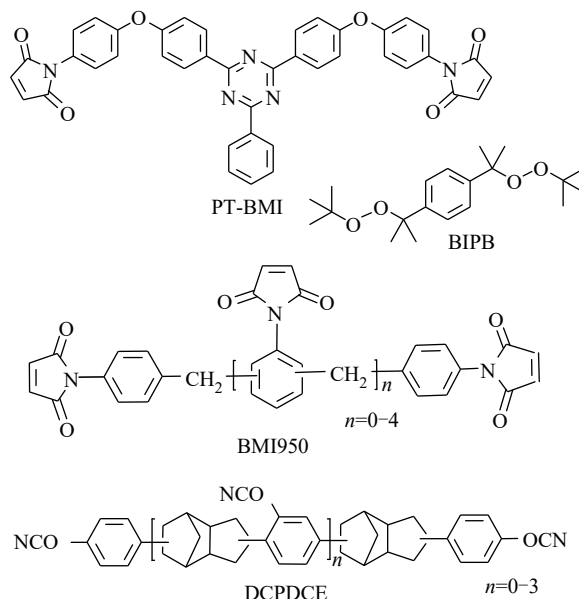


Fig. 1 Molecular structures of PT-BMI, BIPB, BMI950 and DCPDCE.

技有限公司, 中位粒径分布为690 nm.

1.2 BMI-Bs、BTP-Bs和GF/BTP-Bs复材制备

按照表1配比称取树脂单体, 以树脂总质量3%的BIPB为固化剂, 于70~110 °C熔融共混搅拌至体系透明, 倒入涂有脱模剂的模具中. 先在真空烘箱中70~110 °C脱泡, 随后转入鼓风烘箱, 采用阶梯升温程序固化: 110 °C/1 h + 150 °C/1 h + 180 °C/1 h + 200 °C/1 h + 240 °C/1 h + 260 °C/2 h, 制得BPT-Bs树脂固化物. 采用真空辅助层压成型工艺制备BPT-Bs树脂基复合材料, 制备流程如图2所示. 按表1配比称取树脂单体, 与等质量SiO₂填料共同分散于混合溶剂($V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{丙酮})=1/1$)中, 配制成固含量为50 wt%的均匀胶液. 将玻璃纤维布在胶液中充分浸渍后, 于110 °C烘箱烘干脱除溶剂并预固化, 制得半固化(PP

Table 1 BMI-Bs and BPT-Bs resin component content table.

Curing system	$\omega(\text{CE})^a$ (wt%)	$\omega(\text{BMI})^b$ (wt%)	$\omega(\text{BMI})^c$ (wt%)	$\omega(\text{BIPB})$ (wt%)
PT-BMI-B	0	100	0	3
BMI950-B	0	0	100	3
BPT-B0	66.7	0	33.3	3
BPT-B1	66.7	8.3	24.7	3
BPT-B2	66.7	16.5	16.5	3
BPT-B3	66.7	24.7	8.3	3
BPT-B4	66.7	33.3	0	3

^a DCPDCE; ^b PT-BMI; ^c BMI950.

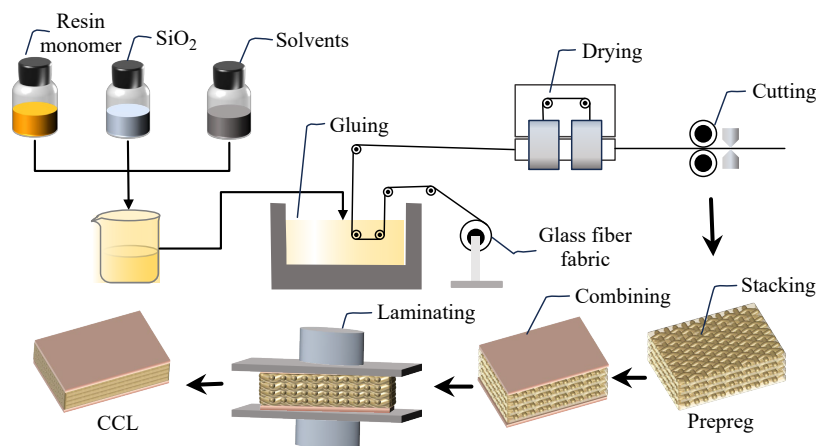


Fig. 2 Schematic diagram of GF/BPTs composite material preparation.

片). 将切割后的PP片叠合并与铜箔复合, 在真空热压机按阶梯升温升压程序层压成型: $110\text{ }^{\circ}\text{C}-0.5\text{ MPa}/1\text{ h}+150\text{ }^{\circ}\text{C}-1\text{ MPa}/1\text{ h}+180\text{ }^{\circ}\text{C}-1.5\text{ MPa}/1\text{ h}+200\text{ }^{\circ}\text{C}-2\text{ MPa}/1\text{ h}+240\text{ }^{\circ}\text{C}-2.5\text{ MPa}/1\text{ h}+260\text{ }^{\circ}\text{C}-2.5\text{ MPa}/2\text{ h}$, 最终制得系列复合材料, 分别被命名为GF/BPT-B0, GF/BPT-B1, GF/BPT-B2, GF/BPT-B3和GF/BPT-B4.

1.3 表征

树脂体系的固化动力学由Mettler Toledo DSC 1型示差扫描量热仪在氮气气氛下测试, 以 5 、 10 、 15 和 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. 热重分析在Mettler Toledo TGA 1仪器上完成, 测试区间为 $50\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 原位红外反应监测采用配备程序升温透射反应器的Bruker EQUINOX55傅里叶变换红外光谱仪, 在 $50\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率进行. 流变行为在TA仪器AR2000型流变仪上测定, 测试频率为 1 Hz , 升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 动态机械性能(DMA)采用TA仪器Q800型动态热机械分析仪以单悬臂模式表征, 温度范围为 $30\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 振荡频率为 1 Hz , $\tan\delta$ 曲线峰值温度作为 T_g . 采用TA Q400热机械分析仪(TMA)分别采集 X/Y 轴和 Z 轴方向CTE. 温度范围为 $30\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 弯曲性能依据IPC-TM-650标准采用Instron 5567A万能试验机进行三点弯曲测试, 样品尺寸为长 $63.5\text{ mm}\times$ 宽 $25.4\text{ mm}\times$ 高 0.79 mm , 跨距为 15.9 mm , 加载速度为 $0.51\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. 覆铜板剥离强度依据IPC-TM-650规程, 采用苏州亚诺天下CRS/YN-CPT05G剥离试验机进行 90° 剥离测试. 样品经化学蚀刻制

得宽度 3.18 mm 的边缘规整铜条, 测试速率为 $50.8\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 有效剥离长度至少 25.4 mm . 使用日立高新场发射SU8220扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料弯曲断面和剥离后表面形貌. 采用是德科技Keysight N5227B矢量网络分析仪测试 15 GHz 下 D_k 与 D_f .

2 结果与讨论

2.1 BMI-Bs和BPT-Bs树脂固化行为

图3(c)和3(d)为添加 $3\text{ wt\%}$ BIPB引发剂的PT-BMI与BMI950的DSC曲线. 由图3(c)和表2可见, PT-BMI-B的起始固化温度(T_i)为 $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、峰值固化温度(T_p)为 $166\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对于BMI950-B分别升高 8 和 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$. 通过Kissinger与Starink 2种模型分别计算的活化能(E_a)表明, PT-BMI-B的 E_a 高于BMI950-B, 说明其固化反应速率更慢, 反应能垒更高. 原因主要有2方面: (1) PT-BMI分子中存在强共轭三苯基均三嗪结构刚性骨架, 导致马来酰亚胺环旋转受限, 双键空间位阻大, 反应活性较低; 而BMI950含有较多柔性亚甲基链段, 分子链柔顺性好, 双键更易相互接触并发生反应. (2) 密度泛函理论计算的电子云密度分布(图3(a)和3(b))显示, BMI950马来酰亚胺双键中碳原子的电子密度低于PT-BMI, 表现出更强缺电子特性, 因此具有更高的反应活性与更低的 E_a , 固化温度更低.

图3(e)和3(f)为以BIPB为引发剂, 不同质量比的PT-BMI/BMI950与DCPDCE共混物的DSC曲线. BPT-Bs树脂体系存在3个固化放热峰, 分别对应3个连续的热固化阶段, 与以往的研究^[23]结果相似. 为明确反应机理, 以BPT-B2树脂为代

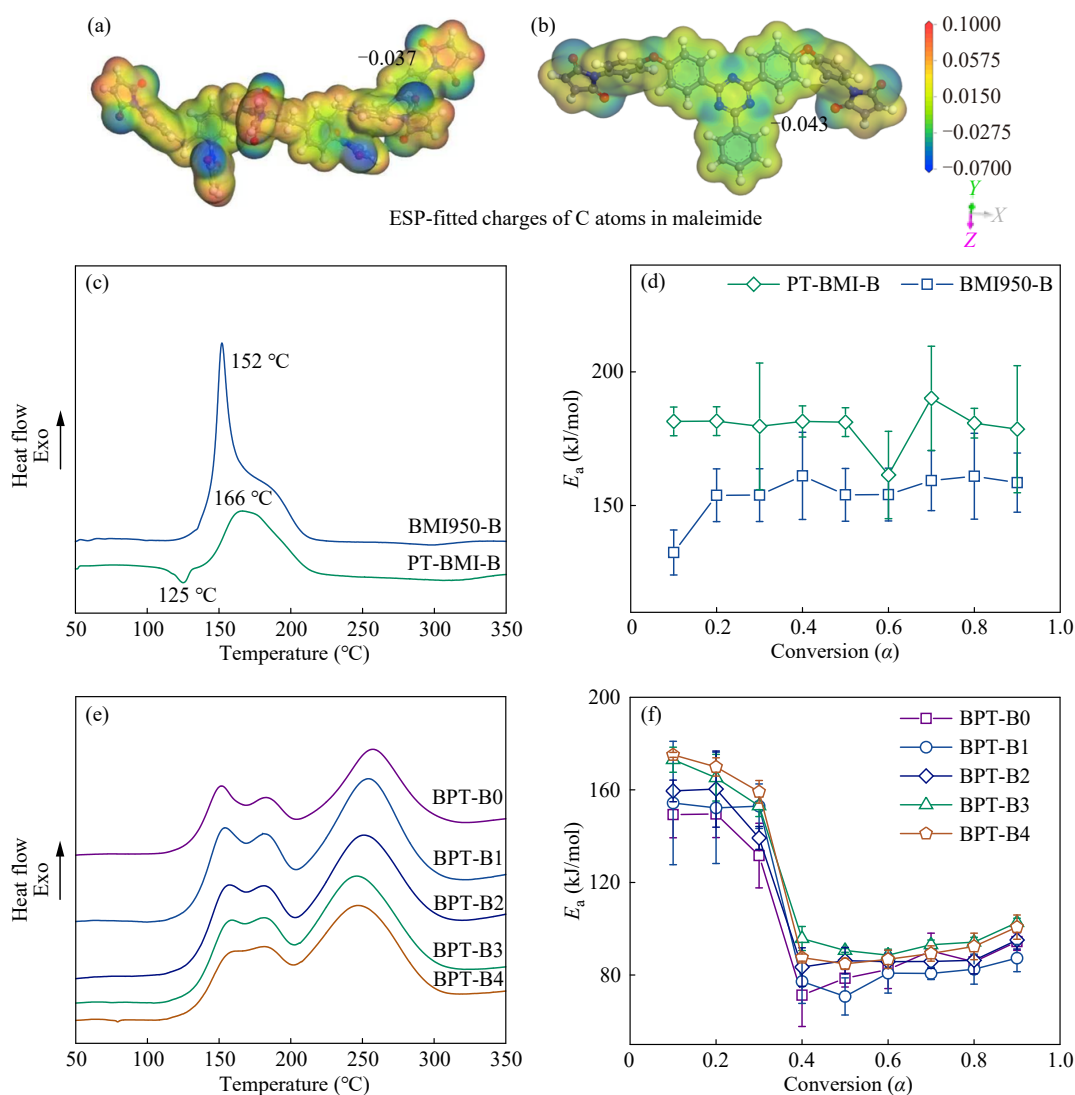


Fig. 3 (a) Electrostatic surface potential of BMI950; (b) Electrostatic surface potential of PT-BMI; (c) DSC curves of PT-BMI-B and BMI950-B; (d) E_a of curing reaction for PT-BMI-B and BMI950-B based on Starink model; (e) DSC curves of BPT-Bs; (f) E_a of curing reaction for BPT-Bs based on Starink model.

Table 2 Data on curing behavior characteristics of BPT950-BIPB, PT-BMI-BIPB and BPT-Bs.

Curing system	T_i^a (°C)	T_p^b (°C)	E_a^c (kJ)	E_a^d (kJ)	E_a^e (kJ)
BMI950-B	124	152	160	—	—
PT-BMI-B	132	166	211	—	—
BPT-B0	111	152	146	173	89
BPT-B1	113	154	146	170	89
BPT-B2	114	157	162	165	85
BPT-B3	115	158	151	182	78
BPT-B4	117	160	154	170	83

^a Onset temperature; ^b Peak temperature; ^c Based on Kissinger model, the value is derived from the slope of the plot of $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ for the first curing peak; ^d The second curing peak; ^e The third curing peak.

表进行了 50~350 °C 的原位红外光谱测试(图 4(a)). 第一阶段: 在 115 °C 左右, 690 cm^{-1} 处 MI 的碳碳双键特征峰强度降低, 该过程对应第一个放热峰, 归因于路径 1——BIPB 热分解产生的自由基引发 MI 自聚合反应; 第二阶段: 170 °C 以后, —OCN 基团的特征峰(2267 和 2237 cm^{-1})与 690 cm^{-1} 碳碳双键特征峰同步衰减, 伴随 156 和 1365 cm^{-1} 处嘧啶和吡啶特征峰升高, 此过程对应第二个放热峰, 归属为路径 2——OCN 基团与 MI 的共聚反应; 第三阶段: 温度升至 220 °C 后, MI 碳碳双键下降缓慢基本稳定, 而 —OCN 基团特征峰(226 和 2237 cm^{-1})仍继续降低, 同时三嗪环特征峰增强, 对应第三个放热峰, 即路径 3——OCN 基团的自聚合反应. 基于上述 DSC 与原位红外表

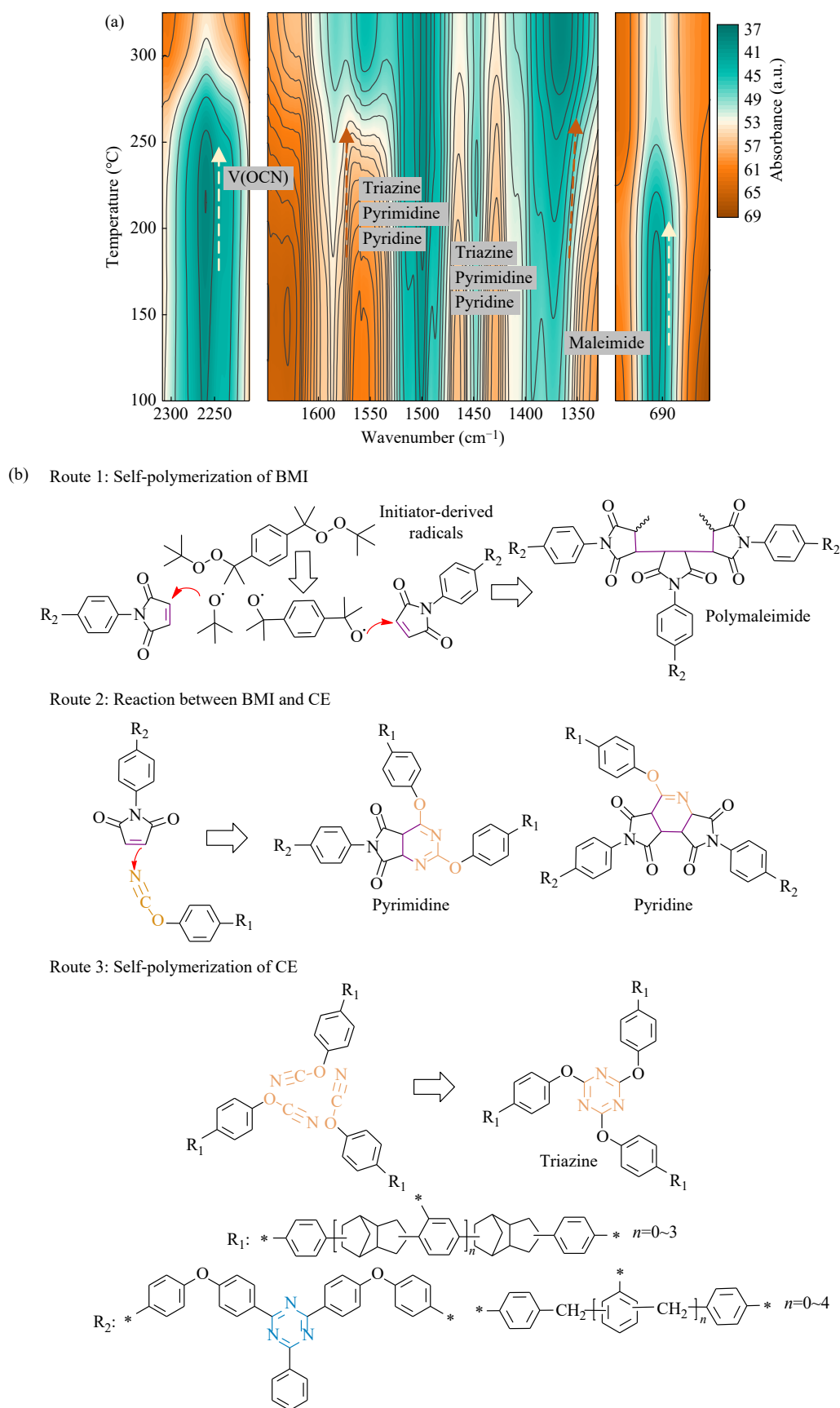


Fig. 4 (a) BPT-B2 for 50–340 °C *in situ*-infrared local amplified temperature-wave number correlation 2D maps; (b) Stage-by-stage process of the curing reaction.

征结果, 本研究提出了BPT-Bs树脂体系的热固化机理模型, 如图4(b)所示. 进一步分析表明, 随着BPT-Bs体系中PT-BMI比例的增加, 第一个放热峰的峰值温度(T_p)和 E_a 均呈上升趋势, 这主要归因于PT-BMI-B的固化活性低于BMI950-B. BPT-Bs树脂的 E_a 随转化率升高而呈现先下降后上升的趋势, 伴随着反应机理的变化: 第一段缓慢下降对应MI自聚合, 第二段 E_a 迅速下降的过程主要为MI与-OCN基团的共聚反应, 第三阶段 E_a 缓慢上升为-OCN基团自聚合.

2.2 BPT-Bs树脂流变行为

采用流变仪表征不同PT-BMI比例的BPT-Bs树脂在温度变化过程中的黏度变化, 如图5(a)所示. BPT-B1/2/3树脂均展现出优异的流变性能: BMI950与PT-BMI共混熔融后, 体系软化点显著降低, 使树脂在60℃时的黏度低于100 Pa·s. 通常将黏度<100 Pa·s的温度区间定义为加工窗口^[18], 2种MI共混形成的BPT-Bs树脂在此窗口内不仅表现出低黏度, 还表现出宽温域的低储能模量(G')和低损耗模量(G''), 为后续加工成型提

供了良好的工艺适应性. 值得注意的是, 共混MI体系的加工窗口较单一MI体系显著拓宽, 由原本的51~69℃拓宽至86~89℃, 在120℃时, 黏度值低于90 mPa·s. 这一现象的核心原因在于: DCPDCE和BMI950本身具有较低的软化点, 其与PT-BMI的共熔过程破坏了其原本规整的分子排列结构, 进而有效降低了共混体系的整体黏度. 凝胶点是热固性树脂加工中的重要参数, 其定义为体系开始形成三维交联网络结构、失去流体流动的临界温度, 可直接反映树脂的固化反应活性. 如图5(b)~5(d)所示, 可通过流变曲线中模量-温度曲线的 G' 和 G'' 交点确定BPT-Bs树脂的凝胶点. 结果显示, 随着BPT-Bs体系中PT-BMI含量的增加, 凝胶点呈现明显的高温偏移趋势. 这一规律与前文固化机理分析一致: PT-BMI的固化活化能较大, 对应其固化反应的温度较高, 因此导致体系凝胶点随其含量增加而向高温移动.

2.3 BPT-Bs树脂及其复合材料的热性能

使用TGA表征了BPT-Bs树脂固化物在氮气与空气气氛下的热分解行为, 结果如图6(a)和6(b)

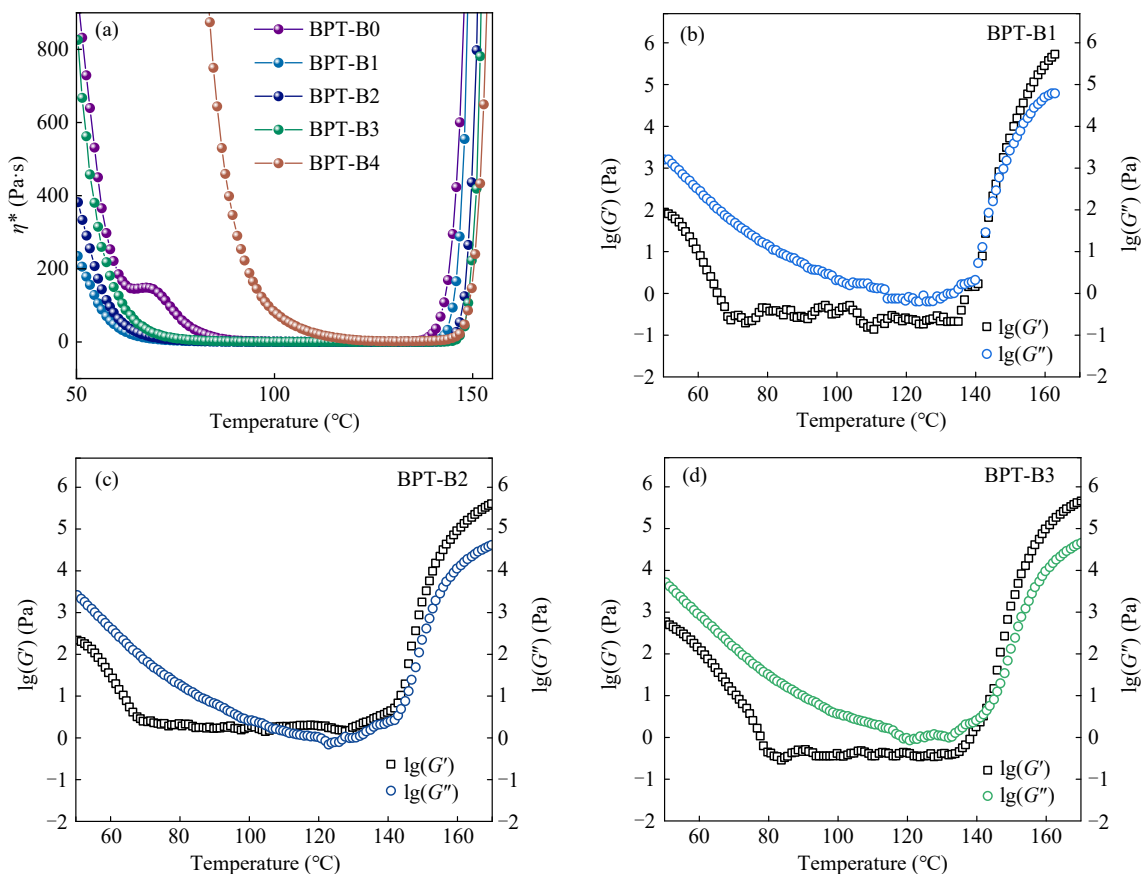


Fig. 5 (a) The viscosity changes with temperature of BPT-Bs resins; Storage modulus (G') and loss modulus (G'')-temperature curves: (b) BPT-B1; (c) BPT-B2; (d) BPT-B3.

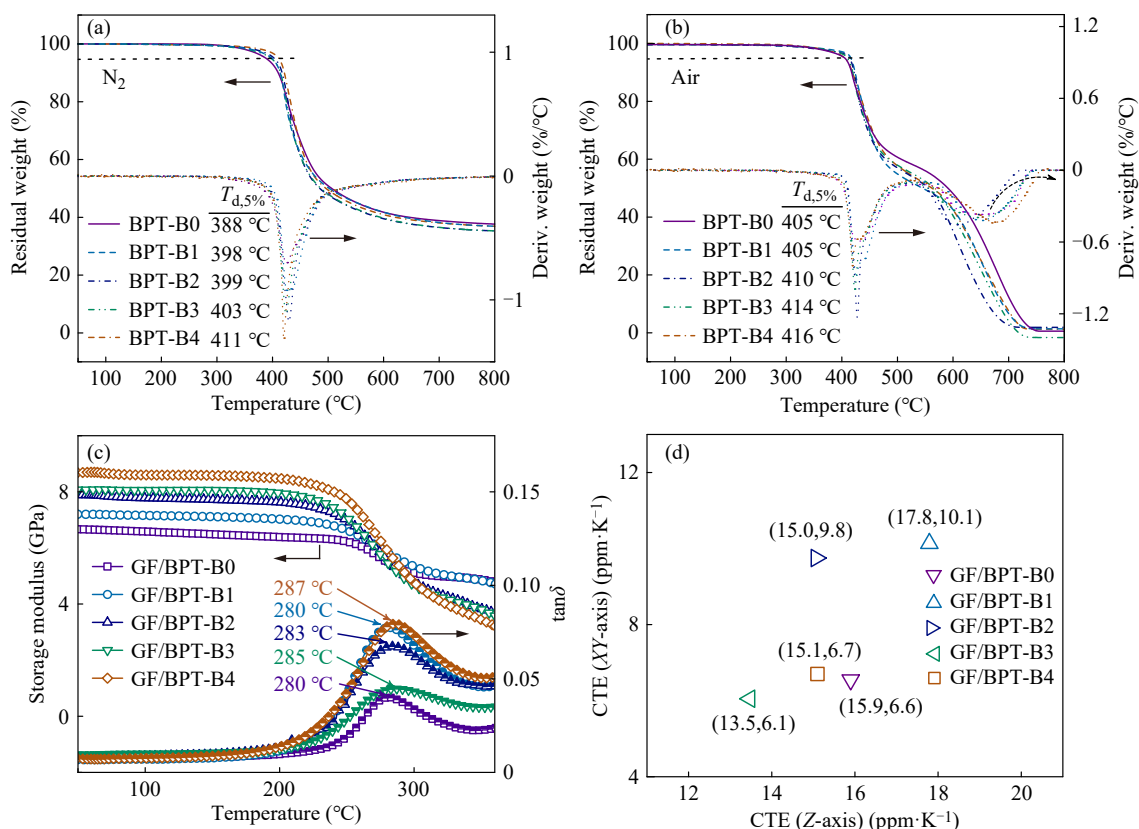


Fig. 6 (a) TGA curves and DTG curves under nitrogen atmosphere; (b) TGA curves and DTG curves under air atmosphere of BPT-Bs resin. (c) DMA $\tan\delta$ and storage modulus curves; (d) Z-axis CTE and XY-axis CTE of GF/BPT-Bs composites.

所示. 在氮气气氛下, BPT-Bs 树脂的 5% 热分解温度($T_{d,5\%}$)为 388~411 °C, 且所有样品均表现出单阶段降解特征. 结果表明, 随着体系中 PT-BMI 组分比例的增加, 树脂的热分解温度呈逐步上升趋势. 这一现象的核心原因在于: 与 BMI950 分子中的亚甲基结构相比, PT-BMI 含有的三苯基均三嗪结构为刚性共轭结构, 其参与形成的固化交联网络具有更优异的热稳定性, 从而提升了整体材料的热分解温度. 在空气气氛下, BPT-Bs 树脂的 $T_{d,5\%}$ 为 405~416 °C, 其初始分解温度高于氮气气氛, 这表明树脂固化后形成的马来酰亚胺自聚单元、三嗪、嘧啶和吡啶多元氮杂环结构在有氧环境中具有更高的稳定性^[24], 表现出良好的耐高温氧化性能.

通过 DMA、TMA 分别研究了 GF/BPT-Bs 复合材料的动态力学性能与热膨胀行为, 结果如图 6(c) 和 6(d) 所示. DMA 结果表明, 在 50 °C (玻璃态区域) 下, 随着 PT-BMI 比例的增加, GF/BPT-Bs 复合材料的储能模量呈上升趋势. 这是由于 PT-BMI 分子中的三苯基均三嗪大体积刚性结构随其含量增加而在树脂体系中占比提升, 增强

了 BT 树脂的刚性; 同时, 这一结构也促使 GF/BPT-Bs 复合材料损耗因子($\tan\delta$)峰值向高温方向移动, 即 GF-BPT-Bs 的 T_g 随 PT-BMI 比例的增加而升高. 此外, 所有样品的 $\tan\delta$ 曲线均呈现单一峰, 表现出单一 T_g , 表明树脂体系形成了均一的互穿网络结构, 无明显相分离现象. 该体系的 T_g 为 280~287 °C, 高 T_g 不仅能满足基板加工过程中高温焊接工艺的要求, 还能有效降低电子器件在服役过程中的热积累效应, 提升器件稳定性. TMA 测试结果(图 6(d))显示了 GF/BPT-Bs 复合材料在 X/Y 方向(面内)和 Z 方向(面外)的热膨胀系数(CTE): CTE (Z-方向)为 13.5~17.8 ppm·K⁻¹, CTE (X/Y-方向)为 6.1~10.1 ppm·K⁻¹, 这种超低 CTE 特性满足 IC 基板的性能要求^[3]. 这一优异性能的形成主要源于两方面因素: 一方面, BIPB 作为引发剂实现了 BT 树脂的分级固化, 优先引发 MI 自聚形成大量刚性结构单元, 显著抑制了分子链段的热运动; 另一方面, PT-BMI 中三苯基均三嗪结构兼具大体积刚性共轭结构与大平面结构, 前者在高温下进一步限制链段运动, 后者则减少了分子链的无序堆砌, 促使交联网络形成紧密且稳

定的结构,降低材料对温度变化的敏感性,最终实现复合材料超低的热膨胀系数。

2.4 GF/BPT-Bs复合材料的力学性能

GF/BPT-Bs复合材料的弯曲性能测试结果如图7(a)和7(b)所示,其弯曲强度(σ_f)为521 MPa~556 MPa,弯曲模量(E_f)为31.1 GPa~38.7 GPa。这种优异的力学性能不仅能满足基板加工过程中的机械强度要求,还可确保材料在服役过程中对元器件的稳定搭载与支撑作用。结合图7(d)的SEM弯曲断口形貌分析可见,树脂基体对玻璃纤维(GF)展现出良好的包覆效果,树脂与玻璃纤维之间无明显分层现象,界面结合紧密,这为复合材

料的高力学性能提供了结构保障。值得注意的是,含2种MI的GF/BPT-B1/2/3体系,其弯曲强度略低于仅有一种MI的GF/BPT-B0/4体系,原因有以下2点:(1)由于2种MI在BIPB引发的分级固化过程中存在固化温度差异,高活性的BMI950优先发生自聚或与氰酸酯共聚,形成一些尺寸极小的、高交联密度的“富集微区”,低活性的PT-BMI随后填充在这些微区之间,因此形成局部微区相分离,进而降低了分子链的缠结程度,削弱了相区之间的共价键连接作用,导致其弯曲性能略有下降;(2)BMI950和PT-BMI的化学结构差异较大(如图3(a)和3(b)所示),影响

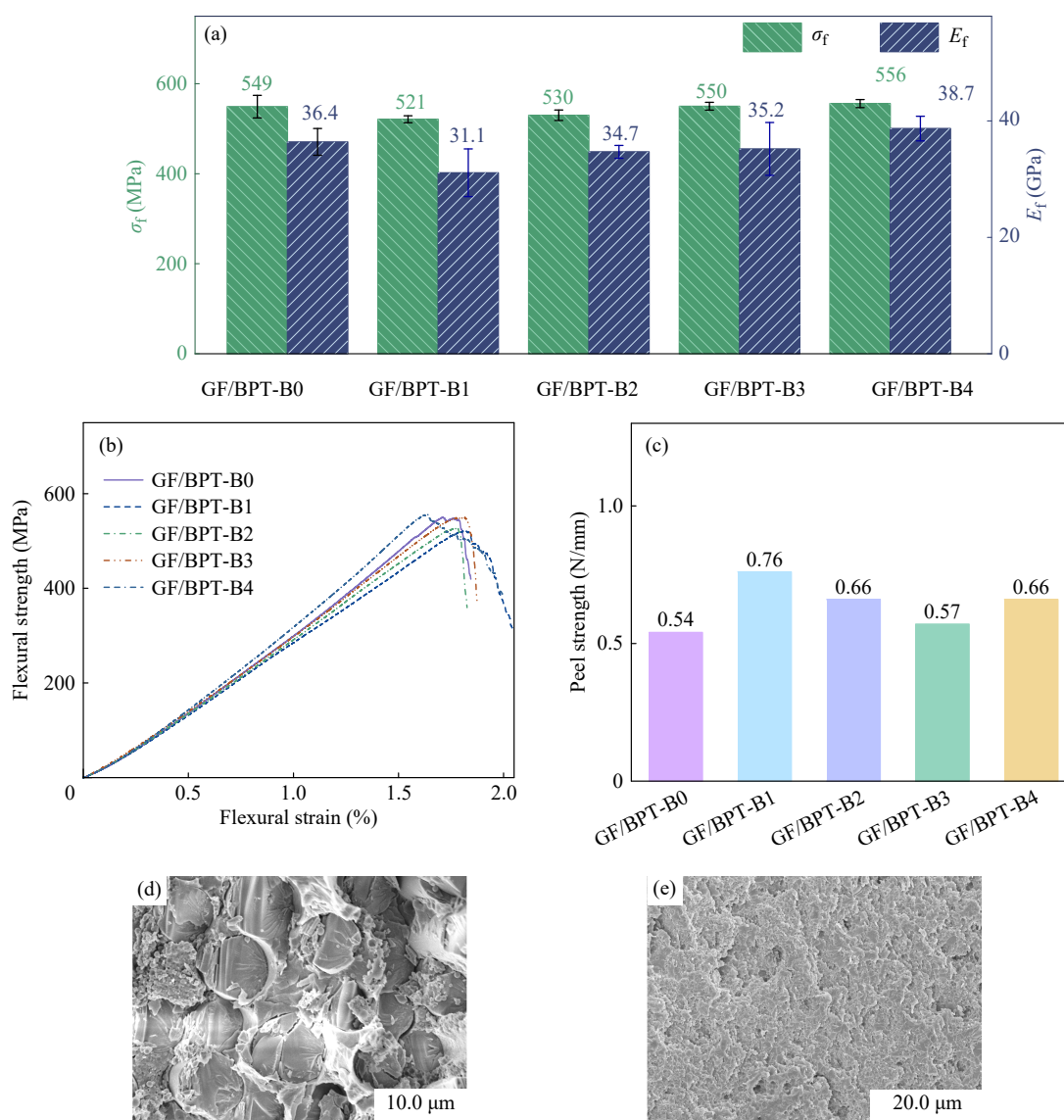


Fig. 7 (a) Flexural strength and flexural modulus; (b) Flexural strength-conformal curves; (c) Peel strengths of GF/BPT-Bs; (d) The cross-sectional SEM image of GF/BPT-B1 after blending; (e) The surface morphology SEM image of GF/BPT-B1 copper clad laminates after peeling.

分子链的堆砌, 导致局部自由体积增大, 使得分子间作用力减弱, 宏观表现为BPT-Bs树脂的弯曲强度下降。

树脂与铜箔的剥离强度是衡量材料抗界面断裂能力的关键指标, 而界面断裂阻力取决于界面结合状态与材料塑性形变能力^[25]。从图7(c)可知, GF/BPT-Bs复合材料的剥离强度为0.54~0.76 N·mm⁻¹, 其中BMI950与PT-BMI质量比为3:1的GF/BPT-B1剥离强度较GF/BPT-B0和GF/BPT-B4升高, 这是由于BPT-B1体系具有最低的黏度, 赋予其极佳的流动性与浸润性, 使树脂在成型过程中能够充分浸润铜箔表面与玻璃纤维布, 形成致密且均匀的结合层, 有效增强界面处的机械啮合作用, 进而提升抗剥离能力。

2.5 GF/BPT-Bs复合材料的介电性能

对GF/BPT-Bs复合材料在15 GHz下的 D_k 与 D_f 进行表征, 结果如图8(a)所示。仅含BMI950的GF/BPT-B0复合材料, 其 D_k 和 D_f 分别为3.94和0.0063; 而仅含PT-BMI的GF/BPT-B4复合材料, 其 D_k 和 D_f 分别降至3.74和0.0058。这一结果源于

PT-BMI分子中的三苯基均三嗪结构: 该结构具有高度极性对称性, 能够有效平衡分子内电子牵引作用, 使材料在电场中表现出低偶极矩特征进而减少能量耗散^[26]; 同时, 交联网络中高度极性对称结构占比提升, 会显著降低电场中的极化弛豫损耗, 最终导致 D_f 降低。在含二元MI的GF/BPT-Bs体系中, 随着PT-BMI含量的增加, 其 D_k 与 D_f 均呈下降趋势^[7]。

基板在服役过程中易受温度、湿度及环境介质等因素影响, 不仅会劣化其使用性能, 还会缩短服役寿命^[27]。若基板基体材料吸水性较强, 在高温高湿环境下易吸附水分, 水分子中的强极性羟基不仅会破坏基板的介电性能, 还可能加速氧气及其他腐蚀性物质向基板内部渗透, 进一步加剧性能衰减并降低使用寿命。为此, 本研究对GF/BPT-Bs复合材料进行吸水率测试与水接触角测试, 结果如图8(b)所示。分析表明, GF/BPT-Bs体系的基体树脂以均三嗪/吡啶/嘧啶结构与MI自聚结构为主, 二者相互交织形成致密的互穿聚合物网络(IPN)结构, 有利于降低体系的自由体积与空隙率。这种致密结构使树脂表面呈现良好的疏水性, 从而有效降低了材料的吸水率, 这也是GF/BPT-Bs复合材料保持低 D_f 的重要原因之一^[28,29]。

3 结论

采用低极性大体积双马来酰亚胺PT-BMI、多胺型马来酰亚胺BMI950和双环戊二烯型氰酸酯复配, 以BIPB引发分级固化, 制备一系列低介电低热膨胀BT树脂基玻璃纤维覆铜板。BPT-Bs树脂呈现三阶段分级固化行为, 形成以聚马来酰亚胺为初始基体依次形成吡啶、嘧啶和三嗪的IPN结构。随PT-BMI比例升高, 固化温度与活化能上升, 粘度降低, 加工窗口拓宽。GF/BPT-Bs复合材料耐热性与尺寸稳定性优异, 玻璃化转变温度为28~287 °C, 热膨胀系数最低至CTE (Z-axis) 为13.5 ppm·K⁻¹、CTE (Z-axis) 为6.1 ppm·K⁻¹; 弯曲强度为521~556 MPa, GF/BPT-B1剥离强度达0.76 N·mm⁻¹。15 GHz下, 介电常数为3.74~3.94、介电损耗为0.0058~0.0063。通过分级固化与低极性大体积结构协同, 实现低介电、低热膨胀、高耐热与易加工的平衡, 为高频IC载板材料提供新方案。

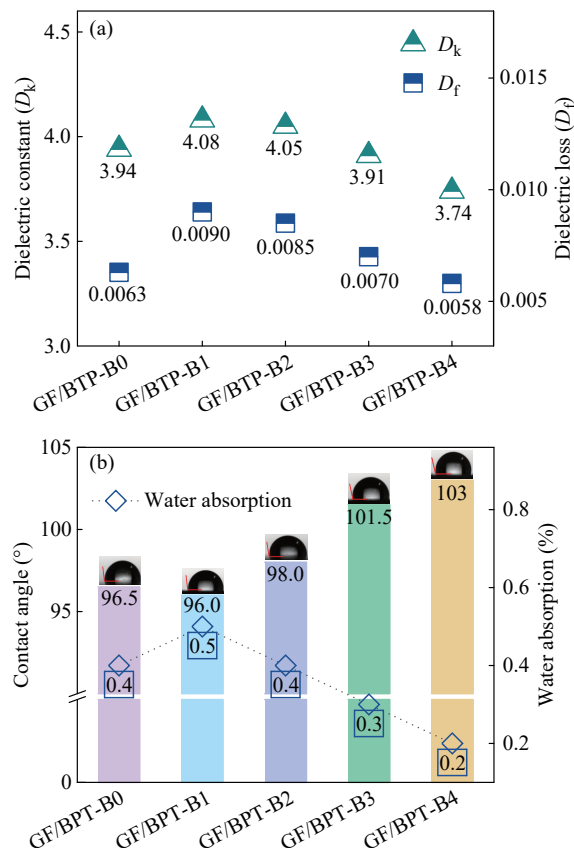


Fig. 8 (a) Dielectric properties; (b) Water absorption and contact angle of GF/BPT-Bs composites.

REFERENCES

- 1 Wen, Y. F.; Chen, C.; Ye, Y. S.; Xue, Z. G.; Liu, H. Y.; Zhou, X. P.; Zhang, Y.; Li, D. Q.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. Advances on thermally conductive epoxy-based composites as electronic packaging underfill materials: a review. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(52), 2201023.
- 2 Hao, Y.; Xiang, S. Y.; Han, G. Q.; Zhang, J. C.; Ma, X. H.; Zhu, Z. M.; Guo, X. X.; Zhang, Y. H.; Han, Y. N.; Song, Z. W.; Liu, Y.; Yang, L.; Zhou, H.; Shi, J. Y.; Zhang, W.; Xu, M.; Zhao, W. S.; Pan, B.; Huang, Y. Q.; Liu, Q.; Cai, Y. M.; Zhu, J.; Ou, X.; You, T. G.; Wu, H. Q.; Gao, B.; Zhang, Z. Y.; Guo, G. P.; Chen, Y. H.; Liu, Y.; Chen, X. F.; Xue, C. L.; Wang, X. J.; Zhao, L. X.; Zou, X. H.; Yan, L. S.; Li, M. Recent progress of integrated circuits and optoelectronic chips. *Sci. China Inf. Sci.*, **2021**, 64(10), 201401.
- 3 陈忠红; 任英杰; 王亮; 陈佳; 周蓓; 刘国兵; 谢志敏. IC封装基板用有机复合基板材料研究进展. 第二十四届中国覆铜板技术研讨会. 中国浙江桐乡, **2023**, 5.
- 4 Jiao, Y. Z.; Jiangjia, H.; Zhang, S. L.; Xia, Z. Y.; Li, Z. Y.; Hong, Z. J.; Zheng, H. Y.; Yang, H.; Zhang, Q. L. Bismaleimide-triazine composites with superior prepolymer processability and integrated performance enabled by catalytic ZIF-8@SiO₂ nanofillers. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2026**, 270, 293–304.
- 5 肖思成, 王晓蕾, 李端怡, 任茜, 王振中, 刘金刚. 马来酰亚胺树脂在微电子封装领域中的研究与应用进展. 热固性树脂, **2025**, 40(4), 61–68.
- 6 Tang, L.; Zhang, J. L.; Tang, Y. S.; Kong, J.; Liu, T. X.; Gu, J. W. Polymer matrix wave-transparent composites: a review. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 75, 225–251.
- 7 Wang, H.; Luo, K.; Li, E. Z.; Tang, B.; Yuan, Y. Optimized dielectric performance in bismaleimide-triazine resin via a dual-modification strategy for high-frequency electronic packaging. *J. Mater. Chem. C*, **2025**, 13(29), 14943–14952.
- 8 Barton, J. M.; Hamerton, I.; Jones, J. R. A study of the thermal and dynamic mechanical properties of functionalized aryl cyanate esters and their polymers. *Polym. Int.*, **1993**, 31(1), 95–106.
- 9 Hong, J. L.; Wang, C. K.; Lin, R. H. Cure kinetics of different molar ratios of 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane and bisphenol A dicyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 53(1), 105–112.
- 10 Reghunadhan Nair, C. P.; Francis, T.; Vijayan, T. M.; Krishnan, K. Sequential interpenetrating polymer networks from bisphenol A based cyanate ester and bismaleimide: properties of the neat resin and composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 74(11), 2737–2746.
- 11 Guo, Y.; Chen, F. H.; Han, Y.; Li, Z.; Liu, X.; Zhou, H.; Zhao, T. High performance fluorinated Bismaleimide-Triazine resin with excellent dielectric properties. *J. Polym. Res.*, **2017**, 25(2), 27.
- 12 Ma, K.; Chen, G. F.; Zhang, Y. G. Thermal cross-link between 2,5-furandicarboxylic acid-based polyimides and bismaleimide via Diels-Alder reaction. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(20), 2951–2962.
- 13 Wang, Y. Q.; Kou, K. C.; Wu, G. L.; Zhuo, L. H.; Li, J. L.; Zhang, Y. The curing reaction of benzoxazine with bismaleimide/cyanate ester resin and the properties of the terpolymer. *Polymer*, **2015**, 77, 354–360.
- 14 Yang, J.; Mao, X.; Du, L. R.; Wu, B.; Zhang, F. F.; Hu, W. C.; Tang, X. Z. Thermally stabilized bismaleimide-triazine resin composites for 10-GHz level high-frequency application. *High Perform. Polym.*, **2018**, 30(7), 833–839.
- 15 Li, X. D.; Liu, X. Q.; Hu, X. Y.; He, R.; Liu, H. Y. A novel low-dielectric nanocomposite with hydrophobicity property: fluorinated MOFs modified bismaleimide-triazine resin. *Mater. Today Commun.*, **2021**, 29, 102802.
- 16 Zhang, X.; Jin, C. E.; Wang, F.; Zhu, Y. P.; Ren, Y. J.; Wang, L.; Qi, H. M. Copolymerization mechanism of bismaleimide and cyanate Ester resins: effect of naphthalene structures. *React. Funct. Polym.*, **2025**, 214, 106282.
- 17 Yan, H. Q.; Wang, H. Q.; Cheng, J. Interpenetrating polymer networks from the novel bismaleimide and cyanate containing naphthalene: cure and thermal characteristics. *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45(8), 2383–2390.
- 18 Liu, X. Q.; Chen, W. D.; Feng, X. F.; Xiang, H. B.; Tong, L. F.; Liu, S. N.; Liu, X. B. Synergistic enhancement of thermal stability and dielectric performance of BT resin composites via difunctional phthalonitrile monomers for high-frequency PCB substrates. *Compos. Part B Eng.*, **2026**, 309, 113042.
- 19 Liu, X. Q.; Zhang, S.; Ye, J. J.; Wu, M.; Hou, J. Y.; Liu, X. B. A highly-crosslinked phthalonitrile modified bismaleimide-triazine resin for PCB substrates: the synergistic effect on curing behavior and properties. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 196, 112243.
- 20 Wang, W. X.; Yang, J.; Li, W.; Yao, Y. T.; Yan, Y. Q.; Wang, W. J.; Wang, N.; Leng, J. S. Synergistic water-driven shape memory performance and improving mechanism of grading photo-thermal curing shape memory composite. *Mater. Des.*, **2022**, 214, 110397.

- 21 Xu, M. Z.; Jia, K.; Liu, X. B. Self-cured phthalonitrile resin *via* multistage polymerization mediated by allyl and benzoxazine functional groups. *High Perform. Polym.*, **2016**, 28(10), 1161–1171.
- 22 Cao, Q.; Li, J. H.; Qi, Y.; Zhang, S. H.; Wang, J. Y.; Wei, Z. Y.; Pang, H. C.; Jian, X. G.; Weng, Z. H. Engineering double load-sharing network in thermosetting: much more than just toughening. *Macromolecules*, **2022**, 55(21), 9502–9512.
- 23 Zhu, L. Y.; Zhang, W. G.; Wang, J. M.; Zhang, Y. B.; Liu, R. Z.; Lu, Y. M.; Zong, L. S.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Hierarchical curing regulation and interpenetrating network construction of BT resin *via* multi-component additives: synergistic enhancement of dielectric properties and dimensional stability for high-frequency packaging. *Compos. Sci. Technol.*, **2026**, 283, 111704.
- 24 Ding, Z. C.; Jiao, J. J.; Wang, Y. H.; Liu, R. Z.; Wang, Q.; Guo, J. N.; Wang, S. Y.; Zong, L. S.; Jian, X. G.; Wang, J. Y. Synergistic improvement of toughness and thermal properties of phthalonitrile resin based on the multiple curing mechanism of amino-carborane. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 194, 108903.
- 25 Cao, Z. B.; Zhao, X. G.; Wang, D. M.; Chen, C. H.; Qu, C. Y.; Liu, C. W.; Hou, X.; Li, L. L.; Zhu, G. Y. Polymerization of poly-(amic acid) ammonium salt in aqueous solution and its use in flexible printed circuit boards. *Eur. Polym. J.*, **2017**, 96, 393–402.
- 26 Hwang, H. J.; Shieh, J. Y.; Li, C. H.; Wang, C. S. Dielectric and thermal properties of polymer network based on bismaleimide resin and cyanate ester containing dicyclopentadiene or dipentene. III. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103(3), 1942–1951.
- 27 Kim, S. I.; Kim, D. J.; Kim, D. H.; Jang, D. M.; Jang, J. W.; Lee, S. Y.; Kim, H. S. Corrosion lifetime estimation of printed circuit board in marine atmosphere environment using multiphysics simulation. *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.*, **2023**, 10(3), 789–805.
- 28 Bei, R. X.; Chen, K. J.; Liu, Q.; He, Y. W.; Li, C. Y.; Huang, H. T.; Guo, Q.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Chen, Z. Q.; Liu, S. W.; Zhang, Y. Relationship among the water adsorption, polymer structure, and high-frequency dissipation factor: precise analysis of water adsorption of low-dielectric constant polyimide films. *Macromolecules*, **2024**, 57(5), 2142–2153.
- 29 Sawada, R.; Liu, H. N.; Yanagimoto, S.; Yanagimoto, Y.; Ando, S. Extremely low humidity and frequency dependence of dielectric properties of highly fluorinated polyimides in the 10–330 GHz range. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(21), 14371–14381.

Research Article

Study on Low-polarity and Bulky Bismaleimide–Triazine Resin with Hierarchical Curing and Its Glass Fiber Reinforced Copper Clad Laminates

Lin-yan Zhu^{1,2}, Wen-guang Zhang^{1,2}, Li-shuai Zong^{1,2*}, Jin-yan Wang^{1,2}, Xi-gao Jian^{1,2*}

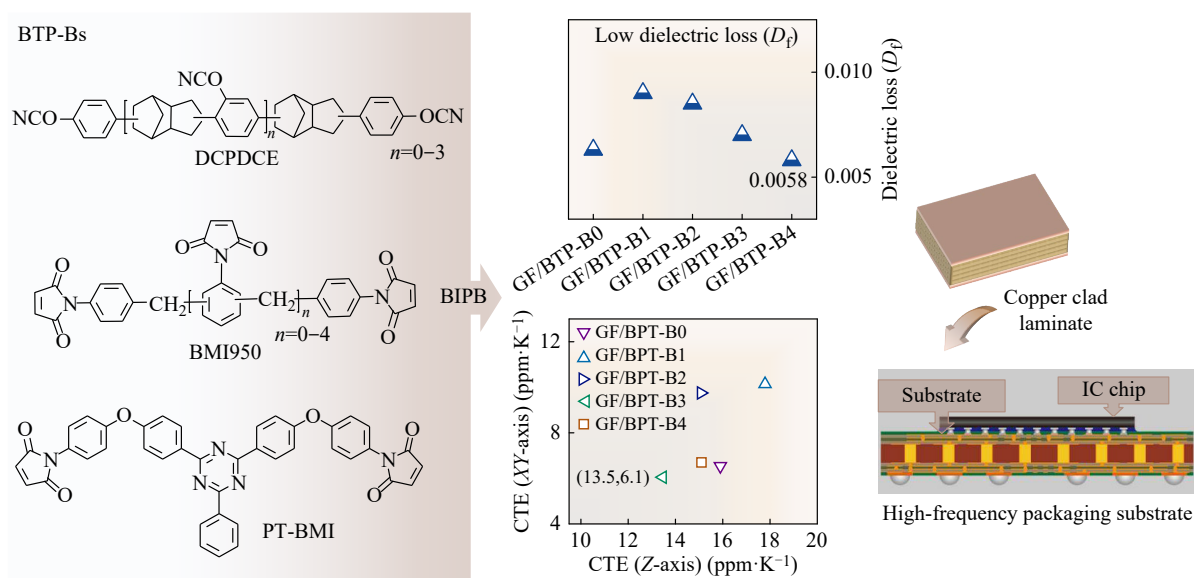
(¹Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, ²Engineering Research Center of Advanced Polymers and Composite Materials, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract In this work, by adjusting the ratio of two maleimides with different structures, namely triphenyl-s-triazine-containing bismaleimide (PT-BMI) and polyamine-type maleimide (BMI950), a series of bulky low-polarity maleimide-triazine (BPT-Bs) resin systems were fabricated *via* stepwise curing with dicyclopentadiene-type cyanate ester (DCPDCE) initiated by di-*tert*-butylperoxyisopropylbenzene (BIPB). The results revealed that the stepwise curing process sequentially underwent radical self-polymerization of maleimide, copolymerization between cyanate ester and maleimide, and self-polymerization of cyanate ester. For the BPT-Bs systems modified with combined PT-BMI and BMI950, the processing window was broadened to 89 °C with a minimum viscosity as low as 90 mPa·s. The 5% weight loss temperature exceeded 398 °C, demonstrating excellent thermal stability.

* Corresponding authors: Li-shuai Zong, E-mail: zongls@dlut.edu.cn

Xi-gao Jian, E-mail: jian4616@dlut.edu.cn

Copper-clad laminates (CCLs) were fabricated using glass fiber cloth-reinforced BPT-Bs resin composites. The as-prepared composites exhibited outstanding comprehensive performances: the glass transition temperature was higher than 280 °C; the minimum coefficient of thermal expansion (CTE) along the Z-axis and X/Y-axis reached 13.5 and 6.1 ppm·K⁻¹, respectively; the dielectric constant ranged from 3.74 to 4.08, and the dielectric loss was in the range of 0.0058–0.0090. Moreover, the flexural strength was above 521 MPa, the flexural modulus exceeded 31.1 GPa, and the peeling strength of CCLs was between 0.57 and 0.76 N·mm⁻¹. Through the construction of bulky low-polarity rigid conjugated structures and dense interpenetrating networks, this stepwise curing strategy effectively balanced the processability, heat resistance, dimensional stability and high-frequency dielectric properties of the resin. It provides a novel insight for the development of high-performance substrate materials of copper-clad laminates applied in high-frequency IC substrates.



Keywords Hierarchical curing; Bismaleimide-triazine resin; Low thermal expansion; Low dielectric