

环氧树脂/微胶囊红磷电子电气封装材料的研制

熊联明 舒万良 刘又年 吴志平

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要 以环氧树脂为基体、微胶囊红磷为阻燃剂, 研制了电子电气封装材料, 研究了微胶囊红磷含量对材料阻燃性能、力学性能及抑烟性能的影响。当加入 10 份微胶囊红磷时可使材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级, 氧指数从 19.5% 提高到 28.2%; 微胶囊红磷的添加量在一定的范围内对材料的力学性能影响很小, 当添加量增至 14 份时, 材料的拉伸强度略有下降, 从 48.84 MPa 下降至 46.92 MPa, 弯曲强度先略有提高而后有所降低, 而冲击强度从 9.29 kJ/m² 提高到 10.28 kJ/m²; 微胶囊红磷与硼酸锌的复配体系具有很好的抑烟性能。

关键词 微胶囊红磷 环氧树脂 封装材料 阻燃性能 力学性能 抑烟性能

环氧树脂(EP)是聚合物基复合材料中应用最为广泛的热固性树脂, 具有优异的粘接性、耐磨性、力学性能、电绝缘性和化学稳定性, 以及收缩率低、加工成型容易、成本低廉等优点, 在电子仪表、绝缘材料、轻工、建筑、机械、航天航空、涂料、粘接等领域得到广泛应用。近年来, EP 开始被广泛应用于半导体、集成电路、电器等电子电气封装材料方面。但随着电子电气产品耐热等级的提高和有关安全技术规范的实施, 氧指数仅为 19.5% 左右的 EP 因仍属易燃性物质, 且燃烧时产生很多烟尘, 故对 EP 基电子电气制品提出了更高的阻燃要求。笔者研究了微胶囊红磷阻燃剂对 EP 基电子电气封装材料阻燃性能、力学性能及抑烟性能的影响, 结果表明, 微胶囊红磷是 EP 基电子电气封装材料的高效阻燃剂, 在添加量范围内它对材料的力学性能影响甚小, 与硼酸锌复配时具有优良的抑烟性能, 能在很大程度上克服溶滴现象, 符合阻燃剂高效、无卤、低毒的发展趋势^[1]。

1 实验部分

1.1 主要原料

Al(OH)₃: 工业级, 河南巩义市氢氧化铝厂;

Mg(OH)₂: 工业级, 江苏宜兴市东方精细化工厂;

硼酸锌(ZB): 2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O, 工业级, 青岛立德粉厂;

MoO₃: 工业级, 陕西宝鸡县钼化工厂;

EP: E-51, 工业级, 江西宜春远大化工有限公司;

甲基四氢苯酐: 工业级, 浙江温州清明化工厂;

MF 微胶囊红磷: 囊材含量 15%, 平均粒径

2.186 μm, 中南大学精细化工研究所。

1.2 实验仪器、设备

氧指数测定仪: HC-2 型, 江苏江宁分析仪器厂;

冲击试验机: X CJ-40 型, 河北承德试验机厂;

电子万能试验机: WDS-10 型, 济南试验机厂。

1.3 工艺流程

EP/微胶囊红磷电子电气封装材料制备工艺流程见图 1。

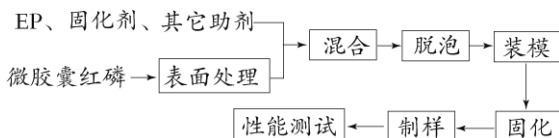


图 1 EP/微胶囊红磷封装材料制备工艺流程

1.4 性能测试与表征

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;

阻燃性能按 ANSI UL-94-1985 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

抑烟性能采用玻璃筒比色测定。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊红磷添加量对材料阻燃性能的影响

微胶囊红磷添加量对 EP 基电子电气封装材料阻燃性能的影响列于表 1。由表 1 可以看出, 当微胶囊红磷的添加量为 10 份时, 材料的阻燃等级达 UL 94 V-0 级, 氧指数提高到 28.2%, 且明显克服了熔滴现象。这是因为微胶囊红磷是一含磷量高的阻燃剂, 在较高温度下, 磷与材料和空气中的氧结合形成粘性的磷的含氧酸或磷酸酯, 这类物质覆盖于阻燃材料表面, 并在材料表面脱水炭化, 形成的液膜

表 1 微胶囊红磷添加量对材料阻燃性能的影响

项目	微胶囊红磷添加量/质量份							
	0	2	4	6	8	10	12	14
氧指数/%	19.5	21.8	23.5	25.0	26.7	28.2	29.6	30.9
阻燃性 (UL-94)	V-2	V-2	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
熔滴现象	有	有	无	无	无	无	无	无

和炭层将外部的氧、挥发性可燃物和热与内部的高聚物基质隔离开,从而使燃烧中断^[1]。另外,在 EP 酸酐固化物中,磷酸酯还有气相阻燃作用,微胶囊红磷囊材中含有的氮也与磷有一定的协效作用^[2]。

2.2 微胶囊红磷添加量对材料力学性能的影响

微胶囊红磷的添加量对材料力学性能的影响见图 2。由图 2 可见,微胶囊红磷的添加量在一定的范围内对材料的力学性能影响不大。随着微胶囊红磷添加量的增加,材料的拉伸强度略有下降,当添加量从 0 增至 14 份时,材料的拉伸强度从 48.84 MPa 下降至 46.92 MPa;材料的弯曲强度先有所增加而后略有减小;材料的冲击强度则有所提高,从 9.29 kJ/m² 提高到 10.28 kJ/m²。这是因为红磷经有机树脂包覆后与 EP 的相容性得到极大的改善,且添加的微胶囊红磷又是平均粒径为 2.186 μm 的超细颗粒,所以对 EP 基封装材料的力学性能才有上述结果^[3,4]。

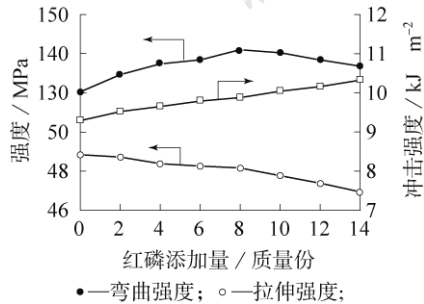


图 2 微胶囊红磷添加量对材料力学性能的影响

2.3 微胶囊红磷及其复配体系的抑烟性能

微胶囊红磷及其复配体系的抑烟性能见表 2。

从表 2 可见,不添加阻燃剂的 EP 基电子电气封装材料燃烧时将释放出大量的烟尘,且有严重熔滴现象,添加微胶囊红磷及其复配体系后大为改观,

表 2 微胶囊红磷及其复配体系对材料抑烟性能的影响

项目	无阻燃剂	红磷复配体系及用量/质量份			
		P-Al(OH) ₃ (4/4)	P-Mg(OH) ₂ (4/4)	P-MoO ₃ (4/4)	P-ZB (4/4)
烟密度	极大	大	中	大	小
熔滴现象	严重	无	无	无	无

注:P 为微胶囊红磷。

其中 P-ZB 复配体系对材料具有极好的抑烟效果,这可能是因为两者复配后能极大地促进成炭层的形成,从而减少烟尘释出^[5],并能较好地克服材料的熔滴现象。同时也发现常用的抑烟剂 MoO₃ 在该 EP/微胶囊红磷封装材料中抑烟效果并不明显,由此可知,抑烟剂是与被抑烟材料相关的^[6]。

3 结论

(1) 加入微胶囊红磷的环氧树脂基电子电气封装材料具有优良的阻燃性能,微胶囊红磷的添加量为 10 份时可使材料的阻燃性达到 UL 94 V-O 级,氧指数提高至 28.2%。

(2) 微胶囊红磷添加量在一定的范围内对材料的力学性能影响不大。其添加量由 0 份增至 14 份时,材料的拉伸强度略有下降,从 48.84 MPa 下降至 46.92 MPa;弯曲强度先略有上升而后有所降低;材料的冲击强度有所提高,从 9.29 kJ/m² 提高到 10.28 kJ/m²。

(3) 在环氧树脂基电子电气封装材料中,加入微胶囊红磷-硼酸锌复配体系具有极好的抑烟效果,并能较好地克服材料的熔滴现象。

参考文献

1 舒万良,熊联明,刘又年.微胶囊红磷阻燃剂的研究进展.中国塑料,2002,16(1):12

2 欧育湘,陈宇,王筱梅.阻燃高分子材料.北京:国防工业出版社,2001.48

3 孙秀茹.红磷阻燃剂在尼龙工程塑料中的应用.中国塑料,1999,13(9):70

4 钱军民,李旭祥.环氧树脂增韧增强改性研究进展.中国塑料,2001,15(5):12

5 何培新,肖卫东.环氧树脂固化物的阻燃化研究.辽宁化工,1998,27(4):189

6 欧育湘.阻燃剂——制造、性能及应用.北京:兵器工业出版社,1997.196

DEVELOPMENT OF EPOXY RESIN/MICROENCAPLIZED RED PHOSPHORUS ELECTRONIC AND ELECTRICAL PACKAGING MATERIALS

Xiong Lianming, Shu Wangen, Liu Younian, Wu Zhiping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT The electronic and electrical packaging materials were developed with epoxy resin as matrix and microencapsulated

red phosphorus as flame retardant. The influence of the content of microencaplied red phosphorus on the flame retardancy, the mechanical properties and the smoke suppression were studied. The results show that the material can be flame-retarded with the 10phr loading of microencaplied red phosphorus and reach to the level of UL 94 V - 0 and 28.2%, that the microencaplied red phosphorus has small effect on the mechanical properties within a certain extent of the loading, with the tensile strength value being from 48.84 MPa to 46.92 MPa with the loading from 0 to 14 phr, the impact strength value being from 9.29 kJ/m² to 10.28 kJ/m², the flex strength value being from 130.2 MPa to 136.6 MPa, and that the composite system of microencaplied red phosphorus and zinc biorate has good smoke suppression.

KEYWORDS microencaplied red phosphorus, epoxy resin, packaging material, flame retardancy, mechanical property, smoke suppression

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》
邮发代号 24 - 42, 24 - 138 全国各地邮局均可订阅

2004 年期刊征订工作即将开始, 欢迎您去邮局办理明年《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续, 也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅, 请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》, 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届国家期刊奖, 并被美国化学文摘(CA) 收录。2004 年定价 7 元/期, 全年 84 元。1998 年以来的期刊价目见表 1。另有 1986 年 ~1997 年合订本共 6 册, 计 185 元。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94
2004	12	7	84	100

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706 - 808 5947355
电话: (0531) 5816706 - 805, 802, 801 5947355

《化学分析计量》, 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获全国化工行业优秀期刊二等奖和兵器工业优秀期刊二等奖, 并被美国化学文摘(CA) 收录。2004 年定价 7 元/期, 全年 42 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	
合计	41		202	190

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031