

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.028

环氧树脂电子封装材料的阻燃改性

周北明

(重庆工业职业技术学院, 重庆 401120)

摘要:在环氧树脂(EP)中添加氢氧化镁和氧化铝两种阻燃剂,研究了不同的阻燃剂对EP的阻燃性的影响。结果表明,当氢氧化镁的体积分数为15%时,EP复合材料的极限氧指数为35%,已达到极难燃塑料要求。当氢氧化镁的体积分数为15%时,EP复合材料的燃烧等级已达到UL 94 V-1级。当氢氧化镁和氧化铝添加的体积分数相同时,添加氢氧化镁的EP复合材料的LOI明显高于添加氧化铝的EP复合材料。纯EP的质量保持率为20%,加入氧化铝的EP复合材料的质量保持率为30%左右,加入氢氧化镁的EP复合材料的质量保持率为40%左右,氢氧化镁使EP的阻燃性能得到很大改善。

关键词:环氧树脂; 极限氧指数; 阻燃性能; 氢氧化镁; 氧化铝

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0130-04

Modification of Flame Retardant Epoxy Resin as Electronic Encapsulating Material

Zhou Beiming

(Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing 401120, China)

Abstract: Alumina and magnesium hydroxide were added in epoxy resin. The effects of different flame retardant adding to epoxy resin (EP) were studied. The results show that when the volume fraction of magnesium hydroxide is 15%, the limited oxygen index (LOI) of EP composites is 35% and EP composites combustion level is already UL 94 V-1, that reaches the requirements of high fire resistant plastic. When the volume fraction of magnesium hydroxide and alumina in epoxy resin is same, the LOI of magnesium hydroxide epoxy composites is significantly higher than that of alumina composite. The weight maintenance rate of pure epoxy, alumina composite and magnesium hydroxide epoxy composites respectively is 20%, 30%, 40%. The retardant performance of magnesium hydroxide epoxy composites is greatly improved.

Keywords: epoxy resin ; limited oxygen index ; fire resistance ; magnesium hydroxide ; alumina

环氧树脂(EP)由于其具有良好的绝缘性,较高的结构强度、良好的密封性能广泛应用于高低压电器、电子元器件的灌封等领域^[1-2]。但是,它属于有机高分子材料,阻燃性能较差,其极限氧指数(LOI)仅为19.8%^[3],而电子封装领域要求高阻燃性能的材料,对其进行阻燃改性是必然的。陈志军^[4]对生物质苎麻进行阻燃改性,再与EP进行复合,从而得到了阻燃性能较好的EP复合材料。一些文献^[5-8]制备了含磷前驱体,再与EP复合,使得EP的阻燃性能得到改善。由于其制备前驱体工艺复杂,不易于工业化从而受到局限。国外研究者对EP作为电子封装材料进行改性,采用的材料有新型的石墨烯材料、碳化硅等,将它们进行填充后,密封材料的性能得到明显改善^[9-15]。笔者采用无机物填充EP进行阻燃改性,阻燃性能改善明显,而且工艺简单,易于工业化生产。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚A EP(E-55):透明液体、环氧值0.48~0.54,无锡树脂厂;

氧化铝:颜色为半透明粉末,中国铝业河南分公司;

氢氧化镁:白色粉末,密度为2.41 g/cm³,合肥中科阻燃新材料有限公司;

593固化剂:胺值(KOH)0.96~1.05 mg/g,武汉远成共创化工厂。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6020B型,北京恒泰丰科试验设备有限公司;

联系人:周北明,硕士,讲师,主要从事电力电子与电气传动方面的研究

收稿日期:2016-07-16

真空干燥箱: DZF-6020B 型, 北京恒泰丰科试验设备有限公司;

极限氧指数 (LOI) 测试仪: JF-3 型, 北京中航时代仪器设备有限公司;

垂直燃烧实验机: 天海 / UL-94 型, 浙江省天海质检仪器设备有限公司;

热重 (TG) 分析仪: CRY-2P 型, 上海精密科学仪器有限公司;

1.3 试样制备

称取一定量的氢氧化镁和氧化铝放置于真空干燥箱中, 于 70°C 真空条件下干燥 120 min。在偶联剂添加一定体积分数的阻燃剂 (15%, 25%, 35%, 45%, 55%, 65%) 并在无水乙醇中充分混合, 放置真空干燥箱中干燥, 直至完全干燥后取出, 过 $74\ \mu\text{m}$ 筛, 即为偶联阻燃剂。

将上述得到偶联阻燃剂和 EP 分别按照一定的比例在烧杯中混合 (其中偶联阻燃剂的质量分数分别为 10%, 15%, 20%) 搅拌均匀后加入 10% 的增韧剂, 继续搅拌, 加入 2% 的固化剂和促进剂, 在 60°C 水浴下磁力搅拌均匀, 然后将其倒入模具, 自然冷却至室温, 最后, 将其放置真空干燥箱中, 120°C 保温 3 h, 待冷却后得到 EP 复合材料。

1.4 性能测试与表征

LOI 测试: 将 EP / 氢氧化镁复合材料、EP / 氧化铝复合材料分别制成标准试样, 垂直放置于透明玻璃筒中, 通入氮气、氧气混合气流, 用点火器点燃样品上端, 燃烧, 记录 3 min 或者 50 mm 处样品熄灭时氧的体积分数, 测 5 次, 取平均值。

垂直燃烧实验: 测试温度范围 $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

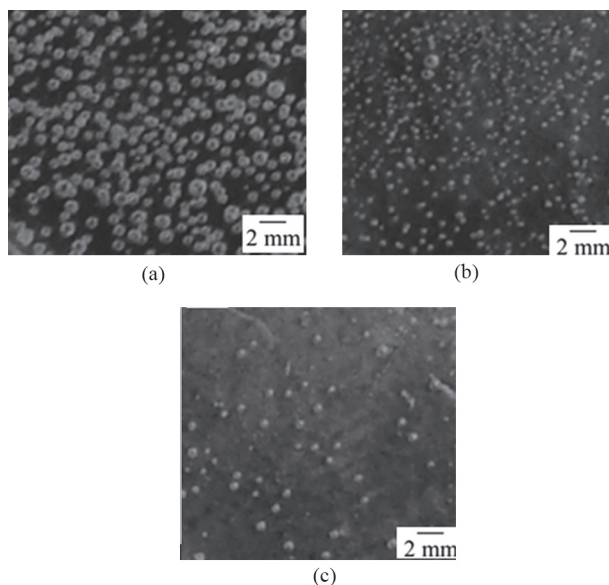
TG 分析: 将待测试的 EP, EP / 氢氧化镁复合材料和 EP / 氧化铝复合材料样品 $10 \sim 15\ \text{mg}$ 制成微小颗粒状, 放入坩埚中, 在氮气气氛下升温, 氮气的流速为 $15\ \text{mL/min}$, 升温速率为 10°C/min , 一直加热到 600°C 。

2 结果与讨论

2.1 固化剂用量的研究

胺类固化剂是通过胺基上的一个氢原子与 EP 中一个氧基团匹配的, 593 固化剂的最佳理论含量为 23.78%^[15]。图 1 是添加不同质量分数的固化剂的 EP / 氢氧化镁复合材料样品照片。

由图 1 可知, 当固化剂用量为 10% 时, 样品中存在着很多气孔且较大, 当固化剂的质量分数为 15% 时, 样品中依然存在着较多的气孔, 但是气



固化剂质量分数: a—10%; b—15%; c—20%

图 1 添加不同质量分数的固化剂的 EP / 氢氧化镁复合材料照片

孔较小; 在相同的固化时间, 当固化剂质量分数为 20% 时, 样品中有很少的气孔, 孔径也很小, 与理论含量值相吻合。

2.2 添加不同阻燃剂对 EP 复合材料 LOI 的影响

图 2 为不同阻燃剂的 EP 复合材料的 LOI 与阻燃剂体积分数的关系曲线。由图 2 可知, 随着阻燃剂在 EP 复合材料中的体积分数的增加, 复合材料的 LOI 随之增大; 当氢氧化镁和氧化铝在 EP 中的体积分数相同时, 添加氢氧化镁的 EP 复合材料的 LOI 明显高于添加氧化铝的复合材料。当氢氧化镁的体积分数为 15% 时, LOI 为 35%, 已达到极难燃塑料的要求。当阻燃剂在 EP 中的体积分数为 35% 时, 添加氢氧化镁的 EP 复合材料的 LOI 为 46%, 而同体积分数的氧化铝的复合材料 LOI 仅为 23%。当氢氧化镁的体积分数高于 55% 时, EP 复合材料的 LOI 已经超过 LOI 测试仪的量程 (最大量程为 80%)。由此推断, 氢氧化镁的阻燃性能明显优于氧化铝。

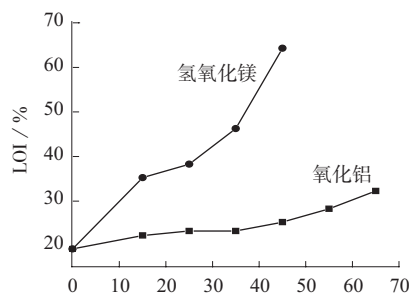


图 2 添加不同阻燃剂对 EP 复合材料 LOI 的影响

2.3 添加不同阻燃剂对 EP 复合材料燃烧等级的影响

表 1 为添加不同阻燃剂的 EP 复合材料的燃烧等级及发烟量情况。由表 1 可知,当氢氧化镁的体积分数为 15% 时,EP/氢氧化镁复合材料的燃烧等级已经为 94V-1;当体积分数为 25% 时,发烟量明显降低。而氧化铝的体积分数为 55% 时,EP/氧化铝复合材料燃烧等级才为 94V-1。燃烧等级实验结果与 LOI 结果一致,氢氧化镁的阻燃性能明显优于氧化铝。这主要是因为,氢氧化镁在燃烧过程中于

320℃左右发生热分解,此反应是吸热过程,将吸走大部分热量从而降低复合材料的燃烧温度,与此同时,该反应会生成大量的水蒸气,水蒸气不仅可以起到冷却的作用还可以起到稀释烟气的作用,从而降低烟密度。除此之外,氢氧化镁失水生成氧化镁,它的比表面积很大,可以吸附烟气。氢氧化镁是通过脱水、吸热、吸附烟气改善 EP 复合材料的阻燃性能。而氧化铝作为阻燃剂,它具有很好的热稳定性及一定的比表面积,主要通过物理隔离达到阻燃的目的,通过吸附烟气降低烟气^[7]。

表 1 添加不同阻燃剂的 EP 复合燃烧性能比较

复合材料种类	燃烧性能	阻燃剂体积分数/%						
		0	15	25	35	45	55	65
EP/氧化铝	UL 94C 垂直燃烧等级	剧烈	剧燃	剧燃	剧燃	94V-2	94V-1	94V-1
	发烟量	大量黑烟	大量黑烟	大量黑烟	大量黑烟	较多黑烟	少量黑烟	少量黑烟
EP/氢氧化镁	UL 94C 垂直燃烧等级	剧烈燃烧	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	发烟量	大量黑烟	大量黑烟	较少黑烟	少量黑烟	少量黑烟	无黑烟	无黑烟

2.4 添加不同阻燃剂对 EP 复合材料热稳定性的影响

图 3 为添加不同阻燃剂的 EP 复合材料的 TG 曲线。从图 3 可以看出,EP/氢氧化镁复合材料在 450℃左右开始分解,比 EP/氧化铝复合材料的分解温度高 100℃,比纯 EP 的分解温度高约 120℃。在 500℃附近趋于平缓,且分解温度范围较窄,推测原因为,氢氧化镁分解反应为吸热反应,且分解出大量水蒸气,迅速降低 EP 复合材料的温度,故分解温度较窄。纯 EP 的质量保持率为 20%,EP/氧化铝复合材料的质量保持率为 30% 左右,EP/氢氧化镁复合材料的质量保持率为 40% 左右,由于质量保持率可作为评价材料阻燃性能的标准之一,与上述实验数据相吻合,氢氧化镁的阻燃性能要优于氧化铝的阻燃性能,这也证明了氢氧化镁具有良好的热稳定性。

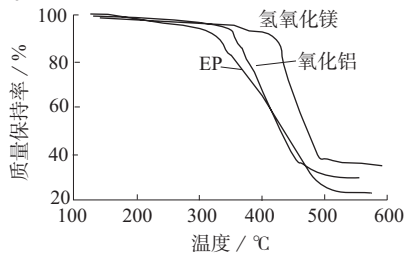


图 3 添加不同阻燃剂的 EP 复合材料的 TG 曲线

3 结论

(1) 当固化剂质量分数为 20% 时,EP 复合材料固化效果最佳。

(2) 在 EP 中添加氢氧化镁,阻燃效果得到很大

改善。当氢氧化镁和氧化铝在 EP 中的体积分数相同时,添加氢氧化镁的 EP 复合材料的 LOI 明显高于添加氧化铝的复合材料。

(3) 当氢氧化镁的体积分数高于 55% 时,LOI 已经超过 LOI 测试仪的量程(最大量程为 80%)当氢氧化镁的体积分数为 15% 时,EP 复合材料的燃烧等级已经达到 UL 94 V-1;当体积分数为 25% 时,发烟量明显降低。而氧化铝的体积分数为 55% 时,EP 复合材料燃烧等级才为 UL 94 V-1。

(4) 纯 EP 的质量保持率为 20%,EP/氧化铝复合材料的质量保持率为 30% 左右,EP/氢氧化镁复合材料的质量保持率为 40% 左右,EP/氢氧化镁复合材料阻燃性能要优于 EP/氧化铝复合材料的阻燃性能。

参考文献

- [1] 王中锋,张鹏可,杨素青,等. 浇铸成形环氧树脂基复合材料板的制备技术[J]. 河南科学,2015,33(6):924-928.
Wang Zhongfeng, Zhang Pengke, Yang Suqing, et al. Preparative technique of epoxy resin matrix composite panel by casting[J]. Henan Science, 2015, 33(6):924-928.
- [2] 李攀敏,钟朝位,童启铭,等. 电子封装用环氧树脂基复合材料的优化[J]. 电子元件与材料,2013,30(8):48-51.
Li Panmin, Zhong Chaowei, Tong Qiming, et al. Modification of epoxy resins composites for electronic packaging[J]. Electronic Components and Materials, 2013, 30(8):48-51.
- [3] 田晋丽,李玲. 环氧灌封材料的阻燃研究动态[J]. 塑料助剂, 2011(7):780-782.
Tian Jinli, Li Ling. Research development of flame retardancy

- for epoxy resin encapsulating material[J]. Plastic Additives, 2011(7):780-782.
- [4] 陈志军. 阻燃改性苧麻/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2013.
- Chen Zhijun. Study on flame retardant modified ramie/epoxy resin composites[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2013.
- [5] Zhang Jusheng, Wang Yuting, Wang Xiaoshan, et al. Effects of amino-functionalized carbon nanotubes on the properties of amine-terminated butadiene-acrylonitrile rubber-toughened epoxy resins[J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(13):378-387.
- [6] 谭惠月, 刘国侠, 刘奥, 等. 退火温度对氧化铝薄膜性质的影响[J]. 青岛大学学报: 自然科学版, 2015, 28(1):3-5.
- Tan Huiyue, Liu Guoxia, Liu Ao, et al. Effect of annealing temperature on physical properties of solution-processed aluminum oxide thin films[J]. Journal of Qingdao University: Natural Science Edition, 2015, 28(1):3-5.
- [7] 闵玉勤, 华正江, 张兴宏. 无卤阻燃环氧树脂固化物及其结构与性能[J]. 粘接, 2014(6):38-42.
- Min Yuqin, Hua Zhengjiang, Zhang Xinghong. Synthesis and thermal properties of cured materials of halogen-free flame-retardant epoxy resin[J]. Adhesion, 2014(6):38-42.
- [8] Bing Liang, Jun Cao, Hong Xiaodong, et al. Synthesis and properties of a novel phosphorous-containing flame-retardant hardener for epoxy resin[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 128(5):2759-2765.
- [9] Shan Liu, Yan Hongqiang, Fang Zhengping, et al. Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin[J]. Composites Science and Technology, 2014, 90(90):40-47.
- [10] Misra N, Kumar V, Bahadur J, et al. Layered silicate-polymer nanocomposite coatings via radiation curing process for flame retardant applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(9):1443-1451.
- [11] Yan Haiyan, Tang Yanxia, Long Wei, et al. Enhanced thermal conductivity in polymer composites with aligned graphene nanosheets[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(15):5256-5264.
- [12] Yuan Fangyuan, Zhang Haobin, Li Xiaofeng, et al. Synergistic effect of boron nitride flakes and tetrapod-shaped ZnO whiskers on the thermal conductivity of electrically insulating phenol formaldehyde composites[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2013, 53(19):137-144.
- [13] Wei P. Effect of flame retardant containing phosphorus and silicone on thermal performance of PC/ABS[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2009, 24(2):235-240.
- [14] Xiong Yuanqin, Jiang Zhuojuan, Xie Yanyan, et al. Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 127(127):4352-4358.
- [15] 潘淼. 含硅-磷环氧树脂复合材料的制备及阻燃性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- Pan Miao. Preparation and flame retardancy of epoxy resin composites containing silicon or phosphorus[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- ~~~~~
- (上接第 105 页)
- [9] 刘玉飞, 王方方, 黄彩娟, 等. 红外光谱定量分析的研究进展[J]. 上海塑料, 2014(1):9-13.
- Liu Yufei, Wang Fangfang, Huang Caijuan, et al. Research situation of quantitative analysis of IR[J]. Shanghai Plastics, 2014(1):9-13.
- [10] 冯计民. 红外光谱在微量物证上的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- Feng Jimin. The application of FTIR analysis in trace material evidence[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [11] 王正熙, 孙道桐. 红外光谱标准加入法测定 PC/ABS 合金和 ABS 微结构组成[J]. 塑料工业, 1994(6):44-46.
- Wang Zhengxi, Sun Daotong. Determination of PC/ABS alloy and micro structure of ABS by infrared spectroscopy with standard addition method[J]. China Plastics Industry, 1994(6):44-46.
- [12] 胡皆汉. 实用红外光谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- Hu Jiehan. Practical infrared spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [13] 华正江, 俞雄飞, 袁丽凤, 等. 傅立叶变换红外光谱法测定聚苯醚-聚苯乙烯混合物中的组分含量[J]. 化学计量分析, 2009, 18(6):16-18.
- Hua Zhengjiang, Yu Xiongfei, Yuan Lifeng, et al. Determination of the content of each component in PPO/PS blends by FTIR[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2009, 18(6):16-18.
- [14] 何涌, 张保民. 独居石微晶玻璃种玻璃相含量的红外光谱定量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2):263-264.
- He Yong, Zhang Baomin. Quantitative determination of glass content in monazite glass-ceramics by IR technique[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2003, 23(2):263-264.
- [15] 黄锐. 塑料工程手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- Huang Rui. Plastic Engineering Handbook[M]. Beijing: China Machine Press, 2000.