

含磷环氧树脂及其在无卤阻燃覆铜板中的应用研究进展

叶 坤^{1,2} 刘治猛^{1,2} 贾德民¹

(1. 华南理工大学材料学院, 广州 510641; 2. 东莞理工学院材料与环境工程研究中心, 东莞 523106)

摘要 针对含磷环氧树脂在覆铜板无卤阻燃及其它方面的广阔应用前景, 简述了含磷阻燃剂的阻燃机理, 详细介绍了反应型含磷阻燃环氧树脂体系的研究状况, 并指出含磷环氧树脂的发展方向。

关键词 阻燃 磷系 环氧树脂 覆铜板

环氧树脂具有高拉伸强度和模量、低固化收缩率、良好的耐潮气性能、耐化学药品性及电绝缘性, 对多种基材都有高的粘结力, 并且具有易加工成型、应力传递较好和成本低廉等优点^[1], 被广泛应用于覆铜板产业。但是, 环氧树脂最显著的缺点就是阻燃性能不好, 其氧指数只有 19.8%。近年来, 人们在提高环氧树脂阻燃性方面做了大量深入的研究^[2-4]。通常是将卤素引入环氧树脂体系中, 使其达到预期的阻燃效果, 含溴环氧树脂就是目前在覆铜板产业中使用最广泛的阻燃环氧树脂。但是用卤素作为阻燃剂, 尤其是某些溴苯醚系阻燃剂, 使用时易水解产生 HBr, 腐蚀电路, 并且在燃烧过程中会产生二恶英、苯并呋等刺激性、腐蚀性的有毒气体, 危害人们的健康, 造成环境污染。2003 年 2 月 13 日, 欧盟正式公布 RoHS、WEEE 指令, 宣布从 2006 年 7 月 1 日起禁止在电子电气设备中使用多溴联苯 (PBB) 和多溴联苯醚 (PBDE), 这些阻燃剂被证明在燃烧过程中会产生致癌的多溴代苯并恶 (PBDD) 和多溴代二苯并呋 (PBDF)^[5]。因此, 开发环境友好、阻燃效率高且不含卤素的含磷环氧树脂体系是当今覆铜板材料领域中一个重要的课题^[6]。

含磷环氧树脂具有优良的电学性质和阻燃性^[7]。在环氧树脂中引入磷元素, 可使其具有良好的耐热性和阻燃性, 加入少量的磷阻燃剂便能达到很好的阻燃效果。研究表明^[8-11], 环氧体系中磷质量分数仅为 2% 时, 阻燃性能即可达到 UL 94 V-0 级, 而卤素的质量分数需达到 9%~23% 才能达到同等阻燃效果, 并且含磷环氧树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 更高, 更适于电路板上的半导体件的焊接操作; 另外含磷环氧树脂在燃烧过程中生成磷酸、聚磷酸和水蒸气, 无大量烟雾和有毒气体产生, 在使用时更为环保。

1 磷系阻燃剂的阻燃机理

磷系阻燃剂的阻燃作用机理^[12-13]可分为凝聚相机理和气相机理。一般认为有机磷系的阻燃机理为凝聚相机理。在燃烧时, 有机磷化合物先生成磷酸的非燃性液态膜, 紧接着磷酸脱水生成偏磷酸, 偏磷酸进而聚合成聚偏磷酸。在这个过程中, 磷酸生成的液态膜具有覆盖作用, 聚偏磷酸是强酸和强脱水剂, 可使环氧树脂脱水而炭化形成炭层。炭层本身氧指数高达 60%, 且难燃、隔热、隔氧, 炭层导热性差, 使传递至基材的热量少, 基材热分解减缓, 残留于炭层中的磷以粘稠状的半固态物质形式存在, 在材料表面形成覆盖于炭

层的液膜, 降低了炭层的透气性, 确保炭层不被继续氧化, 发挥出良好的阻燃效能。而气相机理分为物理和化学作用: 物理方面的作用是指阻燃剂在高温下会分解产生某些难燃气体, 使可燃性气体的浓度降低, 或者由于这些难燃气体比例大, 将燃烧体笼罩住起隔绝效应; 化学方面的作用是淬灭聚合物热解产生的高活性自由基 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$, 改变热氧化分解的反应能量, 从而使燃烧的连锁反应中断。

将磷元素引入环氧树脂有两种方法: 一种是通过物理的方法引入到聚合物中, 即添加型。通常是在环氧树脂中添加不参与化学反应的含磷物质, 仅仅是一种单纯的混和与分散过程, 对于工业应用来说, 这种方法最大的优点就是经济、方便, 阻燃性能有所提高, 但是它又存在着阻燃剂和聚合物的相容性差、聚合物的力学性能降低等缺点; 另一种是通过化学键将磷引入环氧树脂体系中, 即反应型。这种方法的主要优点是在达到持久的阻燃效果的同时, 可以保持树脂原有的热学性质和力学性能等。

2 含磷环氧树脂体系的研究进展

通过反应型方法将磷元素引入环氧树脂有两种方式: 一是通过含磷化合物的活性官能团与树脂的环氧基发生开环反应引入含磷基团; 另一种方法是用含磷的固化剂来固化环氧树脂。从本质上看, 二者都是通过与环氧基反应而引入含磷基团的。

2.1 含磷环氧树脂

2.1.1 含磷环氧树脂半固化物

含磷基团环氧树脂半固化物是以反应性含磷基团化合物与环氧树脂反应形成环氧树脂半固化物, 再与不同固化剂进行固化, 形成含磷阻燃环氧树脂固化体系。有机磷基团可以通过含有羟基的磷化物与环氧基团反应引入环氧树脂体系。如双酚 A 环氧树脂与磷酸二烷基酯反应得到预聚体, 再用胺类固化剂固化后其固化体系的氧指数达到 32%^[14]。

环状有机磷化合物二氢-9-氧代-10-磷杂菲 (DOPO) 因其环氧上具有一个活泼氢, 非常容易与一个缺电子的碳形成新的化合物。C. S. Wang 等^[15-16]分别用 DOPO 和含磷二酚 (ODOPB) 与双酚 A 环氧树脂进行半固化反应, 合成含磷环

氧树脂半固化物。其中,用 DOPO 改性所制备的含磷环氧树脂半固化物,通过用酚醛清漆固化,热失重分析(TGA)发现,含磷量越高,在 N_2 气氛中 700°C 时的灰分残留量越高,而且磷质量分数仅为 2% 左右就可以达到 UL 94 V-0 级。而用 ODOPB 改性所得到的含磷环氧树脂半固化物的 T_g 较环氧当量相近的四溴双酚 A(TBBA) 环氧树脂固化物高,而且比 TBBA 环氧树脂固化物有更高的热裂解温度和更好的热稳定性,其在 700°C 时具有较高的灰分残留量(26%)。TGA 研究表明,质量分数 2% 的磷相当于质量分数 20% 的溴的阻燃效果。另外 ODOPB 型环氧固化物在燃烧过程中不会产生烟雾及垂滴现象,是既环保又难燃的电路板材料。

陈红等^[17]和 Wang Xiaodong 等^[18]分别用 ODOPB 与双酚 A 环氧树脂合成含磷树脂半固化物,采用不同的固化剂对其固化性能进行了研究。结果表明,材料具有较高的耐热性、力学性能、热裂解温度,非常适合作为电路板的基材。

C. H. Lin 等^[19]用 DOPO 分别与马来酸(MA)和衣康酸(ITA)进行迈克尔加成合成 DOPO-MA 及 DOPO-ITA,再将纯化后的 DOPO-MA 及 DOPO-ITA 与双酚 A 缩水甘油型环氧树脂(DGEBA)进行半固化反应,可以得到 DGEBA-DOPOMA 和 DGEBA-DOPOITA 含磷环氧半固化物,再用二氨基二苯基砒(DDS)固化。不论是 DGEBA-DOPOMA 还是 DGEBA-DOPOITA,在磷质量分数为 0.8% 左右时即达到 UL 94 V-1 级,而磷质量分数增加至 1.7% 则可达 UL 94 V-0 级,所以磷质量分数大于 1.7% 时,就可使环氧树脂具有相当好的阻燃性。虽然此种环氧固化物的 T_g 随着磷含量增加而降低,但磷质量分数达 1.7% 时,材料的 T_g 仍在 150°C 以上。

2.1.2 含磷基团环氧树脂

含磷基团环氧树脂是含磷环氧树脂与不同固化剂固化得到的固化体系。

郝建薇等^[20]等采用阻燃剂 DOPO 与双酚 A 型环氧化物(E-51)反应,合成了含磷反应型阻燃环氧化物(E-P),在间苯二胺固化剂作用下,制备了含磷反应型阻燃环氧树脂(EP-P)。研究了 EP-P 与添加聚磷酸铵(APP422)的添加型阻燃环氧树脂(EP-AP)的阻燃性能。结果表明,含磷反应型阻燃环氧树脂 EP-P 比添加型阻燃环氧树脂 EP-AP 的阻燃效率高、阻燃耐久性更强。

Y. L. Liu 等^[21]用苯基二氯化磷与 2,3-环氧-1-丙醇反应合成了分子量更小的含磷环氧树脂二(缩水甘油醚)苯基氧化磷(BGPPO),并深入探讨了其固化动力学、热稳定性、裂解机理及阻燃性。结果表明,BGPPO 阻燃效果良好;其对含有氨基的固化剂有很高的反应活性,当分别与二氨基二苯甲烷(DDM)、DDS 和二氰二胺(DICY)反应时,反应活性顺序为 $\text{DDM} > \text{DICY} > \text{DDS}$,用 DDM 固化的 BGPPO 体系在燃烧时含磷基团首先分解,BGPPO/DDM 体系的初始分解温度为 230°C ,比 Epon828/DDM 体系的初始分解温度 360°C 低很多,分解产物覆盖在聚合物上,可以阻止聚合物进一步分解,

使固化物的分解温度提高,含磷环氧树脂表现出很低的热失重和高成炭率,氧指数也得到了提高,表明 BGPPO 是一种很有效的阻燃剂。

2.2 含磷的固化剂

含磷化合物也可作为环氧树脂的固化剂,与环氧树脂固化形成含磷阻燃环氧树脂固化物。含磷固化剂主要有胺类含磷固化剂、含磷羟基类固化剂及亚磷酸酯类固化剂。

2.2.1 胺类含磷固化剂

将含磷基团引入胺类固化剂的结构中可以使环氧树脂的阻燃性与热稳定性得以提高。此类固化剂有二氨基苯基或二氨基苯基氧化磷,含磷杂菲环的胺类固化剂和含磷聚醚胺类固化剂。这类固化剂制备原理较为相似,大都是由相应的化合物经硝化反应生成硝基化合物,再氢化还原得到胺类化合物。

Liu Weichang 等^[22]以对硝基苯酚和苯基二氯化磷在乙二胺作用下生成双(4-硝基苯基)膦酸酯(BNPP),然后氢化还原得到含磷胺类固化剂双(4-氨基苯基)膦酸酯(BAPP)。研究表明,BAPP 的反应性和 DDM 类似,但是高于 DDS。含磷环氧树脂 Epon 828/BAPP 体系与不含磷的环氧树脂 Epon828/DDM 体系的 T_g 都在 140°C 左右。造成这种结果的原因可能是因为这些含磷树脂中含有芳香结构,提高了分子链的刚性。 N_2 气氛中 700°C 时含磷环氧树脂 Epon 828/BAPP 的成炭率可达 37%,而 Epon 828/DDM 却只有 18%,可见含磷环氧树脂的阻燃性是很明显的。氧指数也表明含磷环氧树脂具有优异的阻燃性能,Epon 828/BAPP 的氧指数为 35%,而不含磷环氧树脂 Epon 828/DDM 的氧指数却只有 24%。

2.2.2 含磷羟基类固化剂

这类固化剂主要有 DOPO 与相应的化合物直接合成的 DOPO 型固化剂和含羟基的磷酸酯。近年来,由于新的表面粘着技术(SMT)和其它的先进电子封装技术要求材料能抵抗高于 288°C 的焊接和无铅焊接的温度,对基材的热稳定性要求更高。而 DOPO 型固化剂由于将含大量的致密环状结构的 DOPO 引入环氧树脂分子链,阻碍了环氧树脂分子链的转动,使环氧树脂具有更高的 T_g ,因此这类含磷固化剂的应用温度范围更广。

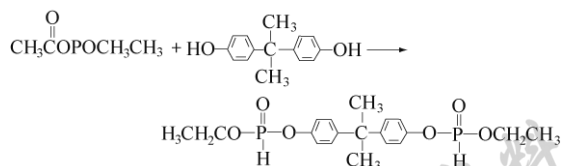
Wang Chunshan 等^[23]用苯基二氯化磷和间苯二酚反应合成了一种新型的含磷低聚物二(3-羟苯基)苯基磷酸酯(BHPP),用来作为环氧树脂的固化剂。他们研究了由 BHPP 和酚醛清漆以不同配比组成的固化剂固化 DGEBA 环氧树脂的阻燃性能。结果表明,磷质量分数达到 1.51% 时,其氧指数为 31%,达到 UL 94 V-0 级,而且随着含磷量的增加,氧指数也会相应增大;当磷质量分数达到 4.27% 时,其阻燃性能相当于含溴 17.27% 的阻燃性能,表现出优异的阻燃效率;但是其固化后的树脂 T_g 仅仅为 105°C ,TGA 研究也表明,其初始分解温度为 347°C (失重 5%),低于环氧当量相近的 TBBA 和双酚 A 型环氧树脂,但其第二阶段的失重温度

为 530℃,显示出在阻燃方面的特性,这些可能与线性含磷基团降低了空间旋转位阻有关。总体来说,反应型含磷化合物 BHPP 可以用来制备高性能的环氧树脂,适用于电子应用方面,尤其是覆铜板的阻燃。

Liu Yingling^[24]用 DOPO 和 4-羟基苯甲酸反应制得新型的含磷酚醛树脂(DOPO-PN)用来作为环氧树脂的固化剂,并研究了 DOPO-PN/CEN200(邻甲酚清漆环氧树脂)固化体系的热性能。研究表明,固化体系的 T_g 高达 160℃,具有很高的热稳定性、分解温度和极限氧指数,表明其阻燃性能非常好,磷质量分数为 2% 时,氧指数就可以达到 26%,达到 UL 94 V-0 级。

2.2.3 亚磷酸酯类固化剂

亚磷酸酯受热及有水存在下可以生成磷酸,所以一个分子中含有两个亚磷酸酯的化合物也可用作环氧树脂的固化剂,双酚 A 二乙基亚磷酸酯(BPA-DEP)可用于环氧树脂的固化^[25]。其合成反应式如下:



研究表明,固化物的初始分解温度高于 300℃。固化环氧树脂 BE188 时,BE188/BPA-DEP 的氧指数是 30.5%,而 BE188/DDM 只有 24% 左右,说明其阻燃性能较好。另外 BPA-DEP 可作为潜伏型环氧树脂固化剂,具有在常温下储存稳定、毒性低、合成简易、应用成本低,环氧固化物电气性能高而具有很高的商业价值,同时由于高的含磷量使其具有极好的热稳定性和阻燃性。

3 含磷环氧树脂在覆铜板中的应用现状

由于环保意识的增强和市场的激烈竞争,学术界及工业界对含磷阻燃环氧树脂的研发不遗余力。20 世纪 90 年代中期以前,日本在开发无卤化 FR-4 覆铜板用阻燃树脂中,多采用在环氧树脂中添加磷化合物和脂肪族含磷阻燃剂,但这些方法所制覆铜板的耐热性、耐湿性及板层间粘结性差。1999 年日本出现采用以 DOPO 为原材料合成新型含磷环氧树脂的专利,松下电工等众多日本覆铜板厂家开始采用 DO-PO 与环氧树脂直接反应合成含磷环氧树脂,并用这种环氧树脂来生产无卤化 FR-4 覆铜板,是目前日本主要的阻燃 FR-4 板^[26]。日本还在采用含氮酚醛树脂与含磷环氧树脂配合制造无卤化 FR-4 覆铜板的技术方面获得很大进展。酚醛树脂不但可以与 DOPO 直接反应,而且还可以通过与固化剂反应引入其它阻燃成分,这样可减少含磷环氧树脂用量,以提高板的耐热性、降低制造成本等。

SUMB 公司在无卤线性酚醛环氧树脂中加入 DOPO,得到阻燃性好的无卤覆铜板用胶液体系^[27-29]。该公司还改进配方^[30]得到了性能更优异的覆铜板,在原有线性酚醛环氧

树脂中不仅加入三 改线性酚醛环氧树脂还加入了 DO-PO 和三苯基氧化膦两种含磷化合物,得到含磷 1.9%、含氮 1.6% 的胶液。所制得的覆铜板阻燃性达到 UL 94 V-0 级,288℃ 抗焊接热性能为 120 s,剥离强度为 1.4 N/cm,耐酸碱性好。

MATW 公司^[31]在胶液体系中引入 ODOPB 制得无卤 FR-4 覆铜板。该公司还在环氧树脂中加入含酚羟基的膦酸酯^[32],得到良好阻燃性和耐热性能的覆铜板。HITB 公司^[33]使用两种含羟基六元磷杂环的反应型阻燃剂制成的多层印制电路板的阻燃性达到 UL 94 V-0 级,288℃ 抗焊接热性能大于 60 s,综合性能良好。

近年欧美发达国家出于在环保方面的要求,开始逐步限制卤系阻燃环氧树脂的应用,也转向含磷环氧树脂体系的研究。我国无锡阿克力化工有限公司等在用环状有机磷化合物为原料合成含磷环氧树脂方面也获得初步的成果。

4 结语

随着微电子电气的覆铜板对环氧树脂性能尤其是阻燃性能要求的提高,当前国际上阻燃环氧体系的开发已趋向无卤化、新技术化、多功能化和系统化发展,同时要求其不致劣化树脂体系的加工性能和固化物的物理力学性能。而含磷环氧树脂拥有高 T_g 、低应力、耐锡焊、高粘结性、低介电常数、无毒且阻燃性能优异等特点,更适于电路板上的半导体件的焊接操作,受到业界日益青睐。但是由于磷有机化学发展尚不充分,目前含磷环氧树脂也有一些技术问题和含磷环氧树脂的高成本问题亟待解决。在环氧体系中通过 P-C 键合作用将磷引入,最大限度地避免磷的引入而造成的对固化物物理力学性能的影响,尚面临许多问题有待探讨;含磷阻燃体系的阻燃作用机理也需进一步探讨;含磷化合物一般也有毒,如何解决含磷环氧固化物的处理和再使用等问题需要进一步的研究。但是可以预见,随着市场竞争的推动及人们环保意识的提高,含磷环氧树脂阻燃型覆铜板发展前景广阔,未来几年将继续保持高速增长态势。

参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 3-7.
- [2] Money E L. Thermal Analysis and Calorimetry, 2003(3): 943-954.
- [3] Iji M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2003(9): 638-644.
- [4] Hussain M, et al. Materials Science Letters, 2003(6): 455-458.
- [5] 茹敬宏. 热固性树脂, 2005(1): 43-46.
- [6] Shui Yulu, et al. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1661-1712.
- [7] Innes J, et al. Plastic flame retardants: Technology and current developments [M]. Britain: Rapra Technology Limited, 2004.
- [8] Lin C H, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78(1): 228-235.
- [9] Liu W C, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4): 2093-2100.

- [10] Chen Yang Y W, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(6): 972-981.
- [11] Jeng R J, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 82(14): 3526-3538.
- [12] 李巧玲, 等. 化工进展, 1998, 17(5): 24-28.
- [13] 鹿海军, 等. 化工新型材料, 2001, 28(12): 7-10.
- [14] Derouet D, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 62(11): 1855-1868.
- [15] Wang C S, et al. US, 6291627[P]. 2001-9-18.
- [16] Wang C S, et al. Polymer, 2000, 41(10): 3631-3638.
- [17] 陈红, 等. 固化树脂, 2002, 17(1): 39-43.
- [18] Wang Xiaodong, et al. Eur Polym, 2004, 40(2): 385-395.
- [19] Lin C H, et al. Appl Polym Sci, 2000, 78(1): 228-235.
- [20] 郝建薇, 等. 北京理工大学学报, 2006, 26(3): 279-282.
- [21] Liu Y L, et al. Appl Polym Sci, 1996, 61(4): 613-621.
- [22] Liu Weichang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004(92): 2093-2100.
- [23] Wang Chunshan, et al. European Polymer Journal, 2000, 36: 443-452.
- [24] Liu Yingling. Polymer, 2001(42): 3445-3454.
- [25] Liu Yieshun, et al. J Appl Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003(41): 432-440.
- [26] 祝大同. 绝缘材料, 2004(5): 63-64.
- [27] Sumitomo Bakelite Co., Ltd. (SUMB). JP, 2000302946-A[P]. 2000-10-31.
- [28] Sumitomo Bakelite Co., Ltd. (SUMB). JP, 2001139664-A[P]. 2001-05-21.
- [29] Sumitomo Bakelite Co., Ltd. (SUMB). JP, 2001200032-A[P]. 2001-07-24.
- [30] Sumitomo Bakelite Co., Ltd. (SUMB). EP, 1116774-A2[P]. 2000-08-29.
- [31] Matsushita Electric Works Ltd. (MATW). JP, 2005067095-A[P]. 2005-03-17.
- [32] Matsushita Electric Works Ltd. (MATW). JP, 2000080251-A[P]. 2000-03-21.
- [33] Hitachi Chem. Co., Ltd (HITB). US, 2004161612-A1[P]. 2004-08-19.

THE PROGRESS IN PHOSPHORUS-CONTAINING EPOXY RESINS AND ITS APPLICATION IN NON-HALOGEN FLAME RETARTANT FOR COPPER-CLAD LAMINATE

Ye Kun^{1,2}, Liu Zhimeng^{1,2}, Jia Demin¹

(1. College of Materials and Science and Engineering of South China University of Technology, Guangzhou 5106412, China;

2. Material and Environment Engineering Institute of Dongguan University of Technology, Dongguan 523106, China)

ABSTRACT Aiming at the application of the phosphorus-containing epoxy resins in non-halogen flame retardant for copper-clad laminate, the mechanism of the phosphorus-containing flame retardant was discussed, the types of flame-retardant epoxy resins containing reactive phosphorous were also demonstrated in detail. The development trend of phosphorus-containing epoxy resins was pointed out.

KEYWORDS flame-retardant, phosphorous, epoxy resins, copper-clad laminate

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话: 010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A-515(510660)

电话: 020-82308865 28876060

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415 (200063)

电话: 021-62164991 51272622