

无卤阻燃含磷环氧树脂覆铜板的制备

李福枝, 张弛

(湖南工业大学 包装与材料学院, 湖南 株洲 412008)

摘要: 以玻璃纤维布作基体, 双氰胺作固化剂、2-甲基咪唑作固化促进剂, 研究了制备无卤阻燃含磷环氧树脂覆铜板的阻燃胶料配方。实验结果表明, 覆铜板的最佳配方为: 磷的质量分数为2.5%的环氧树脂(E-2145) 159.8 g, 双氰胺 4 g, 2-甲基咪唑 0.06 g, 氢氧化铝占体系质量的百分数为20%, 丙酮 1.2 g。

关键词: 覆铜板; 含磷环氧树脂; 氢氧化铝; 阻燃剂

中图分类号: TQ323.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2009)04-0037-04

Preparation of Copper-Clad Laminates of Halogen-Free Flame Retardant Phosphoric Epoxy Resin

Li Fuzhi, Zhang Chi

(School of Packaging & Material, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Halogen-free flame retardant phosphoric epoxy resin formula for copper-clad laminate was studied and prepared at the conditions of glass fiber cloth as base material, dicyandiamide as curing agent and 2-methyl iminazole as accelerating agent. According to the experiment results, the optimal formula for copper-clad laminate was epoxy resin(E-2145) 159.8 g with 2.5 % mass percent phosphorus, dicyandiamide 4 g, 2-methyl iminazole 0.06 g, aluminum hydroxide accounting for 20 % mass percent in the whole formula system and acetone 1.2g.

Keywords: copper-clad laminate; phosphoric epoxy resin; aluminum hydroxide; flame retardant

0 引言

覆铜板是由木浆纸或玻璃纤维布等作增强材料, 浸以树脂, 再覆以铜箔, 经热压而成的一种产品, 是制造印制电路板的基础材料, 广泛用于电视机、收音机、电脑、计算机、移动通讯等电子产品^[1]。目前, 使用环氧树脂的环氧覆铜板应用最为广泛^[2]。

环氧树脂具有高拉伸强度、低固化收缩率、优良耐潮性、耐化学药品性、电绝缘性, 对多种基材都有高的粘结力, 并且易于加工成型、应力传递较好等优良特性, 但仍存在一些缺陷, 其中最大的缺点就是阻燃性能不好, 其氧指数只有 19.8%。相关研究表明^[3-6], 环氧树脂含磷量为 2% 时, 其阻燃性能可达 UL94V-0 级, 而卤素需达 9%~23% 时才能达到同等阻燃效果;

另外, 含磷环氧树脂在燃烧过程中生成磷酸、聚磷酸和水蒸汽, 无大量烟雾和有毒气体产生, 因此, 目前学术界及工业界对含磷阻燃环氧树脂覆铜板的研究比较多^[7-10]。

本文从不同阻燃剂种类和用量、含磷环氧树脂的不同含磷量等方面进行研究, 以期获得阻燃性能和力学性能良好的覆铜板配方。

1 实验部分

1.1 主要原材料和仪器

1.1.1 实验试剂

双酚 A 型环氧树脂 (E-51): 建滔石化有限公司; 磷的质量分数为 1.5% 的环氧树脂 (KB-686): 建滔石

收稿日期: 2009-03-27

作者简介: 李福枝 (1978-), 女, 湖南常德人, 湖南工业大学讲师, 硕士, 主要从事材料化学方面的教学与研究,

E-mail: li-fu-zhi@163.com

化有限公司；磷的质量分数为2.5%的环氧树脂(E-2145)：无锡阿科力化工有限公司；磷的质量分数为3.0%的环氧树脂(KEG-H5138)：可隆苏州化工有限公司；双氰胺：宁夏兴平精细化工股份有限公司；2-甲基咪唑(2-MI)：上海邦成化工有限公司；碳酸钙：江西辰宇粉体制品有限公司；氢氧化镁和氢氧化铝：合肥中科阻燃新材料有限公司。各试剂均为化学纯。

1.1.2 实验仪器

水平垂直燃烧试验仪：SH5304，广州信禾试验仪器公司；微机控制电子万能试验仪：GB1040-79，深圳市新三思材料检测有限公司；热机械分析测试仪：TMA Q400，TA公司；反应釜：GS-0.5，威海化工机械有限公司。

1.2 检验测试方法

1.2.1 阻燃性能的测定

试样阻燃性能的测定采用垂直法，参照国际标准UL-94。试样尺寸为：长125 mm，宽12.5 mm，厚度为1.6 mm。

1.2.2 耐热性能的测定

试样的耐热性能测定参照国际标准UL-94。试样尺寸为：6.35 mm × 6.35 mm。

T_{288} 为288℃下板料的耐热承受时间， T_{300} 为300℃下板料的耐热承受时间。

1.2.3 抗弯强度的测定

试样抗弯强度的测定按照标准IPC-TM-650中2.4.4的方法进行。

1.2.4 剥离强度的测定

试样剥离强度的测定按照IPC-TM-650中2.4.8的方法进行。记录剥离长度不小于25 mm过程中的最小值，单位宽度所需的最小的负荷为剥离强度，单位为N/mm。

1.2.5 吸水率的测定

试样吸水率的测定按照IPC-TM-650中2.6.2.1的方法进行。试样是尺寸为50.8 mm × 50.8 mm的正方形样品。测试方法为：样品在105℃的烘箱内烘1 h后称重，记为 m_1 ；然后在25℃的水中浸泡24 h后称重，记为 m_2 ，吸水率用 W 表示，则： $W=(m_1-m_2)/m_1 \times 100\%$ 。

1.3 覆铜板制备的工艺步骤和胶料配方

覆铜板的制备工艺为：先将环氧树脂与固化剂、

其他助剂加入反应釜中，搅拌1 h后加入阻燃剂，再搅拌2 h后加入固化促进剂，继续搅拌0.5 h后上胶，用胶液浸渍玻璃纤维布3~5 min。将涂好胶液的玻璃纤维布于100℃烘箱中鼓风干燥5 min，得到半固化片，然后将半固化片（一般8张）叠合，最上层和最下层为铜箔，放入真空压机内压制，通过程序控制，在一定的程序升温、程序高压和真空状态下压合一定时间，使树脂完全固化从而得到覆铜板。

本研究中，先通过不同配方制备出胶液，再将胶液涂附于玻璃纤维布上，于烘箱烘制成半固化片后叠合，覆上铜箔，推进层压机高压加热固化，剪裁得到最终产品。各种阻燃胶料的具体配方见表1~表3。

表1 不同阻燃剂种类的阻燃胶料配方

Table 1 Formulas of different flame retardants g

配方	组 份						
	E-51 (0 % P)	双氰胺	2-甲基 咪唑	碳酸钙	氢氧 化镁	氢氧 化铝	丙酮
A	163.2	4.08	0.065	40.8			1.3
B	163.2	4.08	0.065		40.8		1.3
C	163.2	4.08	0.065			40.8	1.3
D	163.2	4.08	0.065				1.3

表2 不同含磷量环氧树脂的阻燃胶料配方

Table 2 Flame retardant formulas of epoxide resins of different phosphorus contents g

配方	组 份						
	KB-686 (1.5 %P)	E-2145 (2.5 %P)	KEG-H5138 (3.0 %P)	双氰胺	2-甲基 咪唑	氢氧化铝 (25 %)	丙酮
E	175.6			4.39	0.07	43.9	1.4
F		175.6		4.39	0.07	43.9	1.4
G			175.6	4.39	0.07	43.9	1.4

表3 不同氢氧化铝含量的阻燃胶料配方

Table 3 Flame retardant formulas of different aluminium hydroxide contents

配方	组 份				
	E-2145(2.5%P)	双氰胺	2-甲基咪唑	氢氧化铝	丙酮
	/g	/g	/g	/g	/g
H	159.8	4	0.06	20	1.2
I	159.8	4	0.06	25	1.2
J	159.8	4	0.06	30	1.2

2 结果和讨论

表4是采用不同无机阻燃剂的实验结果。

表4 采用不同无机阻燃剂的实验结果

Table 4 Experimental results of different inorganic flame retardants

配方	测 试 项 目							
	单点阻燃性能 /s	平均阻燃性能 /s	抗弯强度 / (N · mm ⁻²)		耐热性能 /min		剥离强度 / (N · mm)	吸水率 /%
			横向	纵向	T_{288}	T_{260}		
A	14.5	12.3	332	425	1.2	>60	1.3	0.7
B	14.2	12.0	358	450	2.8	>60	1.4	0.2
C	13.5	11.3	370	466	5.3	>60	1.4	0.3
D	20.3	18.5	321	411	...	55.3	1.5	0.18
UL94V-0级	<10	<5	345	415	>5	>60	1.0	<0.8

从表4中可看出,采用氢氧化铝做阻燃剂的配方C的实验结果,除了剥离强度和吸水率外,其阻燃性能、抗弯强度和耐热性能都比其它3种配方的阻燃剂的实验结果要好。

氢氧化铝在200~300℃条件下分解,生成 Al_2O_3 和水,反应式为 $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$,2分子氢氧化铝可释放出3个分子结晶水,吸热量为1974 J/g,从而能够使体系的温度降低,反应生成的水在燃烧温度下吸热变成水蒸汽,既稀释了可燃气体的浓度,又降低了体系温度,还隔绝了氧和火焰,从而减弱了可燃的条件^[11]。同时,反应产物 Al_2O_3 与燃烧形成的炭化物在材料周围形成惰性屏障,阻止了可燃材料的进一步分

解,降低了固体到燃烧区的热分解气体的扩散速率^[12]。氢氧化镁在340~490℃条件下分解,生成MgO,反应式为 $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$,2分子氢氧化镁释放出2个分子结晶水,吸热量为785.4 J/g,低于氢氧化铝的吸热量,而且氢氧化镁分解时释放的水的温度要高于氢氧化铝分解时释放的水的温度^[13]。碳酸钙在800℃以上才分解,在防火材料中主要做填料和增强材料,提高防火材料的韧性、弹性及稳定性^[14]。所以,氢氧化铝比氢氧化镁和碳酸钙的阻燃效果要好,这与实验结果是一致的。因此,在本实验中,配方C较好,但其阻燃性能还没有达到 V_0 级,还需进一步改进。

表5是采用不同含磷量环氧树脂的实验结果。

表5 采用不同含磷量环氧树脂的试验结果

Table 5 Experimental results of epoxide resins of different phosphorus contents

配方	测 试 项 目							
	单点阻燃性能 /s	平均阻燃性能 /s	抗弯强度 / (N·mm ⁻²)		耐热性能 /min		剥离强度 / (N·mm ⁻¹)	吸水率 /%
			横向	纵向	T_{288}	T_{260}		
E	8.6	5.3	376	468	5.9	>60	1.40	0.4
F	6.4	4.0	381	473	6.8	>60	1.50	0.3
G	5.1	3.5	385	477	7.3	>60	1.54	0.3
UL94V-0级	<10	<5	345	415	>5	>60	1.0	<0.8

从表5中可看出,随着磷元素的引入,覆铜板的阻燃性能显著增强,而且其阻燃性能随着磷含量的增加而增加。含磷环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)较高,且在燃烧过程中生成磷酸、聚磷酸和水蒸汽,磷酸和聚磷酸是强氧化性酸,催化脱水形成焦炭层,而水蒸汽则可降低体系温度,所以在环氧树脂中引入磷元素后,其阻燃性能大大提高,而且其阻燃性能随着磷含量的增多而增强^[15]。从表5中还可看出,随着磷元素的引入,覆铜板的抗弯强度、耐热性能、剥离强度都有所提高,而吸水率变化不大。由于环氧树脂含

磷量越高其价格也越高,所以从综合性能与成本角度来考虑,所设置的配方F较好,即含磷量为2.5%的环氧树脂较好。

表6是采用含磷量为2.5%的环氧树脂,而氢氧化铝含量不同的实验结果。从表6中可看出,随着氢氧化铝含量的增加,覆铜板的阻燃性能、抗弯强度、耐热性能、玻璃强度都不断提高,而吸水率变化不大。从综合性能的角度来看,使用20%的氢氧化铝做阻燃剂的配方H较I、J要好。

表6 不同氢氧化铝含量的试验结果

Table 6 Experimental Results of different aluminium hydroxide contents

配方	测 试 项 目							
	单点阻燃性能 /s	平均阻燃性能 /s	抗弯强度 / (N·mm ⁻²)		耐热性能 /min		剥离强度 / (N·mm ⁻¹)	吸水率 /%
			横向	纵向	T_{288}	T_{260}		
H	6.5	4.1	372	462	6.5	>60	1.40	0.2
I	6.4	4.0	382	475	6.8	>60	1.50	0.3
J	5.7	3.2	389	482	7.2	>60	1.61	0.4
UL94V-0级	<10	<5	345	415	>5	>60	1.0	<0.8

3 结论

1)在碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝3种无机填充型阻燃剂中,使用氢氧化铝时覆铜板的阻燃性能最好。

2)随着磷元素的引入,覆铜板的阻燃性能显著增强,且抗弯强度、耐热性能均有所提高,但吸水率变化不大。

3)当氢氧化铝的质量分数从20%增加到30%时,

覆铜板的阻燃性能、抗弯强度、耐热性能、剥离强度都不断提高,但吸水率变化不大。

4)制备覆铜板的最佳配方为文中的配方H,即:磷的质量分数为2.5%的环氧树脂(E-2145)159.8g,双氰胺4g,2-甲基咪唑0.06g,氢氧化铝质量为体系质量的20%,丙酮1.2g(以玻璃纤维布为基体)。由此制备的覆铜板,其阻燃性能为6.5s/4.1s(单点/平均),

达到UL94-V₀级, 横向抗弯强度为372 N/mm²、纵向抗弯强度为462 N/mm², 288 °C下耐热性能为6.5 min, 260 °C下耐热性能大于60 min, 剥离强度为1.4 N/mm。

参考文献:

- [1] 辜信实. 挠性覆铜板技术发展[J]. 印制电路信息, 2007(5): 19-23.
Gu Xinshi. Development of FCCL Technology[J]. Printed Circuit Information, 2007(5): 19-23.
- [2] 胡高平, 袁红英, 肖卫东. 金属用胶粘剂及粘接技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 25-52.
Hu Gaoping, Yuan Hongying, Xiao Weidong. Metal Adhesives and Adhesion Techniques[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 25-52.
- [3] Money E L. Thermal Analysis and Calorimetry[J]. Chem. Mater, 2003(3): 943-954.
- [4] Green J W, Rubal M J, Osman B M, et al. Polymers for Advanced Technologies[J]. Macromol Rapid Commun, 2003(9): 638-644.
- [5] Hussain M, Wang J, Du J, et al. Materials Science Letters [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003(6): 455-458.
- [6] 叶坤, 刘治猛, 贾德民. 含磷环氧树脂及其在无卤阻燃覆铜板中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(7): 81-84.
Ye Kun, Liu Zhimeng, Jia Demin. The Progress in Phosphorus-Containing Epoxy Resins and Its Application in Non-Halogen Flame Retardant for Copper-Clad Laminate[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(7): 81-84.
- [7] Sum Itomo Bakelite Co., Ltd.(SUMB). A Flame Resisting Resin Composition for Producing a Prepreg for Printed Circuit Board Comprises a Novolak Epoxy Resin, a Curing Agent, and a Phosphorus Atom Containing Compound: JP, 2000302946-A[P]. 2000-10-31.
- [8] Matsush Ita Electric Works Ltd.(MATW). Laminated Sheet for Multilayer Board of Electronic-electrical Devices and Communication Apparatus, Has Preset Amount of Phosphorus in Preset Portion of Surface Layer, and Inner Layer with Respect to Organic Resin: JP, 2005067095-A [P]. 2005-03-17.
- [9] Matsush Ita Electric Works Ltd.(MATW). Flame Retardant Epoxy Resin Composition-Comprising Epoxy Resin and Phosphorus-Containing Flame Retardant and Curing Agent, Useful as Molding Material, Adhesive etc: JP, 2000080251-A[P]. 2000-03-21.
- [10] Hitachi Chem. Co.,Ltd (HITB). Insulating Resin Composition for Making Multilayer Wiring Board Has Carboxylic Acrylonitrile Butadiene Rubber Particles, Triazine Ringcontaining Cresol Novolak Phenolic Resin, and Phenolic Hydroxyl Group-Containing Phosphorus Compound: US, 2004161612-A1[P]. 2004-08-19.
- [11] Qin Wenqing, Li Feng. The Study and Application of LL Flame Retardant[J]. Fire and Materials, 1993, 17: 201-203.
- [12] Falconer D F, Cihomsky J. Intulescent Fire Protection Adds Decorative Flair to Steel Structures[J]. Paint & Coating Ind (US), 1993, 9(10): 38-40.
- [13] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 212, 123.
Wang Yongqing. Flame Retardant Materials and Application Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 212, 123.
- [14] Qin Wenqing, Li Feng. The Study and Application of LL Flame[J]. Fire and Materials, 1993, 17(4): 876-879.
- [15] 于永忠, 吴启鸿, 葛成. 阻燃材料手册[M]. 北京: 群众出版社, 1997: 187-203.
Yu Yongzhong, Wu Qihong, Ge Cheng. Handbook of Flame Retardant Materials[M]. Beijing: Public Publishing House, 1997, 187-203.

(责任编辑: 廖友媛)