

有关电子元件用环氧树脂配制 若干问题的讨论及配方实例

夏海平 丁马太 熊兆贤

(厦门大学化学系)

消除或降低环氧树脂固化过程带来的内应力,提高固化后环氧树脂的阻燃、耐水和耐湿热老化等性能是电子元件用环氧树脂配制研究中面临的几个问题。本文讨论了解决这些问题的一些措施及其机理,示出两种环氧树脂绝缘材料配方实例及其工艺方框图。

用作电子元件绝缘保护层的环氧树脂胶料是以环氧树脂为基料,加上适当的固化剂、增韧剂、填料、稀释剂、偶联剂和阻燃剂等多种组分配合而成。一般要求固化后的保护层具有绝缘、阻燃、耐热、密封、保护基材和长久保持小的介电损耗等性能,而对于粘接强度的要求则有别于粘接材料,通常可适当降低要求。

一、基料与阻燃剂的选择

环氧树脂因其优异电性能(表1)而在电子元件绝缘材料中占据重要的位置。之所

以提出基料选择,主要是由于电子元件的阻燃要求越来越高(下面还会讨论到,基材选择对于降低内应力也有意义)。

表1 环氧树脂电性能一般情况^[1]

项 目	性 能
击穿电压 KV/mm(室温)	35, 最高可达50
体积电阻率 $\Omega\text{-cm}$	$>10^{15}$
介电常数(50Hz/s)	3~4
介电损耗KV/mm(50Hz)	<0.004
抗电弧 S	40~100

4 结论

制药厂生产合霉素副产物二乙氧基甲烷(甲醛酯)一般只用做溶剂。利用本文的实验条件可制取热固性酚醛树脂。水的存在是使树脂具有热固性的必要条件,并对反应速度有显著影响。在适当条件下可不脱副产乙醇制取热固性酚醛树脂乙醇溶液,这样即不产生含酚废水,又不产生含酚乙醇溶液,减少环境污染,大大简化了生产工艺。

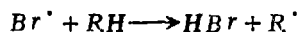
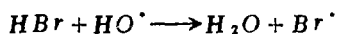
参 考 文 献

1. 赵鸣玉、李淑贞,用甲缩醛和苯酚合成

酚醛树脂的小试报告,1984(未发表)

- 赵鸣玉、张书慧,沈阳化工学院学报,1(2),87~93,(1987)
- 原燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写,涂料工艺,北京化学工业出版社,1册,94~98,(1981)
- R·T·莫里森,有机化学,北京科学出版社,P533(1983)
- R·T·莫里森,有机化学,北京科学出版社,P463,(1983)

正如大家所知道的, 溴化环氧树脂不但具有优异的阻燃自熄性, 而且具有一般环氧树脂所具有的电气绝缘性和粘接性, 所以凡使用环氧树脂并要求具有防火安全性能的地方, 一般都可用溴代环氧树脂。溴代环氧树脂当其受热而到达一定温度时, 便会首先分解而释出 HBr 气体。该气体除具有较大比重, 可漂浮在材料表面, 隔断燃烧表面氧和热的补给, 从而起阻燃作用外, 更主要的还在于它可捕获高聚物热分解所产生的自由基(如 $HO\cdot$), 发生如下反应:



从而有效地切断燃烧中的链锁反应。

但是, 我们实用配方中只部分使用溴代环氧树脂。这除了溴代环氧树脂价格上比起通用环氧树脂要高得多外, 还由于其本身引入较多的卤素, 会影响到胶层的电性能及耐湿热性能。

为了提高阻燃效果, 选择 Sb_2O_3 作为填料。在材料受热燃烧时, 锑/卤发生协同效应:



Sb_2O_3 与 RBr (或 HBr) 反应, 生成比重较大的气态 $SbBr_3$, $SbBr_3$ 漂浮在燃烧体表面所起隔绝火源与空气的作用更为有效, 从而有理想的阻燃效果。

二、固化体系与应力消除

固化剂起着将环氧树脂端部环氧基团打开、与之发生交联反应而最终形成网状立体结构的不溶不熔固化产物的作用。由于这一作用, 环氧树脂原有结构中分子的链节间距、形态、化学键性质, 乃至整体结构都起了变化。显然, 固化剂的性质对于环氧树脂固化后的电气和机械等性能都会产生显著的影响。

我们这里着重讨论的是固化体系对于固化后环氧树脂内部应力的影响。既然固化

是个交联作用, 聚合物由线性分子变成了体型结构, 随着聚合物密集程度的增大, 固化物体收缩, 便会产生固化收缩应力; 此外, 固化又是个放热反应(有些体系还要加热诱发固化), 环氧树脂高温固化和冷却过程中也会产生内部收缩应力, 况且由于环氧树脂与其所保护的基材(金属和陶瓷)的热膨胀系数不同, 加大了冷却阶段所产生的热收缩应力。实验表明, 热收缩比固化收缩对内应力的影响更为显著。固化收缩应力和热收缩应力迭加, 使环氧固化物具有较大的内应力。

为了减少或消除内应力, 对环氧树脂基料也要有所要求。一般选择分子链较长的环氧树脂是有利的。因为分子链长, 环氧官能团浓度相应减小, 反应活性相应降低。选用酸酐类固化剂也是有利的。这类固化剂在固化过程中所释放的热量较少, 而且固化后胶层具有较好的韧性, 两者均可减少内应力。此外, 与胺类固化剂相比, 它还兼有价廉、低毒、用量范围较宽、适用期较长、胶层耐热性好, 尤其是胶层电性能很好等优点^[2]。但是, 也带来耐水、耐湿和热老化性能较差的缺点。

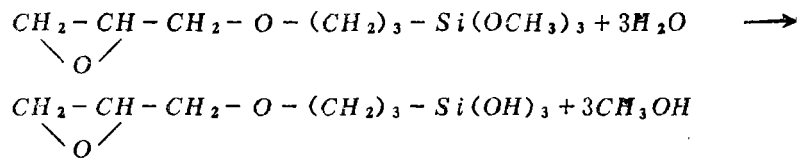
增韧是降低内应力的又一方法。通常可通过加入邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三丁酯(兼具阻燃作用)等增塑剂, 或者加入液体丁腈橡胶、低分子聚酰胺(兼作固化剂)等增韧增柔剂来实现。增韧要适度, 才不致造成固化物质地过松, 给耐湿热老化性能带来危害。活性增韧剂最佳。增韧主要是提高环氧固化物的韧性, 使固化收缩应力和热收缩应力能得到有效传递而均匀分散开来, 从而降低或消除这些内应力。

加入无机粉末填料使部分填料取代树脂, 既可使胶层导热性提高, 使固化热得以较好散发, 又可降低环氧固化物热膨胀系数, 使固化收缩率降低; 还可由均匀分布的

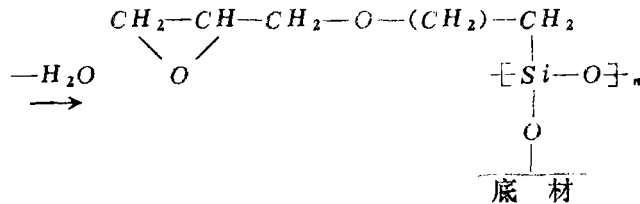
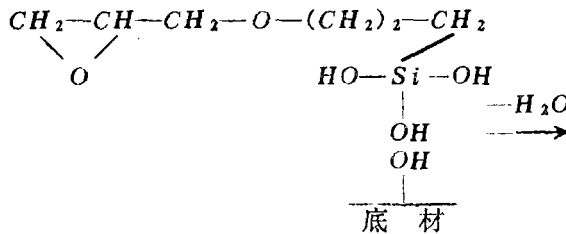
填料来承担传递到填料表面的应力，分担了原先全部由聚合物分子链单独承担的大部分负荷。这乃是行之有效降低环氧固化物内应力的方法。此外，填料的加入对于排除胶料中的空气，防止气泡产生，对于降低成本，以及对于延长胶层使用寿命等也是有益的。

考虑到包封或灌封环氧材料强度的要求并不是很高，因此固化剂用量与作为粘合剂使用时的正常用量相比可以适度减少，在不影响其耐水及耐湿热老化性能基本要求的情况下，适量降低交联密度以使固化体积收缩率下降，并提高环氧固化胶的韧性和延伸率，也有利于内应力的消除。

在工艺上采取相应措施，实行阶段固化并延长各固化阶段以及固化完成后冷却过程



所生成的硅醇可与底材表面因物理吸附、化学结合而存在的羟基缩合成醚，相邻



而偶联剂亲油端的环氧基团则能与环氧树脂很好互溶，并参与固化反应而牢固地结合在聚合物相内，从而完成以化学键将底材与聚合物连成一体。

对于电子元件用环氧胶，尤其对于以酸

的时间，对降低内应力也是必要的。

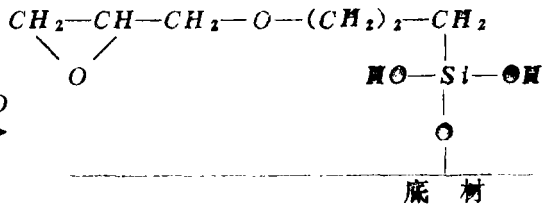
三、偶联剂使用与耐水性

偶联剂因兼具亲水与亲油端基官能团，其亲水一端与无机底材表面、亲油一端与胶层中的高聚物分别发生物理或化学作用^[3]，而起着无机物与有机物之间的“架桥”作用，对于固化环氧胶的粘接强度、耐水性、耐热性和耐湿热老化性等性能的提高均是有利的。

现就作者较常用的KH-560偶联剂为例，就偶联剂的作用机理简述如下：

首先，由于KH-560偶联剂硅原子上的甲氧基基团水解而生成带强亲水性羟基基团的硅醇：

近的硅醇还可通过各自的羟基缩合成聚硅氧烷：



酐固化而导致耐水和耐湿热老化性能较差的体系来说，使用偶联剂的主要目的是使这些性能得到必要的改善，以使这种胶料所保护的元件即使在较潮湿的环境中也能长期稳定地工作。这是由于结合在界面上的偶联剂能

通过邻近分子羟基缩合自聚而在接触界面上形成一层憎水的聚硅氧烷膜,从而阻止水分的浸湿。此外,由于偶联剂所带亲油性长链通过其环氧端基参与固化,实际上使界面层的聚合物得到增塑,可较容易通过应力松弛来消除界面物层的内应力。当然,偶联剂对于消除填料表面的水分、增强填料与树脂之间的结合力,以及提高填料的分散性也起着重要作用,其作用机理与以化学键将底材与聚合物连成一体的机理是类似的。

四、配方实例与配制工艺

以下示出的是用作中高压陶瓷电容器绝缘包封料的配方实例(重量份):

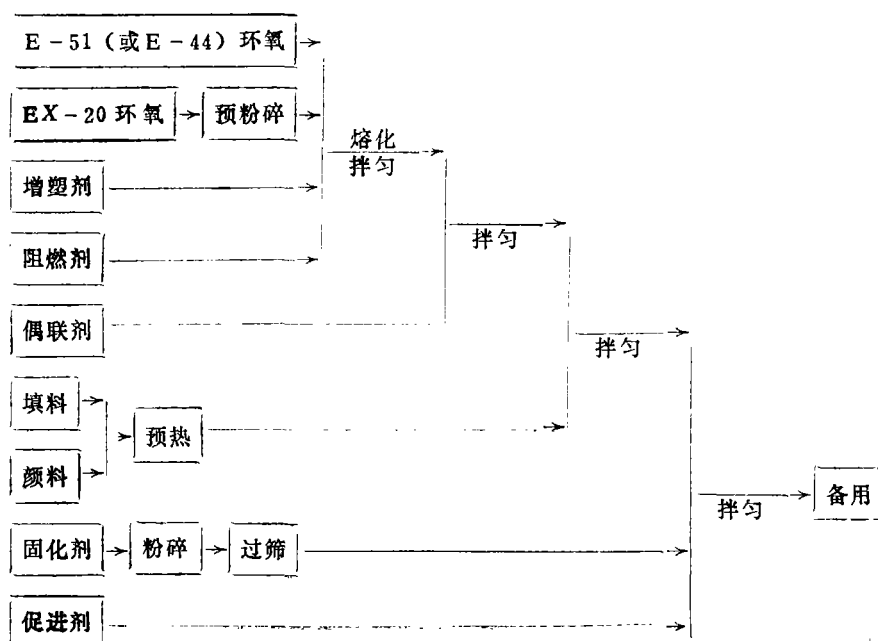
EX-20环氧树脂(过筛)	25
E-44环氧树脂	25
邻苯二甲酸二丁酯	5
磷酸三丁酯	2.5
Sb_2O_3	1.5
邻苯二甲酸酐(过筛)	8

DMP-30	1
KH-560偶联剂	0.5
铬绿	2.5
石英粉(280目)	10
白炭黑	5

以下示出的是彩电行业输出变压器灌封料配方实例(重量份):

EX-20环氧树脂(过筛)	20
E-51环氧树脂	30
邻苯二甲酸二丁酯	5
磷酸三丁酯	5
Sb_2O_3	1.5
MNA液体酸酐	20
DMP-30	0.5
KH-560偶联剂	0.5
铁红	3
石英粉(200目)	50
白炭黑	2

以上两种配方的配制工艺方框图如下:



玻璃钢/复合材料在 拱桥补强工程中的应用

宇恩奇
(长江玻璃钢公司)

本文通过常新桥补强工程系统地介绍了玻璃钢/复合材料在拱桥补强加固工程中的实际应用。

一、概述

拱桥在我国有悠久的历史。由于它构造简单,承载潜力大,材料易得,建造容易,养护简便,安全耐久和造型美观等特点,在我国公路建设中被普遍采用并发挥了巨大作用。

近十年来,随着国民经济的发展,交通运输正朝高流量、大型化发展,一些大吨位的设备和材料物资因桥梁载重等级不能满足要求,无法通过,急需进行改建,常新桥就是其中之一。1986年,常州变压器厂的一台为宝兰电器化铁路工程配套的9万KVA大型变压器,本体重116吨,运输大板车自重23吨,合计荷载139吨,需通过常新桥运往兰州

供电局。由于该桥原设计载重等级仅为汽车-18,挂车-80,荷载超过桥梁承载能力的73.73%,不能通过,影响国家重点工程建设。为此,由厂方出资,常州市城乡委决定对该桥进行补强加固,由市政养护管理处承办,武进县水利总队施工,常州市玻璃钢联合开发委员会负责判定玻璃钢复合材料施工工艺方案和现场技术指导。通过各方共同努力,经过45天施工,顺利完成补强工程。又经过一段时间自然后固化,先后通过了80吨、86吨试压和143吨平板车试压,结果主拱最大挠度均小于设计值($\frac{1}{3600}L_0$),无异常常现象出现,也无残余变形,随后顺利通过

利用以上配方及工艺所配制的胶料适用期约为5小时,可用于真空包封或灌注,经适当的升温固化程序及缓慢冷却后,产品可较好地通过各自的例行实验。测试结果如表2所示。

参 考 文 献

- [1] 上海树脂厂,《环氧树脂生产与应用》燃料化学工业出版社,7(1972)
[2] 李子东,《实用粘接手册》,上海科学技术文献出版社,90~93(1987)

表2 产品性能测试结果

项 目	性 能
耐 压	>5KV
介电损耗 tgδ	<0.2%
表面电阻率	>10 ¹⁴ Ω
耐溶剂性	耐芳香类、酮类等溶剂
阻 燃 性	在酒精灯火焰中不燃
高低温循环性	好

- [3] 李子东,粘合剂,4,33~36(1987)