

阻燃聚丙烯酸酯胶的合成

江贵长^{a, b*} 官文超^a

(^a 华中科技大学化学系 武汉; ^b 淮南师范学院化学系 淮南 232001)

摘要 通过溶液聚合法制得了阻燃性丙烯酸酯胶。研究了甲基丙烯酸 2,4,6-三溴苯酯及引发剂用量, 交联单体及反应温度、反应时间等对剥离强度的影响。研究了多元共聚丙烯酸酯胶的单体组成、合成工艺及其产品性能。结果表明, 制得的胶粘剂在室温下剥离强度为 19.5 N/cm。

关键词 阻燃丙烯酸酯胶, 阻燃材料, 合成

中图分类号: O632.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)06-0562-04

柔性印刷电路(Flexible Printed Circuits, 简称为 FPC)是印刷电路行业中的一种新型接线方式。柔性印刷电路板(FPC)基材生产的关键技术是选用合适的胶粘剂, 而胶粘剂能否阻燃直接决定了 FPC 基材的性能。目前, 只有美国杜邦公司具有阻燃型丙烯酸酯胶制备的 FPC 基材。不同的聚合方法制备的丙烯酸酯胶的性能不同, 以丙烯酸酯乳液胶粘结铜箔与聚酰亚胺(PI)薄膜, 得到的柔性印刷电路(FPC)基材, 剥离强度高, 耐锡浴性好, 具有优异的电性能及其它使用性能。代表性的例子是美国杜邦公司的 Pyralux WA/K 系列产品^[1,2], 但此胶的缺点是: 胶中含有羧基而不易控制合成比例; 固化温度太高, 在不隔绝 O₂ 气的环境下使用会使铜箔氧化; 二组分包装, 使用时需 2 次复配, 操作复杂; 适用期短, 复配后的胶必须 1 次用完, 不能长期保存。国内 FPC 基材的生产主要以 180 °C 以下固化的改性丁腈和环氧体系为主^[3], 丁腈胶在潮湿状态下的电性能较差, 而环氧胶的韧性和耐碱性又不好。使用溶液聚合法合成的丙烯酸酯胶可以克服上述缺点^[4]。本工作在多元共聚丙烯酸酯体系中引入阻燃剂、交联单体, 以达到阻燃、中低温自交联的目的。合成了一种不需 2 次复配、贮存稳定性好、固化温度较低、阻燃性能较好的产品, 并在 FPC 基材的生产中得到了应用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

170-SX 红外光谱仪(Nicolet 公司), KBr 压片。

甲基丙烯酸 2,4,6-三溴苯酯(TBPMA)自制、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯腈(AN)、丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、乙酸乙酯、偶氮二异丁腈(AIBN), 均为市售 CP 级试剂。

1.2 阻燃丙烯酸酯胶的合成

在三口烧瓶中依次加入 5~10 g TBPMA、50~80 g BA、15~40 g AN、1~3 g AM、2.0~3.8 g GMA、50~160 g 乙酸乙酯和 0.2~0.6 g AIBN 引发剂。通少量 N₂ 气保护, 开启搅拌, 温度控制在 75~80 °C, 在常压空气中共聚反应 8~9 h, 制得多元丙烯酸酯共聚物溶液, 可直接用作 FPC 基材用胶粘剂。

1.3 性能测试

固含量用质量法按 GB2793-81 测定, 剥离强度 PI 粘结铜箔按 GB532-82 测定 180 °C 时的剥离强度。

耐浸焊性^[5] 基材在 130 °C 烘箱内预处理 1 h, 取出后放入干燥器中冷却至室温, 剪成 20 mm × 20 mm 的样品备用; 锡浴槽内加热熔融焊锡, 控制温度为 (260 ± 5) °C, 用镊子将样品垂直浸入熔融焊锡中, 记录时间 10 s, 取出冷却后观察样品有无起泡、分层。

采用国际上公认并被广泛应用的美国保险业研究室(Underwriters Laboratories Inc., 简称 UL)制订

2002-09-16 收稿, 2003-02-18 修回

安徽省自然科学基金资助项目(2002Kj290)

通讯联系人: 江贵长, 男, 1968 年生, 博士, 讲师; E-mail: wangziqing1978@163.com; 研究方向: 应用化学

的燃烧性能试验方法中的垂直燃烧法。UL规格中以UL94最重要,为美国国家标准。1985年批准为ANSI/UL94-1985。本工作的聚合物燃烧性能以UL94规格为标准。电性能测试按GB4727-84测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

共聚物样品经反复抽提,除去未参加反应的单体后,进行红外光谱分析得知,加入TBPMA的红外谱图在基本保存了没有加TBPMA的红外谱图特征峰的同时,增加了 843 cm^{-1} 处的苯环四取代峰 $\text{C}=\text{H}$ (面内摇摆振动峰)。 $1\ 064\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{Br}$ 伸缩振动峰、 $1\ 380$ 、 $1\ 397$ 、 $1\ 455\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环骨架振动特征峰、 $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰。而没加入TBPMA的红外光谱中有 $1\ 730\sim 1\ 740\text{ cm}^{-1}$ 的酯羰基吸收峰, $940\sim 960\text{ cm}^{-1}$ 出现1个丁酯特征峰, $2\ 240\sim 2\ 250\text{ cm}^{-1}$ 出现1个($\text{C}=\text{H}$)吸收峰, $2\ 960\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 出现1个甲基吸收峰, $1\ 170\sim 1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 出现($\text{C}-\text{O}$)的 $-\text{COOH}$ 特征峰,在 $3\ 300\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 出现(CONH_2)中氨基的特征峰,在 $1\ 690\sim 1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 出现(CONH_2)中羰基的特征峰, $2\ 260\text{ cm}^{-1}$ 出现1个(CN)吸收峰。这说明TBPMA、BA、AN、AM等发生了共聚反应,生成了多元共聚物的胶液。

2.2 软硬单体配比、交联组分配比及溶剂的选择

软硬单体配质量比为75:25时为最佳配比。若硬单体质量分数大于25%时,剥离强度降低。这是因为硬单体TBPMA、AN属刚性支链,过量的TBPMA、AN,使胶膜的刚性增加,剥离面较脆,固化后的高聚物韧性太差,从而导致剥离强度降低;而当软单体质量分数大于75%时,剥离面仍保持一定的压敏性,剥离强度也会下降。

反应单体加入量为100份时,另外2种交联组分与其共聚。实验表明,交联轴分的加入量及相互间比例变化对剥离强度值有较大的影响。剥离强度随交联组分配比不同而变化。从相对分子质量可知 $m(\text{GMA}):m(\text{AM})=2:1$,而参与反应的活性摩尔比为 $n(\text{GMA}):n(\text{AM})=1:2$ 。由此从理论计算可知GMA和AM的加入量相等时,活性基团反应完全,PS达最佳值。但在此聚合条件下,环氧基团因受引发剂的作用,一部分环氧基团会开环参加聚合,从而使聚合物分子链上的环氧基受到损失。故在与AM一起参加聚合反应时,GMA需适当过量才能使交联反应完全进行。在此反应条件下,以 $m(\text{AM}):m(\text{GMA})=2:3$ 为最佳比例。

制备丙烯酸酯胶粘剂,可供选择的溶剂有乙酸乙酯、丙酮、丁酮、异丙醇等。本实验选择乙酸乙酯作溶剂,单体与溶剂的质量比以105:150为宜。

2.3 引发剂用量的影响

本工作所作的丙烯酸酯共聚反应属自由基溶液聚合反应。一般选择BPO、AIBN作引发剂。考虑到BPO易发生链转移反应,故选用AIBN作引发剂。引发剂用量过小或过大均会降低共聚物的剥离强度和转化率。这是由于引发剂用量过大,聚合反应速度过快而难以控制,低聚物较多,则单体聚合形成的聚合物的相对分子质量亦小,抗外力作用差,粘结力小;而当引发剂用量过小时,单体聚合形成的聚合物的相对分子质量就很大,使得共聚物在聚酰亚胺薄膜表面的润湿作用差,共聚物与膜表面嵌接作用小,从而降低了粘结力。引发剂用量在0.3%~0.5%之间较好。

2.4 反应温度及反应时间的影响

反应温度对阻燃性丙烯酸酯胶的性能影响很大,提高反应温度,引发剂分解速率增加,且单体的活性及在体系中扩散速率增加,有利于剥离强度的提高;但温度高于 $95\text{ }^\circ\text{C}$,剥离强度下降。实验表明,反应温度以 $77\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜。

在固定其它条件下,共聚物的剥离强度和单体转化率随反应时间的增加而增加。实验证明,反应9~10h时,其转化率和剥离强度已达最大值。

2.5 阻燃剂对胶性能的影响

用5种不同阻燃剂加入量所对应的5种胶粘剂,粘接聚酰亚胺薄膜与铜箔。然后将基材蚀刻成标准的FPC线路。测其剥离强度(PS),并与不加阻燃剂的其它组分相同的胶粘剂进行比较,结果如图1

所示。FPC 胶粘剂的剥离强度受阻燃剂加入量的影响还是比较大的,从图 1 可以看出,随着阻燃剂用量的增加,剥离强度随着增加,但当阻燃剂用量大于 5%以后,剥离强度逐渐降低。这是因为所使用的阻燃剂分子结构中含苯环结构,属于硬单体。当硬单体含量大时,剥离面易碎。因此,会降低胶粘剂的剥离强度。

TBPMA 对 FPC 基材的耐焊性有较大的影响,加入量大时,会使基材的耐浸焊性变差。加入量低于 5%时,共聚制成的胶粘剂除了良好的阻燃性外,耐浸焊性也能达到要求。原因可能是因为 TBPMA 属硬单体。其量过多会导致剥离面易碎,从而导致剥离强度下降,导致耐浸焊性变差。

TBPMA 的用量对 FPC 基材阻燃性有较大的影响,加入质量分数在 2.5%左右时,就已经有了明显的阻燃效果了。当加入量在 5%时,阻燃性就达到了 6 s 熄灭。实验证明,TBPMA 的用量以 5%为宜,超过这个范围,就会对其它性能造成不良影响。

2.6 综合性能分析

将共聚丙烯酸酯胶均匀涂敷在 50 μm 厚的聚酰亚胺薄膜与 35 μm 厚的粗化电解铜箔上,预烘除去溶剂,50 min 内叠合加压加热至 180 $^{\circ}\text{C}$,制成 FPC-11 基材,测试该基材性能,并与用亚胺改性丁腈胶制成的 FPC-1 基材^[6]及杜邦公司的基材进行比较,结果见表 1。

表 1 几种基材性能比较

Table 1 The comparison of properties of some substrates

Item	Measurement condition	FPC-1 (Butadiene-acrylonitrile adhesive)	Du pont corp (Acrylate adhesive)	Home-made substrate ^[7] (Acrylate adhesive)	IPC-FC-233A (Acrylate adhesive)
Peeling strength/($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Normal condition	19	18.0~24.5	19.5	14
Anti-soldering property/s	260 $^{\circ}\text{C}$	60	60	60	60
Surface electric resistance/ $\text{M}\Omega$	After hot-damp treatment	1.9×10^5	10^5	1.6×10^5	10^5
	Humid	1.8×10^3	10^4	6.2×10^4	10^4
Volume electric resistance/ $(\text{M}\Omega\cdot\text{m})$	After hot-damp treatment	4.5×10^6	10^7	3.5×10^7	10^7
	T _g δ	After hot-damp treatment	0.02	0.03	0.03
ϵ	After hot-damp treatment	2.6	4.0	3.5	4.0
Fire-retarding property	Normal condition	No	UL94V-0	UL94V-0	UL94V-0

表 1 所列结果表明,采用共聚阻燃丙烯酸酯胶粘剂的 FPC 基材,湿热状态下的电性能明显优于改性丁腈胶的电性能,其固化温度可降低到 160 $^{\circ}\text{C}$,有利于固化工艺的控制。

参 考 文 献

- Edward A. US 3 728 150 [P], 1973
- Edward A. US 3 822 175 [P], 1974
- Watanabe T. Ger Offer 2 410 728 [P], 1975
- Nishihara K. JP 62 153 373 [P], 1987
- FAN He-Ping(范和平). *Chem Adh*(化学与粘合)[J], 1999, (1): 2
- JIANG Gui-Chang(江贵长), WANG Luo-Li(王洛礼), FAN He-Ping(范和平). *Petrochemical Tech Appl*(石化技术与应用)[J], 2000, 18(3): 141
- JIANG Gui-Chang(江贵长), WANG Luo-Li(王洛礼), FAN He-Ping(范和平). *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工)[J], 2000, (4): 44

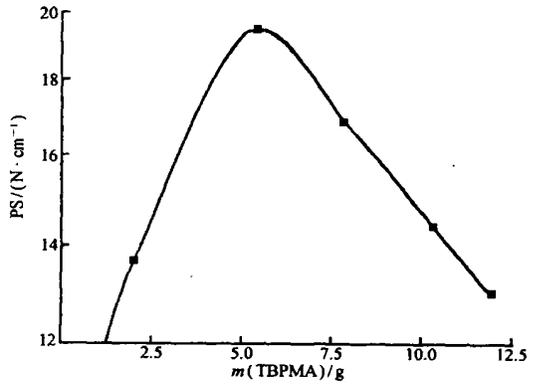


图 1 TBPMA 的用量对 PS 的影响

Fig. 1 Effect of the amount of TBPMA on PS

Synthesis of Polyacrylate Fire-retardant

JIANG Gui-Chang^{a, b *}, GUAN Wei-Chao^a

(^aDepartment of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan;

^bDepartment of Chemistry, Huainan Teachers College, Huainan 232001)

Abstract Fire-retardant acrylic ester was prepared by the radical copolymerizations. The effects of the amount of 2, 4, 6-tribromophenyl methacrylate and initiator, cross-linkable monomer, reaction temperature and reaction time on peeling strength of the polyacrylate were investigated. The composition of monomer, the synthetic technology and the properties of acrylic ester adhesive were investigated. The peeling strength (PS) of fire-retardant acrylic ester adhesives was 19.5 N/cm at room temperature. Fire-retardant polyacrylate adhesive have excellent fire-retarding property.

Keywords fire-retardant polyacrylate adhesive, fire-retardant, synthesis

中国化学会第八届应用化学年会第一轮通知

受中国化学会委托, 2003年第八届全国应用化学年会由陕西师范大学化学与材料科学学院和陕西师范大学应用化学研究所承办, 会议拟于2003年9月21日至25日在陕西师范大学召开。

本次会议得到了国家自然科学基金委员会的资助, 并受其委托对当前国际应用化学领域的研究动态、热点、发展趋势以及新的学科增长点进行评估、研讨, 提出国家自然科学基金委员会化学部在应用化学学科发展中应该优先资助的研究领域和方向, 以及需采取战略部署的建议或规划。

本次会议已特邀了两院院士及外籍、港台等国内外著名专家学者到会。会议期间还将安排组织新仪器、新产品发布活动, 欢迎从事应用化学科研、开发和教学的各类人士参加。

会议主题: 无处不在的应用化学, 走向绿色的应用化学

会议形式: 大会报告、分组报告、墙报展讲和座谈

会议内容: 1. 自然资源综合利用中的应用化学; 2. 新材料制备与开发中的应用化学; 3. 环境保护与监测中的应用化学; 4. 文物保护与修复中的应用化学; 5. 化学工业绿色化中的应用化学; 6. 应用化学学科发展与人才培养(座谈)。

稿件要求: 参会论文必须是未经公开发表的研究报告或综述(或摘要), 内容基本符合会议主题。论文(或摘要)务必于2003年6月10日前以电子邮件附件或激光打印稿(附软盘)形式寄交, 请注明会议论文; 论文审理印刷费须在寄交论文(或摘要)的同时寄出。论文经组委会审查通过后, 将收入会议论文集正式出版发行, 优秀论文将在《应用化学》、《化学通报》等刊物上发表。会议日程安排等具体内容, 将在第二轮会议通知(2003年7月10日前发出)和陕西师范大学化学与材料科学学院主页(<http://www.chem.snnu.edu.cn>)上发布。

论文格式: A4(21 cm×29.7 cm)白色打印纸, 上、下、左、右各留3 cm空白; 标题用三号黑体字并居中; 作者另起一行, 用五号黑体且居中; 标题与作者行距为段前6磅; 与会作者用下划线标出; 单位用五号宋体居中; 正文用五号宋体, 单倍行距; 参考文献四字用五号黑体, 字间空一个字; 参考文献正文用小五号宋体, 英文用10号 Times New Roman 字体。论文审理印刷费: 80.00元/页

会务费: 会议正式代表每人800.00元, 参会研究生每人500.00元, 会议期间食宿费用自理。

联系人: 刘少恒 王 晓 联系地址: 西安市长安南路199号 陕西师范大学化学与材料科学学院(710062)

联系电话: 029-5308442 传真: 029-5307774 E-mail: yhh@yhh@snnu.edu.cn

中国化学会第八届应用化学年会筹备组
陕西师范大学化学与材料科学学院(代章)

2002年10月