

溴化环氧树脂材料合成新工艺

赵庭栋, 闫晓红, 李善清

(山东省海洋化工科学研究院, 山东省海洋精细化工重点实验室, 山东潍坊 262737)

摘要: 研究了原料配比、反应温度、催化剂等因素对覆铜板专用溴化环氧树脂合成新工艺的影响。实验结果表明, 聚合过程中当添加固体的质量分数减少到传统工艺的 30%~35%, 催化剂质量分数 0.4%, 反应时间 1h, 反应温度 170~180℃时, 中间体树脂环氧值 4 mmol/g, 产品溴质量分数 19%~21%。产品质量分析表明, 各项指标均与采用传统工艺的国内外同类产品相当。

关键词: 溴化环氧树脂; 覆铜板; 阻燃材料

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2191(2008)02-0051-03

随着我国电子信息产业高速发展, 环氧塑封料业和印制电路板用覆铜板业 2 大环氧树脂应用领域, 已成为我国环氧树脂产业中具有很大发展潜力的市场, 约占国内环氧树脂市场的 21%^[1]。由于技术壁垒较高, 目前覆铜板用环氧树脂产品几乎全部依赖进口, 其技术升级是国内树脂企业未来面临的主要课题。溴化环氧树脂除了具有良好的化学稳定性、电绝缘性、耐腐蚀性及收缩率低、粘接力强和机械强度高特性外, 还具有优异的阻燃性, 因而在 FR-4 覆铜板行业中得到了广泛应用。目前国内覆铜板业每年环氧树脂用量达到 10 万 t 以上, 随着覆铜板业的发展, 其需求量还在不断增加。国内自给率仅为 50% 左右, 高品质产品大部分仍需依赖进口, 主要消费在珠江三角洲及华东等发达地区。

关于覆铜板专用溴化环氧树脂材料的合成, 传统工艺是用低相对分子质量双酚 A 型环氧树脂与四溴双酚 A 聚合扩链而成。这种工艺对基础树脂的环氧值要求较高, 聚合过程中添加四溴双酚 A 的量多, 所得产品质量稳定性较差, 操作区间窄。实验中采用先合成一定溴含量的中间体树脂, 然后通过添加双酚 A 来聚合扩链, 这种工艺添加双酚 A 的量大幅度降低, 同时减少了催化剂用量, 所得产品质量稳定, 性能指标达到同类进口产品水平。

1 实验部分

1.1 主要原材料

四溴双酚 A: 质量分数 >99%, 山东天一化学有限公司; 双酚 A: 质量分数 >99%, 山东天信有限公司; 环氧氯丙烷(ECH)、丙酮、NaOH、磷酸: 均为分析纯, 天津科密欧。

1.2 仪器

500 mL 四口玻璃烧瓶(带搅拌、冷凝器), 油浴, 温度计, 分液漏斗, 减压蒸馏装置。

1.3 合成工艺

①在带有温度计和冷凝管的四口瓶中加入一定量的双酚 A、四溴双酚 A 及过量的环氧氯丙烷, 在催化剂 A 的作用下进行醚化反应, 3h 后反应结束, 减压回收过量的环氧氯丙烷。加入一定量的有机溶剂, 以质量分数 48% 烧碱作为闭环剂进行闭环反应。反应结束后过滤除去沉淀, 滤液精制处理后水洗, 直到用硝酸银检测无氯离子为止。减压蒸馏除去有机溶剂, 得到低相对分子质量含溴环氧树脂 EX-40, 作为中间体树脂。

②以中间体树脂 EX-40 和双酚 A 作原材料, 在 120℃ 充分搅拌溶解, 加入催化剂 B, 升温到 170~180℃, 经反应扩链制成规定环氧值的溴化环氧树脂 EX-23, 反应进程通过测定不同反应时间的产品环氧值来确定。产品用丙酮溶解后配成质量分数 80% 树脂丙酮液, 标记为 EX-23-80。

1.4 产品质量指标

环氧值为 2.1~2.4 mmol/g; 黏度 1~2 Pa·s(25℃); 固含量 79%~81%; 水解氯质量分数 < 300 × 10⁻⁶; 无机氯质量分数 < 5 × 10⁻⁶; 溴质量分数 19%~21%; 色泽 ≤ 1(加德纳法)。

2 结果与讨论

2.1 目标树脂环氧值和溴含量控制

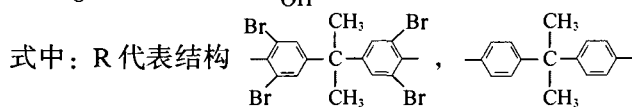
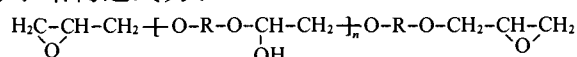
改进工艺要求首先合成一定溴含量的基础树脂, 然后通过控制添加双酚 A 的量来控制产品树脂的环氧值和溴含量。EX-40 系列中间体环氧树脂的

收稿日期: 2007-12-20

作者简介: 赵庭栋(1980-), 男, 山西汾阳人, 工程师, 从事含溴阻燃剂和含溴医药中间体的产品开发。

电子信箱: ztdztd1@163.com

分子结构通式为:



从上式可看出,要想得到理想中相对分子质量最小的树脂(即 $n=0$ 时),只要2 mol 环氧氯丙烷和1 mol 的酚以及2 mol 的氢氧化钠就可以了。原料中四溴双酚 A 的投料摩尔分数决定了中间体树脂 EX-40 的环氧值和溴含量,进而决定了目标树脂的环氧值和溴含量。因此控制原料中四溴双酚 A 的投料摩尔分数是工艺的关键。四溴双酚 A 投料摩尔分数对中间体树脂的影响示于表 1。

表 1 四溴双酚 A 摩尔分数对中间体树脂的影响

Tab.1 Influence of the molar fractions of TBBPA on the intermediate resin

四溴双酚 A 摩尔分数	理论环氧值 / (mmol·g ⁻¹)	实验环氧值 / (mmol·g ⁻¹)	理论溴质量分数 / %	实验溴质量分数 / %
0.30	4.60	4.00~4.15	22.07	22.43
0.34	4.40	3.90~4.10	24.30	24.98
0	5.88	5.10	0	0

由表 1 可看出,四溴双酚 A 占总双酚 A 摩尔分数 0.30~0.34 时所制备的中间体树脂环氧值(X_0)为 4 mmol/g, 溴质量分数(w_0)在 22.43%~24.98%, 即 $X_0=4$ mmol/g, $w_0=22.43\% \sim 24.98\%$; 当不加四溴双酚 A 时,所制备的中间体树脂就是传统的双酚 A 型环氧树脂,其环氧值为 5.1 mmol/g, 不含溴, 即 $X_0=5.1$ mmol/g, $w_0=0$ (见公式 1, 2)。

$$X_0 - \frac{m}{114} = \frac{100+m}{100} X \quad (1)$$

$$w = \frac{100 \times w_0}{100+m} \quad (2)$$

式中: X_0 为中间体树脂环氧值, 10^{-2} mol/g; X 为目标树脂环氧值, 10^{-2} mol/g; m 为每 100 g 中间体树脂需要添加双酚 A 的质量, g; w 为目标树脂溴质量分数, %; w_0 为中间体树脂溴质量分数, %; 114 为每 114 g 双酚 A 消耗 1 mol 的酚羟基。

不同工艺对聚合过程中固体添加量的影响示于表 2。由表 2 看出,传统工艺中中间体树脂的环氧值要求在 5.1 mmol/g 以上才能通过添加四溴双酚 A 聚合得到同时满足环氧值和溴含量目标的树脂产品。改进工艺后原料中控制四溴双酚 A 摩尔分数为 0.30~0.34 时,可得到环氧值为 4 mmol/g, 溴质量分数为 22.43%~24.98% 的中间体树脂,在此基础上每 100 g 中间体树脂只需添加 14~16 g 双酚 A 即可聚

合成目标树脂,环氧值和溴含量同时可满足要求。与传统工艺相比,新工艺通过在制备中间体树脂 EX-40 过程中添加所需全部的四溴双酚 A,实现了在聚合过程中只添加少量双酚 A 即可达到要求。另一方面,由于双酚 A 的反应活性远远大于四溴双酚 A,因此可预见新工艺的聚合过程将变得更易进行。

表 2 不同工艺对聚合过程 TBBPA 或 BPA 添加量的影响

Tab.2 Influence of different synthesis processes on the dosage of TBBPA or BPA in polymerization

项目	环氧值 / (mmol·g ⁻¹) ¹⁾	溴质量分数 / % ¹⁾	四溴双酚 A / g ²⁾	双酚 A / g ²⁾
传统工艺	5.1	0	43~48	0
改进工艺	4.0	22.43~24.98	0	14~16

注: 1) 为中间体树脂; 2) 每 100 g 中间体树脂固体添加量。

2.2 催化剂种类及其用量的影响

目标树脂的质量除了与中间体树脂的质量密切相关外,还与所采用催化剂的种类和添加量有关。选取既具有足够的反应活性,又能抑制羟基与环氧基聚合,反应过程平稳,扩链反应终点易于控制的催化剂是研究工作的重点,一般选用无机碱、无机盐、胺类、季铵盐、三苯基磷及其衍生物^[2]。根据现有的研究报道,结合实验室自身条件选取一种自制的含溴催化剂 B 用于反应,每 30 min 取样跟踪监控目标树脂环氧值来确定反应进程(催化剂质量分数基于双酚 A),催化剂质量分数对聚合过程的影响示于图 1(设计产品环氧值为 2.2 mmol/g)。

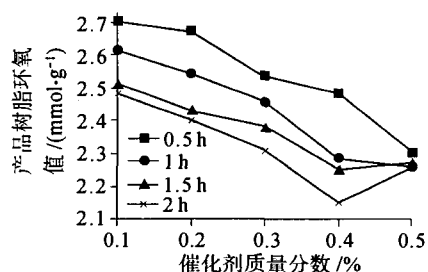


图 1 催化剂对聚合过程的影响

Fig.1 Influence of the dosage of catalyst on the polymerization process

催化剂在反应结束后仍在体系中,可能会对环氧树脂的固化产生影响,因此在满足反应活性的基础上,尽可能减少催化剂使用量。参考相关文献[3]并通过实验看出,催化剂质量分数为 0.1% 时反应慢,2 h 后仍未达到要求。催化剂质量分数为 0.4% 时,反应 1 h,产品环氧值即达到预定目标。继续增加催化剂用量,聚合过程在 0.5 h 内完成。从反应过程的可控性和催化性能综合考虑,选用催化

剂质量分数 0.4%，反应 1h 环氧值达到设计目标。

2.3 反应温度选择

反应温度选择是催化扩链反应过程的一个重要参数。温度过低反应不完全，而温度过高反应副产物增多，这些副产物留在体系中，对产品的使用性能会造成一定的影响，同时随着反应温度的增加产品的色度变深。通过实验比较得出，在 170~175℃ 反应可取得合格的产品，色泽较浅。

2.4 产品黏度控制

产品黏度也是一个重要的目标参数，直接关系到产品在实际中的应用效果。传统工艺只有环氧值达到 2.22mmol/g，固含量达到 81% 时黏度才能达到 1Pa·s，操作范围窄，在采用改进工艺后发现，合成的树脂在环氧值达到 2.33~2.38mmol/g 时(固含量在 80% 时)体系黏度就达到 1.16~1.28Pa·s，随着环氧值达到 2.22mmol/g 后，体系黏度达到 1.480~1.650 Pa·s，且工艺稳定。

与国内外同类产品性能比较如表 3 所示。

3 结论

首先合成了环氧值为 4mmol/g，溴质量分数为 22%~25% 的中间体树脂，在此基础上添加 14~16g

表 3 自制产品与国内外同类产品性能比较

Tab.3 Comparison of properties between self-made product and the similar products at home and abroad

项目	自制	陶氏化学	大连齐化
产品牌号	EX-23-80	DER530-A80	DYDB-450A80
溴质量分数 /%	19~21	19.5~21.5	19~22
环氧值/(mmol·g ⁻¹)	2.2~2.4	2.20~2.35	2.2~2.4
黏度(25℃)/(Pa·s)	1.48~1.65	1.5~2.5	0.8~2.0
色度(加德纳法)	<1	<2	1
水解氯质量分数/10 ⁻⁶	260	290	300
无机氯质量分数/10 ⁻⁶	2.5		
挥发分质量分数 /%	19~21	18.5~20.5	19~21

双酚 A，质量分数 0.4% 的催化剂，反应 1h，在 170~180℃ 时聚合成覆铜板专用溴化环氧树脂材料，产品质量达到国内外同类产品水平。

参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2001. 30-80.
- [2] 汤冬英, 邓海波. FR-4 覆铜板专用溴化环氧树脂合成新工艺[J]. 化工进展, 2005, 24(4): 441.
- [3] 钱立军. 阻燃添加剂用溴化环氧树脂的合成[J]. 塑料, 2003, 32(5): 81.

New Synthesis Process of Brominated Epoxy Resin

ZHAO Ting-dong, YAN Xiao-hong, LI Shan-qing

(Shandong Ocean Chemical Industry Scientific Research Institute, Shandong Ocean Fine Chemical Industry Key Laboratory, Weifang 262737, China)

Abstract: The effects of the feed ratio of raw materials, reaction temperature and the dosage of catalyst, etc factors on the new synthesis process of brominated epoxy resin for copper clad panel were studied. The experimental results show that epoxy equivalent of the intermediate resin is 4 mmol/g, the bromine mass fraction of the product is 19%~21%, when the mass fraction of the solid reduces to 30%~35% of the traditional process, the mass fraction of the catalyst is 0.4%, the reaction time is 1 h, the reaction temperature is 170~180℃ in the polymerization process. The quality analysis for the product shows that every performance index of the product corresponds with that of the similar products prepared by the traditional process at home and abroad.

Key words: brominated epoxy resin; copper clad panel; flame retardant material

纳米聚丙烯酸系水性木器涂料研究取得突破

由北京化工大学承担的“纳米化聚丙烯酸系高性能水性木器涂料”课题研究取得突破。该课题制备出了耐水性好、硬度高、漆膜丰满度好的聚丙烯酸系高性能水性木器涂料，主要性能指标达到同类油性涂料的国家标准，可挥发性有机物含量极低(6g/L)，开发出的产品可以取代溶剂型涂料广泛用于木器家具的涂装和家庭、宾馆的装修。由于以水为稀释剂，涂装过程和使用中无有机溶剂挥发和残存，属于环保型水性木器涂料。

“纳米化聚丙烯酸系高性能水性木器涂料”课题组通过小试、模式和 2000t/a 规模的中试，已形成了年产万吨的纳米化聚丙烯酸酯系共聚物乳液的合成和聚丙烯酸系水性木器涂料的制备 2 项工业化生产技术。此项技术的推广有望把涂

料产业带到一个高性能水性化的时代。(郭智臣提供)

拜耳环保材料为“水立方”添彩

拜耳材料科技公司 2007 年 10 月 11 日宣布将为北京国家游泳中心，即“水立方”项目提供聚氨酯艺术地坪。此举是为了响应中国政府和建筑行业使用高科技和环保材料的号召，积极推进中国水性聚氨酯涂料系统贯彻的进程。

拜耳材料科技提供的材料将被使用在国家游泳中心的泡泡吧，材料使用的总面积为 670m²，其中 370m² 为聚氨酯艺术地坪，其余为聚氨酯地坪涂料。为配合政府“绿色奥运”的目标，拜耳公司本次所提供的都是无溶剂及水性聚氨酯体系的环保涂料。根据协议，除提供原材料外，拜耳将承担包括艺术地坪设计、地面基层以上全部涂层材料及该艺术地坪涂层工程的施工和相关咨询指导。(于剑昆提供)