

WOJCIECH MAZELA, PIOTR CZUB^{*)}, JAN PIELICHOWSKI

Politechnika Krakowska
Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Zastosowanie żywic epoksydowych w elektronice i optoelektronice

Cz. II. SPOSOBY ZMNIEJSZANIA PALNOŚCI ŻYWIC EPOKSYDOWYCH STOSOWANYCH W PRZEMYSŁE ELEKTRONICZNYM

APPLICATION OF EPOXY RESINS IN ELECTRONICS AND OPTOELECTRONICS. Part II. WAYS OF REDUCTION OF FLAMMABILITY OF THE RESINS USED IN ELECTRONIC INDUSTRY

Summary — Review of various methods of limitation of epoxy resins (EP), used for titled purpose, flammability is presented on the basis of wide literature data (up to 2004). Halogen containing flame-retardants have been discussed in details. The mechanisms of their actions were characterized as well as the methods of their use together with selected metal (mainly Sb) compounds. Flame-retardants based on phosphorus compounds, introduced later because of some disadvantages of halogen containing ones, were also presented. Phosphorus compounds used as EP curing agents [Formulas (I)—(VII)] as well as organic phosphorus derivatives built into EP [Formulas (XII), (XIII), (XV), (XVI), (XVIII)] were taken into consideration. Other methods of flammability limitation, among others $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Mg}(\text{OH})_2$ used for this purpose, were presented. Toxicity of EP combustion products was discussed (Table 2).

Key words: epoxy resins, electronic industry, flammability, flame-retardants, toxicity.

Pierwsza część niniejszego artykułu została poświęcona omówieniu zagadnień związanych z hermetyzacją zespołów i podzespołów elektronicznych za pomocą żywic epoksydowych (EP) [1]. Szczególną uwagę zwróciliśmy na skład stosowanych kompozycji epoksydowych oraz wymagane właściwości mechaniczne i stabilność termiczną usieciowanych materiałów. Obecnie przedstawiamy kierunki aktualnych badań mających na celu zmniejszenie palności żywic epoksydowych, palność jest bowiem jednym z najważniejszych problemów, jakie dotyczą materiałów stosowanych w przemyśle elektronicznym i dziedzinach pokrewnych.

Najczęściej występujące utrudnienia związane z użyciem tworzyw sztucznych to łatwość ich zapalenia się w połączeniu z uwalnianiem toksycznych gazów oraz wydzielaniem dużych ilości dymu w trakcie spalania. Emisja trujących produktów gazowych może stwarzać dodatkowe zagrożenie podczas recyklingu zużytych

urządzeń [2]. Na przykład, podczas spalania żywic epoksydowych ze zmniejszającymi palność środkami zawierającymi atomy bromu wydziela się toksyczny bromowodór oraz aromatyczne związki bromu, trudno ulegające biodegradacji, takie jak polibromodibenzodioliny i polibromodibenzofurany.

Z tego też względu, EP stosowane w elektronice muszą spełniać ostre wymagania dotyczące palności.

W zależności od rodzaju elementu elektronicznego oraz miejsca jego eksploatacji stosuje się różnorodne metody oceny palności [3]. Oceny takiej dokonuje się najczęściej na podstawie badania opartego na teście UL-94 (USA Underwriters Laboratories Inc. Publ.), którego odpowiednikiem jest metoda przedstawiona w PN-82/C-89023, oraz na podstawie wyznaczenia zapalności tworzywa metodą wskaźnika tlenowego (LOI) — PN-76/C-89020, zastąpioną obecnie metodą wg PN-ISO 4589-2. Przygotowywaniem norm międzynarodowych dotyczących zagadnień związanych z zastosowaniem tworzyw sztucznych w przemyśle elektronicznym, które to normy wprowadza się w ostatnich latach w celu ujednocze-

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: pczub@usk.pk.edu.pl

nia przepisów, zajmuje się *The International Electrotechnical Commission (IEC)* [4].

Palność tworzywa sztucznego można zmniejszyć następującymi sposobami [5]:

— zastosowanie antypirenów reaktywnych, tj. związków organicznych, które zawierają elementy budowy chemicznej zapewniające niepalność i jednocześnie wbudowują się w strukturę niepalnianej żywicy;

— zastosowanie antypirenów addytywnych (niereaktywnych), tj. związków nieorganicznych zawierających elementy zapewniające niepalność, niewiążących się jednak ze strukturą żywicy;

— dodatek obojętnych napełniaczy nieorganicznych i zabezpieczenie tworzywa warstwą izolacyjną substancji niepalnej.

Poza utrudnianiem zapalenia się materiału, a następnie ograniczaniem możliwości rozprzestrzeniania się płomienia, dodawany antypiren powinien ograniczać degradację termiczną materiału, nie powodować emisji dymu i substancji toksycznych, a także zapobiegać upłynianiu i ściekaniu tworzywa w trakcie spalania.

ŚRODKI ZMNIEJSZAJĄCE PALNOŚĆ ZAWIERAJĄCE ATOMY CHLOROWCÓW

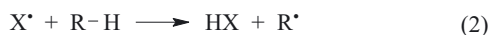
Mechanizm działania antypirenów chlorowcowych

Jako antypireny reaktywne i niereaktywne w przemyśle elektronicznym najczęściej wykorzystuje się związki bromu i chloru. Procesy zachodzące podczas spalania tworzyw sztucznych mogą przebiegać w dwóch fazach: stałej i gazowej [4].

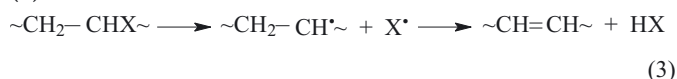
W zależności od budowy chlorowcowego antypirenu, podczas spalania w fazie stałej wraz ze wzrostem temperatury może on ulegać degradacji lub ulatnianiu. W związkach organicznych zawierających atomy chlorowca jako pierwsze pęka wiązanie węgiel—atom chlorowca (C-X) i powstają dwa rodniki zgodnie z równaniem (1):



Rodnik chlorowcowy (X^{\bullet}) może reagować z atomem wodoru dowolnej cząsteczki, co prowadzi do utworzenia związku o ogólnym wzorze HX:

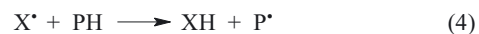


Jeżeli atomy X oraz H występują przy tym samym atomie C, to rozpad chlorowcowego antypirenu R-X może prowadzić do powstania wiązania podwójnego (3):



Rodniki X^{\bullet} pochodzące z termicznego rozpadu antypirenu zawierającego chlorowiec mogą reagować ze sto-

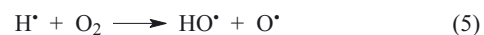
pionym polimerem PH, w wyniku czego tworzy się związek HX i powstają polimerowe makrorodniki (P^{\bullet}):



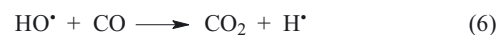
Makrorodnik P^{\bullet} w odpowiednio wysokiej temperaturze ulega w fazie stałej degradacji.

W fazie gazowej przebiegają natomiast następujące procesy: lotne w temperaturze spalania produkty degradacji polimerów, antypirenów zawierających chlorowiec i/lub powstałe po ich rozpadzie fragmenty, odparowują w płomieniu, stając się źródłem chlorowcowodorów o ogólnym wzorze HX. W płomieniu zachodzi też egzotermiczna reakcja utleniania lotnych produktów degradacji. W wyniku reakcji chlorowcowodoru z aktywnymi nośnikami jej kinetycznego łańcucha — wodorem i rodnikami hydroksylowymi — następuje jednak hamowanie tego rodnikowego procesu utleniania.

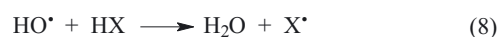
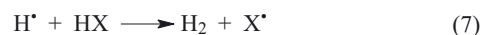
Tlen jest pochłaniany w płomieniu zgodnie z następującą reakcją:



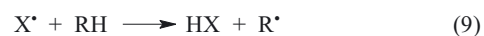
Na drodze reakcji rodnikowych zachodzi również silnie egzotermiczny proces utleniania CO do CO_2 :



Chlorowcowodór HX reaguje w płomieniu z rodnikami H^{\bullet} i HO^{\bullet} , uwalniając mniej reaktywne rodniki chlorowcowe X^{\bullet} :



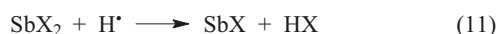
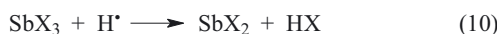
W płomieniu następuje również regeneracja chlorowcowodoru (9):



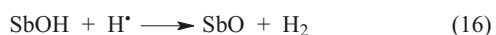
Równania (7)—(9) wyjaśniają więc mechanizm ochronnego działania chlorowcowodoru w fazie gazowej.

Łączenie antypirenów chlorowcowych ze związkami niektórych metali

Istotny wzrost skuteczności antypirenów zawierających chlorowiec osiąga się w połączeniu ze związkami antymonu, bizmutu lub cyny (efekt synergiczny). W fazie gazowej w reakcji tlenku metalu i chlorowcowego antypirenu powstaje lotny halogenek metalu. Jego działanie jako czynnika hamującego proces spalania jest znacznie wydajniejsze niż chlorowcowodoru. Na przykładzie najczęściej stosowanego trójtlenku antymonu, zachodzące reakcje można przedstawić poniższymi równaniami [4]:



Cząsteczki tlenku lub wodorotlenku metalu mogą następnie katalizować rodnikowe reakcje rekombinacji z udziałem rodników H^\bullet i OH^\bullet [4]:



Tak więc SbX_3 , jako czynnik hamujący proces spalania, wykazuje podwójną aktywność, sprzyjając jednocześnie tworzeniu się halogenku i tlenku antymonu.

Podstawową wadą Sb_2O_3 jest jego rakotwórcze działanie. Ze względu na znaczne zużycie Sb_2O_3 (stanowi on bowiem od 2 do 4 % mas. tłoczywa epoksydowego) oraz pewną rozpuszczalność tlenku w wodzie, istotnym problemem staje się zagrożenie dla środowiska. Fakt ten ma szczególne znaczenie w obecnej sytuacji, gdy wytwórcy układów scalonych odrzucają do 50 % całkowitej ilości zużywanego tłoczywa, a odpady wykorzystuje się jako materiał do wypełniania nierówności terenu [6]. Do istotnych wad związanych ze stosowaniem tlenku antymonu należy również zaliczyć jego ujemny wpływ na właściwości izolacyjne tłoczywa. Dodatek tego związku powoduje spadek odporności materiału na działanie łuku elektrycznego.

Pomimo wielu zagrożeń związanych ze stosowaniem halogenków i tlenku antymonu, to ze względu na bardzo dużą efektywność w zmniejszaniu palności związki te są powszechnie wykorzystywane w przemyśle elektronicznym [7]. W przypadku materiałów przeznaczonych do hermetyzacji, w połączeniu z podstawową *o*-krezolową żywicą epoksy-nowolakową najczęściej stosuje się tetrabromobisfenol A i trójtlenek antymonu [8–10]. Bromowane, dianowe EP są również podstawowym materiałem używanym do produkcji płytek obwodów drukowanych [11, 12] i innych laminatów szklano-epoksydowych, przeznaczonych dla przemysłu elektrotechnicznego [3].

Oprócz zagrożenia dla środowiska, stosowanie zawierających brom związków jako antypirenów może również niekorzystnie wpływać na trwałość zabezpieczanych elementów elektronicznych. Wiąże się to z obecnością hydrolizujących bromków, których ilość rośnie zwłaszcza po ogrzaniu materiału. Badania potwierdziły m.in., że obecność bromu powoduje uszkodzenia połączeń drutowych w układach scalonych. Szereg zagrożeń związanych ze stosowaniem opartych na związkach

bromu środków zmniejszających palność w połączeniu z masową ich produkcją, która w skali globu w 1990 r. wyniosła 435 000 ton, doprowadziło np. w Niemczech do powstania regulacji prawnych ograniczających ich stosowanie [13].

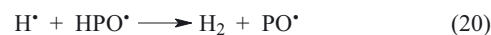
Alternatywę dla środków zmniejszających palność opartych na związkach chlorowców, stanowią przede wszystkim związki zawierające fosfor, krzem, bor lub azot.

ŚRODKI ZMNIEJSZAJĄCE PALNOŚĆ OPARTE NA ZWIĄZKACH FOSFORU

Antypireny fosforowe

W ostatnich latach najwięcej prac poświęcono opracowaniu zmniejszających palność środków, które zawierają atomy fosforu. Stosuje się zarówno organiczne, jak i nieorganiczne pochodne fosforu. Gazowe produkty rozkładu związków zawierających fosfor są uważane za najskuteczniejsze inhibitory spalania w fazie gazowej. Żywice z dodatkiem takich związków wydzielają podczas spalania mniej toksyczne gazy oraz znacznie mniejsze ilości dymu w porównaniu z materiałami z dodatkiem pochodnych chlorowych lub bromowych. Otrzymano kompozycje epoksydowe zawierające czerwony fosfor [14–26], fosforany [27] oraz różne organiczne związki fosforu [28, 29–31]. Dobre wyniki uzyskano zwłaszcza stosując organiczne związki fosforu, chemicznie związane z żywicą i/lub utwardzaczem.

Przyjmuje się, że związki zawierające fosfor działają jak wyłapywacze wolnych rodników, takich jak H^\bullet lub OH^\bullet [reakcje (18)–(22)]. Powstające rodniki fosforowe



zostały zidentyfikowane metodami spektroskopowymi [4, 32].

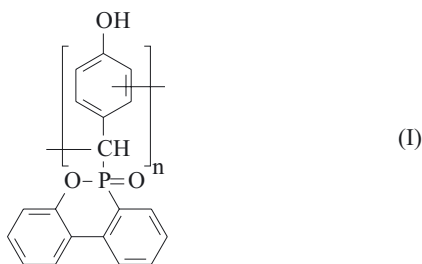
Ponadto, grupy funkcyjne zawierające fosfor, ulegają w fazie stałej rozkładowi termicznemu z wydzieleniem kwasu fosforowego, który na kolejnym etapie bierze udział w estyfikacji, odwodarnia polimer i tworzy ochronną warstwę węgliny. Warstwa ta, charakteryzująca się dużą odpornością w wysokiej temperaturze, chroni polimer przed przenikaniem do jego powierzchni tlenu i ciepła.

Związki zawierające fosfor można stosować w postaci mieszaniny lub chemicznie przyłączyć do polimeru. Stwierdzono, że EP charakteryzuje stosunkowo znaczna odporność na palenie wówczas, gdy związek zawierający fosfor jest chemicznie związany z matrycą epoksy-

dową [33, 34]. Mechanizmy i kinetykę termicznej degradacji tak modyfikowanych żywic zbadali Liu i współpr. [35]. Obecność fosforu prowadzi jednak często do pogorszenia niektórych właściwości tłoczywa, m.in. zwiększa jego chłonność wody. Problem ten próbuje się rozwiązać stosując szereg połączeń fosforu o rozmaitej budowie; np. w wyniku użycia związków fosfazenowych uzyskano kompozycje EP charakteryzujące się bardzo małą chłonnością wody [28, 36].

Związki fosforu stosowane jako utwardzacze żywic epoksydowych

Konwencjonalny sposób poprawy odporności EP na palenie polega na zastosowaniu trudnopalnych czynników sieciujących. W ostatnich latach pojawił się szereg prac opisujących syntezę takich związków. Otrzymano m.in. żywicę nowolakową zawierającą wbudowany cykliczny związek fosforu (I), którą następnie użyto do



utwardzenia typowych EP stosowanych w przemyśle elektronicznym: *o*-krezolowej żywicy epoksy-nowolakowej, przeznaczonej na tłoczywa do hermetyzacji układów scalonych oraz żywicy dianowej, z której wykonuje się płytki obwodów drukowanych [37].

W porównaniu z powszechnie stosowaną w przemyśle elektronicznym żywicą fenolowo-nowolakową, otrzymany produkt charakteryzuje mniejsza reaktywność w stosunku do badanych EP, co wymaga zastosowania wyższej temperatury sieciowania (tabela 1).

T a b e l a 1. Wyznaczona metodą różnicowej kalometrii skaningowej temperatura odpowiadająca początkowi reakcji sieciowania (*T*) różnych kompozycji EP/utwardzacz [37]

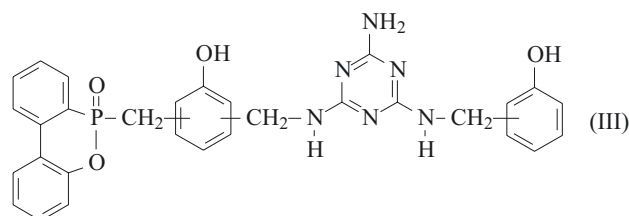
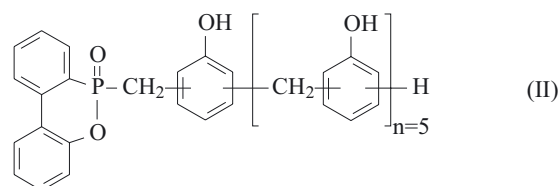
T a b l e 1. Temperature related to the beginning of curing reaction (*T*) of various EP/curing agent compositions, determined by differential scanning calorimetry (DSC) [37]

Kompozycja epoksydowa z utwardzaczem	<i>T</i> , °C
Żywica dianowa/żywica fenolowo-nowolakowa	132,4
<i>o</i> -Krezolowa żywica epoksy-nowolakowa/żywica fenolowo-nowolakowa	140,3
Żywica dianowa/żywica nowolakowa zawierająca fosfor	150,6
<i>o</i> -Krezolowa żywica epoksy-nowolakowa/żywica nowolakowa zawierająca fosfor	167,3

Podczas badania palności utwardzonych materiałów metodą wskaźnika tlenowego obserwowano wzrost jego wartości granicznej (*LOI*) (czyli zmniejszenie palności)

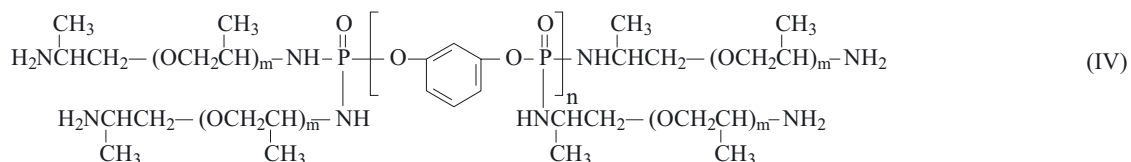
ze zwiększaniem się ilości fosforu w żywicy — odpowiednio od *LOI* = 21 w odniesieniu do dianowej żywicy usieciowanej wyłącznie żywicą fenolowo-nowolakową, do *LOI* = 34 w przypadku, gdy do utwardzania zastosowano mieszaninę składającą się z żywicy fenolowo-nowolakowej (48 %) i związku (I) (52 %), co odpowiadało 5,2 % zawartości fosforu w produkcie końcowym. Jednakże ze wzrostem zawartości fosforu obniżeniu ulegała temperatura zeszklenia oraz temperatura początku rozkładu termicznego materiału. Stwierdzono, że optymalna ilość fosforu to ok. 2 % mas. Wartość *LOI* wynosi wtedy 26, a materiał spełnia wymagania testu palności UL-94 V-0. Ponadto, polimer charakteryzuje się również stosunkowo wysoką temperaturą zeszklenia (>160 °C) oraz dobrą stabilnością termiczną (temperatura odpowiadająca 1-proc. ubytkowi masy przekracza 300 °C).

Shiech i Wang do utwardzania *o*-krezolowej żywicy epoksy-nowolakowej zastosowali modyfikowaną żywicę fenolowo-formaldehydową zawierającą fosfor [wzór (II)] oraz modyfikowaną żywicę fenolowo-formaldehydowo-melaminową zawierającą atomy zarówno fosforu, jak i azotu [wzór (III)] [38].

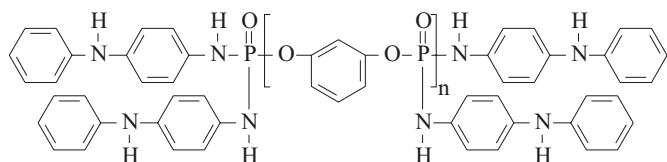


W porównaniu z materiałami utwardzonymi typową żywicą fenolowo-nowolakową, kompozycje utwardzone związkiem (II) wykazują znaczne zmniejszenie palności, jednak charakteryzuje je niższa temperatura zeszklenia (obniżenie *T_g* ze 175 °C do 161 °C) oraz o kilkanaście stopni mniejsza stabilność termiczna. Według autorów, efekt ten może być związany z wprowadzeniem przestrzennej, sztywnej struktury, co powoduje zmniejszenie gęstości usieciowania. Natomiast wykorzystanie jako utwardzacza żywicy (III) modyfikowanej melaminą umożliwi otrzymanie trudnopalnego materiału o wysokiej temperaturze zeszklenia (201 °C). Spełnienie wymagań testu UL-94 V-0 osiągnięto już wobec niewielkiej zawartości fosforu (0,81 %) i azotu (2,36 %). Podczas spalania badanych materiałów nie obserwowano wydzielania się znaczniejszych ilości dymu i toksycznych produktów gazowych.

Opublikowano również prace poświęcone otrzymywaniu amin zawierających fosfor [wzory (IV)—(VII)]



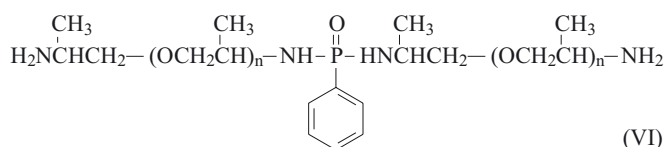
$n = 1-2$



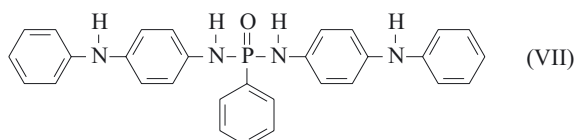
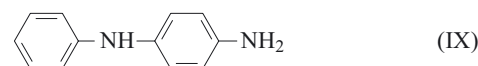
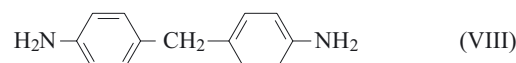
$n = 1-2$

(V)

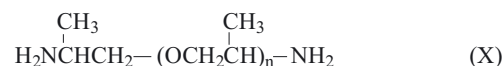
Temperatura rozkładu termicznego mieści się mianowicie w przedziale 200–300 °C, podczas gdy takie same żywice utwardzone aminami (X)–(XI) charakteryzuje wyższa stabilność termiczna — rozkładają się dopiero w temp. 300–350 °C. Niekorzystnym zjawiskiem było również obniżenie się (średnio o kilkanaście stopni) wartości T_g .



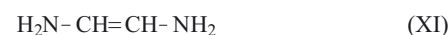
(VI)



(VII)



(X)

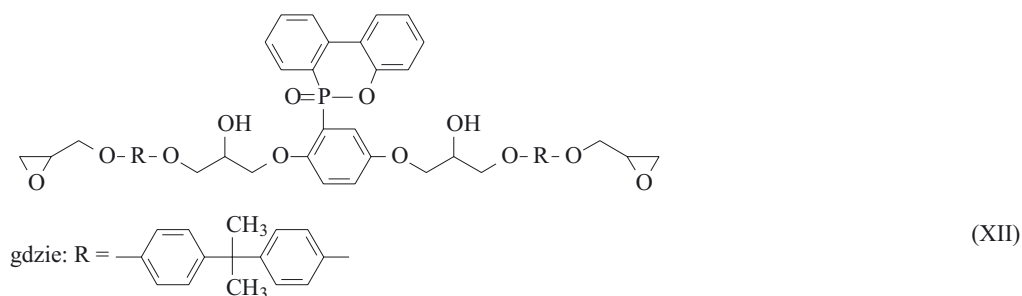


(XI)

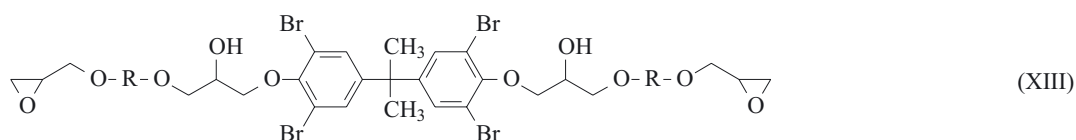
[32], które można stosować jako utwardzacze handlowych gatunków dianowych żywic epoksydowych.

Materiały o dość dużej odporności na palenie ($LOI = 26-28$) otrzymano stosując związki (V) i (VII). W porównaniu z żywicami utwardzanymi handlowymi aminami (VIII)–(XI) pogorszeniu ulegała jednak stabilność termiczna usieciowanego materiału.

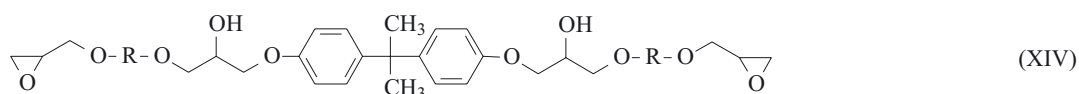
Inne przykłady związków zawierających atomy fosforu, które można wykorzystać do utwardzania EP stosowanych w przemyśle elektronicznym, przedstawiono w pracach [39–41].



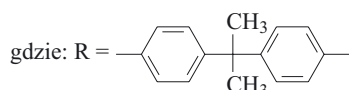
(XII)



(XIII)



(XIV)



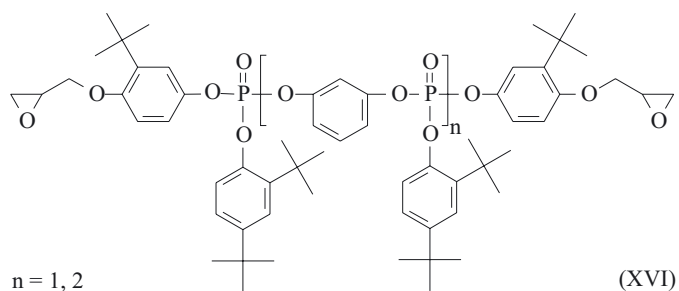
Wbudowywanie organicznych związków fosforu do żywic epoksydowych

Drugi sposób otrzymywania EP o zmniejszonej palności polega na wprowadzeniu atomów fosforu do struktury żywicy wyjściowej. Wang i Shiech na drodze reakcji zawierającego fosfor diolu z eterem diglicydylowym bisfenolu A uzyskali tak zmodyfikowaną dianową żywicę epoksydową (XII) [42].

Dla porównania, w takich samych warunkach otrzymano również żywicę na podstawie tetrabromobisfenolu A (XIII) oraz bisfenolu A (XIV). Wszystkie te żywice, utwardzone metylenodianiliną, stanowią potencjalny materiał do produkcji płytek obwodów drukowanych oraz innych laminatów stosowanych w przemyśle elektronicznym. Materiał z żywicy (XII) z wbudowanym organicznym związkiem fosforu wykazuje najwyższą wartość T_g (161 °C), co może być wynikiem wprowadzenia sztywnej, przestrzennej struktury cyklicznej. W porównaniu z pozostałymi materiałami cechuje go również największa stabilność termiczna oraz najmniejsza palność. Modyfikowana żywica (XII) zawierająca 2,1 % fosforu jest mniej palna niż żywica z udziałem (XIII), w której procentowa zawartość bromu sięga 17,26 %.

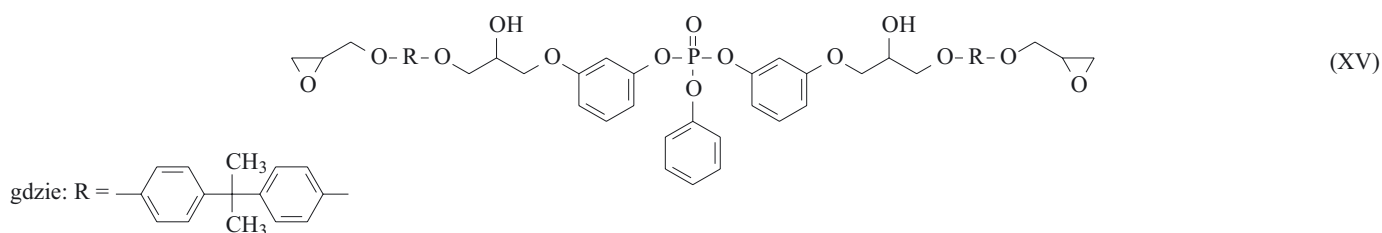
Wspomniani autorzy w kolejnej pracy zastosowali do modyfikacji dianowej żywicy fosforan bis(3-hydroksyfenylo)fenylo [43]. Zmodyfikowana za pomocą tego związku dianowa żywica epoksydowa (XV) ma małą palność ($LOI = 33$), jednakże po usieciowaniu charakteryzuje się ona niską wartością T_g (105 °C). Obniżenie

W reakcji difosforanu bis(3-*t*-butylo-4-hydroksyfenylo-2,4-di-*t*-butylofenylo)rezorcyny z epichlorohydryną otrzymano żywicę epoksydową o wzorze (XVI) [32].



W porównaniu z typową dianową EP, żywica taka charakteryzuje się większą reaktywnością w reakcjach z utwardzaczami aminowymi. Według autorów jest to wynikiem efektu elektronowego, mianowicie wiązanie $-P=O$ pełni funkcję ugrupowania wyciągającego elektrony i zmniejsza gęstość chmury elektronowej pierścienia epoksydowego czyniąc go bardziej reaktywnym w stosunku do grupy aminowej. Omawiana żywica po utwardzeniu handlowymi utwardzaczami, takimi jak etylenodiamina, metylenodianilina lub *N*-fenylo-1,4-fenylenodiamina, charakteryzuje się w porównaniu z dianową żywicą epoksydowa ($LOI = 18-23$) znacznie mniejszą palnością ($LOI = 28-31$).

W większości przedstawionych w literaturze wyników badań wprowadzenie fosforu powoduje zmniejszenie stabilności termicznej i obniżenie temperatury zeszklenia materiału. Aby uniknąć tego niekorzystnego

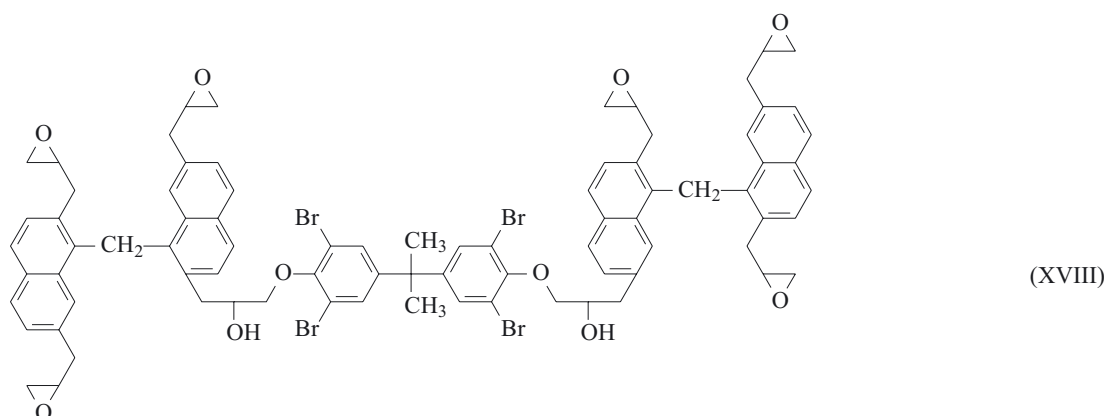
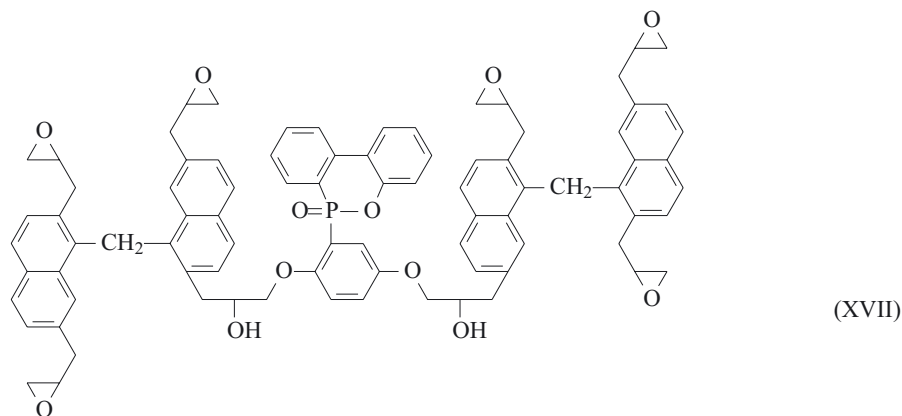


temperatury zeszklenia przypisuje się liniowej budowie zastosowanego fosforanu.

Zaobserwowano również, że rozkład odpowiadający 5-proc. i 10-proc. ubytkowi masy następuje w niższej temperaturze. Jednak ze wzrostem temperatury żywica z fragmentami fosforanu bis(3-hydroksyfenylo)fenylo wykazuje większą stabilność termiczną i ostatecznie rozkłada się w mniejszym stopniu. Większa ilość pozostałości świadczy o mniejszej ilości palnych produktów, co jest równoznaczne ze zmniejszeniem palności materiału. Podczas spalania żywic z wbudowanymi związkami fosforu wydzielają się znacznie mniejsze ilości dymu niż w przypadku spalania żywic na podstawie tetrabromobisfenolu A oraz bisfenolu A. Nie obserwuje się również upłynniania i ściekania materiału w trakcie spalania.

efektu w strukturę żywicy wbudowuje się dodatkowo pierścienie skondensowane, np. pierścienie naftalenu. Wang i Lee otrzymali żywice [44], które zawierają fragmenty zapewniające dobrą stabilność termiczną (naftalen) oraz zmniejszające palność [cykliczny fosfinookso-diol — (XVII) lub tetrabromobisfenol A — (XVIII)].

Żywice takie wykazują znacznie wyższe wartości temperatury zeszklenia ($T_g = 239$ i 237 °C) w porównaniu z niemodyfikowaną, dianową żywicą epoksydową ($T_g = 136$ °C). Analiza termogravimetryczna wykazała w przypadku żywicy zawierającej fosfor obecność pozostałości po zwęgleniu w temp. 800 °C na poziomie 11,5–22,2 %, podczas gdy bromowana żywica ulega w tych warunkach prawie całkowitemu rozkładowi. W przypadku żywicy zawierającej fosfor osiągnięto również większą wartość indeksu tlenowego ($LOI = 35$).



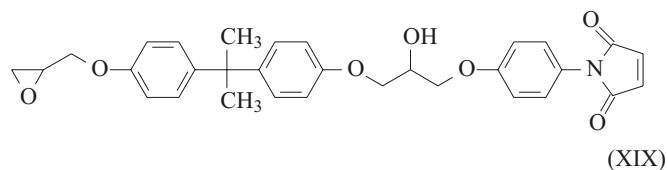
Chociaż środki zmniejszające palność oparte na związkach fosforu są znacznie bezpieczniejsze w stosunku do środowiska, a produkty ich spalania w porównaniu z pochodnymi halogenowymi są, praktycznie biorąc, nietoksyczne, również i te związki mogą stanowić zagrożenie dla otoczenia. Wiąże się to z możliwością ich wydzielenia się z materiałów odpadowych. Ponadto ograniczają one odporność materiału na wilgoć i pogarszają właściwości przetwórcze tłoczywa epoksydowego [45]. W opracowywaniu nowoczesnych materiałów dla przemysłu elektronicznego dąży się więc do wyeliminowania zarówno chlorowców, jak i związków fosforu.

INNE SPOSOBY ZMNIEJSZANIA PALNOŚCI

Jako dodatki zmniejszające palność można również stosować związki zawierające azot. Choć mechanizmy działania tego typu związków nie zostały w pełni wyjaśnione, przyjmuje się, że ich obecność sprzyja formowaniu się usieciowanych struktur, z reguły stabilniejszych w wyższej temperaturze i dlatego utrudniających rozkład termiczny materiału. Uwalnianie azotu może przyczyniać się również do rozcieńczania palnych produktów gazowych. W przypadku zastosowania związków azotowych jednocześnie ze związkami zawierającymi fosfor obserwuje się efekt synergiczny [41]. Wspólną cechą związków azotowych jest mała toksyczność, brak emisji dioksyn oraz chlorowców kwasów, a także niewielka ilość dymu wydzielanego podczas spalania. Powszecnie stosowanym związkiem z tej grupy jest melamina i jej sole [38].

W wyniku ogrzewania ulega ona kondensacji z wydzieleniem amoniaku i utworzeniem produktów polimerycznych, bardziej stabilnych termicznie niż sama melamina.

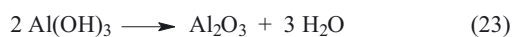
Zmniejszenie palności uzyskano także dzięki zastosowaniu żywic maleimidowo-epoksydowych. Wu, Liu i Hsu otrzymali tego typu żywice (XIX) w reakcji *N*-(4-hydroksyfenylo)maleimidu z eterem diglicydylowym bisfenolu A [46].



Żywica (XIX) zawiera ugrupowania zarówno epoksydowe, jak i maleimidowe, reagujące z utwardzaczami aminowymi. Badania metodą indeksu tlenowego wykazały zmniejszenie palności ze wzrostem zawartości grup maleimidowych w kompozycji EP ($LOI = 25,5-29,5$). Otrzymane materiały charakteryzowała również wysoka temperatura zeszklenia ($179\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz stabilność termiczna do $380\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Jako środki zmniejszające palność żywic epoksydowych wykorzystuje się też wodorotlenki metali, np. glinu lub magnezu [47-50]. Pod wpływem wysokiej temperatury następuje rozkład wodorotlenku i wydzielają się para wodna. Ponieważ proces ten jest endotermiczny [Q

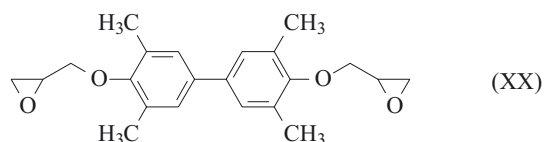
= 1,127 kg/g w przypadku $\text{Al}(\text{OH})_3$ oraz $Q = 1,244 \text{ kg/g}$ w odniesieniu do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, w wyniku przekazywania ciepła dodatkowo obniża się temperatura tworzywa i w trakcie trwania procesu rozkładu wodorotlenku polimer jest utrzymywany poniżej temperatury zapłonu [4]. Proces endotermicznego uwalniania się pary wodnej w wyniku rozkładu termicznego wodorotlenku na przykładzie $\text{Al}(\text{OH})_3$ przedstawia równanie (23):



Obecność wody w fazie gazowej powoduje rozcieńczenie gazowych produktów degradacji polimeru, zmniejszając w ten sposób stężenie substancji palnych. Tworząca się w wyniku rozkładu wodorotlenku pozostałość tlenkowa charakteryzuje się względnie dużą pojemnością cieplną, przyczyniając się do zmniejszenia ilości ciepła docierającego do polimeru. Istotną wadą wodorotlenków jako antypirenów jest fakt, że efekt zmniejszenia palności wymaga zastosowania znacznych ilości tego czynnika, co powoduje jednocześnie pogorszenie właściwości mechanicznych otrzymywanych tłoczyw EP.

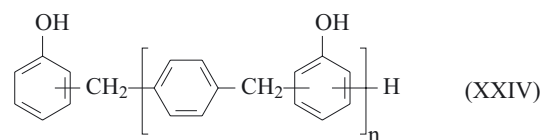
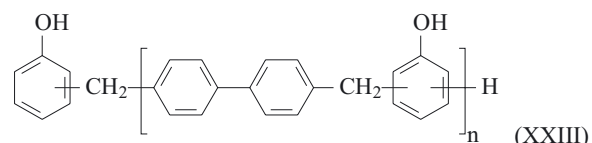
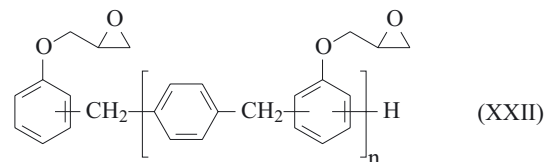
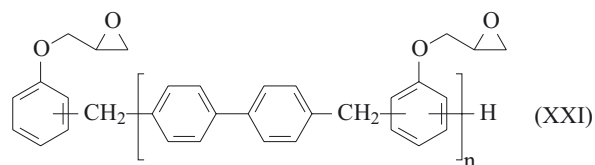
W firmie Loctite Corporation opracowano odporne na palenie tłoczywa epoksydowe przeznaczone do hermetyzacji urządzeń elektronicznych (półprzewodników, diod lub układów scalonych). Tłoczywa te nie zawierają chlorowców, fosforu ani tlenku antymonu [51], a efekt zmniejszenia palności osiągnięto tu dodatkem tlenku trudno topliwego metalu przejściowego (np. trójtlenku wolframu) oraz tlenku metalu przejściowego zawierającego anion oksoniowy grupy 16. układu okresowego i kation grupy 2. (np. molibdenianu wapnia). Palność otrzymanych żywic zgodna jest z klasą palności UL-94 V-O, która odpowiada materiałom samogasnącym.

Tłoczywo o nazwie handlowej „TRM30” na podstawie żywicy epoksydowej opartej na bifenyli o wzorze (XX) otrzymano w firmie Toray Industries [52].



Po wprowadzeniu ponad 90 % napełniacza krzemionkowego i utwardzeniu aminą trzeciorzędową, materiał spełnia wymagania testu palności UL94 V-0, bez wprowadzania jakichkolwiek dodatków zmniejszających palność. Tłoczywo takie stosowano m.in. do hermetyzacji podzespołów w układach pamięci elektronicznych DRAM.

Przeznaczone do budowy płytek obwodów drukowanych materiały o zwiększonej odporności na palenie niezawierające związków chlorowcowych i fosforowych opracowano również w firmie NEC Corporation [45]. Jako substancje wyjściowe zastosowano epoksydowe



żywice fenolowo-alkiloaromatyczne [epoksydową żywicę fenolowo-bifenyłową (XXI) oraz epoksydową żywicę fenolowo-*p*-ksylenową (XXII)], które następnie usieciowano utwardzaczami typu fenolowo-alkiloaromatycznego [żywicą fenolowo-bifenyłową (XXIII) oraz żywicą fenolowo-*p*-ksylenową (XXIV)].

Utwardzone kompozycje wykazują ok. 2,5-krotnie większą odporność na palenie niż klasyczny materiał stosowany w elektronice, jaki stanowi *o*-krezolowa żywica epoksy-nowolakowa utwardzona żywicą fenolowo-nowolakową [1]. Efekt zmniejszenia palności polega w tym przypadku na tworzeniu się na powierzchni materiału, natychmiast po jego zapaleniu, stabilnej warstwy piany, która utrudnia przekazywanie ciepła w procesie spalania.

TOKSYCZNOŚĆ PRODUKTÓW POWSTAJĄCYCH W TRAKCIE SPALANIA

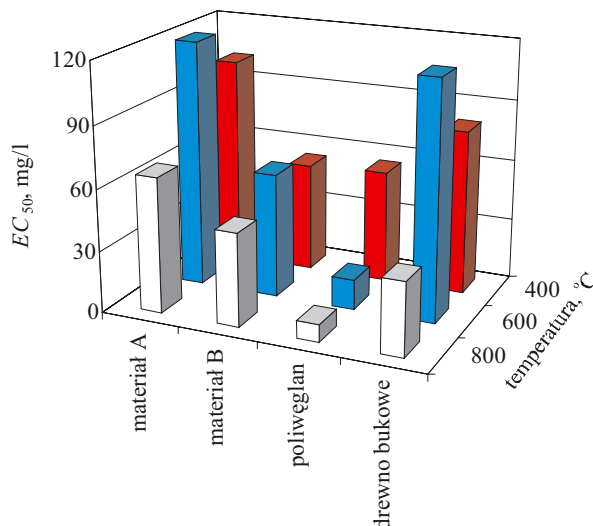
Kettrup wraz ze współpracownikami zbadał gazowe produkty spalania kilku przeznaczonych dla przemysłu elektronicznego materiałów na podstawie EP. Materiały te otrzymano z uwzględnieniem nowoczesnych metod ograniczania palności [13], mianowicie w przypadku materiału A zastosowano bezwodnik kwasowy, modyfikowany reaktywnymi związkami fosforu, natomiast materiał B otrzymano z żywicy epoksydowej zawierającej wbudowane pierścienie oksazolidonowe. Podczas pirolizy prowadzonej w temp. 400 °C lub 600 °C obserwowano uwalnianie związków będących typowymi produktami rozpadu matrycy epoksydowej [13] (tabela 2). Substancje takie jak fenol i alkilofenole mogą pochodzić z rozpadu żywicy nowolakowej, bisfenolu A lub

bisfenolu F. Typowym produktem pirolizy polimeru zawierającego bisfenol A jest np. izopropylfenol. Zawartość poszczególnych związków w produktach pirolizy obydwu materiałów zależy od temperatury, w której prowadzi się proces. Podczas gdy w przypadku materiału A największe stężenie pochodnych fenolowych w produkcie spalania występuje w temp. 600 i 800 °C, to w odniesieniu do materiału B wzrost temp. do 800 °C powoduje zmniejszenie udziału związków fenolowych.

Pomiary toksyczności, wykonane zgodnie z wytycznymi zawartymi w OECD Guideline 201 (*Organization for Economic Cooperation and Development*), potwierdziły niewielką toksyczność badanych materiałów (rys. 1). Wyznaczone wartości EC_{50} są zbliżone (im większa wartość EC_{50} , tym mniej toksyczne produkty spalania), a często nawet większe (czyli mniej toksyczne) w porównaniu z wartościami charakteryzującymi poliwęglan i drewno bukowe.

PODSUMOWANIE

Względy bezpieczeństwa wymuszają stosowanie w przemyśle elektronicznym tworzyw sztucznych spełniających odpowiednie normy palności. Dotychczas najczęstszym sposobem zmniejszania palności żywic epoksydowych, stosowanych przede wszystkim do hermetyzacji podzespołów elektronicznych oraz produkcji laminatów przeznaczonych na płytki obwodów drukowa-



Rys. 1. Wyniki testu toksyczności (wartość EC_{50}) materiałów na podstawie EP (materiały A i B) w porównaniu z wynikami badania poliwęglanu i drewna bukowego (duże wartości EC_{50} oznaczają małą toksyczność) [13]

Fig. 1. Results of toxicity tests (EC_{50} values) of materials based on EP (A and B materials) in comparison with the results of polycarbonate and beech wood investigations (high EC_{50} values mean low toxicity) [13]

nym, polegał na dodawaniu związków zawierających atomy chlorowca. Ich zaletę stanowiła niska cena oraz

T a b e l a 2. Główne związki występujące w gazowych produktach spalania lanej żywicy EP (materiał A) oraz tłoczywa EP (materiał B), przeznaczonych dla przemysłu elektronicznego [13]

T a b l e 2. Main components of gases from combustion of casting EP (material A) or molding EP compound (material B) for electronic industry [13]

Związki w gazie spalinowym	Materiał A ^{*)}			Związki w gazie spalinowym	Materiał B ^{*)}		
	Zawartość, mg/g				Zawartość, mg/g		
	400 °C	600 °C	800 °C		400 °C	600 °C	800 °C
Fenol	1,7	10,7	37	Fenol	1,19	6,35	4,76
<i>o</i> -Krezol	0,6	5,7	1,7	<i>o</i> -Krezol	5,95	2,62	0,15
<i>p</i> -Krezol	0,2	3,5	3,1	<i>p</i> -Krezol	0,48	1,22	0,22
2,6-Dimetylofenol	0,1	0,7	•	2,6-Dimetylofenol	2,04	4,66	<0,004
2,4-Dimetylofenol	0,2	1,3	•	2,4-Dimetylofenol	2,72	0,83	<0,003
4-Etylofenol	0,1	0,4	•	4-Etylofenol	1,04	0,48	<0,002
2-Etylofenol	0,2	1,0	•	4-Izopropylfenol	7,72	0,2	0,01
Bezwodnik kwasu heksahydroftalowego	28,4	3,7	•	Anilina	0,33	0,12	2,1
2,3-Benzofuran	•	0,7	2,2	<i>o/p</i> -Toluidyna	0,21	0,37	0,98
Dibenzofuran	•	0,2	1,8	2,3-Benzofuran	0,18	1,01	1,44
Ksanton	0,3	1,0	•				
Bifenył	•	•	0,9				
Naftalen	•	0,2	14,3				
Acenaftylen	•	•	3,5				
Fluoren	•	•	0,2				
Fenantren i antracen	•	•	5,7				
Fluoranten	•	•	0,8				
Piren	•	•	0,7				

^{*)} Materiał A — żywica na podstawie bisfenolu F, utwardzona bezwodnikiem kwasowym i zawierająca jako napelniacz $Al(OH)_3$. Materiał B — żywica epoksydowa modyfikowana oksazolidyną, utwardzona żywicą krezolowo-nowolakową i napelniona mączką kwarcową.

• Wykonano tylko analizę jakościową, brak oznaczania ilościowego.

bardzo skuteczne działanie. Ze względu jednak na zagrożenia związane z wydzielaniem się substancji toksycznych — zarówno podczas spalania, jaki i w procesie przeróbki zużytych urządzeń — dąży się do całkowitego wyeliminowania antypirenow zawierających chlorowce. Alternatywę stanowią środki zmniejszające palność oparte na związkach fosforu. Żywice modyfikowane organicznymi związkami fosforu charakteryzuje znaczna odporność na palenie, niewielka ilość dymu wydzielana podczas spalania oraz brak toksycznych produktów gazowych. Jako wady takich materiałów najczęściej wymienia się zmniejszenie stabilności termicznej materiału oraz wzrost chłonności wody. Istotnym problemem jest również możliwość uwalniania się związków fosforu z materiałów odpadowych. Rozwiązania mające na celu otrzymanie tzw. zielonych materiałów są oparte głównie na wykorzystaniu związków azotu oraz wprowadzeniu do kompozycji EP wodorotlenków metali, np. $Al(OH)_3$ lub $Mg(OH)_2$. Firmy zajmujące się produkcją materiałów dla elektroniki prezentują również rozwiązania, polegające na zastosowaniu żywic epoksydowych o odpowiedniej budowie chemicznej zapewniające po utwardzeniu dużą odporność na palenie, bez konieczności wprowadzania dodatkowych antypirenow. Badania produktów spalania EP otrzymanych z uwzględnieniem nowoczesnych metod zmniejszania palności potwierdziły ich niewielką toksyczność.

LITERATURA

- [1] Mazela W., Czub P., Pielichowski J.: *Polimery* 2004, **49**, 233. [2] Blazsó M., Czégény Zs., Csoma Cs.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2002, **64**, 249. [3] Budrewicz B., Podgóreczka H.: *Polimery* 1993, **38**, 188. [4] Weil E. D.: „Fire Retardancy of Polymeric Materials” (red. Grand A. F., Wilkie C. A.), Marcel Dekker, Nowy Jork 2000. [5] Witak H., Matynia T.: *Polimery* 1995, **40**, 177. [6] *Pat. USA* 6 432 540 (2002). [7] Oferta handlowa firmy The Dow Chemical Company (2004). [8] Lantz L., Hwang S., Pecht M.: *Microroelectron. Reliab.* 2002, **42**, 1163. [9] Ho T. H., Wang C. S.: *Europ. Polym. J.* 2001, **37**, 267. [10] Shieh J. Y., Ho T. H., Wang C. S.: *Angew. Makromol. Chem.* 1995, **224**, 21. [11] Barontini F., Cozzani V., Petarca L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, **39**, 855. [12] Lin C. H., Wang C. S.: *Polymer* 2001, **42**, 1869. [13] Kettrup A. A., Lenoir D., Thumm W., Kampke-Thiel K., Beck B.: *Polym. Degrad. Stab.* 1996, **54**, 175. [14] *Pat. USA* 5 438 084 (1995). [15] *Pat. USA* 5 453 453 (1995). [16] *Pat. USA* 5 994 429 (1999). [17] *Pat. chiński* 1 237 462 (1999). [18] *Pat. USA* 5 859 097 (1999). [19] *Pat. USA* 5 869 553 (1999). [20] *Pat. USA* 5 883 160 (1999). [21] *Pat. jap.* 2001-261 932 (2001). [22] *Pat. USA* 6 291 556 (2001). [23] *Zgłosz. pat. europ.* 1 191 063 (2002). [24] *Pat. chiński* 1 346 150 (2002). [25] *Pat. USA* 6 465 555 (2002). [26] Kim J., Yoo S., Bae J. Y., Yun H. Ch., Hwang J., Kong B. S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 207. [27] *Pat. niemiecki* 4 400 441 (1995). [28] *Pat. USA* 5 364 893 (1994). [29] *Pat. USA* 5 811 486 (1998). [30] *Pat. USA* 5 837 771 (1998). [31] *Zgłosz. pat. europ.* 1 273 608 (2003). [32] Jeng R. J., Shau S. M., Lin J. J., Su W. C., Chiu Y. S.: *Europ. Polym. J.* 2002, **38**, 683. [33] Annakurty K. S., Kishore K.: *Polymer* 1988, **29**, 756. [34] Banks M., Ebdon J. R., Johnson M.: *Polymer* 1993, **34**, 4547. [35] Liu Y. L., Hsiue G. H., Lan Ch. W., Chiu Y. Sh.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **56**, 291. [36] *Zgłosz. pat. europ.* 1 270 668 (2003). [37] Liu Y. L.: *Polymer* 2001, **42**, 3445. [38] Shieh J. Y., Wang C. S.: *Polymer* 2001, **42**, 7617. [39] Lu S. Y., Hamerton I.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1661. [40] Li X., Ou Y., Shi Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **77**, 383. [41] Jain P., Choudhary V., Varma I. K.: *Europ. Polym. J.* 2003, **39**, 181. [42] Wang Ch. S., Shieh J. Y.: *Polymer* 1998, **39**, 5819. [43] Wang C. S., Shieh J. Y.: *Europ. Polym. J.* 2000, **36**, 443. [44] Wang Ch. S., Lee M. C.: *Polymer* 2000, **41**, 3631. [45] Kiuchi Y., Iji M.: *NEC Res. & Develop.* 2003, **44**, nr 3, 256. [46] Wu C. S., Liu Y. L., Hsu K. Y.: *Polymer* 2003, **44**, 565. [47] *Pat. jap.* 6 271 746 (1994). [48] *Pat. chiński* 1 237 462 (1999). [49] *Zgłosz. pat. europ.* 982 361 (2000). [50] *Zgłosz. pat. europ.* 1 260 551 (2002). [51] *Pat. USA* 6 610 406 (2003). [52] Yoda N.: *Polym. Adv. Techn.* 1997, **8**, 215.

Otrzymano 3 III 2004 r.