

聚氨酯柔性电子封装胶的研制

王玲丽¹ 葛雪松² 吴琳³ 于奕峰¹ 刘磊¹ 姜义军² 陈爱兵^{1*}

(1.河北科技大学化学与制药工程学院,石家庄 050018;

2.中国科学院青岛生物能源与过程研究所,青岛 266000;

3.青岛职业技术学院生化学院,青岛 266000)

摘 要 以聚醚多元醇、聚丙二醇(PPG)和 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,通过添加催化剂二月桂酸二丁基锡和扩链剂 1,4-丁二醇制备了固化快、强度适中、延展性良好的聚氨酯电子封装胶。利用傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪分析了聚氨酯电子封装胶的结构和热稳定性能,考察了 TDI 与 PPG 摩尔比、聚醚多元醇与聚氨酯预聚体质量比、催化剂、扩链剂及其用量对聚氨酯电子封装胶力学性能及固化速率的影响。结果表明:在 PPG 相对分子质量为 1000、 $n(\text{TDI}):n(\text{PPG})=2:1$ 、 $m(\text{聚醚多元醇}):m(\text{聚氨酯预聚体})=0.6$ 、扩链剂 1,4-丁二醇用量为 3%时,聚氨酯电子封装胶的拉伸强度达到 5.8MPa,断裂伸长率大于 900%;催化剂二月桂酸二丁基锡用量为 0.3%,固化时间小于 40min 时,聚氨酯电子封装胶耐热性能良好。

关键词 聚氨酯,电子封装,力学性能,柔性电子材料

Development of polyurethane flexible electronic packaging adhesive

Wang Lingli¹ Ge Xuesong² Wu Lin³ Yu Yifeng¹ Liu Lei¹ Jiang Yijun² Chen Aibing¹

(1.School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018; 2.Qingdao Institute of Biomass Energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000; 3.School of Biological and Chemistry Engineering, Qingdao Technical College, Qingdao 266000)

Abstract A kind of polyurethane electronic packaging adhesive with fast curing, moderate strength and good ductility was prepared. The main agent of the adhesive was prepared by polyether polyol and polyurethane prepolymer, which were produced by 2,4-tolylene diisocyanate(TDI) and polypropyleneglycol(PPG). Dibutyltin dilaurate was used as a catalyst, and 1,4-butanediol was used as a chain extender. This experiment explored that how the mechanical properties and curing rate of adhesive was influenced by the structure of polyurethane prepolymer, polyether polyols/polyurethane prepolymer component ratio, the catalyst and chain extender. The results showed that, when molecular weight of PPG was 1000, $\text{TDI}:\text{PPG}=2:1$, component $m(\text{polyether polyols}):m(\text{polyurethane prepolymer})=6:10$, the content of 1,4-butanediol was 3%, and the dosage of dibutyltin dilaurate was 0.3%, the elongation at break was greater than 900%, the tensile strength reached 5.8MPa. In addition, the curing time was no more than 40 minutes, and it had good heat resistance.

Key words polyurethane, electronic packaging, mechanical property, flexible electronic material

近年来电子工业飞速发展,电子产品种类不断增加、功能日益精进,为满足产品可靠性的要求,防止灰尘入侵及运输过程损伤,需要用功能性密封材料对产品进行电子封装^[1]。目前封装类型主要有气密封装和塑料封装两类。金属、陶瓷等气密材料价格昂贵,主要用于航空航天及军事领域;塑料封装则广泛用于电子行业。国内使用的塑料封装材料主要

是环氧树脂、硅橡胶类,其用量约占总量的 90%^[2]。环氧树脂封装材料由于交联密度大导致性能较脆,使用时存在硬度大,易产生裂纹不能修补等缺点;有机硅材料化学性质稳定,可适应较宽的环境条件,但制备过程要求严格,粘接性能差,强度低,透明度低,均难以适应目前柔性显示和可穿戴电子设备等新型电子材料的要求。柔性电子材料的发展对电子封装

作者简介:王玲丽(1991-),女,研究生,主要从事电子封装类聚氨酯的研究。

联系人:陈爱兵(1978-),男,教授,主要从事介孔材料的制备及应用研究。

材料的柔韧性提出了新的要求^[3]。聚氨酯封装材料由聚醚软段和聚氨酯硬段组成,通过调控聚氨酯的结构,可以得到柔韧度不同的材料,且粘接性较好,对电器元件无腐蚀,是一种理想的柔性电子封装材料。马玉春等^[4]对聚氨酯胶的性能进行研究,合成了加工性能良好的聚氨酯胶。刘翠平等^[5]合成了端羟基聚丁二烯(HTPB)/共聚醚型聚氨酯。研究表明,HTPB/共聚醚型聚氨酯的耐受性得到改善,但是机械性能降低。张卿彦等^[6]制备了丁羟聚氨酯胶,其力学性能有所改善,但断裂伸长率依然较低。因此制备柔性、强度适中、透明的聚氨酯电子封装胶是当前需要解决的问题。本研究以聚醚多元醇、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚丙二醇(PPG)为原料,通过添加催化剂和扩链剂制备了无色透明、固化快且延展性良好的聚氨酯电子封装胶,考察了 TDI 与 PPG 摩尔比以及扩链剂、催化剂及其用量对聚氨酯电子封装胶的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PPG(相对分子质量分别为 400、1000、2000 和 4000)、聚醚多元醇 304,工业级(PPG、聚醚多元醇 304 使用前需在 110℃真空脱水 2h^[7]),济宁华凯树脂有限公司;TDI(相对分子质量为 80),工业级,江苏海安石油化工厂;二月桂酸二丁基锡,分析纯,麦克林化学试剂有限公司;三乙烯二胺,分析纯,济宁华凯树脂有限公司;辛酸亚锡、1,4-丁二醇、三乙醇胺、乙二醇,均为分析纯,购自国药集团化学试剂公司。

1.2 聚氨酯电子封装胶的制备过程^[8-11]

1.2.1 聚氨酯预聚体的制备

在氮气气氛下,将除水的聚醚多元醇按预定配比逐滴滴加到 TDI 中,快速搅拌升温至 75℃,保温反应 2h 得到聚氨酯预聚体,于干燥的容器内密封保存。

1.2.2 聚氨酯电子封装胶的制备及固化

A 组分:按比例将聚醚多元醇与 PPG 均匀混合。

B 组分:制备的聚氨酯预聚体。

封装胶制备:将 A、B 组分按预定比例均匀混合,加入扩链剂和催化剂得到聚氨酯电子封装胶。

固化:将聚氨酯电子封装胶均匀地平铺在表面皿内,在温度 40℃、湿度 50%的恒温恒湿箱中干燥固化 20h。

1.3 分析与测试

采用旋转粘度计(DV2T 型,美国 Brookfield)于室温测定聚氨酯电子封装胶黏度;按照 GB 13022—1991《塑料-薄膜拉伸性能试验方法》对聚氨酯电子封装胶进行拉伸性能测试;将聚氨酯电子封装胶置于聚四氟乙烯容器,在室温下测试某段时间黏度随时间的变化情况,绘制黏度-时间曲线;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS5 型,美国赛默飞世尔科技公司)表征样品的微观结构,扫描范围 650~4000cm⁻¹;用甲苯-二正丁胺法测定异氰酸根含量^[12];采用热重分析仪(TG, TG209F3 型,德国耐驰仪器制造有限公司)测试样品的热稳定性, N₂ 保护,升温速率 10℃/min^[13],升温范围 25~800℃。

2 结果与讨论

2.1 TDI 与 PPG 摩尔比对聚氨酯预聚体力学性能的影响

TDI 与 PPG 摩尔比不同时所制聚氨酯预聚体的力学性能见表 1。由表可以看出:当 $n(\text{TDI}):n(\text{PPG})=1.5:1$ 时,制备的聚氨酯预聚体的拉伸强度最大,为 6.4MPa;随着 PPG 加入量的增加,聚氨酯预聚体拉伸强度呈降低趋势,断裂伸长率呈增加趋势;当 $n(\text{TDI}):n(\text{PPG})=2:1$ 时,断裂伸长率达到最大,为 926%,拉伸强度为 5.8MPa,随后断裂伸长率及拉伸强度均呈降低趋势。这是因为随着投料比例的增加,预聚体中芳环结构增多,使硬段内聚强度增加,拉伸强度提高。但是,体系中剩余大量的异氰酸酯基(—NCO)会生成低相对分子质量的交联产物,从而影响聚氨酯预聚体的力学性能^[14]。通过实验确定 $n(\text{TDI}):n(\text{PPG})=2:1$ 最佳。

表 1 TDI 和 PPG 摩尔比不同时所制聚氨酯预聚体的力学性能

$n(\text{TDI}):n(\text{PPG})$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1.5:1	6.4	98
2:1	5.8	926
3:1	4.3	231

2.2 PPG 相对分子质量对聚氨酯预聚体力学性能的影响

PPG 相对分子质量不同时所制聚氨酯预聚体的力学性能见表 2。由表可知:随着 PPG 相对分子质量的增加,聚氨酯预聚体的拉伸强度及断裂伸长率呈下降趋势。这是因为随着 PPG 相对分子质量的增大,聚氨酯预聚体相对分子质量增加,体系中加

入的软链段分子数量减少,导致聚氨酯电子封装胶应变降低。同时,增长的直链结构使得反应交联位点间距离增大,交联度相对降低,拉伸强度降低。另外,PPG 相对分子质量为 400 时,聚氨酯预聚体拉伸强度较大、断裂伸长率较优,但是在制备预聚体时易吸水发生交联反应,故选择相对分子质量为 1000 的 PPG 作为原料。

表 2 相对分子质量不同的 PPG 制备的聚氨酯预聚体力学性能

PPG 相对分子质量	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
400	12.3	639
1000	5.8	926
2000	4.9	108
4000	2.6	100

2.3 聚醚多元醇与聚氨酯预聚体质量比对聚氨酯电子封装胶力学性能的影响

通常,聚氨酯中聚醚多元醇贡献断裂伸长率,异氰酸酯贡献拉伸强度。通过调节聚醚多元醇与聚氨酯预聚体比例可调节体系中—NCO 与—OH 含量。由于实际操作中,聚氨酯预聚体中的—NCO 会发生一些副反应造成损失,所以要调控聚醚多元醇与聚氨酯预聚体配比,保证聚氨酯电子封装胶固化后性能较佳。在 PPG 相对分子质量为 1000 条件下,聚醚多元醇与聚氨酯预聚体质量比不同时所制聚氨酯电子封装胶的力学性能见图 1。由图可知:聚氨酯电子封装胶的断裂伸长率呈先增加后下降的趋势,当 $m(\text{聚醚多元醇}):m(\text{聚氨酯预聚体})=0.6$ 时,电子封装胶的断裂伸长率最大,为 926%。这是因为聚醚多元醇主要为线型结构,聚氨酯预聚体为大分子聚合物,当两者质量比太小时,体系中硬段太多,导致交联密度大,内聚能大,聚氨酯电子封装胶应变降低;当两者质量比太大时,体系中聚醚多元醇过量,不能形成有效的交联网络,导致应变降低。此外, $m(\text{聚醚多元醇}):m(\text{聚氨酯预聚体})=0.2$ 时,

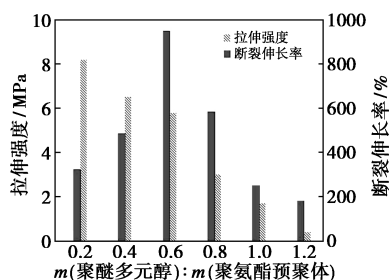


图 1 聚醚多元醇与聚氨酯预聚体质量比不同时所制聚氨酯电子封装胶的力学性能

电子封装胶拉伸强度最大,为 8.2MPa,之后随着聚醚多元醇用量的增大,电子封装胶拉伸强度呈减小趋势。这是因为聚醚多元醇增多使体系中硬段减少,导致电子封装胶拉伸强度降低。

2.4 扩链剂及其用量对聚氨酯电子封装胶力学性能的影响

扩链剂是含有活泼氢的多官能度化合物,在化学反应中起着增大分子链和提高交联度的作用,可直接影响聚氨酯产品中硬段和软段的分布。扩链剂对聚氨酯电子封装胶力学性能的影响见图 2。由图可知,扩链剂对电子封装胶力学性能均有增强作用。加入扩链剂 1,4-丁二醇后,电子封装胶的断裂伸长率增加;加入扩链剂三乙醇胺后,电子封装胶的拉伸强度明显增加。这是因为 1,4-丁二醇为二官能度醇类,主要用于增加链段相对分子质量,可提高电子封装胶的断裂伸长率;三乙醇胺属多官能度化合物,可增加分子间交联度,增强电子封装胶的拉伸性能。

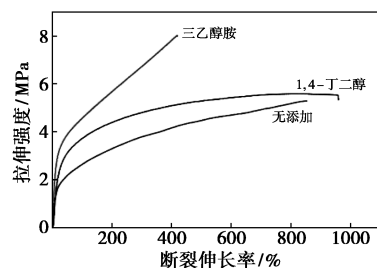


图 2 扩链剂对聚氨酯电子封装胶力学性能的影响

扩链剂 1,4-丁二醇用量对聚氨酯电子封装胶力学性能的影响见图 3。由图看出:1,4-丁二醇用量为 4%(wt,质量分数,下同)时,聚氨酯电子封装胶断裂伸长率最大,为 1058%,拉伸强度最小为 4.6MPa;当 1,4-丁二醇用量为 3%时,聚氨酯电子封装胶断裂伸长率为 926%,拉伸强度为 5.8MPa。这是因为 1,4-丁二醇会增加体系中软链段,使基材形成的交联位点减少,刚性结构贡献率低,从而导致电子封装胶韧性增加、强度降低。

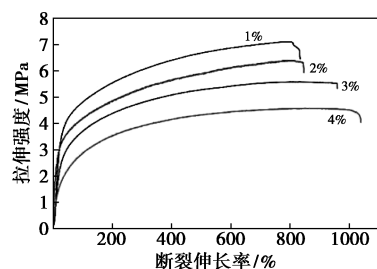


图 3 扩链剂 1,4-丁二醇用量对聚氨酯电子封装胶力学性能的影响

2.5 催化剂及其用量对聚氨酯电子封装胶固化速率的影响^[15-16]

聚氨酯电子封装胶室温固化时间较长,加入催化剂可明显提高固化速率。催化剂二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三乙烯二胺对聚氨酯电子封装胶固化速率的影响见图 4。由图可以看出:加入催化剂可明显提高电子封装胶的固化速率,其中二月桂酸二丁基锡的催化效率最高,其用量越多电子封装胶固化越快(见图 5)。这是因为有机金属类催化剂对—NCO/—OH 体系的催化作用远大于—NCO/H₂O 体系,并且体系中预聚物的相对分子质量对黏度起主要作用,无论使用何种催化剂,反应的转化率都会提高,反应产生的聚合物相对分子质量迅速增大,此时电子封装胶黏度提高较快;但是,催化剂用量超过 0.3%(wt,质量分数,下同)时,前期体系黏度增加太快,产生的气泡不能溢出影响外观,还会缩短操作时间,因此不利于前期操作。由图 5 可以看出,在催化剂二月桂酸二丁基锡用量为 0.3%,固化时间为 40min 时,聚氨酯电子封装胶黏度大于 80Pa·s。

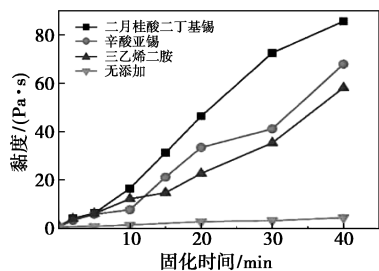


图 4 催化剂对聚氨酯电子封装胶固化速率的影响

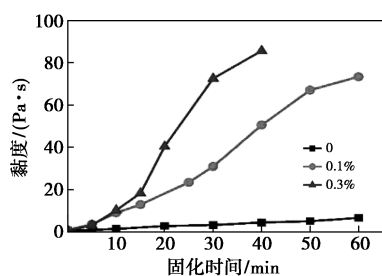


图 5 催化剂二月桂酸二丁基锡用量对聚氨酯电子封装胶固化速率的影响

2.6 FT-IR 分析

聚氨酯电子封装胶、聚氨酯预聚体的 FT-IR 谱图见图 6。从聚氨酯电子封装胶的 FT-IR 谱图(见曲线 a)可知:体系的异氰酸根指数为 1.1^[17]; 2272cm⁻¹处是微过量的—NCO 吸收峰,没有出现—OH 的特征吸收峰,表明体系中大量的—NCO 已经与聚醚多元醇反应。从聚氨酯预聚体的 FT-IR

谱图(见曲线 b)可知:3298cm⁻¹处较强的吸收峰是 N—H 基团的伸缩振动吸收峰;1537cm⁻¹处是 C—N 的伸缩振动吸收峰;1730cm⁻¹处是 C=O 的伸缩振动吸收峰,说明 PPG 中的羟基已与—NCO 反应生成氨基甲酸酯结构;在 1690cm⁻¹附近没有脲基的伸缩振动特征峰,可以证明—NCO 没有与水发生副反应。2972cm⁻¹、2871cm⁻¹处是甲基或亚甲基中 C—H 的伸缩振动吸收峰;1109cm⁻¹处的吸收峰是主链中 C—O—C 的特征吸收峰;2272cm⁻¹处是预聚体中—NCO 的特征吸收峰,说明该预聚体是—NCO 封端,与设计的结构基本相符^[18-19]。

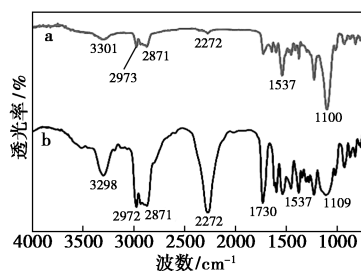


图 6 聚氨酯电子封装胶及聚氨酯预聚体的 FT-IR 谱图
(a:聚氨酯电子封装胶;b:聚氨酯预聚体)

2.7 TG 分析

图 7 为聚氨酯电子封装胶的热失重(TG)及热失重速率(DTG)曲线图。由图可以看出:聚氨酯电子封装胶出现了 2 个明显的热分解过程,其中,250~360℃为硬段的降解,360~440℃为软段的降解;在 324℃和 387℃电子封装胶分别出现最大失重速率,与改性后聚氨酯耐温热性能相仿^[20],因此适用于电子封装。

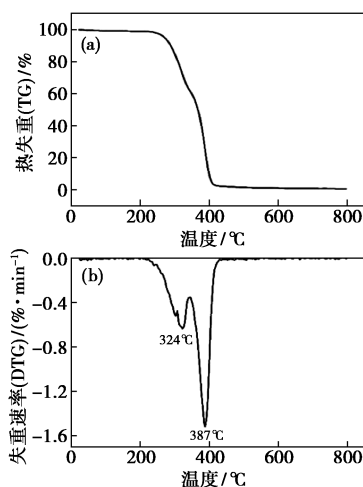


图 7 聚氨酯电子封装胶的 TG 和 DTG 曲线图
[(a)TG 曲线;(b)DTG 曲线]

3 结论

(1)以脱水聚醚多元醇和 TDI 为原料制备出

—NCO 封端的聚氨酯预聚体,将 TDI 与 PPG1000 均匀混合且二者摩尔比为 2:1 时制备的聚氨酯电子封装胶性能较好,拉伸强度适中且韧性较好。

(2) m (聚醚多元醇): m (聚氨酯预聚体)=0.6 时,聚氨酯电子封装胶的机械性能较好,此时体系的异氰酸根指数为 1.1,固化过程中—NCO 与—OH 完全反应,固化彻底,性能较好。

(3)扩链剂 1,4-丁二醇可明显提高聚氨酯电子封装胶的断裂伸长率,三乙醇胺可明显提高其拉伸强度;催化剂二月桂酸二丁基锡可加快固化速率,固化时间为 40min 时,电子封装胶黏度大于 80Pa·s;在 250℃ 以内聚氨酯电子封装胶热稳定性较好。

参考文献

- [1] 张俊良,付立成.电子产品用聚氨酯[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(4):1-8.
- [2] 汤涛,张旭,许仲梓.电子封装材料的研究现状及趋势[J].南京工业大学学报:自然科学版,2010,32(4):105-110.
- [3] 袁杰.柔性电子封装技术研究进展与展望[J].山东工业技术,2017(15):107;276.
- [4] 马玉春,郑水蓉,孙曼灵,等.双组分聚氨酯灌封胶的合成及其性能表征[J].中国胶粘剂,2012,21(10):43-47.
- [5] 刘翠平,赵雨花.HTPB/共聚酯型聚氨酯密封胶的研制[J].化工新型材料,2012,40(10):71-73.
- [6] 张卿彦,唐淑贞,刘兴海.超支化多元醇对丁基聚氨酯灌封胶力学性能影响的研究[J].化工新型材料,2017,45(11):73-75;79.
- [7] 张立颖,吕虎,孙禹,等.聚氨酯丙烯酸酯预聚物的合成和性能测试[J].化学与黏合,2016,38(2):123-126.
- [8] 尚尉,杨海涛,谢益民.封闭型聚氨酯预聚体的制备[J].造纸化

学品,2011,23(S1):1-4.

- [9] 曹大勇.聚氨酯预聚物制备及影响因素分析[J].当代化工,2009,38(3):306-308.
- [10] 李晓明,张义新,冯辉霞,等.聚氨酯涂料研究现状及发展[J].应用化工,2010,39(7):1091-1095.
- [11] 代青华,刘秀生,黄虹,等.聚氨酯预聚体黏度的影响因素探究[J].材料保护,2017,50(1):91-93.
- [12] 郭焕,谭舸.溶剂对聚氨酯预聚体中异氰酸根含量测定的影响[J].聚氨酯工业,2014,29(3):44-46.
- [13] 白天,薛刚,李坚辉,等.室温固化柔性环氧胶黏剂的制备研究[J].化学与黏合,2014,36(6):418-420;454.
- [14] Giwook Sung, Jae Gyoung Gown, Jung Hyeun Kim. Characteristics of polyurethane adhesives with various uretonimine contents in isocyanine and average alcohol functionalities[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(31):43737.
- [15] 董丽荣,孟丹,田勇,等.提高聚氨酯胶黏剂固化速度的方法及可行性研究[J].信息记录材料,2017,18(7):40-41.
- [16] 左常江,吕海金,董相军.二月桂酸二丁基锡催化合成不饱和聚酯涂料的新工艺研究[J].山东化工,2014,43(2):28-30;33.
- [17] 张世磊,易玉华.低游离聚氨酯预聚体的结构、性能及其应用[J].陕西科技大学学报:自然科学版,2011,29(1):77-81.
- [18] Sebastian Claus, Joseph Gabriel, Alexander Karbach, et al. Influence of the adhesive formulation on the mechanical properties and bonding performance of polyurethane prepolymers[J]. Holzforschung, 2011, 65(6):835-844.
- [19] 王晓青,贾云峰,孙超,等.反应型阻燃双组分聚氨酯胶黏剂的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(3):149-152.
- [20] 辛浩波,马端人,潘光政.丙烯酸酯、环氧树脂对聚氨酯胶黏剂性能影响的研究[J].化工科技,2017,25(3):41-44.

收稿日期:2018-01-05

修稿日期:2019-01-30

(上接第 96 页)

- [2] Yu H, Wang H, Li Y, et al. Electrospinning preparation and luminescence properties of terbium complex/polymer composite fibers[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2014, 14(5):3914-3918.
- [3] Zeng J, Xu X, Chen X, et al. Biodegradable electrospun fibers for drug delivery[J]. Journal of Controlled Release Official Journal of the Controlled Release Society, 2003, 92(3):227.
- [4] Zong X, Kim K, Fang D, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes[J]. Polymer, 2002, 43(16):4403-4412.
- [5] Qin X H, Yang E L, Li N, et al. Effect of different salts on electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) polymer solution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(6):3865-3870.
- [6] 顾蓉,张佳,郭康权,等.葡甘聚糖-壳聚糖-聚乙烯醇复合胶黏剂的流变特性[J].复合材料学报,2011,28(1):37-42.
- [7] Lei C, Fei Z, Wang Q, et al. Fabrication of chitosan/graphene

oxide polymer nanofiber and its biocompatibility for cartilage tissue engineering[J]. Materials Science & Engineering C, 2017, 79(2017):697-701.

- [8] Schaefgen J R, Trivisonno C F. Polyelectrolyte behavior of polyamides. I. viscosities of solutions of linear polyamides in formic acid and in sulfuric acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(10):4580-4585.
- [9] Pant H R, Bajgai M P, Yi C, et al. Effect of successive electrospinning and the strength of hydrogen bond on the morphology of electrospun nylon-6 nanofibers[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 370(1/2/3):87-94.
- [10] Qin X H, Wang S Y. Interior structure of polyacrylonitrile (PAN) nanofibers with LiCl[J]. Materials Letters, 2008, 62(8/9):1325-1327.
- [11] 张海涛.高压静电纺丝法制备分离纯化木瓜蛋白酶的亲和膜基材的应用研究[D].上海:东华大学,2010.

收稿日期:2018-01-19

修稿日期:2019-02-01