

马来海松酸聚乙二醇酯的制备及助焊性能

齐 帆¹, 商士斌^{1,2}, 高 宏¹, 黄旭娟¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 生物质化学利用国家工程实验室, 南京 210042;

2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘 要: 以马来海松酸酐及聚乙二醇 200 为原料, ZnO 为催化剂, 制备得到 4 种不同酸值的马来海松酸聚乙二醇酯, 通过傅里叶红外光谱 (FT-IR) 对产物的结构进行表征, 并考察其对 Sn0.7Cu 无铅钎料的助焊性能。结果表明, 当马来海松酸酐与聚乙二醇的摩尔量之比为 1:0.5, 1:1.0, 1:1.5 及 1:2.0 时, 反应体系的酸值分别在 3, 4, 7 和 10 h 后达到稳定, 得到的马来海松酸聚乙二醇酯的酸值分别为 212.5, 178, 125.3, 72.7 mg/g; 酸值为 178 mg/g 的马来海松酸聚乙二醇酯对 Sn0.7Cu 钎料的助焊效果最佳, 其在铜基板上形成的焊点饱满, 表面光亮, 扩展率达到 75.8%, 优于未经改性的天然松香。

关键词: 马来海松酸; 聚乙二醇; 助焊剂; Sn0.7Cu 钎料

中图分类号: TQ 917, TG 425 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)12-0089-04

0 序 言

目前已开发出的无铅钎料中, Sn0.7Cu 钎料是成本最低的钎料之一, 其表面张力、电阻率和密度都和 SnAg 系钎料相似, 且伸长率和蠕变寿命高于 SnPb 钎料, 但润湿性能要低于 SnAg 系钎料及 SnPb 钎料^[1,2]。为了改善 Sn0.7Cu 钎料的使用性能, 国内外相关科研工作者在 Sn0.7Cu 钎料合金的改良方面进行了大量研究^[3-5], 而与之配套的松香型助焊剂的研究却相对较少。

松香是一种优良的天然助焊剂, 在常温下为固态, 当加热到一定温度后能表现出一定的酸性和成膜性, 可有效清除被焊金属表面的氧化物同时保护焊点不被再次氧化^[6]。但松香中树脂酸的羧基位于菲环结构的叔碳上, 空间位阻大, 助焊活性较低, 并且由于 Sn0.7Cu 无铅钎料的焊接温度高, 易导致松香分解炭化或冒烟, 直接影响焊接产品的外观及生产环境。因此, 对松香进行适当的化学改性以提高其对 Sn0.7Cu 钎料的助焊性能, 是改善松香基助焊剂对 Sn0.7Cu 钎料助焊性能的重要途径之一。文中通过对松香进行改性, 制备得到不同酸值的马来海松酸聚乙二醇酯, 并将这些酯化物与有机酸等其它助剂复配, 研制适合于 Sn0.7Cu 无铅钎料的松香型助焊剂。

1 试验方法

1.1 马来海松酸酐及马来海松酸的合成

以天然松香为原料, 分别按文献[7]和文献[8]的方法合成一定量的马来海松酸酐 (maleopimaric anhydride, MPAD) 及马来海松酸 (maleopimaric acid, MPA), 其分子结构如图 1 所示。

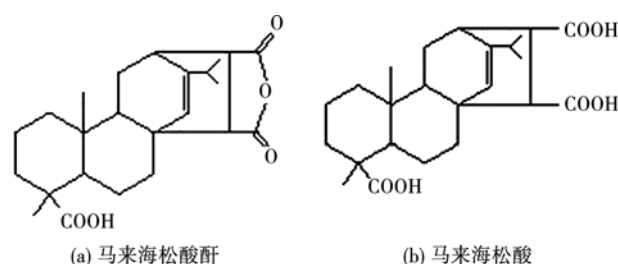


图 1 MPAD 及 MPA 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of MPAD and MPA

1.2 酸值的测定

试验中所有酸值的测定均按照国家标准 GB/T 8146—2003《松香试验方法》进行。经测定所使用的天然松香酸值为 167.6 mg/g, 按 1.1 节合成得到的 MPAD 酸值为 416.5 mg/g, MPA 酸值为 398 mg/g。

1.3 不同酸值马来海松酸聚乙二醇酯制备

取适量 MPAD, 加入 0.1% 的 ZnO 作为催化剂, 并分别与 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 倍摩尔量的聚乙二醇 200 (polyethylene glycol 200, PEG 200) 反应, 反应温度为 220 °C, 反应过程中始终通氮气保护, 同时每隔

1 h 测定反应体系的酸值,直到酸值基本稳定后停止加热,降温至 160 ℃ 出料,得到不同酸值马来海松酸聚乙二醇酯 (maleopimaric acid polyglycol ester, MPE),并通过傅里叶红外光谱 (FT-IR) 对产物进行分析。

1.4 助焊剂配制

助焊剂由 2% 质量分数的活化剂、0.5% 质量分数的表面活性剂、0.2% 质量分数的缓蚀剂、15% 质量分数的 MPA 或天然松香或按 1.3 节制备得到的不同酸值的 MPE,以及 82.3% 质量分数的溶剂配制而成,其中活化剂为己二酸、三乙胺盐酸盐,表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚-10,缓蚀剂为苯并三氮唑,溶剂为乙醇-乙二醇单丁醚混合溶剂。

1.5 助焊性能

助焊剂的性能评价主要包括物理性能及润湿性能,其中物理性能主要是物理稳定性、干燥度、铜板腐蚀性、焊后表面绝缘电阻等,而润湿性能通常采用扩展率试验法来进行,具体测试方法参照电子行业标准 SJ/T 11389—2009《无铅焊接用助焊剂》。

2 试验结果与分析

2.1 酯化反应酸值随时间的变化

酯化反应是酸不断与醇反应的过程,即酸值不断降低的过程,因此可以用酸值来衡量反应进行的程度,当酸值不再降低则说明酯化反应已达到平衡。不同 MPAD/PEG 摩尔量之比反应体系的酸值随时间的变化如图 2 所示。

由图 2 可知,在反应温度为 220 ℃、ZnO 用量为 0.1% 条件下,当 MPAD/PEG 摩尔量之比为 1:0.5, 1:1.0, 1:1.5 及 1:2.0 时,反应体系的酸值分别在 3, 4, 7 和 10 h 后达到稳定,得到的 MPE 产品的酸值分别为 212.5, 178, 125.3, 72.7 mg/g。并且由图 2 可以看到,反应前期酸值变化较快,随着时间的推移,酸值降低的速度逐渐缓慢,直到最后基本不变。这可能是因为 MPAD 中酸酐与羟基的酯化比较容易进行,所以反应前期酸值降低得快,当 MPAD 分子中的酸酐与 PEG 发生酯化以后,该 PEG 分子对与之相邻的羧基具有一定的空间阻碍作用,而另一个羧基位于三环菲结构的叔碳上,同样具有较大的位阻,因此较难发生酯化;另外随着反应的进行,反应体系中 PEG 的浓度不断降低而水逐渐增多,不利于酯化反应的进行,从而导致了反应后期酸值降低的速度逐渐缓慢直至趋于稳定。

2.2 红外分析

MPAD 及 4 种不同酸值 MPE 的红外分析图谱

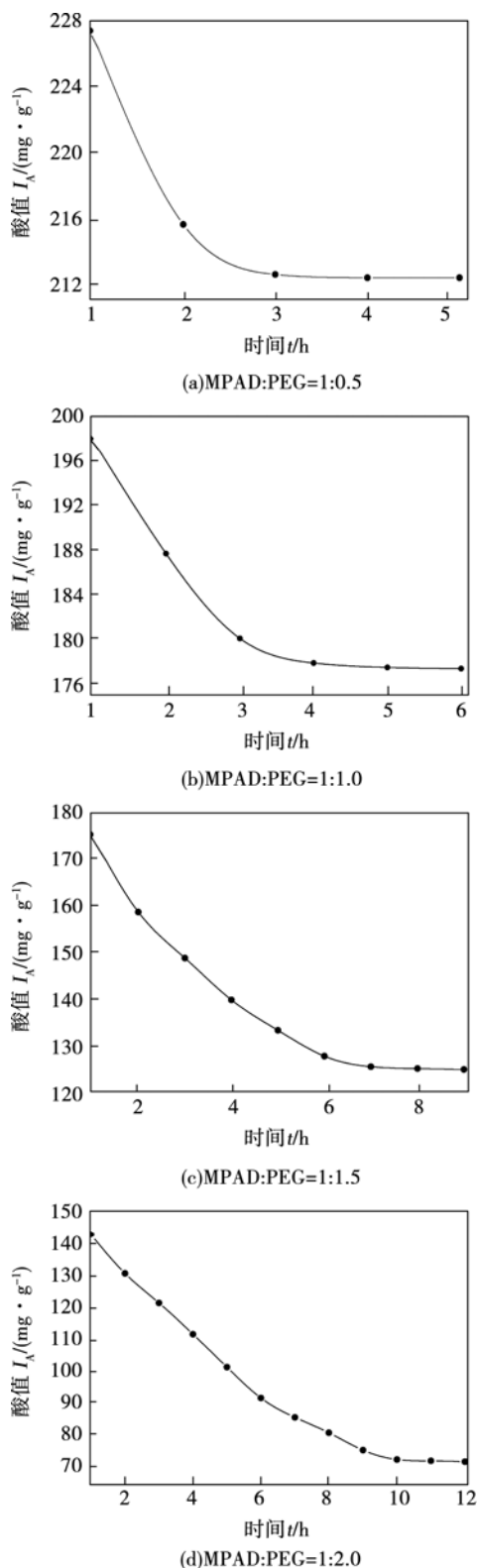


图 2 不同 MPAD/PEG 摩尔量之比反应体系的酸值随时间的变化

Fig. 2 Effect of reaction time on acid value with different molar ratio of MPAD/PEG

如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在波数为 1 771 和 1 842/cm 处出现的吸收峰归属于 MPAD 中酸酐结构的费米振动吸收峰,波数为 1 687/cm 处出现的吸

收峰为 MPAD 中菲环上所连羧基的羰基吸收峰^[9];4 种不同酸值的 MPE 在 1 720/cm 处都有吸收峰,该吸收峰归属于形成的羧酸酯中 C=O 双键伸缩振动.从图 3 中还可以看出,随着酸值的降低,MPE 在波数为 1 771,1 842 和 1 687/cm 处的吸收峰呈递减趋势,而 1 720/cm 处的吸收峰不断增强,说明酯化程度随着 PEG 摩尔量的增大而不断增强.

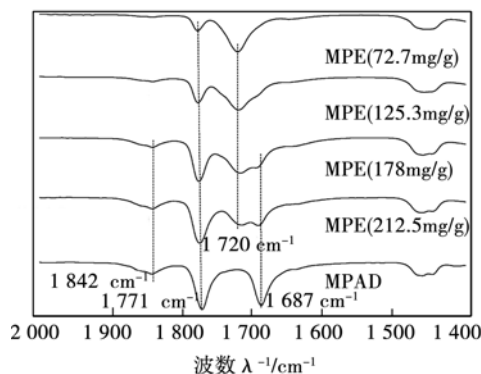


图 3 MPAD 及 4 种不同酸值 MPE 的红外谱图

Fig. 3 FT-IR of MPAD and MPE with four different acid values

2.3 助焊剂物理性能

表 1 列出了分别以 MPA、不同酸值 MPE 以及天然松香为主要活性成分的助焊剂的物理性能,A1 ~ A4 分别代表酸值为 212.5,178.0,125.3,72.7 mg/g 的 MPE.由表 1 可知,当用作助焊剂主要活性成分时,MPA 及其聚乙二醇酯类化合物的物理稳定性较好,同时腐蚀性也较低,但是以酸值为 72.7 mg/g 的 MPE(A4)作为主要活性成分时,助焊剂干燥度试验不合格,这是因为该酯化产品呈半固体状态,并且在试验条件下难以挥发,从而导致其在铜基板表面大量残留并表现出较大的粘性.此外这 6 组助焊剂的不挥发物含量均低于 15%,焊后绝缘电阻不低于 $1 \times 10^8 \Omega$,符合电子行业标准 SJ/T 11389—2009《无铅焊接用助焊剂》的要求.

表 1 助焊剂性能测试结果

Table 1 Results of flux performance test

主要 活性成分	物理 稳定性	不挥发物 含量 $w(\%)$	干燥度	铜板 腐蚀性	焊后绝缘电阻 $R/10^8 \Omega$
MPA	不分层	12.4	合格	轻微	4.1
A1	不分层	12.9	合格	轻微	3.5
A2	不分层	13.5	合格	轻微	3.1
A3	不分层	13.7	合格	轻微	3.0
A4	不分层	14.2	不合格	轻微	2.6
天然松香	不分层	13.3	合格	轻微	3.2

2.4 MPA 及 MPE 对钎料扩展率的影响

图 4 为天然松香、MPA 以及不同酸值 MPE 对 Sn0.7Cu 钎料在铜基板上扩展率的影响.由图 4 可知,虽然 MPA 酸值较高(398mg/g),但将其作为助焊剂主要活性成分时 Sn0.7Cu 钎料在铜基板上的扩展率却是最低的(65.7%),这可能是因为马来海松酸分子结构中相邻两个羧基在受热后容易形成酸酐,而酸酐是不具有清除金属氧化物能力的^[10].此外天然松香对 Sn0.7Cu 钎料的扩展为 66.2%,与 MPA 的扩展率(65.7%)比较接近.当使用 MPE 作为助焊剂主要活性成分时,Sn0.7Cu 钎料在铜基板上的扩展率随着 MPE 酸值的递减呈先增大后降低的趋势,这可能是因为该酯化物具有较好的成膜性,同时其分子结构中保留的羧基在焊接温度下具有较强的清除金属氧化物的能力,而随着酯化程度的加深,酯化物中的羧基含量逐渐降低,清除金属氧化物的能力也就随之降低了.由图 4 可知,各 MPE 的扩展率均高于天然松香,并且当 MPE 酸值为 178.0 mg/g 时,其对 Sn0.7Cu 钎料在铜基板上的扩展率为 75.8%,达到电子行业标准 SJ/T 11389—2009《无铅焊接用助焊剂》中对于中等活性松香型助焊剂(M 级)扩展率的要求.

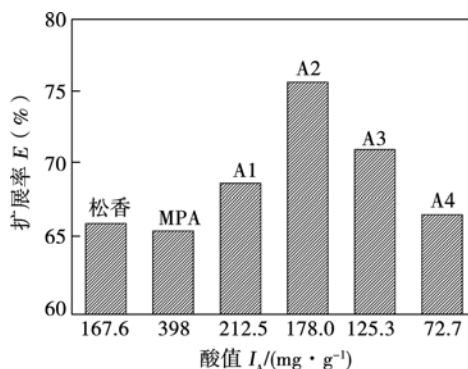


图 4 天然松香、MPA 及不同酸值 MPE 对 Sn0.7Cu 钎料的扩展率

Fig. 4 Spreading ratio of rosin, MPA and four different acid value MPEs

2.5 焊点形貌分析

焊点的宏观形貌同样也是反应助焊剂质量好坏的一个重要指标,在电子焊接中,要求焊点有较好的光亮度和成形性^[11].图 5 为以天然松香、MPA 及不同酸值 MPE 为助焊剂主要活性成分钎焊 Sn0.7Cu 钎料时得到的焊点形貌.由图 5 可知,天然松香及 MPA 对 Sn0.7Cu 钎料的润湿效果较差,焊点不规整;相比之下 MPE 对 Sn0.7Cu 钎料的润湿性有一定的改善,并且当 MPE 酸值为 178 mg/g 时所形成的

焊点饱满,表面光亮且无凹坑,成形性也较好。

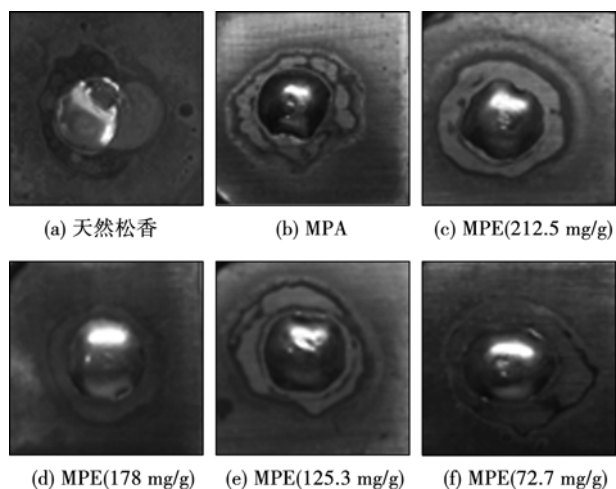


图 5 以 MPA 及不同酸值 MPE 为助焊剂主要活性成分时的焊点形貌

Fig. 5 Appearance of soldered joints using MPA and different acid values MPE as main active components

3 结 论

(1) 当 ZnO 用量为 0.1%, 温度为 220 ℃, 马来海松酸与聚乙二醇 200 摩尔量之比为 1:0.5, 1:1.0, 1:1.5, 1:2.0 时, 反应体系的酸值分别在 3, 4, 7 和 10 h 后达到稳定, 得到的马来海松酸聚乙二醇酯的酸值分别为 212.5, 178, 125.3, 72.7 mg/g。

(2) 马来海松酸聚乙二醇酯对 Sn0.7Cu 钎料在铜基板上的扩展率高于未经改性的天然松香, 并且随着酸值的降低, 马来海松酸聚乙二醇酯对 Sn0.7Cu 钎料的扩展率呈先增大后降低的趋势, 当酸值为 178 mg/g 时助焊效果最佳, 形成的焊点饱满, 表面光亮, 扩展率达 75.8%, 符合电子行业标准 SJ/T11389—2009《无铅焊接用助焊剂》对于中等活性松香型助焊剂(M 级)扩展率的要求。

参考文献:

- [1] Glazer J. Microstructure and mechanical properties of Pb-free solder alloys for low-cost electronic assembly[J]. Journal of Electronic Materials, 1994, 23(8): 693–700.
- [2] 史益平, 薛松柏, 王俭辛, 等. Sn-Cu 系无铅钎料的研究现状

与发展[J]. 焊接, 2007(4): 14–18.

Shi Yiping, Xue Songbai, Wang Jianxin, *et al.* Research status and development of Sn-Cu based lead-free solder[J]. Welding & Joining, 2007(4): 14–18.

- [3] 赵快乐, 闫焉服, 唐 坤, 等. 微量银对 Sn0.7Cu 钎料物理性能及钎焊工艺性能的影响[J]. 焊接学报, 2011, 32(5): 65–68.
Zhao Kuaile, Yan Yanfu, Tang Kun, *et al.* Effect of trace silver on Sn0.7Cu solder physical properties and performance of the brazing process[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(5): 65–68.
- [4] 邹庆彬. 微量添加元素对 Sn0.7 无铅钎料性能的影响[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [5] Tarek A, Shalaby R M. Effect of rapid solidification and small additions of Zn and Bi on the structure and properties of Sn-Cu eutectic alloy[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(2): 212–215.
- [6] Colin A. The mechanics of solder alloy wetting and spreading[M]. New York: Springer, 1993.
- [7] 王宏晓, 商士斌, 李建芳. 微波辐射条件下马来海松酸的合成研究[J]. 化学试剂, 2009, 31(3): 177–179.
Wang Hongxiao, Shang Shibin, Li Jianfang. Synthesis of maleopimaric acid under microwave radiation[J]. Journal of Chemical Reagent, 2009, 31(3): 177–179.
- [8] 冷 芳, 段文贵, 许雪棠, 等. 马来海松酸制备新方法的研究[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5): 65–70.
Leng Fang, Duan Wengui, Xu Haitang, *et al.* A new method for preparation of maleic rosin acid[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2011, 31(5): 65–70.
- [9] 黄 文, 刘小青, 朱 锦, 等. 马来海松酸酐的合成及其作为环氧树脂固化剂的研究[J]. 化学通报, 2011, 74(1): 92–96.
Huang Wen, Liu Xiaoqing, Zhu Jin, *et al.* Synthesis of maleopimarate and its application as an epoxy curing Agent[J]. Chemistry, 2011, 74(1): 92–96.
- [10] Brian A, Laura J. Characterizing the weak organic acids used in low solids fluxes[J]. Journal of Electronic Materials, 1999, 28(11): 1299–1306.
- [11] 盛阳阳, 闫焉服, 赵快乐, 等. 松香含量对 Zn20Sn 钎料用松香基助焊剂的影响[J]. 焊接学报, 2013, 34(6): 29–32.
Sheng Yangyang, Yan Yanfu, Zhao Kuaile, *et al.* Effect of rosin content on the flux of Zn20Sn solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(6): 29–32.

作者简介: 齐 帆, 男, 1989 年出生, 硕士. 研究方向为松香化学改性及其应用. Email: qifandream@163.com

通讯作者: 商士斌, 男, 研究员, 博士研究生导师. Email: shangsb@hotmail.com