

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP PHỦ BẢO VỆ BO MẠCH DIỆN TỬ TRÊN CƠ SỞ NHỰA EPOXY BIẾN TÍNH BẰNG CAO SU POLYSULFIDE LỎNG

NGUYỄN PHI LONG, NGUYỄN NHƯ HƯNG, ĐỒNG PHẠM KHÔI, LÊ QUỲNH NGÂN,
TRẦN NGUYỄN NGÂN HÀ, TRẦN THỊ THU HẰNG, LƯƠNG XUÂN TIẾN

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các công nghệ bảo vệ bo mạch, bảo vệ thiết bị điện tử là một phần quan trọng của công việc nhiệt đới hóa. Bo mạch - bộ phận quan trọng nhất của mọi thiết bị điện tử và cũng thường là nhạy cảm nhất với các tác động của môi trường - về giải pháp thường được sử dụng các màng phủ bảo vệ [3, 5, 7]. Các màng phủ bảo vệ bo mạch cần phải đạt một số yêu cầu như: Có tính cách điện cao để không gây chập chập, gây nhiễu; có khả năng chống thấm ẩm, thấm khí cũng như các tiểu phân gây ăn mòn khác; có khả năng truyền nhiệt cao (truyền nhiệt bằng tiếp xúc và bằng tán xạ) cũng như làm việc ổn định ở nhiệt độ cao [5, 7].

Lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy sau khi đóng rắn có nhiều tính chất quý báu, nổi bật nhất là khả năng bám dính cao với hầu hết các loại vật liệu kim loại và phi kim, chịu được tác dụng của nhiều loại hóa chất, bền cơ học, bền nhiệt, khả năng chống thấm ẩm cao, đặc tính cách điện tốt và giá thành chấp nhận được. Vì vậy, hiện nay nhựa epoxy được sử dụng rộng rãi vào các lĩnh vực kỹ thuật hiện đại, đặc biệt là trong công nghệ chế tạo thiết bị điện tử [4]. Tuy nhiên, do đặc điểm cấu tạo, nhựa epoxy sau khi đóng rắn không đủ độ dẻo cần thiết, gây ứng lực lên linh kiện khi có nhiệt độ tác động, ảnh hưởng đến các thông số kỹ thuật của thiết bị. Để khắc phục hạn chế trên và nâng cao các tính năng của lớp phủ, trong những năm gần đây, loại vật liệu tổ hợp trên cơ sở nhựa epoxy biến tính bằng hợp chất hữu cơ-silic, nhựa epoxy-urethan, nhựa epoxy-cao su... vẫn đang được quan tâm nghiên cứu [1].

Trong bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu tạo màng epoxy biến tính bằng polysulfide, đánh giá một số tính chất cơ lý và đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ chế tạo được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Nhựa epoxy dian Ξ Д-20 (Liên bang Nga) có đương lượng nhóm epoxy từ 195 đến 216, chất đóng rắn polyamide phân tử lượng thấp JI -20 (Liên bang Nga), cao su polysulfide lỏng HББ-2 (Liên bang Nga) có hàm lượng nhóm mercaptan (-SH) từ 3 đến 4%, chất chống tạo bọt BYK-A 530 (Altana, Liên bang Đức), axeton 99,5% (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp tiến hành

2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn và thời gian đóng rắn đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy

Nhựa epoxy, chất đóng rắn (hàm lượng 53, 58, 63, 68 phần khối lượng (PKL) so với 100 PKL nhựa epoxy được khuấy trộn đồng thời bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Mẫu sau khi đóng rắn tại thời điểm khảo sát được nghiền nhỏ và tiến hành rây trên mặt sàng có kích thước lỗ là 180 μm và chiết bằng axeton trong dụng cụ sohxlet sau 48 giờ để tính toán hàm lượng chất đóng rắn bằng phương pháp xác định hàm lượng phần gel.

2.2.2. Biến tính nhựa epoxy bằng cao su polysulfide lỏng

Nhựa epoxy, cao su polysulfide lỏng (0, 1, 3, 5, 7, 9 PKL nhựa epoxy), chất chống tạo bọt (0,2 PKL nhựa epoxy) được khuấy trộn đồng thời bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 5 phút rồi thêm lượng chất đóng rắn theo tỷ lệ xác định. Các mẫu lớp phủ được phủ trên nền thép, sau 48 giờ đem thử nghiệm đánh giá các chỉ tiêu cơ lý và độ bền môi trường.

2.2.3. Các phương pháp đo đạc, đánh giá

- Phương pháp xác định hàm lượng phần gel: Hàm lượng phần gel của sản phẩm được xác định theo công thức:

$$X = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \%$$

Trong đó:

X - hàm lượng phần gel của mẫu, %;

m_2 - khối lượng mẫu sau khi chiết, g;

m_1 - khối lượng mẫu trước khi chiết, g.

- Phân tích phổ hồng ngoại: Tiến hành đo phổ hồng ngoại mẫu được thực hiện trên máy Nicolet Impact 410 (Mỹ) trong vùng $4000 \div 500 \text{ cm}^{-1}$ tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Nhóm các phương pháp xác định tính chất cơ lý của mẫu: Độ bền va đập được xác định bằng thiết bị Sheen 807 (Anh) theo tiêu chuẩn TCVN 2100-1:2007; độ cứng tương đối được xác định bằng thiết bị Erichsen 299/300 theo tiêu chuẩn TCVN 2098:2007; độ bền uốn được xác định bằng thiết bị Sheen312 (Anh) theo tiêu chuẩn ASTM D522; độ bám dính được xác định bằng thiết bị Neurtek (Tây Ban Nha) theo tiêu chuẩn TCVN 2097:1993; xác định độ khô và thời gian khô theo tiêu chuẩn TCVN 2096:1993 tại Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga.

- Đánh giá khả năng bảo vệ của lớp phủ theo hai nhóm phương pháp:

+ Nhóm phương pháp đánh giá độ bền lớp phủ: Xác định độ thấm nước theo tiêu chuẩn GOCT 20869-75; xác định độ bền nhúng trong nước theo tiêu chuẩn ISO 2812-2:2007; xác định độ bền dưới tác động của dung dịch NaCl 10% và H_2SO_4 10% theo ISO 2812-1:2007.

+ Nhóm các phương pháp đánh giá khả năng bảo vệ của lớp phủ trên bo mạch điện tử: Phương pháp thử nghiệm mù muối theo tiêu chuẩn quân sự Mỹ MIL-STD-810G (thử nghiệm 509.5); phương pháp thử nghiệm nhiệt, ẩm theo tiêu chuẩn TCVN 7699-2-38:2007.

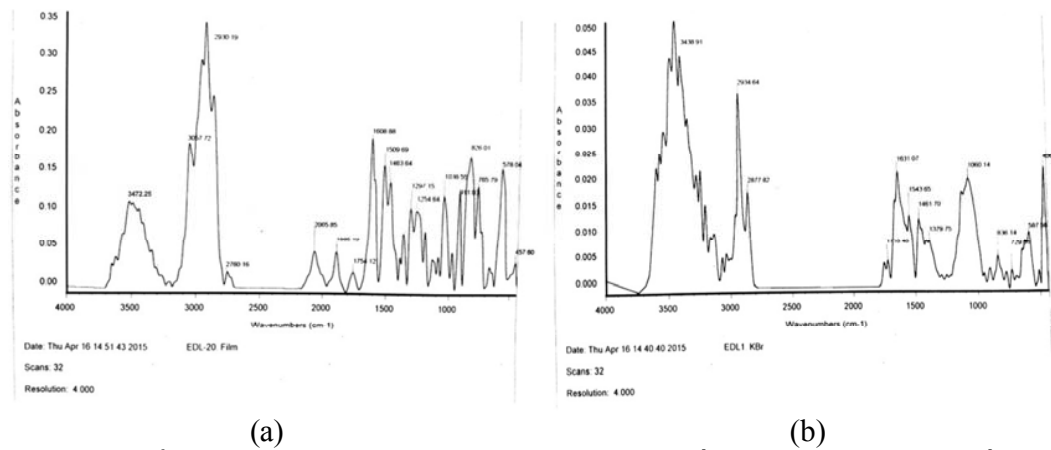
- Nhóm các phương pháp đánh giá tính chất về điện của lớp phủ: Đo điện trở suất khối của lớp phủ; đo điện áp đánh thủng theo tiêu chuẩn IEC 60093:1980.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn và thời gian đóng rắn đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy

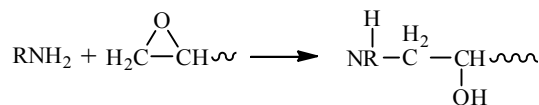
3.1.1. Khảo sát phản ứng đóng rắn bằng phổ hồng ngoại (IR)

Tỷ lệ nhựa epoxy ЭД-20 và chất đóng rắn Л-20 được lựa chọn để khảo sát là 100:58 (PKL). Chế độ đóng rắn được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Kết quả chụp phổ hồng ngoại được thể hiện ở hình 1.

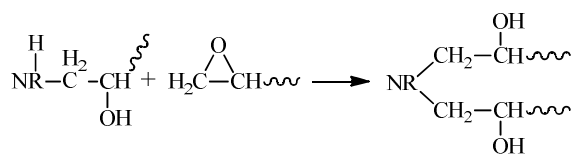


Hình 1. Phổ IR của nhựa epoxy ЭД-20 khi chưa đóng rắn (a) và sau khi đóng rắn (b)

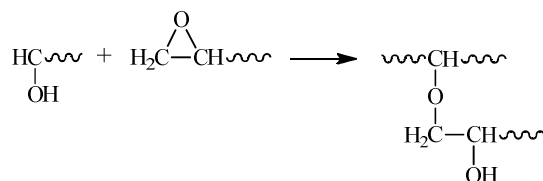
Hình 1 cho thấy ở mẫu epoxy ЭД-20 có các pic 1254 cm^{-1} và 826 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm epoxy và pic 3472 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm hydroxyl [2]. Sau khi đóng rắn, pic 3438 cm^{-1} đã có cường độ hấp thụ mạnh lên rất nhiều. Trong khi đó pic 1258 cm^{-1} và 836 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm epoxy lại có cường độ hấp thụ giảm đi rất mạnh. Điều này cho phép kết luận phản ứng đóng rắn nhựa epoxy ЭД-20 với chất đóng rắn Л-20 đã xảy ra và mức độ chuyển hóa là tương đối cao. Kết quả này có thể được giải thích theo cơ chế đóng rắn nhựa epoxy bằng polyamide như sau: Quá trình đóng rắn phụ thuộc vào các nguyên tử hydro hoạt động của nhóm amin bậc một và bậc hai có trong phân tử polyamide xảy ra với vận tốc phản ứng thấp và ít tỏa nhiệt. Nhóm amin bậc 1 xảy ra theo phản ứng:



Nhóm amin bậc 2 tiếp tục phản ứng:



Về mặt lý thuyết, các nhóm hydroxyl được tạo thành có khả năng phản ứng với các nhóm epoxy tạo thành các ether:



Sự hiện diện của các nhóm hydroxyl đóng vai trò quan trọng vì chúng tham gia vào phản ứng mở vòng epoxy, đẩy nhanh quá trình đóng rắn.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn và thời gian đóng rắn đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất đóng rắn JL-20 đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy ЭД-20, tiến hành phản ứng với các điều kiện theo 2.2.1. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

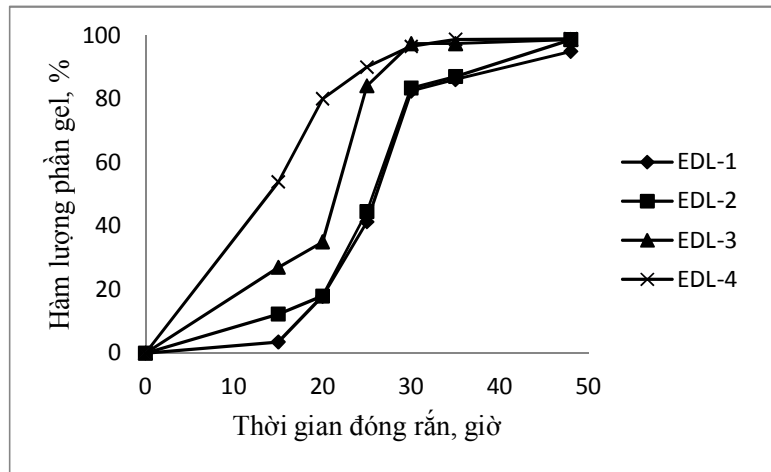
Bảng 1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất đông rắn Л-20 đến mức độ đông rắn của nhựa epoxy ЭД-20 ở nhiệt độ phòng

Thời gian đóng rắn, (giờ)	EDL-1	EDL-2	EDL-3	EDL-4
	Hàm lượng phần gel, %			
15	3,5	12,3	27,0	53,9
20	17,9	18,0	35,0	80,0
25	41,3	44,6	84,1	90,0
30	82,5	83,4	94,7	96,5
35	86,1	87,0	97,4	98,7
48	94,9	98,6	98,7	98,7

Trong đó: EDL-1, EDL-2, EDL-3, EDL-4 có tỷ lệ theo PKL ЭД-20/Л-20 tương ứng bằng 100/53, 100/58, 100/63, 100/68.

Bảng 1 cho thấy ở chế độ thời gian đóng rắn 48 giờ, nhiệt độ đóng rắn là nhiệt độ phòng với lượng đóng rắn là 53 PKL nhựa epoxy có hàm lượng phần gel tương ứng là 94,9%, còn tại các lượng đóng rắn là 58 đến 68 PKL nhựa epoxy thì hàm lượng phần gel ít có sự thay đổi và ở mức cao từ 98,6% đến 98,7%. Tuy nhiên, các kết quả khảo sát này còn phải gắn với khảo sát các tính chất của sản phẩm sau đóng rắn để lựa chọn tỷ lệ tối ưu.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian đóng rắn đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng thời gian đóng rắn đến mức độ đóng rắn của nhựa epoxy

Hình 2 cho thấy phản ứng đóng rắn đạt trên 80% đối với mẫu EDL-1, EDL-2 sau 30 giờ, mẫu EDL-3 sau 25 giờ, và EDL-4 sau 20 giờ. Mẫu có tỷ lệ đóng rắn cao hơn thì tốc độ gel hóa cũng cao hơn. Sau khoảng 48 giờ, hàm lượng phần gel của mẫu EDL-2 đạt trên 98%, còn đối với các mẫu EDL-3, EDL-4 tại thời điểm sau 35 giờ, tỷ lệ gel hóa đã đạt 98%.

3.2. Biến tính nhựa epoxy bằng cao su polysulfide lỏng

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng cao su polysulfide lỏng đến tính chất cơ lý của lớp phủ

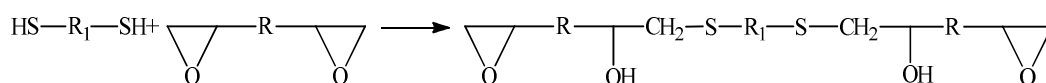
Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng cao su polysulfide lỏng đến tính chất cơ lý của lớp phủ, tiến hành phản ứng với các điều kiện theo 2.2.2 tại tỷ lệ lựa chọn $\text{ЭД-20/Л-20} = 100/58$ (PKL). Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của hàm lượng polysulfide đến tính chất cơ lý của lớp phủ

TT	Mẫu	Độ khô thấu (cấp)	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bám dính (điểm)	Độ cứng tương đối	Độ bền uốn (mm)
1	EDL-2-0	II	45	1	0,93	9
2	EDL-2-1	II	56	1	0,91	4
3	EDL-2-3	II	58	1	0,90	3
4	EDL-2-5	II	60	1	0,88	3
5	EDL-2-7	II	61	1	0,87	2
6	EDL-2-9	II	63	1	0,82	2

Trong đó: EDL-2-0, EDL-2-1, EDL-2-3, EDL-2-5, EDL-2-7, EDL-2-9 có tỷ lệ theo PKL tương ứng ЭД-20/Л-20/НББ-2 là 100/58/0, 100/58/1, 100/58/3, 100/58/5, 100/58/7, 100/58/9.

Bảng 2 cho thấy sau 48 giờ, các mẫu tại tỷ lệ khảo sát đều có độ khô thấu đạt cấp II. Mẫu nhựa epoxy không biến tính EDL-2-0 có độ cứng tương đối cao nhất (0,93), độ bền va đập, độ bền uốn thấp nhất (45 kg.cm và 9 mm). Cùng với sự tăng hàm lượng cao su polysulfide lỏng HBB-2, độ cứng tương đối giảm dần trong khi độ bền va đập, độ bền uốn tăng dần. Trong các khoảng tỷ lệ đã khảo sát, mẫu EDL-2-9 với hàm lượng cao su polysulfide lỏng bằng 9 PKL nhựa epoxy cho độ cứng tương đối thấp nhất (0,82), còn độ bền va đập, độ bền uốn cao nhất (63 kg.cm và 2 mm). Như vậy các tính chất cơ lý, đặc biệt là tính giòn và độ dẻo của lớp phủ đã được cải thiện đáng kể khi đưa cao su polysulfide lỏng vào nhựa epoxy thể hiện qua độ bền uốn và độ bền va đập. Điều này cho thấy cao su polysulfide lỏng có khả năng phản ứng tốt với nhựa epoxy. Nhóm mercaptan đã phản ứng với nhóm epoxy tạo liên kết theo phương trình dưới. Phản ứng này là cơ sở để biến tính nhựa epoxy trong việc chế tạo lớp phủ [6, 8].



3.2.2. Đánh giá khả năng bảo vệ của lớp phủ

- Đánh giá độ bền lớp phủ: Các mẫu chuẩn bị theo tỷ lệ như mục 3.2.1 được phủ trên nền thép CT3. Kết quả thử nghiệm đánh giá độ bền lớp phủ thể hiện tại bảng 3.

Bảng 3. Kết quả thử nghiệm đánh giá độ bền lớp phủ

TT	Mẫu	Độ thấm nước sau 168 giờ (%)	Độ bền nhúng nước (ngày, đêm)	Độ bền trong NaCl 10% (ngày, đêm)	Độ bền trong H ₂ SO ₄ 10% (ngày, đêm)
1	EDL-2-0	0,087	115	108	15
2	EDL-2-1	0,083	135	128	17
3	EDL-2-3	0,083	137	129	17
4	EDL-2-5	0,086	130	125	15
5	EDL-2-7	0,087	113	105	12
6	EDL-2-9	0,089	97	85	6

Bảng 3 cho thấy mẫu EDL-2-1 và EDL-2-3 với hàm lượng cao su polysulfide lỏng 1 và 3 PKL nhựa epoxy có độ thấm nước sau 168 giờ, độ bền nhúng nước, độ bền trong NaCl 10% và độ bền trong H₂SO₄ 10% là tốt nhất so với các mẫu còn lại tại các tỷ lệ khảo sát. Khi tăng dần hàm lượng cao su polysulfide lỏng từ 5 đến 9 PKL nhựa epoxy thì các tính chất trên có xu hướng giảm dần tương ứng. Thậm chí mẫu EDL-2-7 và EDL-2-9 có các kết quả thử nghiệm còn kém hơn so với mẫu không sử dụng cao su polysulfide lỏng (EDL-2-0). Điều này cho thấy vật liệu tổ hợp nhựa epoxy-cao su polysulfide lỏng được sử dụng phù hợp với hàm lượng cao su polysulfide lỏng từ 1 đến 5 PKL nhựa epoxy. Việc sử dụng hàm lượng cao su polysulfide lỏng cao hơn có thể đã ảnh hưởng đến quá trình khô mạch của nhựa epoxy EDL-20 do đó làm suy giảm các tính chất thử nghiệm.

- Đánh giá tính chất về điện của lớp phủ: Mẫu lớp phủ EDL-2-0 và EDL-2-3 được lựa chọn nhằm đánh giá ảnh hưởng của cao su polysulfide lỏng tới những thông số đặc trưng về điện của lớp phủ. Kết quả đo được thể hiện tại bảng 4.

Bảng 4. Kết quả đo các tính chất về điện của lớp phủ

TT	Phương pháp thử nghiệm	Đơn vị	EDL-2-0	EDL-2-3
1	Chiều dày	mm	1,78	1,72
2	Điện trở suất khối	$\Omega.cm$	$2,5.10^{15}$	$3,7.10^{15}$
3	Điện áp đánh thủng	kV	> 30	> 30

Bảng 4 cho thấy tại các mẫu được khảo sát, giá trị điện áp đánh thủng của mẫu EDL-2-0 và EDL-2-3 đều đạt trên 30 kV, điện trở suất khối của mẫu EDL-2-3 ($3,7.10^{15} \Omega.cm$) cao hơn so với mẫu EDL-2-0 ($2,5.10^{15} \Omega.cm$). Như vậy tương tự với các kết quả khảo sát các tính chất cơ lý và độ bền môi trường của lớp phủ, khi đưa thêm cao su polysulfide lỏng với hàm lượng 3 PKL nhựa epoxy, các tính chất về điện của lớp phủ cũng được cải thiện.

- Đánh giá khả năng bảo vệ của lớp phủ trên bo mạch điện tử: Mẫu lớp phủ EDL-2-3 được lựa chọn để đánh giá khả năng bảo vệ cho bo mạch thiết bị điện tử TP-Link (Trung Quốc) bằng phương pháp thử nghiệm gia tốc mù muối và gia tốc nhiệt, ẩm. Kết quả thử nghiệm thể hiện tại bảng 5.

Bảng 5. Kết quả thử nghiệm đánh giá khả năng bảo vệ của lớp phủ trên bo mạch điện tử

TT	Phương pháp thử nghiệm	Đơn vị	Mẫu đối chứng	Mẫu có lớp phủ EDL-2-3
1	Thử nghiệm gia tốc mù muối	chu kỳ	4	> 20
2	Thử nghiệm gia tốc nhiệt, ẩm	chu kỳ	10	> 20

Các kết quả thử nghiệm cho thấy, bo mạch của thiết bị điện tử TP-Link sử dụng lớp phủ bảo vệ EDL-2-3 có các kết quả thử nghiệm gia tốc mù muối (theo tiêu chuẩn dùng cho thiết bị điện tử quân sự của Mỹ MIL-STD-810G, method 509.5) và thử nghiệm gia tốc môi trường nhiệt độ/độ ẩm hỗn hợp (tiêu chuẩn TCVN 7699-2-38:2007) đều cao hơn nhiều so với bo mạch thiết bị cùng loại không sử dụng lớp phủ (tương ứng đạt trên 20 chu kỳ so với 04 chu kỳ mù muối và trên 20 chu kỳ so với 10 chu kỳ nhiệt, ẩm hỗn hợp).

4. KẾT LUẬN

- Đã chế tạo được vật liệu tổ hợp trên cơ sở nhựa epoxy ЭД-20 biến tính bằng cao su polysulfide lỏng HББ-2 với chất đóng rắn polyamide phân tử lượng thấp Л-20.

- Tính chất cơ lý của vật liệu tổ hợp nhựa epoxy ЭД-20/polyamide phân tử lượng thấp Л-20 được cải thiện đáng kể khi sử dụng cao su polysulfide lỏng HББ-2 ở độ bền va đập, độ cứng, đặc biệt là độ bền uốn, khắc phục được tính giòn của nhựa epoxy sau khi đóng rắn.

- Hàm lượng cao su polysulfide lỏng có thể ảnh hưởng đến quá trình khâu mạch của nhựa epoxy ЭД-20 khi đóng rắn bằng polyamide phân tử lượng thấp Л-20 ở nhiệt độ thường. Vật liệu tổ hợp ЭД-20/Л-20 với hàm lượng cao su polysulfide lỏng 3 PKL nhựa epoxy có độ bền môi trường cao thể hiện ở độ thấm nước sau 168 giờ đạt 0,083%, độ bền nhúng nước đạt 137 ngày, độ bền trong NaCl 10% đạt 129 ngày, độ bền trong H₂SO₄ 10% đạt 17 ngày. Các tính chất về điện (điện trở suất khối, điện áp đánh thủng) và thử nghiệm gia tốc (mù muối, nhiệt ẩm) cho thấy lớp phủ chế tạo đạt yêu cầu bảo vệ cho bo mạch thiết bị điện tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Đức Giang, Phạm Hữu Lý, *Ảnh hưởng của hàm lượng cao su thiên nhiên lỏng đến một số tính chất cơ-lý của nhựa epoxy diglycidyl ete bisphenol-A*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 2007, **45**:287-292.
2. Tiêu chuẩn quốc gia, *TCVN 9014:2011-Sơn epoxy*, Hà Nội, 2011.
3. Abdel Salam Hamdy Makhlouf, *Handbook of smart coatings for materials protection*, Woodhead publishing series in metals and surface engineering: number 64, 2014.
4. Debdatta Ratna, *Handbook of thermoset resin*, Shawbury, United Kingdom, 2009.
5. Eileen R.Hess, *The pros of conformal coatings-choosing the right coating to preserve and protect electronics in harsh environments*, Garrett Com, Inc, 2006.
6. Irving Skeist, *Handbook of adhesives*, New Jersey, 1990.
7. James J. Licari, *Coating materials for electronic applications*, Norwich, New York, USA, 2003.
8. Krzysztof Matyjaszewski, *The Encyclopedia of polymer science and technology*, Carnegie Mellon University, 2014.

SUMMARY

A STUDY ON PREPARATION OF PROTECTIVE PRINTED CIRCUIT BOARD COATING BASED ON EPOXY RESIN MODIFIED BY LIQUID POLYSULFIDE RUBBER

This paper presents some results in studying and producing a coating to protect printed circuit board from tropical environmental impact. We have tested the protective ability of the coating based on epoxy resin ED-20 and low-molecular weight polyamide resin L-20 modified by liquid polysulfide rubber NVB-2. The testing data has shown that the coating has high mechanical, environmental and electrical durability.

Từ khóa: Nhựa epoxy, nhựa polyamide, cao su polysulfide lỏng, biến tính, lớp phủ.

Nhận bài ngày 22 tháng 7 năm 2015

Hoàn thiện ngày 21 tháng 9 năm 2015

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga