

石油暨石化產業科技學術合作
八十八年度期中報告

高精密度窄間距電子連接器應用之
工程塑膠的開發研究

**Research and development of engineering plastics for
high precision narrow pitch design electronic
connectors**

計劃編號：NSC88-CPC-E-032-010

執行期限：民國 87 年 08 月 01 日至民國 88 年 07 月 31 日

委託單位：中國石油股限有限公司

計畫主持人：林 達 鎔

執行單位：淡江大學化學工程學系

中華民國八十八年五月

一、計劃目標

電子工業的發展，朝著更精密的元件製造技術，並要求符合特定使用環境的穩定性或耐候性。積體電路元件的製作愈精細，對於連接各個電子元件之間，以便傳輸電子訊號的電子連接器的封裝絕緣所用之塑膠材料的性質也必需要符合適當的規範。

連接器的傳統插裝製程，對塑膠的耐溫性，尺寸安定性等的要求較低，其金屬接腳的間距較寬，精細度也較低。如果要達到精密度高，且間距窄的要求，則必須採用表面熔裝技術(Surface Mount Technology)，此時在製程上對塑膠材料的耐溫及尺寸安定就有較高的要求規範[1,2]。

基於 SMT 加工製程及成品應用上的需求，並沒有現成完美無缺的塑膠材料。常見的高性能工程塑膠中，如 PAI、PEEK、PEP、PFA、nylon46、nylon6T、PCT、LCP、PPS 等，其中聚硫化苯 PPS 除了韌性較弱及加工成型會有毛邊現象外，其他物理化學特性及其價格競爭性都符合表面熔粘技術及成品應用時的要求。

本研究工作，第一年計劃以聚硫化苯 PPS 的韌性改良為主，並希望能同時克服產生毛邊的現象。根據本實驗室的經驗，以聚硫化苯 PPS 摻混聚醯胺 PA12，利用原位相容反應的技術，增加相界面的黏著性，將可改善聚硫化苯 PPS 的韌性[3,4]。在未來計劃中也將研

究混合玻璃纖維製成複合材料時的機械性質。

高分子聚摻合物材料的發展，在近年來已成為材料改良及應用的相關研究中，極為重要的一部份。高分子摻合的目的在於，摻混的兩種或兩種以上的高分子材料，其物理，機械或化學特性，能夠產生良好的互補作用，藉以增進材料的適用範圍[5-15]。

聚摻合物的物理機械特性，直接與微結構形態及相異兩相之間的界面黏著性密切相關。因此，在進行高分子摻合的配製過程，有一項最重要的工作，就是要在不同相的高分子之間，使其相容性 (compatibility) 增加到理想的程度。如此，才能確保聚摻合物在成型應用時，具有穩定的微結構形態，及材料的改質效果。

大部分的高分子互相間並不互溶 (immiscible)。在不互溶的高分子摻合系統中，要達到足夠的相界面黏著性，讓不同相的高分子得以相容 (compatible)，通常必須加入適當的界面相容劑 (compatibilizer)。一般常用的相容劑即是段式共聚物，或接枝共聚物[11]；而此共聚物的不同組成部份，各別可溶 (miscible) 於高分子摻合物中的兩種不同的高分子，當這種相容性共聚物，分佈在不同相高分子之間的界面時，就能扮演界面活性劑的效用，降低界面的表面張力，而強化了界面的黏著性，進而抑制分散相的再凝聚現象。

這種作為相容劑的段式共聚物或接枝共聚物可能事先另外合成；然後在配製聚摻合物時，以適當的量加入。然而，對於任何兩種不互相溶解(immiscible)的高分子 poly A 與 poly B 的聚摻合系統，要額外事先合成上述的相容性共聚合物(compatibilizer copolymer)，Copoly(A-bloc-B)或 Copoly(A-graft-B)，並非容易。所以，目前的發展趨勢，是在摻混不互溶的高分子 poly A 和 poly B 的過程中，藉由原位(in-situ) 的反應方式，使得前述的相容性共聚合物，Copoly(A-bloc-B)或 Copoly(A-graft-B)，能夠在 A 與 B 兩種高分子相的界面間原位生成(in-situ formation)，並且就地成為所需的相容劑(compatibilizer)。這種原位相容反應的技術，證明是比較有效且經濟。

在反應性聚摻合物的配製中最簡單的情況是 poly A 與 poly B 各別具有含互相反應的官能基。但是，兩種高分子 poly A 與 poly B 如果不具有適當的反應官能基(functional group)，則無法直接互相反應，生成原位相容性共聚合物。此時，通常就必須利用額外的添加物(具有單種或雙重反應性的官能基)。如果此反應性物質，是分佈在相界面時，就可以與 poly A 或和 poly B 產生反應而造成原位相容性共聚合物。這種反應性物質，可以是一種高分子[11、12、16、17]，也可以是一種低分子物質[13、14、15、18]。部份的研究顯示，

當額外加入的具有反應性官能基的物質，是一種高分子時，其添加量會有一種最佳比率的限制。本計畫冀望能夠突破這種本質上的局限，因此以具有反應活性的低分子的優異分散特性及反應能力，來探討此種摻合系統的改質效果。

就已知的高性能工程塑膠中，聚硫化苯(polyphenylene sulfide PPS)是具有極佳的物理與化學性質。其熔點 285⁰C，耐熱性好，可達 375⁰C，耐酸鹼，吸水率低，除了少數有機溶劑，且在高溫下之外都不溶解，是僅次於 Teflon 的化學性極為穩定的熱塑型塑膠。PPS 有難燃的優點，介電性質好，是極理想的電子絕緣材料。其結晶度可高達 65%，剛性強，不過耐衝擊強度很低。因此，大部份的改質是加入耐衝擊強度較高的高分子，例如 copoly(ethylene-GMA)[19、20]，copoly(ethylene-alkyl acrylate)[21、22]，terpoly(ethylene-acrylate-GMA)，polysiloxane[24、25、26]，等彈性體高分子材料；polyamide[27、28]或 armpophous polyamide[29]，且配合其他反應性樹脂，polycarbonate，polyphenylene oxide…等。由專利文獻，可以證明原位相容反應在聚摻合物配製的重要性，與一般聚摻合物有關學術文獻是一致的。

本計畫選擇 PA12 做為 PPS 改質的摻合配料，其主要原因是 PA12 在反應混練過程中的材料性質穩定性高於其他常用的聚醯胺，並且

其材料耐衝擊的韌性強度也較高。再加上 PA12 的抗拉伸及彎曲模數也非常高，有利於經由反應摻合改善目前 PPS 加玻璃纖維的複合材料系統。

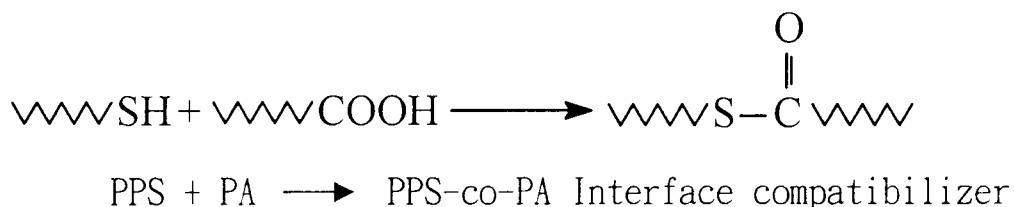
二、研究方法及步驟

基本原理：

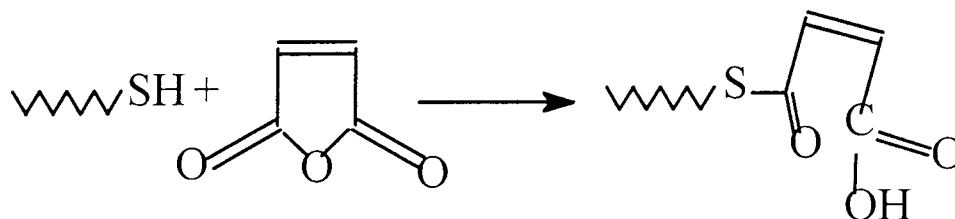
此研究計畫，以 PPS 與 PA12 的摻合物為研究對象。PPS 的末端官基是 thiol(-SH)或者是鈉鹽化的 thiolate(-SNa)。根據先前的研究顯示此末端基可以跟不飽合的碳碳雙鍵(-C=C-)，羧基(-COOH)，環氧基($\begin{array}{c} -C-C \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$) 等官能基互相反應[14]。

PA12 的末端基為-COOH 羧基與-NH₂ 氨基。因此 PPS 與 PA12 藉由末端基-SH 與-COOH 的反應即可形成相容性共聚物。不過單純的摻混 PPS 與 PA12 的摻合物，在界面形成的原位相容共聚物的量並不多。因此在反應摻合系統裡，必須再添加其他反應性物質，以達到在界面處增加原位相容共聚物的數量。依照目前的初步研究探討，在 PPS 與 PA12 的摻合系統中，加入 Maleic anhydride MAH 與 Styrene St 顯示可以有效提高原位相容共聚物在界面處的量。可能進行的反應如次：

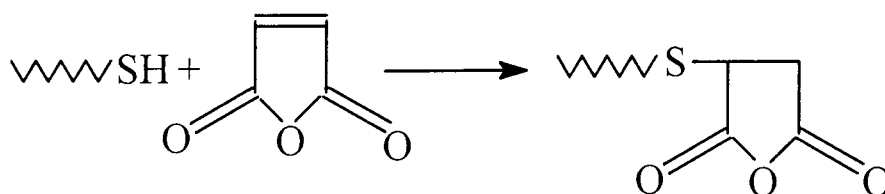
(一)



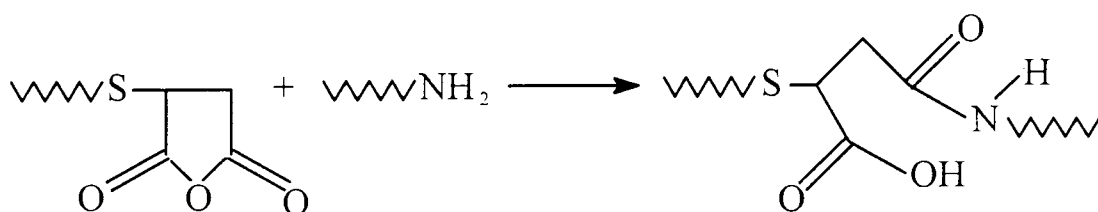
(二)



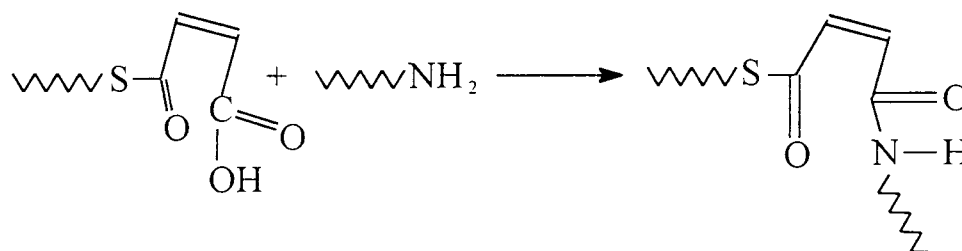
PPS + MAH \longrightarrow Thioester terminal ended PPS



PPS + MAH \longrightarrow Anhydride terminal ended PPS

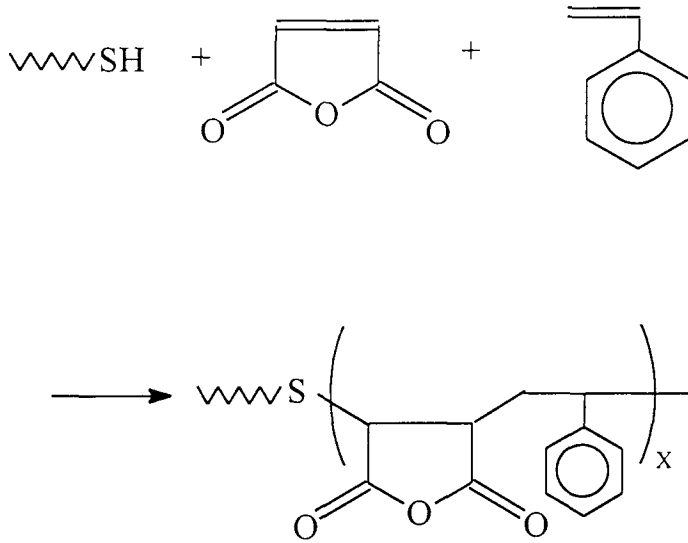


Anhydride terminal ended PPS + PA \longrightarrow PPS-co-PA compatibilizer



Thioester terminal ended PPS + PA \longrightarrow PPS-co-PA compatibilizer

(三)



Oligo(styrene-co-maleic anhydride) terminal-end modified PPS

(A)當只有 PPS 與 PA12 摻混時，生成原位相容共聚物的反應情形是反應(一)

(B)當額外加入 MAH 時，生成原位相容共聚物會是反應(一)與(二)

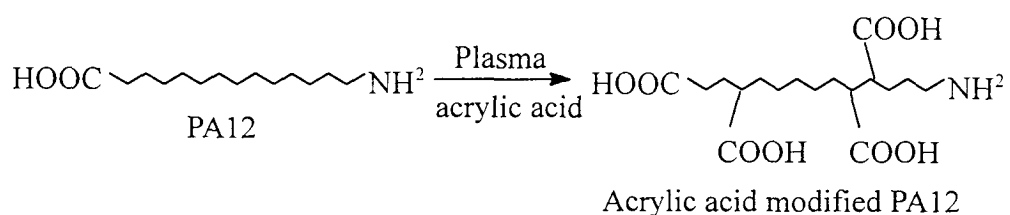
(C)當額外添加 MAH 與 Styrene 時，除了反應(一)與反應(二)以外，

由於第三個反應的發生，可能使得 PPS 的末端接上一個 styrene 與 MAH 的寡聚合物的尾鏈，而此尾鏈上有較多的 MAH 可以進行第二個反應，結果應該會促使原位共聚物的生成數量，比前述(A)或(B)更為增加。

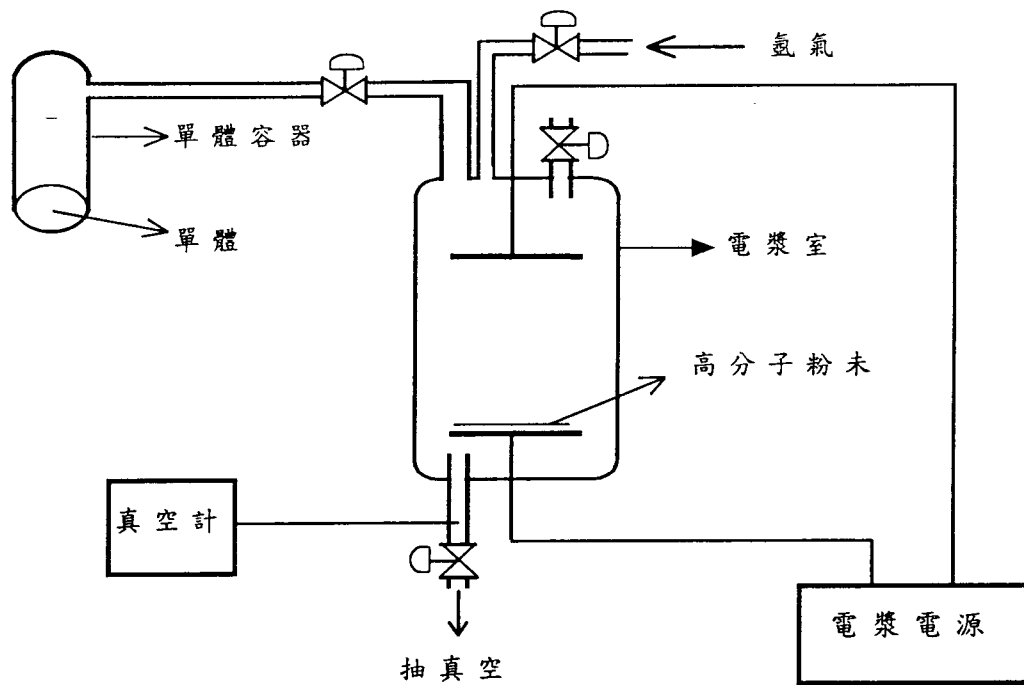
在進一步的相關技術探討及研究的課題，將利用電漿化學反應接枝方式，把羧酸基 COOH 接枝在 PA12(或許是 PPS)的主鏈上，如反

應(四)，生成改質的聚醯胺例如 Acrylic acid modified PA(或者是 Acrylic acid modified PPS)。以粉末狀的高分子在電漿中活化後，再與待接枝單體反應，形成所需的表面改質聚合物。

(四)



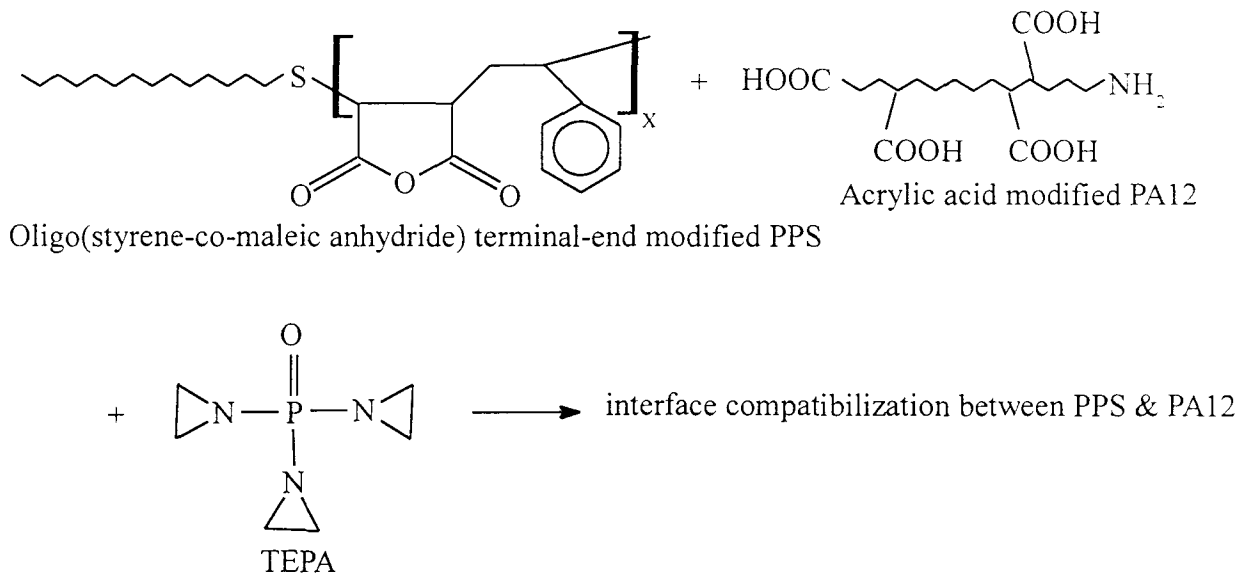
所使用的實驗裝置與相關的附屬設備如下圖。其電漿產生的方式是以低度真空的氬氣為引發介質，利用高電壓低電流的電場激發起動電漿，並進而使高分子材料與電漿作用，導引致表面材料受到激發活化。接著在與環境中之氧氣或及水氣分子反應，形成過氧化物的狀態。此種過氧化的狀態很容易與乙烯基類的單體進行加成聚合反應，達成接枝改質的效果。



Plasma Reactor (電漿反應器)

其次，也將嘗試以反應(三)的改質聚硫化苯 Oligo(styrene-co-maleic anhydride) terminal-end modified PPS 與 Acrylic acid modified PA12 一起摻混，並加入由第一個子計劃中所研製的次乙亞胺 aziridine 的衍生物，如 TEPA(Triethylene phosphoramidate)，使羧酸基藉此交聯劑來反應，如反應(五)，以促進 PPS 與 PA12 相界面的黏著特性。

(五)



步驟與流程：

由於 PPS 有良好的耐化學溶劑性，因此，摻合系統若以 PPS 為主相，則不易做其相界面的分析。所以，本研究在相界面分析的部份均以 PA12 為主相，固定組成為(PPS/PA12=30/70)，在動態機械(DMTA)、熱分析(DSC)和流變(Rheology)性質測試的組成為(PPS/PA12=30/70)及(PPS/PA12=70/30)，而在微結構形態觀測(SEM)的組成為(PPS/PA12=80/20)。另外，為確保加入之反應性單體能完全進入混練室，在加入前均先以液態氮冷卻至固體，使得反應性單體不至於因為碰到高溫的混練室壁而快速的蒸發掉。又聚醯胺樹脂(Polyamide)PA，極易吸濕，在加工前需乾燥處理，因此，PA12 在實

驗前均先置入 70°C 的烘箱內 16 小時以上。

A. PPS/單體/PA12 的摻合 A.PPS/單體/PA12 的摻合

(1)、單純材料摻合：

混練機的操作溫度設定為 295°C，螺桿轉速設定為 80 rpm，操作時間為 10min。開機運轉後，將 PPS (30%) 緩慢餉入混練機內，待其完全熔融後，第四分鐘時餉入 PA12 (70%)，並在第十分鐘時，終止整個混練的程序。

(2)、加入反應性單體的摻合

以同 (1) 的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢餉入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時餉入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride) 或苯乙烯 St (Styrene)，第四分鐘時餉入 PA12，並在第十分鐘時，終止整個混練的程序。

(3)、反應性單體分批加入的摻合

以同 (1) 的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢餉入混練機內，待其完全熔融後，於第三、四分鐘時餉入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride) 或苯乙烯 St (Styrene)，第五分鐘時餉入 PA12，並在第十一分鐘時，終止整個混練的程序。

(4)、延遲 PA12 加入時間的摻合

以同 (1) 的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride) 或苯乙烯 St (Styrene)，第五分鐘時飼入 PA12，並在第十一分鐘時，終止整個混練的程序。

B. PPS 分散相的收集與 FTIR 分析:

- (1) 將混練而得的聚摻物，浸入液態氮內敲碎並，取出 1g 的聚摻物。
- (2) 將 sample 放進錐形瓶內，並量取 100ml 的 m-Cresol 溶劑倒入瓶內
- (3) 將錐形瓶放入震盪器內，以溫度 25°C；轉速 150rpm 震盪 24 小時。
- (4) 將震盪完畢的溶液到入 50ml 的離心試管，並以 11,000 rpm 的轉速離心 3 小時。使分散相 PPS 或 PPS-g-PA12 顆粒與含有 PA12 的 m-cresol 溶液分成上下兩層。
- (5) 收集下層的沉澱物，用乾淨的 m-cresol 20ml 清洗，再以轉速 11,000rpm 離心 30 分鐘。
- (6) 收集下層的沉澱物，用乾淨的丙酮清洗，再以轉速 6,000rpm 離心 10 分鐘。
- (7) 重複(5)的步驟一次，將所得的產物放入真空烘箱內烘乾，即可得到表面有反應接枝上 PA12 的分散相 PPS 顆粒狀的粉末。

(8) 將收集的 PPS 粉末與 KBr 粉末以 1:100 的比例混合後研磨，並壓製鹽片，觀察其 FTIR 紅外線光譜。

C. 平行板式流變儀(Parallel disks plate rheometer)黏度測試

將在混練機內完成摻合反應之摻合物，從混練機中取出，並將過量之熔融態摻合物置入厚度為零點一公分的熱壓機模具內，趁熱加壓至八噸。保持加熱板的溫度為 310°C，約五分鐘後關掉加熱源。待摻合物硬化成形，並且冷卻至室溫後，取出試片。將試片裁成直徑為二點五公分、厚零點一公分的圓形試片。實驗前先將試片放入 70°C 的真空烘箱中烘乾一小時。

實驗時，將試片放入待測區中，系統溫度設定為 300°C，於試片熔融後，以平行板式流變儀測試摻合物之黏度與剪切率的關係。

D. DSC 熱行為之分析

量取混練後之摻合物或經過熱洗所收集的分散相約 10mg，置入一以鋁為材質所製成的小鋁盒中，先在 70°C 的真空烘箱中烘 1 小時，再放入 DSC 中，並可依所需觀察的結晶性質，吸放熱情況及靈敏度而調整其升或降溫的速率。本實驗升溫速率都是以 20°C/min 的速度來執行，由 -30°C 至 310°C，並且於 310°C 等溫五分鐘，而降溫速率則為 10°C/min，以了解摻合物的熱性質、結晶性質。所有的實驗的數據都是以第二次掃描為準，因為摻合物可能存在有熱機械經歷

(thermal-mechanical history)，因此，第一次掃描的溫度範圍必須超過融點，以消除摻合物熱機械經歷的存在對實驗所可能造成的誤差。

E. SEM 微觀形態的觀察

混練後的聚摻合物，置入液態氮內數分鐘使之變脆，敲碎後，取其斷面部分，並以甲酸溶劑熱洗 30 分鐘(使 PA12 部分溶蝕)後置入真空烘箱中抽真空。將樣品的斷面部分以離子覆膜機鍍金，放入電子顯微鏡內部的觀測區，在此區域內抽成真空並加以 20kv 的加速電壓。本實驗的系統為 PPS/PA12(80/20)，放大的倍率為 10000 倍，我們可以清楚的觀測到斷面上因溶劑的溶蝕而造成的孔洞，孔洞的大小、形狀及分散的情況。