

耐黄变环氧树脂的制备与性能研究

张贵恩, 范晋锋*, 李炳章, 李 静, 王执乾

中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原
Email: *854836721@qq.com

收稿日期: 2020年10月22日; 录用日期: 2020年11月6日; 发布日期: 2020年11月13日

摘 要

采用异丙氧基三(三甲基硅烷基)硅烷对双酚A型环氧树脂进行改性, 然后以异佛尔酮二胺为固化剂, 制备了耐黄变环氧树脂, 并对其各项性能进行研究。结果表明, 通过异丙氧基三(三甲基硅烷基)硅烷对环氧树脂进行改性, 能有效改善环氧树脂的耐黄变性能, 提高其玻璃化转变温度和力学性能, 而且不会使黏度升高。

关键词

环氧树脂, 硅烷, 改性, 耐黄变, 韧性

Study on Preparation and Properties of Yellowing-Resistance Epoxy Resin

Guien Zhang, Jinfeng Fan*, Bingzhang Li, Jing Li, Zhiqian Wang

33th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi
Email: *854836721@qq.com

Received: Oct. 22nd, 2020; accepted: Nov. 6th, 2020; published: Nov. 13th, 2020

Abstract

The bisphenol A epoxy resin was modified by isopropenyloxytris (trimethylsilyl) silane. Then isophorondiamine was used as the curing agent to prepare the yellowing-resistant epoxy resin, and the properties of modified epoxy resin were analyzed. The results showed that the isopropenyloxytris (trimethylsilyl) silane modified epoxy resin effectively improved the yellowing resistance, glass transition temperature and mechanical properties of epoxy resin without increasing its viscosity.

*通讯作者。

Keywords

Epoxy Resin, Silane, Modified, Yellowing-Resistance, Toughness

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着 LED 市场需求的扩大, 在电子、医疗、建筑、航空等领域应用越来越广泛, 其相关制备技术迅速发展。封装材料作为 LED 制造的重要组成, 其性能会直接影响到 LED 的性能、外观及使用寿命, 对封装材料的各项性能要求越来越高。目前, 我国 LED 封装材料的综合性能与国外相比仍存在差距[1] [2], 在一定程度上限制了国内 LED 产业的进一步发展, 综合性能优异的封装材料研制, 对我国的 LED 的发展具有重要的意义。

LED 封装材料主要有环氧树脂、有机硅等树脂。其中有机硅材料具有优异的特性, 如耐热、不黄变等特点, 但存在耐湿性差、机械性能欠佳等缺点; 环氧树脂具有成本低、机械性能好、粘接强度高等优点, 是 LED 行业中最常用的封装材料, 也存在韧性差、内应力大、易黄变等问题, 会直接影响 LED 的使用寿命[3] [4]。因此, 近些年 LED 封装材料的研究方向转移到有机硅改性环氧树脂材料上, 通过有机硅与环氧树脂的结合, 以期获得兼具二者优异性能的封装材料[5] [6] [7]。通常有机硅改性环氧树脂, 采用的有机硅为多官能度有机硅[8] [9] [10], 改性过程中会提供额外的交联点, 延长了环氧树脂链段, 会导致黏度上升, 降低了树脂的工艺性能。因此, 本研究选用了单官能度的异丙烯氧基三(三甲基硅烷基)硅烷作为改性剂, 对双酚 A 型环氧树脂进行改性, 然后以异佛尔酮二胺为固化剂制备试样进行性能验证。

2. 主要原材料及仪器设备

2.1. 原材料

双酚 A 型环氧树脂(E51): 纯度 $\geq 99\%$, 南亚环氧树脂有限公司;
异丙烯氧基三(三甲基硅烷基)硅烷(IPTMS): 纯度 $\geq 94\%$, 阿拉丁试剂;
二月桂酸二丁基锡: 锡含量 17.0%~19.0%, 杭州硅宝化工有限公司;
异佛尔酮二胺(IPDA): 纯度 $\geq 98\%$, 络合高新材料有限公司。

2.2. 仪器设备

直流恒速搅拌器(DC-1), 上海一科仪器有限公司; 真空烘箱(DZF-6020), 广州康恒仪器有限公司; 悬臂梁冲击实验(ZWICK5113), 德国 Zwick/Roell 公司; 旋转黏度计(SNB-2), 三诺一起仪表有限公司; 色差仪, 美国 Gretag Macbeth 公司; 扫描电子显微镜(SEM), 捷克 TESCAN 公司。

3. 实验部分

3.1. 改性环氧树脂的制备

将环氧树脂(E51)与二月桂酸二丁基锡放入装有搅拌器的烧瓶中, 在室温下搅拌均匀, 逐滴加入环氧树脂质量 5% 的异丙烯氧基三(三甲基硅烷基)硅烷(IPTMS), 不断搅拌反应 24 h。然后将烧瓶加热至 80℃, 持续 2 个小时, 将反应产生的丙酮、水等小分子除去, 冷却至室温, 得到透明的改性环氧树脂。

3.2. 试样的制备

取 100 份改性环氧树脂和 30 份固化剂异佛尔酮二胺(IPDA), 在室温下以 500 r/min 的速度搅拌 30 min, 使改性环氧树脂与固化剂混合均匀, 并在真空烘箱中脱泡 20 min, 然后进行测试样品制备, 固化工艺为 80℃/4h。

3.3. 测试

3.3.1. 黏度测试

粘度测试参照 GB/T 2794-2013 进行。测试前树脂经过脱泡处理, 并在室温下进行测试。

3.3.2. 玻璃化转变温度测试

玻璃化转变温度使用 DMTA 方法进行表征, 利用动态机械热分析双悬臂模式进行测试, 试样经过打磨抛光处理。

3.3.3. 耐黄变性能测试

耐黄变性能的测试, 将试样进行高温贮存, 然后采用色差仪进行测试。

3.3.4. 冲击强度测试

冲击强度测试参照 GB/T 2567-2008 进行。样片经过粗磨、细磨使试样平整、光滑、无缺陷, 进行无缺口冲击, 测试结果取 5 个试样的平均值。

3.3.5. SEM 测试

使用场发射型扫描电子显微镜观察环氧树脂断面微观形貌。将含有断面的试样切成合适大小, 然后在丙酮中进行超声处理 5 min, 洗掉断面树脂残渣, 在烘箱中干燥后, 固定在导电胶带上喷金后进行微观形貌观察。

4. 结果与讨论

4.1. 反应机理

图 1 为异丙烯氧基三(三甲基硅烷基)硅烷(IPTMS)改性环氧树脂的反应机理, IPTMS 在室温下与水反应,

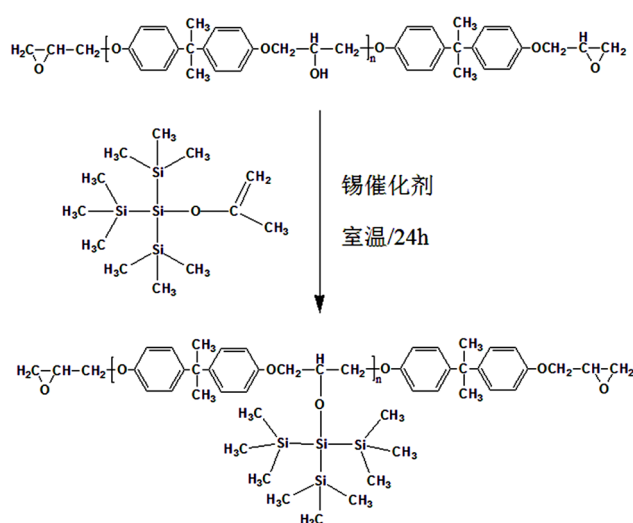


Figure 1. Reaction mechanism of E51 with IPTMS

图 1. E51 与 IPTMS 反应机理

脱去丙酮生成羟基，然后在锡催化剂的作用下与环氧树脂中的羟基缩合，充分反应后得到改性环氧树脂 (IPTMS-E51)。

4.2. 黏度

通常有机硅氧烷改性环氧树脂采用的有机硅具有多官能团，改性过程中易造成链段之间的交联，会在一定程度上提高树脂黏度，降低工艺性能。表 1 为 E51 改性前后的黏度，结果表明利用 IPTMS 对 E51 进行改性，不会提高其黏度。采用的 IPTMS 为单官能度有机硅化合物，改性反应为侧链接枝，不会增加环氧树脂链段长度，而且可以提供空间位阻减少环氧树脂链段之间缠结，使环氧树脂保持较低黏度。

Table 1. Viscosity of E51 and IPTMS-E51

表 1. E51 和 IPTMS-E51 的黏度

序号	环氧树脂	黏度(25℃)
1	E51	11,200 cps
2	IPTMS-E51	10,930 cps

4.3. 玻璃化转变温度

本研究通过 DMTA 法研究了 IPTMS 改性对环氧树脂玻璃化转变温度(T_g)的影响。图 2 为 E51 改性前后的玻璃化转变温度，其中 E51 固化物的 T_g 为 126.11℃，IPTMS 改性后提高到 131.35℃。结果表明 IPTMS 改性对环氧树脂的 T_g 有明显的增强效果，一方面由于 IPTMS 本身具备的优良耐温特性能有效改善环氧树脂的耐热性，另一方面由于 IPTMS 在侧链的空间位阻，能削弱受热后主链段运动，从而提高其玻璃化转变温度。

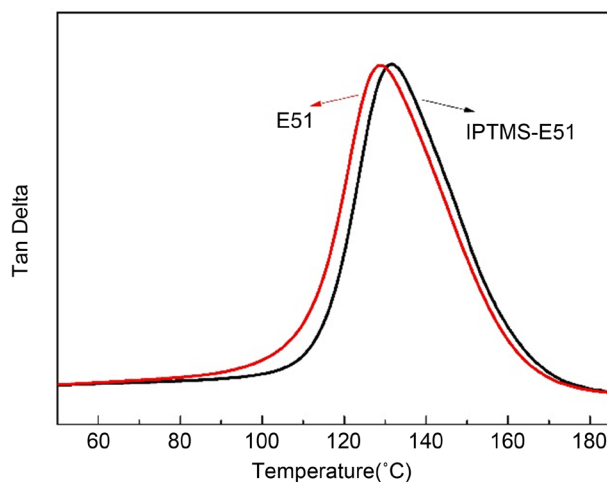


Figure 2. DMTA curve of E51 and IPTMS-E51

图 2. E51 和 IPTMS-E51 固化物的 DMTA 曲线

4.4. 耐热黄变性能

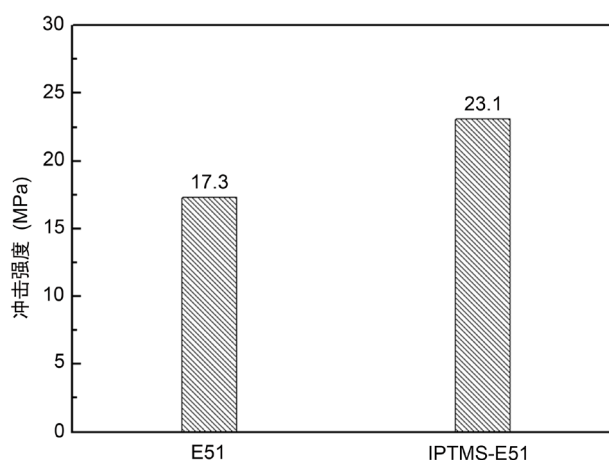
传统的环氧树脂在长时间在高温状态下使用，分子链中的芳香环容易发生氧化，生成羰基形成发黄基团，出现黄变现象，不仅会影响外观质量，还会影响其功能性。因此，不仅要求环氧树脂有较高的力学性能，还要有优异的耐黄变性能。表 2 为环氧树脂固化物分别在 100℃ 和 120℃ 条件下贮存 72 h 后的变色情况，经过 IPTMS 改性，能有效抑制分子链中的芳香环被氧化变色，环氧树脂的耐黄变性能明显改善。

Table 2. Yellowing-Resistance of E51 and IPTMS-E51**表 2.** E51 和 IPTMS-E51 固化物的耐黄变性能

序号	环氧树脂	色差值(100℃)	色差值(120℃)
1	E51	2.1	2.8
2	IPTMS-E51	0.9	1.1

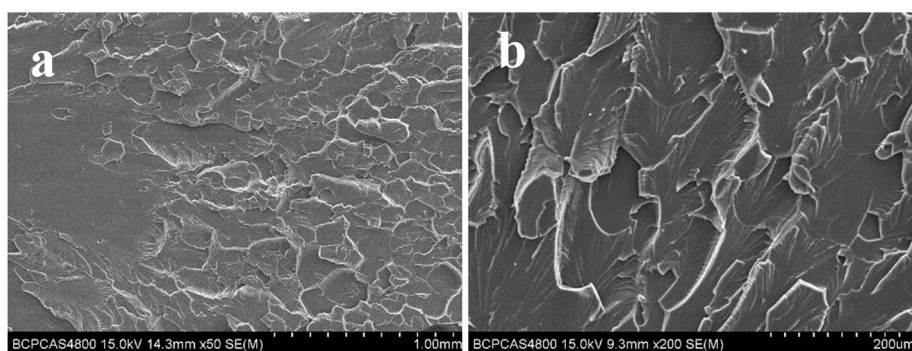
4.5. 冲击强度

图 3 为环氧树脂固化物的冲击强度。从图中可以看出，环氧树脂冲击强度显著提高，由 17.3 MPa 提高到 23.1 MPa。IPTMS 改性后，引入的硅氧烷柔性链段，在环氧树脂网络中可以起到应力缓冲的作用，降低内应力提高环氧树脂韧性，从而改善环氧树脂力学性能。

**Figure 3.** Impact strength of E51 and IPTMS-E51**图 3.** E51 和 IPTMS-E51 固化物的冲击强度

4.6. 断面微观形貌分析

图 4 为纯环氧树脂和 IPTMS 改性环氧树脂的冲击强度测试断面扫描电镜照片，从图中可以看出，纯环氧树脂(图 4(a), 图 4(b))的断面相对平整，裂纹走势一致，表现为脆性断裂；而经过改性的环氧树脂(图 4(c), 图 4(d))断面裂纹走势复杂，形貌更不平整更粗糙。上述现象与冲击强度测试结果一致，IPTMS-E51 更多的表现为韧性断裂，进一步说明 IPTMS 改性环氧树脂可以有显著的增韧效果，提高环氧树脂冲击强度，在受到冲击力时，分子链中 IPTMS 的引入有助于应力的分散和传递，避免应力集中，吸收更多能量，改善环氧树脂的力学性能。



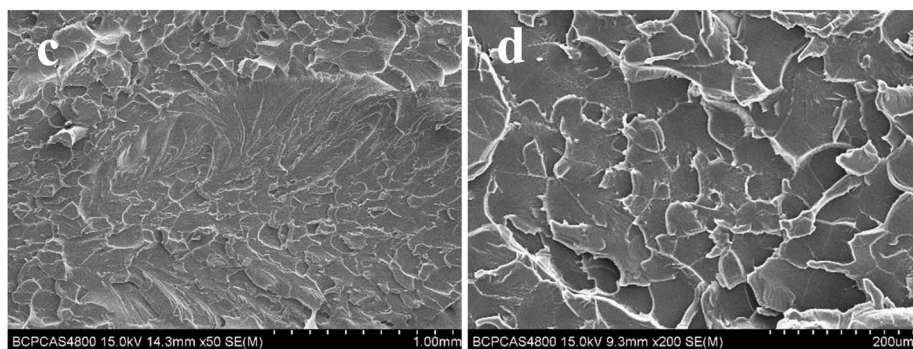


Figure 4. SEM images of the fracture surface of E51 ((a), (b)) and IPTMS-E51 ((c), (d))

图 4. E51 ((a), (b))和 IPTMS-E51 ((c), (d))的断面扫描电镜图

5. 结语

通过研究发现,采用异丙烯氧基三(三甲基硅烷基)硅烷对环氧树脂进行侧链改性,不仅可以形成空间位阻防止环氧树脂主链被氧化变色,硅氧烷柔性链段还能起到应力缓冲的作用。制备的改性环氧树脂具有黏度低、耐热黄变性好、力学性能优异的特点,可用于LED、芯片等设备中的发热元器件封装,满足外观和力学性能的需求。

参考文献

- [1] 黄文迎, 袁有学. 国内外白光LED封装胶发展现状分析[J]. 新材料产业, 2014(12): 8-11.
- [2] 牟秋红, 李金辉. 功率型LED封装材料的研究现状及发展方向[J]. 山东科学, 2011, 24(5): 30-34.
- [3] 崔佳, 曲敏杰, 刘伟, 等. LED环氧树脂封装材料研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(8): 90-92.
- [4] 刘瑞霞, 杨欣, 张瑛, 等. LED封装用有机硅环氧树脂研究进展[J]. 粘接, 2014(7): 41-45.
- [5] 苏倩倩, 刘伟区, 侯孟华. 有机硅改性提高环氧树脂韧性和耐热性的研究[J]. 有机硅氟资讯, 2008, 25(1): 31-34.
- [6] 张顺, 谢建良, 邓龙江. 有机硅改性环氧树脂耐热胶粘剂的研制[J]. 材料导报, 2006, 20(F05): 54-56.
- [7] 徐双双, 李杰, 郭安儒. 有机硅改性耐高温环氧树脂研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11): 46-52.
- [8] 李木, 吴力立, 张超灿, 等. 高性能有机硅改性环氧树脂的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 46(7): 15-20+44.
- [9] 郑泽禹, 魏铭, 刘晓芳, 等. 无溶剂有机硅改性环氧涂料的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 8-13.
- [10] 林新冠, 周冰, 王成骏. 有机硅改性环氧树脂性能研究[J]. 广州化工, 2019, 47(18): 46-48+85.