

高折射率苯基硅树脂固化性能的研究

黄建平 戴子林 朱淮军 孔振兴 吴海鹰 杨 锐

(广东省稀有金属研究所, 广州 510650)

摘 要 通过烷氧基硅烷共水解-缩合合成一系列不同乙烯基含量、苯基基团含量的乙烯基硅树脂及含氢硅树脂,并考察了铂催化剂对固化时间的影响,同时研究了乙烯基含量、含氢量与乙烯基摩尔比、苯基基团含量对硅树脂产品硬度的变化趋势。结果表明:增加铂催化剂含量可显著缩短固化时间;乙烯基含量、含氢量与乙烯基摩尔比对固化产物的硬度影响较大,乙烯基含量越高固化后硬度越大,随含氢量与乙烯基摩尔比的增大,产品的硬度先增大后减小;采用同一含氢硅树脂时,产品硬度随着苯基基团含量的增大显著提高。以期为 LED 封装胶的固化提供技术指导,对 LED 封装、有机硅树脂的应用具有重要的实践意义。

关键词 硅树脂,高折射率,苯基,硅氧烷

Study on curing of phenyl silicone resin with high refractive index

Huang Jianping Dai Zilin Zhu Huaijun Kong Zhenxing Wu Haiying Yang Rui

(Guangdong Research Institute of Rare Metals, Guangzhou 510650)

Abstract The effects of a platinum catalyst on the curing time, and the radical change of vinyl content, the amount of hydrogen-containing silicone resin as well as benzene content for the product hardness were studied, which synthesized those silicone resin using co-hydrolyzation-condensation. The results showed that increasing the amount of catalyst significantly shorten the curing time. The vinyl content and the amount of hydrogen-containing silicone resin greatly impacted the hardness of products, high vinyl content obtained much higher hardness, increasing the amount of hydrogen-containing silicone resin, and the hardness of product was increased and then decreased. Increased the content of phenyl group obtained higher hardness when using the same hydrogen-containing silicone resin. The test results had certain theoretical value for LED packaging, and had important practical significance in some areas for the phenyl silicone resin.

Key words silicone resin, high refractive index, phenyl, silicone

聚合物的光学材料在高级显示设备、光学胶粘剂、抗反射涂料、微透镜和图像传感器等领域显示了潜在的应用^[1-3]。随着功率型 LED 需求的不断增加对封装材料的要求越来越高,传统的环氧型树脂封装材料因其自身存在吸水性大、高温和短波光照下易变色、固化内应力大等缺点很难满足功率型 LED 的使用^[4]。苯基有机硅树脂 LED 封装材料具有透光率高、热稳定性好、耐紫外光性强、内应力小及折射率高等优点,因此高折射率树脂的研究与开发得到了重视,被广泛用于功率型 LED 的封装^[5-6]。目前,高折射率乙烯基聚硅氧烷的研究主要集中在如何向聚合物中引入高折射率的苯基官能团。本研究以烷氧基硅烷为主要原料,采用单体水解-缩聚工艺,通过苯基、乙烯基、端羟基的引入优化合成不同

苯基基团含量的乙烯基硅树脂和含氢硅树脂,并考察了铂催化剂、苯基基团含量、乙烯基含量、含氢量对苯基树脂固化性能的影响,对 LED 封装、有机硅树脂的应用具有重要的实践意义,以期为 LED 封装胶固化性能的提高提供理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

二苯基二甲氧基硅烷、六甲基二硅氧烷,纯度均>99%,新安化工股份有限公司;甲基苯基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷,纯度均>99%,浙江化工科技集团;乙烯基双封头、含氢双封头,纯度均>99%,广州双桃精细化工有限公司;浓盐酸、浓硫酸、碳酸氢钠、无水氯化钙、甲苯、甲基环己烷、氢氧

基金项目:广东省科技计划项目(2016B070701023)

作者简介:黄建平(1987-),男,工程师,主要从事精细化工方面的研究。

化钾、乙酸、碳酸钠等试剂均为分析纯。

邵氏橡胶硬度计(LX-D型),常州锐品精密仪器有限公司;旋转蒸发仪(RE-52A型),上海精密仪器仪表公司;恒温干燥箱(RS-230型),中山市小榄镇荣圣电子设备厂。

1.2 实验方法

1.2.1 苯基乙烯基硅树脂的合成

在2000mL三口瓶中加入334g苯基三甲氧基硅烷、185g甲基苯基二甲氧基硅烷、75.5g乙烯基双封头和400g甲基环己烷搅拌均匀,加入25g浓盐酸,用恒压滴液漏斗滴加500g去离子水,滴加时间60min;缓慢加热升温至70℃后回流保温3h,停止加热待料温降至50℃停止搅拌静置分液。其中,上层透明液为树脂,下层为浑浊水溶液。

称取500g去离子水加入三口烧瓶,搅拌30min,停止搅拌静置30min分层去除水溶液,重复以上实验3次。

加入0.65g氢氧化钾搅拌0.5h加热共沸除水,物料达到100℃后保温2h至无水产生后停止加热,冷却至50℃加入1.25g醋酸搅拌30min;将物料转至脱色设备加入2.5g碳酸钠搅拌30min;加入5g无水氯化钙搅拌30min,经过多次过滤后减压蒸馏除去溶剂及低分子物质得到透明的硅树脂溶液。此时,硅树脂的乙烯基含量为5%,苯基含量为32%。

改变以上物料的组成分别合成了乙烯基含量为2%、3%、3.5%、4%和4.5%的乙烯基硅树脂。

1.2.2 苯基含氢硅树脂的合成

在2000mL三口瓶中加入386.1g苯基三甲氧基硅烷、6.57g六甲基二硅氧烷和64.92g含氢封端剂搅拌混合均匀,加入300g甲苯溶剂搅拌0.5h,加入6g浓盐酸与6g去离子水;用恒压滴液漏斗滴加300g去离子水,滴加时间60min,缓慢加热升温至70℃后回流保温3h,停止加热待料温降至50℃时停止搅拌静置分液,其中上层透明液为树脂,下层为浑浊水溶液。其后,加入浓硫酸经多次脱水分层后,加入12g碳酸氢钠、300mL去离子水中和水洗多次至pH为中性;升温除水后加入6g无水氯化钙和12g活性炭搅拌脱色,经过多次过滤后减压蒸馏除去溶剂及低分子物质得到透明的硅树脂溶液,此时,含氢硅树脂的含氢量为0.3%。

1.3 硅氢加成固化产物的制备

将苯基乙烯基硅树脂和苯基含氢硅树脂按照一定比例混合搅拌均匀,加入0.02% 3000×10^{-6} 的铂催化剂混合后经真空脱泡后于90℃/1h+150℃/3h

条件下固化成型,制成厚度为3mm的固化试样。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对硅树脂固化时间的影响

过氧化物、偶氮化合物和紫外线等因素均可引发或促进硅氢加成反应,但其副反应较多而未能应用,目前用于硅氢反应的催化剂基本上都是过渡金属(Pt、Pd、Ni、Co)及其化合物或配合物,其中铂类催化剂因为具有用量少、效率高和稳定性好等特点被广泛用于硅氢加成反应^[7]。研究催化剂用量对固化时间的影响可以控制固化反应时间,对LED封装企业的生产具有很大帮助,但是催化剂用量过大会导致操作时间缩短。因此,研究催化剂用量对LED封装胶配方具有重要意义。

固定硅树脂乙烯基含量为2%,硅树脂含氢量为0.3%,考察固化时催化剂用量对硅树脂在100℃下固化时间的影响,结果见图1。

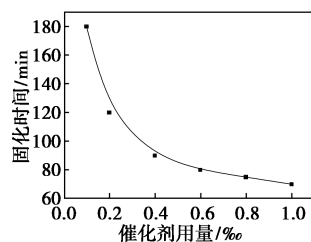


图1 催化剂用量对硅树脂在100℃下固化时间的影响
(铂催化剂浓度为 3000×10^{-6})

由图可知,随着铂催化剂用量的增大,反应时间迅速缩短,在含量低于0.4%时,增大催化剂用量反应时间迅速缩短;继续增加催化剂用量对固化时间的影响较小。因此,可以根据LED封装时的需求选择不同的催化剂用量。

2.2 苯基含量对固化产品硬度的影响

苯基基团具有高的氧化稳定性,苯基与甲基基团的比例对硅树脂性能有较大的影响,苯基含量越高,生成的漆膜越硬,研究表明苯基含量在20%~50%之间的有机硅产品具有较好的抗弯曲性和耐热性。固定乙烯基树脂的乙烯基含量(2%)、含氢树脂的含氢量(0.3%)、含氢量与乙烯基摩尔比(即Si—H与Si—CH=CH₂的摩尔比) $n(\text{Si—H}/\text{Si—CH=CH}_2)=1.15$,考察固化时苯基含量对固化产品硬度的影响,结果见图2。

由图可知,随着苯基含量的增加固化产品的硬度增大,这可能是由于苯基基团是大体积的刚性侧基,随着其含量的增大,有机硅树脂分子链刚性增

大,分子间作用力增强的缘故。

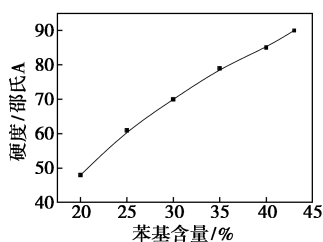


图 2 苯基含量对固化产品硬度的影响

2.3 $n(\text{Si-H/Si-CH=CH}_2)$ 对固化产品硬度的影响

在硅氢加成反应中,含氢硅树脂不足会导致乙烯基基团过剩,从而使产品发黏且高温烘烤后变黄,但含氢硅树脂过多会发生脱氢聚合而降低产品的硬度。因此,控制含氢硅树脂用量对研究固化产品的硬度具有重要意义。固定苯基乙烯基硅树脂乙烯基含量 $\text{Vi}=5\%$,含氢硅树脂含氢量 $\text{H}=0.3\%$,催化剂用量 0.1% ,考察固化时 $n(\text{Si-H/Si-CH=CH}_2)$ 对固化产品硬度的影响,结果见图 3。

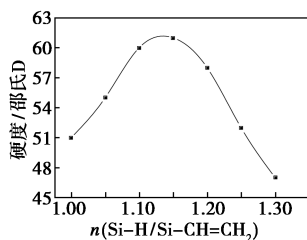


图 3 $n(\text{Si-H/Si-CH=CH}_2)$ 对产品硬度的影响

由图可知,在适当的含氢量范围内,提高含氢量可以增大固化产品的硬度,当 $n(\text{Si-H/Si-CH=CH}_2)=1.15$ 时固化产品硬度达到最大,继续提高含氢量,固化产品的硬度显著降低,可能是过量的含氢硅树脂本身之间发生共聚使得固化产品硬度降低的缘故。

2.4 乙烯基硅树脂中乙烯基含量对固化产品硬度的影响

硅树脂的乙烯基含量由于结构不同,加成固化后可形成不同的多网状结构、立体交联结构,交联后的硅树脂的物理化学性质差异较大,可通过改变苯基乙烯基硅树脂的乙烯基含量来改变硅树脂的交联密度,从而改善硅树脂的硬度。固定含氢硅树脂含氢量 $\text{H}=0.3\%$, $n(\text{Si-H/Si-CH=CH}_2)=1.15$,考察乙烯基硅树脂中乙烯基含量对固化产品硬度的影响,结果见图 4。

由图可知,随着乙烯基树脂中乙烯基含量的增加,固化产品的硬度迅速增大,这可能是由于乙烯基

硅树脂与含氢硅树脂发生硅氢加成反应后产生的链与链之间的交联点抑制了聚硅氧烷高分子链间的滑动^[8],使得硅树脂的分子链变得更为僵硬,硅树脂交联密度的增加导致分子链间的自由体积减少,使其硬度增加。

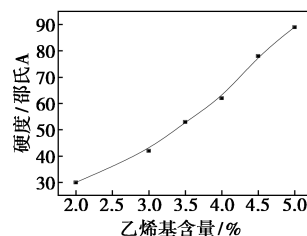


图 4 乙烯基硅树脂中乙烯基含量对固化产品硬度的影响

3 结论

(1)通过烷氧基硅烷共水解-缩合合成了一系列不同乙烯基含量、苯基含量的硅树脂及含氢硅树脂,研究了铂催化剂对硅氢加成反应时间、苯基含量、乙烯基含量、含氢量与乙烯基摩尔比对硅树脂硬度的影响。

(2)在苯基结构硅树脂的硅氢加成反应中,增加铂催化剂用量可显著缩短固化时间;随着苯基含量、乙烯基含量的增加使得硅氢加成后硅树脂中具有大体积的刚性侧基,硅树脂的硬度显著增加;随着 $n(\text{Si-H/Si-CH=CH}_2)$ 值的提高,硅树脂的硬度先增大后减小。

参考文献

- [1] 冯圣玉,张洁,李美江,等.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004,156-161.
- [2] 杨雄发,伍川,董红,等.LED封装胶用有机硅材料的研究进展[J].有机硅材料,2009,23(1):47-50.
- [3] 幸松民,王一路.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000,71-85.
- [4] 陈正旺,陈芳,李江华,等.高折射率LED封装胶耐高低温冲击性的研究[J].有机硅材料,2013,27(6):415-418.
- [5] Obreja P, Cristea D, Punica M, et al. Polymers doped with metal oxide nanoparticles with controlled refractive index[J]. Polimery, 2007, 52(9): 679-685.
- [6] 吴启保,李双桂,熊陶,等.大功率LED器件封装材料的研究现状[J].化工科技与开发,2009,38(2):15-17.
- [7] 来国桥,幸松民.有机硅产品合成工艺及应用[M].北京:化学工业出版社,2009,650-654.
- [8] 章坚,叶全明.乙烯基含量对加成型硅橡胶性能的影响[J].有机硅材料,2008,22(5):286-289.

收稿日期:2017-03-01

修稿日期:2017-05-02