

高折射率苯基硅树脂的制备

刘献伟

(汕头市骏码凯撒有限公司, 汕头 515041)

摘 要 以二苯基硅二醇、乙烯基三甲氧基硅烷为原料,采用一步缩聚法制备折射率 1.58 的高折射率苯基硅树脂。研究结果表明:制得的高折射率苯基硅树脂产物,用于密封封装发光二极管(LED)灯珠时,具有耐受 260℃ 高温回流焊、耐受 -40℃~100℃ 冷热冲击、耐受高温高湿(温度 85℃、相对湿度 85%)的高可靠性。

关键词 高折射率,硅树脂,LED

Preparation of phenyl silicone resin with high refractive index

Liu Xianwei

(Shantou Nichetech Co., Ltd., Shantou 515041)

Abstract The phenyl silicone resin with refractive index of 1.58 was prepared by one-step polycondensation used diphenylsilanediol and vinyltrimethoxysilane as the raw materials. The results showed that the phenyl silicone resin had high reliability, such as high temperature reflow resistance (260℃), thermal shock resistance (-40℃~100℃), high temperature and humidity resistance (temperature 85℃, relative humidity 85%), when was used to seal light emitting diode (LED) lamp.

Key words high refractive index, silicone resin, LED

苯基硅树脂具有优良的电气绝缘性、憎水性、耐候性、耐高低温性能、耐辐射性能以及生理惰性,此外还具有较高的折射率(可达到 1.53),适用于发光二极管(LED)的封装。高折射率苯基硅树脂多采用硅氧烷或氯硅烷水解合成,如使用苯基三甲氧基硅烷和硅氧烷封端剂为原料,强质子酸为催化剂,在高温下用高纯水清洗去除催化剂的方法制备硅树脂^[1]。还有以硅氧烷为反应原料,以乙醇作溶剂制备硅树脂^[2]。然而,现有的苯基硅树脂在制备过程中,大多存在下述问题:(1)折射率小于 1.56,制备过程中产生大量酸性废水,或者需要采用大量溶剂作为反应介质,污染严重;(2)制备工艺复杂繁琐,不易控制。随着高功率高光效 LED 的发展,要求用于 LED 封装的苯基硅树脂具有更高的折射率。本研究采用一种高折射率苯基硅树脂的制备方法。该制备方法操作工艺简单、溶剂使用量少,并且制得的苯基硅树脂具有更高的折射率,可达到 1.56~1.60。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

二苯基硅二醇(纯度大于 97%,工业品),上海

赢瑞化学科技有限公司;乙烯基三甲氧基硅烷(纯度大于 97%,工业品),曲阜万达化工有限公司;阳离子交换树脂(工业品),罗门哈斯(中国)有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;阿贝折射仪(WYA-2S 型),上海精科实业有限公司;邵氏 D 型硬度计(TH210 型),合肥试金机电设备有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS10 型),美国尼高力公司;差式扫描量热仪(DSC, Q20 型),美国 TA 仪器有限公司;回流焊机(NS2008 型),深圳市劲拓自动化设备有限公司;高温高湿箱(DHL003 型),重庆优玛科学仪器公司;冷热冲击箱(MTSU-007W 型),重庆优玛科学仪器公司;高倍电子显微镜(JEM-2010 型),日本 JEOL 公司。

1.2 高折射率苯基硅树脂的合成

在三口反应瓶中加入 99.36g 二苯基硅二醇, 88.75g 乙烯基三甲氧基硅烷, 28.2g 阳离子交换树脂,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌并升温至 100℃,缩聚反应 3h。缩聚反应结束后,过滤掉反应液中的固体催化剂,并在真空度为 -0.096MPa、180℃、2h 条件下,再脱除反应液中的低沸物,即制得高折射率苯基硅树脂。

1.3 高折射率苯基硅树脂固化物封装 LED 灯珠

采用上述制得的高折射率苯基硅树脂产物,搭配苯基硅油、苯基含氢硅树脂、增粘剂、铂金催化剂和抑制剂,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌混合均匀,抽真空除气泡后即得高折射率苯基硅树脂的混合胶液。取 SMD5050 型 LED 灯珠(灯珠预先在 150℃ 烘烤除湿 2h),点胶固化(固化烘烤条件:80℃、1h,然后 150℃、3h),即得高折射率苯基硅树脂固化物封装的 LED 灯珠。

1.4 样品测试

折射率测试:采用阿贝折射仪(WYA-2S 型,上海精科实业有限公司)25℃ 条件下,对制得的高折射率苯基硅树脂进行测试,测得折射率为 1.5889。

硬度测试:采用邵氏 D 型硬度计(TH210 型,合肥试金机电设备有限公司)对样品进行测试,测得硬度为 50。

FT-IR 测试:采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS10 型,美国尼高力公司)对样品进行测试。

固化热性能测试:采用差式扫描量热仪(DSC, Q20 型,美国 TA 仪器有限公司)对样品进行测试,以 20℃/min 速率升温至 200℃。

回流焊检测:将固化好的 SMD5050 型 LED 灯珠采用回流焊机(NS2008 型,深圳市劲拓自动化设备有限公司)在 260℃ 的条件下,通过 3 次,采用高倍电子显微镜(JEM-2010 型,日本 JEOL 公司)观察固化物的不良数(龟裂数、剥离数)。

高温高湿测试:将固化好的 SMD5050 型 LED 灯珠采用高温高湿箱(DHL003 型,重庆优玛科学仪器公司)在温度 85℃、相对湿度 85% 的条件下放置 500h,采用高倍电子显微镜(JEM-2010 型,日本 JEOL 公司)观察固化物的不良数(龟裂数、剥离数)。

冷热冲击测试:采用冷热冲击箱(MTSU-007W 型,重庆优玛科学仪器公司)对固化好的 SMD5050 型 LED 灯珠进行冷热冲击测试,循环 300 次,低温 -40℃ 维持 10min,高温 100℃ 维持 10min 为一个循环,采用高倍电子显微镜(JEM-2010 型,日本 JEOL 公司)观察固化物的不良数(龟裂数、剥离数)。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

高折射率苯基硅树脂的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,3072cm⁻¹为苯环上 CH 伸缩振动峰;1429cm⁻¹为苯环上 C=C 键伸缩振动峰,2960cm⁻¹为 CH₃ 的振动峰,3057cm⁻¹为乙烯基中 CH 伸缩

振动峰,1593cm⁻¹为苯环骨架振动峰,1406cm⁻¹为不对称的 Si—CH₃ 中 CH₃ 的变形振动峰,1257cm⁻¹为 Si—CH₃ 的变形振动峰,1130cm⁻¹、1050cm⁻¹、1027cm⁻¹为 Si—O—Si 的伸缩振动峰^[3]。这些特征峰的出现,证实所合成产物为带有苯基、乙烯基、甲基基团的聚硅氧烷树脂。

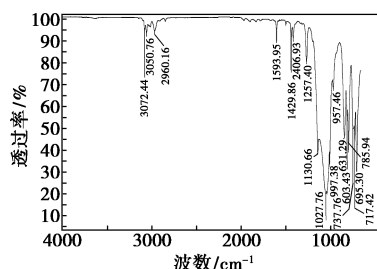


图 1 高折射率苯基硅树脂的 FT-IR 谱图

2.2 固化反应分析

高折射率苯基硅树脂固化反应的 DSC 谱图见图 2。从图可以看出,制得的高折射率苯基硅树脂产物,与苯基硅油、苯基含氢硅树脂、增粘剂、铂金催化剂和抑制剂,混合形成硅树脂固化物,在约 104℃ 出现放热峰,150~200℃ 之间没有固化放热,150℃ 烘烤 3h 条件下可以固化完全。研究结果表明:制得的高折射率苯基硅树脂能够与含氢硅树脂固化反应,且形成邵氏 D 硬度 50 的高折射率苯基硅树脂固化物。

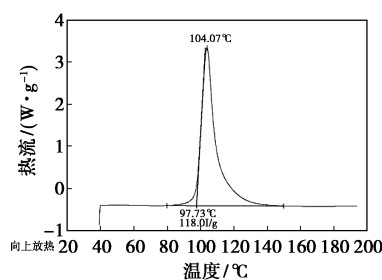


图 2 高折射率苯基硅树脂固化反应的 DSC 谱图

2.3 应用可靠性分析

分别取 100 颗 SMD5050 型 LED 灯珠进行应用可靠性测试,高折射率苯基硅树脂固化物应用可靠性结果见表 1。从表 1 可知,制得的高折射率苯基硅树脂固化物用于密封 SMD5050 型 LED 灯珠时,没有发生不良情况,制得的高折射率苯基硅树脂固化物具有耐高温回流焊、耐受冷热冲击和耐受高温高湿的优良性能。

表 1 高折射率苯基硅树脂固化物应用可靠性结果

应用测试	回流焊	高温高湿	冷热冲击
不良颗数/实验颗数	0/100	0/100	0/100

(下转第 111 页)