

原位聚合法制备环氧树脂/ 纳米 SiO_2 灌封材料的性能研究

Study on Properties of Epoxy/ Nano-silica Encapsulating Materials Obtained from *In situ* Polymerization

哈恩华, 寇开昌, 颜录科, 颜海燕

(西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072)

HA En-hua, KOU Kai-chang, YAN Lu-ke, YAN Hai-yan

(Department of Chemical Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

摘要: 采用原位聚合法制备了环氧树脂/ 纳米 SiO_2 灌封材料。用透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM)、差热扫描量热法 (DSC) 等方法研究了材料的结构与性能。结果表明, 环氧树脂/ 纳米 SiO_2 灌封材料的冲击强度和弯曲强度随纳米 SiO_2 含量而变化, 当其含量为 3% (质量分数) 时二者出现最大值, 与纯环氧树脂固化物相比冲击强度和弯曲强度分别提高了 98% 和 112%。同时纳米 SiO_2 的加入也使灌封材料的电性能和热性能得到改善, 线膨胀系数明显降低, 环氧树脂的粘度稍有增加。

关键词: 原位聚合法; 环氧树脂; 纳米 SiO_2 ; 灌封材料

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 08-0032-03

Abstract: Epoxy resin/nano-silica encapsulating materials were obtained from *in situ* polymerization, and microstructure and properties of the materials were investigated by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the interfacial interactions differed between material systems, whereas impact strength and flexural strength of encapsulating materials were all improved by adding pretreated nano-silicas by an optimal content of 3% (mass fraction). The encapsulating materials containing pretreated nano-silicas had slightly higher viscosities, higher electricity properties and lower linear thermal expansion coefficient compared with neat epoxy resin. DSC analyses showed that the addition of nano-silica increased the viscosity of epoxy resin.

Key words: *in situ* polymerization; epoxy resin; nano-silica; encapsulating material

灌封就是把构成电器件的各部分借助灌封材料, 按规定要求合理布置、组装、键合、连接、密封和保护等而实施的一种操作工艺, 以防止水分、尘埃及有害气体对电子元件的侵入, 减缓振动, 防止外力损伤和稳定元件参数^[1]。随着电子领域中灌封器件高性能化和高密度封装技术的迅速发展, 对灌封材料也提出了更高的要求。环氧树脂因其固化物具有粘接力强、电绝缘性能好、稳定性强和收缩率小等优良特性, 在灌封材料中被普遍采用。然而, 其固化物脆性大、冲击强度低、易开裂、耐湿热性能差, 因而必须对其进行改性。纳米复合技术用于聚合物改性是近年来高分子界的研究热点之一。纳米粒子的颗粒尺寸小、比表面积大, 有很强的表面效应、尺寸效应及宏观量子隧道效应^[2]。因此, 纳米粒子与聚合物复合不仅使聚合物的强度、刚性、韧性得到明显的提高, 而且还可以

增加聚合物的防水性、阻隔性、耐热性及抗老化等功能特性。近年来, 国内外研究者通过多种技术手段, 将纳米粒子用于聚合物改性中, 以提高高分子材料的性能, 其方法主要包括溶胶-凝胶法、插层聚合法、直接共混法和原位聚合法^[3-6], 其中原位聚合法是先使纳米粒子在单体中均匀分散, 然后进行聚合反应。本工作采用原位聚合方法并用偶联剂处理纳米 SiO_2 使其均匀分散在环氧树脂基体中, 以甲基四氢苯酐作固化剂制备了环氧树脂/ 纳米 SiO_2 灌封材料, 并对材料的微观结构、力学和热学性能等进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂 (E-44), 西安树脂厂; 纳米 SiO_2 , 舟山

明日纳米材料有限公司; 甲基四氢苯酐 (MeTHPA), 嘉兴东方化工厂; 苄基二甲胺 (BDMA), 上海试剂三厂; 丙酮, 西安试剂厂; 偶联剂 KH-550, 辽宁盖县化工厂。

1.2 材料的制备

搅拌状态下把烘干脱水后的纳米 SiO₂ 加到偶联剂的丙酮溶液中, 超声波处理 30min, 将溶液和环氧树脂搅拌混合均匀后脱出溶剂, 升温到 130 , 反应 1h, 在高剪切分散乳化机上分散 20min 左右, 冷却后加入化学计量的固化剂, 混合均匀, 真空脱气后浇注到预热好的模具中, 经 120 /3h, 150 /3h 固化后, 冷却启模得灌封材料, 再机械加工成各种试样。

1.3 性能测试

冲击强度按 GB2571-95 标准测试; 弯曲强度按 GB2570-95 标准测试; 体积电阻率按 GB1410-89 标准测试; 电气强度按 GB1408-89 标准测试; 线膨胀系数按 GB1036-89 标准测试; 粘度按 GB/T 2794-95 标准测定。

1.4 表征分析

使用 H-600 型透射电镜(日本 Hitachi 公司) 观察纳米粒子的分散情况, 试样切割成 1 μ m 厚; 使用 AM-RAY1000 型扫描电子显微镜对试样断口形貌进行观察, 观察前对断面进行了喷金处理; 玻璃化温度的测定采用 USATA MDSC2910 型示差扫描量热仪, 在 N₂ 气氛下, 升温速率为 10 /min。

2 结果与分析

2.1 环氧树脂/纳米 SiO₂ 灌封材料的 TEM 分析

采用的纳米 SiO₂ 平均粒径为 10nm, 其表面积大, 表面能较高, 吸附性很强, 难以均匀分散, 特别是物理法制备的粒子, 机械能转变为粒子的表面能, 容易产生团聚。图 1 为经偶联剂处理的环氧树脂/纳米 SiO₂ 灌封材料的 TEM 照片。环氧树脂为连续相, 纳米粒子为分散相。从图 1 可以看出, 采用原位聚合法并用偶联剂处理的纳米粒子在环氧树脂基体中分散性较好, 尽管仍然有明显团聚现象, 而且一些团聚体的尺寸已经超过 100nm, 但其结构较松散。

2.2 环氧树脂/纳米 SiO₂ 灌封材料的力学性能

分别制备不同纳米 SiO₂ 含量的灌封材料, 图 2 为材料性能与纳米 SiO₂ 含量的关系曲线。从图 2 可知, 在一定范围内, 灌封材料的冲击强度和弯曲强度随纳米 SiO₂ 含量的增加而增加, 在纳米 SiO₂ 含量为 3% (质量分数, 下同) 时二者都达到极大值 (冲击强度为 27.64kJ/m², 弯曲强度为 136.68MPa), 与纯的环氧树脂固化物相比, 环氧树脂/纳米 SiO₂ 灌封材料的冲击强度提高了 98%, 弯曲强度提高了 112%。随着纳

米 SiO₂ 含量的增加材料的两种性能均呈下降趋势。

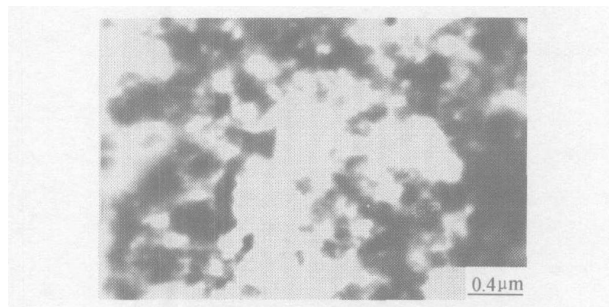


图 1 环氧树脂/纳米 SiO₂ 灌封材料 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of epoxy resin/nano-silica encapsulating materials

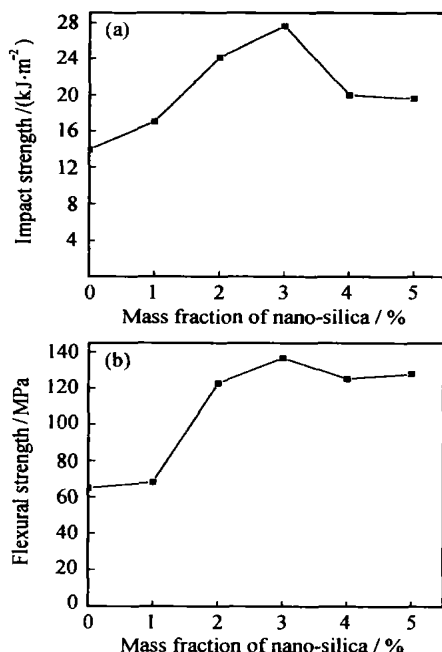


图 2 不同纳米 SiO₂ 含量灌封材料的冲击强度 (a) 和弯曲强度 (b)

Fig. 2 Impact strength (a) and flexural strength (b) of encapsulating material vs different contents of nano-silica

从上述的结果可以看出, 适量 SiO₂ 纳米粒子的加入使环氧树脂/纳米 SiO₂ 灌封材料的冲击强度和弯曲强度都有较大幅度的提高。在聚合反应过程中经偶联剂 KH-550 分子末端的氨基接枝到 SiO₂ 的分子表面, 形成很薄的柔性界面层, 并在一定程度上增加分散相和基体相互间的界面粘接, 可以使材料的韧性和强度同时提高。当纳米 SiO₂ 含量超过 3% 时材料的冲击强度和弯曲强度开始下降, 这可能是由于纳米粒子含量的增加使原位聚合过程中的团聚现象加剧, 从而导致力学性能的下降。另外, 良好的界面粘接, 在冲击外力作用下, 材料在断裂过程中断裂面上的纳米 SiO₂ 从环氧树脂基体上脱离时能够吸收更多的冲击

能 (见图 3), 使材料的韧性提高。

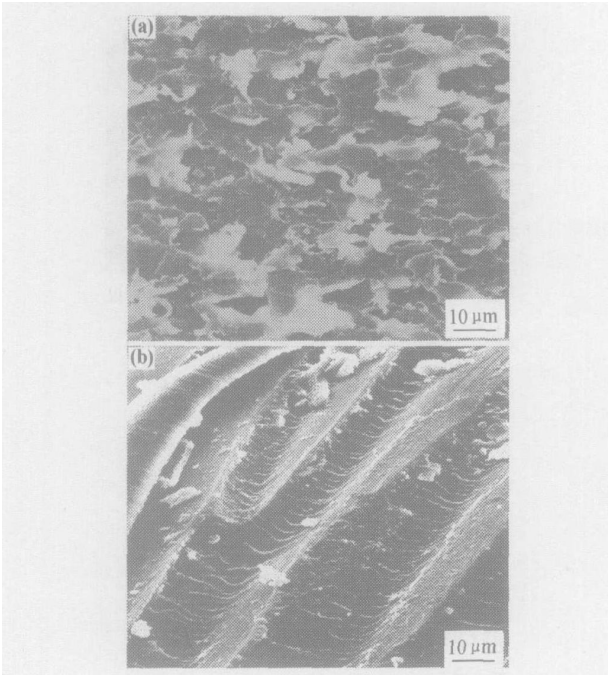


图 3 环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 灌封材料的冲击断面 (a) 和纯环氧树脂固化物冲击断面 (b) 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM micrographs of fracture surface from impact samples of epoxy resin/ nano-silica encapsulating materials (a) and epoxy resin (b)

2. 3 环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 灌封材料的电学性能

表 1 为环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 灌封材料的体积电阻率和电气强度, 可以看出, 加入纳米 SiO₂ 后, 灌封材料的电学性能与未加纳米 SiO₂ 的环氧固化物相比有不同程度的提高。其原因可能是偶联剂 KH-550 分子末端的氨基接枝到 SiO₂ 的分子表面, 增加了分散相和环氧树脂基体相互间的界面粘接, 从而使链段活动性降低, 环氧树脂分子间作用力增大, 自由体积减小, 因而降低了离子载流子的迁移率, 使导电性减小, 体积电阻率增加^[7]。同时, 自由体积的减小, 也使电子的平均自由程减小, 介电性能得到改善。

2. 4 纳米粒子对灌封材料热性能的影响

2. 4. 1 玻璃化转变温度

用 DSC 法测试了纳米 SiO₂ 含量为 3% 时灌封材料和纯环氧树脂固化物的玻璃化转变温度。结果表明, 二者的玻璃化转变温度分别为 129.56 和 125.47 。加入纳米 SiO₂ 的复合材料的玻璃化转变温度与未加纳米 SiO₂ 的玻璃化转变温度相比有所提高, 说明纳米 SiO₂ 在偶联剂作用下与环氧树脂分子之间存在较强的相互作用, 使分子链运动受到束缚, 从而使玻璃化转变温度稍有提高。

2. 4. 2 线膨胀系数

表 1 环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 灌封材料的体积电阻率和电气强度

Table 1 Volume resistance and dielectric strength of epoxy resin/ nano-silica encapsulating materials

Mass fraction of nano-silica/ %	Volume resistance / $\Omega \cdot \text{cm}$	Dielectric strength / $(\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1})$
0	5.47×10^{16}	11.4
1	6.02×10^{16}	12.3
3	1.39×10^{17}	12.5
5	5.87×10^{16}	13.6

材料的线膨胀系数不仅是结构设计的主要参数, 而且还与材料的抗热震能力、受热后的热应力分布大小密切相关。合适的材料线膨胀系数能够解决材料变形、树脂脱粘、降低内应力等缺陷。图 4 是线膨胀系数和纳米 SiO₂ 含量的关系曲线, 少量的纳米 SiO₂ 加入使线膨胀系数明显降低, 然后达到平缓, 之后随纳米 SiO₂ 含量的增加, 其变化较小。

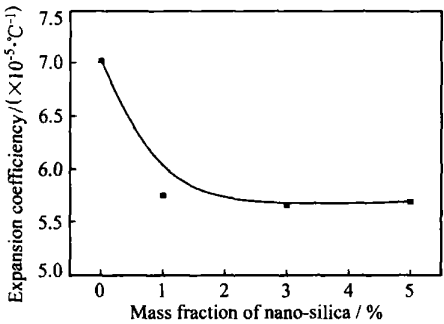


图 4 环氧树脂/ 纳米 SiO₂ 灌封材料线膨胀系数与纳米 SiO₂ 含量的关系

Fig. 4 Relations between linear thermal expansion coefficient and content of epoxy resin/ nano-silica encapsulating materials

2. 5 纳米粒子对环氧树脂粘度的影响

纳米 SiO₂ 含量较低时, 混合物的粘度比纯环氧树脂稍有提高, 具有好的流动性和浸润性, 对灌封工艺未见不良影响。同样加入含量为 3% 的纳米 SiO₂, 采用直接共混方法与原位分散聚合法相比, 其材料粘度有所降低 (分别为 870 mPa · s 和 930mPa · s)。这可能是由于偶联剂处理过的纳米 SiO₂ 粒子与环氧树脂分子之间不仅有物理交联而且有化学键的相互作用, Chen 等^[8] 以聚氨酯树脂为基体和纳米 SiO₂ 直接共混时也出现有类似的现象。

3 结论

(1) 采用原位聚合法制备了环氧树脂/ 纳米 SiO₂

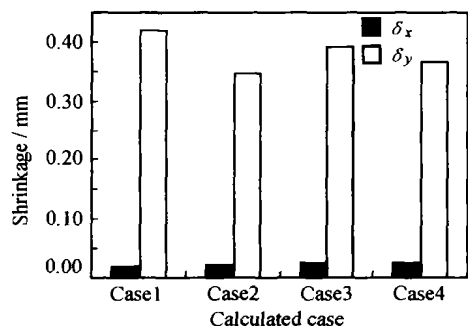


图9 不同弹性模量情况下的收缩变形

Fig. 9 Shrinkage of different Young's modulus

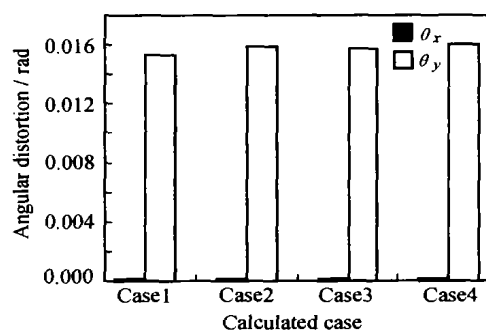


图10 不同弹性模量情况下的角变形

Fig. 10 Angular distortion of different Young's modulus

可以看到,变形的最大变化出现在 case2 与 case1 之间,其横向收缩和横向角变形变化幅度分别为 17.561% 和 4.056%。从图 8 可以看到, case2 与 case1 分别是材料的两种极限状态,实际使用的材料弹性模量 E 取值都在两者之间,因此,可以认为实际生产过程中,弹性模量 E 的不同取法对最终变形影响不大。

5 结论

- (1) 横向变形是弯板成型的主要变形因素。
- (2) 三种材料模型的分析结果相当接近,材料模型对最终变形影响不大。
- (3) 随着屈服应力 σ_y 的增大,横向收缩变形有较为显著的下降趋势,而角变形则有增大的趋势。
- (4) 尽管弹性模量 E 与温度关系的变化对最终变形有影响,但在实际材料中,这种影响可以忽略。

参考文献

- [1] 罗宇,朱积锋,鲁华益.固有应变及其在船舶建造中的应用[J].造船技术,2005,(2):35-39.
- [2] LUO Yu, ISHIYAMA MORINOHU and MURAKAWA HIDEKAZU. Study of temperature field and inherent strain produced by high frequency induction heating on flat plate [J]. Trans JWRI, 2004, 33 (1): 9-63.
- [3] LUO Yu, MORINOBU ISHIYAMA and HIDEKAZU MU-

RAKAWA. Welding deformation of plates with longitudinal curvature [J]. Trans JWRI, 1999, 28 (2): 57-65.

- [4] YUKIO UEDA, HIDEKAZU MURAKAWA, AHMED MO-HAMED RASHWA, et al. Development of computer aided process planning system for plate bending by line heating (report) [J]. Trans of JWRI, 1991, 20 (2): 129-139.
- [5] 帅克刚,罗宇,谢雷.高频感应加热弯板成型温度场的有限元模拟[J].锅炉技术,2004,(3):52-54.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50175073)

收稿日期:2005-03-14;修订日期:2005-05-16

作者简介:罗宇(1961-),男,博士,副教授,从事制造工艺力学领域的研究,联系地址:上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院(200030)。

(上接第34页)

灌封材料。经偶联剂 KH-550 处理的纳米 SiO_2 被均匀分散在环氧树脂基体中。

(2) 纳米 SiO_2 加入使环氧树脂/纳米 SiO_2 灌封材料的冲击强度和弯曲强度有显著提高,并在纳米 SiO_2 含量为 3% 时达到最大值。

(3) 灌封材料的电性能和热性能由于纳米 SiO_2 的加入而提高,线膨胀系数降低,粘度稍有增大。

参考文献

- [1] 哈恩华,寇开昌,陈立新.环氧灌封材料的研究进展[J].化工进展,2003,22(10):1057-1060.
- [2] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2002.60-64.
- [3] SOLOMON M J, ALMUSALLAM A S, SEEFELDT K F, et al. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials[J]. Macromolecules, 2001, 34: 1864-1871.
- [4] KAWASUMI M K, HASEGAWA H, KATO M, et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids [J]. Macromolecules, 1997, 30: 6333-6338.
- [5] LAN T, PINNAVAIA T J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites [J]. Chem Mater, 1994, 6: 2216-2220.
- [6] VAIA R A, ISSI H, GIANNELIS E P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates [J]. Chem Mater, 1993, 5: 1694-1698.
- [7] 蓝立文,过梅丽,雷渭媛.高分子物理[M].西安:西北工业大学出版社,1993.215-226.
- [8] CHEN Xi-chong, WU Li-min, ZHOU Shu-xue, et al. In situ polymerization and characterization of polyester-based polyurethane/nano-silica composites [J]. Polym Int, 2003, 52: 993-998.

收稿日期:2004-11-28;修订日期:2005-05-20

作者简介:哈恩华(1974-),男,硕士,工程师,研究方向为聚合物纳米复合材料,联系地址:北京市81信箱9分箱(100095)。