

环氧树脂胶粘剂

Epoxy Resin Adhesive

汇报人姓名 汇报日期

- 1、环氧树脂概述**
- 2、环氧树脂的合成原理**
- 3、环氧胶粘剂的固化**
- 4、环氧胶粘剂在电子行业中的应用**
- 5、胶粘剂相关术语**

环氧树脂主要性能指标

- 1. 环氧值：每100克环氧树脂中所含环氧基物质的量。
- 2. 环氧当量：含有一克当量环氧基的环氧树脂的克数。
- 3. 粘度：
- 4. 软化点：
- 5. 挥发分：100g树脂中低分子杂质、易挥发成分含量。

- 环氧树脂是指分子中含有二个或二个以上环氧基并在适当化学助剂如固化剂存在下能形成三向交联结构的化合物之总称。
- 它是一种胶接性能好、耐腐蚀，且电绝缘性能和机械强度都很高的热固性树脂。它具有许多优良的性能，对金属和非金属都有很好的胶接效果，所以环氧树脂有“万能胶”之称。

- 在19世纪末和20世纪初两个重大的发现揭开了环氧树脂
- 发明的帷幕。
- 1891年德国的Lindmann用对苯二酚和环氧氯丙烷反应生
- 成了树脂状产物。1909年俄国化学家Prileschajew
- 发现用过
- 氧化苯甲醚和烯烃反应可生成环氧化合物。这两种化学反
- 应至今仍是环氧树脂合成中的主要途径。

- 1934年Schlack用胺类化合物使含有大于一个环氧基团的化合物聚合得到高分子聚合物，作为德国专利发表。
- 1938年后，瑞士的 P.Castan及美国的 S.O.Greenlee所发表的多项专利都揭示了双酚A和环氧氯丙烷经缩聚反应合成环氧树脂，用有机多元胺或邻苯二甲酸酐均可使树脂固化，并具有优良的胶接性能。

- 不久，瑞士（汽巴）CIBA公司、美国的Shell公司及Dow Chemical公司都开始了环氧树脂工业化生产及应用开发工作。
- 1947年瑞士汽巴公司牌号为Araldite的粘结剂开始引人注目，环氧树脂从此以万能胶闻名于世。

- 另外Shell公司的EPON环氧树脂作为涂料推向市场，
- 1956年美国联合碳化物公司开始出售脂环族环氧树脂1959年Dow化学公司生产酚醛环氧树脂。
- 发展至今已在各个领域中获得广泛的应用。

第一节 概述

1.环氧树脂胶粘剂的特性

- (1) 胶接力强、机械强度高；
- (2) 固化过程中收缩率小；
- (3) 可室温固化，也可高温固化；
- (4) 使用温度范围大。-60~150 ℃。

2.环氧树脂胶粘剂组成

- 主要由环氧树脂和固化剂两大部分组成。
- 为改善某些性能，还加入稀释剂、促进剂、偶联剂、
- 填料等。

3.环氧树脂类型

- 环氧树脂品种繁多，按其化学结构和环氧基的结合方式分为以下几类：
 - (1) 缩水甘油醚类
 - (2) 缩水甘油酯类
 - (3) 缩水甘油胺类

- **(4) 脂肪族环氧化合物**
- **(5) 脂环族环氧化合物**
- **(6) 混合型环氧树脂**

- **按室温下树脂的状态分为：**
- **液态环氧树脂：可用作浇注料、无溶剂胶粘剂和涂料。**
- **固态环氧树脂：相对分子质量较大的单纯环氧树脂，一种热塑性的固态低聚物。可用作溶剂型涂料、粉末涂料和固态成型材料等。**

环氧树脂按其主要组成物质分类

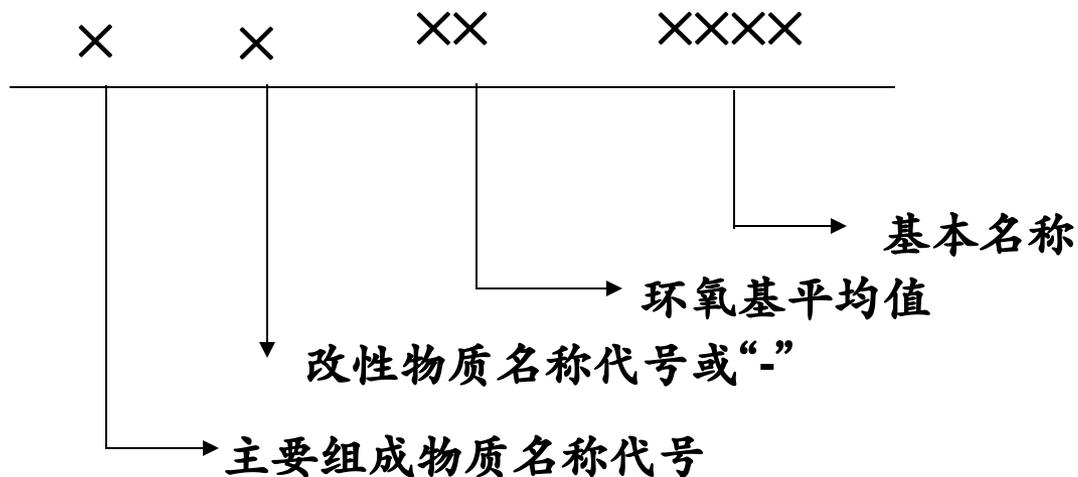
代号	环氧树脂类型
E	二酚基丙烷环氧树脂
ET	有机钛改性二酚基丙烷环氧树脂
EG	有机硅改性二酚基丙烷环氧树脂
F	酚醛多环氧树脂
B	丙三醇环氧树脂
IQ	脂肪族缩水甘油酯
J	间苯二酚环氧树脂
D	聚丁二烯环氧树脂

4. 环氧树脂命名

- 命名原则：在基本名称之前加上型号。
- 基本名称仍采用我国已有习惯名称：
 - “环氧树脂”

型号

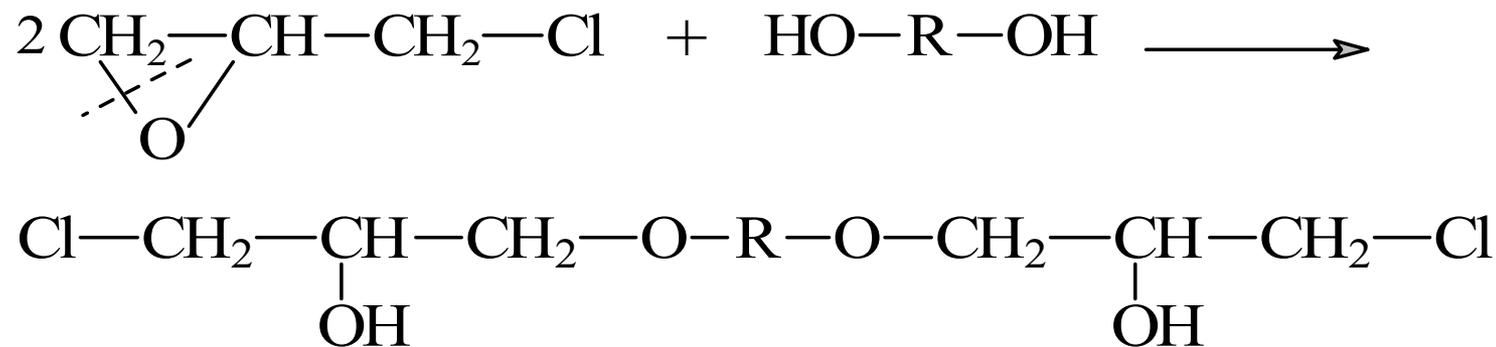
- 环氧树脂以一个或两个汉语拼音字母与两个阿拉伯数字作为型号，表示类别及品种。



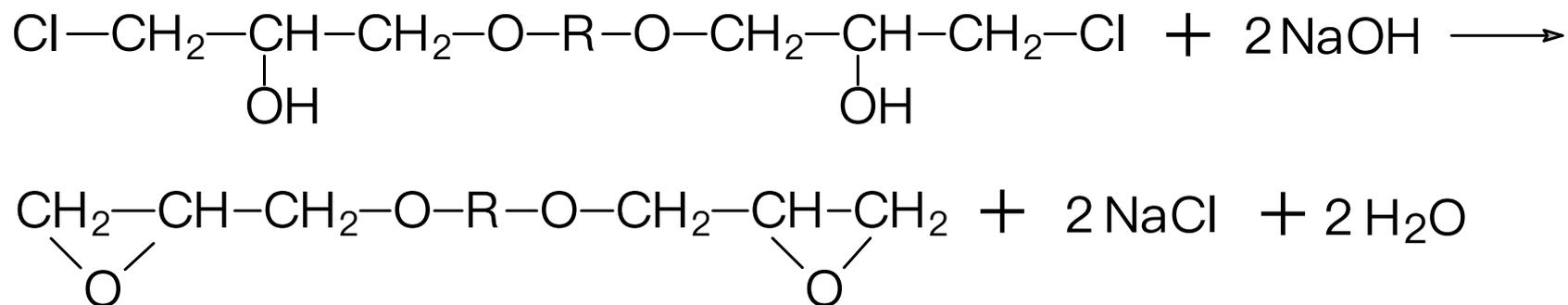
第二节 环氧树脂的合成原理

- 最常用的环氧树脂是双酚A同环氧氯丙烷反应制造的双酚A二缩水甘油醚，即双酚A型环氧树脂。
- 在环氧树脂中，它原料易得，成本最低，因而产量最大。国内约占环氧树脂总产量的90%，世界约占环氧树脂总产量75%~80%，被称为通用型环氧树脂。

(1) 在碱催化下，环氧氯丙烷的环氧基与双酚A酚羟基反应，生成端基为氯化羟基化合物——开环反应

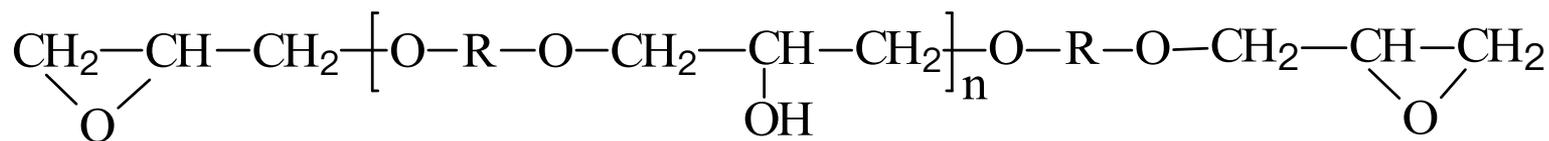
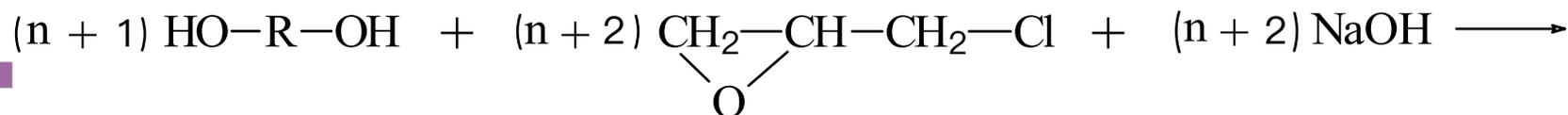


(2) 在氢氧化钠作用下，脱HCl形成环氧基——闭环反应

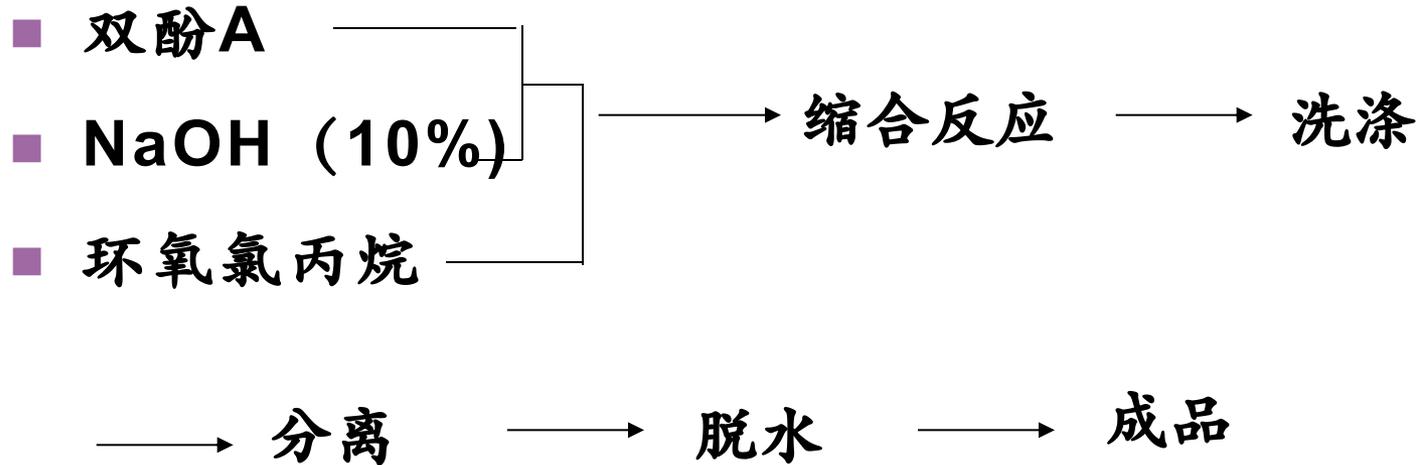


(4) 端羟基化合物与环氧氯丙烷作用，生成端氯化羟基化合物——开环反应

■ (5) 与NaOH反应，脱HCl再形成环氧基——闭环反应



工艺流程



- n 为平均聚合度。通常 $n = 0\sim 19$ ，相对分子质量340~7000。
- 调节双酚A和环氧氯丙烷用量比，可得到相对分子质量不同的环氧树脂。
- 液态双酚A环氧树脂：平均相对分子质量较低，平均聚合度 $n = 0\sim 1.8$ 。当 $n = 0\sim 1$ 时，室温下为液体，如E-51,E-44。
- 当 $n = 1\sim 1.8$ 时，为半固体，软化点 $>55^{\circ}\text{C}$ 。如E-31。

- 固态双酚A环氧树脂：平均相对分子质量较高。
- $n = 1.8 \sim 19$
- 当 $n = 1.8 \sim 5$ 时，为中等相对分子质量环氧树脂。
- 软化点 $55 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 。如E-20，E-12等。
- 当 $n > 5$ 时，为高相对分子质量环氧树脂，
- 软化点 $> 100^{\circ}\text{C}$ 。如E-06，E-03等。

- 双酚A型环氧树脂大分子结构具有以下特征：
- (1) 大分子的两端是反应能力很强的环氧基；
- (2) 分子主链上有许多醚键，是一种线型聚醚结构；
- (3) n 值较大的树脂分子链上有规律地、相距较远地出
- 现许多仲羟基，可以看成是一种长链多元醇；
- (4) 主链上还有大量苯环、次甲基和异丙基。

各结构单元赋予树脂以下功能：

- 环氧基和羟基赋予树脂反应性，使树脂固化物具有很强的
- 的内聚力和胶接力；
- 醚键和羟基是极性基团，有助于提高浸润性和粘附力；
- 醚键和C-C键使大分子具有柔韧性；
- 苯环赋予聚合物以耐热性和刚性。

环氧树脂的选择

- 1、从用途上选择
- 作粘接剂时最好选用中等环氧值（0.25-0.45）的树脂，如6101、634；作浇注料时最好选用高环氧值（ >0.40 ）的树脂，如618、6101；作涂料用的一般选用低环氧值（ <0.25 ）的树脂。

2、从机械强度上选择

- 环氧值过高的树脂强度较大，但较脆；
- 环氧值中等的高低温度时强度均好；
- 环氧值低的则高温时强度差些。
- 因为强度和交联度的大小有关，环氧值高固化后交联度也高，环氧值低固化后交联度也低，故引起强度上的差异。

3、从操作要求上选择

- 不需耐高温，对强度要求不大，希望环氧树脂能快干，
- 不易流失，可选择环氧值较低的树脂；
- 强度较好的，可选用环氧值较高的树脂。

第三节 环氧树脂的固化

- 环氧树脂本身是热塑性线型结构的化合物，不能直接
- 作胶粘剂使用，必须加入固化剂并在一定条件下进行固化
- 交联反应，生成不溶（熔）体型网状结构，才有实际应
- 用价值。因此，固化剂是环氧树脂胶粘剂必不可少的组
- 分。

1. 环氧树脂固化剂种类

- 常用环氧树脂固化剂有脂肪胺、脂环胺、芳香胺、聚酰胺、酸酐、树脂类、叔胺，另外在光引发剂的作用下紫外线或光也能使环氧树脂固化。常温或低温固化一般选用胺类固化剂，加温固化则常用酸酐、芳香类固化剂。

一、胺类固化剂

- 胺类固化剂包括脂肪族胺类、芳香族胺类和改性胺类，是环氧树脂最常用的一类固化剂。

- (1) 脂肪族胺类：

- 脂肪族胺类如乙二胺、二乙烯三胺等，由于具有能在常温下固化、固化速度快、粘度低、使用方便等优点，所以在固化剂中使用较为普遍。

- **(2) 芳香族胺类：**
- **芳香族胺类如间苯二胺等。由于分子中存在很稳定的苯环，固化后的环氧树脂耐热性较好。与脂肪族类相比，在同样条件下固化，其热变性温度可提高40 ~ 60℃。**

- **(3) 改性胺类：**
- **所谓改性胺类固化剂是指胺类与其它化合物的加成物。**

■ 二、酸酐类固化剂

- 酸酐类如顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐等都可以作为环氧树脂的固化剂。固化后树脂有较好的机械性能和耐热性，但由于固化后树脂中含有酯键，容易受碱侵蚀。酸酐固化时放热量低，适用期长，但必须在较高温度下烘烤才能完全固化。

三、合成类固化剂

- 有许多合成树脂，如酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、聚酰胺树脂等都含有能与环氧树脂反应的活泼基团，能相互交联固化。这些合成树脂本身都各具特性，当它们作为固化剂使用引入环氧结构中时，就给予最终产物某些优良的性能。

(1) 酚醛树脂

- 酚醛树脂可直接与环氧树脂混合作为胶粘剂，胶接强度高，耐温性能好。但在胶合时，必须加温加压处理，才能获得比较理想的效果。
- 作为固化剂的酚醛树脂是碱性催化剂制得的。

(2) 氨基树脂

- 羟甲基与环氧基、羟基起反应。
- 固化后，可提高机械强度、耐化学药品等性能。

(3) 聚酰胺树脂

- 聚酰胺本身既是固化剂，又是性能良好的增塑剂。只要两种树脂按一定量配合搅拌均匀，就可在常温下操作和固化。

酸酐类与胺类固化剂性能比较

项目	类别	
	有机胺	酸酐
混溶性	大部分为液体，易于互溶	大部分为固体，须熔化混合
用量	较严	较宽
配制量	不宜大量，现用现配	可配较大量
适用期	较短	较长
操作情况	固化时放热大，难控制	固化时放热小，易控制
固化温度	室温或高温皆可	需较高温度
固化产物	耐热性差，强度较低	耐热性较好，强度较高
毒性	较大	较小
价格	较高	较低

O N E



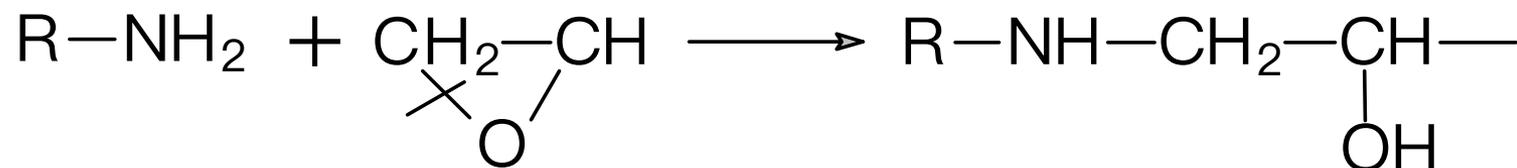
2. 环氧树脂固化原理

单击此处添加文本具体内容

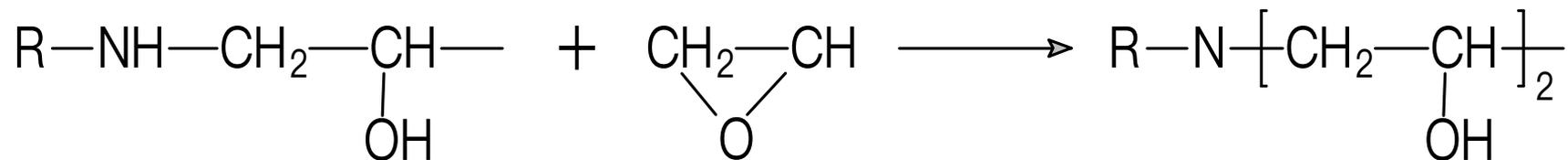
一、有机胺类固化环氧树脂反应

- 有机胺是一类使用最为广泛的固化剂。能与环氧树脂
- 脂
- 发生加成反应。
- 以伯胺为例，与环氧树脂的反应为：

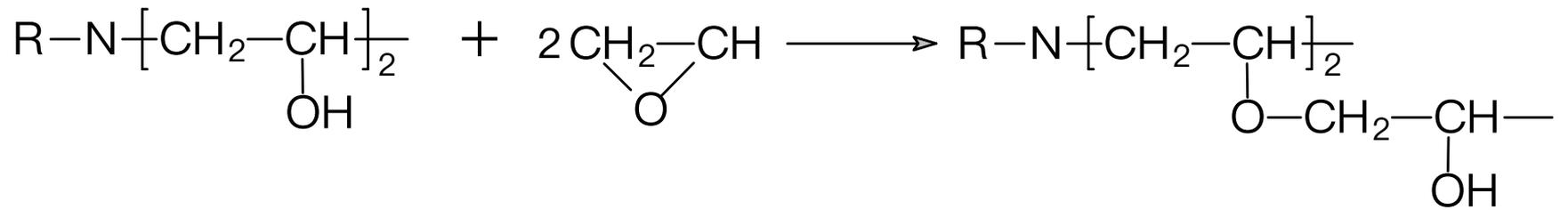
- (1) 伯胺与环氧基反应生成仲胺并产生一个羟基。



- (2) 仲胺与另外的环氧基反应生成叔胺并产生
- 另一个羟基。



- (3) 新生成的羟基与环氧基反应参与交联结构的形成。



- 含有羟基的醇、酚和水等能对固化反应起促进作用；
- 含有羧基、硝基、氰基等基团的试剂对固化反应
- 起抑制作用。

- 由以上反应机理可以看出，氨基与环氧基反应有严格定量关系，氨基上一个活泼氢和一个环氧基反应。
- 根据这种关系，可以计算出伯胺、仲胺类固化剂用量。
- 100g环氧树脂固化所需胺的质量 (g) x 为：

$$x = \frac{\text{环氧基} \times \text{胺的分子量}}{\text{胺中活泼氢原子个数}}$$

二、酸酐类固化环氧树脂反应

- 早在1936年，瑞士的Pierre Castan就开始用邻苯二甲酸酐固化的环氧树脂作假牙材料。这种用法在英国和美国申请了专利。

- 酸酐与环氧树脂反应速度非常缓慢，很少单独使用。常加入含羟基化合物或叔胺类化合物作促进剂，加快
- 固化反应进行。
- 酸酐与环氧树脂反应为：

- (1) 活泼氢对酸酐的开环作用
- 酸酐与羟基反应生成单酯和羧基。

- (2) 单酯的羧基与环氧基反应生成双酯，
- 又产生一个羟基。

- 100g环氧树脂固化所需酸酐的质量 (g) x 为：
- $x = k \times M(\text{酸酐分子量}) \times EV$ (环氧值)
- 式中 k ——经验数值一般取0.85

环氧胶粘剂在电子行业中的应用

- 1、环氧包封剂
 - 2、环氧粘接剂
 - 3、环氧底填剂
 - 4、环氧灌封剂
-

环氧包封剂

包封剂可以用于为引线键合或者细微元器件提供环境保护和增加机械强度。引线键合芯片及细微元器件的保护密封采用两种不同技术：

- Glob Tops包封，需要使用具有微调流动功能的密封剂，因为其流动能力必须确保引线被封装，而且密封剂不会流出芯片外。
- Dam和Fill，Dam技术用于限制低粘度填充(Fill)材料的流动，使其能够用于极细间距的引线。

Andhesive环氧包封剂采用热固化方式，具有高度可靠性，低热膨胀系数，高玻璃转化温度和低离子含量。这些包封剂可防止引线、芯片及元件受到恶劣环境、机械损坏和腐蚀影响。

这些包封材料采用改性环氧和特殊填料配制，具有经过认证的电子绝缘可靠性。环氧包封剂具有良好的高温稳定性和耐热冲击性，室温和高温下卓越的电绝缘性能，固化时的最低收缩性和低应力，以及卓越的耐化学性。可实现高产出和低成本의 组装。

环氧粘接剂

粘接剂又称为胶粘剂、粘合剂、接着剂。它是一种能把各种材料紧密结合在一起，并且具有良好的粘接强度及机械性能、电气性能的物质；

环氧粘接剂是目前合成胶粘剂中应用最为广泛的粘接粘接材料之一。一般在常温下（双组分）或通过加热（单组分）等方式完成粘接，固化产物具有优异的粘接性、耐热性、耐化学药品性及优良的电气性能；经过改性的环氧粘接剂可以完成许多特种行业和场合的粘接要求。

Andhesive环氧粘接剂主要采用热固化方式，专门针对电子工业中高可靠性、高效率生产的要求而开发设计，产品具有以下特性：

- 高粘接力，高剪切强度，适合多种材质的连接；
- 快速粘接，固化时间从几十秒到几十分钟不等；
- 可低温固化，能有效保护不能承受高温的材料；
- 多种粘度和触变的产品适用不同施胶工艺要求；
- 属完全反应型胶粘剂，不含溶剂及挥发性物质；
- 无铅ROHS、低卤HF符合电子行业的环保要求。

环氧底填剂

环氧底填剂是一种单组分热固化环氧胶粘剂，用于BGA、FLIPCHIP、CSP或POP底部填充制程。它能形成一致和无缺陷的底部填充层，通过消除由焊接材料引起的应力，提高元器件的可靠性和机械性能。此类材料能有效降低由于硅芯片与基板之间的总体温度膨胀特性不匹配或外力造成的冲击。此类材料可以对极细间距的部件进行快速填充，具有快速固化能力，拥有较长的工作寿命、使用寿命以及返修性能。返修性允许清除底填剂以便对电路板再度加以利用，从而节省了成本。

倒装芯片组装要求对焊接焊缝进行应力消除，以便延长热力老化和循环寿命。BGA、CSP、POP组装需要使用底填剂，以提高元件在弯折、振动或跌落试验时的机械完整性。Andhesive的环氧底填剂固化后具有卓越的应力荷载消减能力，合理的CTE、弹性模量及Tg温度的匹配，可有效递减外力以提高元件的可靠性能。另外针对不同芯片焊点分布的特性设计了不同流动及固化速率的产品以匹配多种组装要求。另外特殊助剂的加入可有效减少异形芯片的空洞形成，并兼容更多的其它助焊材料及基材。

环氧灌封剂

灌封是环氧树脂的一个重要应用领域。已广泛地用于电子器件制造业，是电子工业不可缺少的重要绝缘材料。

灌封，就是将液态环氧树脂复合物用机械或手工方式灌入装有电子元件、线路的器件内，在常温或加热条件下固化成为性能优异的热固性高分子绝缘材料。它的作用是：强化电子器件的整体性，提高对外来冲击、震动的抵抗力；提高内部元件、线路间绝缘，有利于器件小型化、轻量化；避免元件、线路直接暴露，改善器件的防水、防潮性能。

Andhesive环氧灌封剂属于单组份热固化类型的环氧灌封材料，适用于少量灌封及需要精密控制灌封工艺的产品。

此类环氧灌封材料采用改性环氧和特殊填料配制，具有经过认证的电子绝缘可靠性。环氧灌封剂具有良好的高温稳定性和耐热冲击性，室温和高温下卓越的电绝缘性能，固化时的较低收缩性和低应力，以及卓越的耐化学性。单组份灌封材料具有所需灌封设备简单，使用方便，灌封产品的质量对设备及工艺的依赖性小等特性。

胶粘剂相关术语

- 触变性
- 触变指数
- 粘度
- 运动粘度
- 玻璃转化温度
- 热膨胀系数
- 邵氏硬度
- 拉伸模量
- 介电常数
- 介电损耗
- 体积电阻率
- 剪切强度
- 拉伸强度
- 耐侯性
- 疲劳寿命

触变性(Thixotropy)

在压力点胶工艺中,未施加压力时,胶成粘度状态,不会出现流淌,一旦受到压缩空气的作用,并以较高速度通过胶嘴针孔,在离开孔嘴后很快就恢复到原来状态,并能保持一定的形状的特性。

一般来说,触变性越好,触变指数越大,也就是流体在剪切力作用下结构被破坏后恢复原有结构的能力越好。

触变指数(Thixotropic Index)

触变指数(TI)通常以布氏粘度测定:

$$TI = \frac{\text{低转速时测得的粘度}}{\text{高转速时测得的粘度}}$$

TI 越高,一般认为触变性越高

粘度(Viscosity)

通常指的是动力粘度,指流体受到外力作用分子间产生的内摩擦力的量度.

粘度单位:

物理单位制(CGS):

$$100 \text{厘泊}(1 \text{cp}) = 1 \text{泊}(1 \text{p})$$

国际单位制(SI):

$$1000 \text{mPa}\cdot\text{s} = 1 \text{Pa}\cdot\text{s}$$

$$1 \text{cp} = 1 \text{mPa}\cdot\text{s}$$

运动粘度

液体在重力作用下流动时的内摩擦力量度。
其值为相同温度下的动力粘度与密度之比。

单位： m^2/s (SI)

习惯用cst — 厘斯

$$1\text{cst} = 10^{-6}\text{m}^2/\text{s} = 1\text{mm}^2/\text{s}$$

玻璃转化温度(Glass Transition Temperature)

非晶聚物有三种力学状态:玻璃态,高弹态和粘流态.

通常把玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转化,它所对应的转变温度即为玻璃转化温度.

热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion)

热膨胀是指物体的体积或长度随着温度升高而增大的物理性质，而热膨胀系数则是物体因受热而膨胀的数值，热膨胀可以用线膨胀系数或体积膨胀系数表示。

$$L=a.L_0.T$$

L- 长度变化值

L₀- 长度原始值

T- 温度变化值

a- 热膨胀系数(CTE)

邵氏硬度(Shore hardness-D)

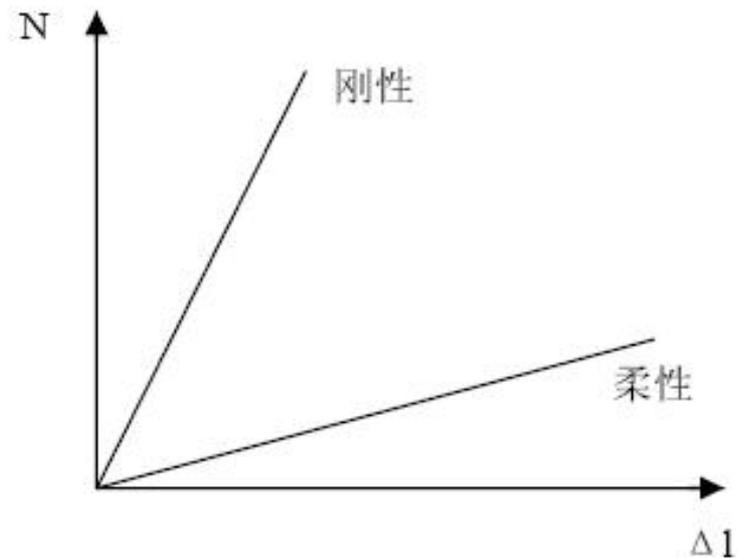
邵氏硬度用于确定塑料或橡胶等软性材料的相对硬度，它测量了规定压针在指定压强和时间条件下的针入度。

邵氏硬度计可分为A型、C型、D型，A型用于测量软质橡胶，C和D型用于测量半硬和硬质橡胶。

拉伸模量(Tensile modulus)

拉伸模量又称为杨氏模量,表征材料对拉伸作用力响应的参数.通常用“E”表示.

在应力-应变曲线中,起始斜率大的,则材料的伸长率小,表示杨氏模量高,这种材料称为“刚性材料”,反之则为“柔性材料”。



介电常数(Dielectric constant)

介电常数又称电容率(Permittivity),指电容器的极板间充满电介质时的电容与极板间为真空时的电容之比值称为(相对)介电常数.

介电常数决定了电信号在该介质中的传播速度.介电常数越低,信号传送速度越快.

介电常数值的大小与介质本身的特性有关,还与测试方法,测试频率及温度等因素有关

介电损耗(Dielectric loss)

表示绝缘材料质量的指标之一.它表示在电压作用下引起的能量损耗.介电损耗越小,绝缘材料的质量越好.绝缘性能也越好.

体积电阻率(Volume resistivity)

指材料每单位立方体积的电阻.

体积电阻越高,表示材料用做电绝缘部件的效能就越高.

剪切强度(shear strength)

在平行于胶层的载荷作用下，胶接试样破坏时，单位胶接面上所承受的剪切力。

拉伸强度(tensile strength)

在垂直于胶层的载荷作用下，胶接试样破坏时，单位胶接面上所承受的拉伸力 (Mpa) 。

耐侯性(resistance)

胶接试样经环境（水分或湿气等）作用后保持其胶接性能的能力。

疲劳寿命(fatigue life)

在规定的载荷、频率等条件下，胶接试样破坏时的交变应力或应变循环次数。

感谢大家的分享交流

如果有任何的疑问联系我们

东莞市仕友粘合材料有限公司
广东省东莞市长安镇沙头振安中路318号联合商业大厦1501室