

环氧树脂封装模具清模胶的制备及其清模效果评价

黄 剑,曹溪微,季常青,陆晓中*

(北京石油化工学院,北京 102617)

摘要:以天然橡胶和顺丁橡胶为主体材料,采用新型清模剂制备用于环氧树脂封装模具的清模胶,并从清模剂的释放特性、清模胶与环氧树脂的粘合强度、清模剂胶对环氧树脂的溶胀性三方面进行评价。结果表明:与硫黄/交联剂BIPB清模胶相比,交联剂BIPB清模胶中的清模剂更容易散逸出来,其具有较好的清模效果;清模胶与环氧树脂的粘合强度和溶胀性主要受硫化温度和硫化时间的影响,适当延长硫化时间有利于提高清模胶与环氧树脂的粘合强度,从而改善清模效果。

关键词:封装模具;环氧树脂;清模胶;清模剂;粘合强度;溶胀性;评价方法

中图分类号:TQ330.38⁺7;TG76

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)11-0848-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0848



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

清模胶清模已成为环氧树脂封装模具的主要清洗方法之一。环氧树脂封装模具的污垢具有粘附力强、去除困难等特点,在模具上堆积会造成环氧树脂塑封件表面瑕疵、离型困难等问题^[1-2]。与传统手工清模和化学浸泡清模相比,清模胶清模具有无需拆卸模具、操作方便、污染小、速度快、清洗效果好等优点^[3-5]。迄今为止,国内外对清模胶清模机理的研究较少,国内自主研发生产的清模胶大多存在清模效率低、清模时间长、异味较大等问题。

合适的清模剂既能软化磨具表面残留的环氧树脂和污垢,使清模胶粘附并脱除污垢,又能够在模具表面形成一层保护膜,防止堆积的环氧树脂和污垢损伤模具,使环氧树脂塑封件更容易离型,并延长封装模具的使用寿命。

本工作以天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR)为主体材料,采用新型清模剂制备用于环氧树脂封装模具的清模胶,并对其清模效果进行评价。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR5,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;BR,牌号9000,北京燕山石油化工有限公司产品;

公司产品;白炭黑,北京德科岛金科技有限公司产品;钛白粉R930,日本石原产业株式会社产品;交联剂BIPB,上海方锐达化学品有限公司产品;清模剂,三乙醇胺/乙二醇苯醚/二乙二醇丁醚[体积比为1/1/1(通过正交试验得出的最佳比例)]混合溶剂,自制。

1.2 配方

1[#]配方:NR/BR 50/50,白炭黑 30,钛白粉 20,硬脂酸 1,氧化锌 4,清模剂 16,硫黄/交联剂BIPB 2/3。

2[#]配方:除硫黄/交联剂BIPB用量比为0/5外,配方其他组分和用量同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

RM200C型转矩流变仪,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;GT-M2000FA型无转子发泡硫化仪,高铁检测仪器有限公司产品;XLB-300×300型平板硫化机,青岛锦九洲橡胶机械有限公司产品;HTG-1型热重(TG)分析仪,北京恒久科学仪器厂产品;REGER-300型万能试验机,瑞格仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用常规密炼工艺进行混炼,先将NR和BR共混制备NR/BR共混胶,然后将NR/BR共混胶与其他配合剂进行混炼,加料顺序为:NR/BR共混胶→钛白粉、硬脂酸和氧化锌→白炭黑和清模

作者简介:黄剑(1994—),男,江苏无锡人,北京石油化工学院在读硕士研究生,主要从事高分子材料加工与改性的研究。

*通信联系人(2198283238@qq.com)

剂→硫黄和交联剂,每组物料的加料间隔时间小于1 min,加料完毕后以 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转子转速混炼4 min。混炼胶在开炼机上出片,下片厚度约为2 mm。混炼胶于室温下停放12 h后使用。

1.5 清模机理

清模过程可分为两步。

第1步:清模剂释放(如图1所示)。清模剂在压力和温度作用下从清模胶中释放出来,对模具表面残留的环氧树脂发挥溶胀软化作用。同时,清模剂中的螯合剂对含有金属离子的污垢发生特殊吸附,减弱污垢对模具金属表面的粘附性、絮凝性和沉积性^[6]。清模剂的吸附力越大,对环氧树脂和污垢的去除作用越好。

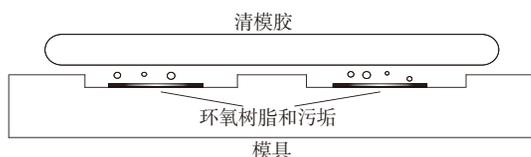


图1 清模剂释放示意

第2步:清模胶和环氧树脂和污垢交联(如图2所示)。清模胶与软化后的环氧树脂和污垢粘合,在清模胶硫化脱模时将环氧树脂和污垢带离型腔。

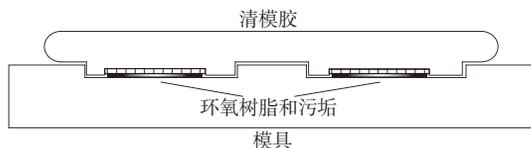


图2 清模胶与环氧树脂和污垢交联示意

清模胶的粘合机理^[7]分析如下。

(1) 清模胶具有流动性,能够浸润环氧树脂和污垢表面,并渗入环氧树脂和污垢表面空隙中。

(2) 清模胶对模具表面的环氧树脂和污垢发生吸附作用。

(3) 清模胶与模具表面环氧树脂和污垢中的某些官能团发生化学反应,以化学键相结合。

(4) 在高温下清模胶向环氧树脂和污垢分子中扩散,在清模剂作用下,橡胶的长链分子穿过接触界面,与被粘附的环氧树脂和污垢分子结合,从而在清模胶硫化脱模时除去环氧树脂和污垢。

1.6 清模效果评价

根据清模胶清模机理,清模效果可通过如下3点进行评价。

(1) 清模剂的释放特性。通过清模剂和清模胶的TG分析,对比清模剂的质量损失率为10%时的温度(T_{10})、质量损失率为50%时的温度(T_{50})和质量损失速率最大时的温度(T_{max}),以及清模胶的 T_{max} 和清模胶硫化时的质量损失状况来评价清模剂的释放特性。

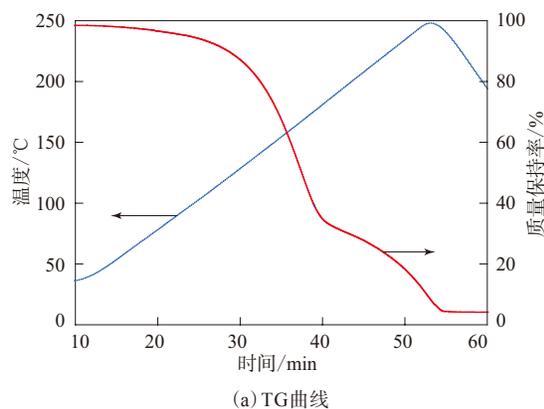
(2) 清模胶与环氧树脂的粘合强度。通过测试清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度来评价清模胶与环氧树脂的粘合效果。

(3) 清模胶对环氧树脂的溶胀性。也通过清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度来评价清模剂对环氧树脂的溶胀作用。

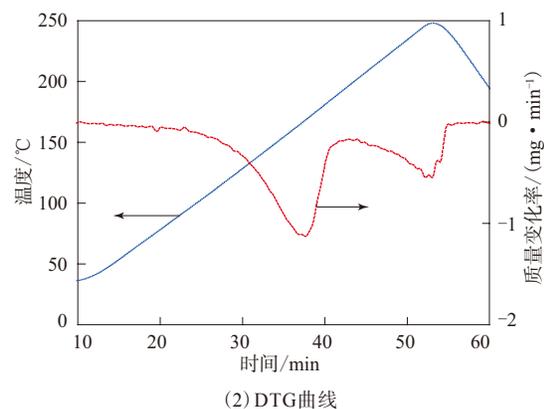
2 结果与讨论

2.1 清模剂的释放特性

清模剂TG和微分热重(DTG)曲线如图3所示。从图3可以看出:清模剂的 T_{50} 和 T_{max} 非常接近,且均在170 °C左右,这说明清模剂中三乙醇胺/乙二醇苯醚/二乙二醇丁醚配比较合适,在正常硫化



(a) TG曲线



(2) DTG曲线

图3 清模剂的TG和DTG曲线

温度下能达到最佳释放速度; T_{10} 为 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这说明清模剂不易挥发, 有较好的操作加工性, 室温下能够长期存放。

不同硫化体系清模胶的TG和DTG曲线分别如图4和5所示。

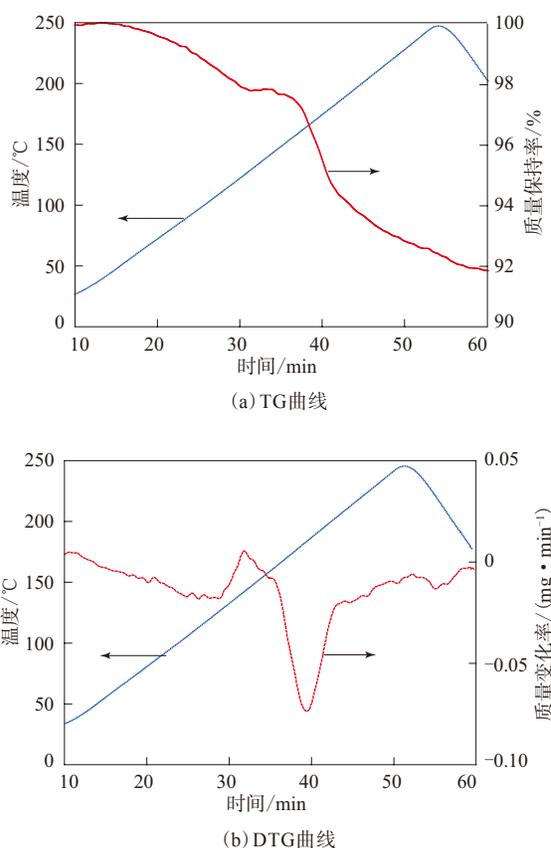


图4 硫黄/交联剂BIP清模胶的TG和DTG曲线

从图4和5可以看出: 硫黄/交联剂BIPB清模胶的 T_{\max} 为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这与清模剂相吻合, 此时的质量损失速率为 $0.076\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$; 交联剂BIPB清模胶的 T_{\max} 为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 远低于硫化温度, 此时的质量损失速率为 $0.024\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 小于硫黄/交联剂BIPB清模胶; 温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 硫黄/交联剂BIPB清模胶的DTG曲线到达第1次最低点, 最大质量损失率为 $0.018\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 此时曲线的变化趋势与交联剂BIPB清模胶相似; 经过第1次最低点后, 硫黄/交联剂BIPB清模胶的DTG曲线出现一段平坦区, 究其原因, 此时清模胶的交联速度大于清模剂的释放速度, 清模剂被密封在清模胶内, 待温度继续升高, 清模剂的蒸汽压增大, 在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右蒸汽压超过清模胶自身的强度后, 清模剂才能冲破清模胶的束缚

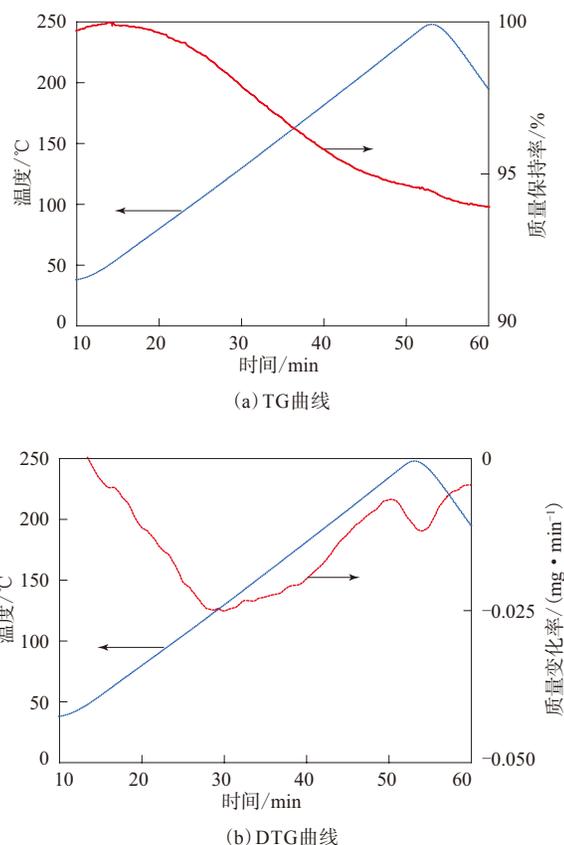


图5 交联剂BIPB清模胶的TG和DTG曲线

而逃逸出来, 致使质量损失速率急剧增大。

不同硫化体系清模胶在 $170, 185$ 和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别硫化 $5, 10$ 和 15 min 时的质量损失率如表1所示。

从表1可以看出: 在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硫化时, 两种硫化体系清模胶的质量损失率接近; 在 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硫化时, 交联剂BIPB清模胶的质量损失率大于硫黄/交联剂BIPB清模胶, 这是由于硫黄/交联剂BIPB清模胶的交联强度较大, 阻止了清模剂的释放; 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 硫化时, 交联剂BIPB清模胶的质量损失率也大于硫黄/交联剂BIPB清模胶, 但两者的差距减小, 这

表1 不同硫化体系清模胶在 $170, 185$ 和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别硫化 $5, 10$ 和 15 min 时的质量损失率 %

硫化温度/ $^{\circ}\text{C}$	硫化时间/min		
	5	10	15
硫黄/交联剂BIPB清模胶			
170	1.621	2.171	3.027
185	1.777	2.127	2.352
200	2.584	2.896	3.125
交联剂BIPB清模胶			
170	1.639	2.252	2.826
185	2.286	2.710	3.110
200	2.928	3.215	3.536

是由于此时的清模剂释放速度远大于交联速度。上述原因也可通过清模胶的硫化曲线(如图6所示)进行解释。

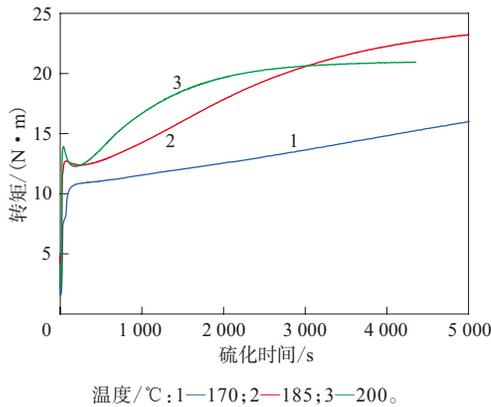


图6 不同温度下交联剂BIPB清模胶的硫化曲线

从图6可以看出,随着硫化时间延长,3种硫化温度清模胶的转矩呈逐渐增大趋势,但三者的曲线斜率(即硫化速率)不同,且硫化温度越高,硫化速率越大。分析认为,一方面,硫化温度越高,硫化速率越快,相同时间内胶料的硫化程度越大,清模剂越不易从清模胶中散逸出来;另一方面,温度越高,清模剂的蒸气压越高,其从清模胶中散逸出来的动力越大,这两者竞争的结果导致了表1中的数据变化。

从图6还可以看出,在硫化初期(10 min内),清模胶的转矩出现稍微减小现象,且温度越高,这种减小现象越明显,这可能是因为高温下清模剂更容易从清模胶中散逸出来,导致胶料的密度瞬时减小(类似于发泡作用)。

综上所述,清模胶采用交联剂BIPB时,清模剂更容易从清模胶中散逸出来,因此清模胶适宜采用交联剂BIPB硫化。

2.2 清模胶与环氧树脂的粘合强度

清模胶与环氧树脂的粘合强度表现为清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度。不同硫化温度和硫化时间下清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度分别如图7和8所示。从图7和8可以看出:随着硫化温度升高,交联剂BIPB清模胶对环氧树脂的拉伸剪切强度呈增大趋势;硫黄/交联剂BIPB清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度呈先减小后增大趋势,这是由于清模胶中的清模剂在185 °C左右质量损失率较大。随着硫化时间延长,大部分清模胶与环

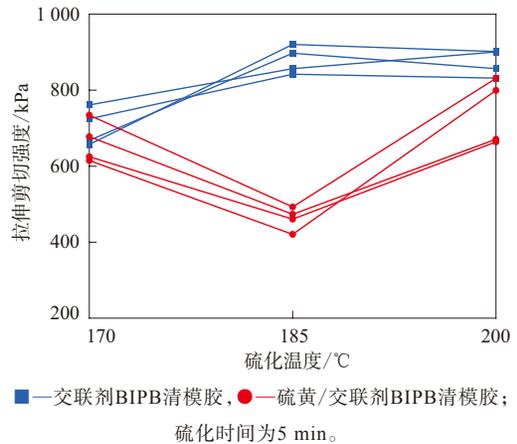


图7 不同硫化温度下清模胶对环氧树脂的拉伸剪切强度
硫化时间为5 min。

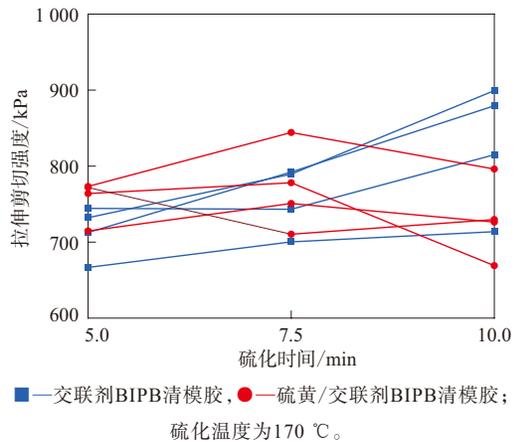


图8 不同硫化时间下清模胶对环氧树脂的拉伸剪切强度
硫化温度为170 °C。

氧树脂的拉伸剪切强度呈增大趋势;部分硫黄/交联剂BIPB清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度呈减小趋势,这可能是由于硫化时间过长而使得清模胶过硫。

2.3 清模胶对环氧树脂的溶胀特性

清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度也与清模胶对环氧树脂的溶胀特性有关。图9示出了经185和200 °C硫化的清模胶与环氧树脂的拉伸剪切样品。由图9可见:经185 °C硫化的清模胶已经将环氧树脂表层粘附下来;经200 °C硫化的清模胶粘附面积和深度进一步增大。经185 °C硫化的清模胶与环氧树脂拉伸剪切强度为897.2 kPa,而200 °C下清模胶与环氧树脂的拉伸剪切强度反而减小至856.6 kPa,这是因为清模胶中的清模剂对环氧树脂有溶胀作用,降低了环氧树脂自身的机械强度,



(a) 185 °C (拉伸剪切强度为897.2 kPa)



(b) 200 °C (拉伸剪切强度为856.6 kPa)

交联剂BIPB清模胶,硫化时间为5 min。

图9 经185和200 °C硫化的清模胶与环氧树脂的
拉伸剪切切片

使得清模胶在较小的强度下就能从环氧树脂表面脱离。

3 结论

(1) 清模胶的清模效果可以从清模剂的释放

特性、清模胶与环氧树脂的粘合强度、清模剂对环氧树脂的溶胀性三方面进行评价。

(2) 与硫黄/交联剂BIPB清模胶相比,交联剂BIPB清模胶中的清模剂更容易散逸出来,其具有较好的清模效果。

(3) 清模胶与环氧树脂的粘合强度和溶胀性主要受清模胶硫化温度和硫化时间的影响。适当延长硫化时间有利于提高清模胶与环氧树脂的粘合强度,从而改善清模效果。

参考文献:

- [1] Huang W C, Hsu C M, Yang C F. Recycling and Refurbishing of Epoxy Packaging Mold Ports and Plungers[J]. *Inventions*, 2016, 1 (2): 11.
- [2] Jhavar S, Paul C, Jain N. Causes of Failure and Repairing Options for Dies and molds: A review[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2013, 34: 519-535.
- [3] 霍炬. 国内半导体封装清模材料的最新进展及趋势[J]. *电子与封装*, 2006, 6(1): 3-7.
- [4] 李汉堂. 模具清洗橡胶[J]. *现代橡胶技术*, 2015, 41(2): 46.
- [5] 孙铁英, 杨保利, 冯巧. 内脱模剂935P在EPDM密封胶料中的应用[J]. *橡胶工业*, 1999, 46(8): 480-481.
- [6] 刘云. 化学. 洗涤剂:原理. 原料. 工艺. 配方[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] 肖凤亮, 梁彬. 橡胶黏合应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

收稿日期: 2019-05-16

Preparation of Mold Cleaning Rubber for Epoxy Packaging Mold and Evaluation of Its Cleaning Effect

HUANG Jian, CAO Xiwei, JI Changqing, LU Xiaozhong

(Beijing Institute of Petroleum and Chemical Industry, Beijing 102617, China)

Abstract: The mold cleaning rubber for epoxy resin packaging mold was prepared using natural rubber and butadiene rubber as the main material with new mold cleaning agent, and the release characteristics of mold cleaning agent, the bonding strength of mold cleaning rubber and epoxy resin, the swelling of epoxy resin by the mold cleaning rubber were evaluated. The results showed that compared with the mold cleaning rubber with sulfur/crosslinking agent BIPB, the rubber containing only BIPB had a better cleaning effect due to the easy diffusion of the cleaning agent. The bonding strength and swelling property between mold cleaning rubber and epoxy resin were mainly affected by the curing temperature and curing time. Prolonging the curing time was beneficial to improving the bonding strength and thereby improving the cleaning effect.

Key words: packaging mold; epoxy resin; mold cleaning rubber; cleaning agent; bonding strength; swelling property; evaluation method