國立交通大學

應用化學所

碩士論文

含硫與芳香環之高折射率環氧樹脂的合成與硬化後物 性研究

Synthesis and Physical Properties of Sulfur and Aromatic

Ring-Containing Epoxy Resins with High Refractive



學生:黃俊豪

指導教授:林木獅博士

中華民國九十三年七月

含硫與芳香環之高折射率環氧樹脂的合成與硬化後物 性研究

Synthesis and Physical Properties of Sulfur and Aromatic Ring-Containing Epoxy Resins with High Refractive Index

研究生: 黄俊豪

Student : Chun-Hao Huang

指導教授:林木獅 博士

Advisor : Dr. Mu-Shin Lin



A Thesis Submitted to Department of Applied Chemistry College of Science National Chaio Tung University in partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Applied Chemistry July 2004 Hisnchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年七月

Synthesis and Physical Properties of Sulfur and Aromatic Ring-Containing Epoxy Resins with High Refractive Index

Student : Chun-Hao Huang

Advisor : Dr. Mu-Shin Lin

Instituted of Applied Chemistry National Chioa Tung University



This research is focused on syntheses of three novel difunctional epoxies containing sulfur and benzene ring.:Epoxy {Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol}, Epoxy {Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl -5-methylphenol)}, Epoxy {Diglycidyl thioether of 4,4'-thiodibenzen-ethiol}. The properties of the epoxies which we synthesized were compared with that of commercially available 830LVP epoxy. These epoxies were further cured with two anhydrides and two thiols.

Optical properties including refractive index and ultraviolet/visible spectrum were characterized. Thermal properties of these epoxy resins were also studied by Thermogravimetric Analyzer (TGA),Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Thermal Mechanical Analyzer (TMA).

Experimental results showed that Epoxy /4,4'-thiodibenzenethiol (CA).Indicate the highest refractive index of 1.7328.Becase this system contains the highest percentage of sulfur and aromatic ring carbons. All samples showed good transparency of 80% to 90%.In addition TGA thermograms indicated good thermal stabilities for all these samples. The unset of 5% weight loss occurred at temperatures higher than 270 .



含硫與芳香環之高折射率環氧樹脂的合成與硬化後物性研究

研究生: 黃俊豪

指導教授:林木獅 博士

交通大學應用化學所



本研究合成三種不同含硫量的環氧樹脂:即Epoxy {Diglycidyl ether of 4,4'-thiodiphenol }, Epoxy {Diglycidyl ether of 4,4'-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol)}, Epoxy {Diglycidyl thioether of 4,4'-thio-dibenzenethiol },並選用商品環氧樹脂830LVP做為比較組,分別與兩種酸酐及兩種硫醇硬化劑硬化,可得到12組材料,由這些材料探討含 硫量以及含芳香環比例對於折射率的影響,並討論光穿透度,即測量 以光波長為589nm光的折射率以及在可見光/紫外光區域的穿透性。

鑑定分析,以FT-IR研究其交聯行為,以動態DSC探討交聯動力 學,以TGA,TMA,測量熱裂解以及熱機械性質。

Epoxy /4,4'-thiodibenzenethiol(CA)含硫量以及含芳香環的比

例皆為所有配方中較高的,擁有最高的折射率(1.7328),本論文的所 有系統在光波長為400nm以上的光穿透度皆可以達到80%至90%。 TGA結果顯示,本論文配方系統中皆有良好的抗熱性,均因為含有雙 苯環的結構,在5%的重量損失溫度都在270℃以上。



誌謝

本論文得以完成,完全承蒙於恩師 林木獅博士兩年來的細心指導,在此致上最崇高的敬意。

感謝口試委員 李選能教授、黃華宗教授能在百忙之中費心審查 論文,提供作學問的金玉良言。

感謝學長 天哥給予我實驗上諸多的指導與幫忙,在遇到挫敗時給 我方向。謝謝學長王Sir在實驗上給予我許多寶貴的意見。另外謝謝學長 阿仁、志浩、布萊恩給予我實驗上寶貴的經驗及意見。當然還要謝謝學 長 小張在課業實驗以及生活上給予我的幫助。

感謝學長 小南、小傑以及實驗室共度兩年的夥伴們 小蘇、阿澍, 陪著我在實驗之餘的 NBA 廝殺,當然常常被我電也帶給我莫名的成就 感,阿澍想在我面前灌藍在練一萬年,小蘇灌籃秀喔,小傑好好的練啦! 當然我唯一的學弟 毓楝也要好好的謝謝一番,感謝你都最早來開門讓 學長我可以無後顧之憂的睡,還有在實驗上給予我的協助,雖然常常做 不出來,不過在我心中你是最好的學弟。 這篇論文得來不易,特別要感謝我的麻機 賽鳥在實驗之餘帶給我 歡笑與樂趣,還有翔暘、少爺、火龍、凱芳、等等謝謝你們一路上的陪 伴,還有小 Ki 回家後我會好好陪你的,當然還要感謝我那可愛的女朋 友一路上給予我鼓勵以及陪伴,體諒我讓我毫無後顧之憂。

最後我要感謝我的父母謝謝你們在這一路上的支持,在我的生活及 精神上給予我最大的支持與鼓舞,讓我可以沒有後顧之憂的完成我的 學業。茲這得來不易的成果與你們分享。



目錄

頁次

英文	摘	要.	••••	••••	••••	••••	••••	•••••	•••••	••••	••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	i
中文	摘	要.	•••	•••	•••	••••	••••	••••	••••	••••			••••	••••	••••	••••	• • • • •	••••	iii
目錄			•••	•••	•••	••••	••••	••••	••••	••••			••••	••••	••••	••••	• • • • •	••••	V
表目	錄		•••	•••	•••	••••	••••	••••	••••	••••		••••	••••	••••	••••	••••		••••	xi
圖目	錄		•••	•••	•••	• • • •	••••	••••	• • • •	• • • • •		• • • • •	••••	••••	••••	• • • • •		••••	xiii

第一章 緒論	1
1-1 高折射環氧樹脂的應用	1
1-1-1 作為 LED 的封裝材料	1
1-1-2 光學接著劑 (Optical Adhesive)	3
1-1-3 光學鏡片	6
1-2 關於環氧樹脂的介紹與原理	7
1-2-1 環氧樹脂的簡介	7
1-2-2 環氧樹脂硬化反應機構	9
1-2-2-1 常見的環氧樹脂硬化劑	9
1-2-2-2 環氧樹脂與酸酐類硬化劑	9
1-2-2-3 環氧樹脂與硫醇類類硬化劑	11

1-2-3 環氧樹脂硬化之流變行為與動力學13
1-3 高折射率高分子材料簡介16
1-3-1 高分子折射率16
1-3-2 高折射率有機材料17
1-4 文獻回顧19
1-4-1 含硫光學樹脂19
1-4-1-1 含硫環氧樹脂19
1-4-1-2 高折射率環硫型光學樹脂20
1-4-2 其他商業上以硫原子提高高分子折射率的文獻分析21
1-4-3 使用複合材料的方式提高折射率的文獻分析
1-4-4 由高分子結構著手提高折射率的文獻分析
1-5 研究動機
第二章 實驗部份
2-1 實驗材料
2-1-1 環氧樹脂系統
2-1-2 其他實驗相關藥品32
2-2 實驗儀器與設備
2-3 實驗流程

vi

2-4 合成環氧樹脂單體	37
2-5 環氧當量滴定	41
2-6 合成化合物鑑定	43
2-6-1 ¹ H 核磁共振光譜4	13
2-6-2 ¹³ C 核磁共振光譜4	13
2-6-3 紅外線光譜分析4	3
2-7 交聯行為分析	43
2-7-1 交聯配方4	3
2-7-1-1 Epoxy/CA System4	13
2-7-1-2 Epoxy/CA System4	15
2-7-1-3 Epoxy/CA System	17
2-7-1-4 Epoxy/CA System4	18
2-7-2 動態 DSC 分析4	49
2-7-3 交聯過程的 FT-IR 分析	50
2-8 試片製作	50
2-8-1 熱分析試片5	50
2-8-2 UV/VIS Transmission 测量試片的製備	51
2-8-2-1 石英基材的清洗5	51
2-8-2-2 UV/VIS Transmission 試片製作5	51

2-8-3 折射率测量試片的製備(film)	52
2-8-3-1 環氧樹脂與 CA I 、CA II、CA Ⅳ	52
2-8-3-2 環氧樹脂與 CAⅢ	52
2-9 交聯後材料性質測試	53
2-9-1 熱重量分析儀(TGA)分析	53
2-9-2 熱膨脹係數的測試(TMA)	53
2-9-3 微差熱掃描卡計(DSC)	53
2-9-4 凝膠分率之測試(Gel fraction)	54
2-9-5 折射率測試	54
2-9-6 透明度測試(UV/VIS Transmission)	54
第三章 結果與討論	55
3-1 合成環氧樹脂單體之鑑定與分析	55
3-1-1 Epoxy	55
3-1-1-1 合成流程	55
3-1-1-2 結構鑑定分析	55
3-1-1-3 結果整理	56
3-1-2 Epoxy II	57
3-1-2-1 合成流程	57
3-1-2-2 結構鑑定分析	57

3-1-2-3 結果整理	
3-1-3 EpoxyⅢ	59
3-1-3-1 合成流程	59
3-1-3-2 結構鑑定分析	59
3-1-3-3 結果整理	60
3-2 環氧樹脂的交聯行為探討	61
3-2-1 決定硬化條件(動態 DSC 分析)	61
3-2-1-1 環氧樹脂與酸酐類硬化劑 (CAⅠ, CAⅡ)	61
3-2-1-2 環氧樹脂與硫醇類硬化劑 (CAⅢ, CAⅣ)	63
3-2-2 由動態 DSC 試算反應活化能	66
3-2-3 紅外線光譜分析	67
3-2-3-1 Epoxy I /CA I 之反應 FT-IR 分析	68
3-2-3-2 Epoxy I /CAⅡ之反應 FT-IR 分析	68
3-2-3-3 Epoxy I /CAⅢ之反應 FT-IR 分析	69
3-2-3-4 Epoxy I /CAIV之反應 FT-IR 分析	69
3-2-4 凝膠分率測試	70
3-3 交聯產物光學性質分析	72
3-3-1 折射率分析	72
3-3-1-1 相同硬化劑不同環氧樹脂的折射率分析比較	72

3-3-1-2 相同環氧樹脂不同硬化劑的折射率分析比較74
3-3-2 光穿透度探討
3-3-2-1 相同環氧樹脂不同硬化劑的比較
3-3-2-2 相同硬化劑不同環氧樹脂的比較
3-4 交聯產物熱性質分析78
3-4-1 玻璃轉移溫度
3-4-1-1 不同硬化劑的比較
3-4-1-2 不同環氧樹脂的比較
3-4-1-3 結論
3-4-2 TMA 熱機械分析
3-4-3 熱重分析儀(TGA)的分析結果81
3-4-3-1 相同環氧樹脂不同硬化劑的比較82
3-4-3-2 相同硬化劑不同環氧樹脂的比較82
3-4-3-3 結論

第四章	結論	84
-----	----	----

第五章 爹	參考文獻	86
-------	------	----

表目錄

Table.1-1 Merits of Adhesives for Optical Applications
Table.1-2 The relationships between the refractive index of resins and the edge thickness and mass of spherical lenses7
Table.1-3 Comparisons of Optical Materials 18
Table.1-4 Comparisons of Refractive Indices of Inorganic and Organic Materials
Table.2-1 Melt mixing temperature and calculation of the amount of CA for equivalent ratio of epoxy to CAcalculation of the amount of
Table.2-2 Melt mixing temperature and calculation of the amount of CA for equivalent ratio of epoxy to CAcalculation of the amount of
Table2-3 Melt mixing temperature and calculation of the amount of CA for equivalent ratio of epoxy to CA
Table.2-4 Melt mixing temperature and calculation of the amount of CA for equivalent ratio of epoxy to CAcalculation of the amount of
Table.3-1 環氧樹脂與 CA I 動態 DSC 分析結果
Table.3-2 環氧樹脂與 CAⅡ動態 DSC 分析結果62
Table.3-3 Curing conditions of epoxy/CA I CA II systems63
Table.3-4 環氧樹脂與 CAⅢ動態 DSC 分析結果64
Table.3-5 環氧樹脂與 CAIV 動態 DSC 分析結果64
Table.3-6 Curing conditions of epoxy/ CA III CA IV systems65

Table.3-7 Kinetic data of Epoxy systems 6	57
Table.3-8 交聯產物之凝膠分率結果7	71
Table.3-9 Refractive Index of Epoxy Systems	73
Table.3-10 Results of UV/VIS Transparency of Epoxy Resins Systems	77
Table.3-11 由 DSC 所決定的各系統玻璃轉化溫度	78
Table.3-12 交聯產物之 TMA 分析結果	80
Table.3-13 交聯產物之 TGA 分析結果	81



圖目錄

頁次
Figure.1-1 Bisphenol A 環氧樹脂的化學構造與構造單體機能8
Figure.1-2 三級胺催化下環氧樹脂與酸肝硬化反應機構11
Figure.1-3 三級胺催化下硫醇與環氧樹脂硬化反應機構12
Figure.1-4 Time-Temperature-Transformation (TTT) 樹脂硬化流變圖14
Figure.1-5 DSC 恆溫交聯反應之放熱曲線圖16
Figure.1-6 Refractive index of Ti-PSF and Ti-PEK systems with different titanium oxide content where it has been assumed that the titanium tetraisopropoxide is converted to TiO ₂ 23
Figure.3-1 Epoxy ¹ H-NMR
Figure.3-2 Epoxy I ¹³ C-NMR
Figure.3-3. Epoxy I 的紅外線光譜93
Figure.3-4 Epoxy I Mass 圖譜94
Figure.3-5 Epoxy II ¹ H-NMR95
Figure.3-6 Epoxy II ¹³ C-NMR96
Figure.3-7 Epoxy Ⅱ 的紅外線光譜97
Figure.3-8 Epoxy II Mass 圖 譜
Figure.3-9 Epoxy III ¹ H-NMR99

Figure.3-10 Epoxy \mathbb{II}^{13} C-NMR
Figure3-11. EpoxyⅢ的紅外線光譜101
Figure.3-12 EpoxyⅢMass 圖譜102
Figure.3-13 Dynamic DSC of 830LVP/CA I103
Figure.3-14 Dynamic DSC of Epoxy I /CA I104
Figure.3-15 Dynamic DSC of Epoxy II /CA I105
Figure.3-16 Dynamic DSC of EpoxyⅢ/CA I106
Figure.3-17 Dynamic DSC of Epoxy I /CA II107
Figure.3-18 Dynamic DSC of Epoxy II/CA II108
Figure.3-19 Dynamic DSC of Epoxy III/CA II109
Figure.3-20 Dynamic DSC of Epoxy I /CAIII110
Figure.3-21 Dynamic DSC of Epoxy II /CA III111
Figure.3-22 Dynamic DSC of Epoxy III /CA III112
Figure.3-23 Dynamic DSC of Epoxy I /CAIV113
Figure.3-24 Dynamic DSC of EpoxyⅢ/CAⅣ114
Figure.3-25 Epoxy I /CA I ln(F/Tm ²)對 1/Tm做圖115
Figure.3-26 EpoxyⅢ/CA I ln(F/Tm ²)對 1/Tm做圖116

Figure.3-27 Epoxy II /CA II ln(F/Tm ²)對 1/Tm做圖117
Figure.3-28 Epoxy I /CAIV ln(F/Tm ²)對 1/Tm做圖118
Figure.3-29 EpoxyⅢ/CAⅣ ln(F/Tm ²)對 1/Tm做圖119
Figure.3-30 FT-IR spectrum of Epoxy I /CA I120
Figure.3-31 FT-IR spectrum of Epoxy II/CA I121
Figure.3-32 FT-IR spectrum of Epoxy III/CA I122
Figure.3-33 FT-IR spectrum of Epoxy I /CA II123
Figure.3-34 FT-IR spectrum of Epoxy II /CA II124
Figure.3-35 FT-IR spectrum of Epoxy III/CA II125
Figure.3-36 FT-IR spectrum of Epoxy I /CAIII126
Figure.3-37 FT-IR spectrum of Epoxy II /CA III127
Figure.3-38 FT-IR spectrum of Epoxy III/CA III
Figure.3-39 FT-IR spectrum of Epoxy I /CAIV129
Figure.3-40 FT-IR spectrum of Epoxy III/CAIV130
Figure.3-41 UV-VIS spectrum of Epoxy I cured with 4 different curing agent
Figure.3-42 UV-VIS spectrum of Epoxy II cured with 3 different curing agent

Figure.3-43 UV-VIS spectrum of EpoxyⅢ cured with 4 different curing Figure.3-44 UV-VIS spectrum of CA I cured 4 different epoxy Figure.3-45 UV-VIS spectrum of CA II cured 3 different epoxy Figure.3-46 UV-VIS spectrum of CA Ⅲ cured 3 different epoxy Figure.3-47 UV-VIS spectrum of CA IV cured 2 different epoxy Figure.3-48 DSC results of Epoxy I cured with 4 different curing ESN Figure.3-49 DSC results of Epoxy II cured with 3 different curing 1896 Figure.3-50 DSC results of Epoxy III cured with 4 different curing Figure.3-51 DSC results of CA I cured 4 different epoxy resins....141 Figure.3-52 DSC results of CA II cured 3 different epoxy resins....142 Figure.3-53 DSC results of CAII cured 3 different epoxy resins....143 Figure.3-54 DSC results of CAIV cured 2 different epoxy resins....144 Figure.3-55 TMA results of 830LVP/CA I system......145 Figure.3-56 TMA results of Epoxy I /CA I system......146

Figure.3-57 TMA results of Epoxy II/CA I system147
Figure.3-58 TMA results of Epoxy III/CA I system148
Figure.3-59 TMA results of Epoxy I /CA II system149
Figure.3-60 TMA results of Epoxy II /CA II system150
Figure.3-61 TMA results of Epoxy III/CA II system151
Figure.3-62 TMA results of Epoxy I /CAII system152
Figure.3-63 TMA results of Epoxy II /CA III system153
Figure.3-64 TMA results of Epoxy III/CA III system154
Figure.3-65 Thermogravimetric analysis of Epoxy I cured with 4 different curing agent155
Figure.3-66 Thermogravimetric analysis of Epoxy II cured with 3 different curing agent
Figure.3-67 Thermogravimetric analysis of Epoxy III cured with 4 different curing agent157
Figure.3-68 Thermogravimetric analysis of CA I cured 4 different epoxy resins
Figure.3-69 Thermogravimetric analysis of CA II cured 3 different epoxy resins
Figure.3-70 Thermogravimetric analysis of CA III cured 3 different epoxy resins
Figure.3-71 Thermogravimetric analysis of CA IV cured 2 different epoxy resins

Figure.3-72 Epoxy I /CA I	FT-IR spectrum 相減疊圖162
Figure.3-73 Epoxy II /CA I	FT-IR spectrum 相減疊圖163
Figure.3-74 EpoxyⅢ/CA I	FT-IR spectrum 相減疊圖164
Figure.3-75 Epoxy I /CA II	FT-IR spectrum 相減疊圖165
Figure.3-76 Epoxy II /CA II	FT-IR spectrum 相減疊圖166
Figure.3-77 EpoxyⅢ/CA Ⅱ	FT-IR spectrum 相減疊圖167
Figure.3-78 Epoxy I /CAII	FT-IR spectrum 相減疊圖168
Figure.3-79 Epoxy II /CA III	FT-IR spectrum 相減疊圖169
Figure.3-80 EpoxyⅢ/CAⅢ	FT-IR spectrum 相減疊圖170
Figure.3-81 Epoxy I /CAIV	1896 FT-IR spectrum 相減疊圖171
Figure.3-82 Epoxy III/CAIV	FT-IR spectrum 相減疊圖172