

苯酚双环戊二烯环氧树脂的合成与固化性能研究

于 萌 王 涛* 张立新 万平玉
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: 以苯酚和双环戊二烯为原料,通过 Friedel-Crafts 反应,合成了双环戊二烯酚树脂(DPR)。用环氧氯丙烷对该树脂进行环氧化,还制得了含有双环戊二烯结构的环氧树脂(DER)。系统地考察了合成反应的条件,所得环氧树脂的最大环氧值为 0.31~0.35,有机氯含量小于 0.02 mol/100g。以甲基六氢苯酐(MeHHPA)为固化剂时,该树脂在 180 的条件下固化 3.5 h 时,环氧开环的转化率大于 92%。DSC 的分析表明 DER 与双酚 A 环氧树脂 E51 混合(质量比为 1:1)后,固化树脂的玻璃化转变温度 T_g 比 E51 固化树脂的玻璃化转变温度高 15 。

关键词: 双环戊二烯酚树脂; 双环戊二烯环氧树脂; 合成; 固化

中图分类号: TQ325.7

引言

环氧树脂具有良好的机械性能和电性能,被广泛用作涂料和电子封装材料等^[1-2]。目前电子器件封装中最常用的是邻甲酚酚醛型环氧树脂(ECN),由于该树脂高的吸水性和熔融黏度限制了其在大规模集成电路上的应用,人们进行了多种新型环氧树脂的开发^[3-4]。环氧树脂的性能与其分子主链结构密切相关,通过在树脂分子主链中引入一些特殊的结构单元可以得到不同性能的环氧树脂。普遍认为在环氧树脂分子中引入多环的分子结构单元(如联苯和萘)可以有效改善环氧树脂的耐热性和吸湿性^[5-8],该类树脂除可应用在半导体封装、高速印刷油墨、层压板及密封胶等领域。

双环戊二烯(DCPD)是石油裂解过程中副产物 C5 馏分的主要成分之一,它是由环戊二烯(CPD)二聚形成的不饱和环烃化合物,具有双环的脂环结构^[9]。本文中改进了文献[10-11]中已报道的合成路线,以苯酚和双环戊二烯为原料制备了含有双环戊二烯结构的环氧树脂,系统考察了合成反应的方式和合成反应的条件对树脂的环氧值的影响。用红外光谱和热分析法考察了该树脂的固化性能,同时

探讨了该树脂与双酚 A 环氧树脂 E51 的相容性。

1 实验部分

1.1 原料

双环戊二烯(DCPD):杭州杨利石化有限公司; 甲基六氢苯酐(MeHHPA):北京航通舟科技有限公司; 双酚 A 型环氧树脂(E-51):无锡星辰化工树脂厂; 苯酚、甲苯、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 、 CCl_4 、乙二醇单甲醚、环氧氯丙烷和邻苯二甲酸二甲酯均为化学纯。

1.2 测试方法及仪器

用 Bruker Vector22 型傅立叶红外光谱仪测定红外光谱;采用美国 Mettler Toledo DSC821e 差示扫描量热分析仪记录 DSC,温度范围 50~250,升温速度为 20 /min,氮气保护;按盐酸-丙酮法测定环氧当量;采用佛尔哈德法测定有机氯的含量。

1.3 双环戊二烯酚树脂(DPR)的制备

在带有冷凝装置和搅拌器以及温度计的四口瓶中,加入 60 g 苯酚和 10 mL 甲苯。通过共沸蒸馏将甲苯和体系中的水蒸出,然后加入 0.5 mL $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 和 0.5 mL CCl_4 的混合溶液(作为催化剂),升温到 75,在一定时间内缓慢滴加 15 g 双环戊二烯,并在恒温一定时间后升温至 140,再恒温 1 h,结束反应。通过减压蒸馏除去过量的苯酚,即得到双环戊二烯酚树脂,树脂颜色为浅黄色。

1.4 双环戊二烯环氧树脂(DER)的制备

在带有冷凝装置和搅拌器以及温度计的四口瓶里先后加入上述制备所得的酚树脂、同质量的乙二醇单甲醚、少许 50% 的 NaOH、微量的水和过量的

收稿日期: 2005-10-31

基金项目: 北京化工大学青年教师基金(QN0307)

第一作者: 女,1980 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: wangtwj2000@163.com

环氧氯丙烷,搅拌,升温到 75 后,在 1.5 h 内恒温并缓慢滴加一定量的 20% NaOH 溶液。再恒温搅拌 1.5 h,水洗除去盐后,在 75 的条件下恒温 1 h。最后,减压蒸馏除去其他有机溶剂,即得到苯酚双环戊二烯环氧树脂,树脂颜色为浅黄色。

1.5 树脂的固化

取一定比例的环氧树脂,加入一定量的固化剂,在一定温度下熔融混合。然后注入涂有脱模剂的玻璃模具中,在指定温度下固化。以固化剂的官能团与环氧树脂上的环氧基的比值确定不同比例的环氧树脂与固化剂用量。

1.6 固化度的计算

根据环氧结构在红外谱图中的 914 cm^{-1} 和 830 cm^{-1} 处特征峰吸收度随固化时间的变化,考察了树脂的固化性能。

$$\text{固化度} = \frac{D_i}{D_0 - D_e} \times 100\%$$

式中, $D_i = L_{ai} / L_{bi}$, L_{ai} 和 L_{bi} 分别为 914 cm^{-1} 和 830 cm^{-1} 处的峰高 (i 表示 0 或自然数); D_0 为未固化时两个峰高的比值; D_e 为完全固化下两个峰高的比值。

1.7 有机氯含量的测定

1.7.1 无机氯含量测定 称取 1.5 g 的环氧树脂放置于锥形瓶中,加入 15 mL 丙酮溶解,震荡 15 min 后依次加入 3 mL 硝酸 (6 mol/L)、7 mL 邻苯二甲酸二甲酯、1 mL 铁铵矾指示剂以及用滴定管滴加 15 mL 硝酸银标准溶液 (0.01 mol/L),再用 0.01 mol/L 硫氰酸铵标准溶液滴定至淡红色,经摇动红色不消失为终点。

$$\text{无机氯值} (\text{mol}/100\text{ g}) = \frac{(c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \times 100}{1000 \times W_1}$$

式中, c_1 为硝酸银标准溶液的摩尔浓度, mol/L; c_2 为硫氰酸铵标准溶液的摩尔浓度, mol/L; V_1 为硝酸银溶液的体积, mL; V_2 为滴定消耗硫氰酸铵的体积, mL; W_1 为环氧树脂的质量, g。

1.7.2 有机氯含量测定 称取 0.7 g 的环氧树脂放置于锥形瓶中,加入 15 mL 丙酮,使环氧树脂溶解。再向锥形瓶中加入 25 mL 氢氧化钾的乙醇溶液,摇 15 min。然后依次加入 20 mL 硝酸 (6 mol/L)、7 mL 邻苯二甲酸二甲酯、1 mL 铁铵矾指示剂以及由滴定管滴加 15 mL 硝酸银标准溶液 (0.01 mol/L),剧烈震荡 1 min,再静置 1 min,使生成的氯化银沉淀完全被邻苯二甲酸二甲酯所包住。再用 0.01

mol/L 硫氰酸铵标准溶液滴定至淡红色,经摇动红色不消失为终点。

$$\text{有机氯值} (\text{mol}/100\text{ g}) = \frac{(c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \times 100}{1000 \times W_2}$$

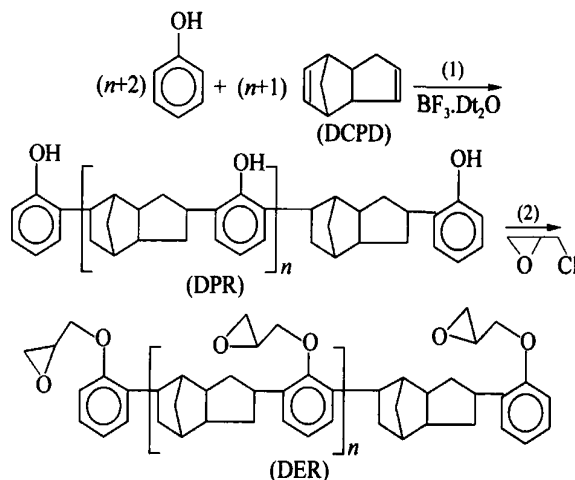
无机氯值

式中, N_1 为硝酸银标准溶液的摩尔浓度, mol/L; N_2 为硫氰酸铵标准溶液的摩尔浓度, mol/L; V_1 为硝酸银的体积, mL; V_2 为滴定消耗硫氰酸铵的体积, mL; W_2 为环氧树脂的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 DER 的合成

DER 的合成分两步进行: (1) 以 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为催化剂, DCPD 与苯酚发生 Friedel-Crafts 烷基化反应,生成 DPR 酚树脂; (2) 在强碱性条件下,使生成的 DPR 酚树脂与环氧氯丙烷发生环氧化反应,生成 DER 环氧树脂。反应方程式如下



同文献 [10-11] 中报道的方法相比,本文在合成过程中进行了如下改进: (1) 在第一步中,由于所用催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 极易与水反应,因此通过甲苯共沸蒸馏将原料中微量的水带出; (2) 为了使第二步中的环氧化反应反应完全,将碱分两次加入,在中间增加了分出水相的步骤,从而保证进行闭环反应所需的浓碱条件; (3) 通常所制备的 DPR 和 DER 树脂为红褐色,本文通过大量实验找到了有效脱色树脂的方法,从而得到了透明的浅黄色树脂。

图 1 是 DPR 和 DER 的红外光谱谱图。DER 的红外光谱分析数据如下: 3448 cm^{-1} 处为羟基的伸缩振动的吸收峰; 3050 cm^{-1} 处的峰为苯环的 C—H 键伸缩振动的吸收峰; 2939 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于烷基碳氢伸缩振动; 1599 cm^{-1} 、 1489 cm^{-1} 和 1449

cm^{-1} 处的峰对应于苯环骨架的吸收峰; 1351 cm^{-1} 左右为酚羟基的吸收峰; 1240 cm^{-1} 的吸收峰为环氧基的伸展振动; 1108 cm^{-1} 左右吸收峰为仲醇伸缩振动; 970 cm^{-1} 、 914 cm^{-1} 和 830 cm^{-1} 的吸收峰与环氧结构的特征吸收对应。

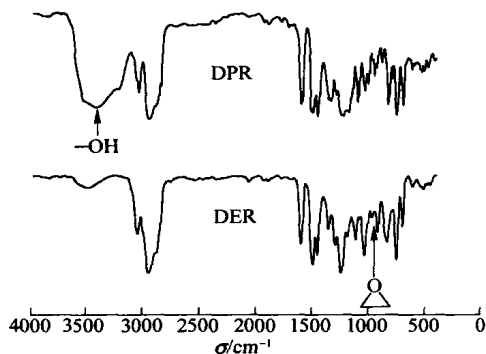


图 1 DPR 树脂和 DER 树脂的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the DPR resin and DER resin

从谱图中可以看到,在 DPR 的红外谱图中有很强的羟基的伸缩振动吸收峰 (3448 cm^{-1}) 及饱和的烷基碳氢伸缩振动吸收峰 (2939 cm^{-1}),说明苯酚和双环戊二烯发生了烷基化反应。

在 DER 的红外谱图中,羟基的特征吸收峰已经基本消失,在 970 cm^{-1} 、 914 cm^{-1} 及 830 cm^{-1} 处出现环氧结构的特征吸收峰,说明酚羟基基本上转变成环氧基了。

2.2 反应条件对 DER 树脂环氧值的影响

环氧树脂的环氧值越高,在固化时所提供的交联点越多,越易形成高度交联的三维立体网状结构。由于骨架中双环戊二烯的引入,使所合成的 DER 环氧树脂的环氧值明显低于邻甲酚醛环氧树脂的环氧值。为了提高 DER 环氧树脂的环氧值,本文中考察了合成反应的原料配比及烷基化反应温度对树脂环氧值的影响。

原料苯酚和双环戊二烯的投料比对最终合成的 DER 树脂的环氧值的影响如图 2 所示。看出随着苯酚比例的增加,环氧值升高,当苯酚和双环戊二烯的投料比为 8:1 时,环氧值达最大。这主要是因为如果苯酚大量过量,所合成的环氧树脂主要以结构 2 存在;如果苯酚过量较少,在反应过程容易发生双环戊二烯分解生成环戊二烯

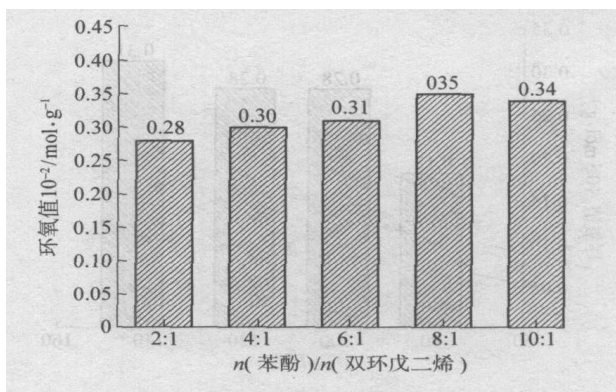
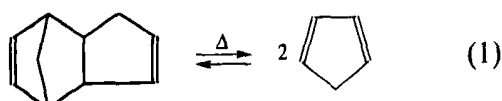
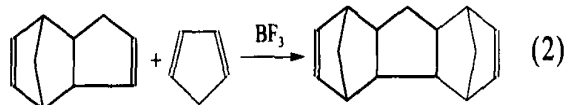


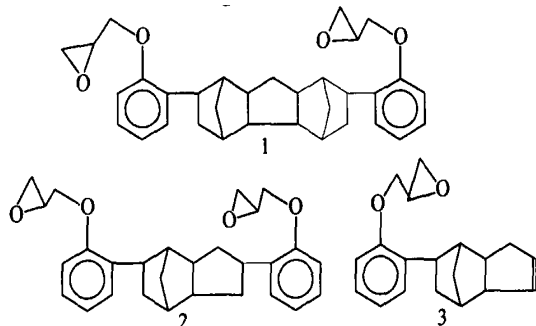
图 2 原料对比对环氧值的影响

Fig. 2 Epoxy value of DER as a function of the ratio of phenol/DCPD

生成的环戊二烯再与双环戊二烯发生 Diels-Alder 加成反应致使所合成的树脂中环烃部分增大,使环氧值降低。反应 (2) 的产物与过量苯酚在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 存在下同样可发生 Friedel-Crafts 烷基化反应,最终生成结构 1 的环氧树脂^[12]。



考虑到大量的过量苯酚不易回收,本文中认为苯酚和双环戊二烯的适宜投料比为 4:1。



从图 3 中可看出苯酚和双环戊二烯烷基化的反应温度对 DER 树脂环氧值有明显影响。反应温度较低时,主要是一分子的苯酚与一分子的双环戊二烯反应,DER 树脂以结构 3 为主。最佳的反应温度为 $100 \sim 120$ 。

2.3 固化度的考察

将环氧树脂与 MeHHPA 按照摩尔比 1:1.2 的配比混合,在 180 下固化,通过考察不同时间的固化产物的红外光谱图(图 4)中环氧基团的特征吸收峰 (914 cm^{-1} 及 830 cm^{-1}) 随着固化时间的变化,计算出该温度该配比下的固化度。

图 5 是 DER/MeHHPA 体系固化度随着固化时间的变化曲线图。从图 5 中可以看出,固化的前 3

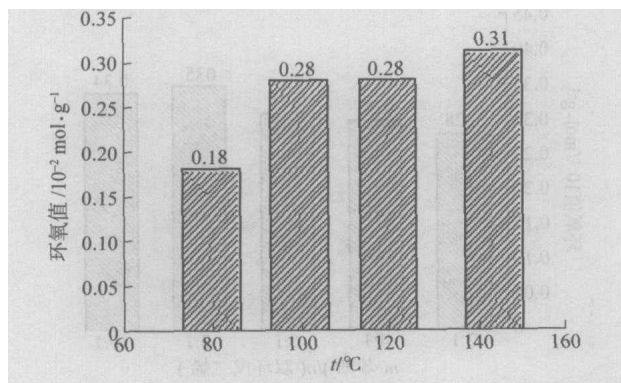


图 3 苯酚和双环戊二烯烷基化反应温度对 DER 树脂环氧值的影响

Fig. 3 Effect of alkylation reaction temperature of phenol and DCPD on the epoxy value of DER

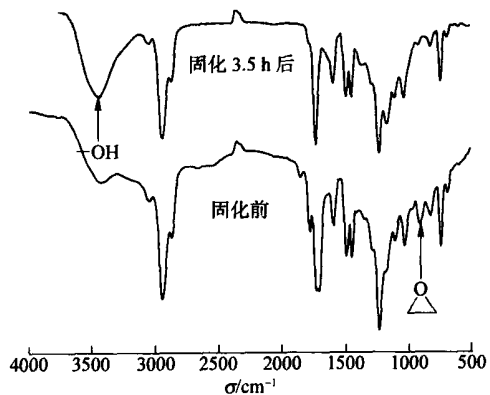


图 4 不同固化时间下的固化产物的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of the DER resin after curing for different periods

个小时内,固化度随时间的增加迅速增大;当固化

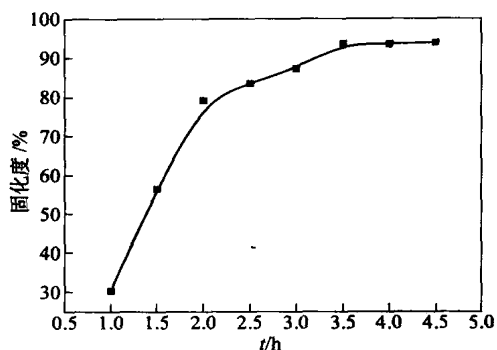


图 5 固化时间对 DER/ MeHHPA 体系固化度的影响

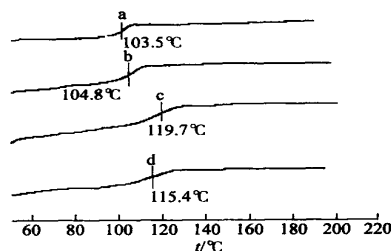
Fig. 5 Effect of curing time on the DER/ MeHHPA system

3.5 h 后,固化度达到 93.5%,并且随着时间的增加固化度基本恒定不变,说明环氧树脂基本固化了。另外,从图 4 的红外光谱谱图中也能看出,固化 3.5 h 后,3448 cm^{-1} 处的羟基的特征吸收峰明显增

强,914 cm^{-1} 处环氧结构的特征吸收峰明显减小,说明环氧树脂的环氧基开环生成羟基,环氧树脂与固化剂发生加成反应了。

2.4 DER对双酚 A 环氧树脂的玻璃化转变温度的影响

在实验中发现,固化后的 DER 树脂易脆,不易单独使用,因此本文将其与双酚 A 环氧树脂 E51 按质量比为 1:1 混合固化,通过 DSC 分析考察了所固化树脂的玻璃化转变温度 T_g 。图 6 是以 MeHHPA 为固化剂的 DER + E51 树脂的热分析曲线。



曲线 a 为 $n(\text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1$, 曲线 b 为 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 0.8$, 曲线 c 为 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1$, 曲线 d 为 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1.2$ 。

曲线 a 为 $n(\text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1$, 曲线 b 为 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 0.8$, 曲线 c 为 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1$, 曲线 d 为 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1.2$ 。

图 6 MeHHPA 固化 DER 和 E51 环氧树脂体系的热分析曲线

Fig. 6 DSC of MeHHPA-cured epoxy resin DER and E51 system

图 6 中曲线 a 与以 MeHHPA 为固化剂所固化的双酚 A 环氧树脂 E51 对应,曲线 b、c 和 d 是以 MeHHPA 为固化剂所固化的 DER + E51 (质量比为 1:1) 环氧树脂的热分析曲线。从图 6 中可以看出,通过在双酚 A 环氧树脂 E51 中添加所制备的 DER 树脂,可提高树脂的玻璃化转变温度。DER 和 E51 混合环氧固化树脂的玻璃化转变温度比单纯的 E51 树脂的玻璃化转变温度大约高 15,适宜的固化剂配比为 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1$ 。

3 结论

本文以苯酚和双环戊二烯为原料制备了含有双环戊二烯结构的环氧树脂。通过反应物中水的去除等方法得到了高纯度的树脂。该树脂的环氧值与原料配比密切相关,最佳的投料比为 4:1。以甲基六氢苯酐为固化剂,该树脂在 180 下固化 3.5 h 后,固化反应基本完全。在 $n(\text{DER} + \text{E51}) : n(\text{MeHHPA}) = 1 : 1$ 时,DER 和 E51 的混合环氧固化树脂的

玻璃化转变温度比单纯的 E51 树脂的玻璃化转变温度高约 15 。

参 考 文 献

- [1] 陈平,刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京:化学工业出版社, 1999.
- [2] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京:化学工业出版社, 1999.
- [3] 石宁. 高性能环氧树脂的开发和应用趋势 [J]. 热固性树脂, 2000, 15(2): 30 - 33.
- [4] 伍敏扬. 日本封装材料用环氧树脂动向 [J]. 化工新型材料, 1999, 27(3): 22 - 25.
- [5] 张春玲,那辉,刘晨光,等. 含有联苯结构二缩水甘油醚型环氧树脂的合成与表征 [J]. 热固性树脂, 2002, 17(1): 1 - 4.
- [6] 张春玲,那辉,牟建新,等. 含联苯结构的环氧树脂固化性能的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(9): 1756 - 1758.
- [7] Masashi K, Takeshi E. Synthesis of a novel epoxy resin containing naphthalene moiety and properties of its cured polymer with phenol novolac [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37: 3063 - 3069.
- [8] Wang C S, Lee M C. Synthesis and modification of a naphthalene-containing trifunctional epoxy resin for electronic applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70: 1907 - 1921.
- [9] 刘君佐. 双环戊二烯(DCPD)系列石油树脂() [J]. 精细石油化工, 1986, 37(1): 28 - 32.
- [10] 岩根佐,菅原贵博,金子公子,等. フェノール樹脂の製造方法[P]. JP,04164919. 1992-06-10.
- [11] 刘德辉,尹红梅,耿铁,等. 二环戊二烯-苯酚树脂的合成及其在油漆中的应用[J]. 涂料工业, 1998, 28(3): 18 - 19.
- [12] 孔振武. 双环戊二烯酚型环氧树脂的合成及其结构表征[J]. 粘接, 1999, 20(5): 1 - 4.

Synthesis and curing of dicyclopentadiene-containing epoxy resin

YU Meng WANG tao ZHANG Li-xin WAN Ping-yu

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using phenol and dicyclopentadiene (DCPD) as raw materials, a DCPD-containing phenolic resin (DPR) was prepared via Friedel-Crafts alkylation and a DCPD-containing epoxy resin (DER) was prepared via epoxidation of DPR with epichlorohydrin. The reaction conditions and method were optimized. The epoxy value of DER was found to be 0.31 ~ 0.35 and the content of organic chloride less 0.02 mol/100 g. Curing was carried out using hexahydro-4-methylphthalic anhydride (MeHHPA) as curing agent and the rate of curing was evaluated by FT-IR. At a curing temperature of 180 , the yield of epoxy ring opening was more than 92 % after 3.5 h. DSC analysis showed that the T_g of cured epoxy resin DER + E51 (1:1) is higher than that of epoxy resin E51 itself.

Key words: DCPD-containing phenolic resin; DCPD-containing epoxy resin; synthesis; curing