

一种新型含联萘环结构的环氧树脂的合成和性能研究

宣宜宁 刘伟区 陈精华

(中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

摘要:以 2-萘酚为原料, 先合成出 2,2'-二羟基-1,1'-联萘, 再以此合成出一种新型具有联萘结构的环氧树脂, 所得的树脂软化点较低并且在常用溶剂中溶剂性较好。通过红外光谱、¹H-NMR 对所合成的环氧树脂的结构进行了表征。采用二氨基二苯基甲烷对所合成的环氧树脂进行固化, 并通过 DSC 研究了其固化反应性。DSC 和 TGA 等对所得环氧树脂固化物的性能研究表明, 树脂固化物具有较高的玻璃化转变温度、良好的耐热性、耐湿性及力学性能。

关键词:环氧树脂; 联萘基团; 合成; 玻璃化转变温度; 耐热性

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0178-03

Synthesis and properties of a novel epoxy resin containing binaphthalene unit

XUAN Yi-ning, LIU Wei-qu, CHEN Jing-hua

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: A novel epoxy resin containing 1,1'-Binaphthalene moiety was synthesized by epichlorohydrin reacted with 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthalene, which was obtained via oxidative coupling of 2-naphthol. The softening point of the resin is low and the solubility of the resin in common solvents is good. The molecular structure of the resin was characterized by FT-IR and ¹H-NMR spectrometry. The resulted epoxy resin was cured with 4,4'-diamino-diphenyl methane, and the properties of the cured product were featured by DSC and TGA, etc, which showed that the cured epoxy resin had high glass transition temperature, high thermal stability, low moisture absorption and good mechanical properties.

Key words: epoxy resins; binaphthalene unit; synthesis; glass transition temperature; heat stability

环氧树脂作为电子封装材料是其最重要的用途之一, 提高环氧树脂固化物的耐热性和耐湿性是环氧树脂高性能化研究的重要内容, 已成为国内外该领域的研究热点^[1-2]。目前环氧树脂封装材料中最常用的环氧树脂是邻甲酚线性酚醛环氧树脂^[3-4], 但其固化物的 T_g 和吸水率都会随着其交联密度的增大而增大, 即耐热性和耐湿性不能很好兼顾^[5]。为解决上述问题, 开发各种新型的耐热耐湿型环氧树脂具有重要意义, 而含有萘环的萘基酚醛环氧树脂也成为一类比较有发展潜力的环氧树脂^[6-8]。由于萘环的多芳环结构, 萘基酚醛环氧树脂的固化物可以在具有较高耐热性的同时又具有较低的吸水率^[9-10]。目前关于这类树脂的报道主要来自日本和中国台湾地区, 已有的产品一般是采用萘酚为原料, 先合成出较高分子量的萘酚醛树脂, 然后环氧化制得^[6-8, 11], 但这种方法得到的萘基环氧树脂由于富含萘环且分子量大, 存在着软化点高、溶

解性低、加工性能差等缺点, 从而限制了其使用^[12-13]。笔者设计以 2-萘酚为原料, 先合成出 2,2'-二羟基-1,1'-联萘, 并以此为原料首次合成出一种具有新型结构的萘基环氧树脂, 使分子中含有高刚性且体积较大的联萘基团, 并且树脂的分子量相对较小, 以期提高树脂固化物的耐热性和耐湿性, 同时克服该类树脂溶解性差、软化点高等缺点。

1 实验部分

1.1 主要原料

2-萘酚, 广州化学试剂厂; 环氧氯丙烷, 天津大茂化学试剂厂; 四丁基溴化铵, 上海化学试剂公司; 二氨基二苯基甲烷 (DDM), 上海三爱思试剂有限公司; 间苯二胺 (MPD), 双氰胺 (DICY), 广州化学试剂厂。上述试剂均为分析级。丙酮、无水乙醇、四氢呋喃等溶剂均为分析级。E-51 环氧树脂, 工业品, 岳阳树脂厂。

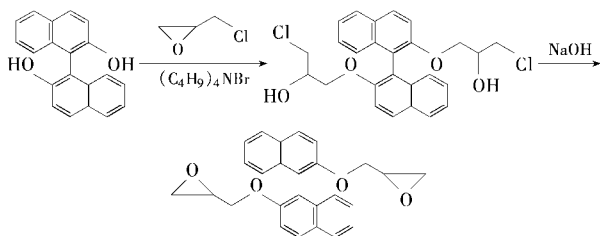
收稿日期: 2003-10-13

作者简介: 宣宜宁 (1975-), 男, 硕士; 刘伟区 (1963-), 男, 硕士, 研究员, 主要研究方向为高分子新材料的合成与应用性能研究, 通讯联系人, 020-85231660, liuwq@mail.gic.ac.cn。

2,2'-二羟基-1,1'-联萘:以2-萘酚原料,按文献[14]合成。得到的2,2'-二羟基-1,1'-联萘经重结晶纯化,红外测试得到的谱图和标准谱图一致,在熔点仪上测定熔点为215~217℃。

1.2 环氧树脂的合成

在装有冷凝管、温度计的三口瓶中按一定比例加入2,2'-二羟基-1,1'-联萘,环氧氯丙烷和四丁基溴化铵,磁力搅拌,上述混合物在氮气保护下加热,醚化反应结束后滴加氢氧化钠溶液进行闭环反应,反应完毕后经过滤、水洗除去盐分,真空蒸馏除去过量的环氧氯丙烷,最后得到环氧树脂(简称BEBN),所得环氧树脂为淡黄色固体,最终产率98%。合成过程可见以下反应式:



1.3 分析与测试

红外光谱用傅里叶变换红外光谱仪(Analect RFX-65A)测定,树脂用丙酮溶解后涂膜于溴化钾晶片上并晾干后测定;¹H-NMR光谱用核磁共振仪(Bruker DRX-400)测定,溶剂为氘代氯仿;差热分析采用差示扫描量热仪(Perkin-Elmer DSC-2C)测定,升温速率为10℃/min;压缩强度测试仪器产自Losenhausenwerk Düsseldorf Maschinenbau A.G.。吸水率测定采用文献[10]中介绍的方法,固化制样后常温浸泡120h称取质量变化。热重分析采用TGA2050热重分析仪(TA Instruments公司),实验时采用高纯氮气保护,升温速率为10℃/min。软化点采用环球法测定。

2 结果和讨论

2.1 BEBN 环氧树脂的结构表征

BEBN的红外光谱如图1所示,从图中可以看到树脂在900.59 cm⁻¹处出现强吸收,应为环氧基的特征峰^[15],而此处吸收峰在2,2'-二羟基-1,1'-联萘的谱图中没有出现。树脂在1272~1226 cm⁻¹处还出现一个较宽的吸收峰,这可能是环氧基在1250 cm⁻¹处的吸收峰与在此附近的其他吸收峰重叠所致。1621~1473 cm⁻¹吸收对应于萘环的骨架振动。2925.48 cm⁻¹对应于缩水甘油醚基团中的—CH₂—,另外和2,2'-二羟基-1,1'-联萘的标准谱

图比较后可以看到2,2'-二羟基-1,1'-联萘的O—H的伸缩振动峰在反应后消失。以上表明环氧基团已经引入了2,2'-二羟基-1,1'-联萘的酚羟基端。

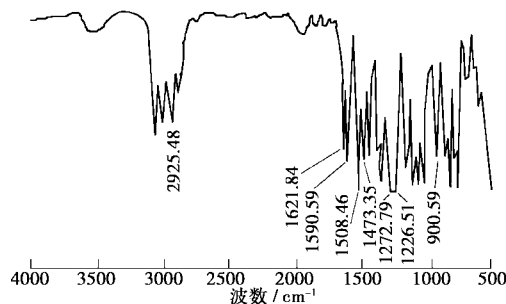


图1 BEBN的IR图

核磁共振(¹H-NMR)测试进一步验证了树脂的结构,图2为BEBN环氧树脂的¹H-NMR谱,7.14~7.95的共振峰对应于萘环上的氢原子,3.96~4.16对应于—O—CH₂—中的氢原子,2.95对应于环氧基团中的—CH—,2.28~2.55对应环氧基团中的—CH₂—,且由低场到高场各组峰的积分比为6:2:1:2。盐酸丙酮法^[16]测定的环氧值为0.4930和理论值0.50也比较符合。

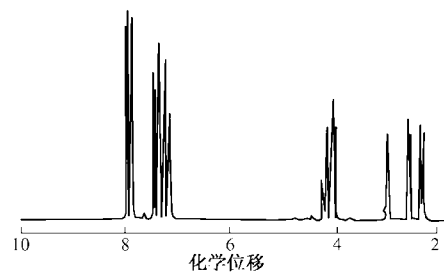


图2 BEBN的¹H-NMR图

2.2 BEBN 的软化点和溶解性

环球法测定BEBN环氧树脂的软化点为71~72℃,而据文献报道,目前国外已有的萘基酚醛环氧树脂的软化点多在87~110℃之间^[17]。

表1 BEBN 环氧树脂的溶解性

溶剂	乙醇	甲醇	丙酮	四氢 呋喃	N,N-二甲 基甲酰胺	三氯 甲烷	二甲 苯	二氧 六环	甲基异 丁基醇
溶解性	难溶	难溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶

BEBN在常用溶剂中的溶解性如表1所示。溶解性实验表明BEBN不溶于乙醇、甲醇,但在丙酮、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺,甲苯、三氯甲烷等中溶解性良好。BEBN的软化点较低,在甲苯等通用溶剂中溶解性较好的特点有利于其进一步加工成

型,以上性质是与该树脂分子质量相对较小的特点一致。

2.3 BEBN 的固化研究和力学性能

图 3 为等化学计量比的 BEBN 与 DDM 反应性的差示量热扫描(DSC)曲线。从图 3 可知,BEBN 树脂的固化峰很宽而且平缓,说明固化反应较慢,反应缓和。这可能是由于 BEBN 中含有萘环结构,位阻较大的原因。固化反应较慢对树脂及其复合材料的成型比较有利,温度的波动对固化反应影响较小,可以避免由于固化反应过快而出现材料局部过热的现象。另外从图中可知,固化反应的峰顶温度和峰终温度较高,因此,为得到固化完全的产物,必须对固化物进行后固化处理。用 DDM 对树脂进行固化时,笔者采取的固化方式为:陆续 90℃,2 h;150℃,2 h;180℃,2 h;200℃,1 h。固化后 DSC 测定无放热峰出现,证明固化完全。

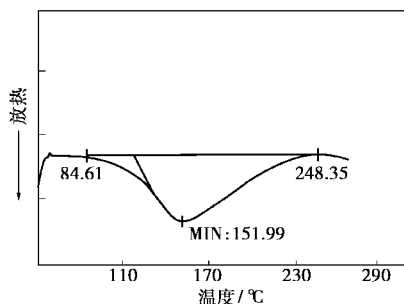


图 3 BEBN 与 DDM 固化反应的动态 DSC 曲线

类似于以上条件,笔者还采用了 MPD、DICY 分别对树脂进行了固化,固化后测定的压缩强度如表 2 所示,表明 BEBN 固化后具有较好的力学性能。

表 2 BEBN 固化物的压缩强度

固化剂	压缩强度/MPa	固化条件
DDM	75.6	陆续 90℃,2 h;150℃,2 h;180℃,2 h;200℃,1 h
MPD	87.6	陆续 80℃,2 h;150℃,2 h;180℃,2 h;200℃,1 h
DICY	68.7	陆续 130℃,2 h;170℃,3 h;200℃,1 h

注:BEEN 均和以上固化剂化学计量比反应。

2.4 BEBN 热性能的 DSC 表征

将 BEBN 用等化学计量质量的 DDM 进行固化,固化方式:陆续 90℃,2 h;150℃,2 h;180℃,2 h;200℃,1 h,图 4 为 BEBN 经 DDM 固化后所得固化物的 DSC 图,从图中可知,BEBN 的固化物的玻璃化转变温度达 183℃。固化后的 BEBN 树脂具有较高的玻璃化转变温度,这与树脂中含有联萘环结构,固化时形成的交联网络的刚性较大是一致的。

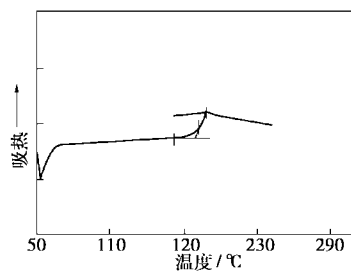


图 4 BEBN 的 DDM 固化物的 DSC 图

2.5 热失重分析

为进一步研究 BEBN 的耐热性,用热重分析(TGA)研究了 BEBN 树脂 DDM 固化物热失重情况,并采用最常用的 E-51 环氧树脂作为对照,结果如图 5 所示。

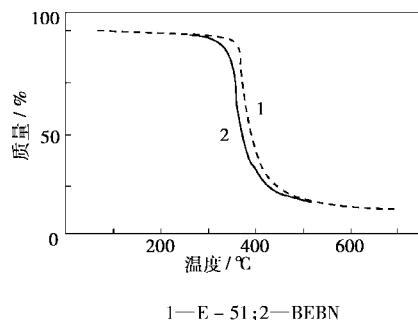


图 5 BEBN、E-51 树脂 DDM 固化物热失重图

从表 3 中可以看出 BEBN 固化物热失重 5% 的温度为 323℃,比 E-51 环氧树脂固化略低,这可能是因为树脂中含有较多的体积较大的联萘环结构,导致树脂固化时交联密度减小,从而使耐热性略有下降,但从总体上来说热稳定性仍然比较理想。此外可以看到 BEBN 树脂最终分解后残留物略多,这是由于树脂中含有较多的萘环,含碳量较大。

表 3 BEBN、E-51 树脂 DDM 固化物热失重温度

树脂种类	热失重 5% 的温度/°C	热失重 50% 的温度/°C	热分解后最终剩 余量/%
E-51	358	391	14
BEEN	323	373	16

2.6 BEBN 环氧树脂的吸水率

环氧树脂的吸水率是耐热耐湿型环氧树脂的重要性能指标之一。BEEN 环氧树脂和 E-51 环氧树脂的 DDM 固化物吸水率分别为 1.10% 和 0.79%。BEEN 环氧树脂固化物的吸水率较低,具有良好的耐湿性,这是因为树脂中含有较多联萘环结构,而萘环本身具有很强的疏水性。此外联萘环的体积大,

(下转第 183 页)

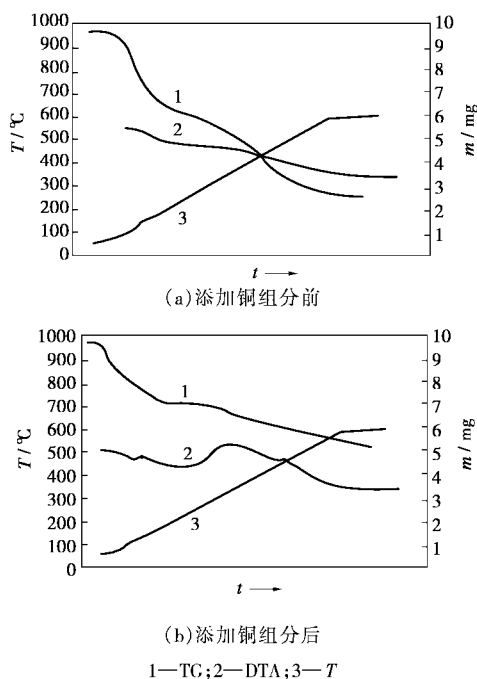


图4 添加铜组分前后催化剂的 DTA-TG 谱图

表2 添加铜组分前后催化剂性能的变化

催化剂	活化温度/°C	反应温度/°C	转化率/%	选择性/%
添加铜组分前	450	140~160	>99.5	>94.1
添加铜组分后	350	120~140	>99.5	>98.0

(上接第 180 页)

可以使树脂固化物的交联密度减小,也有利于降低吸水率。

3 结语

以 2-萘酚为原料反应得到 2,2'-二羟基-1,1'-联萘,并进一步合成出萘基环氧树脂 BEBN。BEBN 的软化点较低,溶解性较好,可溶于甲苯等通用溶剂,有利于进一步加工成型。力学性能试验以及 DSC、TGA 等研究表明 BEBN 固化后具有较好的力学强度,较高的耐热性,较低的吸水率,是一种比较有发展潜力的环氧树脂。

参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2001. 6-7.
- [2] 伍敏扬. [J]. 化工新型材料, 1999, 27(3): 22-25.
- [3] 黄宁平, 曹传欣. [J]. 化工时刊, 1994, 11: 8.
- [4] 马华宪, 尹维英. [J]. 化工科技, 2000, 8(1): 12-16.
- [5] Ogata M, Kinjo N, Kawata T. [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 48(4): 583.

3 结语

自主开发的镍基催化剂可更好地应用于糠醇加氢制备四氢糠醇的反应。由于铜-镍金属的协同作用,使得催化剂的活化温度降低了 80~100°C,反应温度降低了约 30°C,反应条件更加温和。此催化剂应用于糠醇加氢生产四氢糠醇,在反应压力为 40 MPa、温度为 140°C 的操作条件下,糠醇转化率可达 99.5% 以上,四氢糠醇的收率与选择性均达 98% 以上。

参考文献

- [1] Dunlop A P, Peters F N. [M]. New York: Rheinhold, 1953.
- [2] 张竞. [J]. 河北化工, 2002, (2): 1-3.
- [3] Merat N, Godawa C, Gaset A. [J]. J Chem Tech Biotechnology, 1990, 48(2): 145-159.
- [4] 赵会占, 刘晨光. [J]. 精细化工, 2001, 18(6): 332-334.
- [5] Erzhanova M S, Zibrova N A, Mochinina Z V, et al. [J]. Kinet Katal, 1978, 19(1): 268.
- [6] 汪志东, 陈瑞芳, 王金渠. [J]. 化学工业与工程, 1997, 14(2): 23.
- [7] 石油大学(华东). 一种用于制备四氢糠醇的催化剂及四氢糠醇的制备方法[P]. CN 1280980, 2001-01-24.
- [8] Ponec V. [J]. Catal Rev-Sci, 1975, 11(1): 41-70. ■

- [6] Kaji Masashi, Nakahara Norito. Naphtha-based epoxy resins, intermediates for the same, process for preparing the same, and epoxy resin compositions containing the same[P]. EP 041579, 1991-03-06.
- [7] Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha. Epoxy resin, epoxy resin composition and hardened product thereof[P]. US 5840824, 1998-11-24.
- [8] Agency of Industrial Science and Technology. Polyglycidyl ethers, process for production thereof, and cured products thereof [P]. US 4551508, 1985-11-5.
- [9] Masashi Kaji, Takeshi Endo. [J]. J Appl Polym Sci, Part A, 1999, 37: 3063-3069.
- [10] CHUN-SHAN WANG, MINGCHUN LEE. [J]. J Appl Polym Sci, Part A, 1998, 70: 1907-1921.
- [11] Ohno Hiroaki, Morita Hiromi. Naphthalene-ring resin, resin composition, and cured product thereof[P]. EP0644216A1, 1994-03-18.
- [12] 张公正. [J]. 化工新型材料, 1994, (10): 31.
- [13] 吕洪久. [J]. 化工新型材料, 1994, 31(10): 27-30.
- [14] 李德昌. [J]. 现代化工, 2000, 20(2): 29-31.
- [15] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2002. 489.
- [16] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 26-27.
- [17] 吴良义. [J]. 热固性树脂, 2000, 15(4): 26-27. ■