

双官能团液体脂环族环氧化合物的合成与性能*

谢美然 王忠刚** 赵云峰

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 北京 100080)

摘 要 脂环族烯烃类化合物经过环氧化反应制备了三种液体脂环族环氧化合物,即3,4-环氧环己基甲基-2',3'-环氧环己醚(Ie),双-(2,3-环氧环己基)醚(IIe)和双-(2,3-环氧环己烷)(IIIe).反应收率大于80%.用红外光谱、核磁共振谱、元素分析、环氧当量测定等方法证实了它们的结构.三种环氧化合物在固化前都具有很低的粘度($<100\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 25°C),用酸酐类固化剂热固化后得到的交联聚合物具有高的玻璃化转变温度($T_g=150\sim180^\circ\text{C}$)、低的线性热膨胀系数($\alpha_1=6.0\times10^{-5}\sim7.6\times10^{-5}/^\circ\text{C}$, $\alpha_2=14.5\times10^{-5}\sim17.0\times10^{-5}/^\circ\text{C}$)和较高的储存模量($E'_1=2.1\sim3.0\text{ GPa}$, $E'_2=0.020\sim0.033\text{ GPa}$),它们的总体性能好于国外同类产品 ERL-4221.在涂料、电子封装料等方面具有良好的应用前景.

关键词 脂环族烯烃, 脂环族环氧树脂, 合成, 固化, 性能

脂环族环氧化合物^[1,2]具有很多突出的特点: 不含有芳香基团,能很好地抵御电弧作用下的炭化和紫外光照射下的变色;是由脂环族烯烃经过有机过氧酸的环氧化制备得到,而不是表氯醇与酚的缩合,不会有因极少量的氯存在而产生对微电路的腐蚀;有杰出的耐化学性能,耐冲击性能,良好的机械性能和加工性能;低粘度、低蒸汽压、质量轻.所以在户外耐紫外线的电绝缘塑料、油漆、涂料、油墨、高压电绝缘材料、印刷电路板涂层等方面有着十分广泛的应用^[3,4].尤其是现代半导体工业的飞速发展,液体脂环族环氧树脂在微电子封装中的应用与日俱增.近几年,国外最新出现的微电子封装——倒装芯片式(Flip-Chip)封装技术,要求所用的封装料具有低粘度、高玻璃化转变温度、低热膨胀系数以及良好的湿热稳定性和机械性能.因此,液体脂环族环氧树脂特别适合这一封装技术中用作底层可填充式(Underfill)的液体封装料^[5].

倒装芯片式封装技术研究中,国外采用的几种液体环氧树脂在粘度、玻璃化温度及湿热稳定性等方面都不理想.如3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(商品名 ERL-4221),其粘度较高($380\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 25°C),玻璃化转变温度不高($130\sim140^\circ\text{C}$),难以满足封装材料的性能要求.而且这种脂环类环氧中的基团以酯键连接,高温易水解产生羧酸,对芯片中的铝金属布线有腐蚀作用,影响芯片的使用寿命.本文报道用于倒装芯片式封装

的几种双官能团液体脂环族环氧化合物的合成,考察了它们用酸酐类固化剂固化后所得到的交联聚合物的性能.

1 实验部分

1.1 主要试剂和药品

环己烯,南开大学精细化学实验厂产,化学纯;*N*-溴代丁二酰亚胺,天津天成制药厂文安化工分厂产,分析纯;四氢呋喃、四氯化碳、二氯甲烷,北京益利精细化学品有限公司产,分析纯;间氯过氧苯甲酸,江苏武进市永和化工厂产,有效成份 $\geq 85\%$;环己烯甲醇、HMPA、1,3,5-三乙基-六氢三嗪,美国 Aldrich Chemical Company, Inc. 产品,98%.

3-溴代环己烯按照文献[6]的方法,由环己烯和溴代丁二酰亚胺反应制备.

1.2 仪器与表征方法

粘度(η)测定:NDJ-79 型旋转粘度计.环氧当量(EEW)测定:盐酸-丙酮法^[7]测定.红外光谱(FT-IR)分析:Perkin-Elmer 2000 型红外光谱仪.元素分析(EA):Heraeus CHN-O 型快速元素分析仪.核磁共振($^1\text{H-NMR}$)分析:Bruker Dmx 300 型和 Varian Unity 200 型核磁共振仪, CDCl_3 溶剂,室温测定.热机械分析(TMA):DuPont 2940 型热机械分析仪,升温速率 10 K/min .动态力学分析(DMA):Perkin-Elmer 7 型动态力学分析仪,升温速率 10 K/min .示差扫描量热分析(DSC):Perkin-Elmer 7 型

* 2000-12-07 收稿,2001-02-21 修稿;中国科学院重点资助项目(编号 9904)和中国博士后基金资助项目; ** 通讯联系人

示差扫描量热分析仪,升温速率 10 K/min.

1.3 制备方法

1.3.1 3-环己烯甲基-2'-环己烯醚(Ⅰ)的制备——Williamson 醚化反应 往装有氮气导管、温度计和机械搅拌器的 1000 mL 干燥的四口瓶中依次加入 330 mL 四氢呋喃(THF)和 43.2 g(1.80 mol)氢化钠(NaH).通入 N_2 ,搅拌 20 min 后于室温下滴加 67 g(0.60 mol)3-环己烯甲醇和 60 mL THF 混合液,控制滴加速度以维持体系温度基本不变.加完后再次搅拌反应 1~2 h,让其充分生成环烯烃醇钠.加热使体系升温至 40~60℃并保持一恒定值.剧烈搅拌下滴加 97 g(0.60 mol)3-溴代环己烯和 90 mL THF 混合液,滴加完后维持体系在选定的温度反应 10~20 h.过滤,将滤液浓缩,分馏,得到 49.3 g 无色液体,即为 3-环己烯甲基-2'-环己烯醚(bp 122~124℃/530 Pa),收率 43%.

1.3.2 双(2-环己烯)醚(Ⅱ)的制备——醇脱水醚化反应 1000 mL 三口瓶装上温度计、搅拌磁子和连接有冷凝管的分水器,依次加入 59 g(0.60 mol)2-环己烯醇,1.13 g(0.006 mol)对甲苯磺酸和 250 mL 苯.搅拌加热体系至 80℃,于沸腾状态下反应 2~3 h.冷却后体系先用碱洗再水洗至中性,经干燥、浓缩、减压分馏,得到无色液体产物,即为双(2-环己烯)醚(bp 104~105℃/1600 Pa),收率 76%.

1.3.3 双(2-环己烯)(Ⅲ)的制备——卤代环烯烃偶联反应 往装有氮气导管、温度计和机械搅拌器的 1000 mL 干燥的四口瓶中依次加入 140 mL 四氢呋喃(THF)和 16.6 g(0.69 mol)金属镁(Mg).通入 N_2 ,搅拌约 20 min 后,加热至 65℃左右滴加 185 g(1.15 mol)3-溴代环己烯和 150 mL THF 混合液.2 h 加完,再搅拌反应 2~3 h.冷却,加入 5% 盐酸溶液.分离,有机相用水洗后再用 THF 萃取.干燥、浓缩、分馏,得到 82 g 无色液体,即为双(2-环己烯)(bp 98~100℃/2790 Pa),收率 88%.

1.3.4 双环烯烃及其醚化物的环氧化反应 三种环烯烃化合物的环氧化反应采用类似的步骤,下面仅以 3,4-环氧环己基甲基-2',3'-环氧环己醚的制备为例:将装有温度计和机械搅拌器的 2000 mL 三口瓶置于冰浴中冷却,加入 650 mL 二氯甲烷(CH_2Cl_2)和 86.3 g(0.50 mol)间氯过氧苯甲酸(*m*CPBA).搅拌约 10 min,于 0℃滴加 48 g(0.25 mol)3-环己烯甲基-2'-环己烯醚(Ⅰ)与 50 mL 二氯甲烷(CH_2Cl_2)混合液,加完后于 0℃继

续反应 4~10 h.过滤,滤液分别用 20% Na_2SO_3 、10% $NaHCO_3$ 溶液洗涤,接着用去离子水洗至中性,有机相用无水 Na_2SO_4 干燥.浓缩,分馏,得到 47.2 g 无色液体,即为 3,4-环氧环己基甲基-2',3'-环氧环己醚(Ⅰe)(bp 175~178℃/2260 Pa),收率 85%.

1.3.5 环氧化合物的热固化反应 将 1 g 左右的环氧化合物和 4-甲基六氢苯酐(固化剂)按 1:0.5 的当量比于室温下混合均匀,加入重量比 1%~3% 的 1,3,5-三乙基-六氢三嗪或 2-甲基咪唑作为固化促进剂,并混合均匀.先在 140℃固化 2 h,再在 170℃固化 10 h,最后在 200℃固化 2 h.

为评价所制备的 3 种新型环氧树脂的性能,商品化脂环族环氧 ERL-4221 完全按以上相同条件固化.

2 结果与讨论

2.1 双环烯烃及其醚化物的制备

3-环己烯甲基-2'-环己烯醚(Ⅰ)的制备.将 3-环己烯-1-甲醇和 3-溴代环己烯在极性溶剂中于碱性及加热的条件下进行 Williamson 醚化反应,得到的产物为高沸点的无色液体.该反应的收率不高(43%),加入过量的碱性试剂或过量的 3-溴代环己烯,都未能明显地提高反应得率.当适当升高反应温度(如 50℃)或添加相转移催化剂,有利于反应的进行,反应收率明显提高.有文献报道^[8],3-环己烯-1-甲醇与 α,ω -二溴代烷烃在碱作用下,以四(正丁基)溴化铵为相转移催化剂,进行 Williamson 醚化反应的收率低(29%).或许是由于这类反应属于非均相反应的缘故.

双(2-环己烯)醚(Ⅱ)的制备.2-环己烯醇在酸催化作用下脱水成醚^[9],得到无色液体产物,收率较高(76%).

双(2-环己烯)(Ⅲ)的制备.在金属镁作用下 3-溴代环己烯发生偶联反应^[9],得到无色液体产物,收率高(88%).

用红外光谱(图 1)、核磁共振谱(图 2)、元素分析等方法来表征上述三种环烯烃化合物,结果见表 1.图 1 的(a)和(b)中,醚Ⅰ和醚Ⅱ分别在 1096 cm^{-1} 和 1077 cm^{-1} 处有醚键的强吸收峰,而图 1(c)的双环烯烃Ⅲ无此特征峰.图 1 的(a)、(b)和(c)中,在 3020 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 左右,都有环双键的特征吸收峰.图 2(a)、(b)和(c)中,化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ在 5.5~6.0 之间都有双键的 ^1H -NMR 峰;另

外,图 2 的(a)和(b)中,化合物 I 和 II 在3~4之间出现了与醚键氧相连的碳上氢的¹H-NMR 峰,而图 2(c)中无此类峰,因为化合物 III 中没有这样的氢.三个化合物中环上其它氢的¹H-NMR 峰出现在 1.2~2.2 之间.三个化合物的元素分析结果与它们的理论计算值相吻合.

Table 1 Characteristics of di-cycloolefin compounds

Run	bp (℃/Pa)	Yield (%)	Elemental Analysis		IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR
			C%	H%		
I	122 ~ 124/530	43	Calc: 81.25 Fnd: 80.97	10.42 10.36	1096(Ether bond); 3023, 1651(Double bond)	5.66 ~ 5.88(m, 4H, H _{c,d,i,j}); 3.81(s, 1H, H _a); 3.35 ~ 3.38 (d, 2H, H _g); 1.28 ~ 2.16 (m, 13H, H _{b,e,f,k,l,m})
II	104 ~ 105/1600	76	Calc: 80.90 Fnd: 80.74	10.11 9.74	1077(Ether bond); 3026, 1650(Double bond)	5.78 ~ 5.80(d, 4H, H _{b,c}); 3.98(s, 2H, H _a); 1.65 ~ 2.00 (m, 12H, H _{d,e,f})
III	98 ~ 100/2790	88	Calc: 88.89 Fnd: 88.78	11.11 10.98	3018, 1649(Double bond)	5.58 ~ 5.70(m, 4H, H _{b,c}); 1.35 ~ 2.11(m, 12H, H _{a,d,e,f})

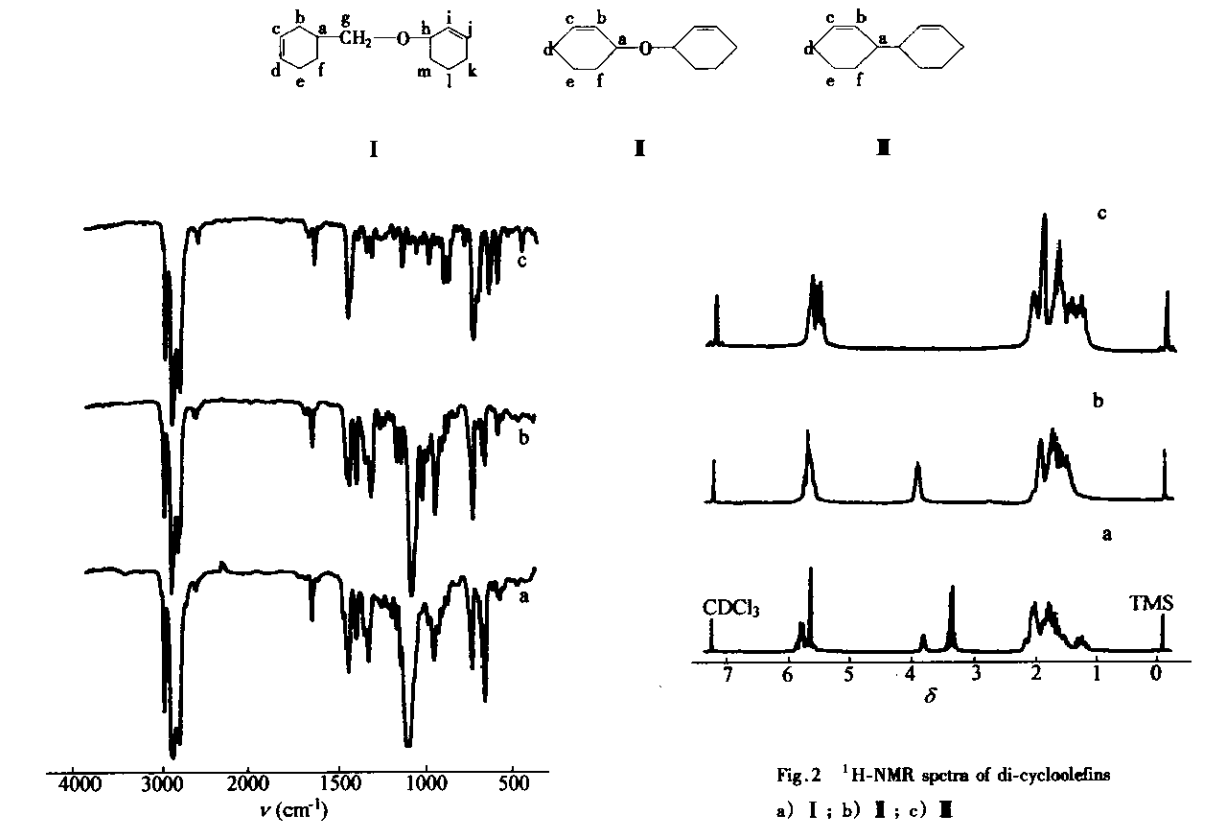


Fig.1 IR spectra of di-cycloolefins
a) I; b) II; c) III

2.2 环氧化化合物的制备

在有机过氧酸作用下,烯烃中间体能够容易地实现环氧化得到环氧化合物^[2,10,11].用有机过氧酸,化合物 I、II 和 III 顺利地转化为各自相应的环氧化合物,即 3,4-环氧环己基甲基-2',3'-环氧环己醚(I e)(bp 175 ~ 178℃/2260 Pa),环氧当量(EEW)测定值为 115 g/eq(计算值 112 g/eq),收率 85%;双-(2,3-环氧环己基)醚(II e)(bp 158 ~

159℃/1460 Pa),环氧当量 109 g/eq(计算值 105 g/eq),收率 82%;双-(2,3-环氧环己烷)(III e)(bp 144 ~ 146℃/2120 Pa),环氧当量 102 g/eq(计算值 97 g/eq),收率 90%.

三种环氧化合物用红外光谱(图 3)、核磁共振谱(图 4)、环氧当量测定及元素分析等方法来表征,结果见表 2.图 3(a)和(b)中,环氧醚 I e 和环氧醚 II e 分别在 1112 cm⁻¹ 和 1090 cm⁻¹ 处有醚键的强吸收峰,而图 3(c)的环氧环烷烃 III e 无此特征峰,这与环氧化之前相似.图 3(a)、(b)和(c)

中,都在 $770 \sim 830\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了环氧基团的特征吸收峰,而在 3020 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 左右原来环双键的特征吸收峰消失了.图 4(a)、(b)和(c)中,三个环氧化合物 **I e**、**II e** 和 **III e** 都在 $3 \sim 4$ 之间出现了与氧(环氧氧及/或醚键氧)相连的碳上氢的 $^1\text{H-NMR}$ 峰,而原来化合物 **I**、**II**、**III** 在 $5.5 \sim$

6.0 之间双键的 $^1\text{H-NMR}$ 峰消失了;三个环氧化合物中环上其它氢的 $^1\text{H-NMR}$ 峰仍然出现在 $1.2 \sim 2.2$ 之间.三个环氧化合物的环氧当量测定和元素分析结果与它们的理论计算值都相吻合.这充分说明环氧化反应已将不饱和双键完全转变成环氧基团了.

Table 2 Characteristics of difunctional cycloaliphatic epoxides

Run	bp ($^{\circ}\text{C}/\text{Pa}$)	EEW (g/eq)	Elemental Analysis		IR (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$
			C%	H%		
I e	175 ~ 178/2260	115	Calc:69.64	8.93	1112(Ether bond);825, 790,776(Epoxy group)	3.06 ~ 3.39(m,7H, $\text{H}_{\text{c,d,g,h,i,j}}$); 1.15 ~ 2.14(m,13H, $\text{H}_{\text{a,b,c,e,f,k,l,m}}$)
			Fnd:69.73	8.91		
II e	158 ~ 159/1460	109	Calc:68.57	8.57	1090(Ether bond);828, 801,774(Epoxy group)	3.79 ~ 3.83(s,2H, H_{a}); 3.06 ~ 3.27(m,4H, $\text{H}_{\text{b,c}}$); 1.21 ~ 2.04(m,12H, $\text{H}_{\text{d,e,f}}$)
			Fnd:68.53	8.20		
III e	144 ~ 146/2120	102	Calc:74.23	9.28	826,775(Epoxy group)	3.01 ~ 3.38(d,4H, $\text{H}_{\text{b,c}}$); 1.36 ~ 2.14(m,14H, $\text{H}_{\text{a,d,e,f}}$)
			Fnd:74.22	9.10		

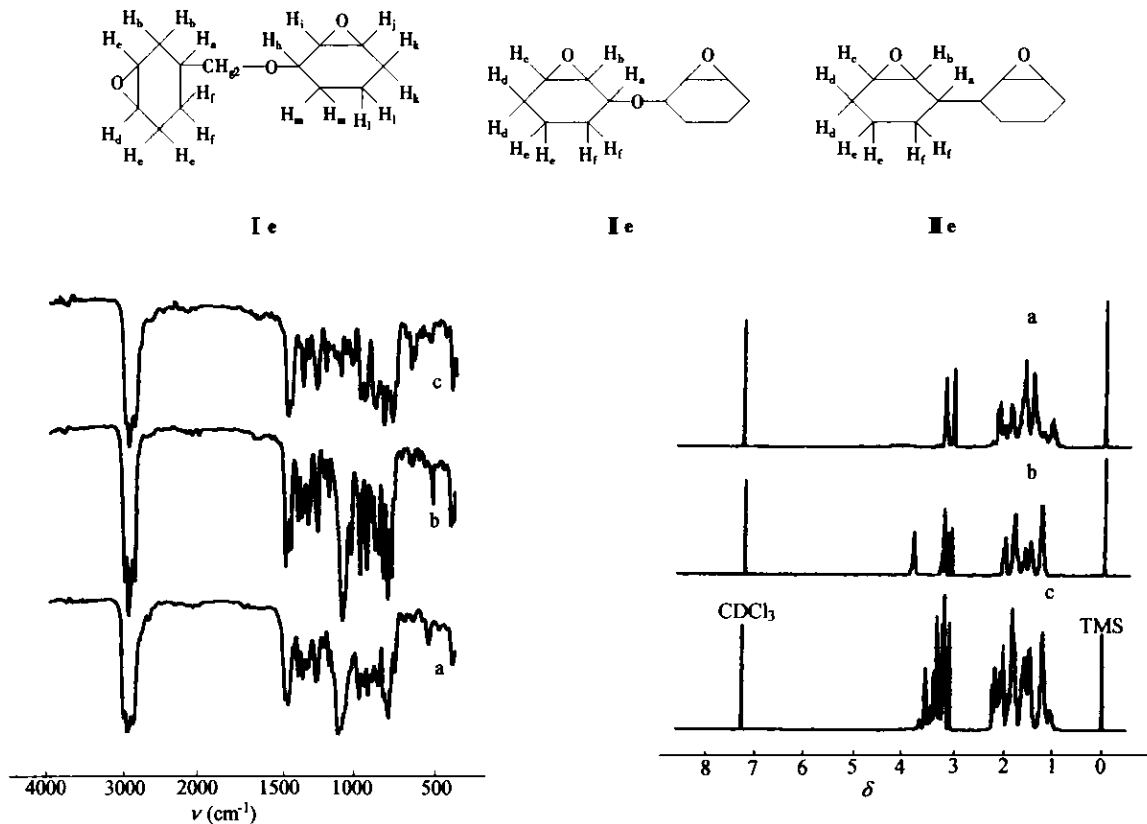


Fig. 3 IR spectra of diepoxides
a) **I e**; b) **II e**; c) **III e**

Fig.4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of diepoxides
a) **I e**; b) **II e**; c) **III e**

2.3 环氧化合物的固化与性能

制得的三种环氧化合物在固化前的粘度(η)以及用酸酐类固化剂固化后得到的交联聚合物的玻璃化转变温度(T_g)、线性热膨胀系数(CTE)和储存模量(E'),测定结果见表3.

三种环氧化合物在固化前粘度都很低

($< 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$),可以不加溶剂稀释而直接用于涂料、电子封装料等材料中,这对于简化工艺流程、降低生产成本、保护人体健康和环境都十分有利.

环酸酐作为脂环族环氧树脂一种重要的固化剂,在叔胺做促进剂时它与双官能团脂环族环氧树脂发生固化反应形成网络状的交联聚合物^[12].

Table 3 Properties of epoxy resins

Epoxide	I e	II e	III e	ERL-4221 *
η (mPa.s, 25℃)	81	52	68	380
T_{g-TMA} (℃)	162	161	153	137
T_{g-DMA} (℃)	178	179	172	161
T_{g-DSC} (℃)	166	170	169	156
CTE($\times 10^{-5}$,℃) α_1	6.22	7.59	6.00	6.76
α_2	14.5	16.8	16.3	15.7
E' (GPa) E'_1	2.95	2.31	2.14	2.00
E'_2	0.020	0.033	0.026	0.018

* 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate

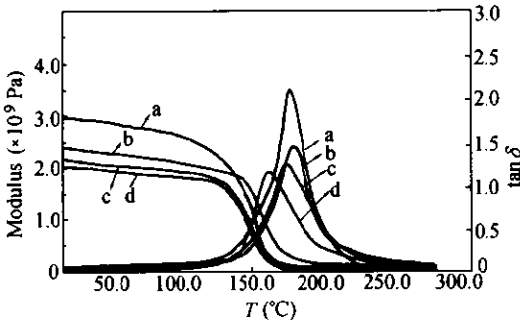


Fig.5 DMA spectra of cured polymers
a) I e; b) II e; c) III e; d) ERL-4221

进行热机械分析时,三种环氧树脂在玻璃态区测定的热膨胀系数(CTE) α_1 为 $6.0 \times 10^{-5} \sim 7.6 \times 10^{-5}(\text{℃})$,在橡胶态区测定的热膨胀系数 α_2 为 $14.5 \times 10^{-5} \sim 16.8 \times 10^{-5}(\text{℃})$,在玻璃态和橡胶态之间热膨胀曲线拐点(正切交点)测定的玻璃化转变温度 T_{g-TMA} 为 $153 \sim 162\text{℃}$.在动力学分析中(图5),损耗角正切($\tan\delta$)曲线顶点对应的玻璃化转变温度 T_{g-DMA} 为 $172 \sim 179\text{℃}$;在 30℃ 时测定的储存模量 E'_1 为 $2.14 \sim 2.95\text{ GPa}$,在玻璃化转变温度(T_{g-DMA})以上 50℃ 时测定的储存模量 E'_2

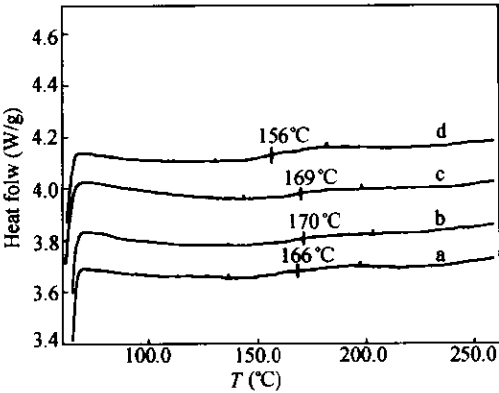


Fig.6 DSC curves of cured polymers₄₂₂₁
a) I e; b) II e; c) III e; d) ERL

为 $0.02 \sim 0.033\text{ GPa}$.在示差扫描量热分析中(图6),吸热曲线的拐点处测定的玻璃化转变温度 T_{g-DSC} 为 $166 \sim 170\text{℃}$.可见,I e、II e和III e的交联聚合物的玻璃化转变温度都很高,且都高于ERL-4221的玻璃化转变温度,表明它们具有紧密的网络结构和高的交联密度.在常规的环氧树脂中,玻璃化转变温度的提高通常会伴随着热膨胀系数的增大^[13],对于这四种脂环族环氧树脂I e、II e、III e和ERL-4221的交联聚合物,也有类似的变化趋势.它们的线性热膨胀系数值接近或小于常规环氧树脂(如邻甲酚醛环氧树脂)的^[14],这有利于在电子封装材料中的应用.各交联聚合物的储存模量较大,且I e、II e和III e的 E' 比ERL-4221的略大,这也是聚合物交联密度大的一个表现.总之,I e、II e和III e在固化前粘度很低,固化后聚合物的玻璃化转变温度高、线性热膨胀系数较小、储存模量较大,这些性能好于国外产品ERL-4221,有着广阔的应用前景.

REFERENCES

1 Stevens J J. Epoxy Resin Technology. New York: Interscience, 1968. 11 ~ 13
2 Batzer H. Chem Ind, 1964, 1: 179 ~ 189
3 Lee S M. Electrical and Electronic Applications. In: May C A, ed. Epoxy Resins. 2nd Edition. New York and Basel: Marcel Dekker Inc, 1988. 860 ~ 870
4 Kinjo N, Ogata M, Nishi K, Kaneda A. Adv Polym Sci, 1989, 1: 88 ~ 102
5 Wang L J, Li H Y, Wong C P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 3771 ~ 3782
6 Tanner D D, Meintzer C P. J Am Chem Soc, 1985, 107: 6584 ~ 6589
7 Jahn H, Goetzky P. Chemical Analysis of Epoxides and Epoxy Resins. In: May C A, ed. Epoxy Resins. 2nd Edition. New York and Basel: Marcel Dekker Inc, 1988. 1049 ~ 1087
8 Crivello J V, Varleman U. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33: 2463 ~ 2471
9 Meyersen K, Wang J Y C. J Polym Sci, Part A-1, 1967, 5: 1827 ~ 1844
10 Venturello C, D' Aloisio R. J Org Chem, 1988, 53: 1553 ~ 1557
11 Crivello J V, Narayan R. Chem Mater, 1992, 4: 692 ~ 696

- 12 Chen Ping(陈平), Liu Shengping(刘胜平). Epoxy Resins(环氧树脂), Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1999. 93 ~ 95
- 13 Kaji A, Endo T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 3063 ~ 3069
- 14 Ogata M, Kinjo N, Kawata T. J Appl Polym Sci, 1993, 48: 583 ~ 588

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DIFUNCTIONAL CYCLOALIPHATIC EPOXIDES

XIE Meiran, WANG Zhonggang, ZHAO Yunfeng

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Three novel cycloaliphatic difunctional epoxides containing symmetric or asymmetric epoxycyclohexyl moieties linked with an ether bond or with a carbon-carbon bond, 3,4-epoxycyclohexylmethyl-2',3'-epoxycyclohexyl ether (I e), bis(2,3-epoxycyclohexyl) ether (II e), and di(2,3-epoxycyclohexane) (III e), were synthesized by epoxidation of their corresponding dicycloolefin, respectively. Their precursor compounds, 3-cyclohexene-1-methyl-2'-cyclohexene ether (I), bis(2-cyclohexenyl) ether (II), and di(2-cyclohexane) (III) were also prepared. The structure of the three epoxides and cycloolefins was confirmed by infrared spectroscopy (IR), elemental analysis (EA), and ¹H-NMR spectroscopy. To evaluate the thermal properties of the cycloaliphatic epoxy compounds, a commercial bicycloaliphatic epoxy, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate (marked name ERL-4221) was used for comparison. Three epoxides and ERL-4221 were cured with HMPA, and thermal properties of the cured polymers were examined by thermomechanical analysis, differential scanning calorimetry, and dynamic mechanical analysis. The cured polymers obtained from epoxy I e, II e and III e showed higher glass transition temperature, higher storage modulus, and lower coefficient of thermal expansion than those of ERL-4221.

Key words Cycloolefin, Cycloaliphatic epoxide, Synthesis, Curing, Properties