邻甲酚醛环氧丙烯酸光敏树脂的合成研究

林武滔①　李 鹏　肖旺钊
(三明学院化学与生物工程系　福建省三明市三元区荆东村　365004)

摘　要　用丙烯酸对邻甲酚醛环氧树脂进行改性,合成了邻甲酚醛环氧丙烯酸光敏树脂(OCAFEE),考察了反应温度、催化剂种类和反应时间对丙烯酸转化率的影响,并提出最佳反应条件。在烯丙基/环氧基的摩尔比为 0.3∶1 时,温度控制在 95℃,采用 *N*,*N*–二甲苯胺作为催化剂(用量为 1%),反应 3h 后,丙烯酸转化率可达到 98.80%。

关键词　邻甲酚醛环氧树脂,丙烯酸,光敏树脂。
中图分类号: O657.33　　文献标识码: A　　文章编号: 1004-8138(2008)03-0302-05

1　引言

邻甲酚醛环氧树脂(CN–200)是为适应半导体工业和电子工业的高速发展而开发的一种多官能团缩水甘油醚型环氧树脂[1—3],国外在 20 世纪 70 年代已开发生产和利用[4,5],由于 CN–200 的富环氧值,极易形成高交联密度的三维结构,加之固化物富含酚醛骨架,表现出优良的热稳定性、机械强度、电绝缘性、耐热性和耐化学品性[6],采用高纯度的树脂封装的电子元器件即便在高温、潮湿的苛刻环境中也能保持其良好的电气绝缘性能;较低的软化点而且其在熔融状态下,易于加工,所以在国内外都广泛用于半导体工业,作为集成电路和电子元件的封装材料[7,8]。随着半导体工业的产业化高速发展,大规模的生产中逐渐采用了具有易于光固化,厚薄成形好,可控制粘度等优点[9]的液态感光环氧树脂作为绝缘层。CN–200 是电子元器件封装用的重要树脂,对邻甲酚醛环氧丙烯酸光敏树脂的合成进行研究,对其在实际中的应用具有重要意义。

人们对感光环氧树脂的研究一直都没有停止过。章于川、黄飞鹤[10]等合成了丙烯酸聚氨酯光敏树脂,陈建山、罗洁[11]等采用 E–12 环氧树脂与丙烯酸反应,用嗡盐作催化剂,制备了适于配制粉末型紫外光固化的环氧丙烯酸酯预聚物;刘晓亚、贺蓉[12];郭志光、李世荣[13]由丙烯酸和马来酸酐改性酚醛环氧树脂而得到的水性 UV 固化树脂;何东保、李庆云[14];褚衡、王燕舞[15]等都对光敏环氧丙烯酸树脂的合成方法进行过研究;李世荣、官仕龙[16]等合成了光敏酚醛环氧丙烯酸树脂;李伟[17]等以乙二胺扩链光敏酚醛环氧树脂为原料合成了一种可以在质量分数为 0.2% 的 Na_2CO_3 水溶液中具有最佳溶解性能的光敏酚醛环氧树脂。本文研究了在有机胺的催化条件下,在 CN–200 体系中引入部分烯丙基,合成一种保留相当的环氧基所表现出来的优良性能的同时具有光学活性,在紫外光线下室温即能固化的邻甲酚醛环氧丙烯酸光敏树脂。使 CN–200 的性能得到进一步的提升。

① 联系人,电话: (0598) 8397235; E-mail: lwt1029@tom.com
作者简介: 林武滔(1967—),男,福建省清流县人,高级实验师,主要从事油墨与涂料的制备和性能研究。
收稿日期: 2007-12-06; 接受日期: 2007-12-20
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

2　实验部分

2.1　主要仪器和试剂

IMPACT420 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司) ; CYDCN-200 邻甲酚醛环氧树脂(巴陵石化生产, 环氧值 0.48—0.51, 环氧当量 195—210) ; 丙烯酸(广东西陇化工厂, 分析纯) ; 三乙醇胺(天津市化学试剂三厂, 分析纯) ; 三乙胺(中国医药集团上海市化学试剂公司, 化学纯) ; *N*, *N*-二甲基苯胺(中国亭新化学试剂厂, 分析纯) 。

2.2　产品合成

在带有搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口烧瓶中按环氧基团摩尔数/ 丙烯酸摩尔数 = 1∶0.3 比例加入邻甲酚醛环氧树脂和丙烯酸, 催化剂用量 1%, 待搅拌均匀, 升温至 75℃ 树脂全部溶解后, 用分液漏斗缓慢滴加丙烯酸升温至设定温度, 控制在此温度下反应, 每半个小时用小勺取样, 精确称量后, 溶解于待定的溶剂中测定其酸值(按 GB/2895-82 法) 分析丙烯酸的转化率情况。

3　结果与讨论

3.1　产品红外表征

对 *N*, *N*-二甲苯胺催化丙烯酸改性 CN-200 和 CN-200 的红外光谱图进行对照分析: 图 1 是丙烯酸改性 CN-200 和 CN-200 红外光谱对照图。对两个谱图进行比较可看出:

(1) 3461.38cm^{-1}处吸收峰强度明显增强说明了 OCAFEE 比 CN200 具有更多的的羰基, 这是因为环氧基被丙烯酸开环后剩下一个羟基, 所以呈现出明显的羟基吸收峰;

(2) 1724.58cm^{-1}处出现了强烈的吸收峰, 这就说明了体系引入一个共轭体系的羰基峰, 也即证实了烯丙基的成功引入;

(3) 1254.29, 910.92, 758.23cm^{-1}的三个环氧基的吸收峰仍然存在, 吸收峰较上图中扁且强度较弱, 说明了改性后的邻甲酚醛环氧树脂保留大部分环氧基。

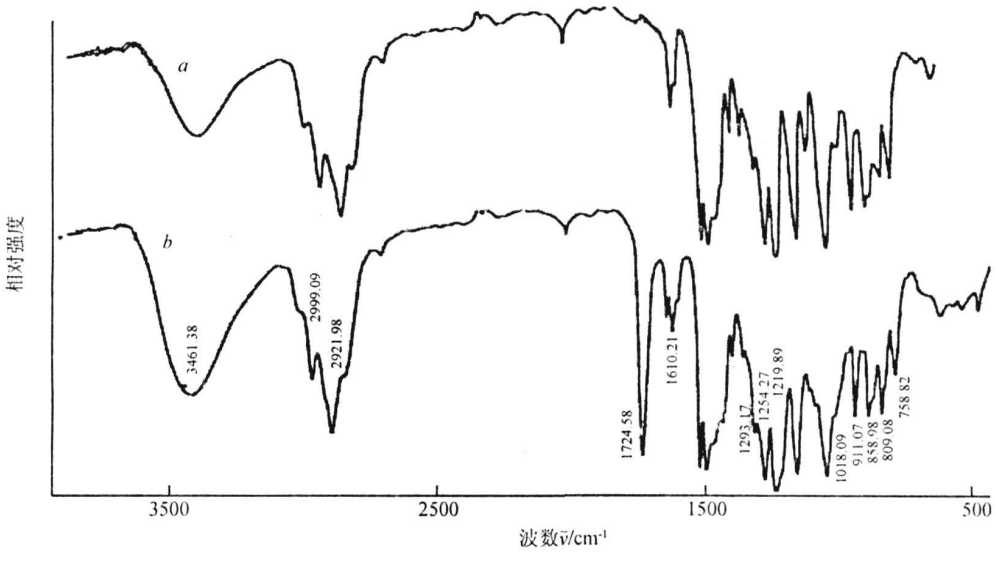

图 1　*a*——CN-200 红外光谱图; *b*——丙烯酸改性 CN-200 红外光谱图

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

3.2 温度对丙烯酸转化率的影响

温度是本合成反应中极其重要的一个影响因素，为了讨论温度对丙烯酸转化率的影响设计反应条件如下：按环氧基团摩尔数/丙烯酸摩尔数＝1∶0.3比例加入邻甲酚醛环氧树脂和丙烯酸，三乙胺作为催化剂，升温至75℃后树脂全部溶解，用分液漏斗缓慢滴加丙烯酸，待滴加完毕，分别缓慢升温至目标温度，反应2h后取样，精确称量后进行酸值的测定，分析温度对丙烯酸转化率的影响，结果如图2。

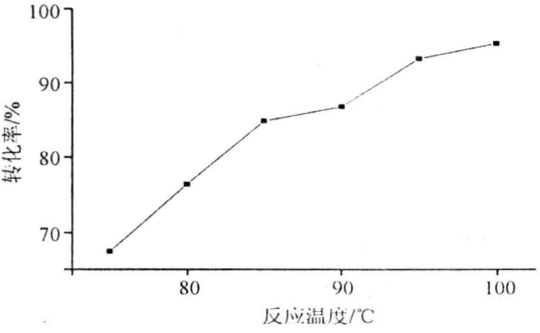

图 2 温度对丙烯酸转化率影响曲线

随着温度的升高丙烯酸转化率依次增大，但在100℃条件下反应时，体系会出现部分结块，影响反应的进行，可能的原因是体系部分温度过高，在胺类作用下发生固化；感光树脂因为有感光性基团C═C双键，受热后易于发生聚合反应。

由图2知，反应控制在95℃时较为合适。

3.3 反应时间对丙烯酸转化率的影响

固定反应其它条件不变，得到反应时间对丙烯酸转化率的影响结果如图3所示。由图3表明随着反应时间的增加，丙烯酸转化率也相应的增加

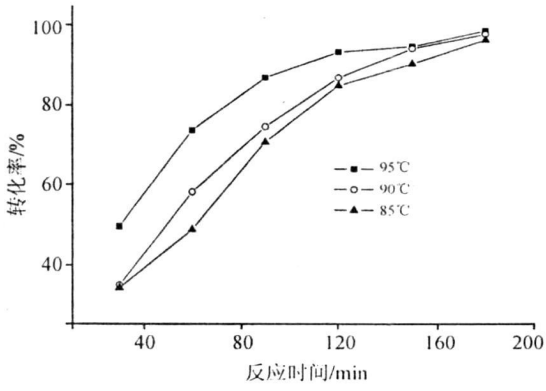

图 3 反应时间对丙烯酸转化率的影响

3.4 开环动力学

由于环氧基与丙烯酸的反应为一级反应[18]，因此：

$$\ln\frac{1}{1-p}=kt\quad(p\text{——时间}\ t\ \text{时丙烯酸作用分数})$$

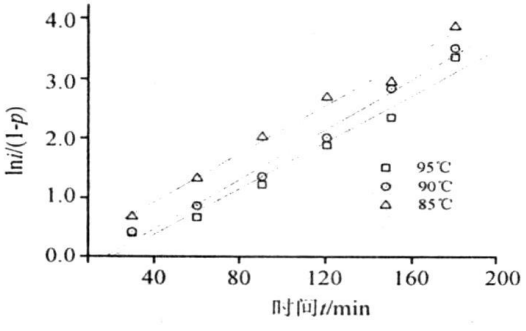

图 4 不同温度下时间 t 与 $\ln\frac{1}{1-p}$ 的关系

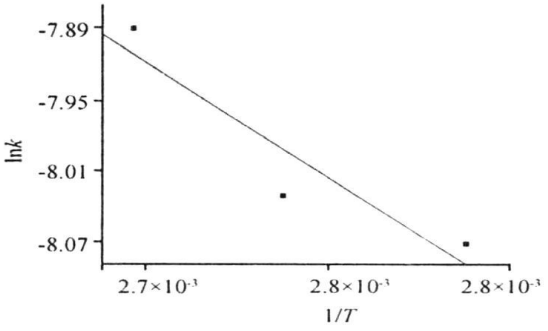

图 5 $\ln k$—$(1/T)$ 的关系

以 $\ln\frac{1}{1-p}$ 对反应时间 t 作图(见图4)，得到的直线斜率即为反应速率常数，再根据阿仑尼乌斯公式：

$$k=A\,e^{\frac{Ea}{RT}}$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

作 $\ln k - 1/T$ 图(见图 5), 拟和直线的斜率值可求出表观活化能。

由图 5 可算出其表观活化能的值为 77. 64kJ · mol^{-1}。

3. 5　催化剂种类对丙烯酸转化率的影响

本实验选取了三种有机胺催化剂: *N*, *N*–二甲基苯胺、三乙胺、三乙醇胺, 固定其他条件不变, 考察催化剂种类对丙烯酸转化率的影响, 得出的结果和无催化剂的空白实验结果见图 6。

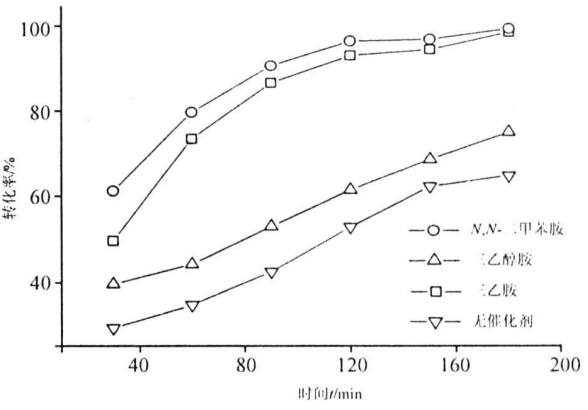

图 6　催化剂种类对丙烯酸转化率的影响

不同的催化剂对环氧基团开环与丙烯酸发生的酯化反应影响很大。由图可知 *N*, *N*–二甲基苯胺的催化活性最好, 得出的产品外观微黄呈透明, 色泽好。有机胺类易与丙烯酸作用成盐加速丙烯酸的电离, 从而有利于丙烯酸根对环氧基的进攻[19]。图中三乙胺的催化活性略低于 *N*, *N*–二甲基苯胺, 因为 *N*, *N*–二甲基苯胺的碱性弱于三乙胺, 但它与丙烯酸作用生成的铵离子由于与苯环共轭而较为稳定。所以两者差别较小。而三乙醇胺的碱性较两者都弱, 与丙烯酸作用生成的胺离子稳定性也较差, 所以活性最低。

4　结论

本文研究了在邻甲酚醛环氧树脂中引入烯丙基合成光敏邻甲酚醛环氧树脂合成工艺, 研究了包括反应温度、反应时间、催化剂种类等对丙烯酸转化率的影响规律, 反应温度在 95℃, *N*, *N*–二甲基苯胺作为催化剂时, 反应 3 个 h 后丙烯酸转化即可达到 98. 80% 。

合成的 OCAFEE 通过 FT-IR 进行结构表征, 验证了产物的部分环氧基开环, 引入带有共轭的羰基基团。既保留了邻甲酚醛环氧树脂优良性能的同时使其具有光学活性, 用作电子器件绝缘材料时, 在紫外光线下室温即能固化, 将大大缩短电子器件的生产周期。

参考文献

[1] 张知方. 邻甲酚醛环氧树脂的最新进展[J]. 热固性树脂, 1993, **8**(1): 46—48.
[2] 孙济菡, 陆企华. 邻甲酚醛环氧树脂的合成[J]. 热固性树脂, 1998, **13**(2): 16—20.
[3] 李宝芳, 董耿蛟. 低氯高纯度邻甲酚醛环氧树脂的合成工艺[J]. 热固性树脂, 1998, **13**(1): 22—26.
[4] 蔡永探. 国内外环氧树脂的生产现状及应用进展[J]. 化工新型材料, 2000, **28**(5): 3—6.
[5] 李学富. 中国环氧树脂工业的现状与发展前景[J]. 化工科技动态, 1999, **22**(12): 21—24.
[6] 张顺, 谢建良, 邓龙江. 环氧树脂改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2005, **14**(11): 39—43.
[7] 慎慧蕴, 吴家华, 倪锦贤. 电子级塑封材料的研究与应用[J]. 化学世界, 1989, **30**(7): 302—305.
[8] 史于瑾, 潘峥. 集成电路密封用高纯邻甲酚醛树脂的制备[J]. 合成树脂与塑料, 1996, **13**(1): 19—22.
[9] 李世荣, 喻克雄. 阻焊剂用树脂的合成新工艺探讨及性能研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2002, **34**(5): 52—55.
[10] 甘志伟, 谭晓明, 谢洪泉. 酚醛丙烯酸酯季铵盐感光树脂的合成及光交联[J]. 华中理工大学学报, 2000, **28**(12): 109—111.
[11] 陈建山, 罗洁, 谭惠平等. 粉末型紫外光固化环氧丙烯酸酯的合成研究[J]. 云南化工, 2005, **32**(3): 14—15.
[12] 刘晓亚, 贺蓉. 环氧丙烯酸酯的合成及应用[J]. 无锡轻工大学学报, 1998, **17**(3): 70—73.
[13] 郭志光, 官仕龙, 顾卡丽. 丙烯酸改性酚醛环氧树脂的合成工艺研究[J]. 材料保护, 2002, **35**(10): 14—16.
[14] 何东保, 李庆云, 范昌烈等. 紫外光固化的环氧丙烯酸酯的合成及性能的研究[J]. 武汉大学学报, 1999, **45**(4): 415—418.
[15] 褚衡, 王燕舞. 紫外光固化环氧丙烯酸酯涂料[J]. 涂料工业, 1999, **29**(10): 3—4.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

[16] 官仕龙, 李世荣. 丙烯酸型 F-44 光敏酚醛环氧树脂的合成[J]. 安徽化工, 2005, (4): 26—28.
[17] 李伟, 李世荣, 池汝安等. 水溶性乙二胺扩链光敏酚醛环氧树脂合成与研究[J]. 化学与生物工程, 2004, **21**(6): 13—15.
[18] 周亮, 杨卓如. 酚醛环氧丙烯酸树脂的合成[J]. 合成材料老化与应用, 2004, **33**(4): 21—24.
[19] 官士龙, 李世荣. 有机胺催化丙烯酸改性酚醛环氧树脂的研究[J]. 安徽化工, 2006, **33**(4): 28—29.

Synthesis and Characterization of Acrylic Acid Modified *o*-Cresol Formaldehyde Epoxy Resin

LIN Wu-Tao LI Peng XIAO Wang-Chuan
(*Department of Chemistry and Biology Engineering, Sanming University, Sanming, FuJian* 365004, *P. R. China*)

Abstract A special *o*-cresol-formaldehyde epoxy acrylate photosensitive resin was synthesized by *o*-cresol-formaldehyde epoxy resin reacting with acrylic acid. The influences of catalysts, temperature and time on the acrylic conversion rate were studied and the optimum reaction condition was offerd. The acrylic conversion rate increase to 98.80% under the condition as follows: the diallyl/epoxy matrix = 0.3∶1, temperature at 95℃, time 3 hours, weight of *N*, *N*-dimethylanilide 1%.

Key words *o*-Cresol-Formaldehyde Epoxy Resin, Acrylic Acid, Photosensitive Resin.

封四: “保质、高效 —— 《光谱实验室》主要特色”的附件 1

主编不编与主编不主

闲下翻阅地方杂志, 有标明主编也有不标的。这倒各随其规而悉听其便。但也有令人疑惑的事, 比如记忆中某人在某部门任行政要职, 突然间成为一个地方杂志的主编(并非顾问或名誉主编)。是同名还是改了行? 无意中渐渐知道, 有一些确系既未改行也未重名的, 是在“遥控”机制中兼了职。

兼职这事不好妄论, 但主编要编, 却可以论定。因为, 抛开真正的编辑者或者为了某人之名而拉大旗, 或者为了某部门捐赠拨款之利而钓大鱼, 暂且不去论它。那些遥兼主编的同志真的能够切切实实地履行主编的职责吗? 如果并不能切切实实地履行, 还是以不挂虚名为好, 免得闹出盗名欺世的笑话。

说白一些, “空头主编”并没有看到主编也是一种重要的专职业务岗位, 来不得任何一点“名存实亡, 失其所业”。这正像企业家不敢贸然兼之, 科学家和学者不敢贸然兼之一样, 编辑尤其是总其成的主编, 同样不好贸然兼之, 因为, 这是有责、权、利的问题, 有术业专长的问题, 也还有“法人”而不是声名徒自远扬的问题。

由此还想到“期刊衙门”与“编辑官”。由于体制方面的原因, 编辑部门机关化的倾向颇严重, 而编辑头们把自己首先当成“官员”而后才是编辑的意识, 也很根深蒂固。人们觉得“处级和尚”可笑, 局级企业也不妥, 殊不知局级处级报刊杂志大约也不那么顺理成章啊!

大概是那个所谓的“官本位”或曰“行政级本位”作祟, 刊物升级之风曾经有些洋洋乎盈耳。也是这样一个原因, 不仅出现生拉硬扯“空头主编”的事, 也还出现了“生编不主”的现象: 当主编而不主编务, 干吗非要挂这个衔呢?

主编, “是名也, 止于是实也”。随着行政机关同企事业的逐渐分开, 编辑终究会成为编辑。此前, 主编不编与主编不主, 首先应当纳入革除之列。一些人一定还要去当“空头主编”而不干实事, 不妨赠以孟子的一句话: “先生之志则大矣, 先生之号则不可”。

其实, 主编挂名, 这种杂志原本也不该核准的。从法律角度上思量, 不是这样么?

(原载 1988 年 1 月 6 日《新闻出版报》, 作者: 冯并)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c