

高性能脂环族环氧树脂分子设计与合成研究进展

王忠刚^{*}, 刘万双, 赵琳妮, 陈卓

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116024)

摘要: 脂环族环氧树脂具有优异的加工性、热稳定性、电绝缘性和耐紫外辐射等综合性能, 已经广泛应用于航空航天、微电子封装和电机绝缘等重要工业领域。针对现代工业对高分子材料日益提高的性能和功能化要求, 近年来脂环族环氧树脂的合成与性能研究非常活跃。本文综述了新型脂环族环氧树脂的分子设计与合成进展, 包括环氧官能度、交联密度和玻璃化温度可调的脂环族环氧树脂的合成, 脂环族环氧树脂的化学结构对热固化反应速率和固化产物性能的影响, 引入硅氧烷和烷基醚链段对脂环族环氧树脂的增韧改性, 热可修复性脂环族环氧树脂的合成以及结构性能关系等, 对脂环族环氧树脂今后的发展趋势也做了简要介绍和展望。

关键词: 脂环族环氧树脂; 合成; 结构性能关系; 进展

脂环族环氧树脂是指含有两个或两个以上环氧基团且环氧基团直接连在脂环上、固化后可形成三维交联网络的一类热固性高分子材料。脂环族环氧树脂首次合成于 1950 年, 上世纪 60 年代早期开始用作室外抗紫外辐射的绝缘材料。与缩水甘油醚型环氧树脂不同, 脂环族环氧树脂是由不饱和脂环族化合物经过有机过氧酸的环氧化反应得到的, 因而游离氯或金属离子的含量很低, 而且, 脂环族环氧树脂具有确定的分子量和分子结构, 合成方法多样, 具有很强的结构可设计性和“剪裁性”, 易于根据实际需要来改变其化学结构, 从而实现对树脂物理性能的调节。脂环族环氧树脂物理性能的突出特点是固化前室温下一般为液态而且粘度较低, 往往可以不用溶剂稀释而直接用于涂料和电子封装料等施工操作, 便于进行灌封、浇筑或真空注入等工艺操作。脂环的刚性结构和固化后产物高交联密度使其具有对不同基板良好的粘结强度、高的热形变温度、优异的耐化学性能以及力学和电学性能。脂环族环氧树脂通常不含有芳环等强紫外发色基团, 当暴露于高压电弧下时分解产生二氧化碳、一氧化碳、水等小分子挥发物, 不会生成游离碳导致形成导电通路, 使其具有优良的耐高压漏电性能。优异的综合性能使脂环族环氧树脂近年来在超大规模集成电路封装、印制电路板制造、特种光固化涂料、真空压力浸渍技术用大容量和耐高温电机绝缘材料等领域得到应用^[1-12]。

1 脂环族环氧树脂的合成与结构性能关系

目前工业化的脂环族环氧树脂大多为二官能团环氧化合物, 环氧官能团在五元环、六元环或螺环结构上, 由酯键或醚键连接而成(见表 1)^[13], 其合成一般通过两个步骤: 首先合成二元环烯烃化合物中间体, 再将二元环烯烃化合物中间体在有机过氧酸作用下, 将双键氧化为环氧基团。以 3,4-环氧基环己烷甲酸-3',4'-环氧基环己烷甲酸(商品名 ERL-4221)为例, 它从工业易得的原料丁二烯和丙烯醛出发, 经 Diels-Alder 反应得到 3-环己烯甲醛, 然后在烷基铝催化下由 Tischenko 反应制得脂环族双烯化合物 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酸^[14,15], 再经环氧化制得。此外, 采用脂环烯烃醇化物与二卤代脂肪烃经醚化和环氧化反应也得到了一系列醚键连接的二元脂环族环氧化合物^[16]。

研究表明, 有机过氧酸($R-COOOH$) 环氧化反应活性随 R 基团依次递增顺序为: $CH_3 < C_6H_5CH_2 < p-CH_3-O-C_6H_4 < C_6H_5 < \alpha\text{-或}\beta-C_{10}H_7 < m-NO_2-C_6H_4$ 。此外, 在脂环烯烃

收稿: 2011-06-29; 修回: 2011-07-07;

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-06-0280)资助;

作者简介: 王忠刚, 男, 教授, 从事功能高分子材料研究;

^{*} 通讯联系人: E-mail: zgwang@dlut.edu.cn.

化合物中与双键相连的位置引入推电子基团有助于提高环氧化反应速率, 而引入拉电子取代基所起的作用相反^[17]。

表 1 一些商品化的脂环族环氧树脂
Table 1 Some commercial cycloaliphatic epoxy resins

结构式	商品名称	化学名称
	ERL-4221 UVR-6105	3,4-环氧基环己烷甲酸3',4'-环氧基环己烷甲酯
	Unox 201 Chisonox 201 6201	3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸-3',4'-环氧基-6'-甲基环己烷甲酯
	UVR-6128	己二酸-双(3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲醇)酯
	Unox 207 Chisonox 207 6207	双环戊二烯双环氧
	ERLA-0300 6300(顺式)	双-(2,3-环氧基环戊基)-醚
	ERLA-0400 6400(反式)	双-(2,3-环氧基环戊基)-醚

目前商品化脂环族环氧树脂的性能存在以下不足: (1) 固化产物的玻璃化转变温度范围为 130 ~ 160 °C, 与大多数芳香结构缩水甘油醚型环氧树脂相比偏低, 也远低于氰酸酯树脂(190 ~ 290 °C)^[18] 和马来酰亚胺(300 ~ 350 °C)^[19] 等其它热固性树脂, 低的玻璃化温度使当前的脂环族环氧树脂难以满足现代微电子封装技术对封装材料高耐热性的要求; (2) ERL-4221 型环氧树脂分子结构中的脂环以酯键联接, 酯键在温度升高时遇潮气极易水解产生羧酸基团, 对芯片中的金属布线以及用于信号输入输出的金属引脚有腐蚀作用, 影响集成电路的使用寿命; (3) 脂环结构所特有的分子内应力导致固化产物比较脆, 具有螺环结构和五元脂环结构的 Unox 207、ERLA-0300 和 ERLA-0400 脆性问题更明显。

为增加环氧树脂的韧性和克服酯键基团耐水解稳定性差的缺点, Crivello 等^[20] 采用硅氢加成和环氧化反应制备了中间带有硅氧烷链节的双官能团脂环族环氧树脂(见图 1)。随后他们将 3-环己烯-1-甲醇与不同二溴烷基化合物反应, 再经过环氧化制备了系列烷基链长度不同($n=2 \sim 10$) 的脂环族环氧树脂(见图 2)^[17]。这些脂环族环氧树脂的脂环通过醚键或硅氧烷连接, 避免了酯键水解对金属界面腐蚀的问题。但是, 柔性链节的引入在改善固化产物韧性的同时也不可避免导致玻璃化转变温度的降低。

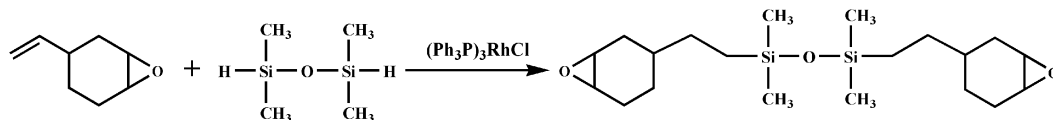


图 1 含硅氧烷链段脂环族环氧树脂的合成路线

Figure 1 Synthesis route of cycloaliphatic epoxy resin with silane segment

陶志强等^[21] 合成了同时含有硅氧烷和酰亚胺链节的双官能团脂环族环氧树脂(BISE)(见图 3)。与

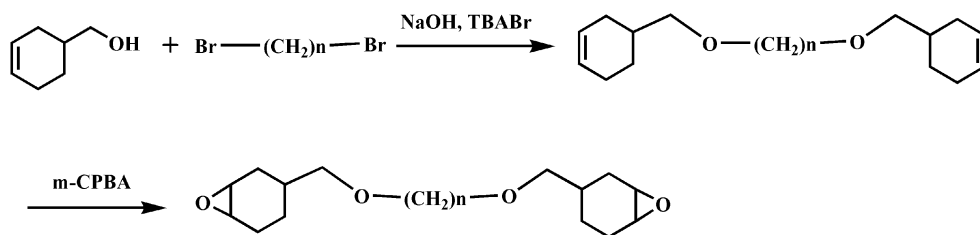


图2 含烷基醚链段脂环族环氧树脂的合成路线

Figure 2 Synthesis routes of cycloaliphatic epoxy resins with -RO- segments

ERL-4221 相比, 酰亚胺基团的存在导致 BISE 与酸酐固化的反应活性有所降低。采用甲基六氢苯酐固化后产物的 5% (w t) 热失重温度超过 345 °C, 弯曲强度和拉伸强度分别为 63 ~ 82 MPa 和 31 ~ 33 MPa, 介电常数和介电损耗因子分别为 3.2 ~ 3.3 和 $2.4 \sim 4.8 \times 10^{-3}$, 玻璃化温度为 122 °C 左右。

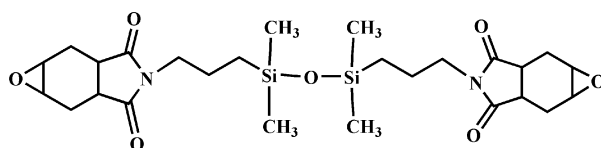


图3 含硅氧烷和酰亚胺链段脂环族环氧树脂的合成路线

Figure 3 Synthesis routes of cycloaliphatic epoxy resins with silane and imide moieties

Zhang 等^[22] 以双环戊二烯为主要原料制备了三官能团脂环族环氧树脂(见图4), 采用甲基六氢苯酐固化产物的玻璃化转变温度为 221.8 °C, 最大降解速率温度为 370 °C。

王忠刚课题组^[23~27] 由 3-溴代环己烯通过 Wurtz 偶联反应、环己烯醇脱水成醚反应、或将 3-溴代环己烯分别与 3-环己烯-1-甲醇和乙二醇通过 Williamson 醚化反应, 得到了四种不同结构的二环烯烃化合物(见图5)。它们经过环氧化反应得到四种液体脂环族环氧树脂, 即 3,4-环氧环己基甲基-2',3'-环氧环己醚(EPO-I)、双-(2,3-环氧环己烷)(EPO-II)、1,2-双(2,3-环氧环己基氧基)-乙烷(EPO-III)和双-(2,3-环氧环己基)醚(EPO-IV)。四种环氧树脂在固化前均为低粘度液体, 25 °C 时的粘度最低只有 52 mPa·s。用甲基六氢苯酐为固化剂、

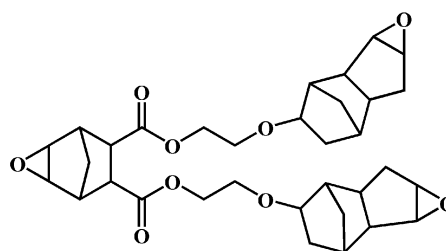


图4 以双环戊二烯为主要原料制备的三官能团脂环族环氧化合物

Figure 4 Structure of trifunctional cycloaliphatic epoxide starting from dicyclopentadiene

1,3,5-三乙基-六氢三嗪为固化促进剂热固化, 固化产物的玻璃化转变温度为 150 ~ 180 °C、热膨胀系数为 60 ~ 76 ppm/K、机械储存模量为 2.1 ~ 3.0 GPa, 总体性能好于含酯键的国外同类产品 ERL-4221。

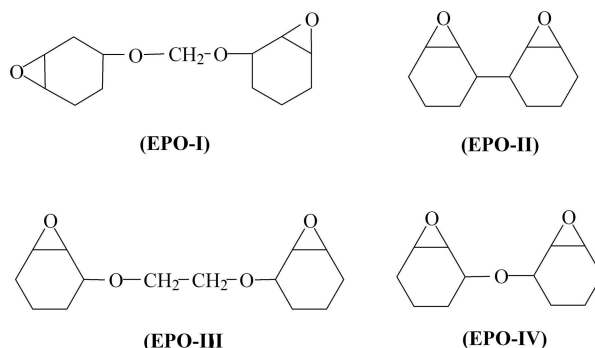


图5 系列双官能团脂环族环氧树脂

Figure 5 Series of bifunctional cycloaliphatic epoxy resins

随后, 王忠刚课题组^[28, 29]采用 3-溴代环己烯与 3-环己烯-1, 1-二甲醇经醚化反应, 再经环氧化反应制备了三环氧官能团的液体脂环族环氧树脂 1, 1-双(2', 3'-环氧环己氧甲基)-3, 4-环氧环己烷(EPO-V) (见图 6)。采用与 ERL-4221 完全相同的酸酐固化剂、固化促进剂和固化条件进行固化, 测试结果表明, 用酸酐类固化剂(HMPA)三官能团 EPO-IV 固化后交联聚合物高交联密度($2.08 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$)和玻璃化转变温度(198°C)均远高于双官能团 ERL-4221($1.56 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 和 164°C)。

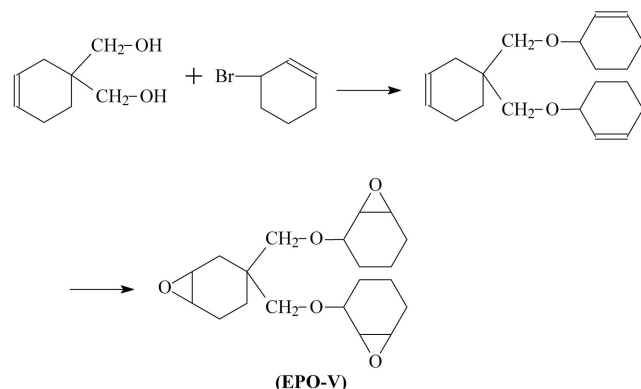


图 6 三官能团脂环族环氧树脂的合成路线

Figure 6 Synthesis route of trifunctional cycloaliphatic epoxy resin

为满足微电子封装应用对低粘度和高耐热性脂环族环氧树脂的需求, 深入研究脂环族环氧树脂化学与网络交联结构变化对聚合物物理性能的影响, 近年来, 王忠刚课题组^[30, 31]以苯基甲基二氯硅烷、甲基

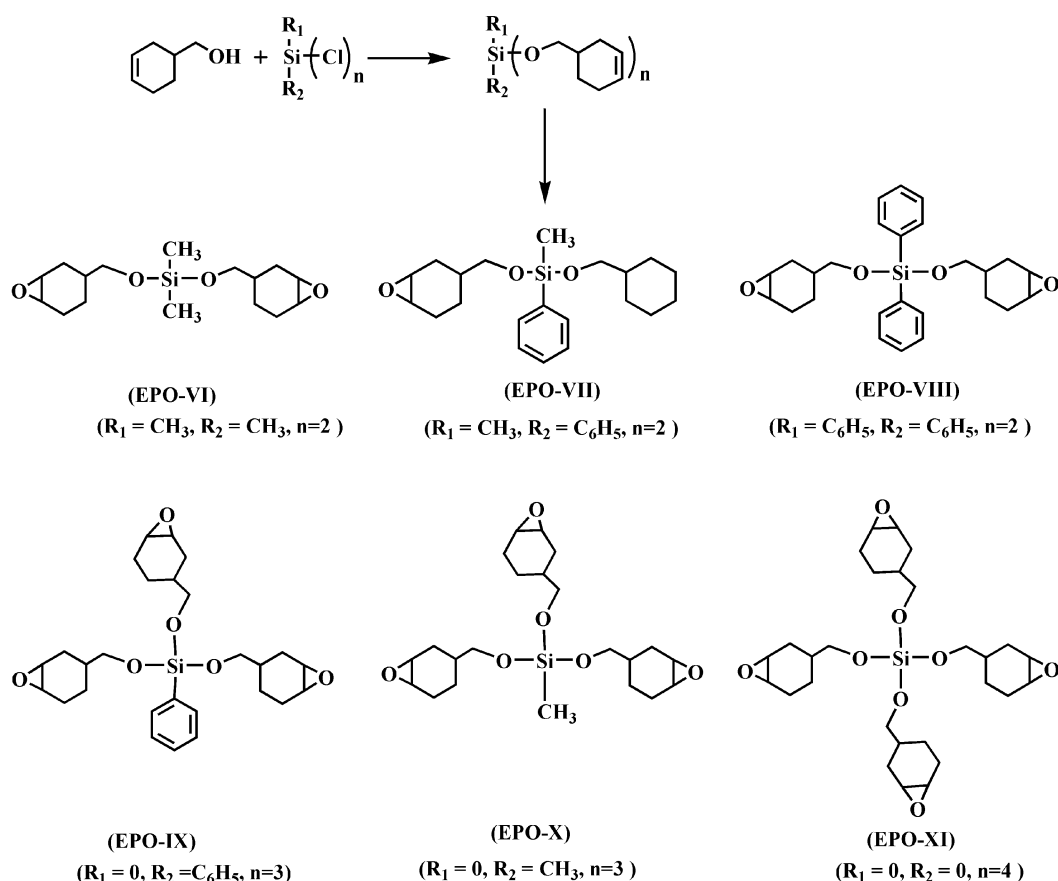


图 7 系列含硅脂环族环氧树脂的合成路线

Figure 7 Synthesis routes of series of silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins

三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、苯基三氯硅烷和四氯化硅为主要原料,分别与3-环己烯-1-甲醇反应,再经环氧化,成功合成了环氧官能度在2~4之间系列可调的含硅脂环族环氧树脂(见图7)。化合物结构通过FTIR、 ^1H NMR、 ^{29}Si NMR和HRMS等方法进行了确认。结果表明,除四官能团EPO-XI以外,其它五种含硅环氧树脂室温下均为无色透明的液体,室温下粘度范围在 $210\text{mPa}\cdot\text{s} \sim 1900\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间。EPO-XI室温下为固体,但 45°C 即可熔为液体。如表2数据所示,随着环氧官能度的提高,固化产物交联密度由 $0.45 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$ 提高到 $9.64 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$,玻璃化转变温度由 133°C 提高到 237°C ,而热膨胀系数从 $64\text{ppm}/\text{K}$ 降低到 $48\text{ppm}/\text{K}$ 。

表2 系列含硅脂环族环氧树脂的物理性能^[30]

Table 2 The physical properties of series of silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins

试样	官能度	$T_{\text{g-DMA}} / ^\circ\text{C}$	储能模量/GPa		交联密度 ($10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$)	CTE (ppm/K)
			玻璃态	橡胶态		
EPO-VI	2	133	3.76	0.0046	0.45	64
EPO-VII	2	157	2.36	0.0099	0.82	61
EPO-VIII	2	165	2.26	0.017	1.43	53
EPO-IX	3	203	2.67	0.059	4.49	50
EPO-X	3	228	2.29	0.056	4.08	61
EPO-XI	4	237	2.59	0.129	9.23	48

2 可修复型脂环族环氧树脂

传统的环氧树脂固化后具有高度交联的三维网络结构,不能溶解也不能熔融,也不能被微生物分解,使得采用环氧树脂粘接的产品修理、替换和回收等操作处理非常困难。尤其在微电子领域,随着电子产品的封装密度和集成度越来越高,国际先进的倒装芯片技术(flip chip)封装的单个芯片就高达上千个引脚,任何一个引脚的连接缺陷就使芯片的性能降低甚至不能工作^[32]。此外,多芯片组件(MCM)技术是把多块集成电路芯片采用环氧树脂封装在同一块多层布线电路板上。采用传统的环氧树脂封装,如果一块芯片损坏将导致整个MCM组件报废,使得产品封装成品率下降了30%以上^[33]。报废的电子产品无法修复,在产生大量电子废弃物的同时,增加了生产成本。

环氧树脂在电子电气领域具有其它材料难以替代的综合性能。人们希望在保持现有优良性能的前提下,进一步赋予其“可修复”功能,使得在电子产品封装以后,如果发现其中的芯片有缺陷,可以局部加热到某一设定温度使环氧树脂裂解,将有缺陷芯片拆卸后进行替换^[34,35]。

热降解型可修复环氧树脂需要满足如下性能要求:^[25,36]

- (1) 室温下应为液态以满足封装工艺要求;
- (2) 固化过程中不会发生降解;
- (3) 环氧树脂固化产物在 200°C 以下热稳定,以保证封装后电子产品充分的使用可靠性;
- (4) 为防止局部加热对有机电路基板或相邻的其它电子原件造成损害,环氧树脂固化产物应在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间迅速降解。

Ober等合成了一系列含酯键的脂环族环氧树脂(见图8)。研究表明,含伯酯键和仲酯键的环氧起始分解温度分别为 340°C 和 320°C 左右,而含叔酯键的环氧起始失重温度降至 220°C 左右。此外,若环氧环上含有甲基,用酸酐固化后在交联点也可增加叔酯键,即在网状结构中额外增加了一个分解单元。因此,与叔酯键环氧、仲酯键环氧以及伯酯键环氧相比,含甲基的叔酯键环氧具有更宽的热失重温度范围。含二个甲基且对称的叔酯键环氧,固化后增加了二个新的叔酯键,使其热降解速度更快^[37]。

Wong等^[38]报道了四种含碳酸酯结构的双官能团脂环族环氧树脂。研究表明,含碳酸酯基的环氧固化样品比常规环氧固化样品的热分解温度低,而且这些环氧的热稳定性顺序为:叔碳酸酯<仲碳酸酯<

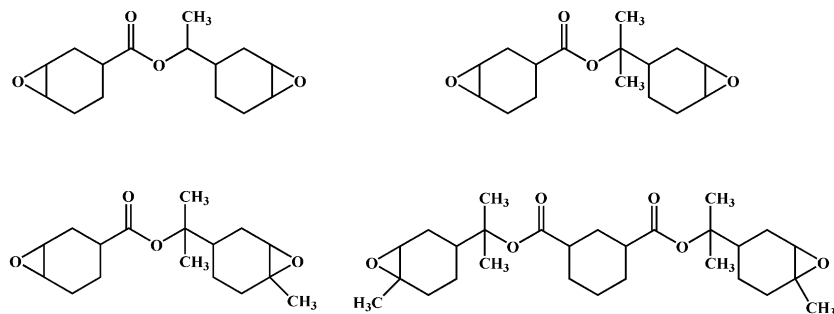


图 8 含仲/叔酯结构脂环族环氧树脂的结构式

Figure 8 Structures of the cycloaliphatic epoxides containing secondary/tertiary ester

伯碳酸酯, 这与动力学计算的低转化率时弱键开始分解的活化能大小一致。它们的热分解温度在 150°C ~ 250°C 之间。Wong 等^[38] 还合成了含有热分解基团氨基甲酸酯的二官能团脂环族环氧树脂(见图 9)。差示扫描量热法(DSC)研究表明, 环氧 ERL-4221 比含氨基甲酸酯基团的热修复型环氧的固化反应温度高, 这是由于热修复型环氧中的氨基甲酸酯基团起着内催化作用, 导致固化反应移向较低的温度区域。然而, 不加催化剂的固化反应速度很慢, 说明氨基甲酸酯基团内催化作用不足以引发固化反应。这类环氧固化样品的起始分解温度在 $220 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间, 能够满足热降解型环氧树脂的温度要求。

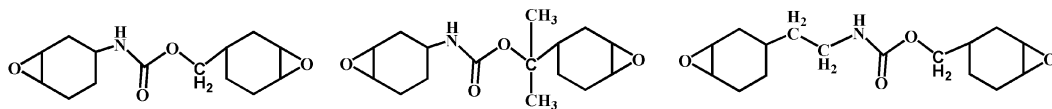


图 9 含氨基甲酸酯的热修复型环氧树脂分子结构

Figure 9 Structures of the reworkable cycloaliphatic epoxides containing carbamate groups

王忠刚课题组^[25]曾报道二种分别含仲醚、叔醚结构的脂环族环氧树脂(见图 10)。相比含伯醚结构的脂环族环氧树脂, 它们固化后的初始降解温度由 304°C 分别降至 239°C 和 222°C 。但由于存在柔性的 C—O—C 结构, 这两种环氧树脂的玻璃化转变温度和玻璃态储能模量比商品化的脂环族环氧树脂 ERL-4221 略低。

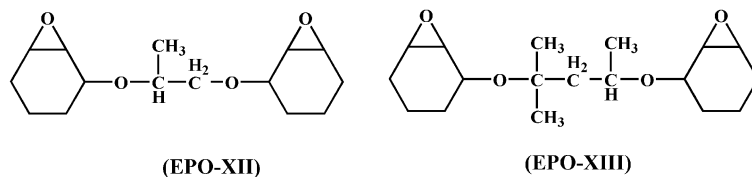


图 10 含仲醚/叔醚结构的脂环族环氧树脂

Figure 10 Structures of the cycloaliphatic epoxides containing secondary/tertiary ether

虽然以上文献报道的环氧树脂热降解满足可修复温度区间, 但存在的共同问题是热降解温度较宽, 热降解速率太慢, 而且降解不够完全, 导致树脂碎片残留, 需要后续的机械打磨抛光工艺以彻底清除。

最近, 王忠刚课题组^[39~41]利用与磷酸酯键相邻的 C—O 键键能较低的分子结构特点, 将三氯氧磷和二氯磷酸苯酯分别与 3-环己烯-1-甲醇缩合反应, 制备了两种分别为二、三环氧官能团的磷酸酯型环氧树脂 EPO-XIII 和 EPO-XIV(见图 11)。两种含磷环氧经与甲基六氢苯酐热固化后, 三官能度的 EPO-XIV 固化物具有高的交联密度, 导致其玻璃化转变温度高达 227°C 。而且, 两种含磷环氧固化物在加热到 $240 \sim 270^{\circ}\text{C}$ 时可迅速降解, 并在 260°C 等温条件下分别只需 3min 和 8min 便可失重约 70%, 残余物经丙酮等常用溶剂很容易除去(见图 12), 热降解可修复性能优于文献报道的环氧树脂。另外, 磷元素的存在使两种含磷环氧酸酐固化物氧指数 LOI 值比商品化脂环族环氧 ERL-4221 提高了近 30%,

阻燃性能明显改善。

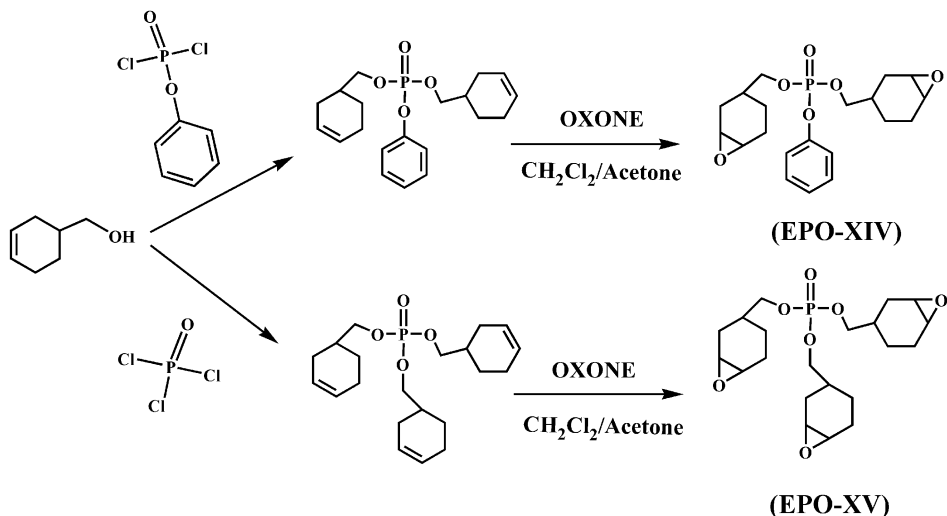


图 11 含磷脂环族环氧树脂的合成路线

Figure 11 Synthetic routes of the phosphorous-containing cycloaliphatic epoxides

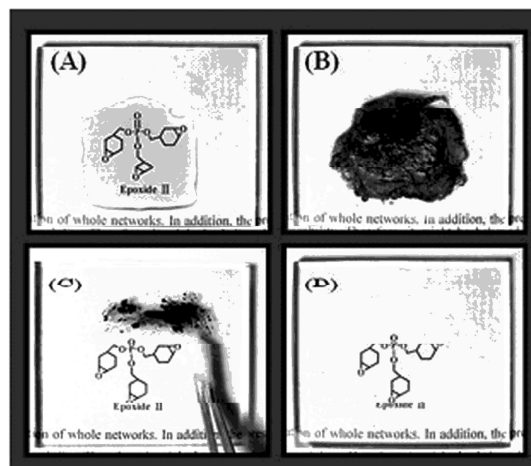


图 12 环氧树脂固化物的热降解性能测试

(A) 未降解前的环氧树脂固化物; (B) 260℃下加热 4min 后环氧树脂降解残余物;

(C) 残余物用丙酮擦拭; (D) 残余物除去后的玻璃基板

Figure 12 Thermal pyrolysis test on a glass slide

(A) uncured epoxide, (B) heat-treated at 260℃ for 4 min,

(C) wiping with acetone; (D) the clean slide after wiping.

3 结语和展望

近十年来, 脂环族环氧树脂在拓展结构种类、高性能和功能化等方面取得了重要的研究进展。成功制备了环氧官能团在 2~4 之间可调的系列含硅脂环族环氧树脂和二、三环氧官能团的含磷脂环族环氧树脂, 用甲基六氢苯酐固化后产物的玻璃化转变温度接近 240℃, 线性热膨胀系数降至 50ppm/K 以下, 远优于商品化的脂环族环氧树脂, 在现代微电子和大功率 LED 封装、高耐热电机绝缘以及航空航天用高性能复合材料制造等领域具有应用潜力。此外, 将磷酸酯的 C—O 弱键引入到环氧树脂三维交联网络中, 实现了在 200~300℃温度范围内分子水平的可控快速降解, 且降解后残留物很容易除去, 省去了后续机械抛光清洗工序, 是当前微电子封装领域急需的热可修复型环氧树脂的适当备选材料。

今后脂环族环氧树脂的重点研究领域主要包括三个方面:

(1) 随着集成电路特征尺寸的减小, 封装密度和引脚数越来越高, 近年来出现了许多新的封装技术, 包括球栅阵列封装(BGA)、芯片尺寸封装(CSP)、倒装芯片封装(Flip Chip)和多芯片组件(MCM)等, 而且其它现代工业技术如电气制造业和户外电力设备也在迅猛发展, 脂环族环氧树脂的需求量将不断攀升, 对脂环族环氧树脂的性能也提出了更高的要求。目前的脂环族环氧树脂在品种、性能和工业化生产规模上尚不能满足需求, 设计合成更高性能或具有特殊功能的脂环族环氧树脂仍是今后该领域的发展趋势;

(2) 合成新型结构含磷、硅和硫的元素有机脂环族环氧树脂。磷和硅元素的引入可改善材料的阻燃性, 符合当前绿色无卤阻燃材料的发展方向; 高的硅含量赋予材料优异的耐辐射能力, 适合制备新型太空纳米高分子复合材料; 含硫元素的高分子材料通常具有高的折光率, 而高折射率环氧树脂在LED封装材料领域具有重要应用价值;

(3) 脂环族环氧树脂的脆性较大, 产品使用过程中或在周围环境的作用下, 环氧树脂不可避免地会产生局部损伤和微裂纹, 导致材料性能下降, 设计合成具有材料自修复功能的脂环族环氧树脂是今后重要的研究方向。

参考文献:

- [1] Bulut U, Crivello J V. *Macromolecules*, 2005, 38: 3584~3595.
- [2] Stevens J J. *Epoxy Resin Technology*. New York: Interscience, 1968, 11~13.
- [3] Batzer H. *Chem Ind (London)*, 1964, 1: 179~189.
- [4] Boehme G, Hofen W, Petsch H, Prescher G. USP 4849532(1989)
- [5] Duan J K, Kim C, Jiang P K. *J Polym Res*, 2009, 16: 45~54.
- [6] Greenspan F P, Gall R J. *Ind & Eng Chem*, 1953, 45: 2722~2729.
- [7] Crivello J V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1995, 33: 2463~2471.
- [8] Crivello J V, Song S. *Chem Mater*, 2000, 12: 3674~3680.
- [9] Crivello J V, Ortiz R A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2385~2395.
- [10] Rajaraman S K, Mowers W A, Crivello J V. *Macromolecules*, 1999, 32: 36~47.
- [11] Ortiz R A, Cisneros M L G, Garcia G A. *Polymer*, 2005, 46: 10663~10671.
- [12] 陈平, 王德忠. 环氧树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [13] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [14] Newey H A. US Patent 2848426.
- [15] 沃善康, 刘舒元, 李玉华. 热固性树脂, 1995, 4: 21~26.
- [16] Crivello J V, Varleman U. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33: 2463~2471.
- [17] Metelina D I, Shibaeva L V. *Neftekhimiya*, 1972, 12: 2160~2166.
- [18] Hamerton I. in *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Blackie, Glasgow, 1994, pp 272.
- [19] Chandra R, Rajabi L. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys*, 1997, 37: 61~67.
- [20] Crivello J V, Lee J L. *Polym Mater Sci Eng Prepr*, 1989, 60: 217~218.
- [21] Tao Z Q, Yang S Y, Chen J S, Fan L. *Eur Polym J*, 2007, 43: 1470~1479.
- [22] Zhang X H, Xu W J, Chen F C, Liu Y L, Lu M X. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 518~522.
- [23] 谢美然, 王忠刚, 赵云峰. 高分子学报, 2001, 4: 517~522.
- [24] Xie M R, Wang Z G. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 620~623.
- [25] Wang Z G, Xie M R, Zhao Y F. *Polymer*, 2003, 44: 923~929.
- [26] 王忠刚, 谢美然. 中国发明专利, 2003, ZL 00123735. 7.
- [27] 王忠刚, 谢美然. 中国发明专利, 2004, ZL 00123736. 5.
- [28] Xie M R, Wang Z G, Zhao Y F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2799~2804.
- [29] 王忠刚, 谢美然. 中国发明专利, 2003, ZL 00123737. 3.
- [30] Liu W S, Wang Z G. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212: 926~936.
- [31] 王忠刚, 刘万双. 中国发明专利, 2011, ZL 200910010267. 8.
- [32] Lau J, Wong C P, Prince J L, Nakayama W. *Electronic Packaging: Design, Materials, Process, and Reliability*; McGraw-Hill, New York, 1998.

- [33] Hoffmeyer M K. USP 5, 757, 073.
- [34] Chaparala S, Pitarresi J M, Parupalli S, Mandepudi S, Meilunas M. J Elec Packaging, 2006, 128: 441~448.
- [35] Shih T I, Duh J G. J Elec Mater, 2008; 37: 845~851.
- [36] Wang L J, Li H Y, Wong C P. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 3771~3782.
- [37] Yang S, Chen J S, Korner H, Breiner T, Ober C K, Poliks M D. Chem Mater, 1998, 10: 1475~1482.
- [38] Wang L J, Wong C P. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2991~3001.
- [39] Liu W S, Wang Z G, Xiong Li, Zhao L N. Polymer, 2010, 51: 4776~4783.
- [40] 王忠刚, 刘万双. 中国发明专利, 2009, CN 101423534.
- [41] 王忠刚, 刘万双. 中国发明专利, 2009, CN 101423533.

Progress on Molecular Design and Synthesis of High-Performance Cycloaliphatic Epoxy Resins

WANG Zhong-gang^{*}, LIU Wan-shuang, ZHAO Lin-ni, CHEN Zhuo
(*Department of Polymer Science and Materials, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: Cycloaliphatic epoxy resins (CEPs) have been used in a variety of important industrial fields such as microelectronic and LED packagings, insulation of electric generators, and fabrication of high-performance polymeric composites for aeronautics and astronautics due to their excellent processability, thermal stability, electric insulativity and UV radiation-resistance. In recent years, wide studies on the synthesis of cycloaliphatic epoxy resins have been undertaken to fulfill the increasing demands for physical properties. This paper describes the recent progress on molecular design and synthesis of novel cycloaliphatic epoxy resins with tunable functionality, crosslinking density and glass transition temperature, studies of influences of chemical structures of CEPs on thermal curing behaviors and physical properties of cured products, the toughening modifications of CEPs by incorporation of silane and alkoxyl groups as well as the thermally reworkable CEPs and their structure-property relationships. The trends for developing new CEPs are also introduced.

Key words: Cycloaliphatic epoxy resins; Synthesis; Structure-property relationship; Progress