

环氧固化用活性酯研究进展

吴狄峰¹, 伍驰旻², 陈巧玲², 郭磊¹, 宋维杰¹, 周友¹

(1. 四川东材科技集团股份有限公司, 国家绝缘材料工程技术研究中心, 四川 绵阳 621024;

2. 艾蒙特成都新材料科技有限公司, 四川 成都 610213)

摘要: 本文综述了近年来国内外环氧固化用活性酯的研究进展, 重点关注不同活性酯的结构, 通过按原料来源及酯键位置对活性酯进行分类, 探讨不同结构活性酯在环氧树脂固化剂中的特点与差异, 最后展望了环氧固化用活性酯的发展趋势和应用前景。

关键词: 活性酯; 环氧树脂; 固化剂; 结构

Research progress on active esters for epoxy curing agents

WU Difeng¹, WU Chimin², CHEN Qiaoling², GUO Lei¹, SONG Weijie¹, ZHOU You¹

(1. National Insulating Material Engineering Research Center, Sichuan EM Technology Co., Ltd.,

Mianyang 621024, China; 2. EMT Chengdu New Material Technology Co., Ltd., Chengdu 610213, China)

Abstract: This paper reviewed the research progress on active esters for epoxy curing at home and abroad in recent years, with a focus on the structures of different active esters. By classifying active esters according to raw material sources and ester bond positions, the characteristics and differences of active esters with different structures in epoxy resin curing agents were explored. Finally, the development trend and application prospects of active esters for epoxy curing were discussed.

Key words: active ester; epoxy resin; curing agent; structure

0 引言

面对5G通信技术和电动汽车产业的快速发展, 开发高性能、高密度电子设备和封装材料的需求愈发迫切。环氧树脂因其优异的性能特点而备受关注, 成为电子封装领域的重要材料之一^[1-3]。环氧树脂需要通过与固化剂发生化学交联, 形成不溶不熔的三维网络结构后才能发挥其优良性能^[4]。常用的固化剂有胺类、酚类和酸酐类等, 其中胺类和酚类固化剂含有活泼氢, 与环氧基团反应后会产生大量具有强极性的羟基, 使得固化物的吸水性和介质损耗增加。酸酐类固化剂与环氧基团反应后不产生额外的羟基, 但酸酐自身在储存过程中极易吸水变成游离酸, 会影响固化物的固化程度和性能, 因此常用的固化剂无法满足新一代低介电封装材料的要求^[5]。

近年来, 为了更好满足高频高速电子封装材料

的要求, 活性酯固化剂获得了前所未有的关注, 相关文献也在逐年增加, 如图1所示。活性酯是指分子中含有两个或两个以上酯基的化合物。活性酯的酯基反应活性较高, 能在促进剂作用下与环氧基团发生反应形成三维网状结构, 从而使环氧树脂固化。值得注意的是, 活性酯与环氧基团反应后不产生强极性的羟基, 而是极性小、体积大的酯基, 所得环氧固化物的吸水率和介质损耗更低, 更加适合高频高速电子封装材料的应用。

目前对于环氧固化用活性酯的综述性文献相对较少, 现有文献主要从不同骨架结构的活性酯、活性酯与环氧树脂的反应机理等方面进行综述归纳^[6-8]。本文重点关注活性酯的结构, 通过对活性酯结构的分类, 介绍环氧树脂固化用活性酯的研究进展, 并对环氧固化用活性酯的发展趋势和应用前景进行展望。

1 活性酯的分类

根据目前报道的活性酯结构, 可以将活性酯分为两大类: 小分子活性酯和聚合物活性酯。活性酯

基金项目: 四川省绿色低碳优势产业创新任务揭榜攻关项目(2022JB202310); 四川省科技成果转移转化示范项目(2023ZHCG0048); 绵阳市科技计划项目(2021JSGG002)。

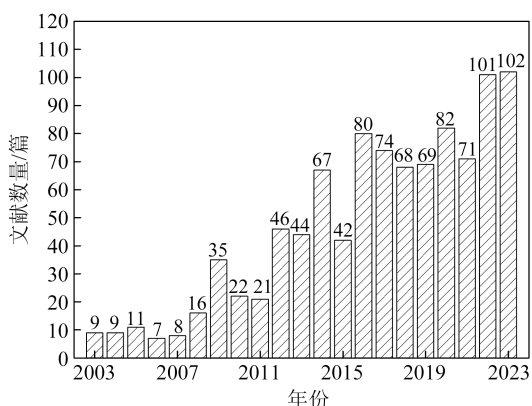


图1 近年环氧固化用活性酯相关文献报道情况
(基于Web of Science检索)

Fig.1 Recent literature reports on active ester for epoxy curing based on the Web of Science

的酯结构是由酸与酚反应制得,因此小分子活性酯可进一步分为多元酸类活性酯和多元酚类活性酯。在聚合物活性酯分子上,酯结构可以位于聚合物主链上,也可以位于聚合物侧链上,因此聚合物活性酯可进一步分为主链酯结构活性酯和侧链酯结构活性酯。

1.1 小分子活性酯

1.1.1 多元酸类活性酯

多元酸类活性酯的报道相对较少,可能是因为多元酸原料来源较少,结构较单一,主要有邻苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯以及均苯三甲酰氯。

CHEN C H等^[9]以间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯为原料与取代苯酚反应制得二元酸型和三元酸型的活性酯,同时向苯酚结构上引入环氧基团,从而得到两种分子结构中同时含有酯结构和环氧基团的小分子活性酯,结构如图2所示。

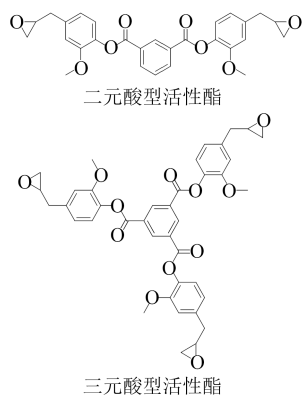


图2 多元酸类活性酯结构

Fig.2 The active ester structures of multiple acid type

由于同时含有酯结构和环氧基团,这两个化合物展现出独特的可自身固化性质,通过加入催化剂4-二甲氨基吡啶后,可得到两种活性酯自身固化产物。二元酸型活性酯自身固化产物(SC2)的玻璃化转变温度(T_g)为182°C(DMA)和163°C(TMA),5%热分解温度($T_{5\%}$)为374°C,介电常数(1 GHz)为 3.33 ± 0.003 ,介质损耗因数(1 GHz)为 0.0084 ± 0.0002 。三元酸型活性酯自身固化产物(SC3)的玻璃化转变温度为208°C(DMA)和189°C(TMA),5%热分解温度为373°C,介电常数(1 GHz)为 3.29 ± 0.003 ,介质损耗因数(1 GHz)为 0.0078 ± 0.0002 。SC3比SC2的玻璃化转变温度更高,可能是由于SC3具有更高的交联密度。两者都具有优异的热性能和介电性能,适合应用于新一代电子封装材料领域。

佐藤泰等^[10]以间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯为原料合成了一系列末端含有双键的多元酸型活性酯,结构如图3所示。

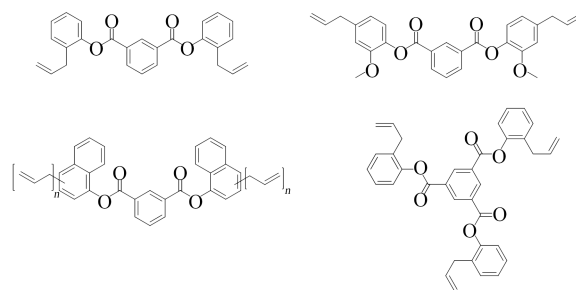


图3 末端含双键的多元酸类活性酯结构

Fig.3 The active ester structure of multiple acid types with double bonds at the end

由于活性酯末端含有不饱和双键,因此在与环氧树脂进行固化反应时,不仅发生基于环氧基和酯键的交联,而且还会发生不饱和双键之间的交联,能够实现更高的交联密度,从而使所得的固化物实现更高的耐热性。该类活性酯与双环戊二烯苯酚型环氧树脂的固化产物的最高耐热温度可以达到195~275°C,介质损耗因数(1 GHz)可达 $0.0044\sim 0.0075$ 。

1.1.2 多元酚类活性酯

多元酚类活性酯的报道相对较多,主要是因为多元酚原料较广泛,结构变化较多。

早在20世纪90年代,汪水平等^[11-13]和S NAKAMURA等^[14-16]就对不同活性酯与环氧树脂固化的反应热、交联结构、物理性质等进行了详细研究,他们

采用的活性酯都是以均苯三酚为原料,通过在缚酸剂吡啶催化的条件下,与不同种类的酰氯反应制得的三元酚类小分子活性酯,结构如图4所示。他们以商品化的双酚A型环氧树脂为基体树脂,通过加入不同的活性酯固化剂进行固化,详细考察了固化产物的吸水率、玻璃化转变温度、介电性能等,为活性酯的进一步研究奠定了基础。

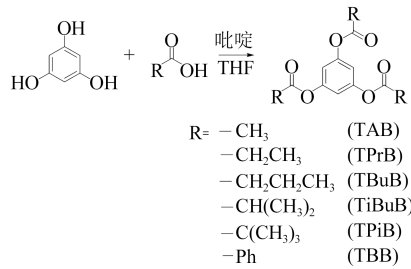


图4 多元酚类活性酯结构

Fig.4 The active ester structure of multiple phenol type

苏世国等^[17]以四苯酚基乙烷为中心骨架,制备了末端由羧酸封端的活性酯,活性酯与邻甲酚酞酐环氧树脂固化后制备的材料玻璃化转变温度达到181℃,热分解温度(T_d)为398℃,介电常数(1 GHz)为3.9,介质损耗因数(1 GHz)为0.008,燃烧等级达到UL94 V-0级,紫外透过率为0.2%。该固化物不仅具有良好的机械加工性能,且介质损耗因数低,玻璃化转变温度高,同时还具有阻挡紫外线的功能,可满足高频高速电子封装的使用需求。

邹静等^[18]报道了一种三嗪类活性酯固化剂,结构如图5所示。他们向分子结构中引入含磷的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物单元,使得活性酯分子中同时含有磷和氮两种元素,形成磷-氮协同作用,有助于改善环氧树脂基覆铜板的阻燃性能,该类活性酯与环氧树脂的固化产物的阻燃等级均能达到UL-94 V-0级。

近年来,生物基的多酚原料白藜芦醇(resveratrol)被应用于环氧固化用活性酯领域,白藜芦醇具

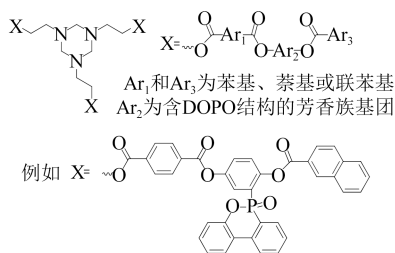


图5 三嗪类活性酯结构

Fig.5 The active ester structure based on triazine type

有三元酚结构,与酰氯在缚酸剂 Et_3N 催化下可制备得到三元酚类活性酯^[19-20],如图6所示。白藜芦醇分子结构中同时含有苯环和双键,整个分子呈现刚性的共轭结构,此类活性酯与环氧树脂固化后有利于降低固化物的介电常数和介质损耗因数。ZHAO Z X等^[19]采用苯酰氯酯化封端的白藜芦醇活性酯与圣泉公司SQXN-324型环氧树脂进行固化,测得固化物的介电常数(10 GHz)降至2.78,介质损耗因数(10 GHz)降至 3.5×10^{-3} ,这是其他同类型的活性酯无法达到的。

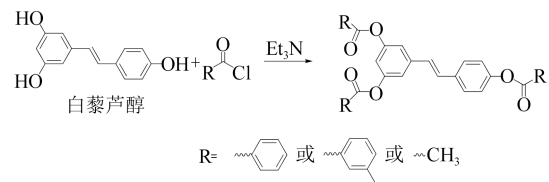


图6 白藜芦醇与酰氯制备的三元酚类活性酯

Fig.6 Ternary phenolic active esters prepared from resveratrol and acyl chloride

梁利岩等^[21]报道了一种具有亚胺键的活性酯固化剂的制备,以羟基苯甲醛为原料,分别与4-氨基苯酚和二胺类物质反应生成两种含一个或两个亚胺键结构的二元酚,进一步分别与酰氯在缚酸剂催化下反应制得两种含亚胺键的活性酯,结构如图7所示。此类活性酯在固化环氧树脂后,由于结构中含有亚胺结构,赋予了环氧树脂再加工、可回收和易降解的能力:在高温下,环氧树脂可通过热压再次成型;利用含有胺类的溶剂,环氧树脂可通过溶剂回收后再次成型;此外,环氧树脂也可在酸性条件下发生降解。

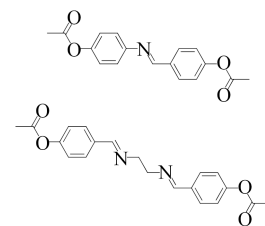


图7 含亚胺键的活性酯

Fig.7 Active ester containing imine bond

1.2 聚合物活性酯

1.2.1 主链酯结构活性酯

主链酯结构活性酯是指聚合物的重复单元中包含了酯结构,这一类活性酯的合成通常有两种方法,第一种是以二元酰氯或二元酸为原料,与多元

酚发生酯化聚合反应,然后与封端剂反应制得。第二种是以羟基苯甲酸及其衍生物为原料,在一定条件下进行自身酯化聚合反应,然后与封端剂反应制得。两种合成路线如图8所示^[22-31]。

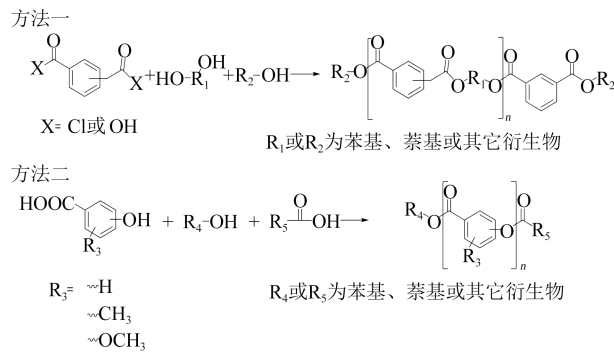


图8 主链酯结构活性酯的合成方法

Fig.8 The synthesis method of active esters with main chain ester structure

在方法一中,通过采用不同的多元酚和封端剂原料,可以向活性酯固化剂中引入新的元素(N、P、Si等元素)或者结构,从而提高环氧固化物的性能,如阻燃性、耐热性和韧性等。DIC公司报道了不同结构的活性酯^[22-24],其中多元酚结构有双环戊二烯与苯酚的加合物二酚或多酚、联萘二酚和芴二酚,封端剂的结构有萘酚、联苯酚、含乙烯基的苯酚衍生物等。通过向活性酯结构中引入萘环和双键,可在不影响介质损耗因数的情况下提高环氧固化物的热性能。

HE Y^[25]将环三磷腈引入活性酯主链结构中,使分子中同时含有磷和氮两种元素,结构如图9所示。通过磷-氮协同作用可提高与环氧固化后产品的阻燃性能,不同型号环氧树脂固化产物的阻燃等级可达到UL-94 V-1至V-0级,介电常数(1 GHz)为3.6~4.2,介质损耗因数(1 GHz)为0.003~0.011。

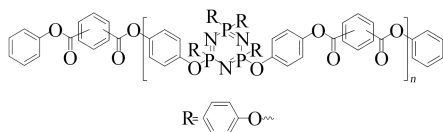


图9 含环三磷腈结构的活性酯

Fig.9 The active ester containing cyclotriphosphazene structure

崔春梅等^[26]在活性酯主链的多元酚单元上引入不饱和双键,可以配合碳氢树脂混合使用,提高固化物的交联密度,并使整个固化物交联体更加紧密,从而可降低固化物的介电常数、介质损耗因数

和吸水率。该团队也报道了在活性酯的多元酚单元上引入多苯环酰亚胺结构^[27],该结构的引入有效提高了固化物的耐热性,降低了热膨胀系数(CTE)、热收缩率和翘曲性。以上在活性酯主链上引入的结构如图10所示。

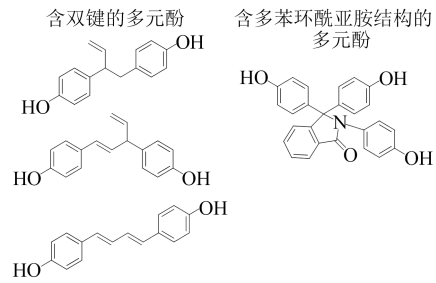


图10 活性酯主链上的多元酚结构

Fig.10 Structures of multiple phenols on the main chain of active ester

黄荣辉等^[28]在活性酯的多酚单元上引入硅元素,使得活性酯主链上含有极其柔顺的硅氧键,能够赋予固化物低应力、高韧性、低吸水率、阻燃等优点。活性酯的多酚结构如图11所示。

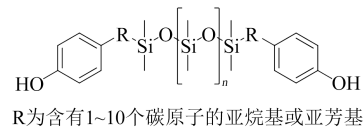


图11 活性酯中含硅元素的多元酚结构

Fig.11 Multiple phenols structure containing silicon elements in active ester

林伟等^[29]报道了两类末端可引入不同基团的活性酯,一种是双端氰基活性酯,通过末端氰基的引入,增加了活性酯的反应交联位点,提高固化物的热性能,降低其介电常数和介质损耗因数,同时可降低固化物的吸水率。另一种是双端氨基活性酯,通过末端氨基的引入,可以提高固化物的耐热性、韧性以及与金属优异的粘结力^[30]。

上述主链酯结构活性酯都是以多元酚与多元酸为原料的合成方法得到的,其中发生酯化反应的活性基团酚羟基和羧基分别在不同的单体分子上。另一种合成方法是以羟基苯甲酸及其衍生物为原料,一个单体分子中同时包含有酚羟基和羧基,分子自身即可发生酯化反应生成主链酯结构活性酯。由于作为原料的羟基苯甲酸及其衍生物的来源较少,相关的文献报道也相对较少。邹静等^[31]以羟基苯甲酸及其衍生物为原料,与苯并噁嗪型间苯二甲

酸进行酯化反应,然后用苯酚封端得到了苯并噁嗪型活性酯,如图12所示。由于苯并噁嗪结构的引入,赋予了活性酯固化剂无卤阻燃性能,与环氧树脂固化所得的固化物具有良好的介电性能、阻燃性能和耐热性能。

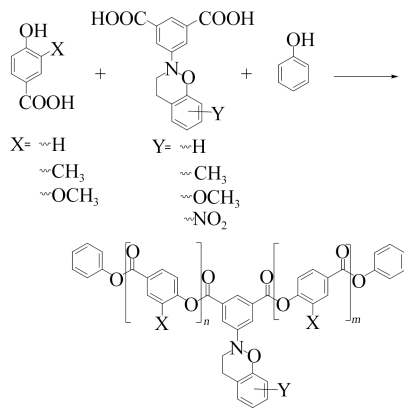


图12 苯并噁嗪型活性酯

Fig.12 The active ester containing benzoxazine

1.2.2 侧链酯结构活性酯

侧链酯结构活性酯是指在聚合物侧链或末端上进行酯化改性得到的活性酯,此类聚合物通常含有多个羟基,目前报道最多的聚合物是酚醛树脂。林伟等^[32]以济南圣泉集团股份有限公司不同型号的酚醛树脂为原料,通过加入苯甲酰氯或萘甲酰氯进行酯化反应,制得酚醛树脂型活性酯。采用的酚醛树脂重复单元中含有二元酚结构,因此酯化后可以获得更多的可反应性酯基团,一方面可提高活性酯的溶解性和流动性,另一方面可以提高活性酯与环氧树脂的交联密度,从而提高固化物的热性能。

伍驰旻等^[33]以含磷酚醛树脂为原料,通过加入甲基丙烯酰氯进行酯化反应,得到了含磷酚醛型活性酯,如图13所示。用该活性酯固化双环戊二烯(DCPD)苯酚环氧树脂后得到的固化物阻燃等级可达到UL-94 V-0级。

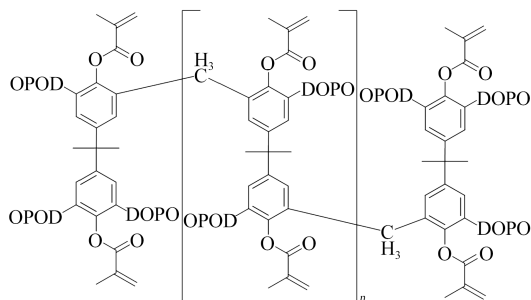


图13 含磷酚醛树脂型活性酯

Fig.13 The active ester based on phosphorus novolac resin

LIU Z Y等^[34]以腰果酚、苯酚和多聚甲醛为原料制备了酚醛树脂,然后通过醋酐进行酯化制得酚醛树脂型活性酯,如图14所示。通过控制腰果酚和苯酚的投料比例,可以控制酚醛树脂中腰果酚的含量,由于腰果酚含有柔性的脂肪族长链,这些长链具有增塑作用,因此用该活性酯固化环氧树脂后得到的固化物热性能有所降低,且吸水率也降低。

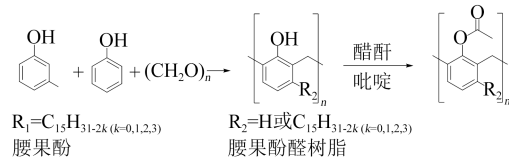
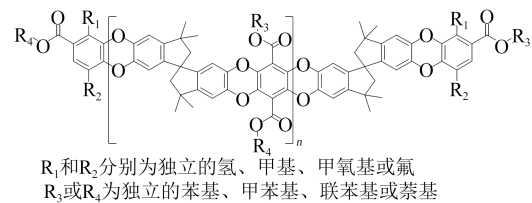


图14 腰果酚醛树脂型活性酯

Fig.14 The active ester based on cardanol novolac resin

除了酚醛树脂以外,其他含有多羟基的聚合物也可通过酯化反应制备活性酯。刘捷等^[35]报道了一种具有非共平面刚性骨架活性酯,如图15所示。其中结构中的多官能芳酯基侧基提供了更多的反应交联位点,有利于提高固化物交联密度,从而提高材料的耐热性,改善力学性能。



R₁和R₂分别为独立的氢、甲基、甲氧基或氟
R₃或R₄为独立的苯基、甲苯基、联苯基或萘基

图15 非共平面聚合物型活性酯

Fig.15 The active ester based on non-coplanar polymers

CHEN C等^[36]报道了一种聚酰亚胺型活性酯,首先分别以3种含酚羟基的二胺化合物与六氟二酐进行酰胺化聚合反应得到3种含多个羟基的聚酰亚胺,再分别与甲基丙烯酸酐进行酯化反应得到3种聚酰亚胺型活性酯。由于聚酰亚胺结构的引入,活性酯与环氧树脂固化后得到的固化物热性能较好,在氮气中的5%热分解温度达到430℃以上,且介电性能优异,介电常数和介质损耗因数分别可达到2.9和0.010 2。

罗成等^[37]报道了含有聚苯醚主链的双端基多官能活性酯,如图16所示。该活性酯与环氧树脂固化后得到的固化物具有优良的介电性能和耐湿热性、极低的吸水率以及较高的弯曲强度。此外,玻璃化转变温度达到183~206℃,介电常数(10 GHz)为3.7~3.85,介质损耗因数(10 GHz)为0.005~0.008。

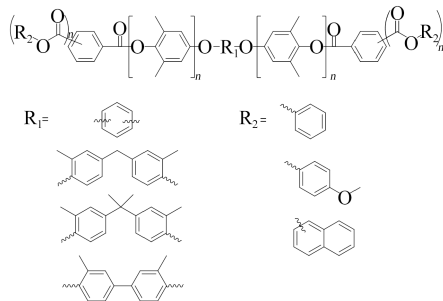


图 16 聚苯醚型活性酯

Fig.16 The active ester based on polyphenylene ether

在环氧树脂固化剂的应用中,各类活性酯具有各自的优缺点。小分子活性酯因其低分子量具有与环氧树脂良好的相容性和较高的反应活性,使固化反应更为彻底,但固化后的分子量偏低、热性能较差,且其结构多样性受限于原料来源。相比之下,聚合物活性酯的分子量更高,热性能更优,并具备更强的结构设计能力,能够通过引入不同的聚合物结构来改善固化物性能。然而,聚合物活性酯与环氧树脂的相容性较差,可能会引发析出等问题。目前的研究多集中于单一活性酯与环氧树脂的固化性能探讨,未来应考虑多种活性酯的复配,以综合其特点,提升固化物的整体性能。

2 结束语

活性酯作为环氧树脂的固化剂,其固化后的产物不生成强极性的羟基,而是生成极性小、体积大的酯基,因此固化产物具有较低的介质损耗因数和吸水率,更适用于 5G 通信电子封装领域,特别是对低介电和低吸水率要求较高的场景。

在小分子活性酯方面,多元酸活性酯的研究相对较少,主要受到原料来源限制的影响。未来可以期待更多新型多元酚,尤其是白藜芦醇等生物基来源的多元酚在活性酯领域的应用。小分子活性酯为环氧固化剂提供了多样化选择,能够满足不同领域的需求。

在聚合物活性酯方面,主链结构和侧链结构活性酯的开发为环氧固化技术的进一步发展带来了新的可能性。通过引入不同元素和不同聚合物结构,可以赋予环氧固化物新的性能和特点。

展望未来,随着材料科学和化工技术的不断进步,期待更多环氧固化用活性酯的持续创新和发展。

参考文献 References

- [1] 王晓蕾,张有生,戴晟伟,等. 电动汽车功率电子封装用耐高温环氧塑封料的研究进展[J]. 绝缘材料,2024,57(1):9-17.
WANG Xiaolei, ZHANG Yousheng, DAI Shengwei, et al. Research progress on high temperature resistant epoxy molding compounds for power electronic packaging in electrical vehicles [J]. *Insulating Materials*,2024,57(1):9-17.
- [2] 崔向红,王瑞琨,刘晓东,等. 电子封装用环氧树脂基导热材料研究进展[J]. 化学工程师,2023,37(6):75-78.
CUI Xianghong, WANG Ruikun, LIU Xiaodong, et al. Research progress of epoxy resin-based thermal conductive materials for electronic packaging[J]. *Chemical Engineer*,2023,37(6):75-78.
- [3] 何亭融,曲绍宁,尹训茜. 电子封装用环氧树脂/氮化硼导热复合材料的进展[J]. 绝缘材料,2020,53(7):12-17.
HE Tingrong, QU Shaoning, YIN Xunqian. Research progress of epoxy resin/boron nitride thermal conductive composites for electronic packaging[J]. *Insulating Materials*,2020,53(7):12-17.
- [4] 唐晓东,姚美君,李晶晶,等. 环氧树脂固化剂的研究新进展[J]. 塑料工业,2023,51(9):30-38,52.
TANG Xiaodong, YAO Meijun, LI Jingjing, et al. New research progress of epoxy resin curing agent[J]. *China Plastics Industry*, 2023,51(9):30-38,52.
- [5] VIDIL T, TOURNILHAC F, MUSSO S, et al. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets[J]. *Progress in Polymer Science*,2016,62:126-179.
- [6] 王云浩,孟焱,兴安,等. 电子封装用活性酯环氧固化剂的研究进展[J]. 热固性树脂,2022,37(6):64-70.
WANG Yunhao, MENG Yan, XING An, et al. Research progress in active esters as epoxy curing agents for electronic packaging applications[J]. *Thermosetting Resin*,2022,37(6):64-70.
- [7] 刘耀,李枝芳,张茂利,等. 酚醛活性酯的技术进展[C]//第十九届中国覆铜板技术研讨会论文集. 昆山,中国:中国电子材料行业协会覆铜板材料分会、中国电子电路行业协会基板材料分会, 2018:283-287.
LIU Yao, LI Zhifang, ZHANG Maoli, et al. Technological progress of phenolic active ester[C]//Proceedings of the 19th China Copper Clad Laminate Technology Seminar. Kunshan, China: CCLA, CPCA,2018:283-287.
- [8] NISHIKUBO T, KAMEYAMA A, KUDO H. Novel high performance materials. Calixarene derivatives containing protective groups and polymerizable groups for photolithography, and calixarene derivatives containing active ester groups for thermal curing of epoxy resins [J]. *Polymer Journal*,2003,35(3):213-229.
- [9] CHEN C H, LIN C M, JUANG T Y, et al. The reaction of activated esters with epoxides for self-curable, highly flexible, A₂B₂- and A₃B₃-type epoxy compounds[J]. *Polymer Chemistry*,2019,10(29):3983-3995.
- [10] 佐藤泰,矢本和久. 活性酯化合物以及使用其的组合物和固化物:CN110770203B[P].2022-07-15.
SATO Y, YAMOTO K. Active ester compound and composition and cured product obtained using the same: CN110770203B

- [P]. 2022-07-15.
- [11] 汪水平,中村茂夫. 活性酯固化环氧树脂物性的研究[J]. 高分子学报,1999(6):741-747.
WANG Shuiping, NAKAMURA S. Study on physical properties of modified products by modification of active esters and epoxy resin[J]. Acta Polymerica Sinica,1999(6):741-747.
- [12] 汪水平,曾黎明,中村茂夫. 活性酯固化环氧树脂交联结构的研究[J]. 武汉工业大学学报,1998(3):21-24.
WANG Shuiping, ZENG Liming, NAKAMURA S. Study on crosslinking structure of epoxy resin cured with various active esters[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1998(3): 21-24.
- [13] 汪水平. 不同活性酯对环氧树脂固化反应影响的研究[J]. 纤维复合材料,1998(2):1-4,7.
WANG Shuiping. Study on curing reaction of epoxy resin with various active esters[J]. Fiber Composites,1998(2):1-4,7.
- [14] NAKAMURA S, ARIMA M. Characterization of the network structure of epoxy resins cured with active esters[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 1995,1(1): 75-86.
- [15] NAKAMURA S, ARIMA M. Network structure and glass transition of epoxy resins cured with active ester[J]. Journal of Thermal Analysis,1993,40(2):613-619.
- [16] NAKAMURA S, SAEGUSA Y, YANAGISAWA H, et al. Thermal analysis of epoxy curing using polyfunctional active esters as curing agents[J]. Thermochimica Acta,1991,183:269-277.
- [17] 苏世国,张驰,章星,等. 树脂组合物及其制成的预浸料、层压板:CN109265654B[P].2020-04-17.
SU Shiguo, ZHANG Chi, ZHANG Xing, et al. Resin composition, and prepreg and laminated board made of same: CN109265654B[P]. 2020-04-17.
- [18] 邹静,李建学,陈立兴,等. 一种阻燃型三嗪类活性酯固化剂及覆铜板用环氧树脂组合物和制备方法: CN110790900B [P].2022-03-01.
ZOU Jing, LI Jianxue, CHEN Lixing, et al. Flame-retardant triazine active ester curing agent, epoxy resin composition for copper-clad plate and preparation method thereof: CN110790900 B[P]. 2022-03-01.
- [19] ZHAO Z X, WANG X, TIAN J Z, et al. A resveratrol based active ester cured epoxy film with low dielectric loss and high thermal performances[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 183: 107811.
- [20] LIU J M, LIU X H, CUI X H, et al. Investigation on the properties and structures of resveratrol-derived epoxy thermosets cured with an active ester[J]. Polymer Chemistry, 2023, 14(14): 1665-1679.
- [21] 梁利岩,刘家铭,秦静静,等. 一种具有亚胺键的活性酯固化剂及其制备方法和应用:CN117342976A[P].2024-01-05.
LIANG Liyan, LIU Jiaming, QIN Jingjing, et al. Active ester curing agent with imine bond, and preparation method and application thereof: CN117342976A[P]. 2024-01-05.
- [22] 佐藤泰,矢本和久,林弘司. 活性酯树脂以及使用其的组合物和固化物:CN110770202B[P].2022-12-16.
SATOU Y, YAMOTO K, HAYASHI K. Active ester resin and composition and cured product using the same: CN110770202B [P]. 2022-12-16.
- [23] 迫雅树,林弘司. 酚化合物、活性酯树脂及其制造方法、以及热固性树脂组合物及其固化物:CN112739677A[P].2021-04-30.
HAZAMA M, HAYASHI K. Phenol compound, active ester resin and method for producing same, and thermosetting resin composition and cured product thereof: CN112739677A[P]. 2021-04-30.
- [24] 出村智,山田雅生,藤本恒一,等. 环氧树脂组合物:CN 100336864C[P].2007-09-12.
IDEMURA S, YAMADA M, FUJIMOTO K, et al. Epoxy resin composition: CN100336864C[P]. 2007-09-12.
- [25] HE Y. Phenoxycyclotriphosphazene active ester, halogen-free resin composition and uses thereof: US20160244471A1[P]. 2016-08-25.
- [26] 崔春梅,杨宋,戴善凯,等. 一种活性酯树脂及其树脂组合物:CN 113214461A[P]. 2021-08-06.
CUI Chunmei, YANG Song, DAI Shankai, et al. Active ester resin and resin composition thereof: CN113214461A[P]. 2021-08-06.
- [27] 崔春梅,陈诚,刘文龙,等. 活性酯化合物、活性酯混合物、树脂组合物及树脂组合物的应用:CN115850155A[P].2023-03-28.
CUI Chunmei, CHEN Cheng, LIU Wenlong, et al. Active ester compound, active ester mixture, resin composition and application of resin composition: CN115850155A[P]. 2023-03-28.
- [28] 黄荣辉,崔春梅,戴善凯,等. 活性酯树脂及其制备方法、热固性树脂组合物、半固化片、绝缘薄膜、层压板和印刷电路板:CN111378136B[P].2022-02-08.
HUANG Ronghui, CUI Chunmei, DAI Shankai, et al. Active ester resin and preparation method thereof, thermosetting resin composition, prepreg, insulating film, laminated board and printed circuit board: CN111378136B[P]. 2022-02-08.
- [29] 林伟,黄天辉,游江,等. 一种双端氨基活性酯、热固性树脂组合物及其制备方法和应用:CN114479012A[P].2022-05-13.
LIN Wei, HUANG Tianhui, YOU Jiang, et al. Double-end cyano-group active ester, thermosetting resin composition, preparation method and application thereof: CN114479012A[P]. 2022-05-13.
- [30] 林伟,奚龙,黄天辉,等. 双端胺基活性酯、其制备方法和热固性树脂组合物及其应用:CN111960956B[P].2022-12-30.
LIN Wei, XI Long, HUANG Tianhui, et al. Amino-terminated active ester, preparation method thereof, thermosetting resin composition and application thereof: CN111960956B[P]. 2022-12-30.
- [31] 邹静,周友,伍驰旻,等. 一种无卤阻燃苯并噁嗪型活性酯组合物及其制备方法和应用:CN113512268B[P].2023-03-14.
ZOU Jing, ZHOU You, WU Chimin, et al. Halogen-free flame-retardant benzoxazine type active ester composition and prepara-

- tion method and application thereof: CN113512268B[P]. 2023-03-14.
- [32] 林伟,范华勇,黄天辉,等. 活性酯树脂及制备方法、包含其的热固性树脂组合物、预浸料和积层薄膜:CN112457631B[P].2023-04-07.
LIN Wei, FAN Huayong, HUANG Tianhui, et al. Active ester resin, preparation method thereof, thermosetting resin composition containing active ester resin, prepreg and laminated film: CN112457631B[P]. 2023-04-07.
- [33] 伍驰旻,易强,周友,等. 乙烯基含磷树脂的合成及阻燃环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(1):95-101.
WU Chimin, YI Qiang, ZHOU You, et al. Synthesis of vinyl phosphorus resin and its flame retardancy for epoxy resins[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2021,37(1):95-101.
- [34] LIU Z Y, HUO J Z, YU Y F. Water absorption behavior and thermal-mechanical properties of epoxy resins cured with cardanol-based novolac resins and their esterified ramifications[J]. Materials Today Communications,2017,10:80-94.
- [35] 刘捷,王刚,于淑会,等. 活性酯固化剂及其制备方法、环氧树脂组合物、复合薄膜及其应用:CN114957276A[P].2022-08-30.
LIU Jie, WANG Gang, YU Shuhui, et al. Active ester curing agent and preparation method thereof, epoxy resin composition, composite film and application thereof: CN114957276A[P]. 2022-08-30.
- [36] CHEN C, LEE K, LIN C, et al. High- T_g , low-dielectric epoxy thermosets derived from methacrylate-containing polyimides[J]. Polymers,2018,10(1):27.
- [37] 罗成,唐国坊. 一种活性酯以及含有该活性酯的热固性树脂组合物、预浸料和层压板:CN104761719B[P].2017-05-24.
LUO Cheng, TANG Guofang. Active ester, thermosetting resin composition containing active ester, prepreg and laminated board: CN104761719B[P]. 2017-05-24.

收稿日期:2024-05-15;修回日期:2024-06-21。

作者简介:

吴狄峰(1987-),男(汉族),四川广安人,高级工程师,主要从事5G通信用电子级树脂的合成研究;

通信作者:周友(1986-),男(汉族),重庆永川人,高级工程师,主要从事5G通讯等相关新材料的研发及新技术、新工艺的工程化研究。