

双马来酰亚胺-三嗪树脂/氮化硼复合体系 固化动力学及固化工艺研究

赵春宝 徐随春

(南京信息职业技术学院微电子学院,南京 210046)

摘 要 采用非等温差示扫描量热法研究了双马来酰亚胺-三嗪树脂(BT 树脂)及其改性氮化硼(BNOC)填充复合体系的固化过程,分析了不同升温速率下 BNOC 对树脂体系固化行为的影响,计算了固化体系的动力学参数。结果表明:BNOC 的加入能显著降低 BT 树脂固化反应温度,加入 15%(wt,质量分数)BNOC 能使 BT 树脂固化峰值温度降低 50℃ 以上;BT/BNOC 复合体系的固化反应表观活化能平均值为 $58.53 \times 10^3 \text{ J/mol}$,比纯 BT 树脂体系表观活化能降低了 24.5%;通过 $T-\beta$ 外推法获得 BT/BNOC 复合体系的凝胶温度为 390.84K、固化温度为 429.57K、后处理温度为 454.22K。

关键词 BT 树脂,氮化硼,固化动力学,固化工艺

Study on the curing kinetics and curing process of BT/BN composite system

Zhao Chunbao Xu Suichun

(Faculty of Microelectric Engineering, Nanjing College of Information Technology,
Nanjing 210046)

Abstract Curing process of bismaleimide-triazine (BT) resin and it's composite system filled with modified boron nitride (BNOC) was measured by non-isothermal differential scanning calorimetric method. The effect of BNOC on the curing behavior of BT resin at different scanning rates was analyzed. The kinetics parameters of curing systems were calculated. The results showed that the curing temperatures of BT resin decreased markedly with addition of BNOC. The curing peak temperature of resin containing 15wt% of BNOC was reduced by more 50℃ in comparison with the pure BT resin. The average value of activation energy of BT/BNOC was $58.53 \times 10^3 \text{ J/mol}$, which was decreased by 24.5% compared to that of pure BT resin. The gel temperature, curing temperature and after treat temperature of composite system obtained by $T-\beta$ extrapolation method were 390.84K, 429.57K and 454.22K, respectively.

Key words bismaleimide-triazine resin, boron nitride, curing kinetics, curing process

双马来酰亚胺-三嗪树脂(BT 树脂)是由氰酸酯树脂和双马来酰亚胺树脂共混制备而得,是一种高性能热固性树脂基体材料^[1]。由于其具有优异的热稳定性、较低的吸水率以及高温下良好的力学性能,被广泛应用于微电子封装材料、电绝缘材料以及空间飞行器材料等领域^[2-3]。为了更好地满足高性能材料领域的应用要求,通常采用无机材料对 BT 树脂进行填充改性。近几年,有关氮化硼在改善聚合物基体导热、力学等性能方面的研究报道较多^[4-6],

而氮化硼在 BT 树脂中的应用研究很少,关于氮化硼的加入对 BT 树脂固化反应动力学及固化工艺参数的影响有待深入研究。本研究采用非等温差示量热法(DSC)研究了加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性氮化硼纳米片(BNOC)的 BT 树脂固化动力学过程,并利用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法对 DSC 曲线进行分析,计算了 BT 树脂体系和 BT/BNOC 复合树脂体系的固化反应动力学参数及表观活化能。通过 $T-\beta$ 外推法得到

基金项目:江苏省高校自然科学研究面上项目(16KJB430034);江苏省“333 工程”科研资助项目(BRA2017344);软化学与功能材料教育部重点实验室开放基金(30916014103);江苏省高校“青蓝工程”资助计划(2014)

作者简介:赵春宝(1973-),男,博士,教授,主要从事聚合物基纳米复合材料研究。

了制备 BT 树脂/BNOC 复合材料的固化工艺参数。

1 实验部分

1.1 原料

二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI,工业级),湖北峰光化工厂;二烯丙基双酚 A(DBA,99.7%),南京康满林化工有限公司;氰酸酯树脂(CE,CY-1 型),扬州江都吴桥树脂厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性六方氮化硼纳米片(BNOC),实验室自制;其他试剂均为分析纯,国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 BT/BNOC 复合树脂的制备

按照质量比 12:4:3 的比例称取相应质量的 CE、BMI 和 DBA,于 110℃下加热熔化至透明状态,并持续搅拌 30min 得到 BT 树脂的预聚溶液。称取上述预聚溶液质量 15%的 BNOC,加入到适量丙酮溶液中,搅拌 30min,超声 1h,并与上述降温后的预聚溶液混合,超声分散 30min,升温至 100℃搅拌 1h,继续真空脱除丙酮 20min,冷却备用,记作 BT/BNOC15。

1.3 测试与表征

采用差示扫描量热仪(DSC,DSC214 polyme型,德国耐驰公司)对试样进行测试,氮气气氛,仪器用标准钢校准,所有样品从室温升温至 350℃,升温速率分别为 2.5、5、10 和 20K/min。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

BT 固化体系和 BT/BNOC15 固化体系的非等温 DSC 曲线见图 1。两种固化体系的升温速率和相关特征温度见表 1。由图可知,两种树脂固化体系在不同升温速率下,均出现单一固化反应放热峰,说明在 BT 树脂中加入氮化硼并未明显改变树脂的固化反应机理。对于每一种固化体系,随着升温速率的升高,固化反应温度逐渐向高温方向移动,且固化反应焓变(ΔH_0)随之呈升高趋势。

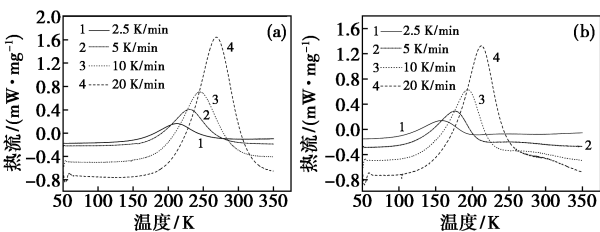


图 1 BT 固化体系(a)和 BT/BNOC15 固化体系(b)在不同升温速率下固化反应的 DSC 曲线图

表 1 两种固化体系的固化峰值温度与反应焓变

升温速率/ (K·min ⁻¹)	T _p /K		ΔH ₀ /(J·g ⁻¹)	
	BT	BT/BNOC15	BT	BT/BNOC15
2.5	485.60	432.25	404.0	301.9
5.0	502.58	448.53	410.5	401.4
10.0	518.52	466.62	435.2	407.9
20.0	541.85	491.20	436.7	409.1

注: T_p 为峰顶温度; ΔH₀ 为反应焓变。

由表可知,当在 BT 树脂中加入 BNOC 时,复合树脂的起始固化温度明显降低,固化峰值温度较纯 BT 树脂降低 50℃以上。产生这一现象的主要原因有:一方面,加入的 BNOC 均匀分布在树脂中,与基体树脂形成了相互贯穿的导热网络结构,有利于整个复合体系的热量传导,使固化体系以更低的温度开始发生反应,并使峰值温度也有所提前^[7];另一方面,BNOC 表面存在的羟基对 BT 树脂的固化具有一定的催化作用,降低了固化反应温度。

2.2 固化反应动力学分析及参数确定

2.2.1 表观活化能

根据表 1 的 DSC 测试数据,分别采用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法计算两种固化体系的表观活化能。

(1) Kissinger 法

根据 Kissinger 方程^[8](式 1)可以确定固化反应的表观活化能和指前因子 A。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_p}$$

(1)

式中,β 为升温速率,K/min; T_p 为峰顶温度,K; E_a 为反应活化能,J/mol; A 为指前因子; R 为气体常数,8.314J/(mol·K)。

将 $-\ln(\frac{\beta}{T_p^2})$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图,结果见图 2。由线性拟合直线的斜率求得两种固化体系的表观活化能 E_a,相关数值见表 2。

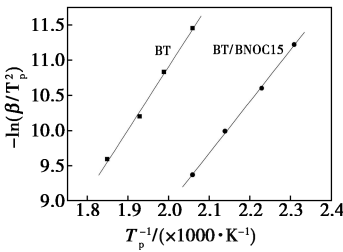


图 2 两种固化体系的 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 线性拟合曲线图

两种固化体系的指前因子 A 则由 Kissinger 法近似公式 $A = \frac{\beta \cdot E_a \cdot \exp(E_a/RT_p)}{RT_p^2}$ 求得。经过计算,纯 BT 树脂固化体系的指前因子 $A = 1.020 \times 10^7$,BT/BNOC15 固化体系的指前因子 $A = 1.024 \times 10^7$,两者非常接近。

(2)FWO 法

由 Kissinger 方程和 Arrhenius 方程进行积分和近似处理,得到 Doyle 固化动力学方程^[9](式 2)。

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E_a}{RT} \tag{2}$$

在不同的升温速率 β (K/min) 和同一固化度 α (%) 下,动力学机理函数 $g(\alpha)$ 是一个恒定值。在上述前提下对等式(2)微分,然后积分,得到式(3)

$$\ln \beta + 1.0516 \cdot \frac{E_a}{RT} = C' \tag{3}$$

式中, C' 为常数。

由 DSC 数据可以获得每种固化体系中每隔 10% 转化率下所对应的反应温度,并以 $\ln \beta$ 对 $1/T$ 作图(分别见图 3 和图 4),对结果进行线性拟合,

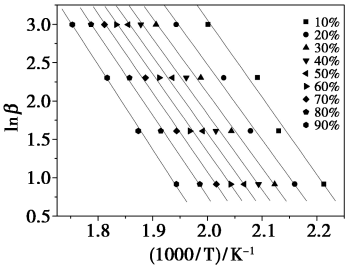


图 3 BT 固化体系在不同转化率下 $\ln \beta$ 对 $1/T$ 的拟合曲线图

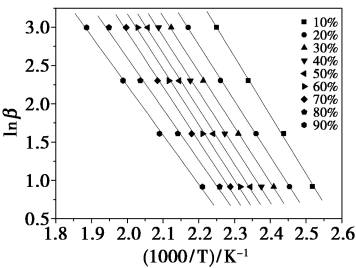


图 4 BT/BNOC15 固化体系在不同转化率下 $\ln \beta$ 对 $1/T$ 的拟合曲线图

表 2 两种固化体系的表现活化能

	$E_a /$ ($\times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Kissinger 法)	$E_a /$ ($\times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) (FWO 法)	$E_a /$ ($\times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 平均值
BT	74.62	80.41	77.52
BT/BNOC15	60.93	56.13	58.53

求得各转化率下的表观活化能,取不同转化率下表观活化能的平均值为固化体系的表现活化能。相关结果见表 2。

由表可知,对于任一固化体系,采用 Kissinger 法和 FWO 法在计算结果上均存在一定的偏差,这主要是因为两种方法所基于的假设前提不同。但无论哪种计算方法,BT/BNOC15 固化体系的表现活化能均比纯 BT 树脂固化体系的表现活化能要低许多,其平均值($58.53 \times 10^3 \text{ J/mol}$)比纯 BT 树脂固化体系($77.52 \times 10^3 \text{ J/mol}$)降低了 24.5%。

2.2.2 固化反应级数分析

两种固化体系的反应级数可根据 Crane 方程(式 4)^[10]求得。

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = - \left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p \right) \tag{4}$$

式中, n 为反应级数。当 $E_a \gg 2T_p$ 时,后者可以忽略不计,以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图,图 5 为 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 的线性拟合曲线图。通过线性拟合联用之前所求得的表现活化能可计算出反应级数 n 。经计算,纯 BT 树脂体系的反应级数 $n = 0.896$,BT/BNOC15 固化体系的反应级数 $n = 0.889$,两种固化体系的反应级数比较接近,且均小于 1,说明 BT 树脂复合体系的固化反应比较复杂。

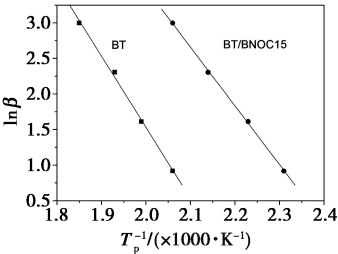


图 5 两种固化体系的 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 线性拟合曲线图

结合上述所求的表现活化能和指前因子,得到纯 BT 树脂和 BT/BNOC15 固化体系的固化动力学方程分别见式(5)和(6):

$$d\alpha/dt = 1.020 \times 10^7 \exp(-9324.03/T) (1-\alpha)^{0.896} \tag{5}$$

$$d\alpha/dt = 1.024 \times 10^7 \exp(-7039.93/T) (1-\alpha)^{0.889} \tag{6}$$

式中, α 为固化度,%; t 为反应时间, min; $d\alpha/dt$ 为固化速率, min^{-1} 。

2.3 复合体系固化条件的确定

根据 BT/BNOC15 固化体系在不同升温速率下的起始固化温度(T_i)、峰顶温度(T_p)和终止固化温度(T_f),采用 T - β 外推法作图,可以得到 BT 复合树脂固化体系的固化工艺的参考温度。BT/BNOC15 固化体系的固化温度与升温速率之间的

关系拟合曲线见图 6。由图可知,将 3 条直线分别外推至 $\beta=0$,得到的 BT/BNOC15 固化体系的温度分别为:凝胶温度 T_{gel} 为 390.84K、固化温度 T_{cure} 为 429.57K、后处理温度 T_{treat} 为 454.22K,将以此作为确定 BT/BNOC15 固化体系固化工艺条件的主要参考依据。

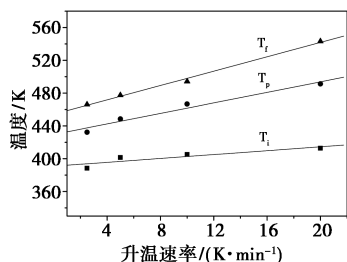


图 6 BT/BNOC 15 体系的固化温度与升温速率之间的关系曲线图

3 结论

采用非等温 DSC 法对纯 BT 树脂和 BT/BNOC15 固化体系的固化反应进行了分析,发现 CTAB 改性六方氮化硼能够促进 BT 树脂固化反应,含有 BT/BNOC15 固化体系的固化峰值温度较纯 BT 树脂降低达 50℃ 以上。计算得到纯 BT 树脂和 BT/BNOC15 固化体系的固化反应表观活化能分别为 $77.52 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 和 $58.53 \times 10^3 \text{ J/mol}$,加入 BNOC 后 BT 树脂的固化反应表观活化能降低了 24.5%。利用 $T-\beta$ 外推法得到 BT/BNOC 复合体系的凝胶温度为 390.84K、固化温度为 429.57K、后处理温度为 454.22K。

参考文献

- [1] 刘辉,王耀先,程树军.双马来酰亚胺三嗪树脂改性研究进展[J].绝缘材料,2009,42(2):36-41.
- [2] Bai L, Yan H, Yuan L, et al. Synthesis of functionalized GO for improving the dielectric properties of bismaleimide-triazine resin[J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23(8): 169.
- [3] Xia J, Li J, Zhang G, et al. Highly mechanical strength and thermally conductive bismaleimide-triazine composites reinforced by Al_2O_3 @polyimide hybrid fiber[J]. Composites Part A, 2016, 80: 21-27.
- [4] Lee D, Song S H, Hwang J, et al. Enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites by mixing noncovalently functionalized boron nitride nanoflakes[J]. Small, 2013, 9(15): 2602-2610.
- [5] Zeng X, Yu S, Sun R. Thermal behavior and dielectric property analysis of boron nitride-filled bismaleimide-triazine resin composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(3): 1353-1359.
- [6] Gao Y, Gu A, Jiao Y, et al. High-performance hexagonal boron nitride/bismaleimide composites with high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, and low dielectric loss[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(5): 919-928.
- [7] 李想,李仙会,马颖琦.非等温 DSC 法研究环氧树脂/空心玻璃微珠体系固化动力学[J].理化检验-物理分册, 2017, 53(4): 244-248.
- [8] Leroy E, Du Puy J, Maazouz A. A method of estimating kinetic parameters of thermoset cures: application to a dieyanate ester resin[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2001, 202(4): 465-474.
- [9] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [10] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science, 1973, 11(8): 533-540.
- [11] Shukla S K, Mishra A K, Arotiba O A, et al. Chitosan-based nanomaterials: a state-of-the-art review[J]. Int J Biol Macromol, 2013, 59: 46-58.
- [12] Sinha V R, Singla A K, Wadhawan S, et al. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs[J]. Int J Pharm, 2004, 274(1/2): 1-33.
- [13] Duttagupta D S, Jadhav V M, Kadam V J. Chitosan: a propitious biopolymer for drug delivery[J]. Curr Drug Deliv, 2015, 12(4): 369-381.
- [14] Roshanravan B, Soltani S M, Abdul Rashid S, et al. Enhancement of nitrogen release properties of urea-kaolinite fertilizer with chitosan binder[J]. Chem Spec Bioavaila, 2015, 27(1): 43-50.
- [15] Genskowsky E, Puente L A, Pérez-Álvarez J A, et al. Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (Aristotelia chilensis)[J]. LWT-Food Sci Technol, 2015, 64(2): 1057-1062.
- [16] Yhee J Y, Son S, Kim S H, et al. Self-assembled glycol chitosan nanoparticles for disease-specific theranostics[J]. J Controlled Release, 2014, 193: 202-213.
- [17] Wan Ngah W S, Teong L C, Hanafiah M A K M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review[J]. Carbohydr Polym, 2011, 83(4): 1446-1456.
- [18] Sargin I, Kaya M, Arslan G, et al. Preparation and characterisation of biodegradable pollen-chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal[J]. Bioresource Technol, 2015, 177: 1-7.
- [19] 石光,袁彦超,陈炳稳,等.交联壳聚糖的结构及其对不同金属离子的吸附性能[J].应用化学, 2005, 22(2): 195-199.
- [20] 袁毅桦,雷莉,何慧,等.环氧氯丙烷交联壳聚糖/海藻酸钠吸附铜离子的研究[J].华南理工大学学报, 2012, 40(7): 148-154.
- [21] Ji J, Wang L, Yu H, et al. Chemical modifications of chitosan and its applications[J]. Polym-Plast Technol, 2014, 53(14): 1494-1505.
- [22] 任俊莉,孙润仓,刘传富.半纤维素的醚化改性[J].纤维素科学与技术, 2007, 15(2): 74-78.

收稿日期: 2016-12-26

修稿日期: 2018-01-27