

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.022

促进剂种类对 EP/PN 体系固化反应动力学的影响

唐卿珂^{1,2}, 梁国正¹, 易强², 肖升高², 黄琴琴²

(1. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏苏州 215123; 2. 苏州生益科技有限公司, 江苏苏州 215024)

摘要: 在一定比例的环氧树脂 (EP) 和线型酚醛树脂 (PN) 固化剂中加入丁酮溶解好的促进剂, 制备了 EP/PN 体系。研究了不同促进剂对于 EP/PN 体系的固化反应动力学的影响。研究表明, 2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ) 和三苯基膦 (TPP) 均可加速 EP/PN 体系的固化。使用外推法确定两体系的凝胶温度、固化温度和后处理温度等特征温度, 发现 2E4MZ 促进的固化体系其凝胶温度较低, 而固化温度和后处理温度略高。同时利用 Kissinger 方程和 Ozawa 方程计算出 2E4MZ 促进体系的平均表观活化能为 74.92 kJ/mol, TPP 促进体系的平均表观活化能为 78.59 kJ/mol。

关键词: 环氧树脂; 线型酚醛树脂; 2-乙基-4-甲基咪唑; 三苯基膦; 固化反应动力学

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0094-04

Influence of Accelerant Species on Curing Reaction Kinetics of EP/PN Blends

Tang Qingke^{1,2}, Liang Guozheng¹, Yi Qiang², Xiao Shenggao², Huang Qinqin²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science of Soochow University, Suzhou 215123, China;

2. Shengyi Technology(Suzhou), Co. Ltd., Suzhou 215024, China)

Abstract: EP/PN blends were prepared based on a certain proportion of (EP) and phenol formaldehyde (PN) curing agent, by adding accelerator butanone dissolves well. The influence of different accelerant, 2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MZ) and triphenyl phosphorous (TPP), on curing reaction kinetics of EP/PN system was investigated. The results show that both 2E4MZ and TPP can improve the reactivity of EP/PN system. The proper gelling temperature, curing temperature and treating temperature were calculated by extrapolating method. It was found that 2E4MZ promoted curing system had lower gel temperature, and had slightly higher curing temperature and treating temperature. Then, the curing reaction kinetic parameters, such as apparent activation energy were calculated by Kissinger and Ozawa equations. The average apparent activation energy of EP/PN blends with 2E4MZ accelerator is 74.92 kJ/mol, the average apparent activation energy of EP/PN blends with TPP accelerator is 78.59 kJ/mol.

Keywords: epoxy; phenolic novolac; 2-ethyl-4-methyl imidazole; triphenyl phosphorous; curing reaction kinetic

环氧树脂 (EP) 泛指在分子结构中含有 2 个或 2 个以上环氧基, 以脂肪族、脂环族或芳香族链段为主链的高分子预聚物。由于 EP 具有极大的配方设计灵活性和多样性, 对施工和制造工艺要求的适应性很强, 同时固化物具有优良的力学性能、尺寸稳定性、优异的电绝缘性、耐湿热性等, 再加上成本较低, 一般认为在常用热固性树脂中环氧树脂及其固化物的综合性能最好^[1]。

线型酚醛树脂 (PN) 是一种热塑性酚醛树脂, 也称 Novolak 树脂, 其结构式如图 1 所示。其是由甲醛和过量的酚类 (苯酚或邻苯酚) 在酸性催化剂存在下反应而成的, 分子结构中不含羟甲基, 经反复加热仍有可塑性^[2]。目前, 在涂料、粘接、层压、浇铸等方面 PN 用作 EP 固化剂已得到广泛的应用^[3-6]。在

覆铜板行业, 随着无铅时代的来临, EP/PN 的固化物由于具有较高的耐热性、耐水性和耐酸性, 优异的耐离子迁移性功能, 相对较低的 Z 轴膨胀系数值等特点得到重视, PN 也开始替代或部分替代双氰胺大量应用在覆铜板配方体系的设计中^[7]。

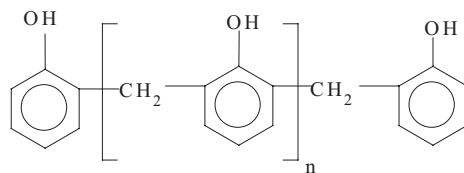
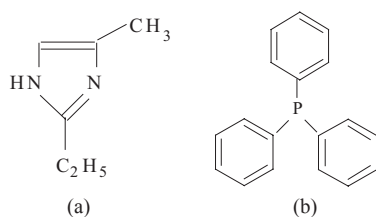


图1 PN 结构式

EP/PN 体系的固化需要高于 180℃ 的固化温

联系人: 梁国正, 教授, 主要从事高性能树脂基复合材料研究
收稿日期: 2014-06-05

度和较长的固化时间,故一般需添加促进剂。目前电子工业常用的 EP/PN 体系固化促进剂主要有咪唑类促进剂和三苯基磷。咪唑是具有两个氮原子的五元杂环化合物,其中一个氮原子构成仲胺,另一个氮原子构成叔胺,属于一种阴离子聚合型促进剂。有代表性的咪唑有 2-甲基咪唑 (2MZ)、2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ)、2-苯基咪唑 (2-PZ) 等。三苯基磷 (TPP) 相对分子质量 262.27,呈白色片状固体,易溶于芳烃、丙酮等溶剂,多用作 EP 模塑料中。其中 2E4MZ 和 TPP 的分子结构式见图 2。



a—2E4MZ; b—TPP
图 2 E4MZ 和 TPP 的结构式

1 实验部分

1.1 主要原材料

低溴型 EP: 环氧当量约 400 g/mol, 陶氏化学(中国)有限公司;

PN: 软化点约 107℃, 山东圣泉化工股份有限公司;

2E4MZ: 德国巴斯夫股份公司;

TPP: 日本化药公司;

丁酮 (MEK): 工业级溶剂, 市售;

玻纤布: 7628, 台湾富乔工业股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

凝胶化时间 (GT) 测试仪: GT-1 型, 临安美亚电子有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204 型, 德国 Netzsch 公司;

流变仪: AR1500EX 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

称取一定比例的 EP 和 PN 固化剂, 并加入 MEK 溶解好的促进剂。设计 EP 和 PN 的羟基/环氧基当量比约为 1。胶液经过一定时间的搅拌熟化后, 用于涂敷在 7628 玻纤布上, 置于一定温度的烘箱中烘烤, 制成半固化片。搓制半固化片, 同时使用过滤筛去除玻纤短纤维及其它杂质, 得到树脂粉末, 用于 DSC 和流变测试。

1.4 性能测试

胶液 GT 测试: 取适量胶液置于 GT 测试仪的

热盘中, 同时搅拌并计时。当搅拌至拉不出丝时所需的时间即为该温度下的 GT。

DSC 测试: 称取一定质量半固化片粉末, 放入 DSC 中, 采用不同升温速度的恒速升温考察体系的反应固化特性, 测试温度范围为室温到 300℃。

流变性能测试: 将搓制并过滤的半固化粉末压片, 置于流变仪热板上, 测试样品在匀速升温过程时的流变曲线, 测试温度范围 80~160℃, 测试升温速率为 3℃/min。

2 结果与讨论

2.1 胶液 GT 分析

在未加入促进剂之前, EP/PN 固化体系在 171℃ 条件下测试的 GT 时间大于 1000 s, 说明体系在此温度下反应速度很慢或基本不反应。2E4MZ 和 TPP 促进剂的加入, 都可以明显缩短胶液的 GT。促进剂用量越大, 胶液的 GT 越短。相同用量的情况下, 2E4MZ 的缩短效果更明显 (见图 3)。

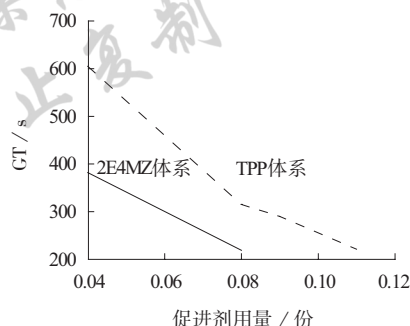


图 3 促进剂种类和用量对胶液 GT 的影响

2.2 DSC 特征温度分析

根据促进剂用量与胶液 GT 的关系, 分别配制两组配方, 调整促进剂用量使两配方胶液 GT 相当。具体为配方 A1: 促进剂 2E4MZ 用量 0.08 份, 胶液 GT 为 219 s; 配方 A2: 促进剂 TPP 用量 0.11 份, 胶液 GT 为 221 s。对配方 A1, A2 进行进一步考察研究。将混制的胶液涂敷在玻纤布上烘烤制成半固化片, 搓取半固化片粉末并过筛滤除玻纤杂质, 进行 DSC 和流变性能的考察。称取粉末 10 mg, 在 DSC 测试仪上以 5, 10, 15, 20℃/min 四个不同升温速率测定, 升温范围为室温至 300℃, 在整个过程中试样使用氮气保护。DSC 扫描图谱见图 4、图 5。

升温速率的大小对 DSC 曲线的形状、固化反应温度和反应热均有明显影响。随着升温速率的增大, 固化反应温度不断增加。根据图中 DSC 特征值, 外推升温速率为 0℃/min 时体系的反应温度 (外推过程见图 6、图 7) 数据整理如表 1。其中 T_i 为起始

反应温度即凝胶温度, T_p 为峰值反应温度即固化温度, T_f 为终止反应温度即后处理温度。

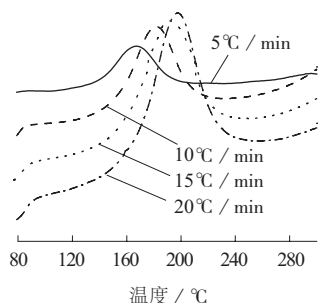


图4 A1体系在不同升温速率下的DSC曲线

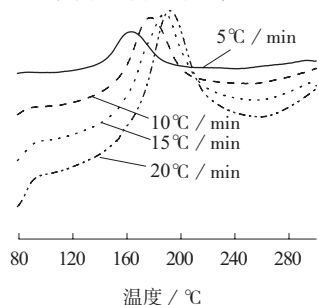


图5 A2体系在不同升温速率下的DSC曲线

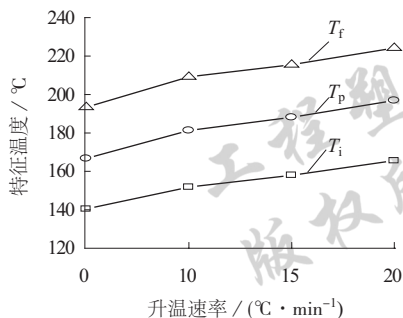


图6 A1体系特征温度外推过程

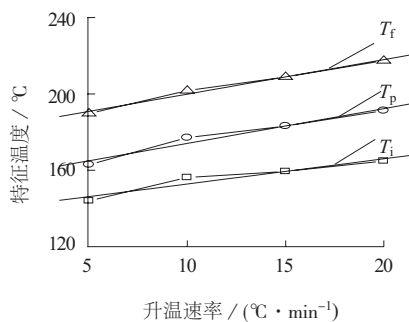


图7 A2体系特征温度外推过程

表1 不同促进剂体系DSC扫描特征温度/°C

升温速率/ (°C · min ⁻¹)	A1体系			A2体系		
	T_i	T_p	T_f	T_i	T_p	T_f
5	140.4	166.7	193.4	144.0	163.0	189.7
10	151.8	181.3	209.2	156.2	177.1	201.7
15	157.8	188.0	215.1	159.5	183.0	208.5
20	165.6	196.9	224.2	164.9	191.3	217.4
外推到0	133.5	158.9	185.9	139.6	155.9	181.8

从表1数据来看,A1体系凝胶温度为133.5℃,

固化温度为158.9℃,后处理温度为185.9℃。而A2体系的凝胶温度为139.6℃,固化温度为155.9℃,后处理温度为181.8℃。可以看到,2E4MZ促进的固化体系其凝胶温度较低,而固化温度和后处理温度要高于TPP促进的固化体系。

2.3 DSC固化反应动力学分析

分别使用Kissinger方程和Ozawa方程计算不同促进剂体系的表观活化能^[8-10]。

Kissinger方程如式(1):

$$E = -R \cdot \frac{\Delta \ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)}{\Delta \left(\frac{1}{T_p} \right)} \quad (1)$$

其中: β 为升温速率, °C/min; T_p 为DSC曲线的峰顶温度, °C; E 是表观活化能, kJ/mol; R 为气体常数。在5, 10, 20 °C/min不同升温速率下所得到的DSC曲线中,找出所对应的3个峰顶温度 T_p ,然后对 $\ln(\beta/T_p^2) \sim (1/T_p)$ 作线性回归,可由直线的斜率求得其固化反应的 E ,见图8。A1体系的 E 为73.13 kJ/mol, A2体系的 E 为76.94 kJ/mol。

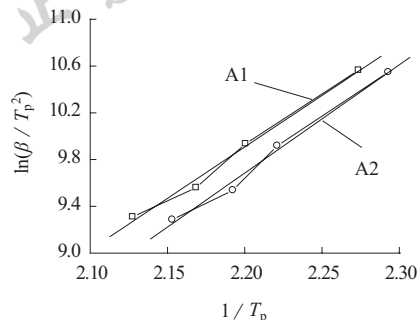


图8 Kissinger方程拟合直线

Ozawa方程如式2:

$$E = \frac{-R}{1.052} \cdot \frac{\Delta \ln \beta}{\Delta (1/T_p)} \quad (2)$$

其中各参数意义和式1相同。经过图9拟合过程,计算出的A1体系的 E 为76.70 kJ/mol, A2体系的 E 为80.23 kJ/mol。

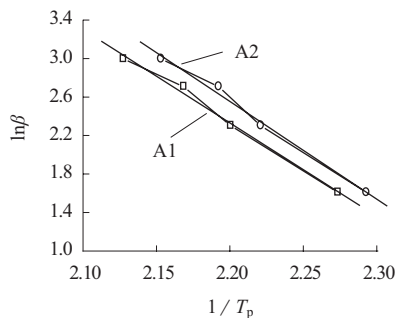


图9 Ozawa方程拟合直线

对两种方程推导的 E 值取平均值,得到 A1 体系的平均 E 为 74.92 kJ/mol, A2 体系的平均 E 为 78.59 kJ/mol。活化能是活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值,是分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量。2E4MZ 促进的固化体系的 E 较低,反应较容易进行。

2.4 半固化片流变分析

同时对两体系的半固化片粉末进行流变特性测试,测试图谱见图 10。

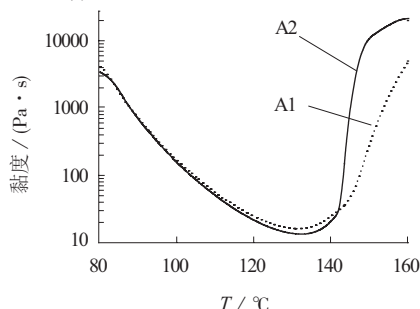


图 10 促进剂种类对固化体系流变特性的影响

从流变测试图谱来看, A1 体系在最低熔融点前的流变特性和 A2 相当,且达到最低熔融点的温度略为靠前。但是最低熔融点后 A1 的黏度上升趋势相比于 A2 体系明显向高温方向移动,说明最低熔融点后 A1 体系的固化交联导致体系的黏度上升滞后于 A2 体系, A1 固化体系在反应进行到一定程度,形成一定的交联网络时,其反应速度变慢,反应活性变低。这与 DSC 反应温度测试情况相同, 2E4MZ 促进的固化体系的凝胶温度较低,而固化温度和后处理温度略高。

3 结论

(1) 2E4MZ 和 TPP 均可促进 EP/PN 的固化反应,且 2E4MZ 的促进效率更高。

(2) 经过测试,2E4MZ 促进体系的凝胶温度为 133.5 °C,固化温度为 158.9 °C,后处理温度为 185.9 °C。而 TPP 促进体系的凝胶温度为 139.6 °C,固化温度为 155.9 °C,后处理温度为 181.8 °C。流变测试结果也说明,2E4MZ 促进的固化体系的凝胶温度较低,而固化温度和后处理温度略高。

(3) 使用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算,2E4MZ 体系的平均 E 为 74.92 kJ/mol, TPP 体系的平均 E 为 78.59 kJ/mol。2E4MZ 体系 E 较低,反应较容易进行。

参考文献

[1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002:1-13.

Su Manling. Application of the principles and techniques of epoxy resin[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2002:1-13.

[2] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

Gu Xinshi. Copper clad laminates for Printed circuit boards[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.

[3] 胡朝辉, 刘伟区, 王政芳, 等. 有机硅改性酚醛型环氧固化剂及其固化产物性能的研究 [J]. 精细化工, 2010, 27(9):918-921.

Hu Chaohui, Liu Wei-qu. Study on modified epoxy curing reagent by organosilicon and properties of curing product[J]. Fine Chemicals, 2010, 27(9):918-921.

[4] 朱恩波, 贾路方等. 固化剂对环氧模塑料固化反应的影响研究 [J]. 中国集成电路, 2013(166):63-65.

Zhu Enbo, Jia Lufang. The study of hardener influence on the curing reaction of epoxy molding compound[J]. China Integrated Circuit, 2013(166):63-65.

[5] 张福生. 固体线性酚醛树脂生产及其应用 [J]. 四川化工, 2014, 17(1):20-22.

Zhang Fusheng. Solid linear phenolic resin production and its application[J]. Sichuan Chemical, 2014, 17(1):20-22.

[6] 王冠, 付刚, 高崇岭, 等. 高邻位线型酚醛环氧树脂的合成及性能表征 [J]. 黑龙江科学, 2013, 4(1):25-293.

Wang Guan, Fu Gang, Gao Chongling, et al. Synthesis and characterizations of high ortho novolac epoxy resins[J]. Heilongjiang Science, 2013, 4(1):25-293.

[7] 祝大同. 对 PCB 基板材料重大发明案例经纬和思路的浅析 (5)—FR-4 覆铜板树脂组成物中填充料应用技术的创新 [J]. 印制电路信息, 2007(6):7-13.

Zhu Datong. Materials(V)—Innovation in application techniques of fillers in resin composition of FR-4 copper clad laminates[J]. Printed Circuit Information, 2007(6):7-13.

[8] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.

Chen Jinghong, Li Chuanru. Thermal analysis and its application[M]. Beijing: Science Press, 1985.

[9] 吴海艳, 周莉, 臧树良, 等. 不饱和聚酯树脂固化动力学研究进展 [J]. 热固性树脂, 2011, 26(3):50-53.

Wu Haiyan, Zhou Li, Zang shuliang, et al. Research advances in unsaturated polyester resin curing kinetics[J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(3):50-53.

[10] 陈春燕, 王晓峰, 高立龙, 等. 不同分子量 HTPB 与 TDI 的固化反应动力学 [J]. 含能材料, 2013, 21(6): 771-776.

Chen Chunyan, Wang Xiaofeng, Gao Lilong, et al. Effect of HTPB with different molecular weights on curing kinetics of HTPB / TDI system[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(6):771-776.