

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.021

# BMI树脂改性体系固化动力学及热力学性能

刘翔宇<sup>1,2</sup>, 赵雪婷<sup>1,2</sup>, 张成祥<sup>1,2</sup>, 栗春磊<sup>1,2</sup>, 梁旭豪<sup>1,2</sup>

(1. 上海复合材料科技有限公司, 上海 201112; 2. 上海航天树脂基复合材料工程技术研究中心, 上海 201112)

**摘要:** 以1,3-二烯丙基-5,5-二甲基海因(DADMH)为改性剂制备了新型双马来酰亚胺树脂体系低聚物(BDD),旨在通过加入改性剂改善体系的耐热性及热力学性能。通过差示扫描量热法对BDD体系进行了固化动力学分析,结果表明,DADMH含量较低且在升温速率( $\beta$ )较大时出现了三重峰,这可能是由于高温段发生了双马来酰亚胺的自固化反应。通过分析在不同 $\beta$ 下的固化度( $\alpha$ )曲线得出, $\beta$ 越大,反应时间越短。 $\alpha$ 随时间的增加而迅速增大。运用Kissinger和Ozawa两种方法测定了BDD体系的反应活化能( $E_a$ ),得出第三放热峰的 $E_a$ 最大,且仅在DADMH含量较低、 $\beta$ 较快时出现。通过动态热机械分析法得出,改性剂的加入使得固化物在高温下(310 °C)的储能模量提高,从251.5 MPa上升到了321.6 MPa,提升了将近28%。在高温段DADMH的加入表现出了良好的热力学性能,且使玻璃化转变温度有小幅提高,对材料热性能有积极作用。

**关键词:** 双马来酰亚胺; 1,3-二烯丙基-5,5-二甲基海因; 固化动力学; 热力学性能

**中图分类号:** TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0134-07

## Curing Kinetics and Thermomechanical Properties of BMI Modified Resin System

Liu Xiangyu<sup>1,2</sup>, Zhao Xueting<sup>1,2</sup>, Zhang Chengxiang<sup>1,2</sup>, Li Chunlei<sup>1,2</sup>, Liang Xuhao<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Composite Material Science &amp; Technology Co., Ltd., Shanghai 201112, China;

2. Shanghai Engineering Technology &amp; Research Center of Aerospace Resin Based Composites, Shanghai 201112, China)

**Abstract:** A novel bismaleimide imide resin system oligomer (BDD) was prepared with 1,3-diallyl-5,5-dimethylhydantoin (DADMH) as modifier, aiming to improve the heat resistance and thermo mechanical properties of the system. The curing kinetics of BDD system was analyzed by differential scanning calorimetry. The results show that when the content of DADMH is low and the heating rate ( $\beta$ ) is high, a triple peak appears, which may be attributed to the self curing reaction of bismaleimide at high temperature. By analyzing the curing degree ( $\alpha$ ) curves at different  $\beta$ , it can be concluded that the higher the  $\beta$ , the shorter the reaction time. The  $\alpha$  rapidly increases with time. The activation energy ( $E_a$ ) of the BDD system is measured using Kissinger and Ozawa methods, and it has been found that the  $E_a$  of the third exothermic peak is the highest and only appears when the DADMH content is low and the heating rate is fast. Through dynamic thermal mechanical analysis, it is found that the addition of modifiers improve the storage modulus of the cured product at high temperatures (310 °C), increasing from 251.5 MPa to 321.6 MPa, an increase of nearly 28%. Through the testing analysis, it is found that the addition of DADMH in the high-temperature range exhibited good thermal mechanical properties, and the addition of modifiers slightly increases the glass transition temperature, which has a positive effect on the thermal properties of the material.

**Keywords:** bismaleimide; 1,3-diallyl-5,5-dimethylheine; curing kinetics; thermomechanical properties

双马来酰亚胺(BMI)树脂作为一种高性能热固性树脂在航空航天、电子元器件等一些高端领域有着广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。因为它不仅具备和环氧树脂较为相似的工艺性,还有和聚酰亚胺类似的超高玻璃

化转变温度( $T_g$ ),使得BMI树脂在众多树脂中脱颖而出<sup>[3]</sup>。Xiong等<sup>[4]</sup>设计合成了一系列带有芳基酰亚胺和邻苯二甲酰亚胺的低聚物,并将其引入BMI树脂中进行扩链改性,发现其耐热性能有所提升但

通信作者: 刘翔宇,工程师,硕士,主要研究方向为树脂基复合材料

收稿日期: 2023-06-28

引用格式: 刘翔宇,赵雪婷,张成祥,等. BMI树脂改性体系固化动力学及热力学性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 134-140.

Liu Xiangyu, Zhao Xueting, Zhang Chengxiang, et al. Curing Kinetics and Thermomechanical Properties of BMI Modified Resin System[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 134-140.

固化物强度有所下降。Wei等<sup>[5-6]</sup>制备了聚苯醚颗粒作为增韧剂,对BMI/二烯丙基双酚A(DABPA)/甲苯-2,4-双马来酰亚胺体系进行了增韧改性,增加了固化物韧性,但耐热性能有所降低。

在之前的研究中,已经研究了BMI/DABPA/1,3-二烯丙基-5,5-二甲基海因(DADMH)(即BDD树脂体系)的基础性能<sup>[7]</sup>,包括DADMH的合成及表征,改变改性剂的添加量研究对该树脂体系凝胶时间、黏度及对固化物力学性能的影响。将对BDD体系进行差示扫描量热(DSC)测试,并对其固化动力学(DMA)进行分析;还对BDD改性体系树脂固化物进行热力学性能分析,为BDD体系提供了更丰富的实验数据和理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

DADMH:自制;

BMI:分析纯,湖北双峰化工有限公司;

DABPA:分析纯,湖北玖丰隆化工有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

DSC仪:TA-Q20型,美国TA仪器有限公司;

DMA仪:TA-Q800型,美国TA仪器有限公司。

### 1.3 试样制备

在恒温油浴下将DADMH放入80℃的DABPA中搅拌溶解,各组分的含量见表1。待DADMH被完全溶解后呈现出清澈透明的液体,将油浴锅升温至130℃,然后将BMI缓缓加入澄清透明的液体中继续搅拌。待BMI粉末完全溶解呈棕红色透亮的混合物后,得到了改性BMI树脂预聚体BDD。

表1 每100g BDD改性树脂体系配方 g

样品编号	BMI用量	DABPA用量	DADMH用量
0-BDD	52	48	0
1-BDD	52	43.2	4.8
2-BDD	52	38.4	9.6
3-BDD	52	33.6	14.4

将BDD预聚体在100℃真空烘箱抽除气泡10 min后倒入特定浇注模具中,按固化工艺制度:150℃/2 h+170℃/2 h+200℃/2 h+230℃/2 h+250℃/3 h进行树脂固化,随炉冷却后脱模得到BDD树脂体系固化物。

### 1.4 测试与表征

(1) DSC测试。使用DSC仪在氮气环境下(50 mL/min),将样品称重并密封在铝坩埚中,在25~400℃的温度范围内以2.5,5,10,20℃/min的升温

速率进行加热。

(2) DMA测试。使用DMA仪进行测试,通过 $T_g$ 测算BDD体系的耐热性。以1 Hz的频率、15 μm的振幅、三点弯曲模式进行DMA测试。尺寸为35 mm×10 mm×2 mm的矩形试样用于DMA测量,在30~380℃的温度范围内监测力学性能储能模量( $E'$ )和损耗角正切( $\tan\delta$ )。升温速率( $\beta$ )为3℃/min。采用 $\tan\delta$ 曲线的 $\alpha$ -弛豫的峰顶温度来估计 $T_g$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BDD树脂改性体系固化动力学研究

#### (1)非等温DSC曲线分析。

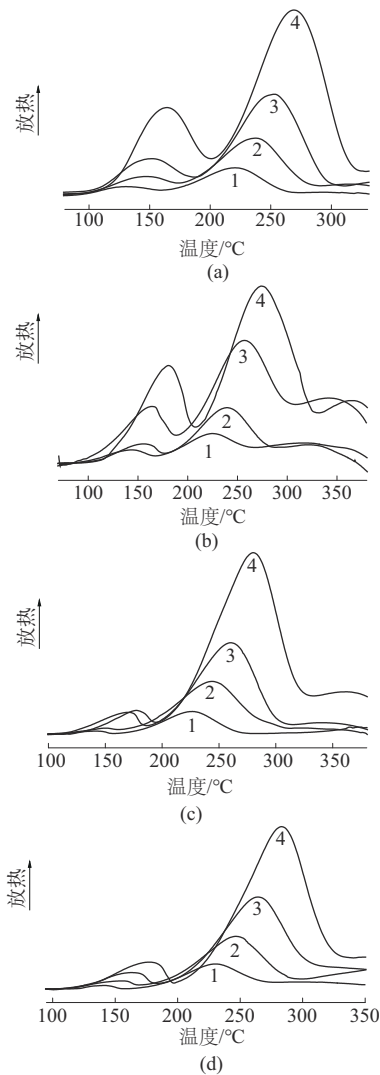
热固性树脂固化物的力学性能和热性能受到固化反应的影响<sup>[8]</sup>。为了制备出综合性能更优异的改性BMI树脂,并且对BMI/DABPA和DADMH的固化机理有更深入的研究,选择BDD体系来作为研究BMI树脂固化反应动力学的代表。

图1给出了在2.5,5,10,20℃/min不同 $\beta$ 下不同树脂体系的非等温DSC图,表2汇总出了峰起始温度( $T_{\text{initial}}$ )、峰值温度( $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ )和峰终止温度( $T_{\text{end}}$ )这些主要的固化参数。分析发现,升温速率对树脂的固化放热和发生的化学反应存在一定的影响。从图1b可以看出,当 $\beta$ 增大时出现了明显的三个放热峰,而其他配比几乎没有第三个放热峰,这是由于在低温状态下BDD体系发生了Ene反应,而在200~350℃之间主要发生了Diels-Alder反应,但是由于1-BDD所加DADMH的含量较低,因此该体系所含的烯丙基官能团减少,在高 $\beta$ 下,由于反应时间短,体系中还没进行完成Ene和Diels-Alder反应就已经达到了很高的温度,从而导致了350℃后的BMI分子之间相互反应,因此在高反应速率出现了第三放热峰。而随着DADMH含量的增多,前期反应更加完全,所以基本不会出现明显的第三放热峰。

#### (2)固化度( $\alpha$ )与反应速率分析。

$\alpha$ 是热固性树脂中一个非常重要的参数,通过DSC测试可以方便地对其进行测定。由于固化反应一般都是一种放热过程,放热量的多少和参加反应的官能团类型和数量、固化剂和改性剂的种类及其用量等有关。对于配方已经被确定的树脂体系来说,固化放热是一定的,因此 $\alpha$ 可用下式来计算:

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$



β: 1—2.5 °C/min; 2—5 °C/min; 3—10 °C/min; 4—20 °C/min  
a—0BDD; b—1BDD; c—2BDD; d—3BDD

图1 BDD树脂的DSC曲线

式中:  $\Delta H_0$  为未固化树脂体系在完全固化的过程中所释放出的总热量, J/g;  $\Delta H_t$  为 0~ $t$  时间内放出的总热量, J/g。

固化反应速率( $d\alpha/dt$ )如公式(2)所示<sup>[8-9]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH(t)}{\Delta H_0 dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \times (1 - \alpha)^n = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

式中:  $A$  为频率因子;  $E_a$  为活化能;  $R$  为气体常数, 数值上等于 8.314 J/(mol·K);  $T$  为反应温度;  $t$  为反应时间;  $n$  为反应级数;  $dH(t)/dt$  为热流率;  $f(\alpha)$  为取决于动力学模型的函数, 具体取决于固化程度( $\alpha$ );  $k(T)$  为反应速率常数。

根据实验结果, 得到了不同组分不同  $\beta$  下的  $\alpha$  与  $t$  的关系图, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 加快  $\beta$

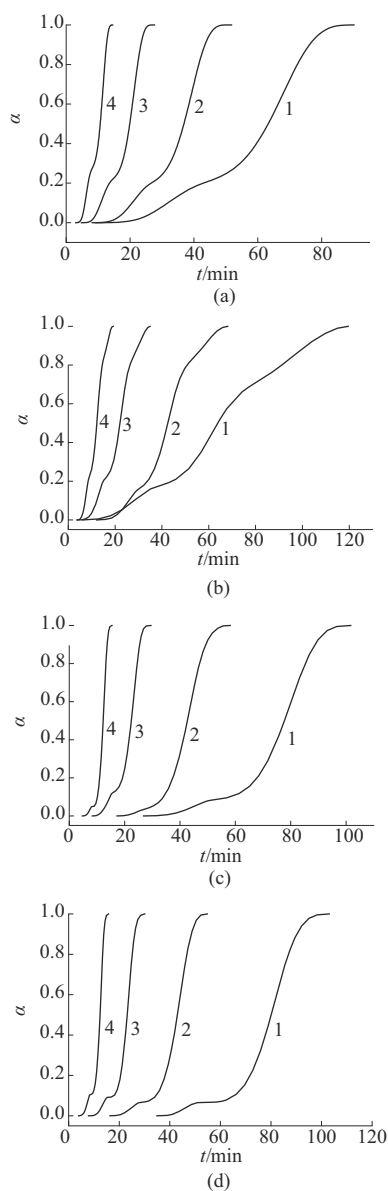
表 2 0-BDD, 1-BDD, 2-BDD 和 3-BDD 体系的 DSC 固化参数

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{\text{initial}}/\text{°C}$	$T_{\text{pl}}/\text{°C}$	$T_{\text{p2}}/\text{°C}$	$T_{\text{end}}/\text{°C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
0-BDD <sub>2.5</sub>	93	129	222	262	281
0-BDD <sub>5</sub>	96	145	237	280	278
0-BDD <sub>10</sub>	106	149	253	296	276
0-BDD <sub>20</sub>	119	163	271	313	279
1-BDD <sub>2.5</sub>	91	142	224	316	354
1-BDD <sub>5</sub>	106	159	240	328	326
1-BDD <sub>10</sub>	96	163	256	352	311
1-BDD <sub>20</sub>	123	185	274	373	317
2-BDD <sub>2.5</sub>	97	144	226	267	286
2-BDD <sub>5</sub>	106	150	245	289	280
2-BDD <sub>10</sub>	120	173	263	300	279
2-BDD <sub>20</sub>	128	180	282	318	268
3-BDD <sub>2.5</sub>	114	140	230	266	279
3-BDD <sub>5</sub>	116	153	247	286	280
3-BDD <sub>10</sub>	122	166	266	300	268
3-BDD <sub>20</sub>	125	181	286	319	272

会使曲线变得越来越陡峭, 反应时间大大缩短。 $\alpha$  随  $t$  的增加而迅速增大, 这一现象产生的原因除了与温度的上升有关以外, 还与自催化对反应的促进作用有一定的联系。反应后期, 活性基团的浓度越来越低, 交联密度不断增大,  $T_g$  也逐渐升高, 导致  $\alpha$  增长得越来越慢。在同一  $\alpha$  下, 随着  $\beta$  的增大, 其对应的温度也增加。

图 3 为 BDD 树脂体系在不同  $\beta$  下的  $\alpha$ - $T$  曲线。如图 3 所示, 在第一部分反应完(温度区间约 92~200 °C)后有一小段的类似平台期, 这是因为 200 °C 左右的温度不足以让第二部分的反应快速进行, 跟 BDD 体系有类似的现象, 都是在低温下发生了 Ene 反应。随着温度的不断升高,  $\alpha$  增长不断加快, 然后再再次变慢直到反应完全, 曲线呈现出类 S 型曲线。还可以观察到, 在刚加入少许 DADMH 时, BDD 体系的固化时间有所增加, 少量 DADMH 的加入使得第一步 Ene 反应明显减少, Ene 反应减少直接导致下一步的 Diels-Alder 反应也相对下降, 然而体系中还存在一部分活性基团没有发生反应, 在达到一定反应条件后就出现了双马之间的自固化反应, 使得 1-BDD 体系反应时间增加。随着 DADMH 含量的不断增加, Ene 反应开始增多, 只有在  $\beta$  很高的时候, 反应时间和升温时间存在较大差距时才会出现自固化反应, 出现第三放热峰。

图 3b 的反应后期较为复杂, 可以看出 DADMH 少量的加入使得该体系完全固化所需的温度及时



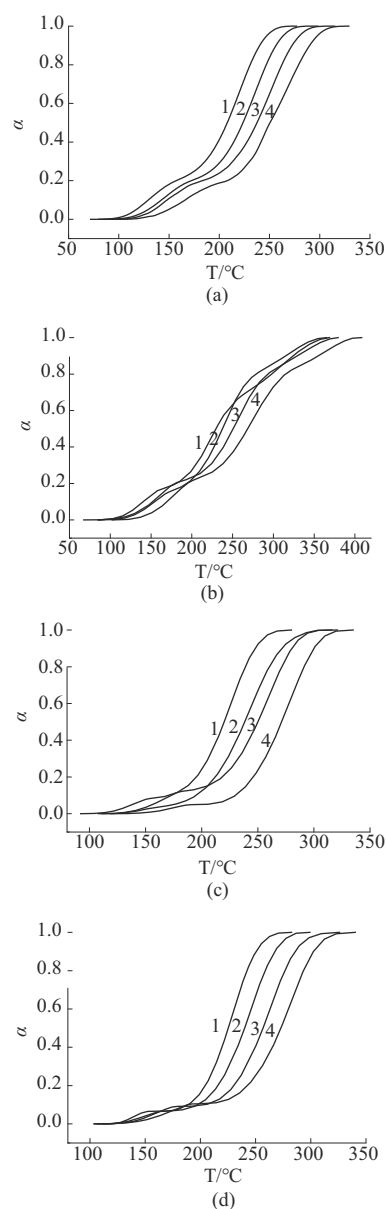
$\beta$ : a—2.5 °C/min; b—5 °C/min; c—10 °C/min; d—20 °C/min  
a—0BDD; b—1BDD; c—2BDD; d—3BDD

图2 BDD树脂体系在不同 $\beta$ 下的 $\alpha$ - $t$ 关系图

间都有所提高,完全固化温度的提高可能对BDD的耐热性有着积极的影响,在后面将对BDD体系的耐热性进行研究。

图4为BDD体系中反应速率与 $\alpha$ 的关系图。图4可以清楚地看到在0-BDD,2-BDD和3-BDD都出现了两个明显的峰,而1-BDD则出现了3个峰值。这说明在1-BDD中出现了三种反应,并且按峰面积来看,Diels-Alder反应最为强烈,其次是Ene反应,而反应最小的是双马的自催化反应,这与之前所描述的现象相符。

### (3)反应活化能研究。



$\beta$ : a—2.5 °C/min; b—5 °C/min; c—10 °C/min; d—20 °C/min  
a—0BDD; b—1BDD; c—2BDD; d—3BDD

图3 BDD树脂体系在不同 $\beta$ 下的 $\alpha$ - $T$ 曲线

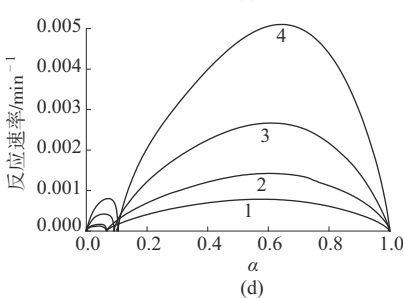
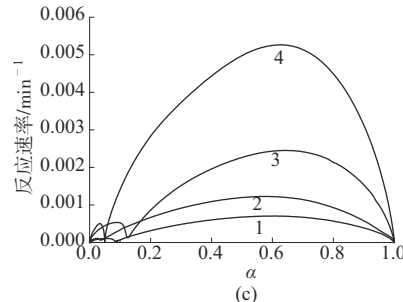
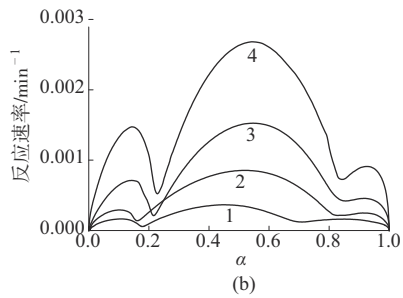
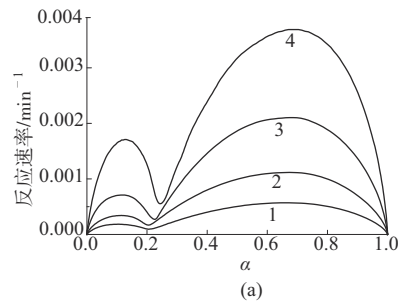
分别使用了Kissinger和Ozawa 2种方法来计算BDD体系的 $E_a$ ,Kissinger方程式可以表示为<sup>[10]</sup>:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E_a}{RT_p} - \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (4)$$

式中: $T_p$ 为不同 $\beta$ 对应的峰值固化温度。

因此,在不同 $\beta$ 下,以 $-\ln\frac{\beta}{T_p^2}$ 为纵坐标, $1/T_p$ 为横坐标作图,通过线性拟合的斜率求得Kissinger方法下的 $E_a$ 。

Ozawa的方程式如公式(5)所示<sup>[11-13]</sup>:



$\beta$ : a—2.5 °C/min; b—5 °C/min; c—10 °C/min; d—20 °C/min

a—0BDD; b—1BDD; c—2BDD; d—3BDD

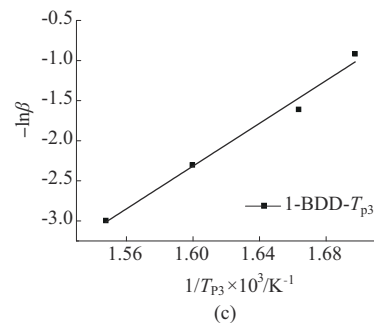
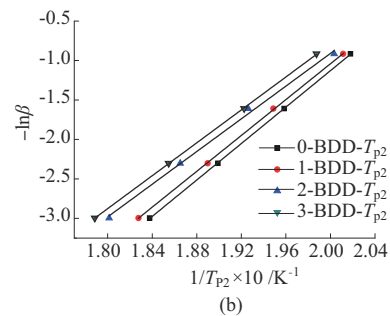
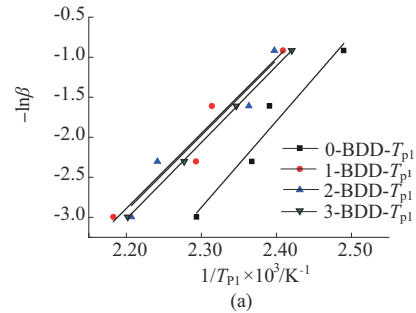
图4 BDD体系反应速率与 $\alpha$ 关系图

$$E_{\alpha} = -\frac{R}{1.052} \times \frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} \quad (5)$$

因此,在不同 $\beta$ 下,以 $-\ln\beta$ 为纵坐标,  $1/T_p$ 为横坐标作图,通过线性拟合的斜率求得Ozawa方法下的 $E_{\alpha}$ 。

根据公式(4)和公式(5),分别用Kissinger和Ozawa两种方法来测定不同配比的BDD体系的固化反应活化能,通过上述两种方法确定的活化能的线性拟合图如图5和图6所示,计算结果列于表3中。可以看出Ozawa所算出的 $E_{\alpha}$ 值与Kissinger相近。0-BDD的 $E_{\alpha}$ 在Ozawa和Kissinger两种算法中

都是最大的,并且随着DADMH的含量不断增加,Kissinger算法中求得的 $E_{\alpha}$ 都逐渐增大,而Ozawa算法中第一部分的反应随着DADMH含量的增加, $E_{\alpha}$ 也在小幅增大,在第二步反应中随着DADMH含量的增加, $E_{\alpha}$ 呈现降低的趋势。在1-BDD中出现的第三部分反应单独在图5c、图6c和表3中列出,可以看出第三部分反应发生所需活化能较大,反应不容易发生,只在DADMH含量较低且升温速率较快时出现。

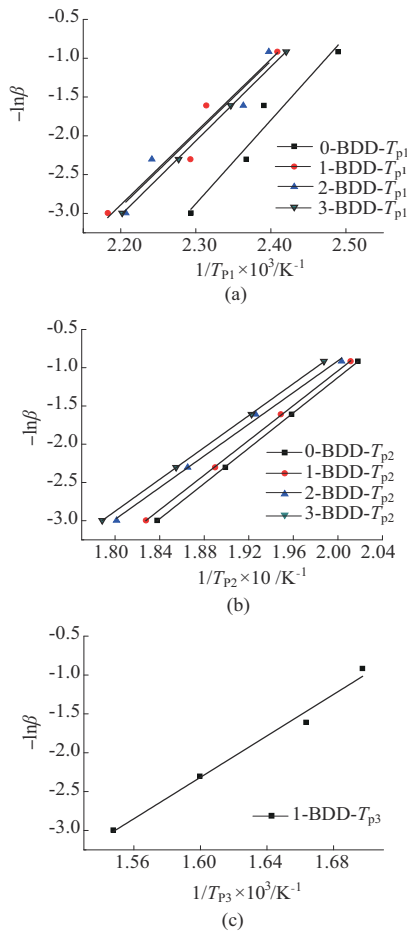


a—第一步反应;b—第二步反应;c—第三步反应

图5 Kissinger方法线性拟合图

表3 通过Kissinger和Ozawa方法计算BDD体系的 $E_{\alpha}$

试样编号	第一步反应 $E_{\alpha}$ / (kJ·mol <sup>-1</sup> )		第二步反应 $E_{\alpha}$ / (kJ·mol <sup>-1</sup> )		第三步反应 $E_{\alpha}$ / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
	Kissinger法	Ozawa法	Kissinger法	Ozawa法	Kissinger法	Ozawa法
0-BDD	82.70	85.22	87.33	91.22		
1-BDD	70.74	74.14	77.37	89.74	100.64	105.41
2-BDD	70.93	74.29	77.86	81.86		
3-BDD	72.27	75.54	87.34	82.38		



a—第一步反应;b—第二步反应;c—第三步反应

图6 Ozawa方法线性拟合图

## 2.2 BDD体系热力学性能测试

通过DMA温度谱图对BDD体系进行热力学性能分析,如图7所示,其结果列于表4。DADMH的加入在低温下(60 °C)对1-BDD和2-BDD的 $E'$ 影响

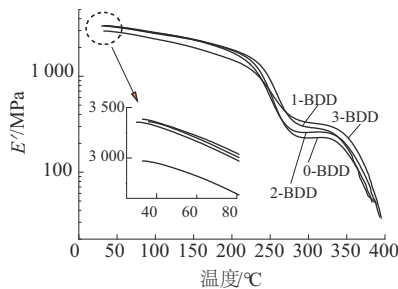


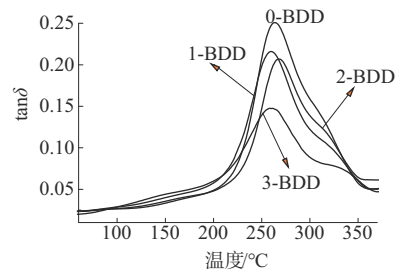
图7 改性BDD体系DMA曲线

表4 BDD体系中DMA的 $E'$ 和 $\tan\delta$ 峰值所对应 $T_g$ 

试样编号	60 °C下的 $E'/$ GPa	310 °C下的 $E'/$ MPa	$\tan\delta$ 峰值	$T_g/^\circ\text{C}$
0-BDD	3.21	251.5	0.25	263
1-BDD	3.20	287.7	0.21	268
2-BDD	3.22	262.2	0.22	260
3-BDD	2.83	321.6	0.15	259

不大,3-BDD的 $E'$ 下降到了2.83 GPa。而在高温下(310 °C),DADMH的加入使得材料表现出良好的热力学性能,材料在高温下处于高弹状态,分子链段在高温下能够发生移动,导致交联密度的变化,这是交联密度成为影响材料热力学性能的关键因素。加入改性剂后BDD体系的 $E'$ 在高温下得到了提高,从251.5 MPa上升到了321.6 MPa,提升了将近28%,说明DADMH的加入使体系的交联密度变大<sup>[14]</sup>。

图8为BDD体系的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线。采用 $\tan\delta$ 曲线的 $\alpha$ -松弛的峰顶温度来估计 $T_g$ ,结果列于表4。 $\tan\delta$ 曲线中最大值所对应的温度为 $T_g$ , $T_g$ 值决定了应用温度的最大值<sup>[15]</sup>。从表2和表4可以看出,BDD体系的 $T_g$ 基本保持不变。各个试样在300 °C左右出现了一个弱峰,并且随着DADMH含量的增加变得越来越明显。这是由于体系中有大小不一的链段,往往小链段分子运动出现在低温附近,而大链段分子运动出现在较高温度下<sup>[16]</sup>,所以能够看出在300 °C左右出现了少量的大链段,这和之前所描述相符,BDD体系在高温下可能发生了双马来酰亚胺的自固化反应,由于反应量较少所以出现了一个弱峰。

图8 BDD体系的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线

## 3 结论

以DADMH作为改性剂制备了BDD体系,对BDD体系进行了细致的固化动力学分析,研究发现少量DADMH加入在升温速率较大时出现了三重峰,这是因为体系中除了发生Ene和Diels-Alder反应以外,还可能在高温段出现了BMI的自固化反应导致了第三放热峰的出现;固化动力学分析还发现DADMH的加入能够增加固化反应时长,对工艺性有着积极的影响;运用Kissinger和Ozawa两种方法来测定不同配比的BDD体系的 $E_a$ ,Ozawa所算出的 $E_a$ 值比Kissinger几乎都低,第三放热峰的 $E_a$ 最大,反应发生困难,仅在DADMH含量较低且 $\beta$ 较快时

出现;热力学性能分析发现在低温段 DADMH 对 BDD 体系固化物的  $E'$  影响不大,但在高温段 DADMH 的加入表现出了良好的热力学性能,并且改性剂的加入还少量增加了  $T_g$ ,使得材料热性能提高。

#### 参考文献

- [1] Liu M, Duan Y, Yan W, et al. Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene/bismaleimide nanocomposites[J]. *Materials & Design*, 2014, 53(1): 466–474.
- [2] Radue M S, Varshney V, Baur J W, et al. Molecular modeling of cross-linked polymers with complex cure pathways: A case study of bismaleimide resins[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1 830–1 840.
- [3] Osei-Owusu A, Martin G C, Gotro J T. Analysis of the curing behavior of cyanate ester systems[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 31(22): 1 604–1 609.
- [4] Xiong X, Ma X, Chen P, et al. New chain-extended bismaleimides with aryl-ether-imide and phthalide cardo skeleton(I): Synthesis, characterization and properties[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 129: 29–37.
- [5] Jena R K, Yue C Y. Development of nanocomposite for rigid riser application: Diallyl bisphenol a modified bismaleimide/epoxy interpenetrating network and its nanocomposite ( $\text{NH}_2$ -MWCNT) [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 124: 27–35.
- [6] Wei Guangxue, Sue H J. Fracture mechanisms in preformed polyphenylene oxide particle-modified bismaleimide resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(10): 2 539–2 545.
- [7] 刘翔宇,赵雪婷,周琳赟,等.新型双马来酰亚胺改性剂合成及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(11): 144–148.  
Liu Xiangyu, Zhao Xueting, Zhou Linyun, et al. Synthesis and properties of a novel bismaleimide modifier[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(11): 144–148.
- [8] Kumar S, Samal S K, Mohanty S, et al. Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole[J]. *Thermochim Acta*, 2017, 654: 112–120.
- [9] Granadoa L, Tavernier R, Foyerb G, et al. Comparative curing kinetics study of high char yield formaldehyde- and terephthalaldehyde-phenolic thermosets[J]. *Thermochim Acta*, 2018, 667: 42–49.
- [10] Senguler I, Kok M V. The characterization of a tar sand sample using differential scanning calorimeters[J]. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization And Environmental Effects*, 2013, 35(1): 77–82.
- [11] Liu W, Qiu Q, Wang J, et al. Curing kinetics and properties of epoxy resin-fluorenyl diamine systems[J]. *Polymer (Guildf)*, 2008, 49(20): 4 399–4 405.
- [12] Ozawa T. Critical investigation of methods for kinetic analysis of thermoanalytical data[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1975, 7(3): 601–617.
- [13] Alonso A, Lazaro M, Lazaro P, et al. LLDPE kinetic properties estimation combining thermogravimetry and differential scanning calorimetry as optimization targets[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(4): 2 703–2 713.
- [14] Wang H F, Wang J, Guo H M, et al. A novel high temperature vinylpyridine-based phthalonitrile polymer with a low melting point and good mechanical properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(8): 976–983.
- [15] Yu X Y, Naito K, Kang C, et al. Synthesis and properties of a high-temperature naphthyl-based phthalonitrile polymer[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2013, 214(3): 361–369.
- [16] Shan S Y, Chen X G, Xi Z J, et al. The effect of nitrile-functionalized nano-aluminum oxide on the thermomechanical properties and toughness of phthalonitrile resin[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(1): 113–123.