

ผลงานศาสตร์ของปฏิกริยาระบบทेอร์นารีที่ได้จากเบนซอกชาชีน เอพอกซี และฟินอลิกเรชิน
โดยเทคนิคเอย์ฟีไออาร์

นางสาวพัชรินทร์ กรประดิษฐกิลปี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
อุทกศาสตร์มหาวิทยาลัย
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาปีโทรเคนีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปีโทรเคนีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1493-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**REACTION KINETICS OF TERNARY SYSTEMS BASED ON
BENZOXAZINE, EPOXY, AND PHENOLIC RESINS
USING FTIR TECHNIQUE**

Miss Patcharin Kornpraditsin

คุณย์วิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2002
ISBN 974-17-1493-9

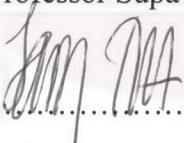
Thesis Title Reaction Kinetics of Ternary Systems Based On Benzoxazine,
Epoxy, and Phenolic Resins Using FT-IR Technique
By Miss Patcharin Kornpraditsin
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Sanong Ekgasit, Ph.D.
Thesis Co-advisor Sarawut Rimdusit, Ph.D.

Accepted by Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Master's Degree

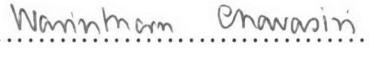

.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Sanong Ekgasit, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Sarawut Rimdusit, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

พัชรินทร์ igr ประดิษฐ์ศิลป์: งานพลาสติกของปฏิกิริยาระบบทερนารีที่ได้จาก
เบนซอกชาซีน เอพอกซีและฟีโนลิกเรซิน โดยเทคนิคเอฟทีไออาร์ (REACTION
KINETICS OF TERNARY SYSTEMS BASED ON BENZOXAZINE, EPOXY, AND
PHENOLIC RESINS USING FT-IR TECHNIQUE) อาจารย์ที่ปรึกษา: พศ. ดร. สนอง
เอกสิทธิ์, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ดร.ศราวุฒิ ริมดุสิต. 87 หน้า. ISBN 974-17-1493-9

ได้สังเคราะห์พอลิเมอร์ระบบใหม่ที่เตรียมขึ้นจากของผสมเทอร์นารีของเบนซอกชาซีน
เอพอกซี และฟีโนลิกโนโวแลคเรซิน วัสดุชนิดใหม่นี้มีสมบัติเหมาะสมในการนำไปประยุกต์งาน
ด้านในโครงสร้างอนิเกลส์โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ทำเป็นวัสดุห่อหุ้มชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ และระบบ
สารตัวเดินอื่นๆ สมบัติเหล่านี้รวมถึงความเสถียรต่อความร้อนที่ดี มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้าย
แก้วสูง และมีความหนืดหลอมหลากหลาย สมบัติต่างๆเหล่านี้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของโมโนเมอร์ชนิด
ต่างๆ จากการศึกษาพฤติกรรมการบ่มของของผสมเทอร์นารีโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง
แคลอริเมตร และฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์મอินฟราเรดสเปกตรอสโคปี พบว่าในตอนต้นของปฏิกิริยาจะ^จ
เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงของเบนซอกชาซีนที่มีฟีโนลิกโนโวแลคเรซินอยู่ด้วย โดยฟีโนลิกโนโวแลค
เรซินจะทำหน้าที่เป็นสารเริ่มสำหรับระบบเทอร์นารีนี้ โดยช่วยลดอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาการ
บ่มของระบบลง จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาโคโพลิเมอไรเซชันของเบนซอกชาซีนและเอพอกซีเรซิน
และเกิดปฏิกิริยาพอลิเบนซอกชาซีน โซโนพอลิเมอไรเซชันขึ้น

ภาควิชา.....	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา ปี โครงการและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2545	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4372348723: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: BENZOXAZINE, CURING REACTION, FT-IR SPECTROSCOPY.

PATCHARIN KORNPRADITSIN: REACTION KINETICS OF TERNARY SYSTEMS BASED ON BENZOXAZINE, EPOXY, AND PHENOLIC RESINS USING FT-IR TECHNIQUE. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. SANONG EKGASIT, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: SARAWUT RIMDUSIT, Ph.D. 87pp. ISBN 974-17-1493-9

A new polymeric system based on ternary mixture of benzoxazine, epoxy, and phenolic novolac resins was synthesized. These new materials exhibit promising properties suitable for microelectronic application, particularly in the underfilling encapsulation and the highly filled systems. The properties include high thermal stability, high glass transition temperature, and low melt viscosity. These properties vary to great extent depending on the composition of monomers in the mixture. Curing behavior of these ternary mixtures was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. At the initial reaction, the ring-opening reaction of benzoxazine with phenolic novolac resins occurred. Phenolic novolac resin acts as an initiator for this ternary system by reducing the curing temperature. Then, copolymerization of benzoxazine with epoxy resins, and polybenzoxazine homopolymerization occurred.

คุณวิทยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department..... Student's signature.....
Petrochemistry and Polymer Science

Field of study..... Advisor's signature.....

Academic year..... 2002 Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank my thesis advisor and co-advisor, Assistant Professor Sanong Ekgasit, Ph.D. and Sarawut Rimdusit, Ph.D. who made useful recommendations, suggestion, encouragement, and understanding of my studies.

Gratefully thanks to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D. and Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D. for their substantial advice as thesis committee.

I gratefully acknowledge the instrumental support from Polymer Engineering Laboratory at the department of Chemical Engineering and Bruker Optic Thailand. I also thank all members of Spectroscopy Research Group.

Finally, I would like to thank to my family for their understanding, encouragement, and patient support throughout my entire study.

คุณย์วิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF FIGURES.....	ix
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiii
LIST OF SYMBOLS.....	xiii
CHAPTER 1 INTRODUCTION.....	1
1.1. The Significance of Kinetics Study.....	1
1.2. A Ternary System Based On Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins	2
1.3. The Objective of This research.....	4
1.4. Scope of This research.....	4
CHAPTER 2 THEORETICAL BACKGROUND.....	5
2.1. Differential Scanning Calorimetry.....	5
2.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....	10
2.3. Electronic Packages	14
2.4. Benzoxazine.....	18
2.5. Literature Survey.....	20
CHAPTER 3 EXPERIMENT.....	23
3.1. Materials.....	23
3.1.1. 2,2'-(3-phenyl-4-dihydro-1,3,2-benzoxazine) propane...	23

CONTENTS (Continued)

	Page
3.1.2. Diglycidyl of bisphenol-A epoxy resin.....	25
3.1.3. Phenolic novolac resin.....	27
3.2. Sample Preparation.....	29
3.3 Differential Scanning Calorimetry.....	29
3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....	30
 CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSION.....	 31
4.1 A Ternary System Based On Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins	31
4.2. Curing Reactions of Monomer Systems.....	34
4.3. Curing Reactions of Binary Systems.....	45
4.4. Reaction Kinetics of Ternary Systems.....	61
 CHAPTER 5 CONCLUSIONS.....	 81
REFERENCES.....	82
APPENDIX.....	86
VITAE.....	87

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 A typical DSC curve of a polymer.....	5
2.2 Schematic diagram of Michelson interferometer.....	12
2.3 Schematic of a typical FT-IR converter spectrometer.....	12
2.4 Schematic configuration of computer packaging hierarchy.....	16
2.5 Cross-section of a typical first level package.....	17
2.6 The synthesis of benzoxazine.....	18
2.7 Ring-opening reaction of benzoxazine.....	19
2.8 Ring-opening reaction of benzoxazine ring with phenolic hydroxyl group.....	20
2.9 Copolymerization of benzoxzine with epoxy.....	21
3.1 The chemical structure of benzoxazine monomer.....	23
3.2 Some of the possible structures in benzoxazine precursor.....	24
3.3 FT-IR spectrum of benzoxazine precursor.....	24
3.4 The chemical structure of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin.....	26
3.5 FT-IR spectrum of DGEBA epoxy resin.....	26
3.6 The chemical structure of phenolic novolac resin.....	27
3.7 FT-IR spectrum of phenolic novolac resin.....	28
4.1 DSC thermograms of raw material employed in this study.....	31
4.2 Triangular diagram shows the temperature at 5% weight loss as a function of a composition of ternary systems.....	32
4.3 Triangular diagram shows the percent residue at 800°C as a function of a composition of ternary systems.....	32
4.4 DSC thermogram of BEP352.....	33
4.5 FT-IR spectrum of BEP352.....	33
4.6 The temperature dependent FT-IR spectra of air.....	35
4.7 FT-IR curing spectra of benzoxazine monomer.....	37

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
4.8 FT-IR curing spectra of benzoxazine monomer.....	38
4.9 The phenolic Mannich base network structure of benzoxazine monomer.....	39
4.10 Extent of the reaction observed at 946 cm^{-1}	39
4.11 FT-IR curing spectra of DGEBA epoxy resin.....	41
4.12 FT-IR curing spectra of DGEBA epoxy resin.....	42
4.13 FT-IR curing spectra of phenolic novolac resin.	43
4.14 FT-IR curing spectra of phenolic novolac resin.	44
4.15 DSC thermograms of the binary mixtures of benzoxazine and epoxy resins.....	45
4.16 FT-IR curing spectra of BE11.....	47
4.17 FT-IR curing spectra of BE11.....	48
4.18 FT-IR curing spectra of BE12.....	49
4.19 FT-IR curing spectra of BE21.....	50
4.20 Extent of the reaction observed at 946 cm^{-1}	51
4.21 DSC thermograms of the binary mixtures of benzoxazine and phenolic novolac resins.....	52
4.22 FT-IR curing spectra of BP11.....	53
4.23 FT-IR curing spectra of BP11.....	54
4.24 FT-IR curing spectra of BP12.....	55
4.25 FT-IR curing spectra of BP21.....	56
4.26 Extent of the reaction observed at 946 cm^{-1}	57
4.27 DSC thermograms of the binary mixtures of epoxy and phenolic novolac resins.....	58
4.28 FT-IR curing spectra of EP11.....	59
4.29 FT-IR curing spectra of EP11.....	60

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
4.30 DSC thermograms of the ternary mixtures of benzoxazine, epoxy and phenolic novolac resins.....	61
4.31 FT-IR spectra of BEP262.....	62
4.32 FT-IR spectra of BEP352.....	63
4.33 FT-IR spectra of BEP442.....	64
4.34 FT-IR spectra of BEP532.....	65
4.35 FT-IR spectra of BEP622.....	66
4.36 FT-IR spectra of BEP712.....	67
4.37 Extent of the reaction observed at 946 cm^{-1}	68
4.38 DSC thermograms of the BEP352	69
4.39 Kissinger's plot for activation energy determination of BEP352.....	70
4.40 Ozawa's plot for activation energy determination of BEP352.....	70
4.41 Plot of $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ and $\frac{1}{T}$ of BEP352 at $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	71
4.42 Plot of $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ and $\frac{1}{T}$ of BEP352 at $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	72
4.43 Plot of $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ and $\frac{1}{T}$ of BEP352 at $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	72
4.44 Plot of $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ and $\ln(1-\alpha)$ of BEP352 at $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	73
4.45 Plot of $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ and $\ln(1-\alpha)$ of BEP352 at $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	74
4.46 Plot of $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ and $\ln(1-\alpha)$ of BEP352 at $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	74
4.47 FT-IR spectra of BEP352.....	76
4.48 FT-IR spectra of BEP352.....	78
4.49 Extent of the reaction observed at 946 cm^{-1} of BEP352.....	79
4.50 Plot of $\frac{1}{A(\lambda)-A(\lambda_{\infty})}$ and time of BEP352 at 946 cm^{-1}	80

LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	Infrared peaks assignment of benzoxazine precursor.....	25
3.2	Infrared peaks assignment of epoxy resin.....	26
3.3	Infrared peaks assignment of phenolic novolac resin.....	28
4.1	Infrared peaks assignment of BEP352.....	34
4.2	Total heat of reaction calculation at various heating rates.....	69
4.3	Activation energy and reaction order calculated at various heating rates.....	75

LIST OF ABBREVIATIONS

DSC	: Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
T _g	: Glass Transition Temperature
E _a	: Activation Energy

LIST OF SYMBOLS

A	: Absorbance
I _o	: Intensity of the incident beam
I	: Intensity of the infrared beam
ε	: Absorption Coefficient
c	: Concentration
l	: path length of sample
T	: Transmittance

**คุณย์วิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**