

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.006

PPO-LMW 改性 EP 性能研究

林长红, 陈文静, 邹华维, 刘鹏波

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要: 利用再分配反应制备了双端带有羟基的低分子量聚苯醚 (PPO-LMW), 并将 PPO-LMW 作为环氧树脂 (EP) 的固化剂参与固化反应。在此基础上, 对 EP/PPO-LMW 体系的相容性及性能进行了研究。结果表明, 通过再分配反应制得的双端带有羟基的 PPO-LMW 与 EP 具有良好的相容性, EP/PPO-LMW 体系固化物的相态均一。加入 PPO-LMW 以后, EP 的冲击性能、介电性能及热稳定性得到了明显的改善。

关键词: 低分子量聚苯醚; 再分配反应; 环氧树脂; 相容性

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0026-04

Study on Properties of Epoxy Resin Modified with PPO-LMW

Lin Changhong, Chen Wenjing, Zou Huawei, Liu Pengbo

(State key Lab. of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Low molecular weight polyphenylene oxide (PPO-LMW) with two hydroxyl end groups was prepared by redistribution reaction, and was used as curing agent of epoxy (EP) resin. The compatibility and properties of EP/PPO-LMW system was further studied. The results show that the compatibility between EP and PPO-LMW with two hydroxyl end groups is good. Cured EP/PPO-LMW system show homogenous phase. After addition of PPO-LMW into epoxy, the impact resistance, dielectric properties and thermal stability of cured EP/PPO-LMW system are greatly improved.

Keywords: low molecular weight polyphenylene oxide; redistribution reaction; epoxy; compatibility

环氧树脂 (EP) 具有优良力学性能、介电性能、耐热性及耐化学药品性, 广泛用于电子材料领域^[1]。然而, EP 的介电常数及介电损耗较高, 在高温下的尺寸稳定性较差^[2], 已不能满足高性能电子产品的要求。

采用高性能树脂, 如聚苯醚 (PPO)、氰酸酯 (CE)、聚酰亚胺 (PI) 等与 EP 进行共混改性, 可有效改善 EP 的性能^[3]。与其它树脂相比, PPO 具有优异的介电性能、良好的耐热性、尺寸稳定性、低吸水率、阻燃性等^[4]。采用 PPO 对 EP 进行改性, 不但可以改善 EP 的韧性, 提高其耐热性和介电性能^[5-8], 同时也可改善 PPO 耐卤代烃和芳香烃等溶剂性差以及成膜性差等缺陷。但 PPO 与 EP 是热力学不相容体系, 在混合过程中发生相分离。研究表明^[9], 在 PPO 分子链中引入可与 EP 基反应的基团, 可增加 PPO 与 EP 的相容性; 在 EP/PPO 体系中加入相容剂也可提高体系的相容性; 此外, 降低 PPO 的分子量, 可使 PPO 与 EP 之间的混合自由能降低, 从而有效地提高两组分的相容性。

笔者通过再分配反应制备了链端为酚羟基的

低分子量 PPO (PPO-LMW)^[10-11], 并将其用作 EP 的固化剂, 使 PPO-LMW 与 EP 形成交联网络, 并对 EP/PPO-LMW 体系的相容性及性能进行了研究。

1 试验部分

1.1 主要原材料

EP: ESR618, 南通星辰合成材料有限公司;

PPO: LXR035, $M_n=8\ 300\ \text{g/mol}$, 蓝星化工新材料股份有限公司芮城分公司;

双酚 A (BPA): 成都市科龙化工试剂厂;

过氧化苯甲酰 (BPO): 成都市科龙化工试剂厂;

2-乙基-4-甲基咪唑 (EMI-2,4): 成都晨光化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: HLC-8320GPC 型, 日本东曹公司;

核磁共振氢谱 (^1H NMR) 分析仪: INOVA-400 型, 美国 Varian 公司;

联系人: 林长红, 硕士, 主要从事热固性树脂改性研究

收稿日期: 2013-08-08

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

介电常数及介电损耗测试仪: SBJDCS-B 型, 扬州苏博电气有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7500F 型, 日本电子公司;

热重 (TG) 分析仪: Q600 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) PPO-LMW 的制备。

将 70 g PPO、适量 BPA、120 mL 甲苯依次加入至四口烧瓶中, 搅拌并加热至 90℃, 待 PPO 与 BPA 完全溶解后, 用滴液漏斗滴加 BPO 的甲苯溶液, 滴加 15 min, 滴加完毕后反应 4 h。反应结束后将混合物倒入烧杯中, 冷至室温后用甲醇沉淀并过滤, 然后用 Na₂CO₃ 水溶液洗涤除去过量 BPO, 将产物干燥后再用甲醇多次冲洗, 最后去除溶剂备用。

(2) EP/PPO-LMW 体系的制备。

称取一定量的 EP 加入三口瓶中, 边搅拌边加热至 160℃, 按配比加入自制的 PPO-LMW, 搅拌 1 h 后降温至 90℃, 加入乙醇溶解的 EMI-2,4, 持续搅拌除乙醇后趁热倒入预热的聚四氟乙烯模具中, 真空脱除溶剂后放入烘箱固化, 固化工艺为: 80℃ / 1 h + 120℃ / 3 h + 150℃ / 3 h。

1.4 性能测试

采用 GPC 测定 PPO-LMW 的分子量及分布, 四氢呋喃作为溶剂, 柱温为 40℃, 以单分散的聚苯乙烯作普适校正。

采用 ¹H NMR 分析仪进行 PPO-LMW 核磁共振分析。

采用悬臂梁冲击试验机, 根据 GB/T 1843-2008 测定 EP/PPO-LMW 体系固化物的冲击强度, 样条尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm。

采用介电常数及介质损耗测试仪, 按照 GB/T 1408-2006 测试样品的介电常数与介电损耗角正切值 (tanδ), 样品直径 26 mm、厚 3 mm。

将 EP/PPO-LMW 体系的固化物采用液氮淬断, 断面经三氯乙烯刻蚀 24 h 后喷金, 采用 SEM 观察断面形貌。

采用 TG 分析仪, N₂ 气氛下, 以 20℃ / min 升温至 800℃, 测定固化树脂的 TG 曲线。

2 结果与讨论

2.1 PPO-LMW 材料的制备

PPO 在合适的引发剂存在下, 可以和酚类发生

再分配反应^[11-12], 使分子量变小, 而酚的结构被引入到 PPO 分子链中, 其原理如图 1 所示:

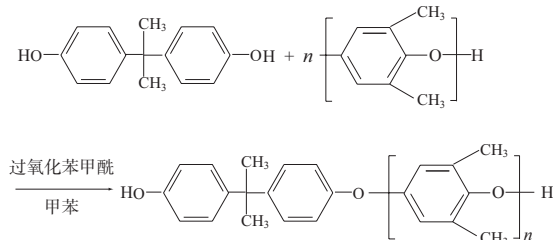


图1 PPO 的再分配反应

表 1 为通过再分配反应制得的 PPO-LMW 的分子量及分布。可见, 经过再分配反应后, PPO 的分子量明显降低, 数均分子量由初始的 8300 降为 4132。

表1 PPO-LMW 的分子量与分布

$M_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	分散指数
4132	8264	2

PPO 再分配反应前后的核磁共振氢谱分别如图 2、图 3 所示。图 2 中, 化学位移 $\delta=2.08$ 处是 PPO 苯环上甲基 (Ar—CH₃) 特征峰; $\delta=6.46$ 处为 PPO 苯环上氢 (Ar—H) 的峰。虽然反应前的 PPO 分子链末端也会有羟基存在, 但由于 PPO 的分子量较大, 羟基相对含量较小, 所以在谱图中未能见到羟基峰。发生再分配反应后, PPO-LMW 的 ¹H NMR 谱图中, $\delta=2.08$ 处是 PPO-LMW 苯环上甲基 (Ar—CH₃) 特征峰; $\delta=6.46$ 处为 PPO-LMW 苯环上氢 (Ar—H) 的峰; $\delta=1.58$ 处出现了 BPA 中甲基 (—C(CH₃)₂—) 特征峰, $\delta=8.2$ 处为 PPO-LMW 分子链末端 BPA 带的羟基 (—OH) 峰。核磁共振分析表明, 经再分配反应得到的 PPO-LMW 链端带有羟基。

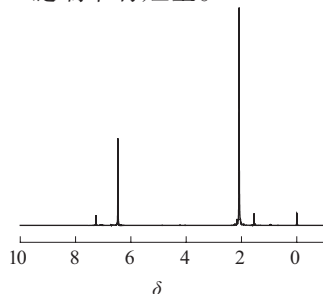


图2 PPO 的 ¹H NMR 谱图

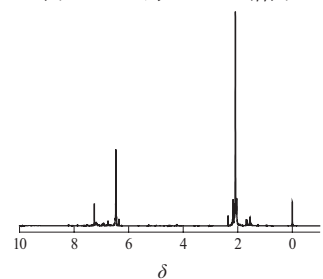


图3 PPO-LMW 的 ¹H NMR 谱图

2.2 EP/PPO-LMW 材料的性能

(1) 力学性能。

图4为PPO-LMW含量对EP/PPO-LMW体系冲击强度的影响。

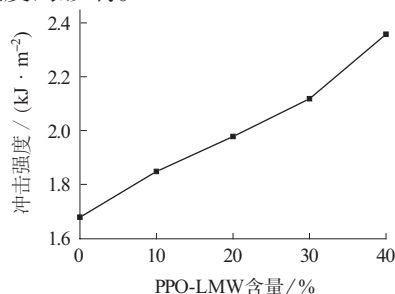


图4 PPO-LMW含量对EP/PPO-LMW材料冲击强度的影响

由图4可知,随着PPO-LMW含量的增加,EP/PPO-LMW体系的冲击强度逐渐增大。当PPO-LMW含量为40%时,EP/PPO-LMW体系固化物的冲击强度达到2.36 kJ/m²,与纯EP固化物(冲击强度为1.68 kJ/m²)相比,冲击强度提高了40.5%,有效地改善了体系的韧性。

(2) 电性能。

随着PPO-LMW含量的增加,EP/PPO-LMW体系的介电性能提高,如图5所示。当PPO-LMW含量为30%时,EP/PPO-LMW体系固化物的介电常数为2.79,与EP相比降低了22.5%;tanδ为0.0052,与EP相比降低了70%。

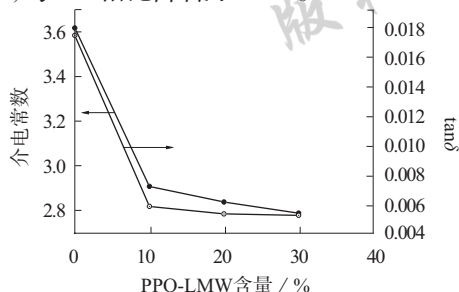


图5 PPO-LMW含量对EP/PPO-LMW介电常数与tanδ的影响

(3) SEM分析。

图6为EP/PPO-LMW材料的液氮淬断断面的SEM照片。

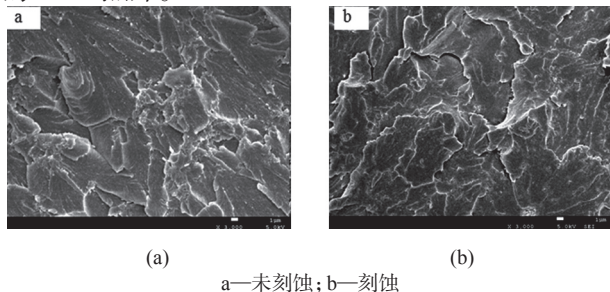


图6 EP/PPO-LMW(80/20)体系的液氮淬断断面SEM照片

由图6可以看出,PPO-LMW参与了EP的固

化反应,固化后形成的是完全均一的相态,未发生相分离。说明EP与PPO-LMW具有良好的相容性。

(4) 热学性能。

图7为EP/PPO-LMW材料及EP的TG曲线。

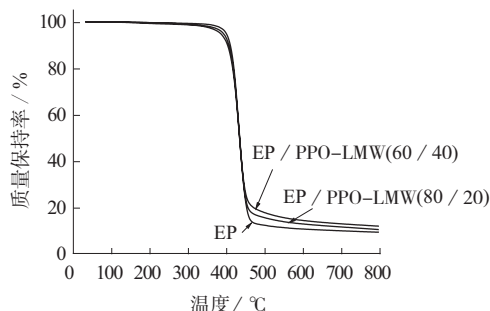


图7 EP及EP/PPO-LMW体系的TG曲线

表2列出了EP/PPO-LMW材料及EP失重5%时的分解温度($T_{5\%}$)、最大热分解速率时的温度($T_{\max}$)及800℃时的质量保持率(Y_c)。

表2 EP/PPO-LMW体系的热重分析数据

PPO-LMW 含量 / %	$T_{5\%}$ / °C	$T_{\max}$ / °C	Y_c / %
0	375	433.8	9.04
20	394	431.9	10.33
40	385	431	11.8

由表2可以看出,加入PPO-LMW以后,EP/PPO-LMW(60/40)材料的分解温度 $T_{5\%}$ 明显提高,当PPO-LMW为20%时, $T_{5\%}$ 由375℃提高到394℃;EP/PPO-LMW材料的 $T_{\max}$ 无太大变化;EP/PPO-LMW材料在800℃时的 Y_c 也由EP的9.04%提高到11.8%,说明体系的热稳定性明显提高,这主要是因为PPO的热稳定性高于EP所致,PPO本身含有的苯环结构对热量传播也起到了阻碍的作用,热稳定性增加。

3 结论

通过再分配反应成功制得了双端带有羟基的PPO-LMW。制备的PPO-LMW与EP具有良好的相容性,EP/PPO-LMW固化物的相态均一,未发生相分离。加入PPO-LMW以后,EP/PPO-LMW材料的抗冲击性能、介电性能及热稳定性得到了明显的改善。

参考文献

- [1] Eram S, Alam M S, Renjish K P, et al. Linseed amide diol / DGEBA epoxy blends for coating applications: Preparation, characterization, ageing studies and coating properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67(2): 170-179.
- [2] Huang Chih Chiao, Yang Ming Syun, Liang Mong. Synthesis of new thermosetting poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) containing epoxide pendant groups[J]. Polymer Chemistry, 2006,

- 44(20):5 875-5 886.
- [3] 李胜方,王洛礼. 几种高性能树脂在覆铜板中的应用[J]. 粘接, 2005, 26(4):48-50.
- Li Shengfang, Wang Luoli. Application of several kinds of high-performance resin in copper clad laminates [J]. Adhesion, 2005, 26(4) : 48-50.
- [4] Chia T S, Kun Y L, Tzung J L, et al. Preparation, characterization and curing properties of epoxy-terminated poly(alkyl-phenylene oxide)[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(7):1 488-1 497.
- [5] Meng Jiru, Liang Guozheng, Zhao Lei, et al. Study on epoxy matrix modified with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)for application to copper clad laminate[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(6):783-789.
- [6] Ishii Y, Ryan A J. Processing of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)with epoxy resin:1. Reaction-induced phase separation[J]. Macromolecules, 2000, 33(1):158-166.
- [7] Ishii Y, Ryan A J. Processing of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)with epoxy resin:2. Gelation mechanism[J]. Macromolecules, 2000, 33(1):167-176.
- [8] 张续柱,王严杰. 改性环氧覆铜板高电性能的研究[J]. 纤维复合材料, 2002(1):33-34.
- Zhang Xuzhu, Wang Yanjie. Research of high performance of modified epoxy copper clad laminates [J]. Fiber Composites, 2002(1) : 33-34.
- [9] 王国建,邱军. 多组分聚合物结构与性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- Wang Guojian, Qiu Jun. Structure and properties of multicomponent polymers [M]. BeiJing : Chemical Industry Press, 2010.
- [10] Hann J H, Su W H, Chun S W. Synthesis and physical properties of low-molecular-weight redistributed poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)for epoxy resin[J]. Polymer Science, 2008, 110(3):1 880-1 890.
- [11] Huub A M, Marcel H P, Gregory J M L, et al. Modified poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)s prepared by redistribution [J]. Macromolecules, 1997, 30(20):6 056-6 066.
- [12] Herbert S C, Jana M W. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE)redistribution and its significance in the preparation of PPO / epoxy laminate [J]. Reactive Polymers, 1991, 15:9-23.

新型塑料切割机有效去除灰尘及削屑

不久前,意大利巴拉法蒂 (Baruffaldi) 塑料科技公司推出了两款型号为 TG 和 TPV-110 的切割机,用以切割塑料管材及配件。该公司称, TPV-110 新型塑料切割机采用最新刀片生产技术,能有效去除灰尘及削屑,从而大大提高生产效率。

TG 塑料切割机采用 Baruffaldi 最新刀片操控系统,配有冷、热双向刀片,能够最大限度地保证管材及塑料配件在热切割过程中不变形。

TPV-110 塑料切割机配有轨道式绕旋系统,操作人员可根据客户需求自行调整机器运转方式,对塑料产品进行切割,从而得到理想的终端产品。Baruffaldi 公司发言人表示,该机器十分适合切割 PP 水管或 PPR(无规共聚聚丙烯)电线电缆。

Baruffaldi 称,这两款新型塑料切割机精准度极高,能将产品切割范围精确到毫米。此外,与传统机器相比,该切割机切割速度提高了近 25%。(工程塑料网)

美国俄勒冈州拟实行废塑料评估提高回收率

美国俄勒冈州计划对废塑料进行评估,以确定回收率是否能进一步提高。

根据美国容器循环再造研究所(Container Recycling Institute)2009 年数据显示,因空瓶回收提案,该州回收了近 50% 的 PET 饮料瓶。但俄勒冈州环境质量部门的回收专家 Peter Spendelow 表示,塑料的种类十分广泛,在回收方面能做的事还很多。

“我们看到大量废塑料堆在那里,很明显大部分是不会被回收的,不管出于什么理由,我们都没有相关回收的计

划。”他说道。

因此,目前该州已接受提议,对州内废塑料处理和再生工作进行审查。

“我们觉得通过这种方式,能找到阻止废塑料回收的障碍,”Spendelow 说道,“我们知道,很多因素都使回收变得困难。目前我们所回收的废塑料主要集中在包装领域,很少涉及制品,但我们觉得其它废塑料类型的回收潜力巨大,因此需要进行相关调查。”

俄勒冈州计划对所有被填埋处理的废塑料进行检测,由此判断是否能被回收。(工程塑料网)

巴斯夫将在巴基斯坦开设聚氨酯技术发展中心

全球领先的化学品生产公司巴斯夫不久前宣布,将在巴基斯坦开设聚氨酯技术发展中心,届时巴斯夫将有能力为客户提供更好的服务,并且能将最新的发展成果推向巴基斯坦市场的各个领域,包括家电、家具、建筑、鞋材和运输。

巴斯夫位于卡拉奇的尖端工厂拥有一个湿式实验室、一个干式实验室和泡沫切割区域。工厂配有最尖端的技术,可以为客户提供从问题解决到定制配方等各类支持,还为客户提供聚氨酯应用各领域的培训课程。

高性能材料聚氨酯业务亚太区副总裁 Hyoungh Soon Moon 在就职典礼上表示:“巴基斯坦聚氨酯技术发展中心的成立是巴斯夫加强亚洲地区营销网络的又一基石。新中心成立后,我们将和客户一起努力研发可持续方案,迎接目前和未来将面临的挑战。”巴斯夫巴基斯坦总经理 Qazi Sajid 谈及新中心时说道:“有了现在这些资源,我们可以更好更快地为客户提供服务。我们提供的服务质量和效率也将大大提高。”(中国聚合物网)