

玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料性能及应用*

田 勇 王秀芳

杨卓如

(广东药学院药科学院, 广州 510006) (华南理工大学化工与能源学院, 广州 510640)

摘要 利用材料试验机、扫描电镜、高频微波仪及差示扫描量热仪研究了玻璃纤维布增强环氧树脂 (EP) /聚苯醚 (PPO) 复合材料的弯曲性能、相态、介电性能和耐热性。结果表明,树脂含量对 EP/PPO 复合材料的弯曲强度和介电性能影响很大,在树脂质量分数约为 40% 时,复合材料的弯曲强度最大;当树脂质量分数大于 30% 时,介电常数的理论预测值与实验结果基本符合;硅烷偶联剂 KH-550 处理玻璃纤维布制得复合材料的弯曲性能较优;玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的热性能比纯 EP/PPO 树脂的热稳定性好。

关键词 聚苯醚 环氧树脂 复合材料 玻璃纤维布 性能 应用

环氧树脂 (EP) /聚苯醚 (PPO) 体系是一类高性能的热固性/热塑性树脂混合物^[1-4],利用 PPO 改性 EP 体系可为高性能的覆铜板提供较为理想的树脂基体,且可采用与 EP 覆铜板相同的生产装置及相似的生产工艺,但是有关玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的力学性能、介电性能、界面性能及耐热性的报道较少^[5]。笔者利用万能材料试验机、高频微波测试仪、扫描电镜及差式扫描量热 (DSC) 仪等仪器研究了树脂含量对玻璃布增强 EP/PPO 复合材料弯曲性能和介电性能的影响及其复合材料的界面性能和耐热性,为制备高性能 EP/PPO 覆铜板提供理论基础和实验依据。

1 实验部分

1.1 原料

EP: 双酚 A 酚醛型,岳阳石化总厂;

PPO: 美国 GE 公司;

二氨基二苯砜 (DDS): 化学纯,上海医药化学试剂公司;

四氢呋喃: 分析纯,广州化学试剂厂;

E-玻璃纤维布和电解铜箔: 东莞生益科技股份有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550、A-172,南京曙光化工厂。

1.2 仪器和设备

万能材料试验机: 1186 型,美国 Instron 公司;

发射扫描电子显微镜 (SEM): 1530VP 型,德国 LEO 公司;

高频微波测试仪: HP8719D,美国惠普公司;

DSC 仪: STA449 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 EP/PPO 质量比 = 80/20 的混合物及固化剂

DDS 溶解在四氢呋喃中,用硅烷偶联剂处理过的 E-玻璃纤维布浸渍上述胶液,然后在烘箱中加热到 150℃ 干燥 15 min,得到半固化片。在半固化片的上下两面均放一张同样大小的电解铜箔,进行热压成型,得到 EP/PPO 覆铜板,热压工艺为: 150℃ + 190℃/0.5 h/1 MPa + 240℃/2.5 h/5 MPa。将覆铜板除去铜箔后裁切成标准试样。

1.4 性能测试

弯曲强度按 GB 4722-1992 测试,加载速度为 10 mm/min;

将试样断裂表面喷金后,采用 SEM 进行观察并拍照;

介电常数按 GB 1408-1978 测试,测试频率为 1 MHz,测试温度 25℃,相对湿度 70%;

准确称量 EP/PPO 混合物和玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料,放置于铝坩埚,用 DSC 仪测试两种材料的耐热性, N₂ 气氛,加热速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 EP/PPO 复合材料的弯曲性能

图 1 为树脂含量对复合材料弯曲强度的影响。从图 1 可知,过高或过低的树脂含量都会使复合材料的弯曲强度降低。在玻璃纤维布增强 EP/PPO 树脂复合体系中,当有外界应力的作用时,玻璃纤维布起承载作用,而 EP/PPO 树脂则主要起粘接纤维、传递应力的作用,基体树脂与纤维的粘接程度越好,应力就能通过纤维与树脂的界面进行均匀的传递并扩散到树脂基体中,从而可避免应力集中,使复合材料的力学性能得到提高。

从图 1 还可以明显地看出,材料的弯曲强度先

* 广东省自然科学基金资助项目 (05006556)

收稿日期: 2008-03-17

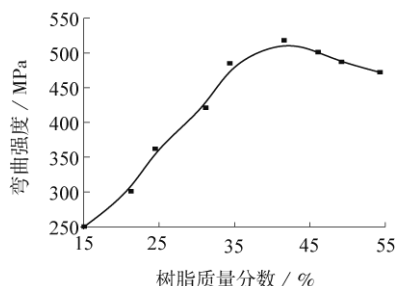


图1 树脂含量对复合材料弯曲强度的影响

是随着树脂含量的增加而迅速提高,当树脂质量分数达到40%左右时,弯曲强度达到最大值,然后随着树脂含量的继续增加而呈下降趋势。这是因为当树脂含量较低时,玻璃纤维布层之间含有的EP/PPO树脂的量很少,树脂不能很好地浸润、粘接玻璃纤维表面以起到传递载荷的作用。同时,玻璃纤维间的粘接状态不佳,应力不能得到有效的传递,易形成应力集中而使得复合材料的弯曲性能下降。随着树脂含量的增加,玻璃纤维间达到了充分的粘接,此时复合材料的弯曲强度得到提高。当树脂的含量过高时,玻璃纤维的含量相对减少,使得承受载荷的纤维数减少,并且过多的树脂聚集起来,容易在复合材料中形成气泡和缺陷,使得复合材料的弯曲性能下降。因此只有当EP/PPO树脂的含量达到某一范围时才能与玻璃纤维具有良好的粘接性,且可以充分发挥EP/PPO树脂传递载荷的作用。

2.2 EP/PPO复合材料的介电性能

复合材料的介电常数与组成介质的介电常数和体积比的关系可用公式(1)来表示^[6]:

$$\ln \varepsilon = a \ln \varepsilon_1 + (1 - a) \ln \varepsilon_2 \quad (1)$$

式中: ε ——复合材料的介电常数;

ε_1 、 ε_2 ——树脂、玻璃纤维的介电常数;

a ——树脂的体积分数。

EP/PPO混合物和玻璃纤维的密度分别是1.8 g/cm³和2.5 g/cm³,用玻璃纤维的质量分数代替体积分数得到公式(2):

$$a = V_1 / (V_1 + V_2) = (W_1 / 1.8) / (W_1 / 1.8 + W_2 / 2.5) = W_1 / (W_1 + 0.72 W_2) \quad (2)$$

式中: W_1 、 W_2 ——分别是树脂和玻璃纤维的质量分数;

V_1 、 V_2 ——分别是树脂和玻璃纤维的体积分

数。
由式(2)算得EP/PPO(80/20)树脂的介电常数是3.5(1 MHz);玻璃纤维布的介电常数是6.0(1 MHz)。

图2示出树脂含量对复合材料介电性能的影响。

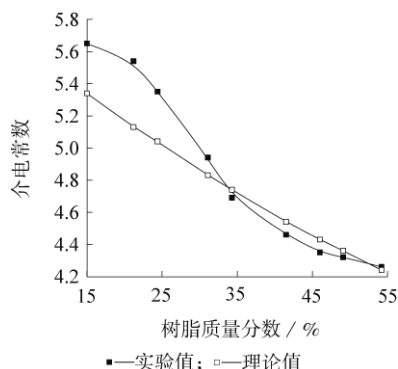


图2 树脂含量对复合材料介电常数的影响

由图2看出,EP/PPO复合材料的介电常数随树脂含量的增加而减小,这是由于玻璃纤维布的介电常数大于EP/PPO树脂的介电常数。当树脂质量分数小于30%时,复合材料的介电常数随着树脂含量的增加而有明显变化,不符合复合材料介电性能的混合规则,明显比公式(1)预测的数值大;当树脂质量分数大于30%时,复合材料的介电常数随着树脂含量的增加而变化较缓慢,基本符合复合材料介电性能的混合规则,其理论值与实验值基本吻合。

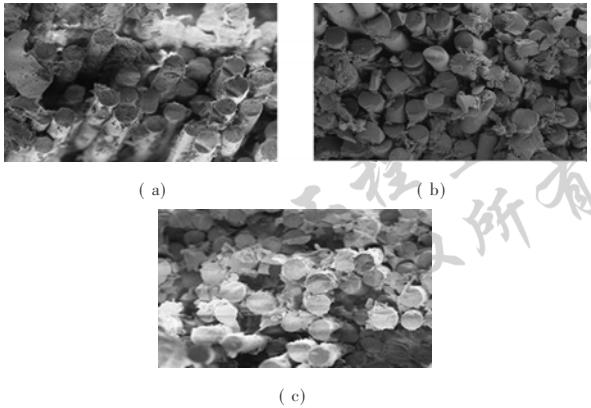
这主要是因为当树脂含量较低时,玻璃纤维之间的自由空隙较大,树脂不能充分填补玻璃纤维束中的空隙体积,树脂与树脂之间不能形成完全连续相,造成复合材料的介电常数随着树脂含量的增加而变化很明显。另外,由于玻璃纤维的介电常数比EP/PPO体系的大,随着树脂含量的增加,树脂逐渐充满纤维之间的空隙,连续性增加,复合材料的介电常数减小,电气性能提高;当树脂含量超过某一临界值而继续增加时,复合材料电气性能的提高较为缓慢。

2.3 EP/PPO复合材料的相态

图3为未经和经不同偶联剂处理的玻璃纤维布增强EP/PPO复合材料的SEM照片。从图3a可以看出,玻璃纤维未经偶联剂处理的EP/PPO复合材料在玻璃纤维与树脂界面处出现分层剥离,玻璃纤维表面粘附的树脂很少,表明EP/PPO树脂与玻璃纤维之间的相互作用弱,致使玻璃纤维与EP/PPO树脂之间的界面结合力较差,宏观上表现为复合材料的弯曲强度最小(如图4所示)。而经A-172处理的EP/PPO复合材料中,玻璃纤维表面粘附的树脂明显增加,如图3b所示。这表明经A-172处理的玻璃纤维与EP/PPO树脂之间的界面结合力有所

改善。相对于经 A-172 处理的 EP/PPO 复合材料, 经 KH-550 处理的玻璃纤维表面粘附一层更厚的 EP/PPO 树脂, 玻璃纤维之间的粘接也更加紧密, 如图 3c 所示。这与上述的经偶联剂处理后复合材料的弯曲强度变化是一致的, 即经 KH-550 处理后复合材料的弯曲强度最大, 如图 4 所示。

A-172 和 KH-550 分别是乙烯基和氨基硅烷偶联剂, 就提高玻璃纤维与 EP/PPO 树脂之间的界面粘接力而言, KH-550 是比较有效的表面处理剂。这是由于 KH-550 中的氨基能与 EP/PPO 体系中的 EP 发生反应, 促进玻璃纤维与树脂界面粘接力的改善, 而 A-172 中的乙烯基则不能做到这一点。另外, 由于 EP/PPO(80/20) 体系中 EP 含量占多数, 极性较大, 与 KH-550 极性相似, 也有利于 EP/PPO 树脂对玻璃纤维表面的浸润性变好, 改善玻璃纤维与 EP/PPO 树脂的相容性和界面粘接力。



a—未处理; b—经 A-172 处理; c—经 KH-550 处理
图 3 3 种玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的 SEM 照片

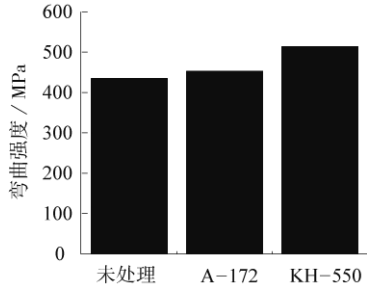
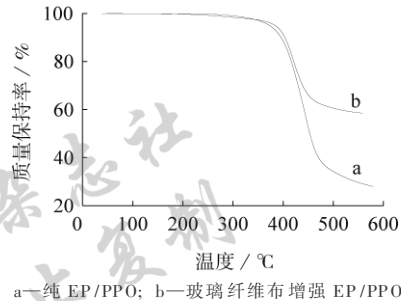


图 4 偶联剂种类对复合材料弯曲强度的影响

2.4 EP/PPO 复合材料的热性能

图 5 是纯 EP/PPO 树脂和玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的热失重(TG) 曲线。由图 5 看出, 用玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的热失重特性与纯 EP/PPO 树脂的热失重特性相比, 发生最大热降解反应速率的温度提高了 6℃, 并且其在 500℃ 以后的质量保持率明显高于纯 EP/PPO 树脂。在加热过

程中, 树脂颗粒之间的空隙体积减少, 颗粒界面发生强相互作用, 熔融成一连续膜。同时在熔融过程中, 不仅树脂分子之间相互缠绕, 而且树脂分子与玻璃纤维布表面改性分子之间也发生相互作用, 这种作用通过分子与分子之间的传递可以分布在整个复合材料中, 使得玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的热分解温度相应提高。也就是说, 玻璃纤维布通过界面作用于基体树脂, 使基体树脂的链运动受到一定阻碍, 从而使 EP/PPO 复合材料的热稳定性提高, 说明玻璃纤维布增强复合材料的耐热性能得到了提高。



a—纯 EP/PPO; b—玻璃纤维布增强 EP/PPO
图 5 纯 EP/PPO 及其玻璃纤维布增强复合材料的 TG 曲线

2.5 玻璃纤维布增强 EP/PPO 覆铜板的性能

现将制备的玻璃纤维布增强 EP/PPO 覆铜板与牌号为 FR-4 的 EP 基覆铜板的性能对比列于表 1。

表 1 EP/PPO 覆铜板与 FR-4 的性能对比

项 目	EP/PPO	FR-4 ^[7]
介电常数(1 MHz)	4.3	5.0
介质损耗正切(1 MHz)	0.012	0.018
弯曲强度/MPa	518	429
剥离强度/N·mm ⁻¹	1.8	2.2
吸水率/%	0.95	3.10

从表 1 看出, EP/PPO 覆铜板的介电性能、弯曲性能及耐水性明显优于 FR-4。

3 结论

(1) 树脂含量对 EP/PPO 复合材料的弯曲强度和介电性能影响很大, 在树脂质量分数约为 40% 时, 复合材料弯曲强度最大; 复合材料的介电常数随 EP/PPO 树脂含量的增加而减小, 当树脂质量分数大于 30% 时, 介电常数的理论预测值与实验结果基本符合。

(2) 偶联剂的种类对复合材料的弯曲强度有较大的影响, 其中 KH-550 处理玻璃纤维布得到复合材料的弯曲强度最大。

(3) DSC 仪测定纯 EP/PPO 树脂和玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的 TG 曲线表明, 玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的热性能比纯 EP/PPO 树

脂的热稳定性好。

参考文献

- [1] Wu S J, Lin T, Shyu S S. Cure behavior, morphology and mechanical properties of the melt blends of epoxy with polyphenylene oxide [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75(1): 26 - 34.
- [2] 郑盟松, 林倩婷, 康鸿洲. 具有环氧基的可交联性聚苯醚树脂、其组合物及制造方法: CN 1385454A [P]. 2002-42-48.
- [3] Meng Jiru, Liang Guozheng, Zhao Lei. Study on epoxy matrix modified with poly (2, 6-dimethy-1, 4-phenylene ether) for application to copper clad laminate [J]. Compos Sci Technol, 2002, 62(6): 783 - 789.
- [4] 田勇, 皮丕辉, 文秀芳, 等. PPE/EP 的等温固化行为和耐热性研究 [J]. 高校化学学报, 2006, 20 (5): 752 - 762.
- [5] Benderbosch R W, Peijs T, Meijer H E H. Fiber-reinforced composites with tailored interphases using PPE/epoxy blends as a matrix system [J]. Composites, 1996, 27(9): 895 - 905.
- [6] Hu Futian, Cheng Jiang, Wen Xiufang, et al. Manufacturing and characteristics of copper clad laminates based on glass cloth and PTFE [J]. Polymers and Polymer Composites, 2006, 14(1): 81 - 88.
- [7] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 327 - 328.

PROPERTIES AND APPLICATIONS OF GLASS FIBER CLOTH REINFORCED EP/PPO COMPOSITES

Tian Yong, Wang Xiufang

(College of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

Yang Zhuoru

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The mechanical properties, morphology, dielectric properties and thermal stability of glass fiber cloth reinforced epoxy (EP) /poly (2, 6-dimethy-1, 4-phenylene ether) (PPO) composites were studied by material tester, scanning electron microscope, high frequency dielectric instrument and differential scanning calorimeter, individually. The results showed that resin content had important effects on the mechanical and dielectric properties of EP/PPO composites. The optimum resin content for EP/PPO composites was about 40%. The theoretical prediction of dielectric constant was in approximate concordance with experimental results upon the content of resin more than 30%. KH-550 was a kind of effective silicon coupling agent for EP/PPO composites. The thermal stability of glass fiber cloth reinforced EP/PPO composites was higher than that of pure EP/PPO resin.

KEYWORDS poly (2, 6-dimethy-1, 4-phenylene ether), epoxy, composite, glass fiber cloth, property, application

优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>