

玻璃布增强 PPBES/PPENK 树脂基层压板的研究

谢鹏飞¹ 王锦艳^{1,2} 刘锐¹ 何钦政¹ 蹇锡高^{1,2}

(1 大连理工大学化工学院,大连 116023)

(2 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心,大连 116023)

文 摘 将含二氮杂萘酮结构、耐高温可溶解的聚芳醚砜(PPBES)与聚芳醚腈酮(PPENK)共混,采用溶液浸渍法制备了玻璃布增强 PPBES/PPENK 树脂基层压板。讨论了树脂的相容性及树脂配比,研究了共混树脂含量对 PPBES/PPENK 层压板的室温及 150℃ 弯曲强度、吸水率的影响,对层压板的介电性能、阻燃性能等进行了测试。结果表明:PPBES 与 PPENK 完全相容。当 PPBES/PPENK = 4/6 (质量比),树脂质量分数为 35.4% 时,层压板的综合性能最佳,且 150℃ 的弯曲强度保持率为 95.7%。在 1 MHz 下,介电常数为 3.5, $\tan\delta$ 为 0.0037;在 DC 500 V 下,体积电阻率为 $5.9 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$;阻燃性能达到 V-0 级。

关键词 二氮杂萘酮,共混,热塑性,层压板,弯曲强度

Research of Laminate Based on PPBES/PPENK Reinforced by Glass Fiber Cloth

Xie Pengfei¹ Wang Jinyan^{1,2} Liu Rui¹ He Qinzheng¹ Jian Xigao^{1,2}

(1 Institute of Chemical Industry, Dalian University of Technology, Dalian 116023)

(2 Liaoning High-Performance Resin Engineering Technology Research Center, Dalian 116023)

Abstract The PPBES/PPENK laminate was prepared through the blend of Poly(phthalazinone biphenylene ether sulfone) (PPBES) containing phthalazinone and poly(arylene ether nitrile) (PPENK) with heat-resistant and soluble by solution dipping process. The compatibility and ratio of resins were discussed. The effects of PPBES/PPENK resin content on the flexural strength(25℃, 150℃) and water absorption of the laminate were studied. The dielectric properties and flame retardancy of the laminate were tested. The SEM result approved that PPBES and PPENK are fully compatible. When PPBES/PPENK = 4/6 and the blending resin content is 35.4%, the laminate has optimum comprehensive performances. And the retention rate of flexural strength on 150℃ is 95.7%. Under condition of 1MHz, the dielectric constant and dielectric loss is 3.5 and 0.0037, respectively. The volume resistivity is 5.9×10^{14} at DC 500 V. Its flame retardant property rate is UL94-V0.

Key words Phthalazine, Blending, Thermoplastic, Laminate, Flexural strength

0 引言

先进树脂基复合材料作为一种高强轻质、功能和结构可设计的新型材料在电子、航空航天以及其他领域发挥着重要作用。树脂基复合材料包括热固性树脂基复合材料与热塑性树脂基复合材料。其中作为典型热固性树脂基体的环氧树脂由于易浸润纤维、优异的成型工艺以及低成本在层压板领域得到了广泛

应用。但环氧树脂耐高温性以及耐湿热性差,使用时需进行改性。罗道明等^[1]利用 3248-1 改性环氧树脂制备了耐 180℃ 的层压板;刘锋等人^[2]通过研制 F 级高强度环氧层压板改善耐高温性以及绝缘性能,并可在潮湿环境中使用。为了获得高性能树脂基复合材料,寻求新的树脂基体成为一个重要的途径。新型热塑性工程塑料由于具有优异的抗冲击性能、抗损伤能力以及耐高温、易成型加工等优点得到快速发展。

收稿日期: 2013-05-15

作者简介:谢鹏飞,1988 年出生,硕士研究生,研究方向为聚芳醚树脂基层压板的研究及应用。E-mail:sufeijing@126.com

复合材料界的科学家普遍认为热塑性聚合物是一种可供选择的基体材料,具有很大的发展潜力^[3]。含二氮杂萘酮结构的聚芳醚类聚合物具有扭曲非共平面结构,耐高温可溶解,是具有广泛发展前景的耐高温高性能聚合物体系^[4-6]。

含二氮杂萘酮结构的聚芳醚砜(PPBES)由于分子链中含 PPSU 链段,保证了聚合物的耐热性增加了其柔韧性,树脂熔融黏度减小,易浸渍纤维。其分子结构如图 1 所示。郑亮^[7]以 PPBES 为基体制备了玻璃纤维增强复合材料,结果表明 PPBES 对纤维的浸润性好且材料力学性能优异。具有扭曲非共平面结

构的聚芳醚腈酮(PPENK)树脂,分子结构如图 2 所示。该树脂具有优异的耐热性能($T_g = 263 \sim 295^\circ\text{C}$)。由于 PPENK 分子链中含极性氰基基团,分子间作用力大,与玻璃布有较好的粘结性。但其熔融黏度大,树脂的二次浸润性较差。王锦艳等人^[8]制备了玻璃布增强 PPENK 覆铜层压板,表明玻璃布与 PPENK 树脂界面结合性良好,层压板耐高温性优异。综合 PPBES 韧性好、黏度低以及 PPENK 耐高温、与玻璃布粘结性好的优点,将两树脂共混,制备了玻璃布层压板,并做了系统研究。

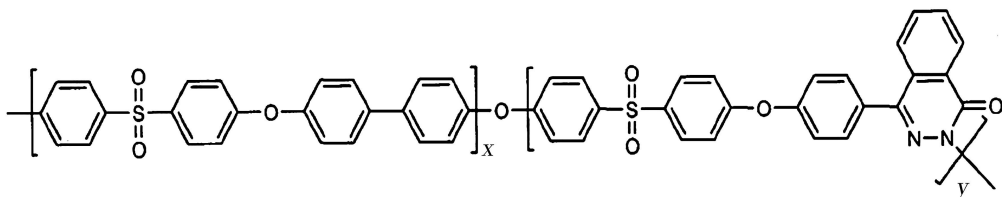


图 1 杂萘联苯聚芳醚砜(PPBES)分子结构

Fig. 1 Structure of PPBES

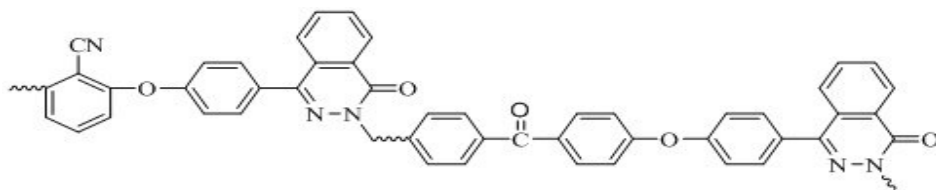


图 2 杂萘联苯聚芳醚腈酮(PPENK)分子结构

Fig. 2 The structure of PPENK

1 实验

1.1 原材料

PPBES:DHPZ/BP = 6/4, 特性黏数为 0.42 dL/g (25℃, 氯仿溶液), $T_g = 273^\circ\text{C}$, PPENK:腈酮比为 1:1 (N/K=1:1), 特性黏数为 0.43 dL/g (25℃, 氯仿溶液), $T_g = 279^\circ\text{C}$, 均为大连宝力摩新材料有限公司;E-玻璃布:安徽丹凤电子材料有限公司;硅烷偶联剂 KH-560:南京翔飞化学研究所;其他溶剂未经处理直接使用。

1.2 层压板的制备

(1) 玻璃布的表面处理

首先在 450℃ 下烧 30 min, 以去掉表面石蜡^[9], 然后浸在偶联剂处理液中浸 30 min, 使其表面接枝上极性基团。取出待自然风干后, 放到鼓风机箱中在 110℃ 下干燥 2~3 h, 备用。

偶联剂处理液的配制: 将 90% 的乙醇与 10% 的去离子水配成醇-水溶液, 加入乙酸调节溶液 pH 值至 4.5~5.5, 搅拌下加入 1.5% 的偶联剂 KH-560,

静置水解 15 min, 即制得 Si-OH 的水解物。

(2) 树脂的精制

分别将 PPBES、PPENK 树脂溶于氯仿, 充分溶解后在乙醇中析出, 过滤、烘干后进行水煮, 并更换去离子水, 直至 pH 值到 7, 过滤、干燥, 备用。

(3) 树脂胶液的配制

将 PPBES 与 PPENK 按一定比例充分溶解于溶剂 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)配制的混合溶剂(DMAc:DMF=1.2:1)中。树脂溶液的浓度为 25%, 溶解均匀后过滤, 待浸渍用。

(4) 粘结片的制备与干燥

将已处理的 E-玻璃布称重后充分浸渍在树脂胶液中约 5 min, 取出后平铺并采用刮压方式, 使树脂充分浸渍玻璃布, 并平铺烘干, 精确计算挂胶量, 烘干工艺如图 3 所示。

(5) 层压板的制备

选择平整、浸胶均匀的粘结片裁剪为 120 mm×宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 6 期

200 mm 的长方形。根据厚度要求取不同数量的粘
结片,在适当工艺、抽真空下制得层压板。

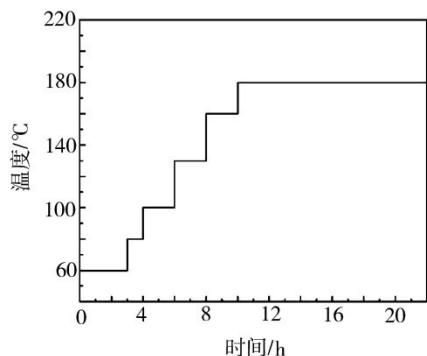


图3 粘片烘干工艺

Fig. 3 Solvent evaporating process

1.3 测试

弯曲性能测试:采用长春智能仪器设备有限公司的 WSM-50KN 型实验机,按照 GB4722—1992 测试层压板的弯曲强度,控制压头速率 $v = (10 \pm 2)$ mm/min。

介电性能测试:采用 Keithley 公司生产的 6517A 型静电计/高阻表对层压板的介电性能进行测试。

阻燃性能测试:按 UL94V-0 垂直燃烧标准进行测试,样品尺寸为 125 mm×13 mm,厚度为试样厚度。

吸水性能测试:按 GB/T1462—2005 进行测试。将裁剪试样(50 mm×50 mm)放入(50 ± 2)°C 的烘箱中干燥(24 ± 1) h 后,浸在(23 ± 0.5)°C 的去离子水中(24 ± 1) h。称取前后质量变化,精确至 1 mg,以测吸水率。

微观形貌分析:将样品经液氮脆断后,断面喷金处理,采用 KYKY-2800B 扫描电镜(SEM)观察。

2 结果与讨论

2.1 PPBES/PPENK 共混物的相容性及共混比例

分别采用了溶剂法与扫描电镜形态分析法考察两树脂的相容性。将两树脂不同比例溶于混合溶剂中,密封保存并放置五天以上,没有分层及分相现象,初步判断两树脂相容。并利用扫描电镜观察其共混表面,结果表明,PPBES 与 PPENK 相容性好,为完全相容体系。因此,共混树脂可作为层压板的理想基体。

树脂共混的比例是影响层压板综合性的重要因素。本文通过控制相同的树脂质量分数(20%),制备了不同树脂配比的共混树脂基层压板,并对其弯曲强度进行考察,结果如图 4 所示。

由图 4 得知,随着共混树脂中 PPENK 含量的增加,层压板的弯曲强度呈现先增大后减小的趋势,并在 PPBES/PPENK=4/6 时,达到最大值 443.8 MPa。这是由于 PPBES 具有较好的流动性,对纤维的浸润性好;PPBES 含量的增加,使得树脂与玻璃布粘结性好,在受力时易及时扩散应力,减少破坏裂纹的发展。而 PPBES 的强度低于 PPENK,PPBES 含量过多时,导致层压板强度下降。因此,PPBES/PPENK 为 4/6 时,PPBES 与 PPENK 能充分发挥各自优势,提高层压板的弯曲强度。

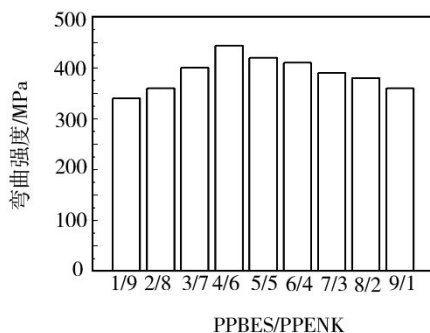


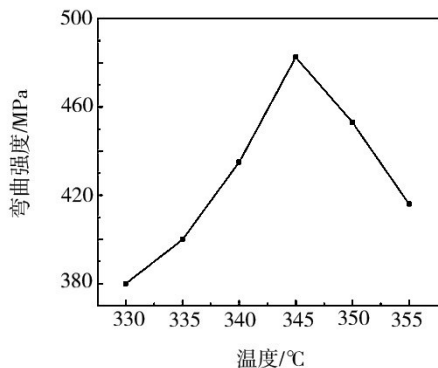
图4 不同配比的 PPBES/PPENK 层压板对弯曲强度的影响

Fig. 4 Effect of laminate based on different ratio of PPBES/PPENK on flexural strength

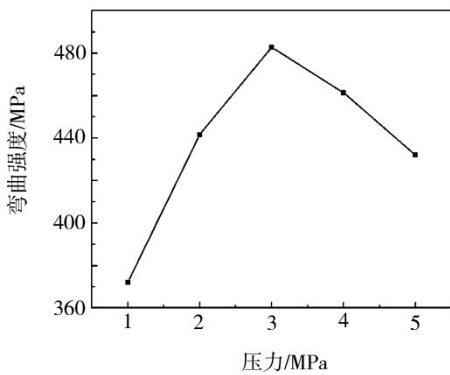
2.2 PPBES/PPENK 层压板的热压工艺

预浸粘结片的树脂在一定温度下熔融,并在合适的压力与时间下流动对玻璃布进行二次浸润,经冷却成型制得层压板。图 5 给出了树脂质量分数为 25% 时,成型工艺(温度、压力、时间)对层压板弯曲强度的影响。

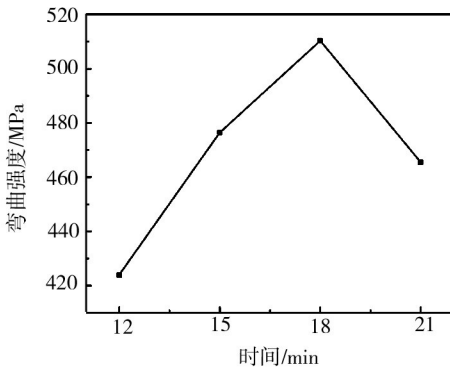
由图 5 分别得出,随着温度的升高、压力的增大以及时间的延长,弯曲强度均呈现先增大后减小的趋势;在温度为 345 °C、压力为 3 MPa、时间为 18 min 时层压板性能最佳。



(a) 温度



(b) 压力



(c) 时间

图5 成型工艺对 PPBES/PPENK 层压板弯曲强度的影响

Fig. 5 Effect of process on flexural strength of PPBES/PPENK laminate

由图 5(a) 得知,温度的升高有利于降低树脂的熔融黏度从而更好的流动,并浸润玻璃布;但温度过高时,可能会导致树脂交联或分解,从而降低层压板的力学性能。图 5(b) 中,压力的增大有利于驱赶粘结片中的气泡并使树脂充分流动,从而与玻璃布的粘结性增强,使得层压板受力时能及时传递应力;而压力过大时,易破坏玻璃布,导致应力集中现象,降低层压板强度。由图(c)可知,时间的延长有利于树脂的充分流动以及浸润玻璃布,但时间过长时,树脂可能分解或交联使得内应力增加,严重时会出现制品破裂^[10]。

2.3 PPBES/PPENK 树脂含量对层压板弯曲性能的影响

树脂含量也是影响层压板性能的因素。图 6 给出了 PPBES/PPENK 树脂含量对层压板室温及 150℃ 下弯曲强度的影响。由此得知,在 25 及 150℃ 下,树脂质量分数由 15% 增加到 35% 时,弯曲强度均逐渐增大,并在树脂质量分数为 35.4% 时分别达到最大值 602.3 MPa(25℃)、572.2 MPa(150℃);而后树脂含量的增加,弯曲强度呈现下降趋势。其原因是树脂含量较低时,树脂不能充分与玻璃布粘结,造成层压板内存在空隙及缺陷,不能有效的传递应力;而

后树脂含量的增加,树脂很好地填充玻璃布内部,层压板内缺陷减少,使树脂与玻璃布能够充分发挥各自的性能,宏观表现为弯曲强度的提高。

由图 6 还可得知,在 150℃ 时,弯曲强度保持率较高,最高可达 95.7%,优于利用环氧树脂与线性酚醛改性苯并噁嗪制备的玻璃布层压板的高温强度保持率^[11]。这是因为两树脂均含芳环结构耐温等级高,高温下链段不易蠕变;两树脂的共混使各自优势得以结合并充分发挥,层压板致密性增加,高温下性能不易变化。

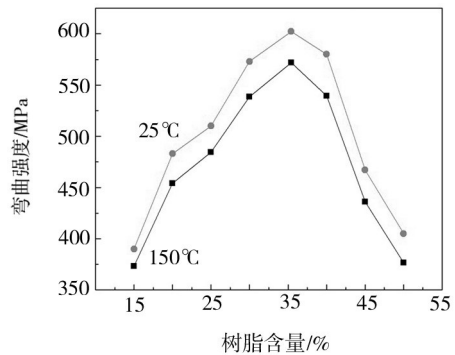


图6 树脂含量对 PPBES/PPENK 层压板弯曲强度的影响

Fig. 6 Effect of the resin content on flexural strength of PPBES/PPENK laminate

2.4 PPBES/PPENK 树脂含量对层压板吸水性能的影响

水分子的介电常数为 70 以上,因此层压板的吸水性对其介电性能影响很大。图 7 给出了树脂含量对层压板吸水率的影响。随着树脂质量含量由 15% 增加至 35% 时,层压板吸水率由 0.33% 下降至 0.24%,之后趋于平缓。结果说明,树脂含量的增加使层压板中的空隙逐渐被树脂填充,水分子不易沿着纤维进入,导致吸水率降低,最终与纯树脂吸水率接近。

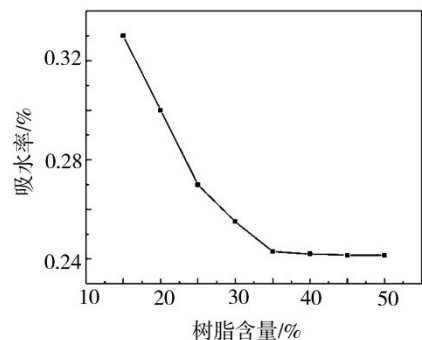


图7 树脂含量对 PPBES/PPENK 层压板吸水率的影响

Fig. 7 Effect of resin content on water absorption of PPBES/PPENK laminate

2.5 PPBES/PPENK 层压板的介电性能

随着电子产品及高新技术的发展,要求层压板的介电性能优异。王明晶^[12]已研究了 PPENK 在漆包线中的应用,综合性能远优于 220 级聚酰亚胺漆包线

国家标准。同时,表 1 给出了 PPBES/PPENK 层压板的介电性能,结果说明,层压板介电性较好,且优于郭茂等^[13]研究的热固性树脂苯并噁嗪和双马来酰亚胺共混树脂基层压板的介电性。

表 1 PPBES/PPENK 层压板的介电性能

Fig. 1 Dielectric properties of PPBES/PPENK laminate

体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$ (DC 500 V)	表面电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$ (DC 500 V)	介电常数 (1 MHz)	介质损耗因数 (1 MHz)
5.9×10^{14}	1.9×10^{14}	3.50	0.0037

2.6 PPBES/PPENK 层压板的断面形貌

当树脂质量分数为 35% 时,PPBES/PPENK 层压板的断面形貌如图 8 所示。

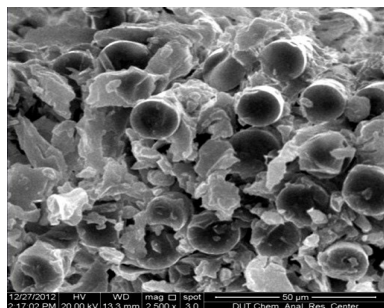


图 8 PPBES/PPENK 层压板断面扫描电镜照片

Fig. 8 SEM image of the PPBES/PPENK laminate

由图 8 可知,树脂与玻璃布的粘结性较好,并能很好的填充玻璃布空隙,界面结合效果较好,宏观表现为力学性能的提高。

2.7 PPBES/PPENK 层压板的阻燃性能

当今,随着环保和安全的要求,卤素阻燃材料已逐渐被禁止。因此,无卤阻燃材料的研究方兴未艾。PPBES 与 PPENK 均具有优异的无卤阻燃性能,其层压板阻燃性能优异,结果如表 2 所示,并得出 PPBES/PPENK 层压板阻燃等级为 V-0 级。

表 2 阻燃性测试结果

Fig. 2 The results of flame retardant test

测试条件	样品编号	有焰燃烧时间/s		余灼时间 t_3/s	总的有焰燃烧时间 $\Sigma(t_1+t_2)/s$	第 2 次引燃后单个样品余灼时间 $(t_2+t_3)/s$	样品是否燃尽至支持夹	滴落物是否引燃脱脂棉
		t_1	t_2					
23℃, 50% RH, 48 h	1	0	0	0	0.8	0	否	否
	2	0	0	0		0	否	否
	3	0	0.3	0		0.3	否	否
	4	0	0.5	0		0.5	否	否
	5	0	0	0		0	否	否
70℃, 168 h	1	0	0	0	0.9	0	否	否
	2	0	0	0		0	否	否
	3	0	0.5	0		0.5	否	否
	4	0	0	0		0	否	否
	5	0	0.4	0		0.4	否	否

3 结论

通过将 PPBES 与 PPENK 混合,利用溶液浸渍法制备了预浸粘结片,根据热压成型工艺成功制备了玻璃布增强 PPBES/PPENK 树脂基层压板。共混树脂完全相容;PPBES/PPENK 为 4/6,层压板树脂质量分数为 35.4% 时,室温弯曲强度达 602.3 MPa,高温性

能优异,150℃ 弯曲强度保持率达 95.7%。具有低吸水性以及较好的介电性,无卤阻燃性能可达 V-0 级,是比较理想的高性能复合材料层压板,具有良好的发展前景。

(下转第 67 页)