

# 玻纤布增强 PPBES/PPENK 树脂基层压板

## Research on Glass-Fiber Cloth Reinforced PPBES/PPENK Laminate

大连理工大学化工学院高分子材料系 王锦艳 谢鹏飞  
辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 蹇锡高

**[摘要]** 将耐高温可溶解的杂萘联苯共聚芳醚砜(PPBES)与聚芳醚腈酮(PPENK)共混,采用溶液浸渍法制备了玻纤布增强 PPBES/PPENK 树脂基层压板。研究了树脂的相容性及树脂配比以及共混树脂含量对 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),树脂含量为 35.4% 时,层压板的综合性能最佳,且 150℃ 的弯曲强度保持率为 90.4%。在 1MHz 下,介电常数为 3.5,  $\tan\delta$  为 0.0037;在 DC500V 下,体积电阻率为  $5.9 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ ;阻燃性能达到 V-0 级。

**关键词:** 热塑性树脂基复合材料 层压板 聚芳醚树脂 高温性能 二氮杂萘酮

**[ABSTRACT]** The PPBES/PPENK laminate is prepared through the blend of poly(phthalazinone biphenylene ether sulfone) (PPBES) and poly(phthalazinone ether nitrile ketone) (PPENK) which have thermostability and reasonable solubility by solution dipping process. The compatibility and ratio of resins are discussed. The effects of PPBES/PPENK resin content on the flexural strength at 25℃ and 150℃, respectively, and water absorption of the laminate are studied. The dielectric properties and flame retardancy of the laminate are tested. The SEM result approves that PPBES and PPENK are fully compatible. The results show that the laminate has optimum comprehensive performance when the blending resin with the ratio of PPBES/PPENK=4/6 content is 35.4%. Under condition of 1MHz, the dielectric constant and dielectric loss are 3.5 and 0.0037, respectively. The volume resistivity is  $5.9 \times 10^{13} \Omega \cdot m$  at DC500V. Its flame retardant property rate is UL94-V0.

**Keywords:** Thermoplastic resin matrix composites Laminate Polyarylethers High temperature properties Phthalazine

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使其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<sup>[1]</sup>利用 3248-1 改性环氧树脂制备了耐 180℃ 的层压板;刘锋等<sup>[2]</sup>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。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<sup>[3]</sup>。杂萘联苯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<sup>[4-6]</sup>。

杂萘联苯共聚芳醚砜(PPBES)(其分子结构如图 1(a)所示)的分子链中含 PSU 链段,既保证了聚合物的耐热性增加了其柔韧性,树脂熔融粘度减小,易浸渍纤维。郑亮<sup>[7]</sup>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。杂萘联苯聚芳醚腈酮(PPENK)树脂(分子结构如图 1(b)所示)具有优异的耐热性能

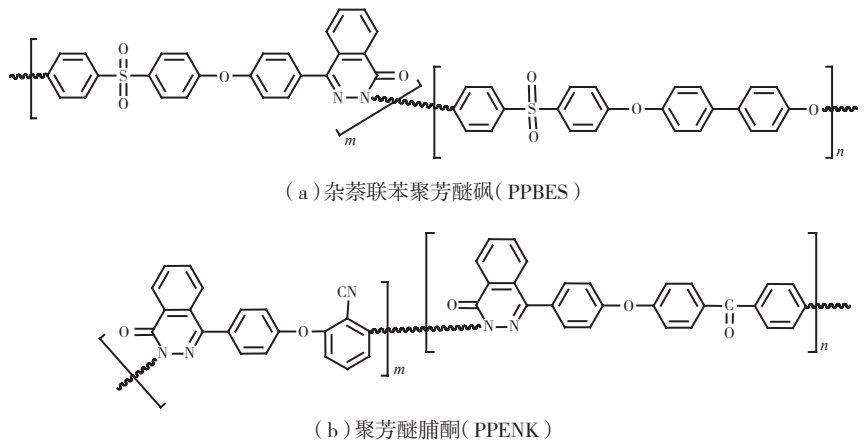


图1 杂萘联苯聚芳醚砜(PPBES)与聚芳醚腈酮(PPENK)分子结构  
Fig.1 Chemical structure of PPBES and PPENK

( $T_g=263\sim 295^\circ\text{C}$ ),且其分子链的极性氰基侧团与玻纤布有较好的粘结性,但其熔融粘度大,树脂的二次浸润性较差。王锦艳等<sup>[8]</sup>研制了玻纤布增强 PPENK 覆铜层压板,表明玻纤布与 PPENK 树脂界面结合性良好,层压板耐高温性优异。本文综合 PPBES 韧性好、粘度低以及 PPENK 耐高温、与玻纤布粘结性好的优点,将两树脂共混,制备了玻纤布层压板,并做了系统研究。

## 1 试验

### 1.1 原材料

杂萘联苯共聚芳醚砜(PPBES): DHPZ/BP=6/4,特性粘数为 0.42dL/g (25 $^\circ\text{C}$ ,氯仿溶液),  $T_g=273^\circ\text{C}$ ,大连宝力摩新材料有限公司;杂萘联苯聚芳醚腈酮(PPENK): 腈酮比为 1:1 (N/K=1:1),特性粘数为 0.43dL/g (25 $^\circ\text{C}$ ,氯仿溶液),  $T_g=279^\circ\text{C}$ ,大连宝力摩新材料有限公司;E-玻璃纤维布: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

#### 1.2.1 玻纤布的表面处理

首先在 450 $^\circ\text{C}$  下烧 30min,以去掉表面石蜡<sup>[9]</sup>,然后浸在偶联剂处理液中浸 30min,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 $^\circ\text{C}$  下干燥 2~3h,备用。

偶联剂处理液的配制:将 90% 的乙醇与 10% 的水配成醇-水溶液,加入乙酸调节溶液 pH 值为 4.5~5.5,搅拌下加入 1.5% 的偶联剂 KH-560,静置水解 15min,即制得 Si-OH 的水解物。

#### 1.2.2 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。

#### 1.2.3 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( $v(\text{DMAC}):v(\text{DMF})=1.2:1$ )中。树脂溶液的浓度为 25%,溶解均匀后过滤,待浸渍用。

#### 1.2.4 粘结片的制备与干燥

将已处理的 E-玻纤布称重后充分浸渍在树脂胶液中约 5min,取出后平铺,采用刮压方式使树脂充分浸渍玻纤布,平铺烘干,精确计算挂胶量,烘干工艺如图 2 所示。

#### 1.2.5 层压板的制备

选择平整、浸胶均匀的粘结片裁剪为 120mm $\times$ 200mm 的长方形。根据厚度要求取不同数量的粘结片,在适当

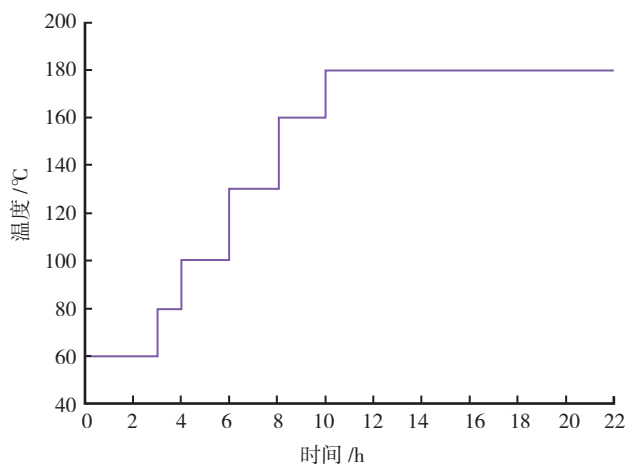


图2 粘结片烘干工艺  
Fig.2 Solvent evaporating process

工艺、抽真空下制得层压板。

### 1.3 测试方法

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,按照国家标准 GB4722-1992 测试层压板的弯曲强度,控制压头速率  $v=(10\pm 2)\text{mm}/\text{min}$ 。

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 125mm $\times$ 13mm,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(50mm $\times$ 50mm)放入(50 $\pm$ 2) $^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥(24 $\pm$ 1)h 后,浸在(23 $\pm$ 0.5) $^\circ\text{C}$  的去离子水中(24 $\pm$ 1)h。称取前后质量变化,精确至 1mg,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 PPBES 和 PPENK 树脂的相容性。将两种树脂以不同比例混合后溶于 DMAc/DMF 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,初步判断两种树脂是相容的。利用扫描电镜观察其共混树脂薄膜表面,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含量(20%),制备了不同树脂配比的共混树脂基层压板,对其弯曲强度进行考察,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,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

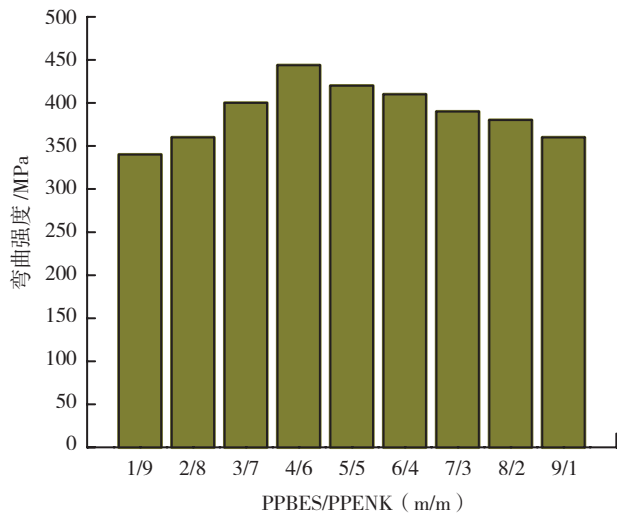


图3 PPBES/PPENK的对比对层压板弯曲强度的影响  
Fig.3 Effect of ratio of PPBES/PPENK on flexural strength of laminate

PPBES/PPENK=4/6 时,达到最大值 480MPa。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,使得树脂与玻纤布粘结性好,在受力时易扩散应力,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。当 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。

### 2.2 PPBES/PPENK 层压板的热压工艺

在热压工艺中,基体树脂熔融流动性对玻纤布的二次浸润有重要作用,因此,热压温度和压力及时间对层压板的力学性能有重要影响。图 4、5、6 分别给出了层压板热压温度、压力以及时间对层压板弯曲强度的影响。

由图 4、5 和图 6 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℃、压力为 30atm、时间为 15min 时层压板性能最佳。由图 4 得知,温度的升高有利于降低树脂的熔融粘度从而更好的流动,浸润玻纤布;但温度过高可能会导致树脂交联或分解,从而降低层压板的力学强度。图 5 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,从而与玻纤布的粘结性增强,使得层压板受力时能及时传递应力;而压力过大时,易破坏玻纤布,导致应力集中现象,降低层压板强度。由图 6 可知,时间的延长有利于树脂的充分流动以及浸润玻纤布,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<sup>[10]</sup>。

### 2.3 PPBES/PPENK 树脂含量对层压板弯曲性能的影响

图 7 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

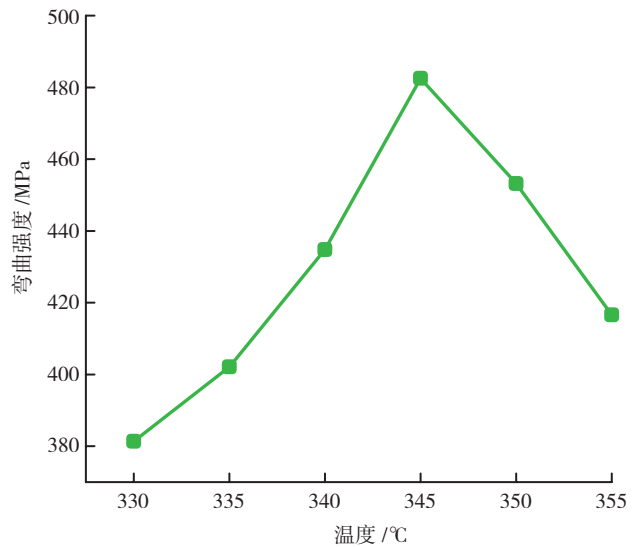


图4 成型温度对层压板弯曲强度的影响  
Fig.4 Effect of processing temperature on flexural strength of PPBES/PPENK laminate

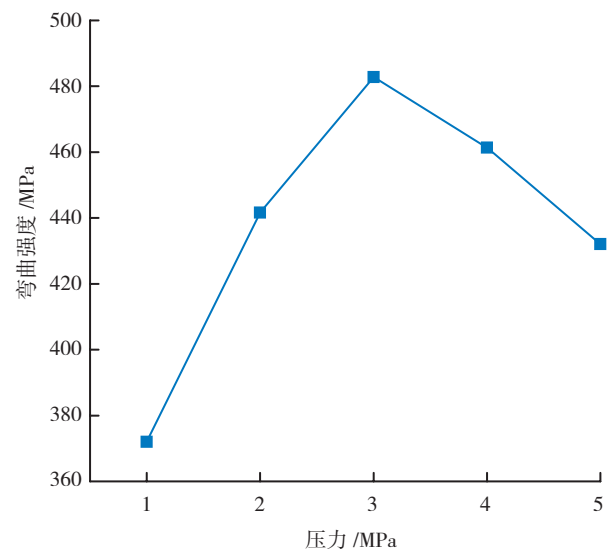


图5 成型压力对层压板弯曲强度的影响  
Fig.5 Effect of processing pressure on flexural strength of PPBES/PPENK laminate

150℃ 下,树脂含量由 15% 增加到 35% 时,弯曲强度均逐渐增大,当树脂含量为 35.4% 时分别达到最大值 602.3MPa (25℃)、572.2MPa (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,树脂不能充分与玻纤布粘结,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,树脂很好地填充玻纤布内部,层压板内缺陷减少,使树脂与玻纤布能够充分发挥各自的性能,宏观表现为弯曲强度的提高。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

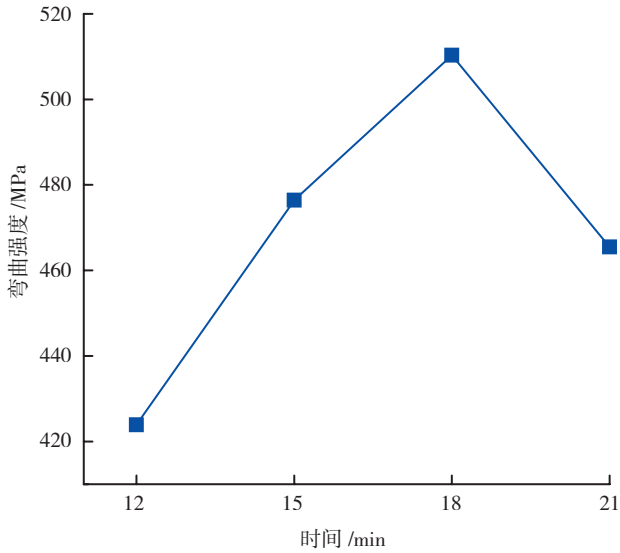


图6 成型时间对层压板弯曲强度的影响

Fig.6 Effect of processing time on flexural strength of PPBES/PPENK laminate

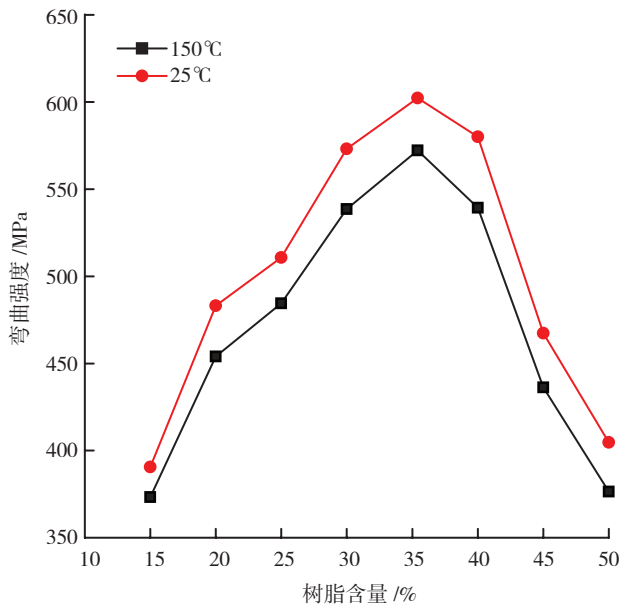


图7 PPBES/PPENK树脂含量对层压板弯曲强度的影响

Fig.7 Effect of resin content on flexural strength of PPBES/PPENK laminate

噁嗪制备的玻纤布层压板的高温强度保持率<sup>[11]</sup>。这是因为PPBES和PPENK均具有优异的耐热性能,高温下链段不易蠕变;共混后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。

#### 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8给出了树脂含量对层压板吸水率的影响。随着树脂含量由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

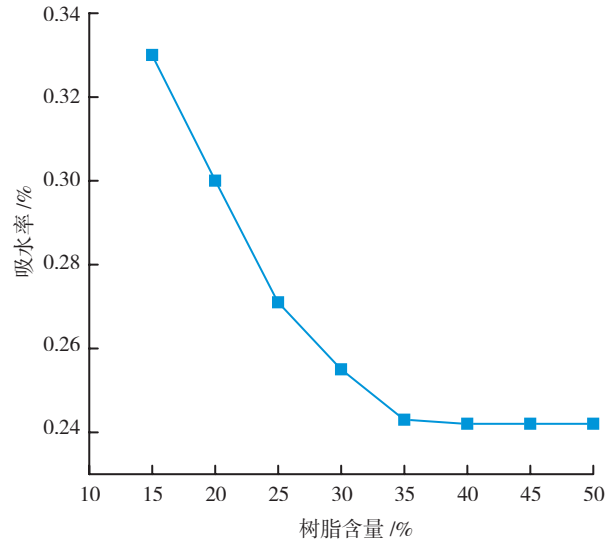


图8 PPBES/PPENK树脂含量对层压板吸水率的影响

Fig.8 Effect of resin content on water absorption of PPBES/PPENK laminate

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。

#### 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<sup>[12]</sup>研究的PPENK漆包线的综合性能远优于220级聚酰亚胺漆包线国家标准。表1给出了PPBES/PPENK层压板的介电性能,可见,PPBES/PPENK层压板介电性较好,且优于郭茂<sup>[13]</sup>等报道的苯并噁嗪和双马来酰亚胺共混树脂层压板的介电性能。

表1 PPBES/PPENK层压板的介电性能

测试项目	测试条件	测试结果
体积电阻率 / ( $\Omega \cdot m$ )	测试电压: DC500V	$5.9 \times 10^{13}$
表面电阻率 / ( $\Omega \cdot cm$ )	测试电压: DC500V	$1.9 \times 10^{14}$
介电常数	试验频率: 1MHz	3.50
介质损耗因数	试验频率: 1MHz	0.0037

#### 2.6 PPBES/PPENK层压板的断面形貌

当树脂含量为35%时,PPBES/PPENK层压板的断面形貌如图9所示。从图可知,树脂与玻纤布的粘结性较好,并能很好的填充玻纤布空隙,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

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

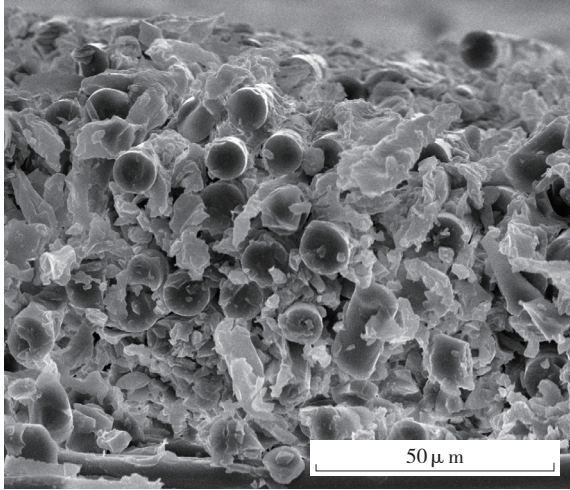


图9 PPBES/PPENK层压板断面扫描电镜照片  
Fig.9 SEM image of PPBES/PPENK laminate cross section

PPENK 均具有优异的无卤阻燃性能,其层压板阻燃性能优异,阻燃等级为 V-0 级,结果如表 2 所示。

表2 PPBES/PPENK层压板的阻燃性能

测试条件		23℃, 50%RH, 48h					70℃, 168h				
样品编号		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
有焰燃烧时间 /s	t1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	t2	0	0	1.4	1.2	0	0	0	0.5	0	0.7
余灼时间 /s, t3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
总的有焰燃烧时间 /s, Σ t1+t2		2.6					1.2				
第 2 次引燃后单个样品余灼时间 /s, (t2+t3)		0	0	1.4	1.2	0	0	0	0.5	0	0.7
样品是否燃尽至支持夹		否	否	否	否	否	否	否	否	否	否
滴落物是否引燃脱脂棉		否	否	否	否	否	否	否	否	否	否
结论		样品阻燃性测试符合 V-0 要求									

### 3 结论

通过将 PPBES 与 PPENK 混合,利用溶液浸渍法制备了预浸粘片,采用热压成型工艺成功制备了玻纤布增强 PPBES/PPENK 树脂基层压板。PPBES/PPENK 为 4/6,层压板树脂含量为 35.4% 时,室温弯曲强度达 602.3MPa,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。

### 参考文献

[1] 罗道明. 改性耐高温(180℃)环氧玻纤布层压板. 全国绝缘材料与绝缘技术专题研讨会论文集, 南京, 2007:130-136.

[2] 刘锋, 许自贵, 赵成. F 级高强度环氧玻纤布层压板的研制. 第八届全国绝缘材料与绝缘技术学术交流会议论文集, 昆明, 2002 :97-100.

[3] 张晓明, 刘雄亚. 纤维增强热塑性复合材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[4] Gao Y, Robetson P, Guiver M D, et al. Proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s/aminated polymer blends. Solid State Ionics, 2005, 176 (3): 409-415.

[5] Sun Y M, Wu T C, Lee H C. Sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) for proton exchange membranes in direct methanol fuelcells. J.Membr.Sci., 2005, 265(l): 108-114.

[6] Jian X G, Dai Y, Zeng L, et al. Application of poly (phthalazinone ether sulfone ketone)s to gas membrane separation. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71(14): 2385-2390.

[7] 郑亮. 玻璃纤维增强 PPBES 复合材料性能. 工程塑料应用, 2012, (2): 25-27.

[8] 王锦艳, 刘程, 王守立. 新型覆铜箔玻纤布增强聚芳醚腈酮层压板. 绝缘材料, 2012, 45(4): 9-13.

[9] 胡福田, 杨卓如. 改性聚四氟乙烯覆铜板的制备与性能研究. 化工新型材料, 2007, 35(2):54-56.

[10] 温变英. 高分子材料与加工. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.

[11] 郑林, 张驰, 王洲一, 等. 一种改性苯并噁嗪树脂及其玻纤布层压板. 航空材料学报, 2011, 31(1): 62-66.

[12] 王明晶. 含二氮杂萘酮联苯结构新型聚芳醚腈的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.

[13] 郭茂, 凌鸿. 苯并噁嗪和双马来酞亚胺共混树脂性能的研究. 热固性树脂, 2008, 3(1): 4-7.

(责编 小城)

(上接第 91 页)

[11] Guedes R M. Creep and fatigue lifetime prediction of polymer matrix composites based on simple cumulative damage laws. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(11): 1716-1725.

[12] Barbero E J. Prediction of long-term creep of composites from doubly-shifted polymer creep data. Journal of Composite Materials, 2009, 43(19): 2109-2124.

[13] American Society of Mechanical Engineers. ASME RTP-1-2011 Reinforced thermoset plastic corrosion-resistant equipment. New York, American: American Society of Mechanical Engineers, 2011.

[14] British Standards Institution. BS 7159 :1989 Code of practice for design and construction of glass-reinforced plastics (GRP) piping systems for individual plants or sites. London, British: British Standards Institution, 1989.

[15] 中国五环化学工程公司. HG/T 20696-1999 玻璃钢化工设备设计规定. 北京: 全国化工工程建设标准编辑中心, 2000.

[16] American Water Works Association. AWWA Manual M45, Fiberglass pipe design manual. 2nd ed. Denver: American Water Works Association, 2005: 43-74.

(责编 日午)