

聚二苯醚衍生物复合材料的特性和应用

华东化工学院 焦扬声

一、引言

近代电机、电器、航空及超深井测试要求提供具有耐高温、高强度、电绝缘、耐腐蚀、抗辐射等特性的新型材料。电机电器的绝缘,要求材料能于180℃下长期工作。电机的小型化、轻量化、单机大容量化,使得F级电机将比B级电机减轻20%;而H级电机又将比F级电机容积减少15%,将B级电机改为H级电机可节约铜49%。高速飞行器和5000米以上深井的测试仪器等,要求材料能于200~260℃间断地长期工作。运动装备如汽车、飞机、舰艇、火车等的刹车材料,磨削的砂轮等又要求材料能

于300~800℃下短暂地工作并且磨耗要小。消融材料则要求材料在5~60秒内能经受2000℃以上的高温。针对以上各有关的应用领域,本文简要地介绍了聚二苯醚衍生物复合材料的特性及其应用,以便为推广选用提供必要的依据。

二、二苯醚衍生物及其聚合

采用二苯醚、甲醛水溶液于醇存在下,以硫酸作催化剂制成二苯醚衍生物,再经付氏催化剂的作用,引进苯酚(也可不用苯酚),可制成多种结构特性的聚二苯醚衍生物,其制造过程示于图1。

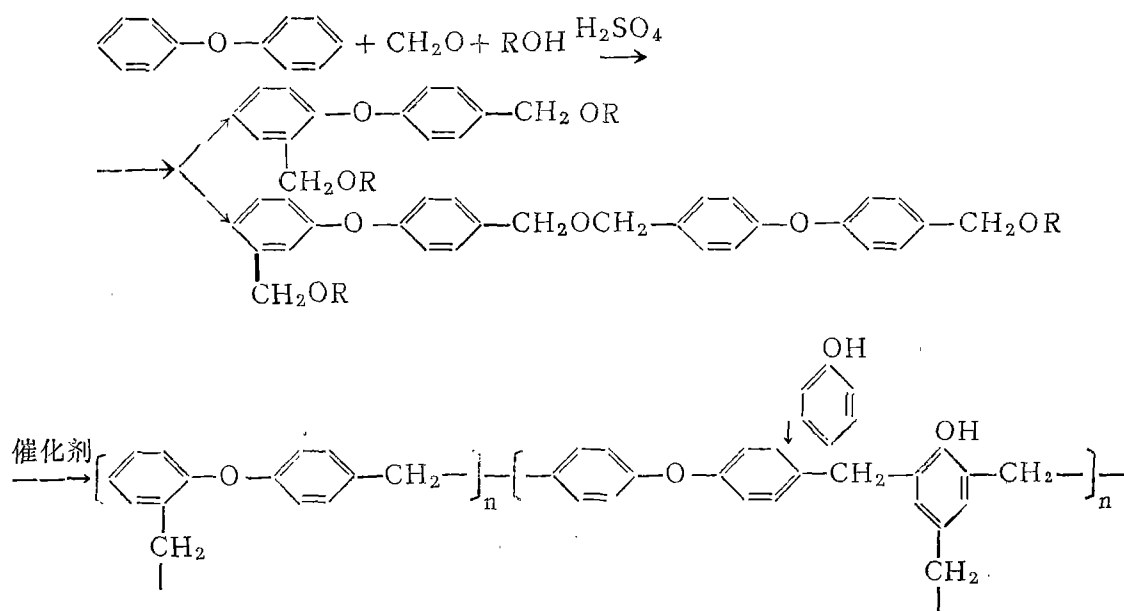


图1 二苯醚衍生物缩聚过程示意图

三、聚二苯醚衍生物的热稳定性

为便于比较,对环氧-酚醛树脂,氨催化酚醛树脂,以及具有芳烃次甲基结构的(Xylok)树脂进行了热失重分析,结果见图2。

各种树脂固化后的结构,大体可用以下结构式表示:

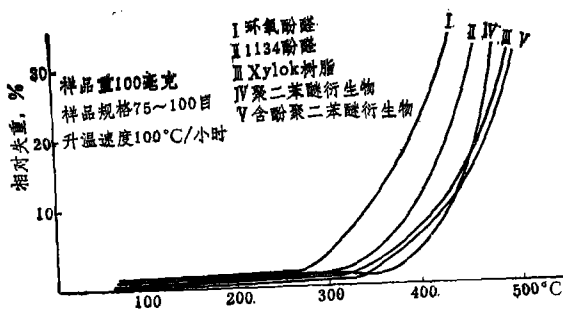
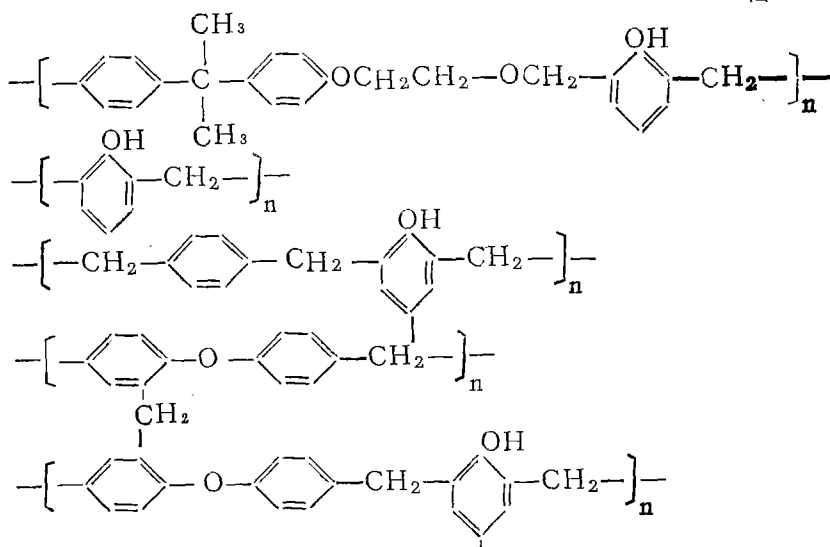


图2 五种树脂的热失重比较

I. 环氧-酚醛树脂

II. 氨催化酚醛树脂

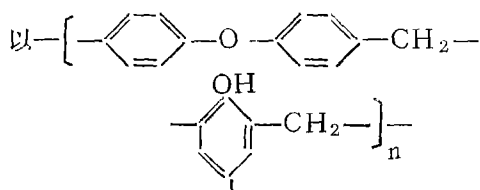
III. Xylok树脂

IV. 聚二苯醚衍生物

V. 含酚聚二苯醚衍生物

实验发现, III~V三种树脂均具有芳烃次甲基结构,它们经固化交联后的热稳定性,确高于环氧-酚醛及酚醛树脂。含酚聚二苯醚衍生物与Xylok树脂在失重30%以下的范围内,二者曲线几乎重合,这与它们具有相似的结构有关。IV的表现热分解温度441°C,而V为410~432°C(视引进酚的含量而定),在树脂结构中引进酚,其热分解温度略有降低。

四、聚二苯醚衍生物玻璃增强材料的热稳定性



结构的树脂制成玻璃布板,加工成70×15×5毫米试条作热老化试验,以60×15×3毫米试条

进行高温下弯曲强度测定;还以φ150×2~2.5毫米的应力环作高温下的抗张强度试验。

1. 常规老化试验

试验以国际电工学会标准为决定材料使用温度范围的基本依据。对用该树脂玻璃布增强的板材,于290、270、250、230°C下进行常规老化试验,结果见表1。

相应于290、270、250、230°C下材料失去强度一半所需要的热老化时间分别为375、813、3813和3622小时。对于在上述各老化寿命求得材料的耐温指数为209.9°C,即材料在此温度下经30000小时的强度达到寿终指标。

由上可见,该材料能于180°C下长期工作,可满足我国各类型电机、电器的高温绝缘要求。材料在250°C经3813小时后仍具有2225公斤/厘米²抗弯强度,可以考虑在250°C条件下长期间歇工作。

表 1 玻璃布板材的常规老化试验结果

290°C		270°C		250°C		230°C	
老化时间 小 时	抗弯强度 公斤/厘米 ²	老化时间 小 时	抗弯强度 公斤/厘米 ²	老化时间 小 时	抗弯强度 公斤/厘米 ²	老化时间 小 时	抗弯强度 公斤/厘米 ²
70	3813	106	5027	288	4760	288	5085
147	3573	216	4545	600	4480	600	4810
213	3007	324	4222	840	4200	840	4655
274	2926	437	2962	1390	3710	1028	4540
325	2378	547	3172	1650	3557	1440	4390
373	2403	680	2749	1824	3710	1704	4380
		771	2805	2300	2590	2424	4020
				2800	2930	2904	3980
						3360	3930

注：原始抗弯强度为4555公斤/厘米²。

2. 高温机械强度

对于耐高温高强度的结构材料来说，除热老化寿命与室温下的性能外，在高温下的性能显得更为重要。以薄板试样作高温下弯曲强度试验所得结果如表 2 所示。

表 2 玻璃布薄板在高温下的机械强度

试验温度	抗弯强度，公斤/厘米 ²
常温	5150
130°C(15分钟)	4345
155°C(15分钟)	4480
180°C(15分钟)	3040
220°C(15分钟)	2620
180°C(10分钟)	3340
180°C(30分钟)	3400
180°C(60分钟)	3070

上述结果表明，该材料在180°C下仍保持原始强度的60%，即仍有>3000公斤/厘米²的抗弯强度；甚至在220°C下仍具有结构材料所要求的强度。这在现有聚合物复合材料中尚属少见。为便于比较，图 3 中示出了聚二苯醚衍生物无纬带制成应力环所测得的高温抗拉强度，同时还示出了聚双马来酰亚胺、6207环氧、环氧-酚醛及聚酯等类型树脂制成无纬带应力环所测试的结果，

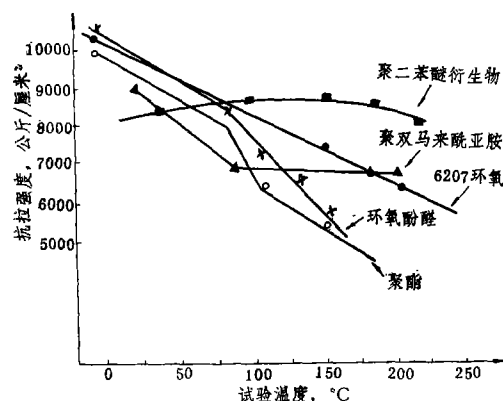
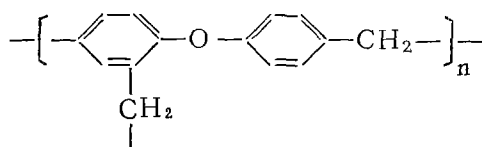


图 3 不同温度下各种无纬带应力环的强度

图 3 表明，聚二苯醚衍生物无纬带制成的应力环，在常温至220°C范围内，抗拉强度基本不变，数据的分散性均在测试与加工工艺误差范围以内。由此结果进一步证明，聚二苯醚衍生物复合材料具有优良的高温稳定性和高的机械强度。

进一步以



结构型聚二苯醚衍生物作粘结剂制成树脂含量>50%、流动量>30毫米的玻璃布为基体的胶布，用于扁铜间的粘结，取粘结面积为3.0厘米²、二片扁铜间夹三层0.15毫米厚的胶布，固

表 3 聚二苯醚衍生物胶布与扁铜间的剪切强度

测试温度, °C	25	180	200	220	240	260	280
剪切强度, 公斤/厘米 ²	71.9	51.4	66	70	76	73	76

化后测得的剪切强度列于表 3。显然, 此类高温粘结剂用于玻璃布为基体的胶布与扁铜间的粘结, 所得结果是令人满意的。

五、复合材料的电性能 和辐射性能

对聚二苯醚衍生物玻璃布板材和玻璃丝注射成型模塑料所测电性能列于表 4。在 $10^8 \sim 0.5 \times 10^{11}$ 伦琴剂量辐照后, 板材性能的变化列于表 5 中。

该聚合物制成的复合材料, 对浸水与受潮试验均有良好稳定性, 适应于我国广大湿热带

气候条件的要求, 电性能试验结果表明, 它既能满足电机、电器的要求, 又能适应电讯及微波技术发展的需要。材料经 5×10^{10} 伦琴辐照后, 强度变化在 10% 范围内, 在现有聚合物复合材料中尚属罕见。此外, 该材料具有自熄性能, 对酸、碱、盐类及多数有机溶剂有良好稳定性, 属于耐焰材料和化工防腐蚀材料。

六、聚二苯醚衍生物石棉增强 材料的磨耗性能

用聚二苯醚衍生物增强石棉纤维制成刹车片, 测定其随温度变化摩擦系数和磨耗的变化。

表 4 玻璃布板材和注射模塑料的电性能

玻璃布板材	
表面电阻系数, 欧姆:	
常 态	$1.9 \sim 4.1 \times 10^{14}$
浸水后	$1.9 \sim 5.4 \times 10^{14}$
受潮后	4×10^{13}
体积电阻系数, 欧姆·厘米:	
常 态	4×10^{14}
浸水后	2×10^{14}
受潮后	3.8×10^{14}
180°C 下	10^{12}
击穿强度, 千伏/毫米:	
垂直于层向	27~31
平行于层向	>29
介电损耗角正切 (50 赫兹)	$5 \sim 7 \times 10^{-3}$
注射模塑料	
表面电阻系数, 欧姆	10^{15}
体积电阻系数, 欧姆·厘米	10^{15}
介电损耗角正切 (10^6 赫兹)	0.005~0.008
击穿强度, 千伏/毫米	14~17

表 5 玻璃布板材的耐辐照性能

辐照剂量, 伦琴	无	5×10^8	1×10^9	5×10^9	1.0×10^{10}	0.5×10^{11}
抗弯强度, 公斤/厘米 ²	5620	5995	6070	5645	4955	5075

表 6 石棉增强材料的磨耗性能

测试温度, °C	二 苯 醚		二 甲 苯		酚 醛	
	摩擦系数(μ)	磨耗(E)	摩擦系数(μ)	磨耗(E)	摩擦系数(μ)	磨耗(E)
100	0.50	0.79	0.45	0.78	0.48	2.9
150	0.47	1.27	0.51	1.72	0.43	3.2
200	0.40	2.32	0.52	1.99	0.38	4.4
250	0.35	2.40	0.42	2.54	0.26	起泡
300	0.35	4.04	0.35	起泡	0.27	—
350	0.28	起泡	—	—	—	—

为便于比较,我们用二甲苯树脂代替聚二苯醚衍生物,并引入酚醛刹车片产品数据作对比,所得结果列入表6。

由表6结果说明,聚二苯醚衍生物增强的石棉材料具有良好的热稳定性,在100~300°C使用温度范围内,有较稳定的摩擦系数和磨耗,是一种比酚醛树脂更有希望的刹车材料粘结剂。

七、聚二苯醚衍生物复合材料的应用

聚二苯醚衍生物复合材料,由于原材料完全立足于国内,工艺路线简单,环保问题易于解决,毒性低,而且成本还低于环氧树脂,又具有上述一系列珍贵特性,所以一问世就引起各有关部门的重视和支持,很快在工业上发展成为一个材料系统。聚二苯醚衍生物玻璃布板、无纬带、管子、塑性云母板、换向器云母板等均已作为H级耐高温材料经过技术鉴定,已

在我国冶金、起重、舰艇、机车、矿山等各类型H、F级高温电机上作为绝缘槽楔、衬垫、扁铜间绝缘以及代替反磁钢丝用于电枢绑扎。聚二苯醚衍生物制的管、棒、胶布等,已在我国采煤机变压器上代替了有机硅材料,赋予了更高机械性能和电性能,已成批应用。用玻璃布卷压成的棒,已在辐射场开关中试用。定长丝模压料、乱丝模压料和注射成型模塑料均已问世,并将在整流子、接线板、点火器及其它部件上首先试用。由于此类复合材料机械性能及绝缘性好,又耐碱,故适用于制造5000米以上深井测试仪器的结构支撑件、护套和固定架等。聚二苯醚衍生物由芳烃次甲基所组成,芳环比例大,碳值高,故能耐焰和自熄,可望用于摩擦材料和消熔材料,以改变我国目前仍沿用普通酚醛的现状。随着石棉、碳纤维、高硅氧纤维等增强体的发展,必然会在消熔和摩擦材料方面取得广泛应用,从而为发展经济、巩固国防作出新的贡献。

高强度低膨胀合金

镍-铁和镍-铁-钴合金早已用于仪表和电子工业方面,因为它们具有低的热膨胀系数。已推荐用于宇航用途的这类材料有Incoloy903合金,现又在研究903的改型合金907。

根据这种热膨胀性能设计的燃气涡轮封严圈,可

严格控制旋转涡轮叶片末端与外圈的间隙,因而可在瞬变工作状态(如起飞)与巡航状态燃油消耗的要求之间达到较好的平衡。七十年代中期,随着能源危机的出现,燃料价格的上涨,这种特性变得更赋吸引力了。

袁摘自“Metal Progress”, march 1981.