

低分子量聚苯醚的反应挤出工艺与热力学表征

刘佳壕, 旷世奇, 王选伦*

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 本文研究了通过反应挤出工艺调控聚苯醚(PPO)的分子量大小。固定引发剂过氧化二异丙苯(DCP)用量1.25%(质量分数)时, 双酚A(BPA)作为高效链转移剂, 其用量增加0.67%→4.17%(质量分数)显著降低PPO数均分子量(M_n), M_n 从纯PPO的 $12\,406\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 系统性降至 $1/3$ (如 F_3 : $4\,556\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); 固定BPA用量4.17%(质量分数)时, DCP用量对 M_n 呈非单调影响: 1.125%(S_2)时, M_n 降至最低值 $2\,828\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但过量DCP(1.25%, S_3)因自由基浓度剧增抑制链转移效率, 反使 M_n 反弹至 $4\,556\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。热重分析(TGA)进一步验证分子量调控效果: 改性PPO初始分解温度($T_5\%$)随 M_n 降低而下降(纯PPO: $480\text{ }^\circ\text{C}$), 因低分子量链端增多加速热分解; S_2 (M_n 最低)的 $T_5\%$ 最低($393\text{ }^\circ\text{C}$)。综上, BPA可线性调控 M_n , 而DCP存在最优阈值1.125%(质量分数), 二者通过链转移与终止机制协同决定PPO分子量与热稳定性。

关键词: 覆铜板; 低分子量聚苯醚; 反应挤出; 链转移剂; 引发剂

引用论文: 刘佳壕, 旷世奇, 王选伦. 低分子量聚苯醚的反应挤出工艺与热力学表征[J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(8):31-35.

中图分类号: TQ326.53

文章编号: 1009-797X(2026)08-0031-05

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.08.007

聚苯醚(PPO)作为20世纪60年代问世的特种工程塑料, 聚苯醚凭借其独特的综合性能优势, 成为了新时代电子封装材料的理想材料^[1]。它不仅具备卓越的热稳定性和极低的吸水率, 更展现出宽频范围内稳定的介电特性(介电常数2.7~3.0, 损耗因子0.002~0.005), 完美契合高频电路对信号完整性的严苛要求^[2]。此外, 其优异的机械强度和抗蠕变性能, 配合良好的加工成型特性, 使其在精密电子封装领域展现出不可替代的应用价值。

然而, 常规高分子量PPO存在高熔体黏度、流变性能差、热固性缺失及界面相容性不足等固有缺陷, 导致加工困难, 严重制约其在电子封装材料领域的加工适用性。针对这一技术瓶颈, 低分子量聚苯醚改性材料展现出独特优势: 在保留本体优异性能的基础上, 通过分子量调控显著改善加工流动性(熔融指数提升3~5个数量级), 同时引入可交联官能团实现热固化特性, 这一突破性进展使其在先进封装领域获得广泛关注^[3]。

传统的制备低分子量PPO方法一般有两种, 分别为单体直接聚合^[4], 溶液再分配反应^[5]。其中, 单体直接聚合存在需使用高活性氧化偶联催化剂, 残留金属催化剂难以彻底去除, 影响电子封装材料纯度; 分

子量分布宽, 难以精准控制目标分子量; 反应效率低, 副反应多, 产物需复杂后处理等局限。而溶液再分配反应需要大量甲苯等有毒溶剂作为反应介质, 后续还需要能耗密集的溶剂回收工序, 且残留溶剂导致材料挥发性有机物超标。此外, 其反应周期长, 溶液相应速率慢, 难以连续生产。最后产物分离困难, 需要进行沉淀、过滤等步骤, 引入杂质风险(如溶剂残留、副产物包裹)。因此, 亟需开发高效, 低成本且对环境友好的新型制备方法。

在本实验中采用的反应挤出技术不仅可以做到无溶剂连续化生产, 只需通过双螺杆挤出机实现物料熔融混合、反应、挤出一步完成, 彻底避免溶剂使用, 符合绿色制造趋势。而且分子量精准可控, 能够利用DCP/BPA协同调控再分配反应, 其中DCP作为自由基引发剂, 引发PPO主链断裂; BPA作为链转移剂, 通过酚羟基捕获自由基, 终止链增长并调控断链程度, 相较于上述两种传统制备方法, 该方法做到了生产效率大幅提升, 反应时间缩短至分钟级(对比溶液法的数小时)。

作者简介: 刘佳壕(2001—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事高分子材料改性工艺方面的研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚苯醚 (Polyphenylene Oxide, PPO): 日本三菱工程塑料有限公司; 双酚 A (BPA): 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 过氧化二异丙苯 (DCP): 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司。

1.2 实验设备及仪器

转矩流变仪, RM200C, 哈尔滨哈普电气技术有限公司; 可移动式平行双螺杆挤出平台, SJSP-20×25, 哈尔滨哈普电气技术有限公司; 低速混合机; 差示扫描量热仪 (DSC): Q-20, 美国 TA 公司; 热重分析仪 (TGA): Q-50, 美国 TA 公司; 电子天平计数器, LQ-6, 瑞安市安特称重设备有限公司。

1.3 试样制备

首先固定引发剂用量, 使用电子天平称取质量约 120 g 的 PPO, 再根据预设比例 (以 PPO 为 100 份计, 引发剂添加 1.25 份, 链转移剂添加量分别为 0.67、1.25 及 4.17 份, 分别命名为 F_1 、 F_2 和 F_3) 称取对应质量的引发剂 DCP 和链转移剂 BPA, 然后将三组试样使用低速混合机混合 60 min 以确保均匀分散; 继而将预混料通过平行同向双螺杆挤出机进行反应挤出, 工艺参数设定为: 螺杆转速 50 r/min, 喂料段至机头各分区温度依次为 100 °C、165 °C、225 °C、300 °C、315 °C、315 °C 及 310 °C, 并在喂料口持续通入高纯氮气以形成惰性氛围, 最后将挤出物经水冷固化、切粒。得到最佳链转移剂用量后, 固定引发剂用量, 重复上述步骤 (引发剂添加量分别为 1、1.125 及 1.25 份, 分别命名为 S_1 、 S_2 和 S_3)。

1.4 分析与测试

(1) 差示扫描量热分析 (DSC)

使用差示扫描量热仪 (TA Instruments, DSC Q20, USA) 表征共混物的熔融行为与结晶特性。精确称取样品 (3~5 mg), 置于标准铝坩埚内。测试程序如下: 首先以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热至 250 °C 以消除热历史; 随后以 10 °C/min 的速率冷却至 30 °C, 记录一次降温曲线; 最后再次以 10 °C/min 的速率升温至 250 °C, 获取二次升温曲线。

(2) 热失重分析 (TGA)

采用热重分析仪 (TA Instruments, TGA Q50, USA) 评估 PGA 样品的热稳定性变化。精确称取样品 (3~5 mg), 在氮气氛围保护下 (流速 60 mL/min), 以恒定升温速率 10 °C/min 从室温 (约 30 °C) 升至 600 °C, 连续监测并记录样品质量随温度的变化, 获得热失重 (TG) 及微分热失重 (DTG) 曲线。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析

图 1 所示为不同添加量 BPA 反应挤出改性 PPO 的 DSC 降温与二次升温曲线。作为高分子材料的关键性热力学参数, 玻璃化转变温度 (T_g) 与聚合物的分子量之间的关系能够用一些公式表达, 其中最常用来描述分子量很低的聚合物的 T_g 与 M_n 关系的就是 Fox-Loshack 公式, 如式 (1) 所示。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g,\infty}} + \frac{1}{T_{g,\infty}^2} \frac{1}{M_n} \quad (1)$$

其中 T_g 为聚合物材料的玻璃化转变温度, $T_{g,\infty}$ 为

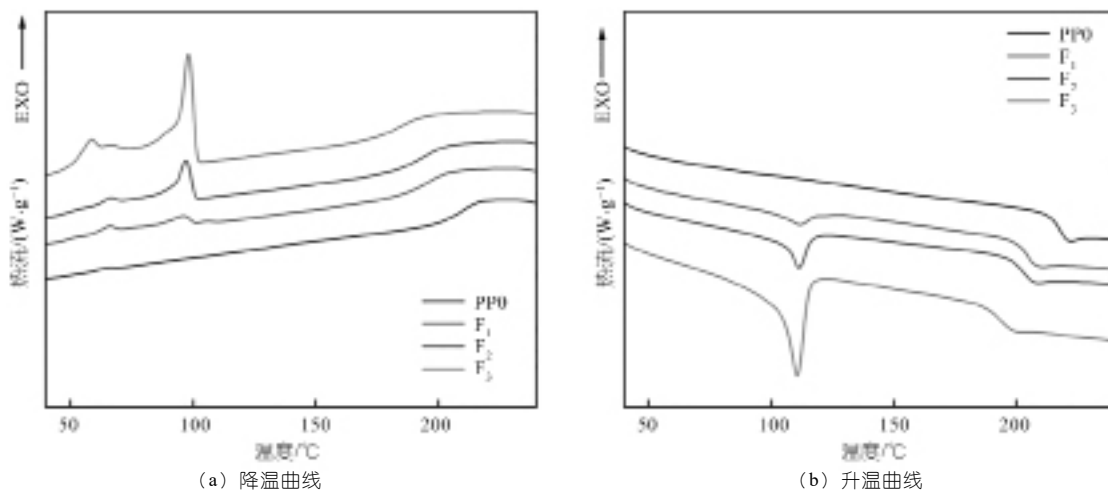


图 1 不同添加量 BPA 反应挤出改性 PPO 的 DSC 曲线

分子量为无限大时聚合物材料的玻璃化转变温度, K 是特征常数, M_n 是聚合物的数均分子量。其中 $K=149\ 274\ \text{g}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_{g,\infty}=500.90\ \text{K}^{[6]}$ 。将 T_g 代入式(1)中, 结果如表 1 所示。

表 1 不同添加量 BPA 反应挤出改性 PPO 的 T_g 与 M_n		
样品名	$T_g/^\circ\text{C}$	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
纯 PPO	216	12 406
F ₁	205	6 263
F ₂	199	4 894
F ₃	197	4 556

结果表明, BPA 在此体系中展现出了极高的链转移效率, 能够显著地调控 PPO 的分子量, 特别是数均分子量 (M_n)。随着 BPA 在体系中的用量从 0.67% 逐步增加至 4.17% (质量分数), 链转移反应的频率与 BPA 的浓度呈现出明显的正相关关系。这种增强的链转移效应直接导致了 PPO 的 M_n 呈现系统性下降的趋势。具体数据分析显示, 即使是微量添加 BPA (0.67%), 也足以使产物的 M_n 相较于未添加 BPA 的纯 PPO 体系大幅降低约 50%, 效果极为显著。当 BPA 用量进一步提高时, 分子量降低幅度更为可观, M_n 可被有效调控至纯 PPO 分子量的约 1/3。其作用机理主要归因于 BPA 分子结构中的酚羟基, 这些酚羟基能够高效地捕获正在增长的大分子活性自由基链

($\text{PPO}\cdot$)。这种捕获行为并非简单的终止, 而是触发了一次链转移反应: BPA 将一个氢原子提供给活性链末端, 自身转化为酚氧自由基, 同时使原有的聚合物链提前终止增长 (形成饱和端基)。新生成的酚氧自由基则具有引发新链增长的能力, 成为新的聚合反应起点。结果表明链转移剂浓度与最终聚合物分子量之间存在的反比关系。

同样的, 图 2 为不同添加量 DCP 反应挤出改性 PPO 的 DSC 降温与二次升温曲线, 将测得 T_g 代入到式(1)中, 结果如表二所示。结果在固定 BPA 添加量 4.17% (质量分数) 条件下, DCP 用量对 PPO 分子量 M_n 呈现非单调调控: 随 DCP 用量从 1% 增至 1.125%, M_n 持续下降 (此时 DCP 引发活性链浓度增加, 促进 BPA 酚羟基的链转移作用); 但当 DCP 增至 1.25% (样品 S_3) 时, M_n 反而高于 1.125% (质量分数) DCP 样品 (S_2), 此现象源于过量 DCP 引发自由基浓度剧增, 导致无效终止副反应 (增长链耦合形成长链) 显著加剧, 抑制了 BPA 的链转移效率, 造成分子量反弹, 这揭示了 DCP 存在最优添加阈值 (1.125%), 过低引发不足限制链转移, 过高则自由基无效终止反噬链转移过程, 破坏分子量调控效果。

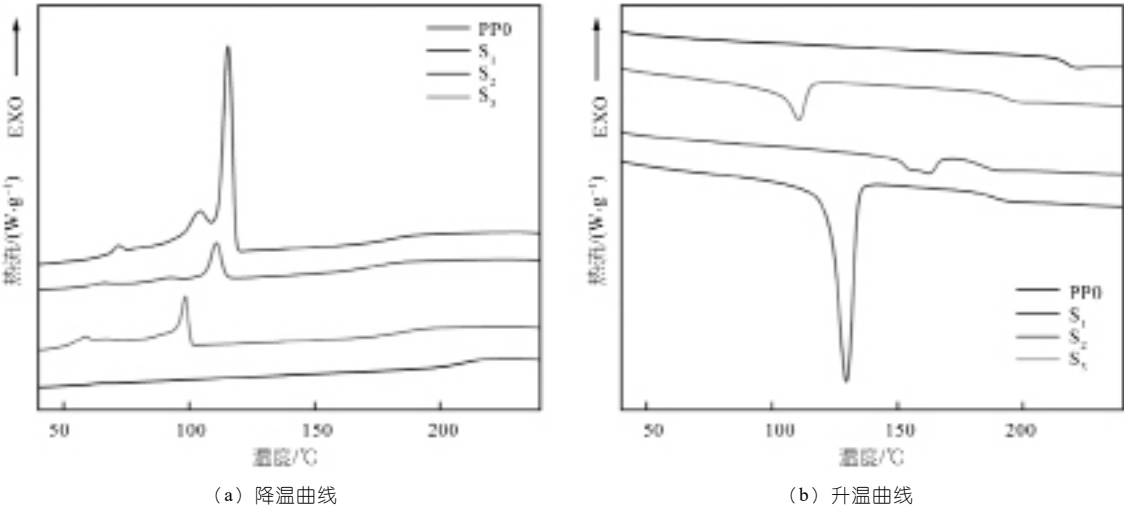
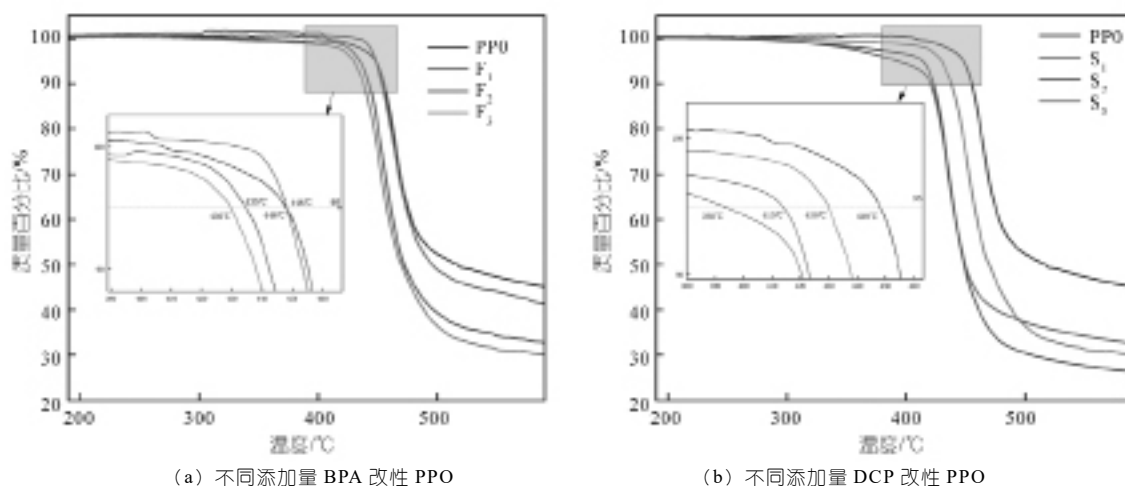


图 2 不同添加量 DCP 反应挤出改性 PPO 的 DSC 曲线

表 2 不同添加量 DCP 反应挤出改性 PPO 的 T_g 与 M_n		
样品名	$T_g/^\circ\text{C}$	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
纯 PPO	216	12 406
S ₁	186	3 277
S ₂	180	2 828
S ₃	197	4 556

2.2 热失重分析

如图 3 所示, 未改性 PPO 展现出优异的热稳定性, 其初始分解温度 (以失重 5% 对应的温度 $T_{5\%}$ 表征) 高达 480 °C。相比之下, 经 BPA/DCP 反应挤出改性的低分子量 PPO 样品, 其 $T_{5\%}$ 值均出现不同程度下降, 且这一变化趋势与 M_n 的演变呈现出高度一致性。具体数据揭示: 当 DCP 添加量为 1.125% (质



(a) 不同添加量 BPA 改性 PPO

(b) 不同添加量 DCP 改性 PPO

图 3 反应挤出改性 PPO 的 TGA 曲线

量分数)时(对应样品 S_2),体系达到最低 M_n 值 ($2828 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),其 $T_{5\%}$ 也同步降至最低点 393°C ,显著低于未改性 PPO。然而,当 DCP 用量增至 1.25% (样品 S_3)时,由于过量引发剂导致无效链终止反应增多,分子量发生非预期性反弹 (M_n 升至 $4556 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),其 $T_{5\%}$ 亦随之回升至 415°C 。热稳定性与分子量的关联机制在于:分子量的显著降低导致单位质量 PPO 中的链端浓度急剧增加。相较于聚合物链内部结构,链端对热更为敏感,更易在受热时率先断裂,从而成为热分解的优先起点。因此, M_n 的降低直接削弱了材料整体的热稳定性。

3 结论

本研究通过双螺杆挤出技术,使用 DCP 与 BPA 对 PPO 进行反应挤出改性制备低分子量 PPO,系统表征了解聚产物的热性能及分子量演变规律。结果表明:BPA 作为高效链转移剂,可线性降低 PPO 的 M_n ,微量添加即降 M_n 约 50% ,DCP 存在最优阈值 (1.125%):

过量 DCP 因无效链耦合终止加剧抑制链转移效率,反致 M_n 反弹,热重分析进一步验证分子量调控效果。综上,BPA 可实现 PPO 分子量线性调控,而 DCP 需精准控制以平衡链转移与终止竞争,为定向制备低分子量 PPO 提供理论依据。当 BPA 添加量为 1.125% (质量分数),DCP 添加量为 4.67% (质量分数)时,改性效果最佳——分子量达到最低。

参考文献:

- [1] 卢翔,曾鸣,谭登儒,等.面向超高频通信应用的低介电聚苯醚树脂的研究进展[J].绝缘材料,2022,55(05):10-18.
- [2] 朱新军,邹水平,谢富春,等.聚苯醚基覆铜板热性能和介电性能研究[J].广东化工,2022,49(20):47-49.
- [3] 代三威,徐庆玉,刘发喜,等.覆铜板用低分子量双端羟基聚苯醚树脂[J].绝缘材料,2007,(06):43-46.
- [4] 吴志民,王涛,谭柳,等.低分子量双端羟基聚苯醚的制备及固化性能[J].广东石油化工学院学报,2024,34(04):15-24.
- [5] 朱新军,邹水平,谢富春,等.聚苯醚再分配反应分子量调节及其结构分析[J].塑料工业,2022,50(11):76-81.
- [6] 王涛.用于高频高速覆铜板的低分子量聚苯醚的制备及其性能研究[D].湘潭大学,2022.

Reactive extrusion process and thermodynamic characterization of low molecular weight polyphenylene ether

Liu Jiahao, Kuang Shiqi, Wang Xuanlun*

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: This paper investigates how to regulate the molecular weight of polyphenylene ether (PPO) through reactive extrusion technology. When the dosage of the initiator dicumyl peroxide (DCP) is fixed at

Key words: copper-clad laminate; low molecular weight polyphenylene ether; reactive extrusion; chain transfer agent; initiator

With a total investment of 1.8 billion yuan, the Shandong tire factory is about to commence production

滕州经济技术开发区管委会招商服务局局长王延林介绍,作为“揭榜挂帅”机制下的标杆案例,爱德森(山东)橡胶科技有限公司在滕州实现“一企双项目”联动发展,高效盘活闲置资产,取得显著阶段性成果。

近日,爱德森公司成功竞得滕州经开区春藤路南侧一宗工业用地,用地面积 0.867 6 公顷,成交总价 375 万元,用于建设年产 3 000 万套高性能摩托车胎项目。

爱德森橡胶于 2025 年 11 月注册成立，注册资本 1 000 万元，通过全资收购原亿诺轮胎全部存量资产，盘活闲置 13 年的 300 亩工业用地、10 万余 m² 厂房及配套建筑。

摘编自“车辕车辙”