

# 高流动性聚苯醚树脂的制备及其固化动力学研究

许云翔, 李亚瑞, 唐亿, 王选伦\*

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

**摘要:** 通过再分配反应制备低分子量聚苯醚, 分析在反应体系中引发剂过氧化苯甲酰 (BPO) 的质量因素对产物聚苯醚的分子量的影响。采用红外光谱对低分子量聚苯醚的分子结构进行了表征。用黏度法测量和计算各产物的相对分子质量。使用差示扫描量热法 (DSC) 可测得改性聚苯醚复合体系的  $T_g$ 、 $T_p$  和  $T_r$ , 然后再通过相关计算方程计算得到活化能  $E_a$  和频率因子  $A$  以及反应级数  $n$ 。通过  $E_a$ 、 $A$  和  $n$  推出固化反应动力学方程, 最后分析数据得出所有样品固化过程中均只存在一个固化峰, 而且固化反应近似为 1 级固化反应, 说明 PPO 与 BNE-200 具有良好的相容性。

**关键词:** 聚苯醚; 再分配反应; 低分子量; 特性黏度; 固化动力学

**中图分类号:** TQ326.53

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1009-797X(2026)02-0007-06

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2026.02.002

## 1 绪论

聚苯醚, 全名为聚 2,6-二甲基-1,4-苯醚, 简称 PPO, 也可以称为聚亚苯基氧化物, 聚苯醚是一种优良的热塑性工程塑料<sup>[1]</sup>, 它具有良好的力学性能、热性能和电性能, 然而它有一个缺点, 即基体的熔融黏度较大, 须高温 (300 °C) 条件下加工。1964 年, 美国通用电气公司 (GE) 最先使用 2,6-二甲基苯酚作为原料来实现聚苯醚大规模的工业化生产, 其生产规模达到当时的世界第一, 后经收购变名为沙比克 (SABIC), 其次开发聚苯醚塑料的企业是日本的旭化成 (ASAHI)。国内尝试合成对 2,6-二甲基苯酚的试验及生产聚苯醚塑料的研究工作, 通过中试技术鉴定未能实现正常生产。直到 2006 年, 蓝星化工新材料股份有限公司芮城分公司才在国外技术支持下, 成功实现聚苯醚的量产<sup>[2]</sup>。

一般聚苯醚为单端羟基结构, 见图 1。通过 2,6-二甲基苯酚和四甲基双酚 A 氧化共聚合成低分子量双端羟基聚苯醚<sup>[3]</sup>, 见图 2。

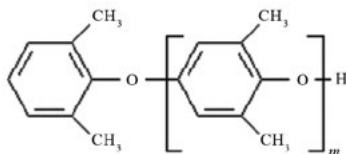


图 1 单端羟基聚苯醚

面向高频高速电子封装材料的性能需求升级, 传

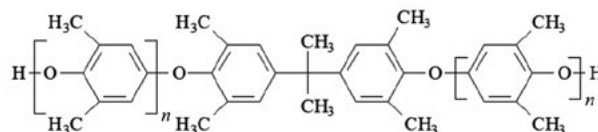


图 2 双端羟基聚苯醚

统电路板材料因介电性能能力不足正面临技术迭代淘汰。聚苯醚树脂凭借其独特的性能组合优势——包括卓越的介电稳定性、低吸湿率及优异的热机械性能, 成为新一代电子封装材料的优选基材。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了广泛关注<sup>[4]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 原材料

PPO: 日本三菱工程塑料有限公司; 过氧化苯甲酰 (BPO): 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 双

**作者简介:** 许云翔 (1998-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事高分子材料合成工艺方面的研究。

\* 为通讯联系人

酚 A：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；亚硫酸钠：分析纯，成都市科隆化学品有限公司；碳酸钠及二甲苯：成都市科隆化学品有限公司；无水硫酸镁：分析纯，成都市科隆化工试剂厂；去离子水；2-乙基-4-甲基咪唑（2E4MZ）：化学纯，天津化学试剂有限公司；环氧树脂（BNE-200）：纯度 99%，长春石油化学股份有限公司；四氢呋喃：分析纯，天津科密欧化学试剂有限公司。

## 2.2 设备及仪器

电子天平：BD202，梅特勒托利多仪器（上海）有限公司、油浴锅（DF-101S）、旋转蒸发仪（YRE-2000B）、真空干燥箱（DZF-6050）、鼓风干燥箱（DHG-9070A）、傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）、差示扫描量热仪（Q20，美国 TA 公司）、乌氏黏度计、25 mL 移液管、250 mL 烧杯两个、洗耳球、智能磁力搅拌器，Hei-Tec，德国 Heidolph 公司、水循环式真空泵（SHZ-D(III)）：巩义市予华仪器有限责任公司；旋片式真空泵：2XZ-2，浙江黄岩宁溪真空泵厂。

## 2.3 试样的制备过程

PPO-2OH 的合成：安装冷凝回流装置，称取 20.0 g 的 PPO、含量为 10%、8%、5% 的 BPO 和 3.0 g 双酚 A 倒入装有 200 mL 二甲苯溶剂的三口烧瓶中搅拌至溶解，在反应过程中，持续通入氩气，升温至 85 °C 后，反应 6 h 后结束反应。

后处理方法：反应结束后，将冷却至室温的反应物加入分液漏斗中，然后将亚硫酸钠水溶液（质量分数为 5%）与之混合。充分搅拌 15 min，待试剂分层后，将下层的水溶液通过分液漏斗从底部排出。然后加入碳酸钠水溶液（质量分数为 5%），搅拌 15 min。静置一段时间，然后除去最低水层。用去离子水洗涤三次后，清除有机层中的水层，萃取上层液体，加入无水硫酸镁使混合物干燥，漏斗过滤后得到溶于二甲苯的 PPO-2OH。

将上述处理的反应液，经旋转蒸发仪（真空度为 0.08 MPa，温度为 75~90 °C）旋蒸除去二甲苯溶剂，浓缩聚合物溶液至黄色黏稠状即旋蒸结束，用刮勺将旋蒸瓶内壁的样品放置烧杯中，得到测试样品。

热交联聚苯醚的合成：三个试样的 PPO 含量分别为 20%、40%、60%。而 2E4MZ 的含量始终是共混物总质量的 2%，再将三个试样所需的 PPO、BNE-200、2E4MZ 加入三个烧杯，再将适量的四氢呋喃（每个试样约加入 50 mL）加入烧杯搅拌溶解试样，待四

氢呋喃完全挥发后，将所得固体置于研钵中充分研磨成细小粉末，再将不同烧杯的粉末按不同比例分别制成不同的试样。

## 2.4 聚合物性能测试

傅立叶变换红外光谱仪（FTIR）分析样品化学结构：制备样品，采用纯的溴化钾样品做对比，样品与溴化钾混合倒入坩埚中，将其充分研磨，压制成片。

乌氏黏度计测量特性黏度：制备样品，称取 1.2 g 样品，溶于 30 mL 二甲苯中，得到浓度为 0.04 g/mL 的测试样品，采用稀释法（纯溶剂以及起始浓度的  $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{4}$ ）测一系列溶液的流出时间。

差示扫描量热法测试：将所得的试样通过差示扫描量热法做 DSC 测试分析。首先设置空白对照坩埚作空白对照，对于试样 1<sup>#</sup>、试样 2<sup>#</sup>、试样 3<sup>#</sup>：将差示扫描量热仪设定好，使其在氮气氛围下工作，升温范围控制在 50~280 °C，称 3~5 mg 样品，升温速率分别设为 5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min 和 20 °C/min。最后通过得到 DSC 测试折线图进行数据统计和分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱分析

结果如图 3 所示。图中，3 504  $\text{cm}^{-1}$  为 O—H 伸缩振动特征吸收峰；2 950  $\text{cm}^{-1}$  是苯环上甲基 C—H 的伸缩振动特征吸收峰；1 607  $\text{cm}^{-1}$ 、1 481  $\text{cm}^{-1}$  为甲苯骨架 C=C 的伸缩振动特征吸收峰；1 305  $\text{cm}^{-1}$ 、1 204  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 C—O 的振动特征吸收峰；853  $\text{cm}^{-1}$  为苯环上甲基 C—H 弯曲振动特征吸收峰。从红外光谱可以看出，不同质量的过氧化苯甲酰参与再分配反应，不改变聚苯醚的分子结构，反应结束后产物只是改变了其分子链的长度，从而分子量不同。

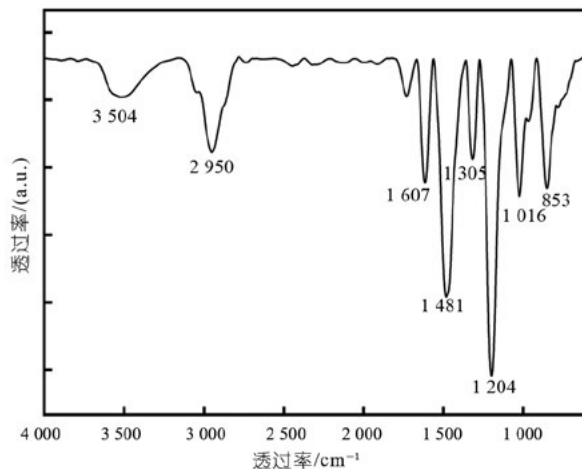


图3 再分配反应产物 PPO-2OH 的红外光谱

### 3.2 特性黏度测定及分析

将每次再分配反应的聚苯醚样品溶于二甲苯中,形成质量浓度为 0.04 g/mL 的溶液,在室温下用乌氏黏度计测量。根据公式  $[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp}-ln_{nr})}}{C}$ , 求出特性黏度之后,通过两参数的马克-豪温 (Mark-Houwink) 经验公式:  $\eta = KM^\alpha$  (查阅高聚物的特性黏度-分子量关系参数手册知,在聚苯醚(高聚物)-二甲苯(溶剂)体系中,  $K=2.6 \times 10^{-2} \text{ mL/g}$ ,  $\alpha=0.69$ ) [5] 计算得到 PPO-10% PPO 的 BPO 反应产物的平均分子量  $M_1=5$

303; PPO-8% PPO 的 BPO 反应产物的平均分子量  $M_2=6\ 998$ ; PPO-5% PPO 的 BPO 反应产物的平均分子量  $M_3=12\ 067$ 。

### 3.3 固化动力学研究

#### 3.3.1 试样 DSC 数据分析

通过 Origin 作图工具将 DSC 测试仪上得到的数据绘制成图得到以下 DSC 曲线。图 4 为三个试样在升温速率分别为 5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min 以及 20 °C/min 时的 DSC 曲线。

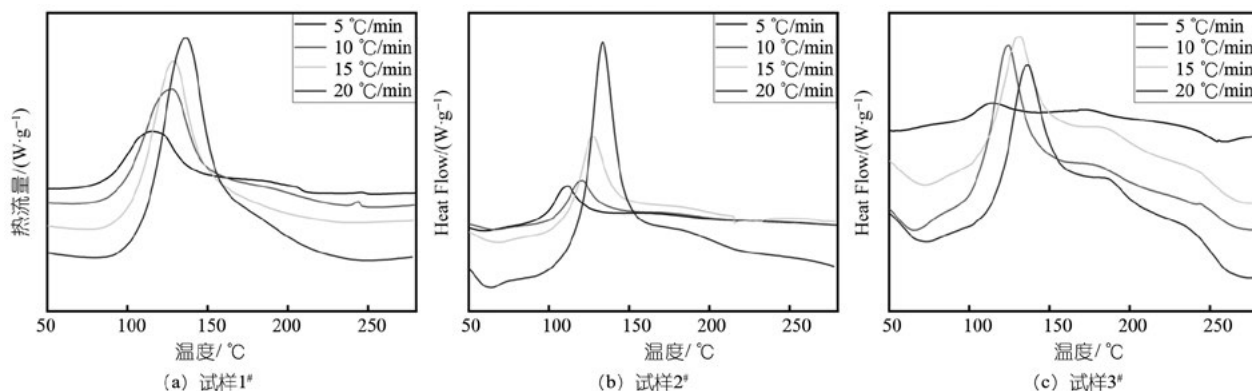


图 4 试样在不同升温速率下的 DSC 曲线

根据图 4 与表 1 的数据综合分析,我们可以得出以下结论:三个不同组成的样品在升温过程中均展现出对称性良好的放热峰形,这一现象证实了 PPO 与 BNE-200 之间存在良好的相容性。随着升温速率 ( $\beta$ ) 的增加,样品的放热峰位置明显向高温区域偏移,起始温度 ( $T_i$ )、峰值温度 ( $T_p$ ) 以及终止温度 ( $T_f$ ) 均有所上升,分别大约增加了 23 °C、22 °C 和 20 °C。此外,放热峰的面积也随之扩大,反映出固化反应释放的热量逐渐增多。这是因为当升温速率较慢时,反应体系有更多时间在较低温度下开始固化反应,导致起始温度较低,放热过程较为平缓。然而,随着升温速率的提高,温度迅速攀升,使得反应体系在短时间内无法完全反应,从而引发了更为剧烈的放热效应。

表 1 试样在不同升温速率下的特征温度

试样	$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/\text{°C}$	$T_p/\text{°C}$	$T_f/\text{°C}$
1 <sup>#</sup>	5	86.4	115.6	146.9
	10	96.1	127.9	153.1
	15	103.5	129.2	152.0
	20	109.8	136.2	162.7
2 <sup>#</sup>	5	94.6	111.5	123.5
	10	103.6	120.8	133.1
	15	112.4	127.1	140.9
	20	119.7	133.5	146.3
3 <sup>#</sup>	5	96.3	113.4	132.2
	10	106.4	123.9	139.0
	15	110.8	130.1	147.1
	20	117.4	135.7	153.0

#### 3.3.2 试样的固化特征温度

凝胶温度 ( $T_{gel}$ )、固化温度 ( $T_{cure}$ ) 和后处理温度 ( $T_{treat}$ ) 是决定环氧树脂加工成型过程的重要参数,可根据 T- $\beta$  外推法获得其数值,固化特征温度和升温速率  $\beta$  的关系式为:

$$T=a+b\beta \quad (1)$$

式中:  $T$  为温度, °C;  $a$  为直线截距;  $b$  为直线斜率;  $\beta$  为升温速率, °C · min<sup>-1</sup>。

图 4 为试样的  $T_i$ 、 $T_p$  及  $T_f$  与升温速率的线性关系。通过线性拟合并可绘制出图 5,从图 5 可以看出,三个试样中的  $T_i$ 、 $T_p$  及  $T_f$  与  $\beta$  均呈现一定的线性关系,通过线性拟合并使  $\beta=0$ ,在  $\beta=0$  时可以分别得到体系的  $T_{gel}$ 、 $T_{cure}$  和  $T_{treat}$ 。

根据表 2 提供的数据可以看出,随着试样中 PPO 的比例逐步提高,固化特征温度总体上呈现出了递减的变化规律。这意味着在复合材料体系中,增加 PPO 的含量会导致固化所需的温度阈值降低,这可能是由于 PPO 有更好的化学反应活性。

表 2 试样的固化特征温度

试样	$T_{gel}$	$T_{cure}$	$T_{treat}$
1 <sup>#</sup>	88.1	143.8	184.4
2 <sup>#</sup>	83.3	138.8	182.9
3 <sup>#</sup>	77.1	124.8	134.5

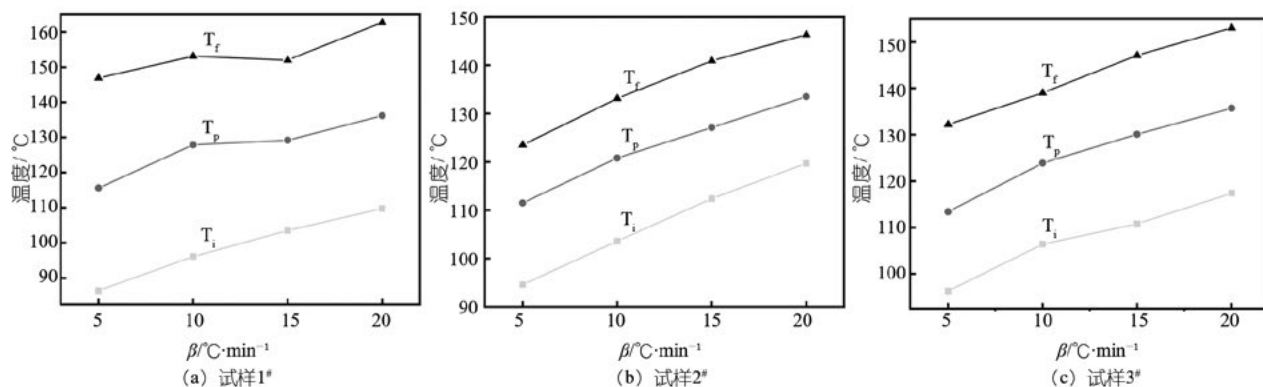


图5 试样的  $T_i$ 、 $T_p$  和  $T_f$  与升温速率的线性关系

### 3.3.3 试样的固化动力学参数计算

由式(2)推导 DSC 非等温固化动力学方程, 用式(3)可描述  $n$  阶固化动力学模型。与 Arrhenius 方程(式(4))联立可得到 Kissinger 方程(式(5))。

$$\frac{d_a}{d_t} = k \cdot f(a) \quad (2)$$

$$f(a) = (1-a)^n \quad (3)$$

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{R(T+273.15)}} \quad (4)$$

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (5)$$

$$\frac{d \ln \beta}{d \frac{1}{T_p}} = -\frac{E_a}{nR} \quad (6)$$

式(2)~式(5)中: $d_a/d_t$ 为固化速率; $a$ 为固化度; $t$ 为反应时间, min; $k$ 为化学反应速率常数; $T$ 为热力学温度,  $^{\circ}\text{C}$ ; $\beta$ 为升温速率,  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; $T_p$ 为固化峰值温度,  $^{\circ}\text{C}$ ; $A$ 为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ; $R$ 为摩尔气体常数; $E_a$ 为表观活化能,  $\text{J}/\text{mol}$ 。

图6为试样的  $\ln \beta/T_p^2$  与  $1/T_p$  和  $\ln \beta$  与  $1/T_p$  线性拟合曲线。

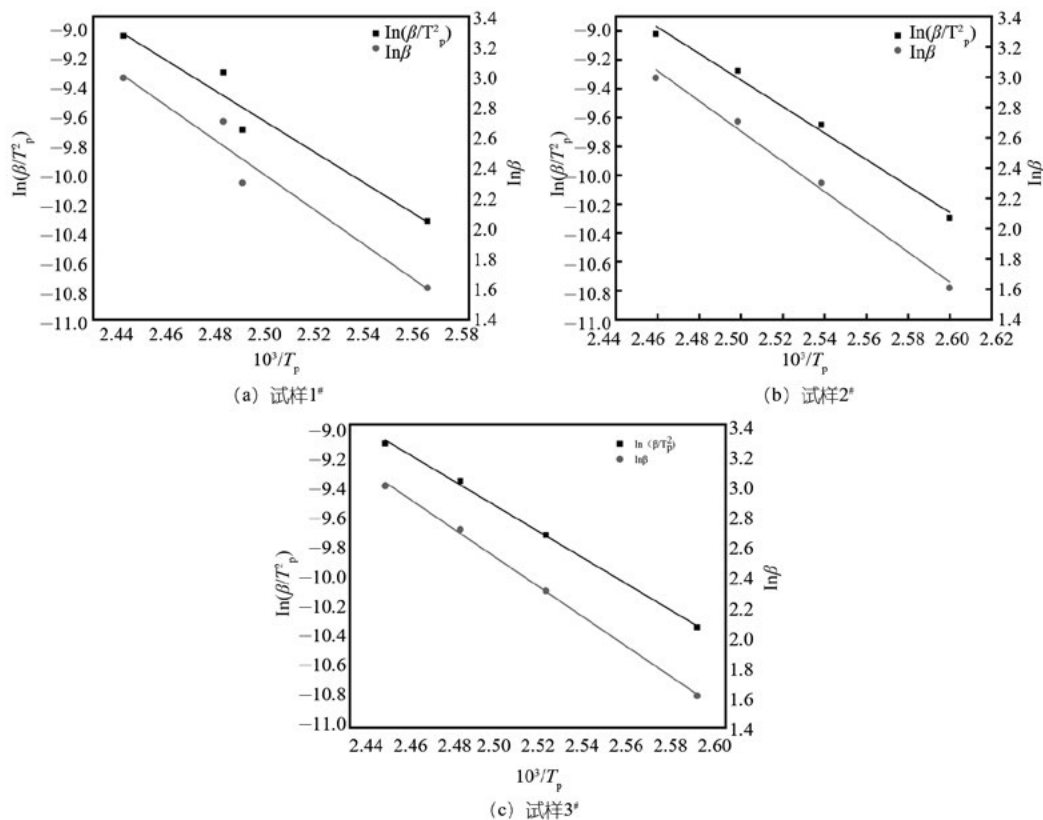


图6 试样的  $\ln \beta/T_p^2$  与  $1/T_p$  和  $\ln \beta$  与  $1/T_p$  线性拟合曲线

利用 Kissinger 方程 (式 (5)) 和 Crane 方程 (式 (6)) 可求得固化反应的表现活化能  $E_a$  和反应级数  $n^{[6]}$ , 根据表 3 的数据分析显示, 随着 PPO 在共混体系中比例的提升, 其反应级数并未呈现出显著的变化趋势, 整体动力学行为趋近于一级反应特征。这种动力学特性暗示了 PPO 与 BNE-200 之间存在着良好的相容性。表示 PPO 的用量会使得环氧混合物的  $E_a$  有所降低。试样 2<sup>#</sup> 与试样 3<sup>#</sup> 的数据对比可以看出, PPO 含量更高的时候主要是 PPO 在固化。当 PPO 含量为 60% 时, 计算的  $E_a$  值最低, 为 75.89 kJ/mol, 与 BNE-200 相比降低 18.9%。

表 3 试样的表现活化能和反应级数

试样	表现活化能 $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	反应级数 $n$
1 <sup>#</sup>	83.81	0.93
2 <sup>#</sup>	76.32	0.92
3 <sup>#</sup>	75.89	0.92

等温条件下, 固化度  $\alpha$  与时间  $t$  存在函数关系即式 (7), 以试样 2<sup>#</sup> 为例, 将  $E_a=76.32 \text{ kJ/mol}$ 、 $A=7\times 10^7 \text{ s}^{-1}$  和  $n=0.92$  代入式 (7) 可以计算并预测固化体系在等温条件下固化所需的时间 (式 (8))。

$$\alpha=1-\left[1-(1-n)Ate^{\frac{E_a}{RT}}\right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (7)$$

$$\alpha=1-\left[1-5.6\times 10^6te^{\frac{9.1797\times 10^4}{T}}\right]^{12.5} \quad (8)$$

### 3.4 试样的固化动力学方程

用唯象模型法表示树脂在固化过程中固化温度、时间和固化度之间的关系 (式 (9))<sup>[7-9]</sup>。选取试样 2<sup>#</sup> 作为计算实例。通过试样 2<sup>#</sup> 的数据, 将试样 2<sup>#</sup> 固化反应中的  $E_a$ 、 $A$  和  $n$  代入式 (9), 即可得到固化动力学方程 (式 (10))。

$$\frac{d\alpha}{dt}Ae^{\frac{E_a}{RT}}(1-\alpha)^n \quad (9)$$

$$\frac{d\alpha}{dt}=7\times 10^7e^{-\frac{9.1797\times 10^4}{T}}(1-\alpha)^{0.92} \quad (10)$$

## 4 结论

(1) 经再分配反应后的聚苯醚未改变其化学结构, 仅发生了分子量的改变。但产物的分子量分布不均匀,

利用高低分子量聚苯醚在不同溶剂中的溶解度不同可进行分离。

(2) 乌式黏度计测量产物的特性黏度, 发现随着引发剂 (过氧化苯甲酰 BPO) 的含量增加, 所测量的产物低分子量聚苯醚的特性黏度值减小, 分子量递减, 表明在反应过程中过氧化苯甲酰对于聚苯醚的再分配反应起正向因素, 从而可以通过引发剂的含量来控制 PPO-2OH 的分子量, 克服传统聚苯醚的熔融黏度和流动性问题。

(3) 本文选用双酚 A 和过氧化苯甲酰做引发剂, 制备了低分子量的聚苯醚, 并用低分子量聚苯醚与环氧树脂 (BNE-200) 混合, 以 2-乙基-4-甲基咪唑做交联剂进行改性。最后计算得到固化过程的动力学方程。系统性地研究了聚苯醚改性环氧树脂复合材料的固化动力学。本文研究结果对于高频高速覆铜板用改性树脂的发展有着一定的参考意义。

### 参考文献:

- [1] 李胜方, 付继芳, 袁庆荣, 等. 聚苯醚的再分配反应及应用 [J]. 绝缘材料, 2003, (05):46-49+54.
- [2] 耿旺, 汤俊宏, 孔德峰. 国内外聚苯醚生产技术与市场分析 [J]. 塑料工业, 2012,40(11):9-12,72.
- [3] 贺俊堃, 汪艳, 赖文文. 低分子量两端羟基聚苯醚的合成研究 [J]. 塑料工业, 2021,49(02):49-52,73.
- [4] 李宁. 低分子量聚苯醚的合成研究 [D]. 西北工业大学, 2005.
- [5] 钱入元, 张德祿, 施良和. 黏度法测定高聚物的分子量 [J]. 化学通报, 1955, (07):396-409.
- [6] 毕全瑞. 特高压电气设备用环氧树脂 / 氧化铝复合绝缘材料的固化动力学研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- [7] Hong J L, Wang C K, Lin R H. Cure kinetics of different molar ratios of 4,4'-bismaleimido diphenyl methane and bisphenol A dicyanate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53(1):105-112.
- [8] Moroni A, Mijovic J, Foun C C, et al. Cure kinetics of epoxy resins and aromatic diamines [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(2):3 761-3 773.
- [9] Heba F, Mouzali M, Abadie M. Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-acid copolymer system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 90(10):2 834-2 839.

## Preparation of high-fluidity polyphenylene ether resin and study on its curing kinetics

Xu Yunxiang, Li Yarui, Tang Yi, Wang Xuanlun\*

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

**Abstract:** This paper prepares low molecular weight polyphenylene ether through a redistribution reaction and analyzes the influence of the mass factor of the initiator benzoyl peroxide (BPO) in the reaction system on the molecular weight of the product polyphenylene ether. The molecular structure of the low molecular weight polyphenylene ether is characterized using infrared spectroscopy. The relative molecular mass of each product is measured and calculated using the viscosity method. Differential scanning calorimetry (DSC) is used to measure  $T_i$ ,  $T_p$ , and  $T_f$  of the modified polyphenylene ether composite system, and then the activation energy  $E_a$ , frequency factor  $A$ , and reaction order  $n$  are calculated through relevant equations. The curing reaction kinetics equation is derived from  $E_a$ ,  $A$ , and  $n$ . Finally, data analysis reveals that there is only one curing peak in the curing process of all samples, and the curing reaction is approximately a first-order reaction, indicating good compatibility between PPO and BNE-200.

**Key words:** polyphenylene ether; redistribution reaction; low molecular weight; intrinsic viscosity; curing kinetics

(R-03)

## 普利司通携手伙伴启动合作项目

### Bridgestone and its partners launch a collaborative project

普利司通宣布，已与非洲最大的航空公司埃塞俄比亚航空公司以及埃塞俄比亚机场集团在亚的斯亚贝巴博莱国际机场启动了一项独特的合作项目。该项目旨在减少机场跑道异物（FOD），从而提升飞机运行的安全性，让旅客安心无忧。这是普利司通首次与航空公司和机场就此类共创项目开展持续合作。

机场跑道异物管理对于确保飞机安全运行至关重要。此前，埃塞俄比亚航空公司主要枢纽机场博莱国际机场的跑道异物曾导致轮胎相关问题，进而影响航班时刻表，凸显了通过跑道异物管理提升运营效率的必要性。

普利司通拥有一套系统，用于检查和分析航空公司客户退回的所有旧轮胎，并收集每家航空公司特有的跑道异物数据。凭借其积累的数据和专业知

识，普利司通分析了博莱国际机场的跑道异物情况，并向埃塞俄比亚航空公司和埃塞俄比亚机场提出了合作方案，以减少跑道异物的发生。普利司通通过基于跑道异物分布信息的数据分析、绘制危险地图、提出高效的跑道异物收集建议以及开展跑道异物影响意识宣传活动，持续支持和加强机场工作人员的日常跑道异物巡逻。

由于持续的合作，由跑道异物引起的飞机轮胎问题发生率较项目启动前显著降低。这一改善提高了航班准点率，并为埃塞俄比亚航空公司提供了安全可靠的运营保障。此外，通过提高翻新轮胎的使用率，该项目还提升了航空运营的效率、经济价值和可持续性。

普利司通飞机轮胎（欧洲）有限公司总经理 Jean-Philippe Minet 表示：“通过将埃塞俄比亚航空公司运营问题的经验和洞察与我们的分析技术和专业知识相结合，我们深化了合作，从而提供定制化的解决方案。我们很高兴能够通过合作，有效减少机场跑道异物，为安全可靠的飞机运营和更高的运营效率做出贡献。通过进一步扩展和完善这一解决方案，我们将提升‘Dan-Totsu 产品’的价值，增强客户信任，并充分发挥数据创造新价值的作用。”

展望未来，埃塞俄比亚航空集团和普利司通将继续深化合作，为航空业乃至整个社会的发展做出贡献。

摘编自“橡胶快递”

(R-03)

