

杂萘联苯结构聚醚腈酮漆包线的制备和性能*

阎庆玲¹ 王锦艳¹ 李树奇² 刘志勇¹ 蹇锡高¹

1. 大连理工大学高分子材料系 大连 116012
2. 大连宝力摩新材料有限公司 大连 116012

摘要 以新型杂萘联苯聚醚腈酮 (PPENK) 为基料, 制备出耐热漆包线用绝缘漆. 研究了漆液的浓度、温度及聚合物特性粘度对漆液流动粘度的影响. 结果表明, 随着溶液浓度和聚合物特性粘度的提高以及漆液温度的降低, 漆液的涂-4 粘度值增大, 当特性粘度为 0.45~0.55 dL/g、溶液浓度为 18%、漆液温度为 35~40 °C 时, 制备的漆包线绝缘漆的厚度可达到 0.065 mm, 在长度 30 m 内的针孔数为 0 个. 当聚合物的特性粘度达到 0.48 dL/g 时, 漆包线具有良好的柔韧性和附着性. 材料中扭曲非共平面的杂萘联苯结构和反应活性基团 —CN 的存在, 提高了漆包线的电性能和热性能.

关键词 有机高分子材料, 聚芳醚腈酮, 二氮杂萘酮, 漆包线

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2006)03-0287-04

Poly(phthalazinone ether nitrile ketone) for enamel wire

YAN Qingling¹ WANG Jinyan¹ LI Shuqi² LIU Zhiyong¹ JIAN Xigao^{1**}

1. Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012

2. Dalian Polymer New Materials Co., Ltd. Dalian 116012

* Supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) No.2003AA33G030 and the Natural Science Foundation of Liaoning Province No.20040225.

Manuscript received March 25, 2005; in revised form August 25, 2005.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0411)83653426, E-mail: jian4616@dl.cn

ABSTRACT A new heat-resistant enamel wire was obtained by the novel resin poly(phthalazinone ether nitrile ketone) (PPENK). The effects of polymer's intrinsic viscosity, lacquer concentration and temperature on the flowing properties were studied. The results show that enamel wires obtained have excellent flowing property when intrinsic viscosity is about from 0.45 to 0.55 dL/g, and lacquer concentration is the percent of 15 to 18 with the lacquer temperature at 35 to 40 °C. The resulting enamel wires exhibit good appearance and excellent electrical properties with mandrel flexibility of no break on 1 diameter. The wires have no pinholes and maintain high heat resistance to thermal shock (30 min, 470 degree Celsius, 2 diameter), by the virtue of the introduction of twist non-coplanar phthalazinone moieties into the polymer's backbone.

KEY WORDS organic polymer materials, Poly(aryl ether nitrile ketone), phthalazinone, enamel wires

航天航空事业和微电子工业的发展, 对绝缘材料的耐温性能及阻燃性能提出了更高的要求. 新型高性能飞机的设计和制造, 要求长绝缘材料期在 250 °C 工作, 短期 290 °C, 瞬间高达 420 °C 左右. 漆包线作为绝缘设备的核心材料, 其性能的优劣对电气设备向大容量、高电压、小体积和重量轻的方向发展至关重要. 近 20 年来, 耐高温绝缘涂料主要包括聚酰胺、聚酰亚胺及聚酰胺酰亚胺树脂类^[1~8], 如 Du pont 公

司的聚酰亚胺清漆 (Pyre-ML) 和 Amoco 公司的聚酰胺酰亚胺 (A1) 涂料. 但是, 这些材料的耐湿热性能较低, 极大地限制了它们在航空和宇航等领域的应用. 聚芳醚类树脂虽然具有良好的耐湿热性能^[9], 但是耐热性较差. 因此, 研究新型耐高温绝缘涂料, 对于工业和新技术的发展具有深远的意义.

二氮杂萘酮联苯结构具有扭曲非共平面结构, 以其为单体制备的聚合物分子链往往容易发生缠绕, 提高聚合物的耐热性和溶解性. 新型杂萘联苯聚芳醚腈酮 (PPENK)^[10] 的高分子主链中扭曲的联苯和氮杂环结构赋予聚合物既耐高温 ($T_g = 264\sim 289$ °C) 又可溶解的优异性能, 具有突出的机械性能, 而且能溶解于 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺等多种非

* 国家八六三计划新材料领域 2003AA33G030 和辽宁省科技基金 20040225 资助项目.

2005 年 3 月 25 日收到初稿; 2005 年 8 月 25 日收到修改稿.

本文联系人: 蹇锡高, 教授

质子极性溶剂中,因而除可用于云母制品和层压塑料外,还可广泛地应用于绝缘漆、层压板、薄膜及纤维纸等绝缘领域。同时,反应活性基团 $-CN$ 的存在有利于聚合物在加热条件下产生交联^[11~13],进而使材料的热稳定性得到进一步的提高。本文制备杂萘联苯结构聚醚腈酮漆和漆包线,研究漆的性能及其对漆包线性能的影响。

1 实验方法

实验用原料有 PPENK(N/K=1/1, mol rate) 树脂^[10], 溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的纯度为 98.0% 和 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 分析纯, 含量大于 99.5%)。将适量 PPENK 树脂完全溶解于 NMP 后, 加入偶联剂和流平剂等助剂, 得到绝缘漆。使用立式漆包机制备漆包线, 进出口炉温分别为 380 °C、480 °C, 收线速度为 8 m/min。圆铜线的平均直径为 0.902 mm, 在 500 °C 软化。

按照国家标准 GB/T 1723-93 测定绝缘漆的粘度, 用涂-4(T-4) 粘度计测定漆液的流动粘度, 记录定量的涂料从仪器孔流出所需时间; 配制 0.5% 聚合物的氯仿 ($CHCl_3$) 溶液, 在 25 °C 恒温水浴中用乌式粘度计采用四点法测定特性粘度 $[\eta]$ 。将用丙酮擦拭好的铜片浸入绝缘漆 (浓度为 18% PPENK 的氯仿溶液) 中, 在红外灯下烘干。按照国家标准 GB1981-80 测定绝缘漆的吸水率。将聚合物完全溶解于 NMP 溶剂后, 涂刷于马口铁板上, 烘干后得到绝缘漆膜, 在 HRT720P 高低温交变湿热试验箱 (南京吉通试验仪器有限公司) 内放置 15 d 后, 按照国家标准 GB/T 1720-79, 用划圈法使用 QFZ 电动漆膜附着力试验机测量附着力。

2 结果与讨论

2.1 PPENK 漆液的流动粘度及其影响因素

聚合物的特性粘度表征聚合物分子量的变化, 直接影响制备出的漆的流动粘度。由图 1 可以看出, 相同浓度的 PPENK 的 NMP 溶液, T-4 粘度随着聚合物特性粘度的增大而增大。当特性粘度小于 0.40 dL/g 时, 其流动粘度随特性粘度的增加相对较慢; 而特性粘度高于 0.40 dL/g 以后, 流动粘度增势较快。这是因为在良溶剂中, 在饱和浓度以下, 聚合物的分子链是充分伸展的, 对于特性粘度大的聚合物, 由于分子链相对较长, 其相互缠绕的几率相对较大, 使聚合物分子间的滑动受阻, 故流动粘度较大。

使用 $[\eta]=0.48$ dL/g 的 PPENK 配制出具有不同浓度的 NMP 溶液, 在 30 °C 分别测定其 T-4 粘度。由图 2 可见, 聚合物溶液的粘度随着浓度的增大而提

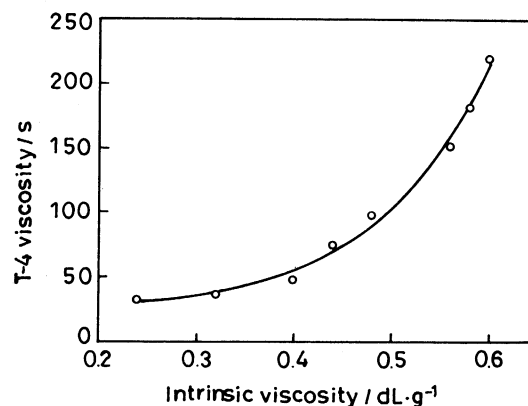


图 1 聚合物的特性粘度对漆液 T-4 粘度的影响

Fig.1 Effect of polymer's intrinsic viscosity on T-4 viscosity curve

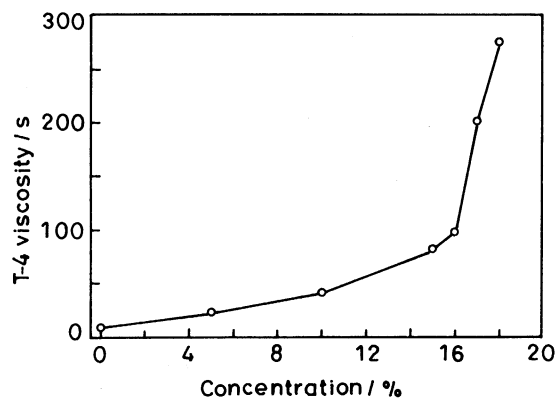


图 2 溶液浓度对涂料 T-4 粘度的影响

Fig.2 Effect of lacquer concentrate on T-4 viscosity curve

高, 在浓度较低时, 流动粘度随着浓度的变化较小; 而当浓度增加到一定时候, 粘度的变化急剧。这是因为对于稀溶液, 聚合物线团彼此分离, 对溶液流动的阻力比较小; 随着溶液浓度的提高, 聚合物分子会互相缠绕, 对溶液的流动产生比较大的阻力, 表现为流动粘度值的提高; 当溶液的浓度增大到临界浓度以上时, 流动粘度则迅速提高。

使用 $[\eta]=0.48$ dL/g 的 PPENK 制备浓度为 18% 的 NMP 溶液, 在不同温度下, 测定漆液的 T-4 粘度。由图 3 可见, 漆液的流动粘度随温度的增高而迅速降低, 漆液的流动性能变好。随着温度的提高, 聚合物和溶剂分子之间碰撞的几率增加, 聚合物和溶剂分子之间相互扩散, 使聚合物分子能够更好地溶解在溶剂中。溶质溶解性的增强, 导致溶液流动粘度的降低。因此, 随着温度的增高, 漆液的流动粘度迅速降低。

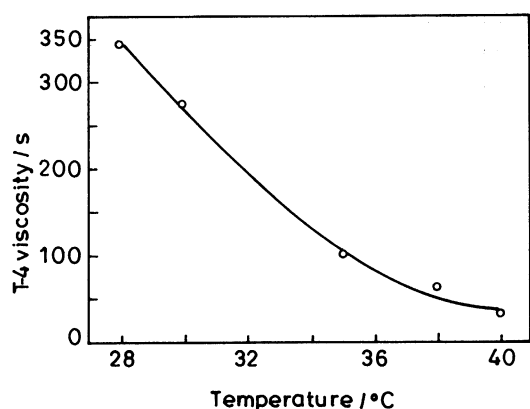


图 3 温度对涂料 T-4 粘度的影响曲线

Fig.3 Effect of lacquer temperature on T-4 viscosity curve

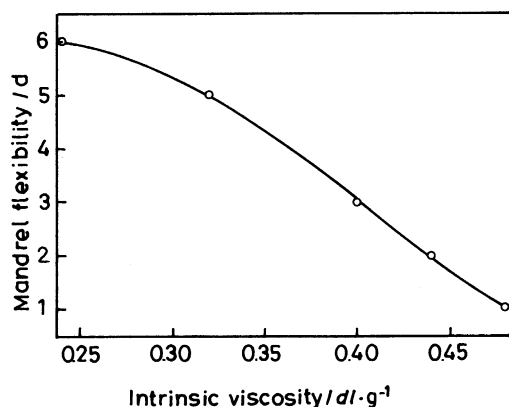


图 4 聚合物 PPENK 特性粘度对漆包线圆棒卷绕性能的影响

Fig.4 Mandrel flexibility versus PPENK intrinsic viscosity curve

2.2 绝缘漆的性能

图 4 表明, 随着 PPENK 特性粘度的增大, 漆包线所能承受的圆棒卷绕直径减小. 这是因为, 随着 PPENK 特性粘度的增大, 其分子量的增大, 分子间的范德华力也增大, 使漆膜内分子间的吸引较强, 使高分子量聚合物绝缘漆的韧性较好; 而分子链的增长, 使聚合物和金属之间的相互吸引增强, 从而提高了漆膜在铜线上的附着力.

PPENK 绝缘漆在 60 ± 2 °C 和相对湿度 $\geq 95\%$ 条件下放置 15 d 后, 其漆膜附着力仍为 1 级. 这说明 PPENK 绝缘漆具有优异的耐湿热性. 聚酰胺树脂中有大量的酰胺基团, 而耐湿热性差, 只能在干燥环境中使用.

使用特性粘度为 0.48 dL/g 的 PPENK 制成漆包线 (其中固含量为 18%, 漆液温度为 35~40 °C, T-4

粘度为 40~60 s, 涂漆次数为 11 次), 其漆膜厚度达到 0.065 mm, 在 30 m 内针孔数为 0, 圆棒卷绕直径可达到 1 d, 其平均刮破力与最小刮破力分别为 10.2 N 和 9.9 N, 在 25 °C 时最小的击穿电压为 6.9 kV, 在 400 °C 软化击穿 2 min 后未见开裂, 热冲击温度远高于 PI 漆包线标准, 缠绕成 2 d 的漆包线可以在 470 °C 放置 30 min 不开裂, 高于 PI 漆包线的 240 °C. 可见, 以 PPENK 为基料制得的绝缘漆具有优异的机械性能、电性能和热性能.

PPENK 绝缘漆性能优异的主要原因, 一是扭曲非共平面的杂萘联苯结构的引入, 使得大分子链难以伸直舒展成线形构型, 破坏其紧密堆砌, 难以形成结晶, 使 PPENK 具有比同类聚芳醚产品更好的溶解性. 而在良溶剂中, 聚合物的分子链能够充分伸展, 有利于提高漆包线的柔韧性; 二是分子链中含有大量的腈基等极性基团使分子间的偶极-偶极作用加强, 在漆膜和金属之间容易形成双电层, 产生静电引力, 提高漆包线的柔韧性和附着性; 同时, 在漆包线固化时, 聚合物的腈基在高温下发生交联, 提高了绝缘漆的热性能.

3 结 论

杂萘联苯聚醚腈酮 (PPENK) 的特性粘度和溶液的浓度增加以及漆液温度的降低会提高漆液的 T-4 流动粘度值. 扭曲非共平面杂萘联苯结构的引入, 提高了漆包线的性能. 当 PPENK 的特性粘度为 0.45~0.55 dL/g、溶液的浓度为 18%、漆液温度为 35~40 °C 时, 可以制备出机械性能、电性能和热性能远高于国家标准的漆包线.

参 考 文 献

- 1 M.Winkeler, *Electrical Insulation Magazine*, 7(4), 61(1991)
- 2 K.Ueda, *Electrical Insulation Magazine*, 5(3), 18(1989)
- 3 Y.Tatematsu, M.Mesaki, A.Higashiura, F.Sano, T.Demote, *Electrical Electronics Insulation Conference, Japan*, 427(1995)
- 4 K.Hanaoka, T.Tsuboi, S.Takahashi, K.Ueda, S.Chabata, *Electrical Electronics Insulation Conference, Japan*, 114(1991)
- 5 Y.Shibata, H.Tatsumi, M.Suzuki, H.Doshita, Y.Nagahira, *Electrical Electronics Insulation Conference, Japan*, 119(1991)
- 6 M.Katz, R.J.Theis, *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, 13(4), 24(1997)
- 7 N.R.Swain, R.Nagel, *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference, USA*, 475(1999)
- 8 Y.Mukoyama, T.Sakata, Y.Osada. U S pat 4530975, 1985
- 9 K.D.Bultermeier, J.E.Bodette, *Electrical Electronics Insulation Conference, USA*, 125(1991)

-
- 10 CHEN Lianzhou, JIAN Xigao, GAO Xia, WANG Lixin, Journal of Hebei University of Technology, **28**(5), 22(1999)
(陈连周, 蹇锡高, 高 峡, 王立新, 河北工业大学学报, **28**(5), 22(1999))
- 11 CAI Dunsheng, *New Chemical Materials*, **2**, 28(1994)
(蔡敦盛, 化工新型材料, **12**, 28(1994))
- 12 T.M.Keller, Journal of Polymer Science: Part A, **26**, 3199(1988)
- 13 S.Matsuo, Journal of Polymer Science: Part A., **32**, 2093(1994)