

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.020

玻纤增强 PBT 复合材料抗氧化体系评价方法的比较

刘琴¹, 郭绪英¹, 刘兆真¹, 韩笑^{1,2}, 贾义军^{1,2}

(1. 宁波华腾首研新材料有限公司, 浙江宁波 315400; 2. 北京市化学工业研究院有限责任公司, 北京 100084)

摘要: 为建立适用于玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)复合材料的高效、可靠抗氧化体系筛选与评价方法, 选取 5 种主抗氧化剂与 5 种辅抗氧化剂, 通过单独及复配使用制备了系列抗氧化改性 PBT 复合材料。通过扭矩变化、氧化诱导时间(OIT)、熔体流动速率(MFR)分析和短期高温老化试验对 PBT 复合材料热氧稳定性进行评价, 并以长期热老化相对温度指数(RTI)实验结果作为验证基准。结果表明, PBT 的热氧化过程中没有明显交联, 扭矩对氧化降解响应不敏感, 因此不能用转矩流变仪的扭矩变化来评价其抗热氧化能力。OIT 可用于评价抗氧化剂初期抑制材料氧化的能力, 是评价主抗氧化剂的首选手段, 但因其对过氧化物分解反应无直接响应, 在评价复配抗氧化体系时需结合其他方法综合考量, 以全面评估材料的热氧稳定性。MFR 可作为评价材料抗氧化能力的静态指标, 适用于单一或复配体系, 不仅与 RTI 结果高度相关, 也能显著缩短抗氧化剂筛选实验周期。建立了一种抗氧化体系评价方法, 通过 OIT 与 MFR 相结合初步筛选主、辅抗氧化剂, 再经短期高温老化与长期热老化 RTI 实验验证复配体系性能。经验证, 采用 245/412S 复配抗氧化剂的玻纤增强 PBT 复合材料具有最佳的长期耐热氧化能力, RTI 达 125 °C。该方法为实现 PBT 复合材料抗氧化体系的高效、可靠开发提供了可行路径。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二酯; 抗氧化剂; 耐热氧化能力; 评价方法; 熔体流动速率; 氧化诱导时间

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0163-08

Comparison of evaluation methods for antioxidant systems in glass fiber reinforced PBT composites

LIU Qin¹, GUO Xuying¹, LIU Zhaozhen¹, HAN Xiao^{1,2}, JIA Yijun^{1,2}

(1. Ningbo Huateng Shouyan New Material Co., Ltd., Ningbo 315400, China; 2. Beijing Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100084, China)

Abstract: To establish an efficient and reliable screening and evaluation methodology for antioxidant systems applicable to glass fiber-reinforced polybutylene terephthalate (PBT) composites, five primary antioxidants and five secondary antioxidants were selected to fabricate a series of antioxidant-modified PBT composites via individual application or synergistic blending of these antioxidants. The thermo-oxidative stability of the PBT composites was assessed through torque variation analysis, oxidation induction time (OIT) measurement, melt flow rate (MFR) testing, and short-term high-temperature aging experiments, with the results of long-term thermal aging relative temperature index (RTI) tests serving as the validation benchmark. The findings revealed that no significant cross-linking occurred during the thermo-oxidative process of PBT, and torque exhibited low sensitivity to oxidative degradation. Thus, torque variations measured by a torque rheometer are not suitable for evaluating the thermo-oxidative aging resistance of PBT composites. OIT can be employed to assess the initial oxidation-inhibiting capacity of antioxidants and is the preferred method for evaluating primary antioxidants. However, because OIT does not directly respond to peroxide decomposition reactions, it is necessary to integrate other analytical approaches when evaluating synergistic antioxidant systems to comprehensively assess the thermo-oxidative stability of materials. MFR can be served as a static indicator for evaluating the antioxidant capacity of materials, applicable to both single-component and synergistic systems, which not only shows a high correlation with RTI results but also significantly shortens the experimental cycle for antioxidant screening. It has been established an antioxidant system evaluation method that primary and secondary antioxidants are initially screened via the combination of OIT and MFR measurements, followed by validation of the performance of synergistic systems through short-term high-temperature aging and long-term thermal aging RTI

通信作者: 刘琴, 硕士, 研发工程师, 研究方向为工程塑料的改性及加工

收稿日期: 2025-11-19

引用格式: 刘琴, 郭绪英, 刘兆真, 等. 玻纤增强 PBT 复合材料抗氧化体系评价方法的比较[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(3): 163-170.

LIU Qin, GUO Xuying, LIU Zhaozhen, et al. Comparison of evaluation methods for antioxidant systems in glass fiber reinforced PBT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 163-170.

experiments. Verification results demonstrated that the glass fiber-reinforced PBT composite incorporating the synergistic antioxidant system of 245 and 412S exhibited the optimal long-term thermo-oxidative resistance, with an RTI of 125 °C. This methodology provides a feasible pathway for the efficient and reliable development of antioxidant systems for PBT composites.

Keywords: polybutylene terephthalate; antioxidant; thermo-oxidative resistance; evaluation method; melt flow rate; oxidation induction time

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种具有高刚性、高强度、良好电绝缘性等综合性能优异的工程塑料,广泛应用于电子电器、汽车等领域^[1-3]。然而,PBT在长期高温下易发生热氧化降解,导致分子链断裂、力学性能下降^[4]。PBT的热氧老化过程还受到温度、氧气浓度、材料配方等因素的影响,通过添加抗氧剂可以有效延缓PBT的热氧老化过程,提高材料的稳定性和使用寿命。抗氧剂通常分为主抗氧剂(如受阻酚、受阻胺类)、辅助抗氧剂(如亚磷酸酯、硫代酯类)和碳自由基捕捉剂,三者协同作用能显著提升材料的热氧化稳定性^[5-6]。因此,构建高效、稳定的抗氧化体系是提升PBT长期耐热老化性能的关键。

已有文献报道了聚合物材料抗氧化体系的评价方法,如长期热老化相对温度指数(RTI)评价方法^[7],虽然结果可靠,但实验周期长、成本高,若要实现PBT复合材料抗氧化体系的高效开发,则需要对抗氧化体系进行初步筛选。不少研究者发现,通过转矩流变仪测试、熔体流动速率(MFR)与氧化诱导时间(OIT)分析,可快速评估材料的热氧化稳定性和降解趋势,但其在PBT抗氧化体系中的适用性和准确性仍需验证。钱志军等^[8]采用转矩流变仪评估不同热稳定剂在尼龙66(PA66)体系中抗热氧老化能力,成功验证了不同铜盐对提高PA66材料热氧老化性能的差异。李登辉等^[9]讨论了不同抗氧化体系的PA66材料多次挤出后的颜色差、MFR和力学性能的变化,为PA66材料抗氧化体系的筛选提供了技术路径。

笔者以玻璃纤维增强PBT复合材料为研究对象,系统评估了单一及复配PBT抗氧化体系的抗热氧化性能,结合转矩流变仪、OIT、MFR、短期高温老化及长期老化RTI测试,探索适用于PBT抗氧化体系的评价筛选方法,并验证其与长期老化性能的一致性,从而为PBT抗氧化体系的优化提供参考依据,也为筛选PBT抗氧化体系提供更为快速便捷的方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT树脂:GX121,中国石化仪征化纤有限责任公司;

无卤阻燃剂:二乙基次磷酸铝(ADP)购于济宁市安鸿新材料有限公司,聚磷酸三聚氰胺(MPP)购于巴斯夫(中国)有限公司;

抗氧剂:四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(1010)、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(626)、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(168)、硫代二丙酸二月桂酯(DLTP)、*N,N'*-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]己二胺(1098)购于圣莱科特精细化工有限公司,1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(1330)、二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]三乙二醇酯(245)购于江苏新路达高分子材料公司,双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(1412)、3,9-双{1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(S80)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)(412S)、2,2'-硫代双[4-甲基-6-(α-甲基苯基)苯酚](501)购于上海璞展实业有限公司;

玻璃纤维:ECS11-3.0-T436H,泰山玻璃纤维有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向平行双螺杆挤出机:ZSK-30型,长径比(*L/D*)=44,南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

塑料注塑成型机:UN90A5S-V,广东伊之密精密机械股份有限公司;

电子万能试验机:WDT-W-20A1,承德精密试验机有限公司;

电子式简支梁冲击试验机:JC-25D,承德精密试验机有限公司;

水平垂直燃烧试验仪:ZZZ-RS-HL,深圳市中子测控仪器有限公司;

MFR仪:XNR-400AM,承德市世鹏检测设备有限公司;

转矩流变仪-密炼机:HAAKE Rheomix OS,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-25,美国TA仪器公司;

热氧老化烘箱:GAT-101型,中国台湾巨孚仪器工业股份有限公司;

热重(TG)分析仪:TG-50,日本岛津株式会社。

1.3 试样制备

(1)原料干燥:将PBT树脂放置鼓风干燥箱中于120℃烘3h后除去水分,冷却备用。

(2)物料混合:将PBT、无卤阻燃剂(ADP、MPP

质量比为3:1)、主抗氧剂(1010、1330、S80、1098、245)、辅抗氧剂(168、626、412S、1412、DLTP)和碳自由基捕捉剂501按照表1和表2的配方称量后,放入高速混合机混合均匀。

(3)挤出造粒:将混合好的物料通过失重称投入双螺杆挤出机熔融挤出,玻璃纤维从侧喂料单独计量加入,通过计算确定玻璃纤维含量为最终成品的30%,双螺杆挤出机的温度设置为220~235℃,螺杆转速300 r/min。

(4)样条制备:将制备好的粒子放入120℃鼓风烘箱内干燥4h后,通过注塑机注塑成型符合测试尺寸要求的样品,样条制备注塑温度为230~250℃,模具温度为60℃。

表1 空白样和单一抗氧剂PBT复合材料配方

Tab. 1 Formulation of blank sample and PBT composites with single antioxidant

Samples	PBT	ADP/ MPP	1010	1330	S80	1098	245	168	626	412S	1412	DLTP
B0	100	36										
B1	100	36	0.5									
B2	100	36		0.5								
B3	100	36			0.5							
B4	100	36				0.5						
B5	100	36					0.5					
B6	100	36						0.5				
B7	100	36							0.5			
B8	100	36								0.5		
B9	100	36									0.5	
B10	100	36										0.5

表2 复配抗氧剂PBT复合材料配方

Tab. 2 Formulation of PBT composites with composite antioxidant

Samples	PBT	ADP/ MPP	245	1098	168	412S	501
A1	100	36	0.5		1		0.3
A2	100	36		0.5	1		0.3
A3	100	36	0.5			1	0.3
A4	100	36		0.5		1	0.3

1.4 测试与表征

(1)力学性能测试。拉伸强度按GB/T 1040.2-2022进行测试,夹具间初始距离(80±5)mm,标线间距离(40±0.5)mm,拉伸速率设定10 mm/min,每组样品均平行测试5次。弯曲强度按GB/T 9341-2008进行测试,测试速率设定2 mm/min,每组样品均制备80 mm×10 mm×4 mm的样条并平行测试5次。冲击强度按GB/T 1043.1-2018进行测试,每组

样品均制备80 mm×10 mm×4 mm的样条并平行测试5次。

(2)阻燃性能测试。依照GB/T 2408-2021进行测试,制备厚度为0.8 mm的样条,每组样品均平行测试5次。

(2)MFR测试。MFR按GB/T 3682.1-2018进行测试,负载2.16 kg,每个样品设置四个测试温度点(240、250、260、270℃),每个温度点平行测试5次。

(3)OIT测试。采用DSC仪按ISO 11357-6-2018进行测试,试样先在室温下通气5 min,接着在氮气气氛中以20℃/min的速率从室温升温至实验温度并在该温度下恒定3~5 min。恒定时间结束后,立即将气体切换为同氮气流速相同的氧气或空气,记录开始出现氧化放热峰的时间。

(4)扭矩测试。参考文献[10],采用转矩流变仪

记录样品的扭矩变化,转速为40 r/min,温度设置为240 °C。先将物料熔融20 min后打开料斗盖通入空气,直至扭矩趋于平缓,记录扭矩变化的曲线。

(5)RTI测试。采用热氧老化烘箱按UL 746B-2018进行四个温度点(200、190、180、160 °C)的老化测试,根据阿伦乌尼斯方程的定义:材料寿命的对数是绝对温度的倒数的线性函数,即用线性回归分析的方法确定倒数温度的斜率和直线的最佳拟合曲线。样条每5天测试一次,每组样条平行测试5次。

(6)TG测试。在氮气氛围中,以10 °C/min的升温速率从室温(23 °C)升至550 °C,记录各个样品的初始分解温度(T_d)和质量损失最大的分解温度(T_{max})。

2 结果与讨论

2.1 单一抗氧剂的初步筛选与评价

2.1.1 转矩流变仪评价PBT复合材料的抗热氧化能力

高分子材料在高温下热氧老化的本质是在热和氧气的作用下,材料在这个过程中出现交联、断链或二者兼而有之的化学变化^[11],可以体现在转矩流变仪的扭矩变化上。聚苯醚在热氧老化过程中会发生Fries重排,从而导致分子链之间相互交联,形成网状结构,而在转矩流变仪模拟老化过程中,聚苯醚的交联过程表现为扭矩不断增大^[7]。图1为PBT复合材料添加抗氧剂前后的扭矩-时间图,从图中可以看出,B0和B1的扭矩在熔融阶段时扭矩迅速上升后逐渐下降,最后趋于平缓,直至275 min时,两者曲线也没有明显的变化和区别。据文献报

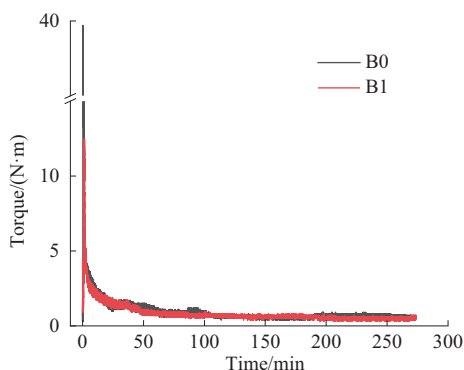


图1 PBT复合材料添加抗氧剂前后的扭矩-时间图

Fig. 1 Torque-time diagrams of PBT composites before and after adding antioxidants

道,PBT的热氧老化是一个由自由基引发的链式反应过程,伴随分子链断裂、交联及官能团演变,但是PBT在热氧化过程中只是少量交联^[12-13],因此它的熔融状态和氧化交联状态在扭矩变化上无法看出区别。由此可知:转矩流变仪评价老化只适用于热氧化过程中有明显交联的聚合物,因而不能用转矩流变仪评价PBT复合材料的抗热氧化能力。

2.1.2 OIT评价PBT复合材料的抗热氧化能力

在一定温度和有氧条件下,塑料会受到氧化的作用逐渐被诱导产生自由基,一旦塑料材料中生成自由基,即迅速吸氧,放出热量,发生链式自动氧化反应。因此利用塑料分子链断裂时的放热反应作为依据,可测试塑料在高温氧气中加速老化的程度。OIT越长,表明材料内部抗氧剂体系越完善,自由基链式反应被抑制得越久,热氧稳定性越好^[14]。图2为空白样和单一抗氧剂PBT复合材料的OIT,由图2可知,空白样B0的OIT为3.6 min,所有添加抗氧剂的PBT复合材料比未加添加抗氧剂的OIT都更长,尤其B5和B4样品具有最长的OIT,分别为19.4 min和15.5 min,这说明主抗氧剂245和1098具有最优异的抗氧化能力。然而可以明显看到辅抗氧剂的OIT变化不大,表明相比辅抗氧剂,主抗氧剂对OIT的提升效果更加明显。这是因为主抗氧剂在氧化初期起作用,它通过“氢给予”把ROO·转化成稳定的ROOH,直接结束链式反应;而辅抗氧剂主要分解氢过氧化物,本身不直接捕获ROO·,对OIT提升幅度有限^[15]。OIT试验本质上是对自由基捕获能力的快速量化,而这正是主抗氧剂的核心功能。因此得到结论:OIT可以评价老化初期主抗氧剂的抗氧效果,而不适用于辅抗氧剂的评价,若涉及协

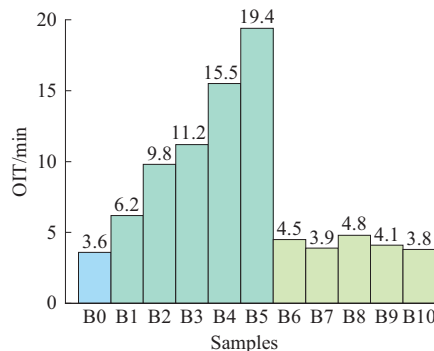


图2 空白样和单一抗氧剂PBT复合材料的OIT

Fig. 2 OIT of blank sample and PBT composites with single antioxidant

同体系或副抗氧化剂主导配方时,需要辅以其他老化测试弥补其局限。

2.1.3 MFR评价PBT复合材料的抗热氧化能力

为了探究MFR是否能作为评价抗氧化剂抗氧化能力的指标,让同一样品在不同高温下测试其MFR值,如果MFR显著升高、MFR在不同温度下变化大,说明PBT分子链因氧化断裂,而导致平均分子量下降,熔体黏度降低,即热氧化稳定性差;反之,MFR变化小或略有下降(交联占主导),则表明材料在高温下抗氧化能力强^[6]。图3为PBT复合材料分别添加5种主抗氧化剂和5种辅抗氧化剂后在不同温度下的MFR变化曲线。由图3可知,相比于空白样B0,所有加了抗氧化剂的PBT复合材料有着更好的MFR稳定性,图3a主抗氧化剂中B4和B5的MFR最低且变化最小,而图3b辅抗氧化剂中B6和B8在不同温度下MFR变化最小,因此这4种抗氧化剂即245、1098、168和412S使PBT复合材料具有更好的抗热氧化稳定性,这与OIT测试结果一致。PBT热氧老化以链断裂为主,分子量下降,材料变脆,而MFR正反映聚合物在高温加工或老化过程中因氧化降解

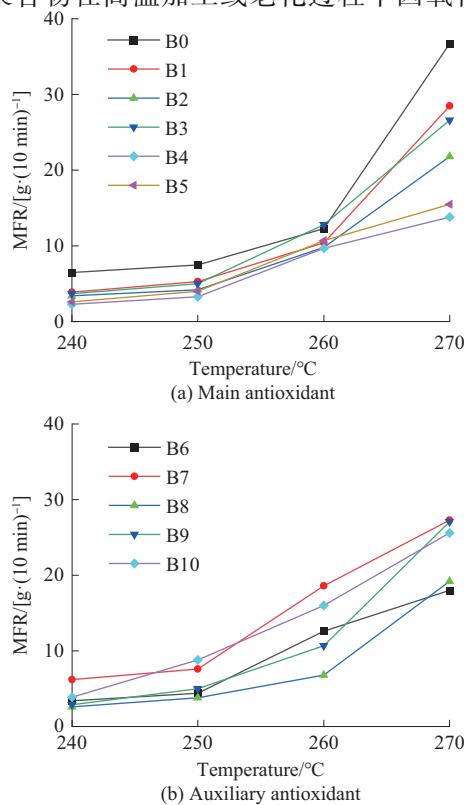


图3 空白样和单一抗氧化剂PBT复合材料不同温度下的MFR
Fig. 3 MFR of blank sample and PBT composites with single antioxidant at different temperatures

而引起的分子量下降或交联程度,从而间接反映抗氧化体系的优劣,因此结合高温下的MFR变化和OIT可以综合评估PBT复合材料的抗氧化性能,并能对抗氧化剂达到初步筛选评价的作用。

2.2 复配抗氧化体系的初期评价与长期老化分析

2.2.1 TG分析

通过前面的单一抗氧化剂MFR测试已经得出245、1098、168和412S四种抗氧化剂对PBT材料有更好的抗热氧化效果,于是将主抗氧化剂1098、245和辅抗氧化剂168、1412正交复配,同时添加碳自由基捕捉剂501作为辅助作用,最后得到四个复配抗氧化体系A1-A4。图4为复配抗氧化剂PBT复合材料的TG和DTG曲线,由图4可知,A1-A4在质量损失5%时的温度(T_d)分别为355、354、358 °C和347 °C,说明A3的热稳定性略优于其他三个复配抗氧化体系,这是因为主抗氧化剂通过叔丁基给电子活化羟基,快速捕获烷基或过氧自由基,从而终止链式降解。从DTG曲线图中可以看出,A1-A4样品质量损失最大的分解温度(T_{max})相差不大,而TG曲线显示残炭率也相近。

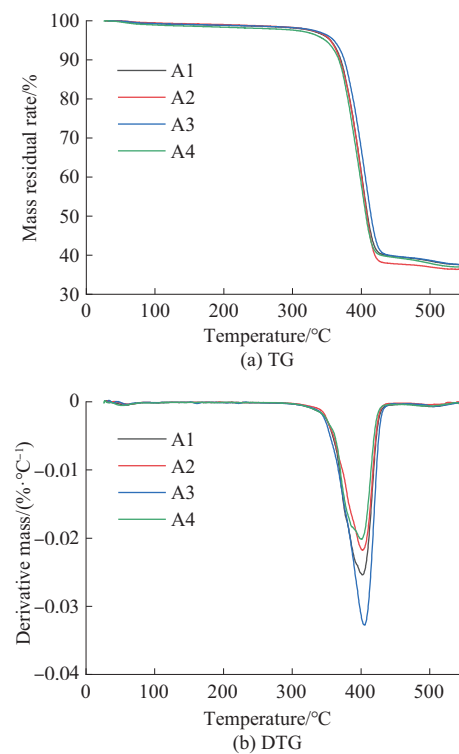


图4 复配抗氧化剂PBT复合材料的TG分析曲线
Fig. 4 TG analysis curves of PBT composites with compound antioxidant

2.2.2 MFR初步评价分析

图5为PBT复合材料复配抗氧化体系在不同温度下的MFR变化曲线。MFR的筛选原则是:MFR越低且变化越小,热稳定性越好,说明PBT复合材料在抗氧剂的作用下越稳定。从图5可以看出,A2和A3的MFR最低且MFR变化较稳定,说明PBT复合材料的抗热氧化能力为:A3>A2>A1>A4。245和1098都是受阻酚类主抗氧剂,其机理是受阻酚的羟基可释放出氢原子,与高分子材料在热、氧作用下产生的自由基(如烷基自由基R·、过氧自由基ROO·)反应,生成稳定的酚氧自由基,可以中断氧化链式反应,防止聚合物主链断裂从而延缓高分子材料的热氧老化。168和412S分别是亚磷酸酯和硫代酯类抗氧剂,它们不直接捕获自由基,而把聚合物在热、氧作用下生成的氢过氧化物(ROOH)及时中和掉,可以阻断后续自由基链反应^[17]。因此主抗氧剂和辅抗氧剂复配能发挥出协同作用,从而最大限度的提高聚合物的耐热氧化能力。

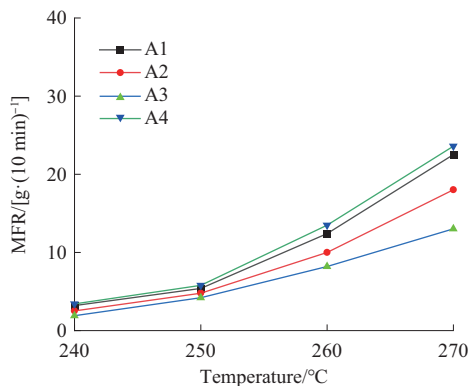


图5 复配抗氧化剂PBT复合材料不同温度下的MFR

Fig. 5 MFR of PBT composites with composite antioxidant at different temperatures

表3 复配抗氧化剂PBT复合材料的初始性能

Tab. 3 Initial performances of PBT composites with compound antioxidant

Samples	UL 94	Tensile strength/MPa	Bending strength/MPa	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	Non-notched impact strength/(kJ·m ⁻²)
A1	V-0	104	157	8.1	33.1
A2	V-0	107	157	7.8	31.9
A3	V-0	113	166	9.2	33.3
A4	V-0	103	155	8.5	30.5

2.2.4 长期热老化RTI试验分析

为了从样品A1-A4中选出最优的PBT复合材料复配抗氧化体系,笔者通过测试样品的拉伸强度在四个温度点达到50%的终点时间,构建时间的对数和绝对温度的倒数的线性函数,图7为四个样品

2.2.3 短期高温老化试验分析

前期通过OIT和MFR的初步筛选得到四个复配抗氧化体系A1-A4,将它们的热氧化烘箱中进行190 °C的短期高温老化测试,PBT复合材料复配抗氧化体系的初始力学性能见表3,图6为其在190 °C烘箱经过30天老化后的力学性能保持率。由表3可知,在阻燃性能方面,四个样品的垂直燃烧等级都达到了V-0级,这是无卤阻燃剂作用的结果;在力学性能方面,四个样品都有较好的性能,尤其样品A3的力学性能最优异,说明245/412S复配抗氧化体系与无卤阻燃PBT材料有更好的相容性。从图6可以看出,经过30天烘箱老化后,四个样品的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度都有一定的下降,这是因为PBT高温老化是“热氧裂解、水解断链和界面损伤”三重机制并行,这一过程引发自由基链式反应,酯键断裂,分子量下降,材料脆化;同时伴随局部氧化交联,造成硬度上升、强度和冲击韧性下降^[12]。图6a和图6b可以明显看到样品A3的拉伸和弯曲强度性能保持率最高,分别为75.23%和72.35%,其次是样品A2,说明245/412S复配抗氧化体系的耐高温氧化能力最好,这一结论与上述MFR结果相互印证。由图6c可知,四个样品的冲击强度性能保留率差别不大,这是因为冲击韧性的失效模式已由基体降解转变为“界面脱黏+微裂纹扩展”,而这一点是所有抗氧化体系都无法阻止的,不同抗氧化体系可以拉开拉伸和弯曲性能差距,但拉不开界面主导的冲击性能差距,当老化时间足够长,界面普遍脱黏后,冲击强度呈现平台式同步下降^[18]。

的最佳拟合曲线,通过曲线可以推测材料的RTI值。塑料的RTI是衡量其长期耐热老化能力的核心指标,数值越高,说明塑料耐老化能力越强,材料在高温应用中的寿命与可靠性越好^[7]。从图7可以看到,样品A3在每个温度点都有更长的终点时间,说明

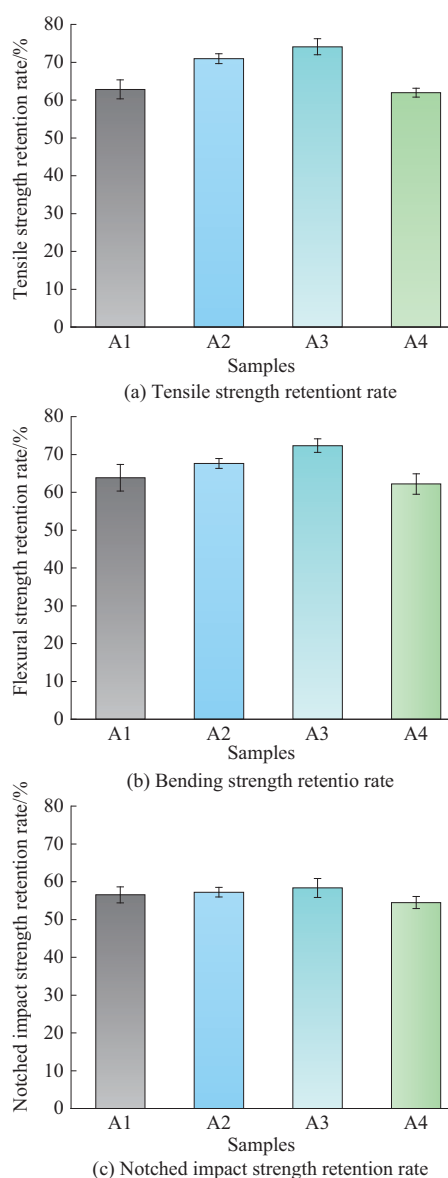


图6 复配抗氧化剂PBT复合材料老化30天后的力学性能保留率

Fig. 6 Mechanical performance retention rates of PBT composites with compound antioxidant after 30 days of aging

A3的耐老化能力更强。此外,线性方程可以外推使用60 000 h所对应的温度即RTI,通过计算得到样品A1-A4的RTI分别为118、120、125 °C和116 °C。RTI与塑料的抗氧化能力呈正相关:抗氧化体系越强,RTI越高。因为抗氧化剂通过捕获自由基、分解氢过氧化物,延缓分子链断裂,从而把性能减半的时间点向后推,使RTI得以提高。由此可知,四个抗氧化体系的长期耐热氧化能力为:A3>A2>A1>A4,这一测试结果与MFR和高温老化评价结果一致,说明245/412S复配抗氧化体系对PBT材料具有最好的耐热氧化能力。但是RTI测试结果所需周期太长,

通过MFR和OIT不仅可以初步筛选抗氧化体系,还能实现抗热氧化PBT材料的高效、可靠开发。

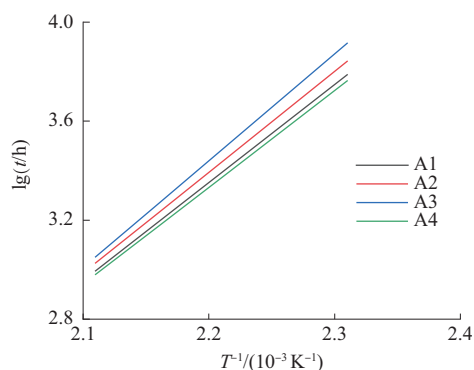


图7 复配抗氧化剂PBT复合材料的RTI拟合曲线

Fig. 7 RTI fitting curves of PBT composites with compound antioxidant

3 结论

(1)转矩流变仪评价老化只适用于热氧化过程中有明显交联的聚合物,因而不能用扭矩的变化来评价PBT材料的抗热氧化能力。

(2)OIT可以快速评价主抗氧剂的抗氧效果,而不适用于辅抗氧剂的评价,若涉及抗氧化剂复配体系则需要辅以其他测试弥补其局限。

(3)MFR可快速评价单一或复配抗氧化体系的抗氧化能力,它不仅能克服RTI所需时间周期太长的弊端,而且可以结合OIT综合评估材料的抗热氧化性能。

(4)通过短期高温老化和长期热老化RTI的分析结果可以得出:245/412S复配抗氧化体系对PBT复合材料具有最佳的抗热氧化能力,且OIT和MFR可作为初期评价筛选PBT抗氧化体系的有效手段。

参考文献

- [1] VYAVAHARE S A, KHARAT B M, MORE A P. Polybutylene terephthalate (PBT) blends and composites: A review[J]. Vietnam Journal of Chemistry, 2024, 62(5):579-589.
- [2] SONG L X, YANG B, ZHOU L, et al. Design and synthesis of POE/LLDPE functionalized with different amounts of reactive functional groups and its potential in toughening of PBT resin[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2024, 9(2):287-307.
- [3] 卜和安,刘世军,吴文洋,等. PBT工程塑料改性的研究现状及应用进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(2):109-113.
- [4] BU Hean, LIU Shijun, WU Wenyang, et al. Research status and application progress of modification of PBT engineering plastics [J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(2):109-113.
- [5] XU X Q, DENG J G, NIE S Y, et al. Effect of thermal aging on mechanical properties and morphology of GF/PBT composites[J].

- Polymers, 2023, 15(18). DOI:10.3390/polym15183798.
- [5] 周锐, 鲍路瑶, 卜伟锋, 等. 抗氧化剂协同作用机理的加速反应分子动力学研究[J]. 摩擦学学报(中英文), 2025, 45(2):325-336.
ZHOU Rui, BAO Luyao, BU Weifeng, et al. Accelerated reaction molecular dynamics study of the synergistic mechanism of antioxidants[J]. Tribology, 2025, 45(2):325-336.
- [6] 陈文秀, 王晓霞, 郭怡妍, 等. 受阻酚类抗氧化剂的应用研究进展[J]. 河南化工, 2024, 41(12):37-40.
CHEN Wenxiu, WANG Xiaoxia, GUO Yiyao, et al. Research progress on the application of hindered phenolic antioxidants[J]. Henan Chemical Industry, 2024, 41(12):37-40.
- [7] 丁超, 叶南彪, 郑一泉, 等. Haake密炼机在快速评价聚苯醚热氧稳定性中的应用[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(1):42-46.
DING Chao, YE Nanbiao, ZHENG Yiquan, et al. Application of haake mixer in rapid evaluation of thermal oxygen stability of PPE[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(1):42-46.
- [8] 钱志军, 吴国峰, 杨波, 等. 初探用转矩流变仪快速评价尼龙热氧稳定剂[J]. 广东化工, 2017, 44(11):36-38.
QIAN Zhijun, WU Guofeng, YANG Bo, et al. Preliminary study on rapid evaluation of thermal oxygen stabilizers for nylon by torque rheometer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(11):36-38.
- [9] 李登辉, 贾义军, 陈国军. 不同抗氧化体系的玻纤增强PA66的热氧老化性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):106-111.
LI Denghui, JIA Yijun, CHEN Guojun. Thermal oxidative ageing performance of glass fiber reinforced PA66 with different antioxidant systems[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):106-111.
- [10] 戴韩潇, 刘兆真, 王家欣, 等. 转矩流变仪在阻燃PPE复合材料润滑体系筛选中的应用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8):107-113.
DAI Hanxiao, LIU Zhaozhen, WANG Jiabin, et al. Application of torque rheometer in screening lubrication systems for flame-retardant PPE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):107-113.
- [11] 杨波, 郭墨林, 刘洁, 等. 交联结构对阻燃玻纤增强PPE材料热氧老化行为的影响研究[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(5):1 000-1 005.
YANG Bo, GUO Molin, LIU Jie, et al. Effect of crosslinking structure on the thermal oxygen aging behavior of flame-retardant glass fiber reinforced PPE materials[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(5):1 000-1 005.
- [12] CHEN C, PAN H Q, TU J Y, et al. Thermal aging mechanism of PBT energetic elastomer based on the evolution of microstructure[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 32. DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101655.
- [13] LUO X S, HUANG J B, WU L, et al. Theoretical study on thermal degradation mechanism of polybutylene terephthalate dimer[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 51(3):388-403.
- [14] 张兵. 无规共聚聚丙烯管材OIT测试探究[J]. 中国塑料, 2022, 36(8):107-109.
ZHANG Bing. Study on test of oxidation induction time for random copolymer polypropylene pipe[J]. China Plastics, 2022, 36(8):107-109.
- [15] 马小伟, 雷军庆, 张永海, 等. 抗氧化体系对聚乙烯性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2022, 39(2):55-57.
MA Xiaowei, LEI Junqing, ZHANG Yonghai, et al. Effect of antioxidant system on properties of PE[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(2):55-57.
- [16] 李登辉. PA66抗氧化体系的筛选和验证分析[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9):98-102, 119.
LI Denghui. Screening and verification analysis of PA66 antioxidant system[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):98-102, 119.
- [17] 黄文轩. 抗氧化剂的分类、复合性能及发展展望[J]. 石油商技, 2024, 42(6):84-93.
HUANG Wenxuan. Classification, composite properties and development prospect of antioxidants[J]. Petroleum Products Application Research, 2024, 42(6):84-93.
- [18] 徐美玲, 何书珩, 赵丽萍. 热氧老化对长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能影响[J]. 上海塑料, 2022, 50(4):21-25.
XU Meiling, HE Shuheng, ZHAO Liping. Effects of thermal oxygen aging on mechanical properties of long glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. Shanghai Plastics, 2022, 50(4):21-25.