

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.005

抗热氧化 PPS 复合材料的制备及性能研究^{*}

张勇,张蕊萍,黄玉莲,戴晋明,连丹丹

(太原理工大学轻纺工程学院,山西晋中 030600)

摘要: 针对聚苯硫醚(PPS)在高温工况下极易氧化的问题,在制备过程中,添加一种耐高温抗氧剂 KYN-818,利用双螺杆挤出机制备抗热氧化 PPS 复合材料,采用傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪和微机控制电子万能拉力试验机分别研究了 PPS 复合材料的结构、热性能、氧化诱导温度和力学性能。结果表明,在 PPS 复合材料谱线中, KYN-818 与 PPS 之间没有形成新的官能团;当 KYN-818 质量分数为 0.3% 时, PPS 复合材料的氧化诱导温度较纯 PPS 提高 10℃; KYN-818 起到增塑剂和异相成核剂的作用,使 PPS 复合材料的玻璃化转变温度降低 5℃ 左右,降温结晶温度向高温方向移动; KYN-818 的添加,没有削弱 PPS 复合材料的拉伸断裂强度,但使其断裂伸长率略有降低。

关键词: 聚苯硫醚; 抗氧剂; 热性能; 氧化诱导温度

中图分类号: TQ326.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0022-04

Preparation and Properties of PPS Composites with Anti Thermal Oxidation Resistance

Zhang Yong, Zhang Ruiping, Huang Yulian, Dai Jinming, Lian Dandan

(College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract : Aiming at poly(phenylene sulfide)(PPS) easily oxidized at high temperature condition, PPS composites with thermal oxidation resistance were prepared using the twin screw extruder, adding a high temperature antioxidant KYN-818 during the manufacturing process. The structure, thermal properties, oxidation induction temperature and the mechanical properties of the composites were studied using FTIR, DSC and computer-controlled electronic universal testing machine respectively. The results show that the new functional groups is not formed between KYN-818 and PPS in the spectral line of the composites. The mass fraction of antioxidant KYN-818 is 0.3%, the oxidation induction temperature of the composites than pure PPS raises 10℃. KYN-818 plays the role of the plasticizer and heterogeneous nucleation agent, so that the glass transition temperature of the composites reduces about 5℃ and cooling crystallization temperature moves to higher temperature. Adding of KYN-818, does not impair the tensile strength of the composites, just making the elongation at break decreased slightly.

Keywords : poly(phenylene sulfide); antioxidant; thermal property; oxidative induction temperature

聚苯硫醚(PPS)具有优良的热稳定性、化学稳定性、尺寸稳定性及耐腐蚀性等^[1], PPS 纤维主要用于特种功能的过滤材料,如热电厂的高温袋式除尘、垃圾焚烧烟气过滤等领域。随着我国大力推行节能减排政策,烟气粉尘排放标准以及 PM2.5 粒子的排放标准将会进一步提高,从而对滤料质量和性能将有更高的要求。然而, PPS 滤料大分子结构中的碳硫键的键级最小,是大分子链中的薄弱环节^[2]。在高温下易形成大分子自由基,进而与氧气结合形成亚砷或砷,严重影响其使用寿命,限制了其更广泛应用^[3-4]。

目前国内外对 PPS 抗氧化的研究较少,主要侧重于将纳米粒子、普通抗氧剂添加到 PPS 基体中,以提高 PPS 复合材料的抗热氧化性能^[5-7]。但随之也带来了问题,一是纳米粒子由于表面内聚能较大,

使得其在 PPS 基体中团聚现象严重,在改善抗热氧化性能的同时,也降低了材料的综合性能;二是普通抗氧剂的分解温度较低,在 PPS 熔融过程中,抗氧剂过早分解,不能起到抗氧化的作用,同时生成的分解物还会对 PPS 的性能产生不良的影响。

抗氧剂 KYN-818 作为一种受阻胺抗氧剂,其分解温度在 350℃ 以上,从其结构上可知,苯环上的对位上有两个酰胺基,酰胺基能够与合成 PPS 过程中残留的变价金属离子络合,将其稳定在一个价态,阻止金属离子催化过氧化物继续分解产生自由基。

^{*} 山西省回国留学人员科研资助项目(2010-044),山西省自然科学基金(青年)基金项目(2012020021-6),太原理工大学青年基金项目(2012L027)

联系人:戴晋明,教授,博士生导师,研究方向为功能纤维的制备

收稿日期:2014-03-22

另外, KYN-818 上的氨基为强供电子基,可使游离基 $R\cdot$ 变成 RH ,进而终止自由基的链锁反应^[8]。所以抗氧剂 KYN-818 上的酰胺基与氨基可协同改善 PPS 的热氧化过程,阻止大分子链的断裂,提高 PPS 的抗氧化性和耐温性。

笔者选用抗氧剂 KYN-818 与 PPS 熔融共混,在不削弱 PPS 优异性能基础上,提高其耐热氧化性,以期得到抗热氧化效果好的 PPS 复合材料,使其广泛应用于垃圾焚烧站、发电厂等高温滤袋除尘领域。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS 切片: 0316C1, 日本宝理株式会社;

抗氧剂: KYN-818, 白色结晶粉末, 熔点为 270 ~ 275℃, 山西省化工研究院。

1.2 主要仪器与设备

真空转鼓干燥机: SZG-50 型, 常州福亿干燥设备有限公司;

真空烘箱: 101-2A 型, 泸南电炉烘箱厂;

双螺杆挤出机: CTE35 型, 科倍隆(南京)机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: TENSOR27 型, 德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q100 型, 美国 TA 公司;

微机控制电子万能拉力试验机: GMT4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 PPS 复合材料的制备

将质量分数分别为 0.1%, 0.2%, 0.3% 的 KYN-818 分别与 PPS 切片在双螺杆挤出机中混合均匀, 加热熔融挤出, 经水浴拉条、切粒, 制备 PPS 复合材料。在切粒之前, 截取一定长度的试样, 以备后续测试使用。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 采用薄膜法对 KYN-818、纯 PPS 和 KYN-818 质量分数为 0.3% 的 PPS 复合材料进行 FTIR 测试, 扫描范围为 500 ~ 4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

DSC 测试: 根据 GB/T 19466.3-2004, 在 N_2 保护下, 以 20℃/min 的升温速率从常温升至 320℃, 平衡 5 min 后, 再以 20℃/min 的速率降温至室温, 由计算机自动绘制并得到 PPS 复合材料的 DSC 曲线及数据。

氧化诱导温度测试: 根据 GB/T 19466.6-

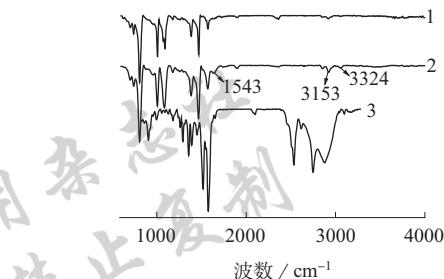
2009, 用 DSC 仪测试后, 对氧化诱导温度的数据进行处理。采用偏移法, 在距离第一条基线 0.05 W/g 处画一条与其平行的第二条基线。第二条基线与放热曲线的交点即为氧化诱导温度。

力学性能测试: 对于截取的一定长度的试样, 保证其有效长度为 10 cm, 以 5 mm/min 的速率拉伸, 记录拉伸断裂应力及断裂伸长率。利用体积法计算试样的平均截面积, 得到试样的拉伸断裂强度, 每个试样重复 5 次, 取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为纯 PPS, KYN-818 及 KYN-818 质量分数为 0.3% 的 PPS 复合材料的 FTIR 谱图。



1—纯 PPS; 2—KYN-818 质量分数为 0.3% 的 PPS 复合材料;
3—KYN-818

图 1 纯 PPS, KYN-818 及 PPS 复合材料的 FTIR 谱图

从图 1 可以看出, KYN-818 质量分数为 0.3% 的 PPS 复合材料的谱线较纯 PPS 的谱线在 3324, 3153, 1543 cm^{-1} 处明显存在吸收峰, 对比 KYN-818 的谱线, 1543 cm^{-1} 处为 N—H 键的弯曲振动 (酰胺 I 带), 3324 cm^{-1} 和 3153 cm^{-1} 处为 N—H 键的伸缩振动 (酰胺 II 带)。综上所述, 根据吸收峰的位置可以判定 PPS 复合材料中存在抗氧剂 KYN-818。比较 3 条谱线可以发现, 抗氧剂 KYN-818 和纯 PPS 呈现各自独立的结构特征峰, 可见抗氧剂与 PPS 之间没有形成新的官能团。

2.2 KYN-818 对 PPS 复合材料热性能的影响

(1) KYN-818 对 PPS 复合材料玻璃化转变温度 (T_g) 的影响。

KYN-818 对 PPS 复合材料 T_g 的影响如表 1 所示。

表 1 KYN-818 对 PPS 复合材料 T_g 的影响

KYN-818 质量分数 / %	T_g / °C
0	95.12
0.1	90.01
0.2	91.15
0.3	89.15

玻璃化转变对应高聚物链段运动的“冻结”或“解冻”过程, 链段运动通过主链的单键内旋转来实

现^[9]。从分子运动角度看, T_g 是大分子链段开始运动的温度。由表 1 可以看出, 加入抗氧剂 KYN-818 后, PPS 复合材料的 T_g 较纯 PPS 下降 5℃ 左右, 表明 KYN-818 对 PPS 的 T_g 有促进作用, 使得大分子链段在较低的温度下就开始运动。其原因在于 KYN-818 作为一种小分子物质, 在 PPS 基体中起增塑的作用。KYN-818 的存在削弱了 PPS 分子链

间的应力, 增加了聚合物分子链的移动性, 使得体系中有比较多的自由体积, 链段起始运动的温度呈下降趋势, 即表现为 T_g 降低。

(2) KYN-818 对 PPS 复合材料结晶性能的影响。

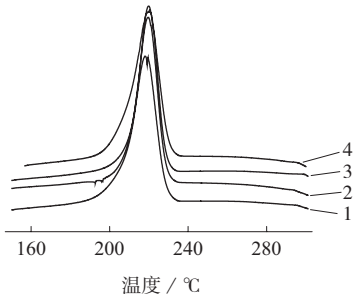
KYN-818 对 PPS 复合材料结晶性能的影响如表 2 所示。

表 2 KYN-818 对 PPS 复合材料结晶性能的影响

KYN-818 质量分数 / %	熔融温度 / °C	热结晶温度 / °C	过冷度 / °C	冷结晶热焓 / (J·g ⁻¹)	熔融热焓 / (J·g ⁻¹)	结晶度 / %
0	280.34	217.77	62.34	26.35	46.02	25.38
0.1	280.20	219.61	60.59	21.98	46.64	31.82
0.2	279.87	219.93	59.94	22.29	43.36	27.19
0.3	279.88	220.03	60.46	24.49	45.04	26.52

由表 2 可知, PPS 复合材料的熔融温度较纯 PPS 变化不大, 但结晶度呈现不同程度的增大。KYN-818 是一种有机结晶粉末, 在降温过程中, KYN-818 形成的少部分晶体, 在 PPS 结晶过程中可能会起到异相成核的作用, 促进 PPS 微晶的形成。另外, 随着 KYN-818 含量的增加, PPS 复合材料的结晶度有降低的趋势。这是因为虽然抗氧剂 KYN-818 能延缓 PPS 的热氧化, 减弱了 PPS 的氧化交联, 但过多的晶粒会阻碍大分子链段运动, 使链段向晶核扩散困难, 影响链段的规整排列, 从而使结晶度下降。

PPS 复合材料的降温结晶曲线如图 2 所示, 结合表 2 可知, 在相同的降温条件下, 添加了 KYN-818 的 PPS 复合材料较纯 PPS 的热结晶峰温向高温方向移动, 过冷度降低 2~3℃。根据结晶动力学理论可知, 过冷度越小, 结晶能力越大, 反之越小^[10]。表明添加 KYN-818 提高了 PPS 晶核形成的能力, 证实了 KYN-818 在 PPS 结晶过程中起到异相成核的作用。



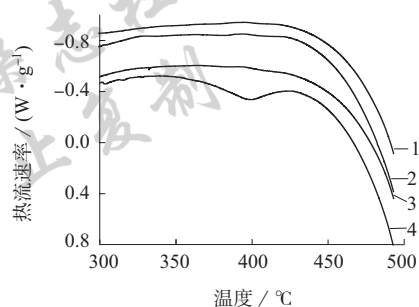
KYN-818 质量分数: 1—0%; 2—0.1%; 3—0.2%; 4—0.3%

图 2 PPS 复合材料的降温结晶曲线

2.3 KYN-818 对 PPS 复合材料氧化诱导温度的影响

氧化诱导温度的测定可以作为高分子材料热

氧化稳定性的一种度量, 采用 DSC 测定材料的氧化诱导温度是评价高分子材料热氧化稳定性的重要方法。图 3、表 3 分别为 PPS 复合材料的氧化诱导温度曲线和数据。



KYN-818 质量分数: 1—0%; 2—0.1%; 3—0.2%; 4—0.3%

图 3 PPS 复合材料的氧化诱导温度曲线

表 3 PPS 复合材料的氧化诱导温度数据

KYN-818 质量分数 / %	氧化诱导温度 / °C
0	430
0.1	431
0.2	432
0.3	440

由图 3、表 3 可以看出, 在氧气氛围的升温环境中, 添加了 KYN-818 的 PPS 复合材料的氧化诱导温度较纯 PPS 有一定程度的升高, 其中, 添加 KYN-818 质量分数为 0.3% 时, PPS 复合材料的氧化诱导温度较纯 PPS 提高 10℃。表明添加 KYN-818 提高了 PPS 复合材料的耐热氧化性能。其原因在于 KYN-818 含有极性较强的抗氧基团——酰胺基, 当 PPS 复合材料暴露在高温氧气环境中时, KYN-818 的酰胺基团首先会接受来自外界的攻击, 酰胺基中 H 的活性相对较高, 可捕获 PPS 复合材料周围的 O· 形成氢键, 吸收能量, 减轻氧气对 PPS 的侵蚀, 进而提高 PPS 复合材料的耐高温氧化温度^[11]。

由图 3 还可以看出, 随着 KYN-818 含量的增

加,PPS 复合材料的氧化诱导温度向高温移动,表明 PPS 复合材料的耐热氧化性能随着 KYN-818 含量的增加而提高。但是,当 KYN-818 质量分数为 0.3% 时,PPS 复合材料的氧化诱导温度曲线出现了双峰,可能是由于部分 KYN-818 的热降解造成的。因此,在后续的共混纺丝过程中,KYN-818 的质量分数应小于 0.3%。

2.4 KYN-818 对 PPS 复合材料力学性能的影响

表 4 为 KYN-818 对 PPS 复合材料力学性能的影响。

表 4 KYN-818 对 PPS 复合材料力学性能的影响

KYN-818 质量分数 / %	拉伸断裂 应力 / N	截面积 / mm ²	拉伸断裂强 度 / MPa	断裂伸 长率 / %
0	168.098	3.80	44.24	2.75
0.1	175.558	4.01	43.78	1.62
0.2	189.057	4.24	43.59	1.80
0.3	170.209	3.09	44.16	1.50

从表 4 可以看出,添加 KYN-818 后,PPS 复合材料基本维持了纯 PPS 的拉伸断裂强度,但使断裂伸长率略有降低。分析原因是,KYN-818 在 PPS 基体中起到增塑剂的作用,减小了高分子链之间的作用力,另外复合材料自身的结晶度提高,两者使得拉伸断裂强度变化不大。大分子微晶体的存在和结晶度增大,使链的滑移减少,其抵抗外力的能力增加,形变减小,表现为断裂伸长率略有降低。

3 结论

(1) 在 PPS 复合材料谱线中,KYN-818 与 PPS 分别呈现各自的特征峰,没有生成新的官能团。

(2) KYN-818 作为小分子物质,对 PPS 基体起到增塑作用,使 PPS 复合材料的 T_g 下降 5℃ 左右。

(3) 添加 KYN-818 后,PPS 复合材料基本维持了纯 PPS 的拉伸断裂强度,但其断裂伸长率略有降低。

(4) 随着 KYN-818 含量的增加,PPS 复合材料的氧化诱导温度有一定程度的提高,当 KYN-818 的质量分数为 0.3% 时,PPS 复合材料的氧化诱导温度较纯 PPS 提高 10℃;由于 KYN-818 的高温分解,在后续的共混纺丝过程中,KYN-818 的质量分数应小于 0.3%。

参考文献

- [1] 张浩,马海燕,胡祖明,等.纤维级聚苯硫醚的研究进展[J].材料导报,2007,20(9):64-67.
Zhang Hao, Ma Haiyan, Hu Zuming, et al. The research of development of fiber-grade polyphenylene sulfide[J]. Materials Review, 2007, 20(9):64-67.
- [2] 何国仁,曾汉明,胡江,等.不同氧化处理的聚苯硫醚结构和性能[J].高分子科学与材料工程,1986,29(6):16-21.
He Guoren, Zeng Hanming, Hu Jiang, et al. The structure and properties of polyphenylene sulfide cured by different oxidation treatment[J]. Polymeric Materials & Engineering, 1986, 29(6):16-21.
- [3] 刘婷,陈彦模,闫波,等.共混改性聚苯硫醚纤维光稳定性的研究[J].合成纤维工业,2008,31(3):8-11.
Liu Ting, Chen Yanmo, Yan bo, et al. Study on photo stability of blending modified polyphenylene sulfide fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008, 31(3):8-11.
- [4] 朱锐钊,张鹏,赵耀明.国内耐高温滤材用合成纤维的应用研究进展[J].合成纤维工业,2011,35(5):52-54.
Zhu Ruitian, Zhang Peng, Zhao Yaoming. Application research progress in heat-resistant synthetic fiber for filter in China[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2011, 35(5):52-54.
- [5] 王桦,覃俊,陈丽萍.聚苯硫醚纤维及其应用[J].合成纤维,2012,41(3):7-12.
Wang Hua, Qin Jun, Chen Liping. High performance polyphenylene sulfide fiber and its application[J]. Synthetic Fiber in China, 2012, 41(3):7-12.
- [6] 王升,刘鹏清,朱墨,等.炭黑改性聚苯硫醚纤维性能研究[J].合成纤维工业,2010,33(3):5-8.
Wang Sheng, Liu Pengqing, Zhu Mo, et al. Properties of carbon black modified polyphenylene sulfide fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2010, 33(3):5-8.
- [7] 刘艳伟,卢艾,杨海波.聚苯硫醚热交联特性研究进展[J].高分子通报,2012,26(8):74-79.
Liu Yanwei, Lu Ai, Yang Haibo. Research on thermal cross-linking character of poly(phenylene sulfide)[J]. Polymer Bulletin, 2012, 26(8):74-79.
- [8] 李玉龙.高分子材料助剂[M].北京:化学工业出版社,2008.
Li Yulong. Polymer additives [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2008.
- [9] Wu Defeng, Zhang Yisheng, Zhang Ming, et al. Morphology, non-isothermal crystallization behavior, and kinetics of poly(phenylene sulfide) / polycarbonate blend [J]. J App Polym Sci, 2007, 105(2):739-748.
- [10] 郭雪萍.吸湿性聚苯硫醚纤维的制备及其结构与性能的研究[D].太原:太原理工大学,2012.
Guo Xueping. The research on the preparation and properties of polyphenylene sulfide fiber[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.
- [11] 万继宪.聚苯硫醚的合成及抗氧化改性的研究[D].杭州:浙江理工大学,2012.
Wan Jixian. Study on the preparation and characterization of anti-oxidizing polyphenylene sulfide[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2012.