

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.019

抗氧剂对聚亚苯基砜热稳定性影响

杨硕^{1,2,3}, 叶少勇^{1,2}, 高红军^{1,2}, 孙学科^{1,2}, 姜苏俊^{1,2}, 曹民^{1,2}, 冯彦洪³

(1. 金发科技股份有限公司, 广东省特种工程塑料重点实验室, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050; 3. 华南理工大学, 聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510641)

摘要: 为了解决聚亚苯基砜(PPSU)加工过程中强剪切以及瞬时高温导致材料发生降解、黄变的问题,在PPSU挤出过程中加入耐高温抗氧剂(P-EPQ)制备了PPSU/P-EPQ材料。热重分析测试显示,加入质量分数0.5%的抗氧剂后,PPSU在氮气下的热分解温度($T_{d2\%}$)提高了3.7℃,在空气氛围下的 $T_{d2\%}$ 提高12.5℃。进一步利用Kissinger方法分析了PPSU和PPSU/P-EPQ材料的非等温热分解动力学。计算结果显示,加入抗氧剂之后,PPSU在氮气下的热分解表观活化能由113 kJ/mol提升至220 kJ/mol,在空气下的热分解表观活化能由275 kJ/mol提升至318 kJ/mol,材料的热稳定性明显提高。

关键词: 聚亚苯基砜; 抗氧剂; 热稳定性

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0096-06

Effect of Antioxidants on the Thermal Stability of Poly(phenylene sulfone)

Yang Shuo^{1,2,3}, Ye Shaoyong^{1,2}, Gao Hongjun^{1,2}, Sun Xueke^{1,2}, Jiang Sujun^{1,2}, Cao Min^{1,2}, Feng Yanhong³

(1. Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Guangzhou 510663, China; 2. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519050, China; 3. National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: In order to solve the problem of poly(phenylene sulfone) (PPSU) degradation and yellowing caused by high shear and instantaneous high temperature during processing, PPSU/P-EPQ material was prepared by adding high-temperature antioxidant during the extrusion. Thermogravimetric analysis shows that after adding 0.5wt% antioxidant, the thermal decomposition temperature $T_{d2\%}$ of PPSU under nitrogen was increased by 3.7℃, and $T_{d2\%}$ under air atmosphere is increased by 12.5℃. Furthermore, the non-isothermal thermal decomposition kinetics of PPSU and PPSU/P-EPQ materials are analyzed using Kissinger method. The calculation results show that the apparent activation energy of thermal decomposition of PPSU under nitrogen increases from 113 kJ/mol to 220 kJ/mol by adding the antioxidant, and the apparent activation energy of thermal decomposition under air increases from 275 kJ/mol to 318 kJ/mol, which significantly improves the thermal stability of the material.

Keywords: poly(phenylene sulfone); antioxidant; thermal stability

聚芳醚砜是化学结构中含有砜基(—SO₂—)的芳香族非晶聚合物,是特种工程塑料中的重要品种。目前,已经商业化的聚芳醚砜主要有三个品种,即双酚A型聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)和聚亚苯基砜(PPSU)^[1]。聚芳醚砜具有优异的力学性能、介电性能、耐热性、阻燃性、耐蠕变性和化学稳定性,已经在

电子电气、汽车、医疗卫生和家用食品等领域内获得了广泛应用^[2-4]。与其它聚芳醚砜相比,PPSU具有更优异的耐冲击性能,同时耐水煮和蒸汽反复消毒,因此PPSU也被广泛应用于婴儿奶瓶、食品容器等领域。

作为一种透明性树脂,PPSU在应用于食品容

基金项目: 广州市科技计划项目(201906010019)

通信作者: 杨硕,博士,主要从事特种工程塑料研发及产品应用开发工作 E-mail: yangshuo@kingfa.com.cn

收稿日期: 2020-09-27

引用格式: 杨硕,叶少勇,高红军,等. 抗氧剂对聚亚苯基砜热稳定性影响[J]. 工程塑料应用,2020,48(12): 96-101.

Yang Shuo, Ye Shaoyong, Gao Hongjun, et al. Effect of antioxidants on the thermal stability of poly(phenylene sulfone)[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 96-101

器时,消费者对制品的外观美观性提出了更高的要求。张友捷等^[5]研究了PPSU在氮气和氧气氛围下的热分解动力学,结果显示,氮气氛围中PPSU的热降解起始温度为538℃,氧气氛围中PPSU热降解起始温度为517℃;说明与其它普通材料相比,PPSU具有更优异的热稳定性。但是,T. Dorf等^[6]的研究显示,PPSU在超声加工过程中会发生降解,同时傅里叶变换红外光谱(FTIR)的测试结果也显示PPSU加工后的分子结构会发生明显的变化。虽然在常规的挤出和注塑过程中,PPSU的加工温度在330~390℃,并不会超过其初始分解温度,但是加工过程中的强剪切作用和瞬时高温依然会导致PPSU发生断链而降解。从而导致透明性制品的颜色发生黄变、制品内部出现气泡等外观问题,影响消费者的使用体验以及材料的进一步应用。

目前,PPSU材料热稳定性相关的研究主要是研究材料的热裂解行为^[7-10],即通过不同的测试方法对材料高温下的热裂解行为进行研究,对材料的热稳定性提高,特别是加工过程中的热稳定性并未提出明确的解决方法。目前,提高材料热稳定性的常用方法是添加抗氧剂,已经有研究将耐高温的抗氧剂应用到特种工程塑料中^[11]。笔者首先验证了PPSU在氮气和空气氛围下以及在高温等温过程中的热稳定性;进一步制备了添加质量分数0.5%耐高温抗氧剂的PPSU材料,并与未添加抗氧剂的样品在相同加工历史下的热稳定性进行了对比。同时,利用Kissinger方法研究了两种材料在不同气体氛围下的热分解动力学。研究结果显示,抗氧剂可以显著提高PPSU在加工过程中的热稳定性,也为增加材料制件的美观性提供了新的思路。

1 实验方法

1.1 主要原材料

PPSU:商品名Visulfon B002P,粉末平均粒径500 μm,熔体流动速率(MFR)为30 g/10 min (365℃/5 kg),金发科技股份有限公司;

耐高温抗氧剂:商品名Hostanox P-EPQ,科莱恩化工(中国)有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:TES-40A型,南京瑞亚佛斯特高聚物装备有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA 209F3,德国耐驰公司;

FTIR仪:TENSOR II型,德国布鲁克公司。

1.3 样品制备

为了考察抗氧剂对PPSU热稳定性的影响,PPSU树脂粉末和质量分数为0.5%的抗氧剂P-EPQ预先在高速混合机中混合均匀,然后投入双螺杆挤出机中熔融共混,熔体经圆形口模挤出成条,进入水槽冷却后经切粒机造粒得到PPSU/P-EPQ复合材料颗粒。其中,挤出螺杆转速为300 r/min,加工温度为300~360℃。另外,为保证材料相同的加工历史,纯PPSU树脂粉末也投入双螺杆挤出机中,在相同的挤出工艺下挤出造粒得到PPSU颗粒。

1.4 性能测试

TG分析:取8~10 mg PPSU粉末、PPSU颗粒和PPSU/P-EPQ颗粒至于陶瓷坩埚中,使用TG分析仪分别在氮气和空气氛围中测试,气体流量30 mL/min,升温速率分别为2,5,10,20℃/min和30℃/min。

FTIR测试:将TG分析前后的PPSU样品置于260℃的小型压机下制成厚度约20 μm的薄片,然后置于FTIR上采用透射模式测试,扫描次数为64,分辨率为2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 PPSU在氮气和空气氛围下的热分解行为

PPSU有较好的热稳定性,材料的玻璃化转变温度为220℃、长期使用温度高达180℃。为了验证PPSU的在高温下的热稳定性,PPSU粉末被置于TG分析仪中在400℃等温1 h,测试其在氮气和空气的氛围下的TG曲线,如图1所示。由图1看出,PPSU没有表现明显的热失重行为;而且,在等温1 h后,PPSU粉末在氮气和空气氛围的质量保持率分别为99.54%和99.55%,说明即使在400℃,PPSU依然有较好的热稳定性。进一步对TG测试前后的PPSU样品进行FTIR测试,其FTIR曲线如图2所示。

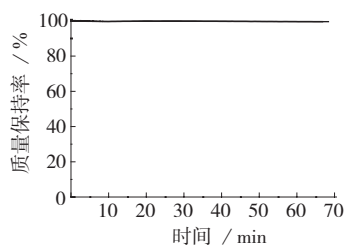


图1 PPSU粉末在氮气和空气氛围下的TG曲线

从图2可以看出,与TG测试前的PPSU粉末相比,氮气和空气氛围等温后的PPSU的FTIR曲线重合,没有异常的出峰和峰位置偏移;说明在等温

前后,PPSU的分子结构并未发生明显的结构变化。综合TG和FTIR的测试,可以看出即使在400℃,PPSU依然能保持极低的失重率且分子结构完整,说明材料的热稳定性较好。

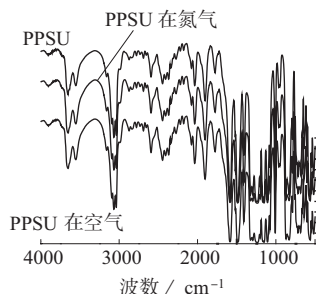


图2 TG测试前PPSU及400℃等温1h后PPSU的FTIR谱图

然而,在PPSU材料实际应用过程中,加工过程依然会导致材料发生降解、变色等一系列问题。因此,有必要研究PPSU在高温下的热分解行为,以及进一步提高PPSU的热稳定性。图3是未挤出的PPSU粉末分别在氮气和空气氛围下的TG曲线和DTG曲线。升温速率为2℃/min。

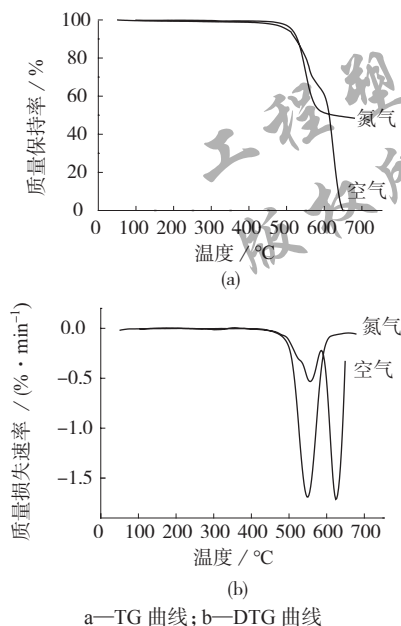


图3 PPSU粉末在氮气和空气氛围下的TG和DTG曲线

从图3可以看出,PPSU在氮气和空气氛围下表现出不同的热分解行为。表1列出氮气和空气氛围下PPSU粉末在2%,5%失重下的分解温度以及质量保持率。在氮气氛围下,PPSU升温至700℃依然保持有较高的质量保持率,约48.4%;且在549.5℃,失重速率达到最大(见图3b),表现出典型的一段热分解行为。在空气氛围下,PPSU在650℃左右即完全失重,而且表现出两段热失重行为,分别在556.4℃和624.9℃失重速率达到最大。在氮气氛

围下,PPSU热分解过程首先是主链的随机断裂,砜键断裂生成的二氧化硫和醚键断裂生成的苯酚为主要气体产物。650℃后进入碳化阶段,曲线平缓,失重速率趋近于零,释放出少量大分子的有机气相产物,如二苯并呋喃、二苯醚等,最后的残渣是无氧条件下稳定的含碳化合物^[12-13]。而PPSU在空气中降解的第一阶段和氮气气氛下相同,即主链的随机断裂,第二阶段比较复杂,既有碳化过程又有碳化产物被氧化的过程。另外,从表1可看出,PPSU材料在不同气体氛围下,体系失重2%对应的温度($T_{d2\%}$)和失重5%对应的温度($T_{d5\%}$)表现出明显差异;氮气氛围下的分解温度明显高于空气氛围下,说明在氧气参与下PPSU的热分解明显加剧。

表1 氮气和空气氛围下PPSU粉末在2%,5%失重下的分解

气氛	温度以及质量保持率		
	$T_{d2\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	质量保持率/%
氮气	489.2	516.6	48.4
空气	452.5	500.9	0

2.2 抗氧剂对PPSU热稳定性的影响

既然空气中的氧气会加速PPSU的热降解,考虑在PPSU中引入抗氧剂来提升热稳定性。通过对不同抗氧剂耐温性进行筛选,最终选择耐高温的抗氧剂P-EPQ。图4是挤出造粒的PPSU颗粒和加入了质量分数0.5%的P-EPQ抗氧剂的PPSU/P-EPQ颗粒分别在氮气和空气氛围下的TG曲线;其中体系 $T_{d2\%}$ 和 $T_{d5\%}$ 以及质量保持率数据列于表2。

在氮气氛围下,PPSU和PPSU/P-EPQ均表现出了典型的一段热分解行为;不同的是,PPSU/

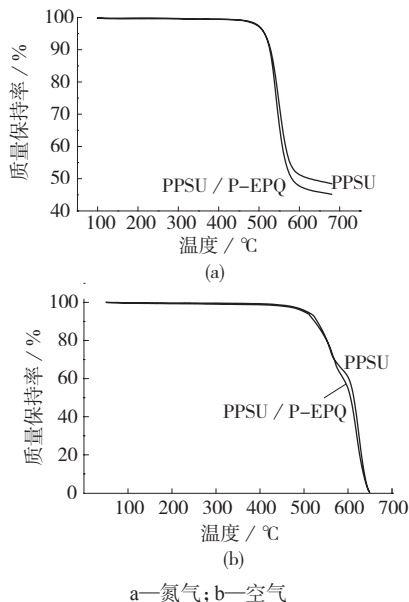


图4 PPSU和PPSU/P-EPQ颗粒的TG曲线

P-EPQ 颗粒的失重温度 $T_{d2\%}$ 和 $T_{d5\%}$ 均高于 PPSU 颗粒,分别提升了 3.7°C 和 2.2°C ,说明加入 P-EPQ 后材料的初始分解温度增加。由于抗氧剂的耐温性比 PPSU 更差,随着温度的进一步升高,PPSU/P-EPQ 的热分解速度加快,而且在抗氧剂自身分解的影响之下,最终的质量保持率为 45.2% ,低于 PPSU 的 48.5% 。另外,在空气氛围下,PPSU 和 PPSU/P-EPQ 表现出明显的两段热分解行为,且两者的最终质量保持率为 0 ;同样,PPSU/P-EPQ 颗粒的失重温度 $T_{d2\%}$ 和 $T_{d5\%}$ 均高于 PPSU 颗粒,分别提升了 12.5°C 和 5.9°C 。结合 PPSU/P-EPQ 在氮气和空气氛围下的表现可以看出,在 PPSU 中引入耐高温的抗氧剂可以提升材料的初始热分解温度,提高 PPSU 的热稳定性。

表 2 氮气和空气氛围下 PPSU 和 PPSU/P-EPQ 颗粒在 2% 、 5%

失重下的分解温度以及质量保持率				
气氛	样品	$T_{d2\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	质量保持率/ $\%$
氮气	PPSU	486.5	511.2	48.5
	PPSU/P-EPQ	490.2	513.4	45.2
空气	PPSU	453.4	501.1	0
	PPSU/P-EPQ	465.9	507.0	0

2.3 含有抗氧剂的 PPSU 热分解动力学研究

目前,关于材料热分解反应动力学的相关研究,非等温热分解动力学常用的方法是 Kissinger 方法^[14],而等温热分解动力学常用的方法是 Flynn 方程^[15]。聚合物的加工过程是非等温的,因此笔者着重讨论材料的非等温热分解动力学。

H. E. Kissinger 在 1957 年提出了描述热分解反应动力学的 Kissinger 方程,并且得到了广泛的应用。其具体公式如下:

$$\ln(\Phi/T_{\max}^2) = \ln[A_n(1-\alpha)_m^{n-1}] - E/RT_{\max}$$

式中: Φ ——升温速率;

$T_{\max}$ ——失重速率最大时的温度;

A ——指前因子;

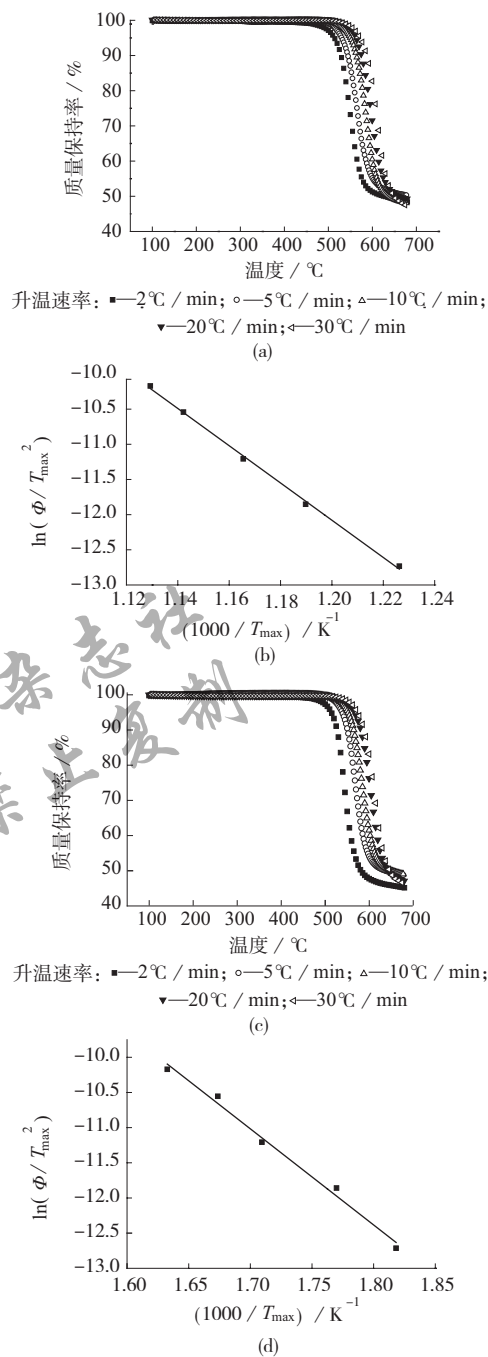
n ——反应级数;

R ——气体常数;

α ——失重率;

E ——热分解表观活化能。

图 5 是 PPSU 和 PPSU/P-EPQ 在氮气下不同升温速率的 TG 曲线和 Kissinger 图。从图 5a 和图 5c 可以看出,两种样品在氮气氛围下均表现出典型的一段热分解行为。根据不同升温速率下热分解曲线可以一次微分得到 DTG 曲线,然后分别以 $1000/T_{\max}$ 和 $\ln(\Phi/T_{\max}^2)$ 作为横纵坐标作图得到



a—PPSU 的 TG 曲线; b—PPSU 的 Kissinger 图;

c—PPSU/P-EPQ 的 TG; d—PPSU/P-EPQ 的 Kissinger 图

图 5 氮气氛围下 PPSU 和 PPSU/P-EPQ 颗粒在不同升温速率下的热分解行为

Kissinger 图,经拟合后计算得到材料的热分解表观活化能。

从图 5b 和 5d 可以看出,拟合后的直线与数据点之间的重合性较好,说明使用 Kissinger 方法来分析 PPSU 和 PPSU/P-EPQ 两个样品的热分解行为是可行的。经计算,在氮气氛围下 PPSU 的热分解

表观活化能为 113 kJ/mol, PPSU/P-EPQ 的热分解表观活化能为 220 kJ/mol。可以看出,在加入抗氧剂 P-EPQ 后,PPSU 的热分解活化能明显提高,说明材料的热稳定性明显提升。同样的,继续研究了 PPSU 和 PPSU/P-EPQ 在空气氛围下不同升温速率的热分解行为, TG 曲线和 Kissinger 图如图 6 所示。在 2,5℃/min 的升温速率下,两种样品均表现出两段热分解行为;而在 10,20,30℃/min 的升温速率下,两种样品由于温度上限 700℃ 的限制,并

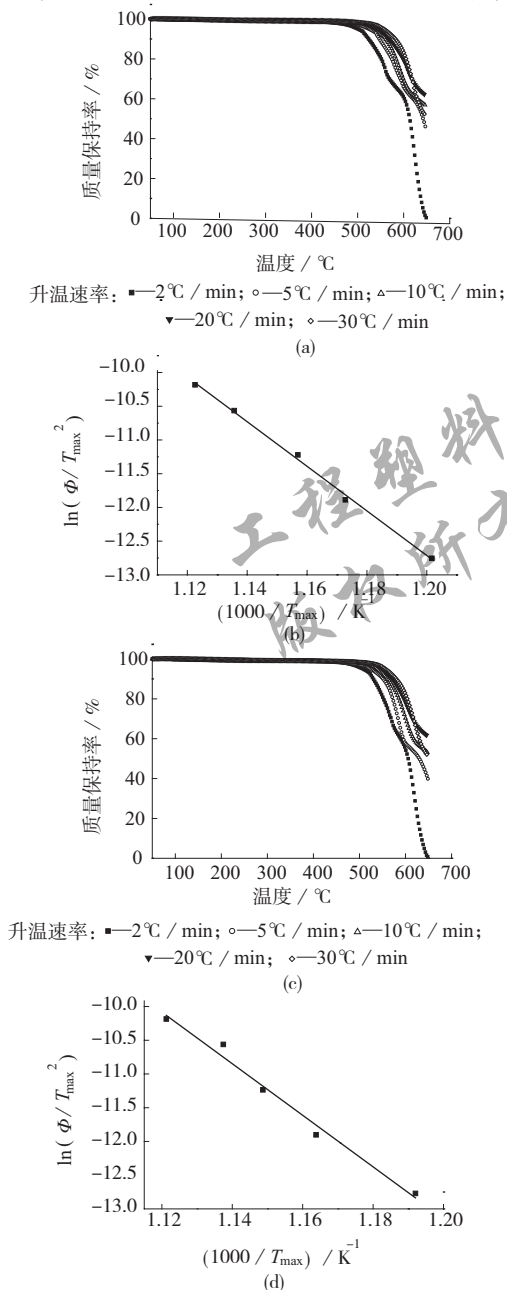


图 6 空气氛围下 PPSU 和 PPSU/P-EPQ 颗粒在不同升温速率下的热分解行为

未表现出典型的两段热分解行为,但是在第一段热分解完成后均表现出明显的拐点,即将开始第二段的热分解。这说明,在不同的升温速率下,PPSU 和 PPSU/P-EPQ 的热分解方式并未发生变化,即第一阶段为聚合物主链的随机断裂,第二阶段为聚合物继续碳化和碳化产物被氧化的过程。另外,由于第一段热分解过程更多的是代表材料的热稳定性,因此,后续使用 Kissinger 方法计算使用的是材料第一段热分解过程。计算得到的 Kissinger 图如图 6b, 6d 所示。PPSU 在空气氛围下的热分解表观活化能为 275 kJ/mol, PPSU/P-EPQ 的热分解表观活化能为 318 kJ/mol。与在氮气氛围下的表现相同,在加入抗氧剂 P-EPQ 后,PPSU 的热分解活化能提升,说明材料的热稳定性提升。

3 结论

通过对 PPSU 粉末在氮气和空气氛围下进行等温实验,同时使用 FTIR 对热处理产物的结构进行分析,验证了 PPSU 的热稳定性。为了提升材料的热稳定性,在 PPSU 挤出过程中加入质量分数 0.5% 的耐高温抗氧剂 P-EPQ,制备了 PPSU/P-EPQ 颗粒。进一步利用 TG 分析测试,系统地研究了抗氧剂对 PPSU 热稳定性的影响,结论如下:

(1) PPSU 材料具有优异的热稳定性,在氮气和空气氛围下 400℃ 等温处理 1 h 后,材料的失重仅为 0.46% 和 0.45%,同时未发生明显的结构变化。

(2) 在升温过程中,PPSU 在氮气氛围下表现出典型的一段热分解行为, $T_{d2\%}=489.2^{\circ}\text{C}$; 在空气氛围下,PPSU 完全失重,且表现出两段热分解行为, $T_{d2\%}=452.5^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 加入抗氧剂 P-EPQ 后,PPSU 在氮气下的热分解温度 $T_{d2\%}$ 提升了 3.7℃,在空气氛围下的热分解温度 $T_{d2\%}$ 提升 12.5℃,热分解温度明显提升。

(4) 加入抗氧剂之后,PPSU 在氮气下的热分解表观活化能由 113 kJ/mol 提升至 220 kJ/mol,在空气下的热分解表观活化能由 275 kJ/mol 提升至 318 kJ/mol,材料的热稳定性明显提升。

参考文献

- [1] 吴忠文. 特种工程塑料聚醚砜、聚醚醚酮树脂国内外研究、开发、生产现状 [J]. 化工新型材料, 2002, 30(6): 15-18.
Wu Zhongwen. Situation of research and production and development for the special engineering plastic polyether sulfone and polyether ether ketone at home and abroad [J]. New Chemical Materials, 2002, 30(6): 15-18.
- [2] 钱伯章. 全球特种工程塑料的开发与应用 [J]. 国外塑料, 2006,

- 24(10):56–61.
- Qian Bozhang. The development and application of special engineering plastics in the world[J]. World Plastics, 2006, 24(10):56–61.
- [3] 李英俊, 林得厚, 吴忠文. 新型耐高温热塑性工程塑料 [J]. 工程塑料应用, 1982, 10(4):1–7.
- Li Yingjun, Lin Dehou, Wu Zhongwen. New type of high temperature resistant thermoplastic engineering plastics[J]. Engineering Plastics Application, 1982, 10(4):1–7.
- [4] 陈锐斌, 高红军, 孙学科, 等. 高热稳定性封端聚苯砜树脂的合成及表征 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):25–29.
- Chen Ruibin, Gao Hongjun, Sun Xueke, et al. Synthesis and characterization of end group modified poly(phenylene sulfone) with high thermostability[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):25–29.
- [5] 张友捷, 鲜一, 伍勇. 聚亚苯基砜树脂在氮气和氧气氛围中的热分解动力学分析 [J]. 四川化工, 2015, 18(6):41–45.
- Zhang Youjie, Xian Yi, Wu Yong. Kinetic analysis of thermal decomposition of poly(phenylene sulfone) under nitrogen and oxygen atmosphere[J]. Sichuan Chemical Industry, 2015, 18(6):41–45.
- [6] Dorf T, Perkowska K, Janiszewska M, et al. Effect of the main process parameters on the mechanical strength of polyphenylsulfone (PPSU) in ultrasonic micro-moulding process[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 46:46–58.
- [7] Ellison S T, Gies A P, Hercules D M, et al. Py-GC / MS and MALDI-TOF / TOF CID study of polysulfone fragmentation reactions[J]. Macromolecules, 2009, 42(8):3 005–3 013.
- [8] Ellison S T, Gies A P, Hercules D M, et al. Py-GC / MS and MALDI-TOF / TOF CID study of poly (phenyl sulfone) fragmentation reactions[J]. Macromolecules, 2009, 42(15):5 526–5 533.
- [9] Zhu Xu, Zheng Wenrui, Tang Xiaofeng, et al. Experimental and theoretical investigations of thermal degradation behaviors of poly (aryl ether sulfone)s[J]. Journal of Sulfur Chemistry, 2018, 39(1):64–75.
- [10] 朱旭, 林丹丽, 查刘生. 裂解气相色谱 – 质谱法研究聚亚苯基砜的热裂解机理 [J]. 塑料科技, 2017, 45(6):90–94.
- Zhu Xu, Lin Danli, Zha Liusheng. Study on the pyrolysis mechanism of poly(phenyl sulfone) by pyrolysis gas chromatography-mass spectroscopy[J]. Plastic Science and Technology, 2017, 45(6):90–94.
- [11] 张莹. 含萘聚芳醚酮添加抗氧化剂后热性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- Zhang Ying. Thermal properties of naphthylated poly(aryl ether ketone)s containing antioxidants[D]. Changchun: Jilin University, 2008.
- [12] Crossland B, Knight G J, Wright W W. A comparative study of the thermal stability and mechanism of degradation of poly (arylene sulphones)[J]. British Polymer Journal, 1986, 18(3):156–160.
- [13] 张忠义, 赖胜民, 王文, 等. PES 热稳定性的研究 [J]. 中国塑料, 1990, 4(2):48–52.
- Zhang Zhongyi, Lai Shengmin, Wang Wen, et al. Study on the thermal stability of PES[J]. China Plastics, 1990, 4(2):48–52.
- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical chemistry, 1957, 29(11):1702–1706.
- [15] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966, 4(5):323–328.