

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

杨波, 郭墨林, 刘洁, 何志帅, 钟一平, 丁超, 罗忠富

(金发科技股份有限公司企业技术中心, 广东广州 510663)

摘要: 深入探讨了阻燃玻纤增强聚苯醚(PPE)材料热氧老化过程中发生两种交联反应, 测试了不同厚度材料的凝胶含量, 分析了凝胶含量和交联结构与 PPE 材料在不同热氧老化时间后的拉伸强度保持率之间的关系。研究表明: 材料的凝胶含量或交联程度与材料的性能保持率之间存在显著的关联, 在老化的早期阶段材料的拉伸强度明显下降; 随着老化时间的延长和交联反应的进行, 材料的交联网络逐步完善, 凝胶含量达到平衡; 不同厚度的样品在 180 °C 下老化时均出现了有性能保持率的急剧下降, 然后逐渐回升的“过冲”现象; 而在 160 °C 下老化时, 不同厚度样品均表现出了一个明显的性能保持率“平台区”; 此外, 还观察到材料表层和芯层在热氧老化中表现出不同的行为。综上所述, 材料的热氧老化可以分为 3 个阶段, 即老化初期、老化性能修复期和老化性能平台期。

关键词: 聚苯醚; TPP 阻燃; 阻燃增强; 热氧老化; 老化交联

中图分类号: TQ325.12

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)05-1000-06

引文格式: 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):1000-1005.

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):1000-1005.

0 引言

聚苯醚(PPE)树脂因其良好的耐热性、尺寸稳定性、化学稳定性, 以及玻璃化转变温度高、低介电常数 ϵ_r 和低介电损耗角正切 $\tan\delta$ 等特点, 具有较好的应用前景。但是, PPE 存在熔融黏度大、流动性差、缺口冲击强度低、加工成型困难等缺陷, 限制了其工业应用, 因此需对其改性以满足使用要求。近年来, 对 PPE 材料的改性成为业内研究的热点^[1-4]。然而, 多为纯 PPE 及 PPE 合金热稳定性的研究^[5-7], 对此材料体系的热氧老化机理的研究鲜有报道。

本文在前期对阻燃增强 PPE 材料热氧老化过程中发生两种交联反应研究的基础上, 进一步分析了 PPE 材料不同厚度的皮层和芯层的凝胶含量及交联结构与经不同热氧老化时间后拉伸强度保持率之间的联系, 为 PPE 材料体系的热氧老化机理的研究提供帮助。

1 实验部分

1.1 原材料及仪器

实验所用原料: 聚苯醚 PPE LXN050、PPE LXN045, 南通星辰合成材料有限公司生产; 磷酸三

苯酯 TPP, 浙江万盛股份有限公司生产; 玻纤, 重庆国际复合材料有限公司生产; 炭黑、抗氧剂, 市售。

实验所用仪器: 双螺杆挤出机, 型号 STS35(科倍隆(南京)机械有限公司生产); 力学样条注射成型机, 型号 BS80-III(博创机械有限公司生产); 热重分析仪, 型号 TG 209F3(耐驰生产); 傅立叶显微红外光谱仪, 型号 Nicolet iN10(Thermo Fisher Scientific 公司生产); 电子万能试验机, 型号 ProLine 系列(德国 Zwick/Roell 公司生产); 全自动三维视频显微镜, 型号 DVM6A(Leica 公司生产); 马弗炉, 型号 HF-2LC(余姚市科洋仪表厂生产); 精密式换气老化试验机, 型号 EAT-216(东莞巨孚仪器生产)。

1.2 试样制备

按一定质量百分比称取原料, 按照指定的挤出工艺在双螺杆挤出机中进行共混后挤出造粒。按照指定注塑工艺对材料进行注塑, 制备所需厚度分别为 3.0、1.5 和 0.8 mm 的 1BA 拉伸测试样条。

1.3 样条老化实验

将不同厚度的 1BA 拉伸测试样条放置烘箱中, 在强制换气烘箱中进行热氧老化, 依据老化时间计划表进行取样并进行相关测试。其中, 老化温度分

别为 180 和 160 °C、换气量 5—20 次/h。

1.4 测试表征方法

1.4.1 傅立叶显微红外光谱分析

对不同厚度的老化前后的样条进行红外光谱分析, 采用 ATR 模式, 在无玻纤区域进行红外扫描, 扫描范围为 4 000—550 cm^{-1} 、扫描次数为 32 次。其中, 老化前测试样条的表层, 老化后样品需要测试表层和芯层, 以便观察红外光谱的变化。采用刀片在样条上取样, 并用千分尺进行测量厚度。

1.4.2 热失重分析

热失重分析样品的制备。首先, 用刀片刮取表面约 50 μm 厚以内的样条粉末, 获得老化前后的皮层样品。然后, 利用雕刻机去除样条中间区域深 1.5 mm 部分, 随后利用刀片刮取样条, 获得老化前后的芯层样品。利用热重分析设备对所取样品进行热失重分析。首先, 取约 10 mg 左右的不同样品, 将其放入坩埚内, 在 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气氛围中以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加温速率加热到 750 $^{\circ}\text{C}$, 记录样品质量及温度的变化。

1.4.3 灰分测试

称取一定量 (2 g 左右) 的老化前后样品 (质量记录为 m_1), 称量坩埚重量 (质量记录为 m_2), 将样品放入坩埚中进行称重 (质量记录为 m_3), 然后将其置于 800 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中加热 1 h 后取出, 在空气中冷却, 最后观察灰分的外观情况并进行称重 (质量记录为 m_4)。按照公式灰分 = $(m_3 - m_4) / m_1 \times 100\%$, 计算灰分。

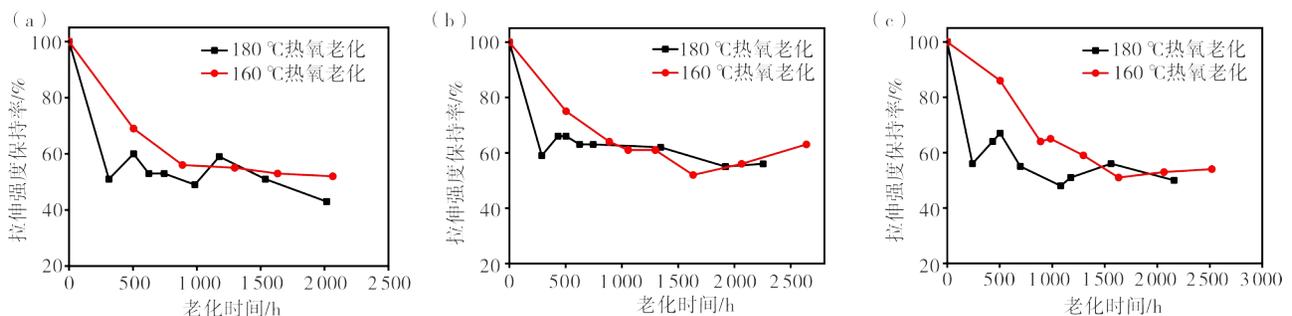
1.4.4 阻燃增强 PPE 材料凝胶含量测试

称取一定量 (3—5 g) 热氧老化前后的阻燃增强 PPE 材料 (适当破碎或剪碎), 使用滤纸包裹好样品, 然后连带空白滤纸放入装有约 180 mL 四氢呋喃的 250 mL 烧瓶中水浴加热至 70 $^{\circ}\text{C}$ 进行回流, 回流 32 h 后将样品包和空白滤纸夹出放在 105 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风烘箱中进行干燥 2 h, 最后放入干燥器中冷却, 称重。实验过程中称取空白滤纸萃取前质量记为 A、包裹样品滤纸质量记为 D, 萃取前样品 + 滤纸的质量记为 E, 空白滤纸萃取后质量记为 B, 萃取后样品 + 滤纸的质量记为 G, 单位均为 g。按照公式计算氯仿不溶物 = $1 - ((E - D) - (G - D \times B / A)) / (E - D) \times 100\%$, 凝胶含量 = 氯仿不溶物 - 灰分。

2 结果与讨论

2.1 不同热氧老化温度对材料拉伸强度保持率的影响

图 1 为不同厚度的拉伸样条在 160 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 热氧老化条件下拉伸强度保持率的变化情况。从图 1 可见, 阻燃增强 PPE 材料在 160 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热氧老化时, 老化初期都经历了一个性能快速衰减的过程, 随着老化温度越高性能衰减速度越快, 然而在 180 $^{\circ}\text{C}$ 老化时出现“过冲”的现象, 即性能在快速下降到某一最低值后出现反弹, 这一现象在 3 个厚度样条老化过程中均有出现, 经过多次测试验证后非测试误差导致, 而在 160 $^{\circ}\text{C}$ 老化温度下并没有这一现象出现。



(a)—样条厚度为 3.0 mm; (b)—样条厚度为 1.5 mm; (c)—样条厚度为 0.8 mm。

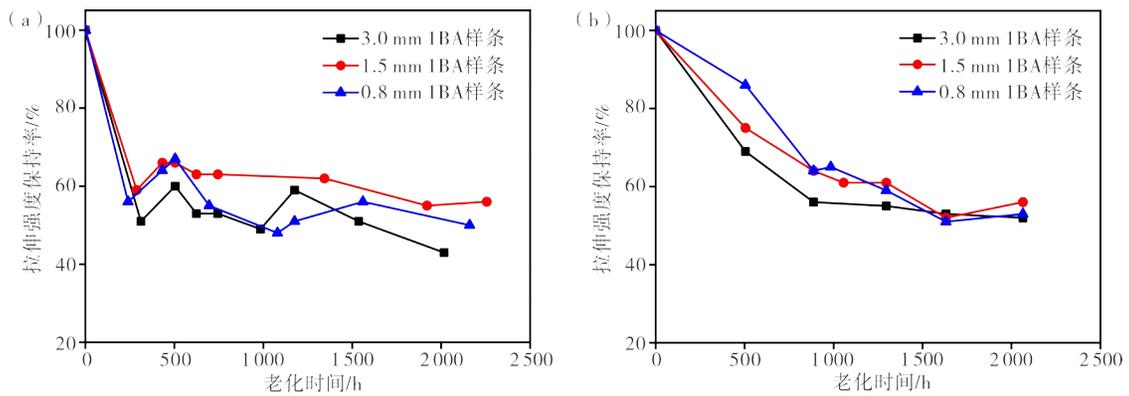
(a)—3.0 mm thickness PPE materials; (b)—1.5 mm thickness PPE materials; (c)—0.8 mm thickness PPE materials.

图 1 阻燃增强 PPE 材料不同厚度拉伸样条经热氧老化后拉伸强度保持率

Figure 1 Retention rate of tensile strength of flame retardant reinforced PPE material with different thicknesses after thermal oxygen aging

图 2 为不同厚度阻燃增强 PPE 材料分别在 180 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 老化温度下拉伸强度保持率变化情况。从图 2 可见: 在相同温度下, PPE 材料的拉伸强度保持率下降很快, 但下降到一定程度后在一段较长的时间内保持稳定, 并且形成一个性能保持率稳定的平台; 在 180 $^{\circ}\text{C}$ 老化温度下 3 种厚度样条在老化前期性

能衰减速率均很快, 但值得注意的是在 160 $^{\circ}\text{C}$ 老化时厚 3.0 mm 样条的拉伸强度保持率下降速率最快; 随着样条厚度的减薄, 老化后拉伸性能保持率变高; 此外, 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 老化温度下, 不同厚度样条出现老化平台区时样条的性能保持率相近, 均在 60% 附近。



(a)—老化温度 180 °C; (b)—老化温度 160 °C。
(a)—aging temperature 180 °C; (b)—aging temperature 160 °C。

图2 不同厚度阻燃增强PPE材料在相同老化温度下拉伸强度保持率

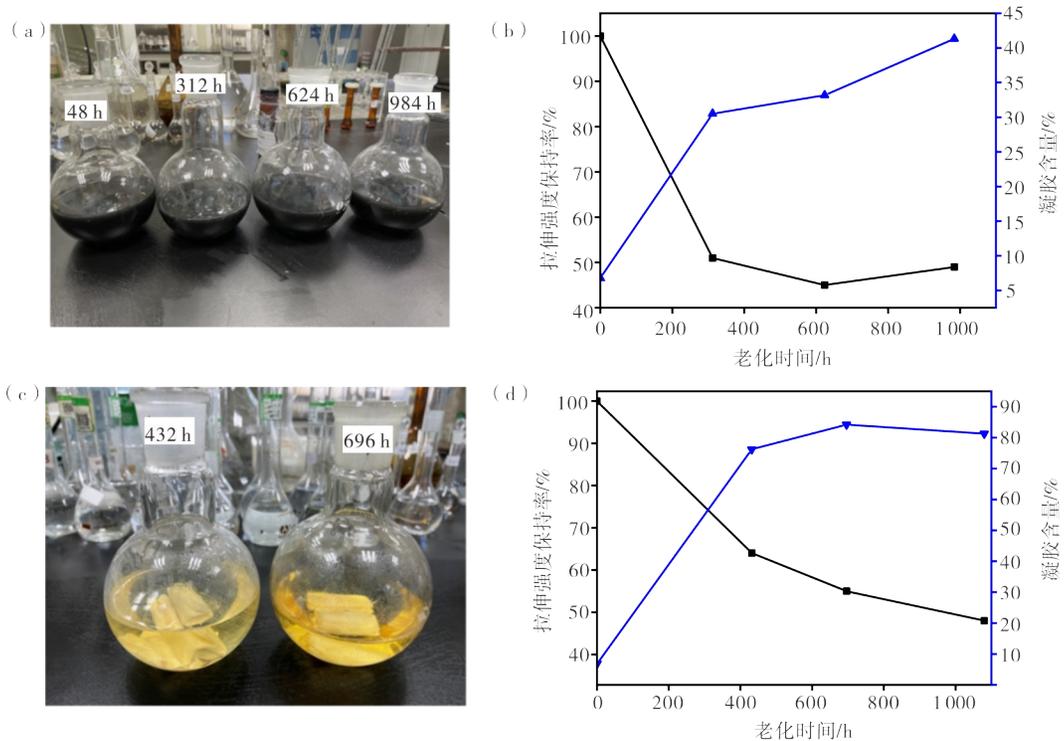
Figure 2 Tensile strength retention rate of flame retardant reinforced PPE materials with different thicknesses at the same aging temperature

2.2 老化样条凝胶含量测试及分析

结合PPE材料拉伸强度保持率的反常现象,以及对PPE热氧老化发生Fries重排交联反应^[8]的理解,将不同老化时间的样条用四氢呋喃进行抽提测试凝胶含量,然后与材料老化后的性能保持率进行

对比,以期解释研究体系阻燃增强PPE材料的热氧老化行为。

图3为不同厚度样条经四氢呋喃抽提后溶剂外观及凝胶含量-拉伸强度保持率之间的关系。从图3可见:不同厚度的1BA拉伸样条在180 °C下经不同时间(分别为48、312、624、984)热氧老化并用四氢



(a)—经抽提后3.0 mm样条溶剂外观; (b)—3.0 mm样条拉伸强度保持率; (c)—经抽提后0.8 mm样条溶剂外观; (d)—0.8 mm样条拉伸强度保持率。

(a)—solvent appearance of 3.0 mm 1BA; (b)—tensile strength retention rate of 3.0 mm samples; (c)—solvent appearance of 0.8 mm 1BA; (d)—tensile strength retention rate of 0.8 mm samples.

图3 不同厚度样条经四氢呋喃抽提后溶剂外观及凝胶含量-拉伸强度保持率之间的关系

Figure 3 Relationship between solvent appearance and gel content and tensile strength retention rate after tetrahydrofuran extraction of samples with different thicknesses

吡喃抽提后发现,0.8 mm的薄样条经四氢吡喃抽提后溶剂呈透明的黄色,而3.0 mm的厚样条的溶剂呈不透明的黑色;0.8 mm样条热氧老化432 h时凝胶含量已高达76.2%,而3.0 mm样条在相同温度热氧老化624 h时凝胶含量才只有33.2%,这表明相同老化时间和温度下厚样条老化后的凝胶含量较薄样条的低;此外,在样条老化时间 ≤ 400 h时,厚样条与薄样条的拉伸性能保持率和凝胶含量均出现快速的变化,但薄样条的性能衰减速率要低于厚样条。

为了更清晰地展现出阻燃增强PPE材料在热氧老化后凝胶含量与拉伸性能保持率之间的关系,表1列出了不同厚度样条的拉伸性能及凝胶的含量。图4为180℃下经热氧老化前后样条灰分外观形貌。结合表1和图4可见:老化前期,凝胶含量较低且性能保持率下降明显,随着老化时间的延长和交联反应的持续进行,材料皮层的交联网络逐步完善且凝胶含量达到平衡,老化进入一个平台区(氧气不再容易进入材料芯层),不同厚度样条拉伸强度性能保持率达到平台区且对应的凝胶含量不同,说明老化后材料的凝胶含量或交联程度与材料性能保持率是高度相关的;不同厚度样条在180℃老化时均有性能保持率衰减“过冲”的现象,这是由于在高温下Fries重排反应更容易发生,反应速度过快导致交

联网络形成的缺陷点更多,但后续随着反应的进行,交联网络自我修复和完善,导致性能保持率有所提升。

表1 不同样条厚度热氧老化后凝胶含量与性能保持率的关系

Table 1 Relation between gel content and performance retention rate after thermal oxygen aging of different sample thicknesses

样条厚度/ mm	老化温 度/℃	老化时 间/h	拉伸性能保 持率/%	凝胶含 量/%
3.0	180	312	50.7	30.5
		624	52.5	33.2
		1 176	59.4	41.3
	160	504	69.2	38.4
		1 296	55.1	42.2
		2 064	52.3	45.1
0.8 mm	180	432	64.4	76.2
		696	55.1	84.2
		1 080	48.0	81.3
	160	504	86.2	79.9
		1 632	51.6	83.6
		2 064	53.2	82.7



图4 180℃热氧老化前后样条灰分外观形貌

Figure 4 Appearance and morphology of ash content of samples before and after 180 °C thermal oxygen aging

2.3 老化后样条表层与芯层红外测试及分析

图5为180℃老化前后表层及距表层约300 μm材料的ATR红外谱图。从图5可见:在3 400 cm⁻¹处的特征吸收峰对应的是PPE材料发生Fries重排反应生成的羟基及阻燃剂TPP参与PPE的Fries重排反应生成的酚类物质,而在1 714 cm⁻¹处的特征

吸收峰对应的是PPE的甲基经过热氧老化生成的含羰基氧化产物(如醛、酯、酮等);经打磨老化表层300 μm后,在1 714 cm⁻¹吸光度降低并与未老化样品相似,再次证明“芯层”未发生像表层的氧化;而在1 188 cm⁻¹处的特征吸收峰对应的是芳香醚的吸收峰,其吸光度降低也是PPE发生Fries转变的表现。

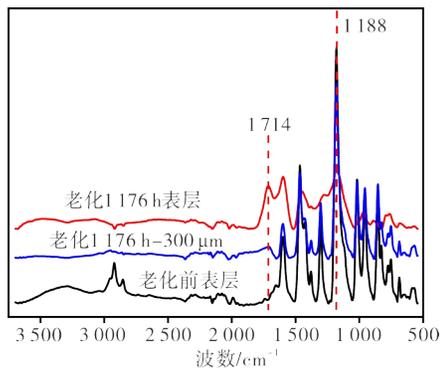
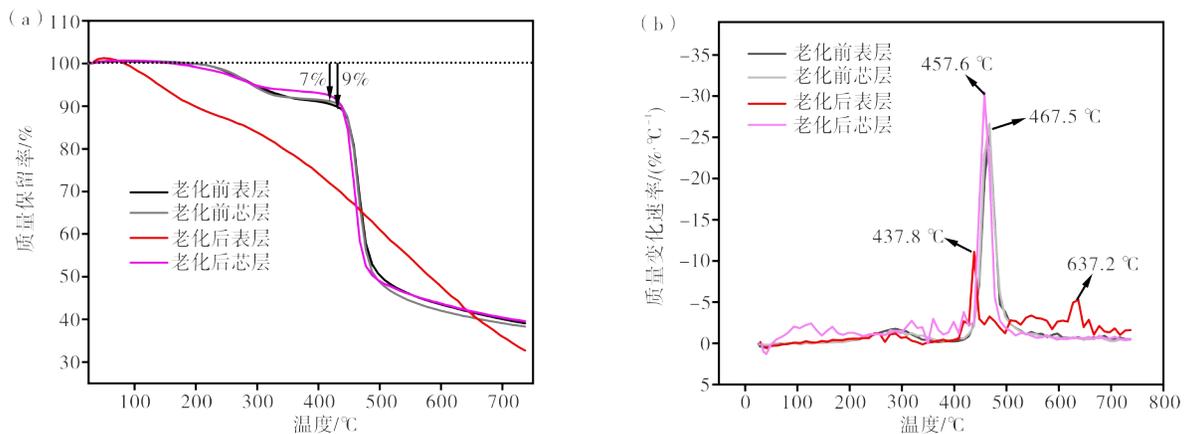


图5 180 °C老化前后表层及距表层300 μm以下材料的ATR红外谱图

Figure 5 ATR infrared spectra of surface and materials below 300 microns from the surface before and after 180 °C aging

2.4 阻燃增强PPE材料老化前后表层与芯层的热失重(TGA)分析

图6为老化前后表层芯层TGA与DTG曲线。



(a)—TGA;(b)—DTG。

图6 老化前后表层芯层TGA与DTG曲线(老化样品:2 064 h@160 °C)

Figure 6 TGA and DTG curves of the surface core layer before and after aging (aged sample: 2 064 h@160 °C)

2.5 TPP阻燃玻纤增强PPE材料热氧老化行为初探

TPP阻燃玻纤增强PPE材料的热氧老化行为主要分为3个阶段,即老化初期、老化性能修复期、老化性能平台期。

老化初期,材料在这个阶段在外界热、氧作用下材料皮层首先与主要发生Fries转变及阻燃剂TPP参与的交联反应,但由于形成的交联网络存在缺陷而成为应力集中点,受到外界应力(如拉伸应力)时这些应力集中点容易诱发产生裂纹,从而导致材料拉伸性能保持率下降。

从图6的TGA曲线可见:老化前表层和芯层及老化后芯层的样品均在210 °C左右开始失重,这是由于TPP在200 °C左右开始挥发,到450 °C左右完全挥发完;老化前TPP在材料表层和芯层浓度是均匀的,老化后芯层中的TPP浓度发生了变化,从老化前的9%下降到7%,减少了2%左右,这可能是TPP在老化过程中向材料表面进行了迁移继而挥发,也可能是TPP迁移到表面并在氧气的作用下形成了热稳定性更好的交联产物导致的;与红外测试相近,老化后表层样品与老化前表层、芯层及老化后芯层样品,的失重情况差别很大,这是由于PPE材料表层产生了大量的小分子量的物质及一些比PPE更难热裂解的产物(交联物),在整个加热过程中出现不断失重的现象。从图6的DTG曲线可以看到,老化后表层在低温和高温(637.2 °C)都出现了失重速率不同于其它3个样品的行为,而老化后芯层没有出现类似表层这种严重的老化行为。

老化性能修复期,材料结束老化初期的一个明显特征就是老化性能保持率出现“回升”的现象,特别是在高温热氧老化温度条件下,在低老化温度(如160 °C)下这一现象不太明显。出现老化性能修复期的原因是随着老化时间的延长,交联网络结构越来越完整,这时应力集中点数量减少,材料受到外界应力时应力能均匀的传递到交联网络上,材料性能保持率出现回升的情况。

老化性能平台期,一般出现在老化中期,这时交联结构完成,形成致密的交联表层结构,外界氧气被皮层阻隔不易进入芯层,这时凝胶含量也达到平衡,

导致材料性能保持率在一个比较长的老化时间内稳定在一定值(老化温度较低时更明显)。

3 结论

(1)阻燃增强PPE材料老化初期都经历了一个性能快速衰减的过程,并且老化温度越高性能衰减速度越快。但在180℃条件下老化时会出现一个“过冲”的现象。在相同老化时间和温度下,厚样条生成的凝胶含量较薄样条低。样条老化时间 ≤ 400 h时,厚样条与薄样条的拉伸性能保持率和凝胶含量都出现快速的变化,但薄样条的性能衰减速率要低于厚样条。

(2)不同厚度样条拉伸强度性能保持率达到平台区对应的凝胶含量不同,但都趋于某一定值,老化后阻燃增强PPE材料的凝胶含量或交联程度与材料性能保持率高度相关。对于3.0 mm厚样条,其平衡凝胶含量在45%左右;对于0.8 mm薄样条,其平衡凝胶含量在82%左右。材料表层与芯层红外测试及热失重分析证明,材料芯层并未发生类似表层的热氧化老化行为。

(3)TPP阻燃玻纤增强PPE材料的热氧老化主要经历3个阶段,即老化初期、老化性能修复期、老化性能平台期。

参考文献:

[1] KIM, D K, LEE A S, BAEK B K, et al. PPE/Nylon

66 blends with high mechanical toughness and flame retardancy [J]. *Macromol Res*, 2020, 28:103-109.

[2] KRIJGSMAN J, FEIJEN J, GAYMANS R J. Synthesis and characterisation of telechelic poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether) for copolymerization [J]. *Polymer*, 2003, 44(23):7055-7065.

[3] 钱丹,苑会林. 国产聚苯醚合金改性的研究[J]. *工程塑料应用*, 2007, 35(9):21-23.

[4] 曹国政,周文英,李婷等. 改性聚苯醚树脂研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2021, 33(3): 60-63.

[5] HADIMANI P, MURTHY H N, MUDBIDRE R. Thermal and mechanical properties of glass fiber reinforced polyphenylene ether/polystyrene/nylon-6 ternary blends [J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2021, 29(7):1075-1088.

[6] HADIMANI P, MURTHY H N, MUDBIDRE R. Processing and characterization of polyphenylene ether/polystyrene/nylon-6 ternary blends [J]. *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society*, 2020, 35(2):169-183.

[7] 丁超,叶南飏,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.

[8] MURASHKO E A, LEVCHIK G F, LEVCHIK S V, et al. Fire retardant action of resorcinol BiS (diphenyl phosphate) in a PPO/HIPS blend [J]. *J Appl Polym Sci* 1999, 71:233-249.

Effect of Crosslinking Structure on the Thermal Oxygen Aging Behavior of Flame-Retardant Glass Fiber Reinforced PPE Materials

YANG Bo, GUO Molin, LIU Jie, HE Zhisuai, ZHONG Yiping, DING Chao, LUO Zhongfu

(National-Certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Based upon prior research concerning two distinct crosslinking reactions during thermal oxidative aging of flame-retardant glass fiber reinforced polyphenylene ether (PPE) materials, this study expands its scope to assess gel content across materials of varying thicknesses. It examines the interplay between the gel content, crosslinking structure and the post-aging tensile strength retention of PPE materials under diverse thermal oxygen aging conditions. The results showed that the gel content or cross-linking degree of the aged materials are highly related to the performance retention of the materials. In the initial stages of aging, a marked reduction in tensile strength retention is observed. However, as aging time prolongs and cross-linking reactions advance, the materials' cross-linking network steadily matures, achieving gel content equilibrium. Notably, samples of differing thicknesses undergoing aging at 180 °C exhibit a phenomenon of performance retention rate "overshoot". Conversely, those aged at 160 °C manifest a distinct "plateau" in performance retention rate. Additionally, the material's surface layer and core layer of the material exhibit distinct thermal oxygen aging behaviors. The thermal oxygen aging process for these materials can be categorized into three stages: early aging, aging performance restoration phase, and aging performance stabilization phase.

Keywords: polyphenylene ether; TPP flame retardant; flame retardant reinforcement; thermal oxygen aging; aging crosslinking

(学术编辑:孙文)