

分 类 号: TQ326.5

单 位 代 码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220410122

题 目 聚苯硫醚复合熔纺纤维的制备及其抗氧化性能研究

英文并列

题 目 PREPARATION AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF POLYPHENYLENE SULFIDE COMPOSITE MELT SPUN FIBERS

学生姓名: 李荣南

指导老师: 胡承功（副教授）

校外导师: 方斌

专 业: 材料与化工

研究方向: 先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

二、安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：李荣南

日期：2015 年 5 月 16 日

三、安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李荣南

日期：2025 年 5 月 16 日

指导教师签名：

日期：2025 年 5 月 16 日

聚苯硫醚复合熔纺纤维的制备及其抗氧化性能研究

摘 要

聚苯硫醚（PPS）是一种具有良好耐化学腐蚀、耐高温、力学性能等优点的半晶态热塑性高分子材料，具有广阔的应用前景，但其抗氧化性差是限制其使用寿命及适用范围的主要因素。为解决这一瓶颈，本研究聚焦于 PPS 的抗氧化改性机制探索与策略开发，通过构建新型无机-有机复合抗氧化剂，系统研究其对 PPS 材料结构、热稳定性及抗氧化性能的影响，以期为高性能 PPS 材料的工程应用提供理论支撑与技术参考。本研究采用化学接枝法将氧化石墨（GO）与半受阻酚有机抗氧剂（sHP）结合，制备无机-有机复合抗氧剂 GO-sHP，再用熔融共混法将其与 PPS 进行复合，最终经熔融纺丝工艺制备 PPS 复合纤维。研究通过微观结构表征、热分析、力学测试及氧化实验等方法，研究 PPS 抗氧化性能。主要研究结果如下：

1. 通过表面化学接枝法将 sHP 负载于 GO 片层上，成功制备 GO-sHP 复合抗氧剂。热重分析表明，sHP 的引入显著提升了复合抗氧剂的热稳定性，其在测试温度范围内的残余量达 75%，较纯 GO 提高明显。该结构设计实现了无机载体与有机抗氧基团的协同作用，为后续 PPS 复合改性奠定基础。

2. 将 PPS 与所制备的复合抗氧剂进行熔融共混，制成 PPSGH_x 复合材料，GO-sHP 在 PPS 基体中均匀分散，且与树脂界面相容性良好。复合抗氧化剂能有效地抑制界面缺陷，同时具有物理和化学结合两种作用。GO-sHP 的加入使 PPS 复合材料的热分解温度显著提高，其分解产物形成的保护性碳层延缓了基体的热氧降解过程。GO-sHP 通过抑制 PPS 分子链中 C-S 键的氧化断裂及 S/O 元素结合，降低热处理后材料的色度变化。同时，其自由基捕获能力有效延缓氧化交联反应，复合材料的氧化诱导期延长 30% 以上。GO 的无机组分通过异相成核作用提高 PPS 结晶度，而 sHP 的增塑效应部分抑制结晶完善，二者竞争导致结晶度呈现先升后降趋势。

3. 将上一章所制备的母粒进行熔融纺丝，制备 PPS 复合熔纺纤维，GO-sHP 的引入使母粒熔融粘度增加，在相同纺丝参数下，纤维线密度降低 15%-20%，直径分布更均一，表面光滑无缺陷。复合纤维断裂强度较纯 PPS 提高

27%-35%，归因于 GO-sHP 异相成核效应增强分子链取向，同时限制无定形区链段运动。但断裂伸长率因结晶结构致密化下降 18%。在热氧化条件下：复合纤维断裂强度保持率高于纯 PPS，GO-sHP 通过抑制 C-S 键断裂及氧化交联，使结晶度下降速率降低 40%。在酸氧化条件下：复合纤维强度保持率提升 15%-22%，S=O 键生成量减少 50%，表明 GO-sHP 可有效阻断酸氧对分子链的侵蚀。对比显示，高 GO-sHP 含量（如 PPSGH₁）对酸氧损伤的抑制效果尤为显著。

关键词：聚苯硫醚（PPS），有机-无机复合抗氧化剂，氧化石墨，纳米复合材料，复合熔纺纤维，抗氧化性能

PREPARATION AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF POLYPHENYLENE SULFIDE COMPOSITE MELT SPUN FIBERS

ABSTRACT

Polyphenylene sulfide (PPS) is a semi crystalline thermoplastic polymer material with excellent chemical corrosion resistance, high temperature resistance, mechanical properties, and high cost-effectiveness. It has broad application prospects, but its poor oxidation resistance is the main factor limiting its service life and scope of application. To address this bottleneck, this study focuses on exploring and developing strategies for the antioxidant modification mechanism of PPS. By constructing a new type of inorganic organic composite antioxidant, the study systematically investigates its effects on the structure, thermal stability, and antioxidant properties of PPS materials, aiming to provide theoretical support and technical reference for the engineering application of high-performance PPS materials. This study used chemical grafting method to combine oxidized graphite (GO) with semi hindered phenolic organic antioxidant (sHP) to prepare inorganic organic composite antioxidant GO-sHP. Then, it was combined with PPS by melt blending method, and finally PPS composite fibers were prepared by melt spinning process. The study aims to investigate the antioxidant properties of PPS through methods such as microstructure characterization, thermal analysis, mechanical testing, and oxidation experiments. The main research results are as follows:

1. Successfully prepared GO-sHP composite antioxidant by loading sHP onto GO layers through surface chemical grafting method. Thermogravimetric analysis showed that the introduction of sHP significantly improved the thermal stability of the composite antioxidant, with a residual content of 75% within the testing temperature range, which was significantly higher than that of pure GO. This structural design realizes the synergistic effect of inorganic carrier and organic antioxidant groups, laying the foundation for subsequent PPS composite modification.

2. Melt blend PPS with the prepared composite antioxidant to produce PPSGHX composite material. GO-sHP is uniformly dispersed in the PPS matrix

and has good compatibility with the resin interface. Composite antioxidants can effectively inhibit interface defects and have both physical and chemical binding effects. The addition of GO-sHP significantly increases the thermal decomposition temperature of PPS composite materials, and the protective carbon layer formed by its decomposition products delays the thermal oxidative degradation process of the matrix. GO-sHP reduces the color change of the material after heat treatment by inhibiting the oxidative cleavage of C-S bonds and the binding of S/O elements in PPS molecular chains. At the same time, its free radical capture ability effectively delays the oxidative crosslinking reaction, and the oxidation induction period of the composite material is extended by more than 30%. The inorganic components of GO increase the crystallinity of PPS through heterogeneous nucleation, while the plasticizing effect of sHP partially inhibits crystallization perfection. The competition between the two leads to a trend of first increasing and then decreasing crystallinity.

3. Melt spinning the masterbatch prepared in the previous chapter to prepare PPS composite melt spun fibers. The introduction of GO-sHP increases the melt viscosity of the masterbatch. Under the same spinning parameters, the fiber line density decreases by 15%-20%, the diameter distribution is more uniform, and the surface is smooth and defect free. The fracture strength of composite fibers is 27%-35% higher than that of pure PPS, attributed to the GO-sHP heterogeneous nucleation effect that enhances molecular chain orientation while restricting the movement of amorphous segments. But the elongation at break decreases by about 18% due to the densification of the crystalline structure. Under thermal oxidation conditions, the fracture strength retention rate of composite fibers is higher than that of pure PPS. GO-sHP reduces the rate of crystallinity decrease by 4% by inhibiting C-S bond breakage and oxidative crosslinking

Li Rongnan (Material and Chemical)

Supervised by Hu Chenggong

KEY WORDS: Polyphenylene sulfide (PPS), Organic inorganic composite antioxidant, Oxidized graphite, Nanocomposite materials, Composite melt spun fibers, Antioxidant properties

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	V
第 1 章 绪论.....	1
1.1 聚苯硫醚.....	1
1.1.1 聚苯硫醚分子结构.....	1
1.1.2 聚苯硫醚晶型结构.....	2
1.2 聚苯硫醚纤维.....	2
1.2.1 聚苯硫醚纤维的结构与性能.....	2
1.2.2 聚苯硫醚纤维的应用.....	4
1.2.3 聚苯硫醚纤维存在的缺陷.....	5
1.3 聚苯硫醚纤维的氧化机理.....	5
1.3.1 聚苯硫醚纤维氧化交联机理研究.....	5
1.3.2 聚苯硫醚纤维氧化降解机理研究.....	6
1.4 聚苯硫醚纤维抗氧化改性研究进展.....	7
1.4.1 表面涂层处理研究进展.....	7
1.4.2 添加有机抗氧剂或无机纳米填料研究进展.....	8
1.4.3 制备多功能复合纳米粒子研究进展.....	8
1.5 本课题的研究意义及研究内容.....	9
1.5.1 本课题的研究意义.....	9
1.5.2 本课题的研究内容.....	9
第 2 章 无机-有机复合抗氧剂的制备与性能研究.....	11
2.1 引言.....	11
2.2 实验部分.....	11
2.2.1 实验材料及仪器设备.....	11
2.2.2 无机-有机复合抗氧剂改性剂的制备.....	12
2.2.3 结构与性能表征.....	13
2.3 结果与讨论.....	14
2.3.1 GO-sHP 复合抗氧剂的结构分析.....	14
2.3.2 GO-sHP 复合抗氧剂的热稳定性分析.....	18
2.3.3 sHP-GO 复合抗氧剂的结构分析.....	19
2.3.4 sHP-GO 复合抗氧剂的热稳定性分析.....	22
2.4 本章小结.....	23
第 3 章 PPS/复合抗氧化剂复合材料的结构与性能研究.....	24
3.1 引言.....	24

3.2 实验部分.....	24
3.2.1 实验材料及仪器设备.....	24
3.2.2 PPS/复合抗氧化剂复合材料的制备.....	25
3.2.3 结构与性能表征.....	25
3.3 结果与讨论.....	26
3.3.1 PPSGHx 复合材料形态结构分析.....	26
3.3.2 PPSGHx 复合材料结晶性能分析.....	27
3.3.3 PPSGHx 复合材料力学性能分析.....	29
3.3.4 PPSGHx 复合材料热氧稳定性分析.....	29
3.3.5 PPSGHx 复合材料抗氧化性能分析.....	31
3.4 本章小结.....	35
第 4 章 PPS 复合熔纺纤维的制备与性能研究.....	37
4.1 引言.....	37
4.2 实验部分.....	37
4.2.1 实验材料及仪器设备.....	37
4.2.2 PPS 复合熔纺纤维的制备.....	37
4.2.3 PPS 熔融纺丝工艺参数.....	38
4.2.4 PPS 熔纺纤维的性能测试.....	38
4.3 结果与讨论.....	39
4.3.1 PPS 复合熔纺纤维形貌结构分析.....	39
4.3.2 PPS 复合熔纺纤维结晶度分析.....	40
4.3.3 PPS 复合熔纺纤维的拉伸性能分析.....	42
4.3.4 PPS 复合熔纺纤维抗氧化性能分析.....	42
4.4 本章小结.....	46
第 5 章 结论与展望.....	48
参考文献.....	49
攻读学位期间发表的论文目录.....	54
致谢.....	55

第 1 章 绪论

1.1 聚苯硫醚

1.1.1 聚苯硫醚分子结构

聚苯基硫醚（PPS）是一类以苯硫基为骨架、具有良好热塑性性能的高分子材料。图 1-1 表示这种化合物的结构。聚苯硫醚是一类重要的工程塑料，具有特殊的分子结构，具有优良的物化性质^[1]。

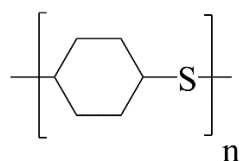


图 1-1 聚苯硫醚（PPS）分子结构式^[1]

Fig.1-1 The molecular structure formula for polyphenylene sulfide (PPS)^[1]

由分子结构图可知，聚苯硫醚的骨架为苯环和硫基团交替排列，其中，芳香环结构提供了分子链的刚性支撑，而硫醚键的存在则确保了分子链的适度柔韧性，这种聚合物具有高度规整的分子排列方式，使其结晶性能显著，此外，分子链中广泛存在的共轭 π 电子体系，赋予了材料优异的综合性能^[2]。

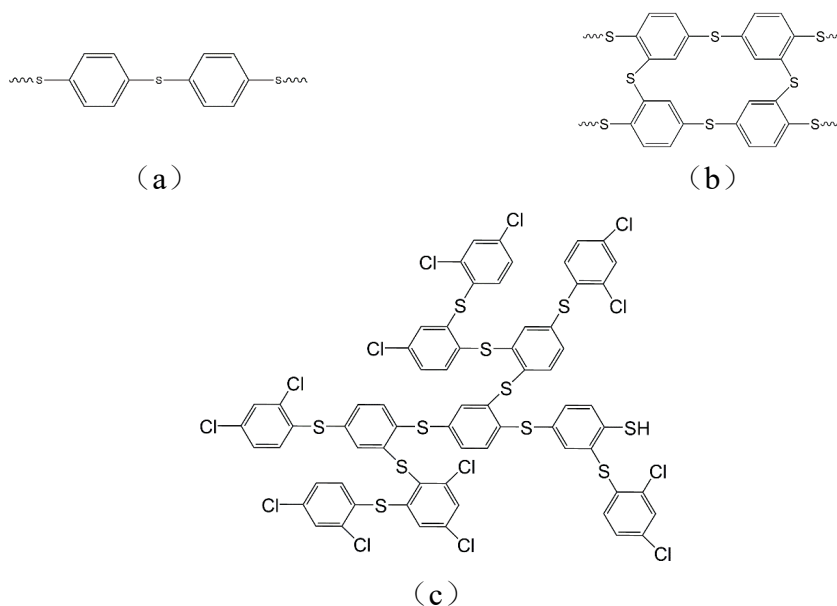


图 1-2 PPS 的不同分子结构：(a) 线性 PPS，(b) 交联型 PPS，(c) 超支化 PPS^[2]

Fig.1-2 The molecular structures of PPS can be categorised into three distinct types: (a) linear PPS, (b) cross-linked PPS, and (c) hyperbranched PPS^[2]

根据分子链的空间构型差异，聚苯硫醚树脂可分为线性、交联及超支化三种主要类型，其结构特征直接影响材料的应用范围。线性结构的 PPS 分子链排列规整，具有优异的熔体流动性，不仅适用于注塑成型制备塑料制品，还可用于纺丝和流延成膜，在多个领域展现出良好的应用前景。交联型 PPS 由于分子链间形成了三维网络结构，熔体流动

性相对较差，主要应用于模压成型制品。作为新型结构的超支化 PPS，其独特的分子构型使其具有良好的有机溶剂溶解性，常作为改性剂用于提升线性 PPS 的性能^[3]。这三种 PPS 树脂的分子结构示意图见图 1-2。

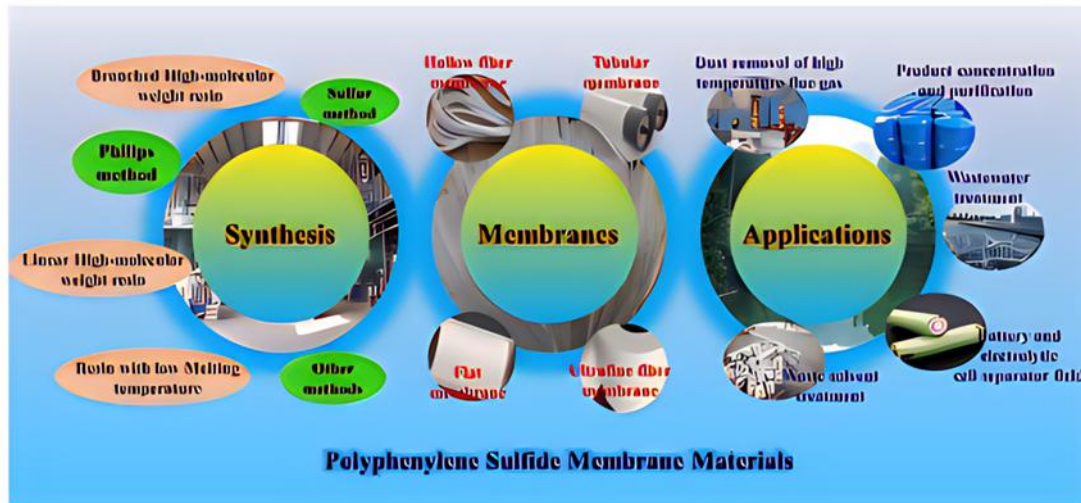


图 1-3 PPS 的不同合成方法及应用领域^[4]

Fig. 1-3 Different synthesis methods and application fields of PPS^[4]

凭借优异的可加工特性和广泛的应用适应性，PPS 树脂在多个工业领域展现出显著的应用价值。该材料不仅在军事科技^[5]、航空航天^[6]、精密仪器、汽车制造及电子工业等高精领域广泛应用，满足了现代工业对精度、效率和可靠性的多重需求，更在纺织领域发挥着重要作用^[7,8]。特别是在高温除尘、化学过滤和热绝缘材料等专业领域，PPS 纤维制品的市场占有率持续攀升，已成为材料科学研究的重要方向之一，这种新型高分子材料的多功能性，使其在工业应用中占据着不可替代的地位^[9,10]。

1.1.2 聚苯硫醚晶型结构

PPS 是一种典型的正交晶体体系，其晶胞系数 ($a=0.867\text{ nm}$, $b=0.561\text{ nm}$, $c=1.026\text{ nm}$)，各基元包含 4 种结构单元。从分子构型来看，硫原子在 (100) 晶面上呈现锯齿形分布，其中 C-S-C 键角接近 110° ，而相邻苯环则以 $\pm 45^\circ$ 的夹角在 (100) 晶面上交替分布。

聚苯硫醚是一种半晶态聚合物，其晶体性质对其树脂基质、纤维和复合材料的性能起着决定性的作用。实验结果显示，交联聚苯硫醚可以达到 65% 的结晶度，而线型聚苯硫醚则可以达到 70% 左右。结果表明，采用拉伸取向法及热处理可以使 PPS 的结晶性得到明显提高，最高可达 80%，对其晶体结构进行调控是实现聚苯硫醚性能优化的重要手段。

1.2 聚苯硫醚纤维

1.2.1 聚苯硫醚纤维的结构与性能

根据工业应用需求，PPS 树脂可划分为注塑成型、纤维制备和涂料应用三个主要类别。在此基础上，采用熔体纺丝法制备了 PPS 纤维。由于具有良好的基材性能，其在特殊纤维研究中表现出巨大的潜在应用价值，已成为学术界和工业界的重要发展方向。

从性能特征来看，其优势主要体现在以下多个方面：

（1）耐热性能

PPS 是一种具有优异热稳定性的纤维，该材料的熔融温度范围介于 280-290 °C，这一数值显著高于大多数可熔融加工的聚合物材料。在空气介质中，PPS 纤维的热分解起始温度超过 400 °C，完全分解温度高于 700 °C，且在高温裂解后仍能保持 50%以上的残炭率。实验表明，PPS 纤维可在 180-200 °C 的温度范围内长期服役，其短期使用温度上限可达 240 °C^[11]。

（2）力学性能

由于聚苯硫醚的分子结构中存在大量的刚性官能团，再加上其高结晶性，因此具有优良的力学性能，它的主要机械性能指标列于表 1-1 中。同时，这种纤维材料表现出良好的形态稳定性，在加工过程中不易产生形变，且具有理想的纺丝性能。这种独特的结构特征使 PPS 纤维在保持尺寸精度的同时，也展现出优异的可加工特性。

表 1-1 PPS 纤维的主要力学性能参数^[12]

Tab. 1-1 The following text presents a summary of the main mechanical property parameters of PPS fibres^[12]

断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长率 /%	回潮率 /% (65%RH)	极限氧指数 /%	结晶度/%	尺寸稳定性 /%
3.8~4.3	25~35	0.2~0.4	37	55~65	5~7

（3）耐化学腐蚀性

PPS 纤维具有优良的化学稳定性，即使在 200 °C 的高温条件下，也不会对常用的有机溶剂产生影响，同时还具备优良的耐酸、耐腐蚀等性能，是仅次于聚四氟乙烯 (PTFE) 的优良材料。实验表明，PPS 纤维在极端工况下仍能维持良好的性能，这为其在环境治理工程中的应用提供了可靠保障^[13, 14]。

然而，PPS 纤维易受卤族（氟、氯、溴等）和强氧化性溶剂（浓硫酸、浓硝酸、次氯酸）的抗性较差。这些化合物可以通过对聚苯硫醚的碳-硫键进行攻击，使其在高温下被氧化分解。表 1-2 详细列出了 PPS 纤维在不同化学溶剂环境下的耐腐蚀性能保持率数据，这些数据充分说明了材料在特定化学环境中的稳定性特征。

表 1-2 PPS 纤维的耐化学品腐蚀性^[15]

Tab. 1-2 The following essay will explore the chemical resistance of PPS fibres^[15]

溶剂	强度保持率/%
醋酸	100
10%盐酸	100
48%硫酸	100
浓磷酸	95
浓硫酸	100
10%氢氧化钠	100
20%氢氧化钠	100
丙酮	100
四氯化碳	100
氯仿	100
二氯化乙烯	100

续表 1-2 PPS 纤维的耐化学品腐蚀性^[15]

Continuation Tab.1-2 Chemical corrosion Resistance of PPS fibers

溶剂	强度保持率/%
四氟乙烯	100
甲苯	90
二甲苯（混合）	100
10%硝酸	75

（4）阻燃性能

PPS 纤维凭借其分子链中丰富的硫原子含量，表现出优异的本质阻燃特性，在不使用阻燃添加剂的情况下，达到了最苛刻的 V-0 等级 UL-94 标准。经试验测定，纯聚苯硫醚纤维的氧指数可达 33%，是一种很好的阻燃剂。当暴露于火源时，PPS 材料的热解过程会释放 SO_x 、 CO_2 和 H_2S 等不可燃气体，同时在表面形成致密的炭化层。这种炭化层能够有效隔绝氧气与火焰的接触，显著降低烟雾产生量和烟雾浓度。值得注意的是，PPS 纤维在燃烧过程中不会产生熔滴现象，而是形成稳定的炭化残留物，且具有自熄性特征。该材料的自燃温度高达 590 °C，确保了其在常规储存环境下的安全性。

（5）电性能

聚苯硫醚（PPS）是一种优异的电气绝缘材料，在介电性能方面有着明显的优势，实验数据表明，该材料的介电常数可稳定维持在 5.1 以上，同时展现出极低的电导率，其数值范围在 10^{-18} 至 10^{-15} S/cm 区间内。值得注意的是，即使在极端环境条件下，如高温、高湿度或高频工作状态，该材料仍能保持优异的绝缘稳定性。另外，该材料的介电强度高达 1.5-1.7 kV/mm，在电绝缘方面有着巨大的应用前景。因此，PPS 是一种非常理想的绝缘体，在电子、电器等方面得到了广泛的应用。实验数据表明，PPS 在不同环境条件下均能保持稳定的电学性能，这为其在绝缘材料领域的应用提供了可靠保障。

（6）其他性能

PPS 纤维表现出优异的形态稳定性，在高温高湿条件下仍能保持尺寸恒定，这种特性使其特别适用于需要长期耐热的应用场景。另外，它还具有良好的耐辐照能力，并达到了食品安全的要求。PPS 是美国 FDA 认可的一种安全、无毒的物质，可以直接使用在食物的接触范围内。实验研究表明，即使在极端环境条件下，PPS 纤维仍能维持其物理化学性能的稳定性，这为其在特殊领域的应用提供了可靠保障。

1.2.2 聚苯硫醚纤维的应用

PPS 纤维因其优异的耐热性、化学稳定性和力学性能，在环境过滤、高温防护、电绝缘等方面有着非常重要的应用，在航空航天、汽车制造等高科技领域有着广泛的应用前景。在高温烟气处理方面，该材料主要用于制造袋式除尘器的过滤元件，其耐热性能使其能够在 190 °C 以上的工况下持续稳定工作，由于其高效地捕获了工业尾气中的微粒，所以被广泛地用于火电、冶金、建材等工业。近几年来，随着新能源科技的发展，这种材料被越来越多地用于锂离子电池的隔膜、PEM 等，大大提高了相关装备的工作效率和安全性能^[16]。

在环境保护领域，聚苯硫醚纤维凭借其优异的耐化学腐蚀特性，被广泛用于制造各类过滤装置。这些设备能够在强腐蚀性环境中保持稳定的过滤性能，有效处理工业废气和废水。同时，材料本身固有的阻燃特性也大大提高了环保设备的使用安全性。

航空航天工业对材料性能有着严苛的要求，而聚苯硫醚纤维的高强度、耐热性和抗辐射特性恰好满足了这些需求。通过采用碳纤维增强聚苯硫醚复合材料制造飞机结构件，不仅实现了机身减重，还显著提升了飞行性能和经济效益。

在电子电气行业中，这种材料因其卓越的电绝缘特性和出色的阻燃性能而备受青睐。其独特的性能组合使其特别适用于印制电路板（PCB）的制造以及电缆绝缘保护层的生产。此外，其耐磨性也确保了电子产品的长期可靠运行。

PPS 纤维有更多的用途。在汽车制造领域，碳纤维主要用来生产引擎零件和电子零件；在个人保护方面，可以制作特殊的防护服；在施工领域，它被用来制造防腐管线。同时，该材料在造纸工业的干燥带制造、特种纸张生产以及化学催化载体等方面也发挥着重要作用，充分体现了其作为多功能材料的广泛的应用前景^[15]。

1.2.3 聚苯硫醚纤维存在的缺陷

尽管聚苯硫醚熔纺纤维在多个工业领域展现出巨大的应用潜力，但其固有的抗氧化性能缺陷仍然是一个亟待解决的关键问题。在实际使用环境中，特别是在高温高湿条件下，该材料分子链中的硫醚键容易发生氧化反应，导致材料性能显著退化。这种退化主要表现为力学强度的下降，使得材料难以满足高强度应用场景的需求。此外，氧化过程还会引起材料色泽变化，出现黄化现象，并导致脆性增加，这不仅影响材料的外观质量，更会缩短其服役周期^[17]。

这种抗氧化性能差的缺陷，抗氧化性能的不足严重制约了材料在特定领域的深入应用。以化工设备过滤材料和航空航天高温部件为例，由于工作环境苛刻，材料需要承受长期的高温高湿考验，抗氧化性能的缺陷会导致材料更换频率增加，进而提高使用成本和维护难度^[18,19]。因此，提高 PPS 的抗氧化能力一直是该领域的研究热点。对其进行改性，提高其抗氧化性，是拓宽其应用领域和提高其服役效率的有效途径。

1.3 聚苯硫醚纤维的氧化机理

聚苯硫醚纤维的氧化反应可以划分为三大类，即热催化氧化、酸催化氧化以及光致氧化。因此，深入认识 PPS 的氧化机理是提高其抗氧化能力的重要前提。然而，PPS 在氧化过程中同时存在降解和交联反应，其反应机理具有相当的复杂性。众多研究者的实验结果表明，PPS 的氧化行为主要表现为两种相互竞争的路径：分子链的交联反应和链段降解过程。这种双重的氧化机制使得材料的抗氧化改性研究具有重要的理论价值和实践意义^[20-22]。

1.3.1 聚苯硫醚纤维氧化交联机理研究

PPS 材料的交联固化机制及其结构演变规律一直是学术界研究的重点，众多学者采用多种表征手段对此进行了深入探索。A.P.Gies^[23]等人采用 MALDI-TOF/TOF CID、Py-

GC/MS 等方法对 PPS 在热处理前后的分子结构进行了研究。研究发现, P-P 和 P-S 端基结构占主导地位, 而 S-S 端基因次级反应难以形成。氧化环境下, 氧硫结合形成亚砷基团嵌入主链, 分子量增加源于线性链增长、氧化交联和硫苯基团置换的协同效应; 李文刚等人^[24]系统研究了 PPS 在 280-330 °C 下的热氧化行为, 发现亚砷基团增加和苯环 1,2,4-三取代特征峰的出现, 表明材料从线性结构向网状、体型结构的转变, 揭示了高温氧化环境下的结构演化机制; 任志宽等人^[25]采用不同物态的化合物研究 PPS 交联, 发现温度超过 200 °C 时材料开始交联, 且交联程度随温度接近熔点而加深, 阐明了温度对交联过程的影响规律; 张统^[26]等人发现, 当热处理温度高于熔点时, PPS 会产生氧化交联和链生长, 但其结晶性下降。但分子量、韧性和延展性得到改善, 为优化加工工艺提供了依据; 吕亚非^[27]等人对比研究了 PPS 的固相和熔体热氧化, 发现固相热处理完善结晶、增大分子量但降低结晶度, 但经高温热处理后, 其结晶性明显降低。段涛^[28]等人结果表明, 在一定条件下, 温度对聚苯硫醚的结晶行为具有明显的抑制作用, 在一定的温度范围内, 可以有效地调控聚苯硫醚的结晶性能。

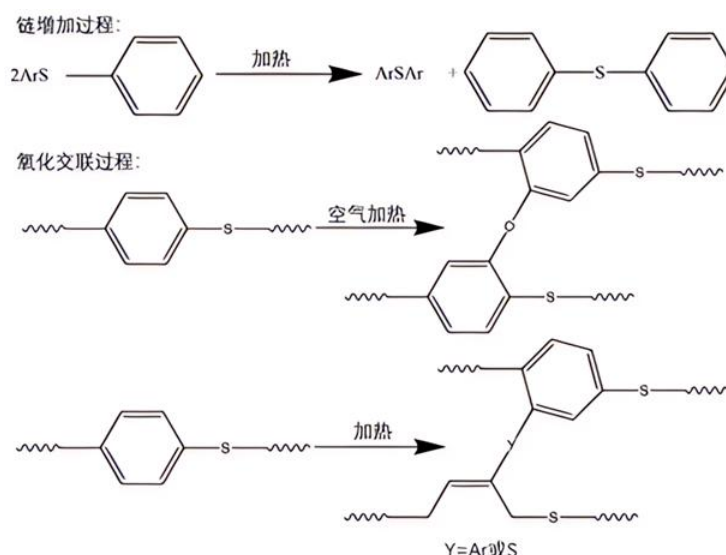


图 1-4 PPS 热交联过程^[20-22]

Fig. 1-4 PPS thermal crosslinking process^[20-22]

综上所述, PPS 的交联固化是一个受多种因素影响的复杂过程, 涉及分子链结构的多重转变。这些研究为深入理解 PPS 的结构演变规律和优化材料性能提供了重要理论基础。

1.3.2 聚苯硫醚纤维氧化降解机理研究

近期研究表明, 科研工作者通过多种分析测试方法对 PPS 的氧化降解过程展开了系统研究。拟采用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱和 TGA 等多种表征手段, 从分子水平上对其热氧化过程进行研究。杜宗英^[29]等人采用红外光谱技术对聚苯硫醚的热氧化进行了研究, 发现聚苯硫醚中存在着 1,2,4-三取代苯环在平面外形变振动的特征峰。前期研究发现, 聚苯硫醚在氧化反应中发生醚氧桥键交联, 提高了材料的刚性; 同时, 硫被氧化产生壳寡糖, 释放出 CO₂/CO, 引起分子链的断裂。古昌红^[30]等人利用 IR 技术对螺杆挤

压前后 PPS 树脂的结构变化进行了研究。结果显示,挤出后亚砷基团和芳醚键的特征峰强度显著增强,且对位取代苯环转变为三取代模式,证实了加工过程中的氧化加剧;陈亮^[31]等人通过热裂解-红外联用技术揭示了 PPS 在高温空气中的复杂降解行为:分子链发生氧化交联和 C-S 键断裂,同时生成 SO_2 、 CO_2 等气体产物及二苯醚衍生物;T.Winyu^[32]等人结果表明,在不同浓度的 NO 、 O_2 作用下,聚丙烯纤维的强度发生了明显的改变,即由晶体结构决定,而由晶格缺陷决定。 NO 对无定形区及结晶区的分解有促进作用,但 O_2 对结晶与降解均有促进作用;T.Winyu^[33]等人通过对聚苯硫醚在酸性介质中的降解规律的研究,结果表明,聚苯硫醚具有良好的耐酸性,但是在酸性条件下容易被氧化。复合酸对有机污染物的去除效果优于单独使用,残留的碳组分与硝酸盐含量之间存在一定的线性相关;李慧^[34]等人采用热重分析法对比了 PPS 纤维在不同气氛中的热分解行为。结果表明,空气中 PPS 遵循三级反应机制,其分解速率和活化能均显著高于氮气环境;郑奎照^[35]等人对燃煤烟气对 PPS 滤料的侵蚀机制进行了研究。发现 SO_3 、 SO_2 和 NO_2 等氧化性组分与水蒸气形成的酸性气溶胶在低温下凝结,从而造成了 PPS 的表面的氧化和腐蚀,从而降低了其使用寿命。

1.4 聚苯硫醚纤维抗氧化改性研究进展

针对 PPS 的氧化降解机理,人们对其进行了大量的研究。现在有两个主要的战略:一是对 PPS 纤维等制品进行表面涂层处理以构建防护层^[36,37],二是在基体中添加有机抗氧化剂或无机纳米填料,

1.4.1 表面涂层处理研究进展

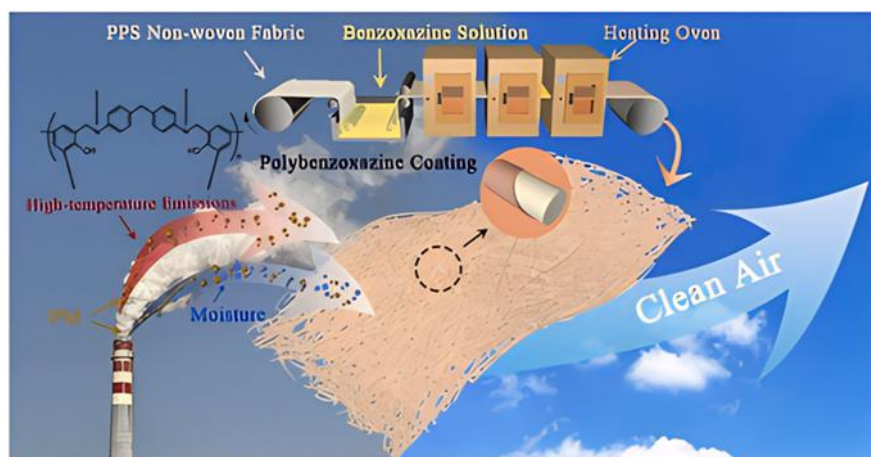


图 1-5 聚苯并噁嗪表面涂层增强抗氧化性和疏水性的聚苯硫醚织物^[39]

Fig. 1-5 Polyphenylene sulfide fabric with enhanced oxidation resistance and hydrophobicity by surface coating of polybenzoxazine^[39]

表面涂布法是一种在 PPS 纤维或纤维制品上涂覆一层由抗氧化剂构成的保护层的工艺。本项目拟采用有机抗氧化剂、纳米粒子或高性能树脂等制备成表面处理剂,对其进行浸渍或喷射,在其表面生成一层保护膜,提高其抗氧化性能。陈新拓等^[38]的研究发现,采用抗氧化剂、成膜剂和无机颗粒组成的整理剂对 PPS 无纺布进行包覆,可显著提高其在强氧化性气体环境中的服役时间。Bai M Q 等^[39] 如图 1-5 所示通过将聚苯乙烯并恶嗪

类化合物 (PBA) 包覆到 PPS 纤维上, 改善其抗氧化性。其交联结构对聚苯硫醚的形成起到了一定的阻隔效应, 从而有效地提高了聚苯硫醚的抗氧化性。然而, 传统的制备工艺中, 涂层的均匀性差、难以去除, 使其适用范围受到一定的限制。

1.4.2 添加有机抗氧化剂或无机纳米填料研究进展

在添加有机抗氧化剂领域, 张勇等人^[40]通过双螺杆挤出工艺制备了 KYN-818 改性 PPS 复合材料, 结果表明, 在添加 0.3% 的抗氧化剂时, 与未添加的 PPS 相比, 其氧化诱发温度提高 10 °C 左右。周旭晨等人^[41]研究了一种新型抗氧化剂 S-9228 在聚苯硫醚上的应用, 以提高聚苯硫醚的抗氧化能力。邢剑等人^[42]对比研究了 Revonox 608 和 GA-80 两种高温抗氧化剂, 发现 GA-80 与 PPS 基体具有更好的相容性, 而 Revonox 608 则可作为成核剂促进 PPS 结晶。韩汶欣等人^[43]创新性地将槲皮素引入 PPS 体系, 利用其分子结构中的活性基团捕获自由基, 可明显改善其耐热、抗氧化性能。在纳米材料改性领域研究进展, 纳米材料因其优异的耐热性和异相成核效应, 在 PPS 抗氧化改性中展现出独特优势^[44]。例如, 王晓等人^[45]通过对纳米二氧化钛/聚苯硫醚的改性, 使其抗紫外线老化能力得到明显提高。邢剑等人^[46]利用有机蒙脱土 (MMT) 改性 PPS, 发现 MMT 纳米层可抑制硫氧结合, 延缓亚砷基团生成。连丹丹等人^[47]开发了纳米 TiO₂-SiO₂/PPS 复合纤维, 使材料的动态氧化诱导温度提高了 10.7-13.1 °C。邢剑等人^[48]在此基础上, 对聚苯硫醚进行了功能化修饰, 并对聚苯硫醚进行了改性, 结果表明该聚苯硫醚的 C-S 键断裂得到了有效的抑制, 经氧化后的聚苯硫醚的强度保持在 85% 以上。

虽然 PPS 抗氧化改性研究已取得显著进展, 但仍面临诸多挑战^[49]。由于 PPS 加工温度通常超过 295 °C, 许多常规抗氧化剂易发生热分解而失效, 且可能引发副反应影响纤维性能。无机纳米材料虽具有优异的耐热性, 但在高含量时易团聚, 导致材料性能下降。因此采用化学接枝技术将抗氧化功能基团引入层状纳米材料表面, 制备多功能复合纳米粒子, 为 PPS 树脂的抗氧化改性提供了新思路^[50]。

1.4.3 制备多功能复合纳米粒子研究进展

制备多功能复合纳米粒子突破了传统物理共混的局限, 利用层状纳米材料在熔融加工过程中对抗氧剂的有效保护, 避免了单一添加抗氧化剂可能引发的材料缺陷。Weilong Cai^[51]创新性地合成了具有二氧化硅羟基的双酚型抗氧化剂 (Bis-mAO), 并将其成功负载于 SiO₂ 表面, 制备出 Bis-mAO-SiO₂ 纳米复合材料。通过熔融共混工艺制备的 PPS/Bis-mAO-SiO₂ 复合材料展现出优异的抗氧化性能, 这归因于优化的抗氧化剂负载量和分子结构设计。Wenxin Han^[52]开发了纳米 SiO₂ 接枝抗氧化剂 (SiO₂-g-AO), 并将其引入 PPS 基体中。实验结果表明, 该复合材料不仅提高了结晶度和力学性能, 还将动态氧化诱导温度 (OIT) 提升了 16.7-21.1 °C。基于实验结果, 研究者提出了多级协同抗氧化模型, 为高分子材料的抗氧化改性提供了新的理论指导。因此, 这种基于化学修饰的纳米复合抗氧化剂制备方法有望成为 PPS 抗氧化改性的重要研究方向。

1.5 本课题的研究意义及研究内容

1.5.1 本课题的研究意义

鉴于我国大气污染治理政策的逐步强化,工业废气排放限值持续提高。特别是在火力发电、冶金工业、化学制造以及固体废物焚烧等领域,现有的电除尘技术已无法达到日益严格的环保要求。基于这一现状,采用 PPS 作为关键材料的高效过滤装置凭借其优异的过滤效率和较低的运行阻力,已在高温烟气净化系统中得到了广泛的应用。这种新型除尘设备的推广使用,不仅有效提升了工业烟气的净化效果,同时也为相关行业实现超低排放目标提供了可靠的技术支持。但是,在高温、强酸性环境中,PPS 纤维及过滤材料极容易被氧化降解,导致纤维断裂,滤料脆性断裂,严重制约了过滤材料的服役寿命和企业的正常生产^[14, 53, 54]。

当前,国内外研究多从两个方面入手,一是利用熔体共混技术在 PPS 基体上添加抗氧化剂,二是对 PPS 滤料进行了表面涂层改性。然而,这些技术路线均存在显著缺陷:在熔融共混过程中,抗氧化剂易发生热迁移和挥发损失,且存在耐化学性不足、作用周期短、经济性差等问题,特别是筛选适用于 PPS 高温成型工艺的抗氧化剂体系面临诸多挑战。另一方面,表面后处理技术虽然能够改善材料性能,但可能对过滤介质的孔隙结构和力学性能产生不利影响,同时存在工艺复杂、生产成本较高等问题。基于现有技术存在的局限性,探索简便高效、性能稳定且成本可控的 PPS 抗氧化改性工艺具有重要的理论意义和实际应用价值。这种新型改性方法的开发不仅能够有效延长材料使用寿命,还可显著提升其在高温氧化环境下的稳定性,从而拓展 PPS 材料在严苛工况下的应用范围。此外,简便的工艺路线和良好的经济性也将为大规模工业化应用提供有力支撑,对推动高性能聚合物材料的可持续发展具有重要意义。

目前,采用熔体插层、熔体共混等技术对 PPS/层状结构材料进行了大量的研究,但存在团聚现象,限制了其在基体中的均匀分散。尽管如此,熔融共混法仍具有工艺成熟、操作简便、成本低廉、见效快且环境友好等优势。鉴于此,采用化学接枝法将抗氧化官能团修饰于层状纳米材料表面,进而与 PPS 基体复合以增强其抗热氧化性能。本项目既有重要学术价值,又有广阔的应用前景。

1.5.2 本课题的研究内容

本研究主要包含以下三个部分:

(1) 无机-有机复合抗氧剂的合成与表征

利用氧化石墨和半受阻酚抗氧化剂通过亲核取代反应制备氧化石墨-半受阻酚抗氧化剂(GO-sHP)复合抗氧剂与半受阻酚抗氧化剂-氧化石墨(sHP-GO)复合抗氧剂,并研究其的结构与性能

(2) PPSGH_x 复合体系的制备及性能研究

将合成的有机-无机复合抗氧剂(GO-sHP)与 PPS 树脂复合,制备 PPS 基复合材料。通过 SEM、DSC、TG、XPS 及电子单纱强力仪等分析手段,本研究采用多种表征手段对复合材料的微观结构特征、结晶特性、热稳定性及抗热氧化性能进行了系统分析,

并进一步讨论了它的抗氧化机制。

（3）PPS 复合纤维的制备与性能评价

本研究选用具有优异抗氧化性能的 PPS/复合抗氧剂体系，通过熔融共混造粒后，采用纺丝工艺制备复合纤维。系统表征了纤维样品的结晶行为、机械性能及抗热氧老化特性，深入研究了复合抗氧剂对 PPS 纤维微观结构和性能的影响机制。

第2章 无机-有机复合抗氧剂的制备与性能研究

2.1 引言

利用纳米颗粒提高聚苯硫醚纤维的抗氧化性能是目前国内外研究的热点。学者们尝试将炭黑、TiO₂、SiO₂、蒙脱土和石墨烯等纳米材料引入PPS基体，以期提升其抗氧化能力。然而，这种方法存在明显局限性：目前，大部分纳米颗粒对聚苯硫醚的吸附能力较弱，易发生团聚、与基质相容性差等问题，限制了其性能的提高。有机抗氧剂改性则是另一种广泛采用的聚合物抗氧化策略。在此基础上，利用小分子量物质对聚苯硫醚的活性基团进行捕捉，可以有效地抑制聚苯硫醚的分子链降解。然而，由于PPS的加工温度普遍高于300℃，致使多数有机抗氧剂在高温加工时发生热分解或挥发损失，这不仅降低了抗氧化效能，还可能对PPS的分子结构产生不利影响。此外，小分子抗氧剂在聚合物基体中的迁移现象也会降低其长效性和抗氧化效能。

最新研究表明，与多层石墨具有相似结构的碳纳米管可通过表面接枝抗氧基团显著提升聚合物的抗氧化能力。利用氧化石墨片上富含的羟基、羧基等含氧官能团，为有机抗氧化剂的接枝提供了新思路。这种方法不仅能够将有机抗氧化剂的高效自由基捕获能力引入石墨片层，还可有效抑制抗氧剂的表面迁移现象。基于上述研究背景，本章提出了一种新型无机-有机复合抗氧剂的构建策略：通过化学方法将抗氧官能团接枝到多层石墨表面。其中，多层石墨因其高的比表面积、良好的导热、屏蔽等特性，可以有效地抑制氧化介质的扩散。在此基础上，引入抗氧基团，既可提高其与聚苯硫醚的相容性，又可阻止其氧化链式反应，使其氧化速度大大降低^[55]。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料及仪器设备

表 2-1 实验原料及实验仪器

Tab. 2-1 Experimental raw materials and experimental instruments

原料(仪器)名称	规格(型号)	生产厂家
氧化石墨	片层直径 0.5~10 μm	江苏先丰纳米材料科技有限公司
高温抗氧剂	熔点 110~120℃	上海璞展实业有限公司
N, N-二甲基甲酰胺	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
氯化亚砷	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
乙醇	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
三乙胺	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司

Continuation Tab. 2-1 Experimental raw materials and experimental instruments		
原料(仪器)名称	规格(型号)	生产厂家
丙酮	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
盐酸	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
旋转蒸发器	IKARV8V-C	艾卡（广州）仪器设备有限公司
数显型分散机	IKAT25	艾卡（广州）仪器设备有限公司
集热式磁力搅拌器	DF-II	上海一恒科学仪器有限公司
热鼓风干燥箱	BPG-9100AH	上海一恒科学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海一恒科学仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS10	赛默飞世尔科技(中国)有限公司
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	赛默飞世尔科技(中国)有限公司
X 射线衍射仪	D8Advance	德国布鲁克 AXS 有限公司
激光共聚焦显微拉曼光谱仪	inVia reflex	英国雷尼绍公司
热重分析仪	TG209F3 Tarsus	耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司

2.2.2 无机-有机复合抗氧剂改性剂的制备

1. 氧化石墨-半受阻酚抗氧剂（GO-sHP）复合抗氧剂的制备

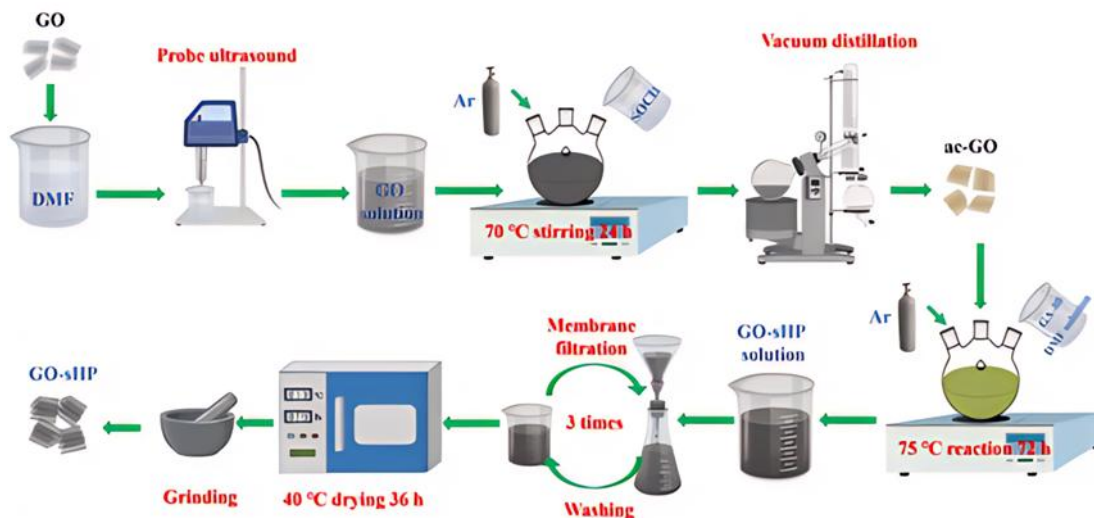


图 2-1 GO-sHP 复合抗氧剂的制备路线示意图

Fig. 2-1 The following schematic delineates the preparation of the GO-sHP composite antioxidant
采用探针超声法将 6.5 g 氧化石墨（GO）分散于 10 mL N, N-二甲基甲酰胺（DMF）中，超声功率 500 W，作用 30 min。在此基础上，将氧化石墨烯分散液转入三颈烧瓶，添加 650 mL 氯化亚砷，在氩气氛、70 °C 条件下进行 24 h 的机械搅拌，脱除残留的 SOCl₂，获得羧基酰氧化石墨（ac-GO）。

向三口烧瓶中加入溶有 3 g 半受阻酚抗氧剂（sHP，GA-80）的 DMF 溶液、24 g 三

乙胺和 3 g (ac-GO), 在氩气氛围和 75 °C 下回流搅拌 72 h, 然后利用 0.22 μm 滤膜抽滤反应液, 并将产物分别用 DMF, 用丙酮和乙醇进行 3 次清洗, 最终将该固态产品置于 40 °C 的热鼓风炉中进行 36 h 的干燥处理, 并且粉碎, 制备得到无机-有机复合抗氧化剂 (GO-sHP)。

2. 半受阻酚抗氧化剂-氧化石墨 (sHP-GO) 复合抗氧化剂的制备

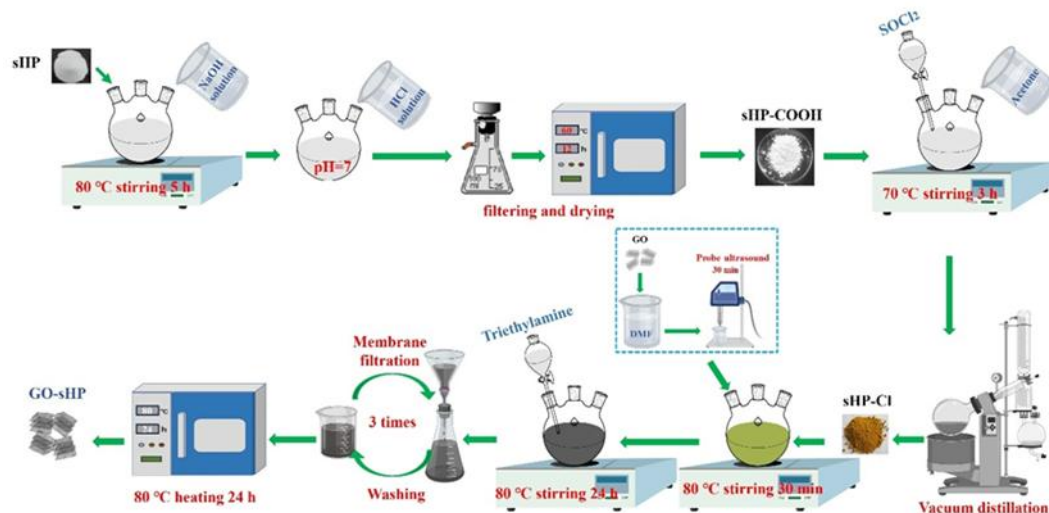


图 2-2 sHP-GO 复合抗氧化剂的制备路线示意图

Fig. 2-2 The following schematic illustrates the route of preparation of the sHP-GO composite antioxidant

将 sHP (GA-80, 100 g) 和氢氧化钠 (NaOH) 水溶液 (350 g, 5 wt.%) 放入三口圆底烧瓶中, 在 80 °C 下搅拌 5 h。然后用盐酸 (HCl) 水溶液 (37 wt.%) 中和。最后过滤除去溶剂, 将羧酸盐 sHP (sHP-COOH) 在真空干燥箱中 60 °C 干燥过夜。将 sHP-COOH (48 g) 加入干燥的三颈圆底烧瓶中, 用 50 mL 丙酮溶解。然后向烧瓶中滴加二氯亚砷 (SOCl_2 , 44 mL)。在回流中搅拌该反应混合物 3 h。最终, 采用旋转挥发法将溶剂丙酮与 SOCl_2 分离, 获得一种褐色固态产品酰氯化 sHP (sHP-Cl)。

将 0.1 g GO 在 1500 mL DMF 中超声 30 min, 然后加入 sHP-Cl。将混合物加热至 80 °C 反应 30 min。然后加入 1 mL 无水三乙胺, 搅拌 24 h。经 0.22 μm 孔径的 PTFE 滤膜过滤, 乙醇洗涤数次, 80 °C 烘箱干燥 24 h, 即得复合抗氧化剂 GO-sHP。

2.2.3 结构与性能表征

1. 红外光谱测试分析 (FT-IR)

通过傅里叶转换红外光谱仪 (Nicolet iS10), 将样品与光谱级 KBr 按 1:100 比例粉碎, 以 20 MPa 加压制成薄片, 通过透射法, 实现 4000-400 cm^{-1} 的高精度扫描。

2. 拉曼光谱测试分析

采用 InVia reflex 激光共焦拉曼光谱仪, 在 400-3200 cm^{-1} 范围内, 在 532 nm 范围内对 GO、GO-sHP 和 sHP-GO 进行检测和分析。

3. X 射线光电子能谱测试分析 (XPS)

采用 K-Alpha X 射线光电子能谱 (XPS) 分析材料在氧化过程中的成分变化。本装置设定了 20 kV 加速电压和 10 mA 的束流。通过比较各个元素在氧化前、后的特征峰强

的变化,可以得到试样表面的元素含量。

4. X 射线衍射测试分析 (XRD)

利用 D8Advance 型 X 射线衍射仪对 GO、GO-sHP 及 sHP-GO 进行层间结构扫描分析,扫描范围 2θ 分别为 $5\sim 90^\circ$,扫描速率为 $3^\circ/\text{min}$ 。

5. 热失重测试分析 (TGA)

利用 TG—209F3-Tarsus 热重法研究了氧化石墨烯、氧化石墨烯及氧化石墨烯的热稳定性。试验是在氮环境中、气流量设定为 50 mL/min 、从 30°C 到 800°C 、以 10°C/min 的升温速度进行的。

2.3 结果与讨论

2.3.1 GO-sHP 复合抗氧剂的结构分析

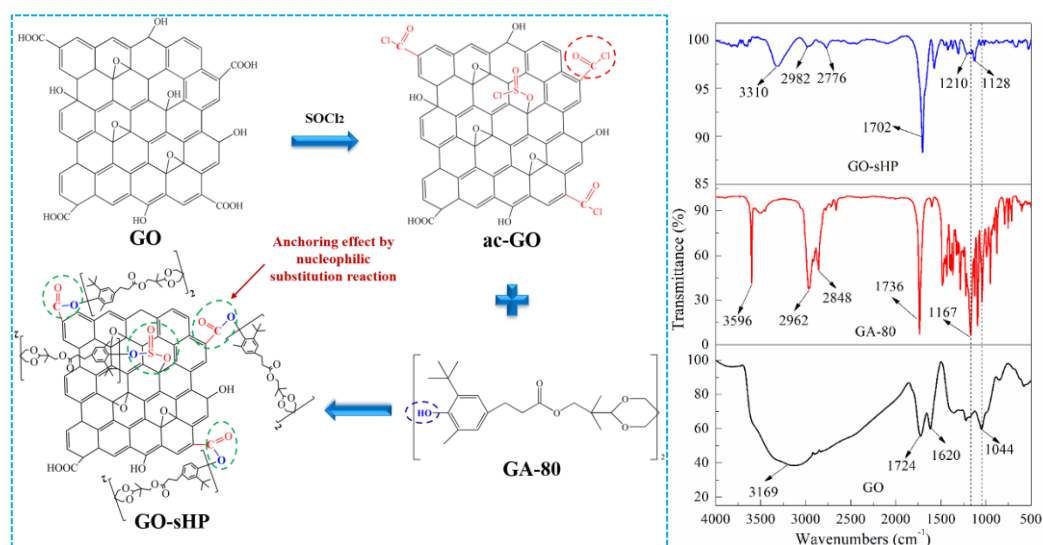


图 2-3 GO-sHP 的反应过程路线及红外光谱分析图谱

Fig. 2-3 The following essay will provide a detailed analysis of the reaction process route of GO-sHP, incorporating both a reaction process route and infrared spectral analysis mapping

图 2-3 为 GO-sHP 的反应过程路线及 GO, GA-80 和 GO-sHP 的红外光谱图。从图中能够看出,在红外光谱里 GO 呈现出多个官能团的特征峰。于 3169 cm^{-1} 处出现的馒头状峰,可归因于 GO 片层上羧基中的 -OH 与羟基 -OH 因强氢键作用,致使伸缩振动转变为宽谱带的吸收峰。 1724 cm^{-1} 处是羧酸羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。在 1620 cm^{-1} 处,该峰可归结为 -OH 的弯曲振动吸收峰,亦或是氧化石墨片层上 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动吸收峰。而 1204 cm^{-1} 处可归属于 $\text{C}-\text{OH}$ 键的伸缩振动峰, 1044 cm^{-1} 处则可归属于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的不对称伸缩振动吸收峰。半受阻酚抗氧剂 GA-80 (sHP) 在 3596 cm^{-1} 处的吸收峰可归为苯环上 -OH 的伸缩振动吸收峰,在 2962 cm^{-1} 与 2848 cm^{-1} 位置所呈现的峰,分别对应着 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰。其中, 1736 cm^{-1} 处的峰可判定为酰氧基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰,而 1167 cm^{-1} 处的峰则归属于 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。

复合抗氧剂 GO-sHP 的红外光谱图上保留了 GO 和 sHP 的部分特征峰,但 sHP 位于 3596 cm^{-1} 以及 GO 位于 3169 cm^{-1} 处的 -OH 强吸收峰均消失,在 3310 cm^{-1} 处出现一个宽的酚羟基 -OH 的伸缩吸收峰,表明接枝过程中 GO 片层上主要是羧基发生发应,在

2982 cm^{-1} 与 2776 cm^{-1} 处, 出现了对应 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰。值得注意的是, 在 GO-sHP 的红外光谱图中, 涌现出若干新吸收峰。其中, 1702 cm^{-1} 处呈现出酯羰基 ($\text{C}=\text{O}$ 键) 的强伸缩振动峰。鉴于苯环与酯羰基的 C 原子相连, 共轭效应的产生促使酯羰基朝低频方向位移。1210 cm^{-1} 处的峰归属于亚硫酸酯中 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1128 cm^{-1} 处则为亚磺酰氯中 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 且这两个峰的强度相对较弱。上述光谱变化有力地证明, ac-GO 上的酰氯键与 sHP 上的羟基发生反应, 进而生成酯基, 这意味着 sHP 已成功接枝至 GO 的表面。

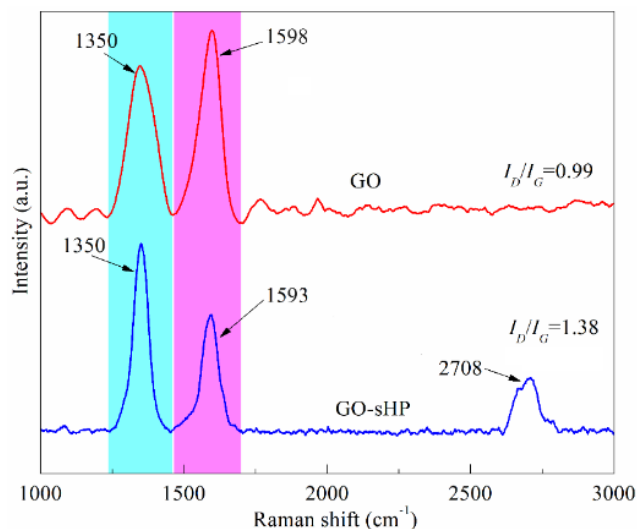


图 2-4 GO 和 GO-sHP 的拉曼图谱

Fig. 2-4 The following experiment was conducted: Raman mapping of GO and GO-sHP

图 2-4 为 GO 和 GO-sHP 的拉曼光谱图。在 GO 样品的拉曼光谱分析中, 于 1350 cm^{-1} 和 1598 cm^{-1} 附近清晰地呈现出显著的特征峰。其中, 位于 1350 cm^{-1} 处的 D 峰, 其产生根源是石墨材料内部结构的无序振动现象。该峰强度与材料所包含的缺陷密度紧密关联, 呈直接对应关系。深入探究可知, 这种结构缺陷的形成, 主要归因于氧原子的掺入。氧原子的引入致使部分碳原子的杂化形式从原本的 sp^2 转变为 sp^3 , 进而破坏了石墨材料原本完整的共轭体系。而在 1598 cm^{-1} 附近出现的 G 峰, 其本质对应着 sp^2 杂化碳原子在面内的振动行为, 这一振动模式是石墨类材料所特有的标志性特征。在拉曼光谱分析体系中, D 峰与 G 峰的相对强度情况, 能够高效且准确地反映出材料结晶状态的完整性以及内部缺陷的程度。具体而言, 拉曼光谱里 D 峰与 G 峰的强度比值 (I_D/I_G), 可作为一项关键参数, 用于精准评估材料结构的完整性水平。该比值与材料缺陷浓度呈正相关关系, I_D/I_G 值越高, 表明石墨类材料中结构缺陷数量越多, 无序区域范围越大。

从图 2-4 中可以观察到, GO 的 D 峰较为显著但强度小于 G 峰, I_D/I_G 值为 0.99, 这显示出 GO 内部存有大量缺陷以及无序结构, 这种特性为化学接枝创造了有利条件。在实施化学接枝操作后, GO-sHP 的光谱呈现出两个突出的特征峰。其中, D 峰的位置未出现显著的偏移现象, 然而 G 峰却发生了红移, 移动至 1593 cm^{-1} 处, 并且其峰型变得更为狭窄。同时是 D 峰的强度相对于 GO 显著增加, 且 I_D/I_G 值从 0.99 增加到了 1.38, 表明氧化石墨片层上的缺陷和无序结构增多。这是因为在 GO 表面进行化学接枝时, 大量官能团被引入。这些官能团的介入致使氧化石墨片层中 sp^3 缺陷数量增加, 进而提升

了氧化石墨表面的无序程度，加剧了其结构的不完善性。这一系列变化导致 GO-sHP 的缺陷与无序程度显著增大，有力地进一步证实了 GO 化学接枝改性的成功。

同时 GO-sHP 的拉曼光谱在 2708 cm^{-1} 处出现了石墨烯的 2D 典型特征峰，而 GO 的拉曼光谱却无此峰。2D 峰能够体现石墨烯的层数状况。一般情况下，单层石墨烯在约 2700 cm^{-1} 处会呈现尖峰。而且，随着层数逐步增多，2D 峰的峰宽会变宽，峰强会减弱，同时峰位朝着高波数方向移动。这一现象表明，GO 由多层氧化石墨烯堆叠形成。并且，氧化石墨片层存在的含氧基团、非晶态物质以及部分 sp^2 区域，在层状堆叠结构中引发空间效应，致使 2D 峰减弱，甚至完全消失。而 GO-sHP 中化学接枝引入的 GA-80 分子显著大于羧基和羟基，使多层氧化石墨烯的堆叠层数变少和空间效应变弱，从而出现 2D 峰。

图 2-5 为 GO 和 GO-sHP 的 XPS 图谱，其中图 2-5 (a) 为利用宽频扫描对 GO 和 GO-sHP 的元素组成进行测试的 XPS 全谱信息，相应的元素含量在表 2-1 中列出。从图 2-5 (a) 中可以看出，GO 谱图中仅出现了 C 元素 (284.5 eV) 和 O 元素 (532.5 eV) 两个峰，且 $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{O}1\text{s}}$ 值为 1.55。与 GO 相比，GO-sHP 的 XPS 图谱中不仅出现了 C1s 和 O1s 的峰，还在出现了微弱的 S 元素 (163.2 eV) 吸收峰，且 O 元素的峰明显减弱， $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{O}1\text{s}}$ 值达到 7.86。这源于在接枝反应进程里，数量可观的 GA-80 被引入氧化石墨片层内。氧化石墨含有的众多含氧官能团，与 GA-80 发生酯化反应，从而致使这些含氧官能团被去除。同时引入的 GA-80 中 C 原子含量显著高于 O 原子，从而导致 GO-sHP 的 $I_{\text{C}1\text{s}}/I_{\text{O}1\text{s}}$ 值大幅高于 GO。

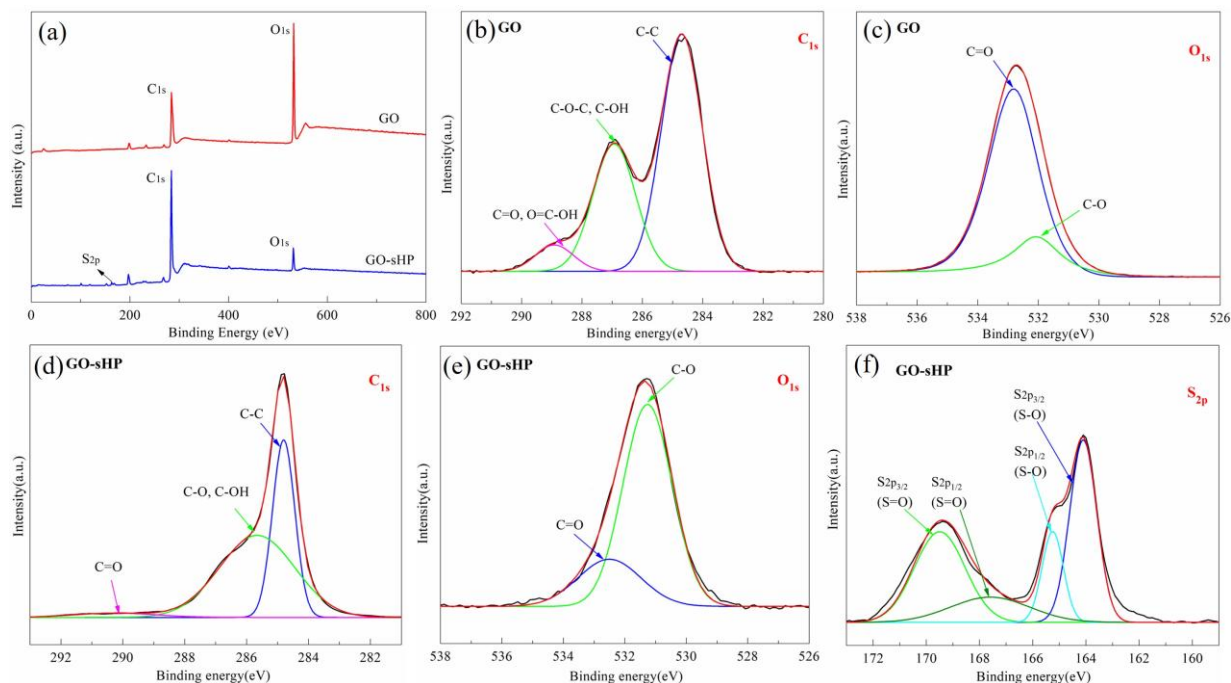


图 2-5 GO 和 GO-sHP 的 XPS 图谱

Fig.2-5 The following investigation concerns the XPS mapping of GO and GO-sHP

图 2-5 (b) 和 (d) 为 GO 和 GO-sHP 中 C1s 的分峰拟合，各个官能团的含量也在表 2-1 中列出。对 GO 的 C1s 进行分峰拟合操作后，于 284.3 eV 、 286.5 eV 以及 288.4 eV 这三个能量位置，分别出现了对应的峰。可分别归为 C-C，C-O 和 C=O/O=C-OH 的

峰。GO-sHP 的 C1s 经分峰拟合后, 在 284.8, 285.7 和 290.2 eV 处出现了 C-C, C-O 和 C=O/O=C-OH 的峰, 拟合峰位置的偏移可能是由于 GA-80 中四氧杂螺骨架与氧化石墨 π 共轭结构相互作用导致。同时与 GO 相比, GO-sHP 中 C-C 官能团的含量下降, 而 C-O 官能团的含量大幅增加, 这是由于引入的 GA-80 分子链中含有大量的 C-O 官能团, 同时 GA-80 与 GO 的接枝酯化反应生成大量的 C-O 键。图 2-5 (c) 和 (e) 为 GO 和 GO-sHP 的 O1s 的分峰拟合, GO 和 GO-sHP 的 O1s 经分峰拟合后, 在 532.1 和 532.8 eV 处出现 2 个峰, 可分别归为 C-O 和 C=O 的峰。与 GO 相比, GO-sHP 中 C-O 官能团的含量大幅上升, 而 C=O 含量下降, 这也是由于引入的 GA-80 分子链中含有大量的 C-O 官能团, 且酯化反应生成大量的 C-O 键, 而发生接枝反应对 C=O 的含量基本无影响。图 (f) GO-sHP 中 S2p 的分峰拟合, 可观察到 S-O 和 S=O 官能团的存在, 这也与前期的红外分析相一致, 进一步证明了 GA-80 通过酯化反应接枝到 GO 片层上。

表 2-2 GO 和 GO-sHP 的元素含量、碳氧比和分峰拟合面积

Tab. 2-2 The following data sets are presented: the elemental content, the carbon-to-oxygen ratio, and the area of peak fit for GO and GO-sHP

Sample	Atomicconcentration(%)			C/O	Peakarea				
	C	O	S		C1s		O1s		
					C-C	C-O	C=O/O=C-OH	C-O	C=O
GO	60.85	39.15	—	1.55	62.69	32.11	5.20	20.04	79.96
GO-sHP	86.20	10.97	2.83	7.86	37.69	58.89	3.42	77.01	22.99

图 2-6 为 GO 和 GO-sHP 的 XRD 图谱。由图可知, GO 在 $2\theta=10.5^\circ$ 出现 1 个显著的衍射峰, 此峰为氧化石墨 (001) 面的特征衍射峰, 同时在 $2\theta=42.5^\circ$ 处也出现了 (100) 面的衍射峰。根据布拉格公式 ($2d\sin\theta=n\lambda$) 可计算出 GO 层间距为 0.84 nm, 且 GO (001) 面衍射峰的强度高且尖锐, 说明其结晶规整度较高。

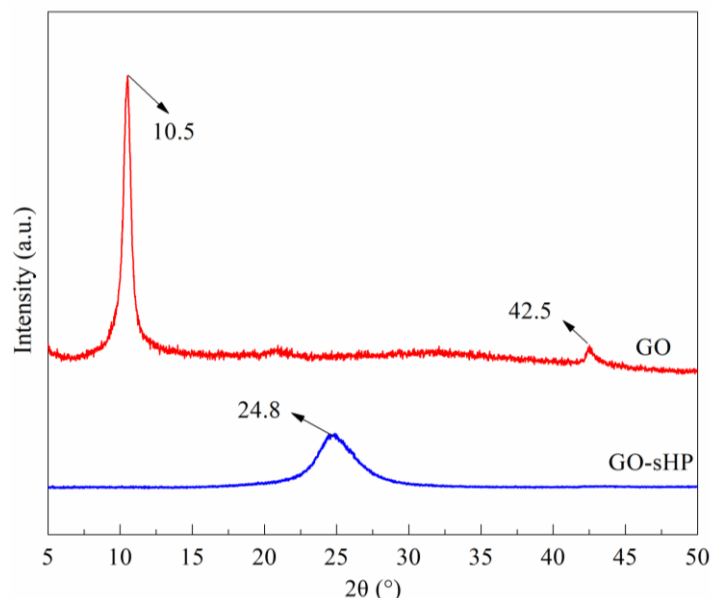


图 2-6 GO 和 GO-sHP 的 XRD 谱图

Fig.2-6 XRD spectra of GO and GO-sHP

经过化学接枝制备的复合抗氧剂 GO-sHP 在 $2\theta=10.5^\circ$ 和 42.5° 处的氧化石墨特征峰消失, 抗氧剂 GA-80 的介入, 致使氧化石墨片层初始的晶型结构遭受破坏, 这一现象从侧

面证实了 GA-80 是以接枝的方式成功连接到氧化石墨片层，而非仅仅是物理共混。此外，在 GO-sHP 的相关检测中，于 $2\theta=24.8^\circ$ 处观测到一个全新的衍射峰。该峰具有较宽的形态，且峰强度有所下降，这一情况意味着 GO-sHP 的结晶性能相较于 GO 更为薄弱，进一步分析发现，此峰所处位置与石墨烯（002）面的特征衍射峰相契合。表明经过化学接枝后，GO 片层的大量含氧官能团基本与 GA-80 发生酯化反应被消耗，同时 GA-80 较大的分子链接枝在 GO 片层表面，使氧化石墨片层在很大程度上已经被剥离，形成了石墨烯结构。

2.3.2 GO-sHP 复合抗氧剂的热稳定性分析

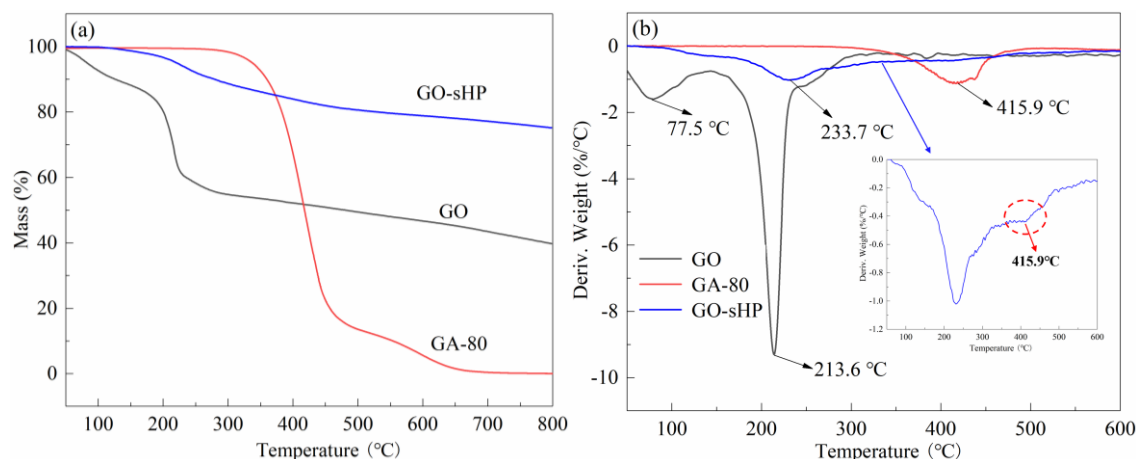


图 2-7 GO, GA-80 及 GO-sHP 的热重图谱分析: (a) TG 曲线, (b) DTG 曲线

Fig. 2-7 Thermogravimetric profiling of GO, GA-80 and GO-sHP: (a) TG curve, (b) DTG curve

当复合抗氧剂与聚合物实施熔融共混操作时，会面临较高的加工温度以及较长的加工时长。在此过程中，复合抗氧剂的热稳定性便成为左右 PPS 纤维加工质量的核心要素。图 2-7 呈现了 GO、GA-80 以及 GO-sHP 的热重（TG）和微商热重（DTG）曲线。

从图 2-7 能够看出，GO 展现出的热稳定性欠佳。它的热失重过程主要可划分为两个阶段。第一阶段为 100°C 以下，起始失重温度为 51.5°C ，这主要由于氧化石墨片层含有亲水性的羟基和羧基，通过氢键作用吸附水的蒸发导致。第二阶段为 130°C 以上，这主要是由于氧化石墨片层中的含氧官能团羧基、羟基和环氧化合物的分解，同时由图可见在测试温度范围内 GO 一直有质量损失，最后有 40% 的残留率。抗氧剂 GA-80 具有优异的热稳定性，其热分解过程呈现两阶段特征。该材料的初始分解温度为 337.2°C ，在此温度前未观察到明显质量损失。两个分解阶段的峰值温度分别为 415.9°C 和 606.8°C ，且在 800°C 测试范围内可实现完全分解，未检测到残留物。复合抗氧剂 GO-sHP 比 GO 表现出更好的热稳定性，sHP 的引入可显著提高复合抗氧剂的热稳定性，同时其也表现出两段热失重过程。GO-sHP 在 221.4°C 开始热降解，最大分解速率温度分别为 233.7°C 和 415.9°C ，均显著高于 GO。第一阶段所呈现的热失重现象，主要源于氧化石墨片层中未参与反应的含氧官能团发生热分解。第二阶段为化学接枝上的 sHP 的热分解，同时在测试温度范围内有 75% 的残余量，表明 sHP 的引入可有效改善氧化石墨片层的缺陷提高热稳定性。

2.3.3 sHP-GO 复合抗氧剂的结构分析

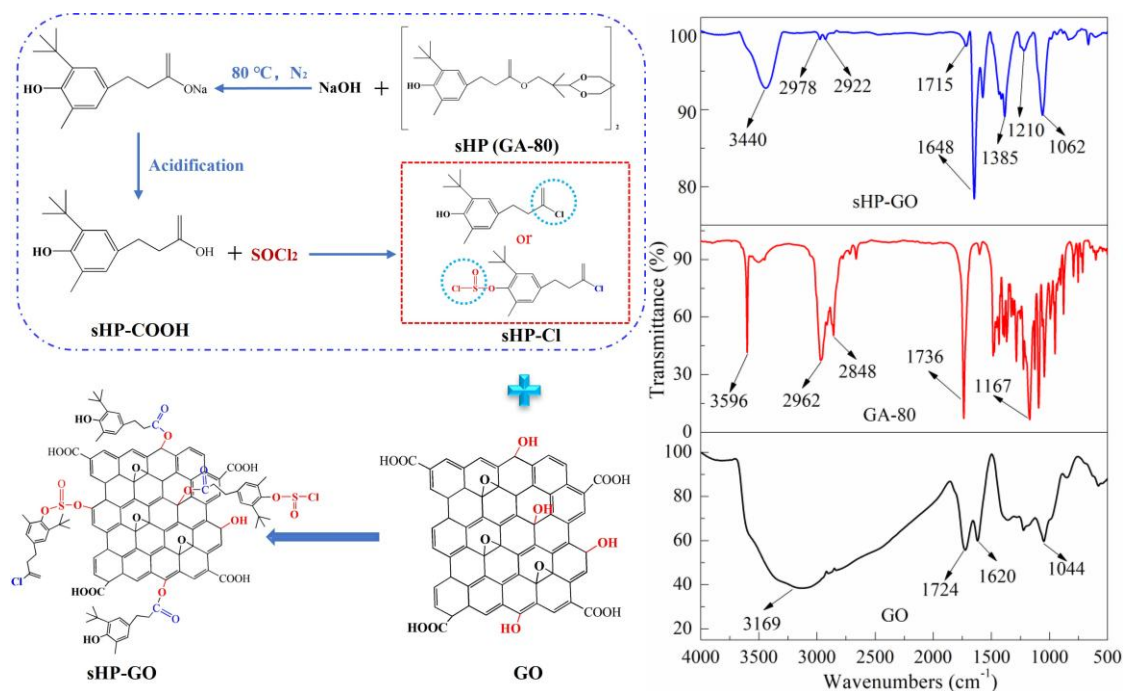


图 2-8 复合抗氧剂 sHP-GO 的合成示意路线及红外光谱图

Fig.2-8 Schematic route and infrared spectra of the synthesis of the complex antioxidant sHP-GO

图 2-8 为 GO, GA-80 和 sHP-GO 的红外光谱图。从图中数据可知, 在 3169 cm^{-1} 处存在的馒头状吸收峰, 其成因可归结于 GO 片层结构中羧基所含 -OH 与羟基 -OH 间强烈的氢键相互作用。这种强氢键作用致使原本的伸缩振动模式改变, 最终形成了宽谱带的吸收峰。在 1724 cm^{-1} 位置呈现的是羧酸羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰。而在 1620 cm^{-1} 处的吸收峰, 可能源自 -OH 的弯曲振动, 也有可能是氧化石墨片层中 C=C 键的伸缩振动所致。于 1204 cm^{-1} 处的峰, 可判定为 C-OH 键的伸缩振动峰; 1044 cm^{-1} 处的吸收峰, 则可归因于 C-O-C 键的不对称伸缩振动。半受阻酚抗氧剂 GA-80 (sHP) 在 3596 cm^{-1} 处的吸收峰可归为苯环上 -OH 的伸缩振动吸收峰, 2962 cm^{-1} 与 2848 cm^{-1} 处的吸收峰, 分别对应着 -CH₃ 和 -CH₂ 的伸缩振动模式。其中, 1736 cm^{-1} 处的峰可明确归属于酰氧基内 C=O 键的伸缩振动吸收峰。而在 1167 cm^{-1} 位置呈现的峰, 则源于 C-O 的伸缩振动。

复合抗氧剂 sHP-GO 的红外光谱图上保留了 GO 和 sHP 的部分特征峰, 但 sHP 位于 3596 cm^{-1} 以及 GO 位于 3169 cm^{-1} 处的 -OH 强吸收峰均消失, 在 3440 cm^{-1} 处, 出现了一个强度高且谱带较宽的吸收峰, 此峰归属于羧基中 -OH 的特征吸收, 这一现象表明在接枝过程中, GO 片层上的主要羟基参与了化学反应。在 2978 cm^{-1} 与 2922 cm^{-1} 处, 所呈现的分别是 -CH₃ 和 -CH₂ 的伸缩振动吸收峰。 1385 cm^{-1} 处的吸收峰对应苯环上羧基中 -OH 的弯曲振动。至于 1062 cm^{-1} 处的峰, 则可归因于 C-O-C 键的不对称伸缩振动吸收峰。同时 sHP-GO 的红外光谱图上出现了新的吸收峰, 1648 cm^{-1} 处的强吸收峰可归为酯羰基 (C=O 键) 的强伸缩振动峰, 由于苯环与酯基相连产生共轭效应, 且芳香酯分子中含有羟基与羰基形成分子内或分子间氢键, 这使得酯羰基向低频位移。 1210 cm^{-1} 处是亚硫酸酯中 S=O 键的伸缩振动吸收峰。这些变化均表明 sHP-Cl 上的酰氯键与 GO 上的羟基反应生成酯基, sHP 成功接枝到 GO 表面。

图 2-9 展示了 GO 和 sHP-GO 的拉曼光谱。从中可见，GO 有两个突出特征峰，分别是位于 1350 cm^{-1} 的 D 峰，以及约在 1598 cm^{-1} 处的 G 峰。GO 的 D 峰较为显著但强度小于 G 峰， I_D/I_G 值为 0.99，表明 GO 存在较多缺陷和无序结构，有利于化学接枝。经过化学接枝后，sHP-GO 也呈现出两个显著的特征峰，但与 GO 相比，其 D 峰和 G 峰发生红移（ 1338 和 1566 cm^{-1} ）且峰型变尖锐，同时与 GO-sHP 一样，其 D 峰的强度相对于 GO 也显著增加， I_D/I_G 值从 0.99 增加到了 1.16，这同样意味着氧化石墨片层中的缺陷数量有所上升，无序结构更为丰富。这也是由于 GO 表面通过化学接枝引入大量官能团，使氧化石墨片层的 sp^3 缺陷增多在氧化石墨表面，无序化程度以及结构不完善程度的提升，致使 sHP-GO 的缺陷增多、无序程度加剧。这一现象进一步证实了对 GO 进行化学接枝改性已取得成功。同时 sHP-GO 的拉曼光谱在 2661 cm^{-1} 处也出现了石墨烯的 2D 典型特征峰，而 GO 的拉曼光谱却无此峰。这也表明 sHP-GO 中化学接枝引入的有机抗氧化剂部分显著大于羧基和羟基，使多层氧化石墨烯的堆叠层数变少和空间效应变弱，进而诱生出 2D 峰，此实验结果与针对 GO-sHP 所实施的拉曼光谱分析结论高度吻合。

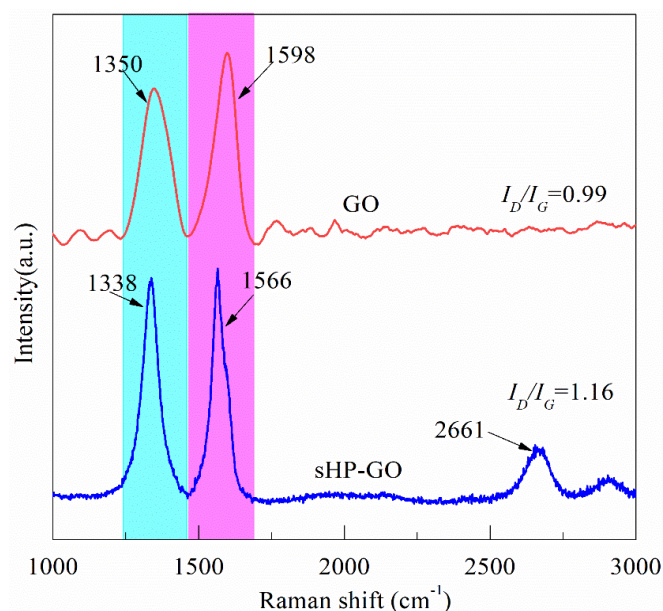


图 2-9 GO 和 GO-sHP 的拉曼图谱

Fig.2-9 Raman mapping of GO and GO-sHP

图 2-10 为 GO 和 sHP-GO 的 XPS 图谱，其中图 2-10 (a) 为利用宽频扫描对 GO 和 sHP-GO 的元素组成进行测试的 XPS 全谱信息，相应的元素含量在表 2-2 中列出。从图 2-10 (a) 中可以看出，GO 谱图中仅出现了 C 元素（ 284.5 eV ）和 O 元素（ 532.5 eV ）两个峰，且 I_{C1s}/I_{O1s} 值为 1.55。与 GO 相比，sHP-GO 的 XPS 图谱中不仅出现了 C1s 和 O1s 的峰，也出现了 S 元素（ 164.0 eV 和 229.0 eV ）吸收峰，且 O 元素的峰也明显减弱， I_{C1s}/I_{O1s} 值达到 6.16。这是因为在接枝反应进程里，大量酰氯化的 GA-80 被引入至氧化石墨片层结构之中。氧化石墨内部众多的含氧官能团与酰氯化 GA-80 发生酯化反应，进而被脱除。同时引入的酰氯化 GA-80 中 C 原子含量显著高于 O 原子，从而导致 sHP-GO 的 I_{C1s}/I_{O1s} 值也大幅高于 GO。

图 2-10 (b) 和 (d) 为 GO 和 sHP-GO 中 C1s 的分峰拟合，各个官能团的含量也在

表中列出。对 GO 的 C1s 进行分峰拟合处理后, 在 284.3 eV、286.5 eV 以及 288.4 eV 处呈现出三个峰。其中, 284.3 eV 处的峰对应石墨苯环内的 C-C 键; 286.5 eV 处的峰归属于 C-O; 而 288.4 eV 处的峰则可归结为 C=O/O=C-OH。sHP-GO 的 C1s 经分峰拟合后, 在 284.0, 284.8 和 286.8 eV 处也出现了石墨苯环中 C-C 键, C-O 和 C=O 的峰, 拟合峰位置的偏移可能是由于 GA-80 中四氧杂螺骨架与氧化石墨 π 共轭结构相互作用导致。

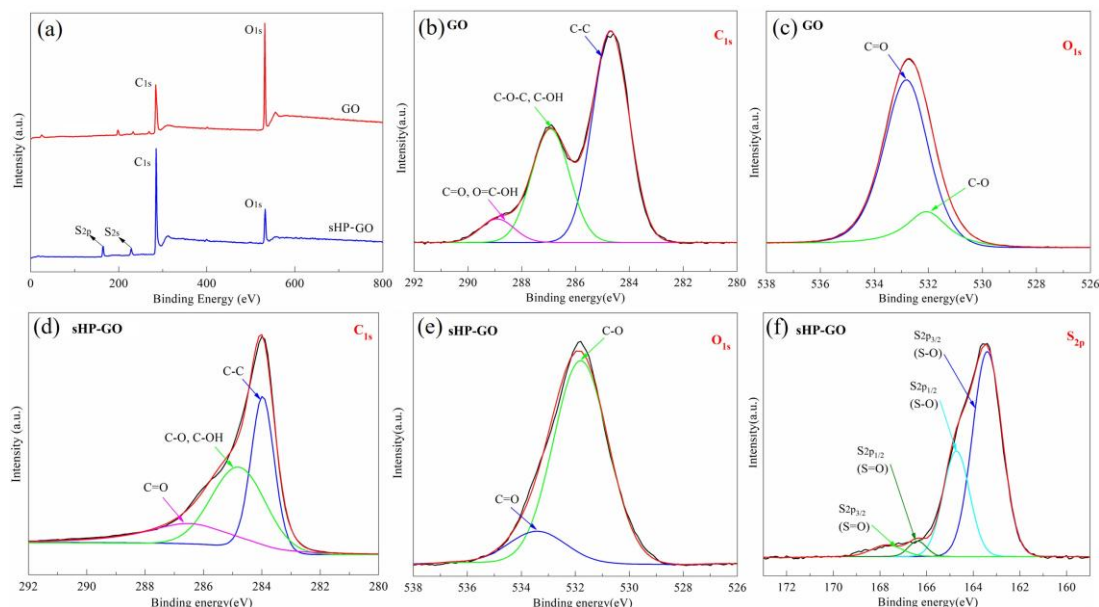


图 2-10 GO 和 sHP-GO 的 XPS 图谱

Fig.2-10 XPS mapping of GO and sHP-GO

同时与 GO 相比, sHP-GO 中 C-C 官能团的含量也大幅下降, 而 C-O 和 C=O 官能团的含量呈现增加, 这是由于引入的酰氯化 GA-80 分子链中含有较多的 C-O 和 C=O 官能团, 同时酰氯化 GA-80 与氧化石墨的酯化反应也会产生大量的 C-O 键。图 2-10 (c) 和 (e) 为 GO 和 sHP-GO 的 O1s 的分峰拟合, 对 GO 的 O1s 进行分峰拟合操作后, 于 532.1 eV 与 532.8 eV 处显现出两个峰, 这两个峰分别对应 C-O 键和 C=O 键的特征峰。

表 2-3 GO 和 sHP-GO 的元素含量、碳氧比和各元素分峰拟合面积

Tab.2-3 Elemental content, carbon to oxygen ratio and fitted area of peaks for each element in GO and sHP-GO

Sample	Atomicconcentration(%)				Peakarea				
	C1s	O1s	S2p	C/O	C1s			O1s	
					C-C	C-O	C=O/O=C-OH	C-O	C=O
GO	60.85	39.15	—	1.55	62.69	32.11	5.20	20.04	79.96
GO-sHP	82.15	13.32	4.53	6.16	36.88	42.73	20.39	85.93	14.07

而针对 sHP-GO 的 O1s 实施分峰拟合后, 在 531.8 eV 以及 533.3 eV 处出现的两个峰, 同样能够归属为 C-O 键和 C=O 键的峰。与 GO 相比, sHP-GO 中 C-O 官能团的含量也大幅上升, 而 C=O 含量也下降, 这也是由于引入的酰氯化 GA-80 分子链中含有大量的 C-O 官能团, 同时酯化反应也生成大量的 C-O 键, 而发生接枝反应对 C=O 的含量基本无影响。图 2-10 (f) sHP-GO 中 S2p 的分峰拟合, 可观察到 S-O 和 S=O 官能团的存在, 这也与前期的红外分析相一致, 进一步证明了酰氯化 GA-80 通过酯化反应接枝到

GO 片层上。

图 2-11 展示了 GO 以及复合 sHP-GO 的 XRD 图谱。从图中可以看出, GO 在 2θ 为 10.5° 时呈现出氧化石墨 (001) 面的特征衍射峰, 与此同时, 在 2θ 等于 42.5° 处也出现了 (100) 面的衍射峰。依据布拉格公式 ($2d\sin\theta=n\lambda$), 能够计算得出 GO 的层间距为 0.84 nm。并且, GO (001) 面衍射峰的强度较高且峰形尖锐, 这表明其结晶的规整程度相对较高。

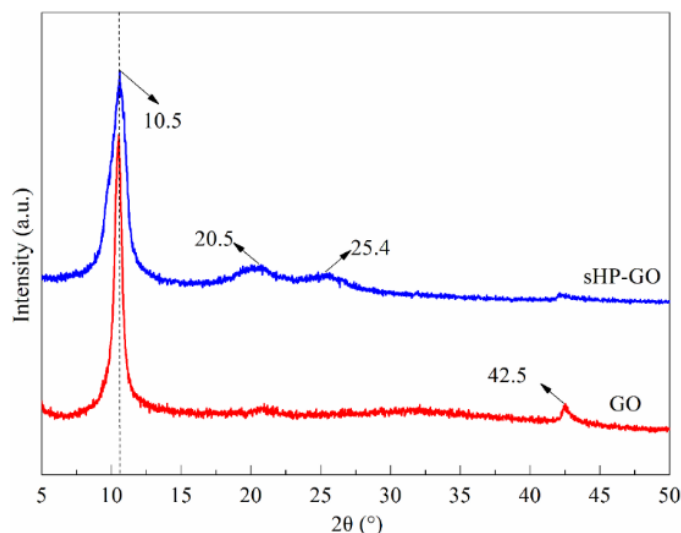


图 2-11 GO 和 sHP-GO 的 XRD 谱图

Fig. 2-11 XRD spectra of GO and sHP-GO

经过第二种化学接枝方法制备得到的复合抗氧剂 sHP-GO 在 $2\theta=10.5^\circ$ 和 42.5° 处的氧化石墨特征峰仍存在, 但强度变弱, 尤其是 10.5° 处特征峰的半高宽增大, 表明酰氯化后抗氧剂 GA-80 的引入会影响氧化石墨片层原有的晶型, 使其结晶度下降, 也证明了 GA-80 已成功接枝到氧化石墨片层上而非物理共混。与此同时, sHP-GO 于 2θ 为 20.5° 以及 25.4° 的位置, 呈现出两个极为微弱的全新衍射峰。衍射峰较宽且峰强低, 这主要是由于 GO 表面负载了酰氯化 GA-80 基团, 接枝过程中 GO 表面的羟基和羧基被部分还原, 致使氧化石墨的氧化程度有所下降, 对其原本完整的晶型结构造成破坏, 片层间作用力随之变弱, 层间距得以增大, 进而呈现出部分石墨烯结构。

2.3.4 sHP-GO 复合抗氧剂的热稳定性分析

图 2-12 为 GO, sHP 和 sHP-GO 的 TG 和 DTG 曲线图。从图中能够观察到, GO 的热稳定性欠佳。其热失重情况主要涵盖两个阶段: 其一, 在 100°C 以内, 氧化石墨片层凭借氢键作用吸附的水分会因亲水性羟基与羧基的存在而蒸发; 其二, 当温度超过 130°C 时, 氧化石墨片层里的含氧官能团, 诸如羧基、羟基以及环氧化合物会发生分解反应。GO 在测试温度范围内有 40% 的残留率。抗氧剂 GA-80 表现出良好的热稳定性, 其初始分解温度可达到 337.2°C , 其热分解也分为两个阶段, 最大分解速率温度分别为 415.9°C 和 606.8°C , 且在测试范围内可完全分解无残留。复合抗氧剂 sHP-GO 与 GO 相比, 表现出较好的热稳定性, sHP 的引入可提高复合抗氧剂的热稳定性 sHP-GO 在 100°C 以下也有轻微的热损失, 主要是由于复合抗氧剂中亲水性羟基和羧基通过氢键作用吸附水的

蒸发。sHP-GO 的初始分解温度为 183.8 °C，显著高于 GO 的初始分解温度 82.5 °C。sHP-GO 在 258.8 °C 基本完成热分解，在 216.1 °C 时达到最大分解速率，这主要归因于氧化石墨片层中残留未反应的含氧官能团所发生的热分解。以及化学接枝上的 GA-80 的热分解。由于有机抗氧剂 GA-80 在酰氯化过程中分子结构被破坏（如反应图所示），导致其热稳定性下降，从而未能大幅度提升 sHP-GO 的热稳定性。同时在测试温度范围内 sHP-GO 有 60% 的残余量，表明 sHP 的引入可一定程度改善氧化石墨片层的缺陷提高热稳定性。但其热分解温度显著低于 PPS 的加工温度，因此 sHP-GO 并不适用于 PPS 的抗氧化加工。

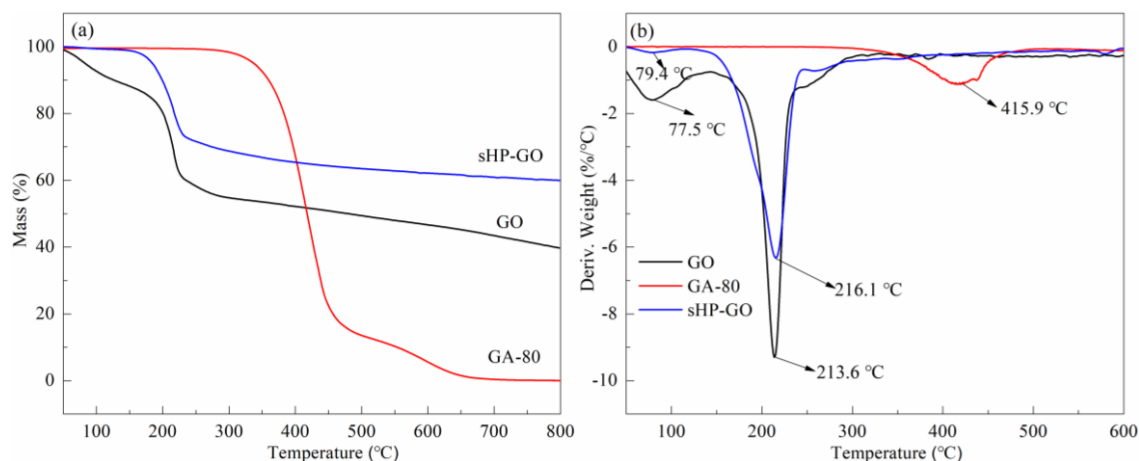


图 2-12 GO 和 sHP-GO 的热重图谱分析；(a) TG 曲线，(b) DTG 曲线

Fig.2-12 Thermogravimetric profiling of GO and sHP-GO; (a) TG curve, (b) DTG curve

2.4 本章小结

本章通过亲核取代反应成功制备了氧化石墨-半受阻酚抗氧剂（GO-sHP）和半受阻酚抗氧剂-氧化石墨（sHP-GO）两类复合抗氧剂，并对其结构与性能进行系统表征。主要研究结论如下：

(1) 采用酰氯键与羟基的酯化反应实现了 sHP 与 GO 的化学接枝，合成工艺简便高效，产物纯度和产率符合预期。FT-IR 与 XPS 分析证实了 sHP 通过酯基成功键合至 GO 表面，S 元素特征峰的出现及 O 元素峰强减弱进一步佐证了接枝反应的有效性。

(2) Raman 光谱显示接枝后 ID/IG 值显著提升（GO-sHP 1.76，sHP-GO 1.68），表明 GO 片层缺陷与无序结构增加。2D 峰的出现证实接枝过程削弱了 GO 层间堆叠效应，有机抗氧剂分子有效插入氧化石墨烯层间。

(3) 热重分析表明 GO-sHP 展现出优异热稳定性，700 °C 残余量达 75%，初始分解温度较 GO 提升显著，其热稳定区间能够契合聚苯硫醚（PPS）的加工温度条件。而 sHP-GO 虽热稳定性较 GO 有所改善（残余量 60%），但 258.8 °C 即完成热分解，与 PPS 加工温度不匹配。

第3章 PPS/复合抗氧化剂复合材料的结构与性能研究

3.1 引言

优化高分子材料性能的方法，主要可归纳为两类策略：化学结构修饰与共混复合。在共混复合技术中，根据作用机制的不同可划分为物理方法与化学方法两个子类。从物理层面来看，主要采用熔融态混合、溶液态混合以及乳液态混合等工艺；而化学层面的改性则涉及溶胀聚合反应、核壳型乳液聚合以及互穿网络结构形成等过程。相较于化学修饰方法存在的工艺复杂、成本较高等局限性，共混复合技术因其操作流程简便、经济效益显著而更具应用优势。PPS 因自身分子结构特点，在 200 °C 以下几乎不溶于任何溶剂，致使溶液共混法对其难以适用。目前，熔融共混已成为 PPS 改性的首选方法，这种方法不仅工艺简单、环境友好，而且在实际应用中最为广泛^[56]。虽然物理共混主要依靠剪切、扩散等物理作用实现组分分散，但在实际加工过程中往往伴随着一定程度的化学相互作用^[57]。

研究表明，将有机抗氧剂负载于纳米颗粒表面可显著提升聚合物的抗氧化和抗老化性能。该改性策略展现出两方面显著优势：其一，对纳米颗粒实施表面修饰，能够提升其与聚合物基体之间的界面亲和性。其次，利用纳米材料优异的热稳定性，可有效提高有机抗氧剂的热分解温度，从而实现协同抗氧化效应^[58]。本研究利用前文制备的 GO-sHP 有机-无机复合抗氧剂与 PPS 基体复合，制备了新型 PPS 复合材料。运用扫描电镜（SEM）、差示扫描量热法（DSC）、热重分析（TG）、X 射线光电子能谱（XPS）以及单纱强力仪等多种表征技术，对复合母粒及其纤维的微观结构、结晶特征、热稳定性与抗氧化性能展开系统研究，同时对其抗氧化作用机理进行深入探究^[59]。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料及仪器设备

表 3-1 实验原料及实验仪器

Tab.3-1 Experimental raw materials and experimental instruments

原料(仪器)名称	规格(型号)	生产厂家
PPS 树脂	K140	四川德阳科吉高新材料有限责任公司
复合抗氧剂（GO-sHP）	/	第二章中所制备
微型双螺杆挤出机	SJSZ-10A	武汉瑞鸣塑料机械有限公司
微型注射机	SZS-20	武汉瑞鸣塑料机械有限公司
热鼓风干燥箱	DZF-6050	上海一恒科学仪器有限公司
电子天平	AL204	梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司

原料(仪器)名称	规格(型号)	生产厂家
扫描电子显微镜	SU4800	日本日立株式会社制作所
差示扫描量热仪	DSC3+	梅特勒托利多国家有限公司
拉力试验机	EZ-SX	日本岛津株式会社
分光测色仪	Datacolor800	德塔颜色商贸(上海)有限公司

3.2.2 PPS/复合抗氧化剂复合材料的制备



图 3-1 PPSGH_x 复合材料的制备流程图

Fig.3-1 Flow chart for the preparation of PPSGH_x composites

利用 SJSZ-10A 微型双螺杆挤出机将 PPS 树脂和不同含量的复合抗氧化剂 GO-sHP (0.1, 0.3, 0.5 和 1 wt.%) 熔融共混复合挤出造粒。实验采用三区螺杆挤出机进行熔融共混, 各区温度分别设定为 285 °C、290 °C 和 295 °C, 将螺杆转速设定在 25 r/min, 把混炼时长控制为 60 s。所制备的复合材料命名为 PPSGH_x, X 为 GO-sHP 在复合材料中的含量。再将制备得到的复合材料颗粒利用 SZS-20 微型注射机熔融注塑成型制备力学测试样品, 其中注射和成型温度分别为 300 °C 和 70 °C, 注射时间为 5 s, 注射压力为 25 MPa。纯 PPS 树脂、复合抗氧化剂 GO-sHP 和 PPSGH_x 颗粒在熔融共混和注塑前均在 120 °C 下真空干燥 12 h。

3.2.3 结构与性能表征

1. 形态结构分析

通过多种表征手段对 GO-sHP 于 PPS 基体中的分散情形展开观测与研究。借助 SU4800 扫描电镜, 针对液氮脆断后经喷金处理的横截面予以观察剖析, 以此了解 GO-sHP 在 PPS 基体里的分散状态。运用 Rigaku SmartLab3 X 射线衍射仪对 PPSGH_x 复合材料开展结构解析, 扫描范围 2θ 处于 3°至 90°之间, 扫描速率为 3°/min。

2. 力学性能测试分析

在温度 25 °C、湿度 40% 的环境条件下, 使用 EZ-SX 型拉力试验机对 PPSGH_x 复合材料实施拉伸测试。测试时, 设定夹持距离为 35 mm, 拉伸速度控制在 2 mm/min。针对每组样品, 至少开展 5 次拉伸测试操作, 最终以所测数据的平均值作为结果。

3. 结晶性能测试

采用 DSC3+ 差示扫描量热仪对 PPSGH_x 复合材料的结晶性能进行分析。称取 6–10 mg 经真空干燥处理后的样品, 将其置于铝坩埚并密封。在氮气 (N₂) 氛围 (流速为 50 mL/min) 下, 以 10 °C/min 的升温速率将样品从 30 °C 加热至 320 °C, 并在 320 °C 下保持 5 min, 使样品完全熔融, 以此消除热历史影响。随后, 以 20 °C/min 的降温速率将样品冷却至 30 °C, 接着再次以 20 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热至 320 °C。通过分析降温曲线和第二次升温曲线, 获取该复合材料结晶和熔融行为的热力学参数。

4. 热氧稳定性测试

运用 TGA2 热重分析仪于氧气 (O₂) 环境中对 PPSGH_x 复合材料开展热氧稳定性检测。选取经真空干燥处理、质量在 8 至 10 mg 的试样, 温度检测区间设定为 30 °C 至 800 °C, 升温速率设置为 10 °C/min, 氧气 (O₂) 的流速保持在 50 mL/min。

5. 抗氧化性能测试

借助一系列表征技术, 针对 PPSGH_x 复合材料的抗氧化特性展开测试与表征。首先将纯 PPS 树脂和 PPSGH_x 复合材料在 200 °C 的热空气中处理 72 h, 然后取出冷却备用。采用 Datacolor800 分光测色仪, 对氧化前后的样品开展颜色变化的测试与分析工作, 对比观察其颜色变化的程度。同时, 使用拉力试验机对氧化前后样品的力学性能进行测试与剖析, 对比观察拉伸强度的损失率, 该测试流程与力学性能测试流程保持一致。利用 K-AlphaX 射线光电子能谱仪 (XPS) 对氧化前后样品进行表面元素分析, 利用 DSC3+ 差示扫描量热仪依据 ISO11357-6:2008 对 PPSGH_x 复合材料的氧化诱导温度 (OIT) 进行测试分析, 在 O₂ 氛围下以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热到 500 °C, O₂ 流速为 50 mL/min。

3.3 结果与讨论

3.3.1 PPSGH_x 复合材料形态结构分析

图中呈现出 PPS 及其复合材料断面的 SEM 微观形貌。纯 PPS 断面较为平整, 仅可见少量应力裂纹; 而 PPSGH₁ 复合材料断面呈现明显粗糙特征, 并存在大量缺口结构。此种形貌上的差异意味着复合材料的断裂机理出现了明显变化。同时, 通过对 PPSBG₁ 复合材料的淬断截面进行微观形貌观察, 结果表明 GO-sHP 填料在聚合物基体中呈现良好的分散状态。

图 3-2 显示, 材料断面未观察到明显的 GO-sHP 团聚现象, 证实该纳米填料能够在聚苯硫醚基体内实现均匀分布, 但颗粒直径大小存在较大差异现象, 如图 (b) 所示。此外由图 (d) 所示, GO-sHP 与 PPS 树脂的界面在淬断过程中存在两种形态, 一种是绿色箭头所指的 GO-sHP 与 PPS 界面间存在明显缝隙, 表明界面相容性较差, 一种是红色箭

头所指的 GO-sHP 与 PPS 界面间相容性好,无明显分离现象。这可能是由于在淬断过程中应力不均衡导致 GO-sHP 与 PPS 的界面发生分离从而出现缝隙。综上所述,复合抗氧化剂 GO-sHP 于 PPS 树脂体系内能够实现均匀分散,并且与 PPS 之间呈现出优良的界面亲和性。

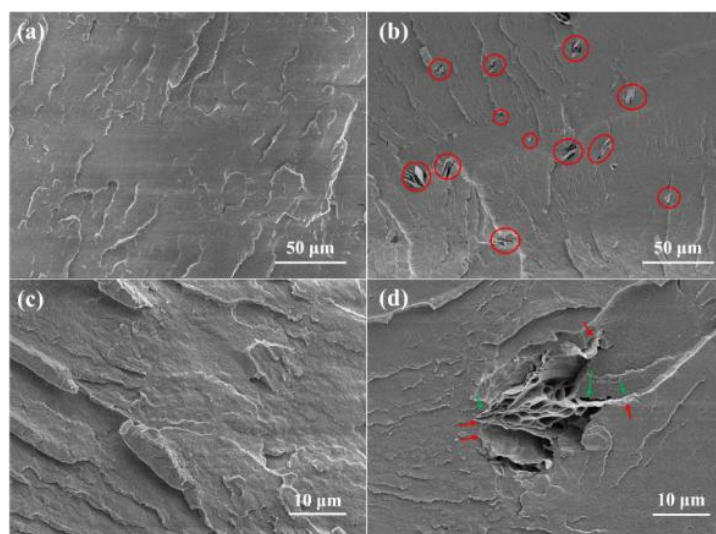


图 3-2 纯 PPS 及 PPSGH₁ 复合材料的 SEM 图: (a) (c) 纯 PPS; (b) (d) PPSGH₁

Fig.3-2 SEM images of pure PPS and PPSGH₁ composites: (a) (c) pure PPS; (b) (d) PPSGH₁

图 3-3 为 GO-sHP、纯 PPS 和 PPSGH₁ 复合材料的 XRD 图谱。由图可知, GO-sHP 在 $2\theta=24.8^\circ$ 处出现石墨烯(002)面的特征衍射峰,同时纯 PPS 在 $2\theta=20.4^\circ$ 处出现(102)/(200)/(211)面的复合衍射峰。而对于 PPSGH₁ 复合材料, GO-sHP 在(002)面石墨烯的石墨烯特征衍射峰消失,同时在 $2\theta=27.6^\circ$ 对应(202)/(211)结晶面的新复合衍射峰出现,这表明 GO-sHP 在 PPS 基体中能够剥离均匀良好分散,同时 GO-sHP 的引入可促进 PPS 基体的结晶。

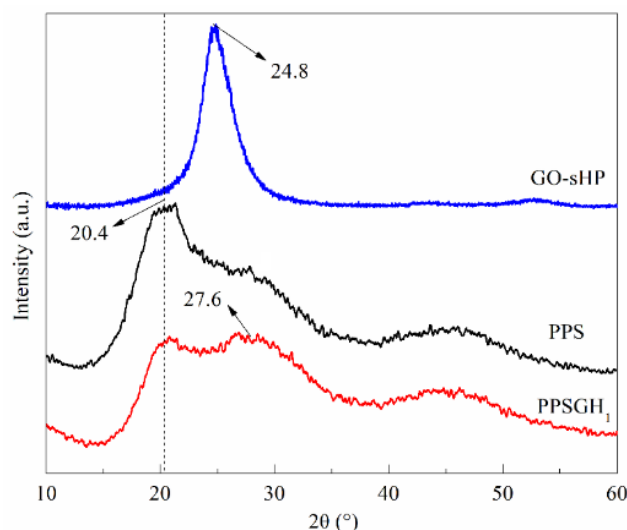


图 3-3 GO-sHP、纯 PPS 和 PPSGH₁ 复合材料的 XRD 图谱

Fig.3-3 XRD patterns of GO-sHP, pure PPS and PPSGH₁ composites

3.3.2 PPSGH_x 复合材料结晶性能分析

PPS 属于典型的半结晶聚合物,其结晶表现对复合材料的最终性能有着关键影响。

在本研究中，运用差示扫描量热法（DSC），对 PPS 及其复合材料的热性能展开了系统的表征分析。最终获取的热流曲线呈现于图 3-4。基于这些热分析曲线，我们获得了材料的关键热力学参数，这些数据已详细汇总在表 3-2 中，为后续分析提供了重要依据。其中，结晶度（ X_c ）根据公式 3-1 计算获得：

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f(1-W_f)} \times 100\% \quad (3-1)$$

式中， X_c 表示材料的结晶程度， ΔH_m 代表试样中聚苯硫醚的实际熔融焓值， ΔH_f 代表完全结晶态聚苯硫醚的理论熔融焓，其参考数值为 77.5 J/g。Wf 用于体现复合材料里 GO-sHP 填料在重量上所占的百分比。

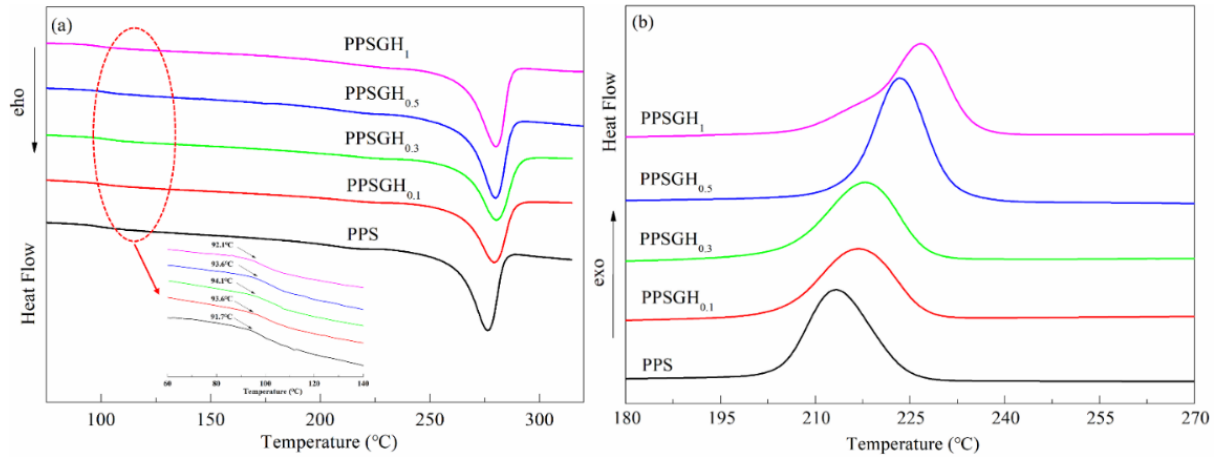


图 3-4 PPS 树脂及 PPSGHx 复合母粒的 DSC 曲线图：（a）二次加热曲线，（b）冷却曲线

Fig.3-4 DSC profiles of PPS resin and PPSGHx composite masterbatch : (a) secondary heating profile, (b) cooling profile

表 3-2 PPS 树脂及 PPSGHx 复合母粒的 DSC 特征参数

Tab. 3-2 DSC Characteristic Parameters of PPS Resin and PPSGHx Composite Masterbatch

Samples	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$X_c(\%)$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
PPS	91.7	213.3	16.2	276.3	18.9	24.4	63.0
PPSGH _{0.1}	93.6	216.7	32.9	279.3	35.7	46.1	62.6
PPSGH _{0.3}	94.1	217.9	34.1	280.1	38.4	49.7	62.2
PPSGH _{0.5}	93.6	223.3	39.4	279.2	46.2	59.9	55.9
PPSGH ₁	92.1	226.7	30.3	278.7	40.9	53.3	52.0

由图 3-4 和表 3-2 可知，复合抗氧剂 GO-sHP 的引入可显著改善 PPS 的结晶性能。结晶温度（ T_c ）随着 GO-sHP 含量的增加逐渐增大，而过冷度（ $\Delta T = T_m - T_c$ ）则逐渐降低，当 GO-sHP 含量为 1% 时， T_c 提高了 13.4 $^{\circ}\text{C}$ ，而 ΔT 降低了 11 $^{\circ}\text{C}$ 。复合材料的结晶温度有显著上升，过冷度大幅下降。此现象表明，GO-sHP 于 PPS 基体里起到了异相成核作用，促使结晶成核进程加快，进而提升了结晶速度，推动了 PPS 的结晶现象^[60]。因此，随着 GO-sHP 含量的提高，PPSGH_x 复合母粒的结晶度（ X_c ）逐渐增高，纯 PPS 的 X_c 为 24.4%，而 PPSGH_{0.5} 复合材料的 X_c 可达到 59.9%，提高了 145.5%。但当 GO-sHP 的含量达到 1% 时，PPSGH_{0.5} 复合母粒的 X_c 下降到 53.3%，这是由于 GO-sHP 的含量增加到一定程度时会使复合体系的粘度增加，阻碍 PPS 大分子和分子链段运动，因而导致结晶性能有所下降^[61]。同时，GO-sHP 的加入使 PPS 的熔融温度（ T_m ）和熔融焓（ ΔH_m ）均

有所提高^[62]。这一现象说明复合抗氧剂的引入有效减少了 PPS 基体中的非晶区域，提升了材料的结晶完善程度^[63]。

3.3.3 PPSGH_x 复合材料力学性能分析

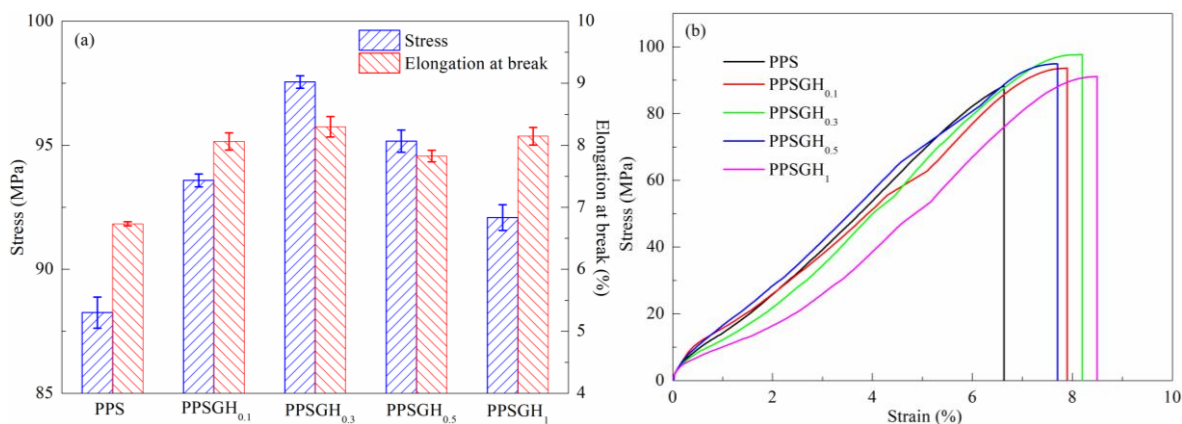


图 3-5 PPS 和 PPSGH_x 复合材料的拉伸性能图：(a) 拉伸断裂应力和断裂伸长率；(b) 应力-应变曲线

Fig.3-5 Tensile properties of PPS and PPSGH_x composites plotted: (a) tensile rupture stress and elongation at break; (b) stress-strain curve

纯 PPS 和 PPSGH_x 复合材料拉伸断裂时的拉伸强度和伸长率如图 3-5 (a) 所示，应力-应变曲线如图 3-5 (b) 所示。由图 3-5 (a) 可知，纯 PPS 的拉伸断裂应力为 88.25 MPa，断裂伸长率为 6.74%。力学性能测试数据显示，GO-sHP 的添加使 PPS 复合材料的拉伸性能得到显著改善。随着 GO-sHP 添加量的增多，材料拉伸强度呈现出先升高而后降低的态势，断裂伸长率则呈现出先增大随后趋于平稳的特点。在 GO-sHP 含量达到 0.3 wt.% 时，PPSGH_{0.3} 复合材料的拉伸强度达 97.55 MPa，提高了 10.54%，GO-sHP 作为异相成核剂可提高 PPS 的结晶度和结晶完整性，从而增强材料的拉伸强度。然而，当 GO-sHP 含量过高时，结晶度下降以及粒径分布不均导致的应力集中效应，反而会使拉伸强度降低^[64]。图 3-5 (b) 显示，PPS 及其复合材料均呈现脆性断裂特征，GO-sHP 的加入未改变材料的断裂模式。当 GO-sHP 含量为 0.3 wt.% 时，PPSGH_{0.3} 的断裂伸长率达到 8.30%，较纯 PPS 提高了 23.14%。这种韧性的提升归因于复合抗氧剂中的有机组分具有增塑效应，可增强 PPS 分子链的运动能力，从而改善材料的延展性^[65]。

3.3.4 PPSGH_x 复合材料热氧稳定性分析

图 3-6 呈现的是 PPS 以及 PPSGH_x 复合材料的热氧失重曲线，表 3-3 罗列了不同失重比例对应的热分解温度。由图 3-6 可知 PPS 及其复合材料均呈现单一阶段的热氧降解特征。在温度达到 450 °C 前，各样品的质量均维持稳定状态，未呈现出显著的失重情况。值得注意的是，测试初期观察到样品存在轻微增重：纯 PPS 的增重主要归因于分子链中硫元素与氧气发生化学反应；而复合材料的增重幅度则表现出独特的规律，即随着 GO-sHP 含量的提升，增重量先降低后升高，当 GO-sHP 含量 ≤ 0.5% 时，PPSGH_x 复合材料只有轻微的质量增加，显著小于纯 PPS，尤其是 PPSGH_{0.1} 和 PPSGH_{0.3} 几乎无质量变化。这意味着 GO-sHP 的加入能够抑制 PPS 大分子链内 S 原子与测试气体环境里 O 原子的

化合。但 PPSGH₁ 复合材料的质量增加高于纯 PPS，这可能是由于高含量下 GO-sHP 自身有机抗氧剂部分的分解促进了 PPS 大分子链上 S 原子与 O 原子的结合^[66]。

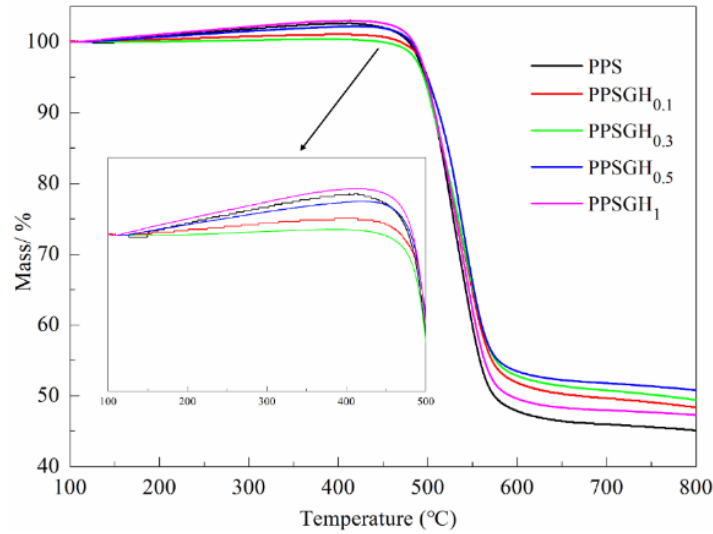


图 3-6 PPS 及 PPSGH_x 复合材料的热氧失重曲线图

Fig.3-6 Thermo-oxidative weight loss curves of PPS and PPSGH_x composites

从图 3-6 以及表 3-3 能够看出，纯 PPS 的起始热分解温度 (T_i) 数值为 478.8 °C。随着 GO-sHP 添加量的增加，PPSGH_x 复合材料的 T_i 值呈现先下降后上升的非单调变化趋势，此类变化趋势或许和复合体系内各成分间相互作用机制的改变存在关联。这也是由于 GO-sHP 在低含量下阻碍 PPS 分子链中 S 原子与 O 原子结合，几乎无质量增加，直接热分解质量减少；而 GO-sHP 在高含量下有机抗氧剂部分的降解会促进 PPS 分子链中 S 原子与 O 原子结合，导致质量先增加后热分解质量减少。同时 PPSGH_x 复合材料的 $T_{5\%}$ 、 $T_{15\%}$ 和 $T_{30\%}$ 均提升高于纯 PPS，表明 GO-sHP 的引入可提高 PPS 的热氧稳定性。在既定的测试温度区间内，纯 PPS 热氧分解后的残留率为 45.1%。与之不同的是，PPSGH_x 复合母粒的热氧分解残留率，会随 GO-sHP 含量的变化而呈现出先上升后下降的态势，并且在各含量下，其残留率均高于纯 PPS。这一现象表明，GO-sHP 在热分解过程中产生的产物能够构建起一层保护性碳层，进而对 PPS 的热氧分解进程起到延缓作用。而在 GO-sHP 高含量下热氧分解残留率的降低可归为 GO-sHP 自身分解造成的降低^[65]。

表 3-3 PPS 及 PPSGH_x 复合材料的热氧分解参数

Tab.3-3 Thermo-oxidative decomposition parameters of PPS and PPSGH_x composites

Sample	$T_i/(\text{°C})$	$T_{5\%}(\text{°C})$	$T_{15\%}(\text{°C})$	$T_{30\%}(\text{°C})$	$T_{HRI}(\text{°C})$
PPS	478.8	496.7	515.2	535.5	254.8
PPSGH _{0.1}	470.7	498.8	516.2	541.7	257.0
PPSGH _{0.3}	453.7	495.9	516.3	542.3	256.6
PPSGH _{0.5}	481.6	499.8	522.7	544.3	258.0
PPSGH ₁	484.1	498.7	516.4	538.8	256.2

耐热指数 (THRI) 一般用于衡量高聚物的热稳定性能，同时也可反映出该高聚物能够长时间正常使用的极限温度。 T_{HRI} 可通过以下公式计算：

$$T_{HRI}=0.49 \times [T_{5\%}+0.6(T_{30\%}-T_{5\%})] \quad (3-2)$$

其中 $T_{10\%}$ 与 $T_{50\%}$ 分别是质量减少 10% 和 50% 之际所对应的热解温度。由表可知，

添加 GO-sHP 可提高复合母粒的 T_{HRI} ，但 T_{HRI} 的提升幅度有限。这主要是由于 GO-sHP 的分解，PPS 的诱导分解和分解产物间的反应均可影响 $T_{5\%}$ 和 $T_{30\%}$ ，从而影响 T_{HRI} 。纯 PPS 的 T_{HRI} 为 254.8 °C，当 GO-sHP 的含量为 0.5% 时，PPSGH_{0.5} 的 T_{HRI} 为 258.0 °C，提升了 3.2 °C^[67]。

3.3.5 PPSGHx 复合材料抗氧化性能分析

处于热氧老化环境时，聚合物材料极易进行氧化分解反应。氧分子会对高分子链结构发起进攻，致使化学键断裂并生成自由基。这些具有高活性的自由基会进而引发链式反应，推动分子链不断发生断裂。随着氧化反应的进行，材料降解速率呈现加速趋势，致使机械性能明显劣化，最终严重降低材料的服役期限。当前，针对聚合物抗氧化性能的评测方法丰富多元。在本项研究工作中，主要依据如下指标对其进行表征分析：材料氧化后的色泽变化、特征官能团的种类与含量变化、氧化诱导温度（OIT）以及力学性能保留率等参数。

（1）颜色变化分析

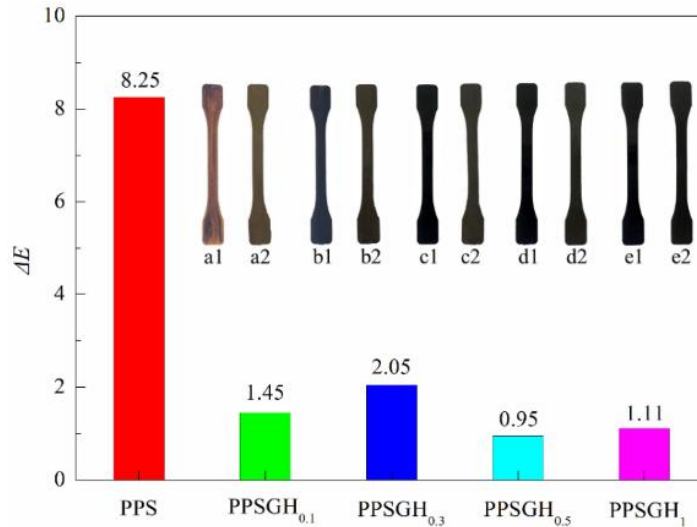


图 3-7 纯 PPS 及 PPSGHx 复合材料氧化前后颜色变化示意图：a1, b1, c1, d1, e1 分别为纯 PPS, PPSGH_{0.1}, PPSGH_{0.3}, PPSGH_{0.5}, PPSGH₁ 氧化前；a2, b2, c2, d2, e2 分别为纯 PPS, PPSGH_{0.1}, PPSGH_{0.3}, PPSGH_{0.5}, PPSGH₁ 氧化后

Fig.3-7 Schematic diagram of the colour change of pure PPS and PPSGHx composites before and after oxidation: a1, b1, c1, d1, e1 are pure PPS, PPSGH_{0.1}, PPSGH_{0.3}, PPSGH_{0.5}, PPSGH₁ before oxidation; a2, b2, c2, d2, e2 are pure PPS, PPSGH_{0.1}, PPSGH_{0.3}, PPSGH_{0.5}, PPSGH₁ after oxidation;

PPS 材料在热氧环境中会发生明显的颜色变化，由浅变深的黄化现象是其氧化过程的直观表征。本研究采用全自动测色仪测定样品热氧处理前后的色度参数，通过计算色差值 (ΔE) 来定量评估材料的氧化程度。色差值 ΔE 与抗氧化性能呈负相关关系，即 ΔE 值越小，表明材料在热氧处理前后的颜色变化越不明显，这表明其抗氧化性能越优，氧化水平越低。 ΔE 可按照下列公式计算：

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (3-3)$$

于上述公式中，L 表征光亮度，L 数值越高，试样颜色的明亮程度越高；a 定义为从绿色至红色方向的色品轴，a 数值越大，表明在色品坐标体系中越偏向绿色区域；b 定

义为从蓝色至黄色方向的色品轴， b 数值越大，意味着在色品坐标体系中越靠近蓝色区域。

由图 3-7 能够观察到，纯 PPS 树脂在历经 72 小时的热氧处理后，其色差值 ΔE 达到 8.25。而加入 GO-sHP 后 PPSGH_x 复合母粒的 ΔE 均明显减少，表明 GO-sHP 的引入可以显著改善 PPS 热处理后的色度变化，这一结果有力地证实，GO-sHP 的添加对于 PPS 材料而言，在抗热氧化方面展现出颇为出色的成效。当 GO-sHP 的含量为 0.5 wt.% 时，PPSGH_{0.1} 复合母粒的 ΔE 仅为 0.95，表明抗氧化效果得到显著增强^[68]。

(2) 氧化诱导温度分析

氧化诱导温度 (OIT) 作为评价高分子材料热氧稳定性的核心特征参数，其具体数值的高低状况，能够直观且精准地反映出材料对于氧化降解过程的抵抗效能。通常情况下，OIT 值越高，表明抗氧化剂对基体材料的稳定化效果越显著。图 3-8 展示了 PPS 及其复合材料的氧化诱导温度测试曲线，通过对比分析可以直观评估不同配方体系的抗氧化性能差异。由图 3-8 可知，纯 PPS 树脂呈现出相对较低的氧化诱导温度 462.1 °C，复合抗氧剂 GO-sHP 的引入可提升 PPS 的氧化诱导温度。随着 GO-sHP 含量的增加，复合材料的氧化诱导温度也随之增加，PPSGH₁ 的氧化诱导温度达到 480.2 °C，比纯 PPS 树脂提高了 18.1 °C，表明 PPSGH_x 的初始氧化温度得到了明显提升。这是由于复合抗氧剂中的有机抗氧剂部分拥有大量捕捉氧自由基能力的基团，同时无机抗氧剂部分可限制自由基的移动，从而协同提高 PPS 的抗氧化能力，减缓 PPS 在高温含氧条件下的氧化分解和交联。

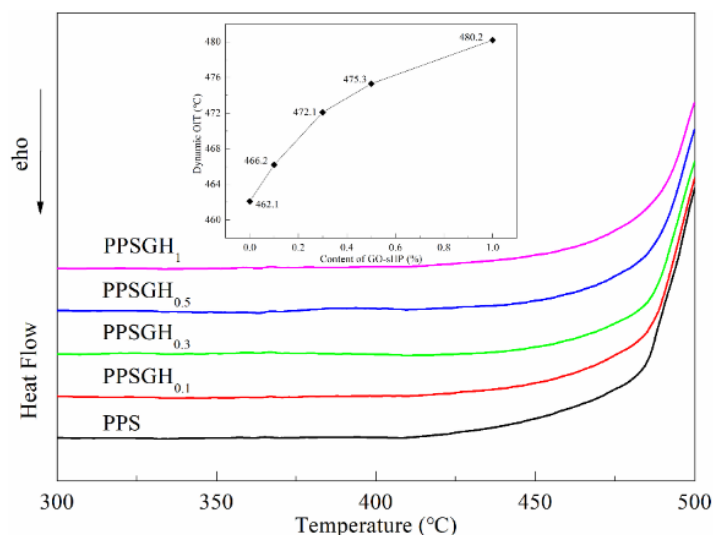


图 3-8 PPS 及 PPSGH_x 复合材料的氧化诱导温度图

Fig.3-8 Oxidation induction temperature plots for PPS and PPSGH_x composites

(3) 表面元素分析

在本研究中，运用 X 射线光电子能谱技术 (XPS)，针对经氧化处理后的纯聚苯硫醚及其复合材料的表面化学构成开展了表征与分析工作。此研究的核心目的，在于深入探寻复合抗氧剂对材料元素组成所产生的影响规律。图 3-8 展示了 PPS 基体材料与添加抗氧剂的 PPSGH₁ 复合材料的 XPS 全谱对比结果，通过谱图分析可以获取材料表面的元素种类及其化学态信息。从图 3-8 (a) 和 (d) 中可以观察到，经氧化处理后，PPS 及其

复合材料体系中的氧元素含量均呈现上升趋势,但两者增幅存在显著差异。XPS 分析数据显示,未添加填料的纯 PPS 树脂中 O/C 元素相对含量比从初始的 0.44 显著提升至 0.65,而含有 GO-sHP 的 PPSGH₁ 复合材料中该比值仅从 0.41 微增至 0.49。这种差异表明,在氧化过程中,纯 PPS 树脂分子链中的硫、碳原子更容易与外界氧发生化学反应,导致氧化降解和交联反应加剧。相比之下,PPSGH₁ 复合材料中氧含量的较小增幅证实了 GO-sHP 填料能够有效抑制氧分子与聚合物基体的接触,凭借对氧化反应的有效抑制,大幅提升材料的抗氧化性能。

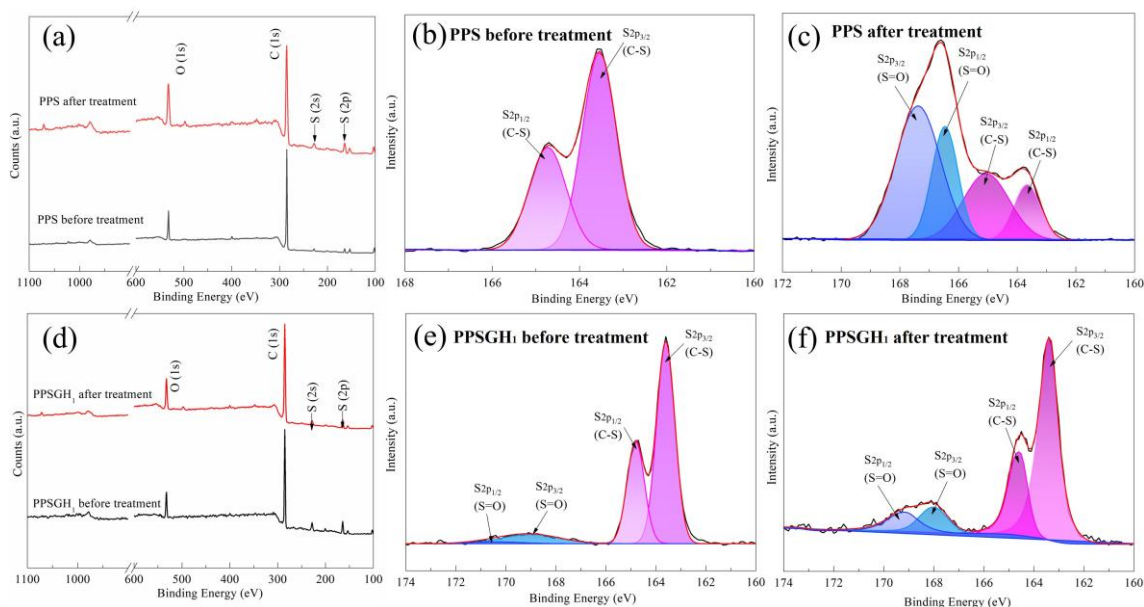


图 3-9 PPS 和 PPSGH₁ 复合材料氧化处理前后的 XPS 图谱及 S_{2p} 拟合曲线图: (a) (b) (c) 纯 PPS; (d) (e) (f) PPSGH₁ 复合材料

Fig.3-9 XPS and S_{2p} fitting curves of PPS and PPSGH₁ composites before and after oxidative treatment: (a) (b) (c) pure PPS; (d) (e) (f) PPSGH₁ composite

PPS 树脂的氧化过程,主要聚焦于大分子链中 C-S 键的断裂,以及 S 元素与 O 元素通过结合反应形成亚砷基和砷基这两个关键环节。为深入探究硫元素在氧化过程中的化学状态演变,本研究对 PPS 材料中的 S_{2p} 轨道进行了高分辨率 XPS 扫描分析。图 3-8 中 (b)、(c)、(e) 和 (f) 子图分别展示了 PPS 及其复合材料在氧化处理前后的 S_{2p} 精细谱图,各化学态的相对含量详见表 3-3。从图 3-8 (b) 可以看出,未经氧化的纯 PPS 树脂在结合能为 163.5 eV 和 164.7 eV 处呈现两个特征峰,这两个峰分别对应 C-S 键中硫元素的 2p^{3/2} 与 2p^{1/2} 自旋轨道分裂峰。该特征显示,在氧化处理前,PPS 分子中的硫元素主要以稳定的 C-S 键形态存在。通过对图 3-8 (c) 的分析可以发现,经氧化处理的 PPS 树脂其 S_{2p} 轨道谱图呈现出四个特征峰。163.7 eV 与 164.9 eV 处的峰,归属于 C-S 键中硫元素的 2p^{3/2} 和 2p^{1/2} 自旋轨道分裂峰;166.5 eV 和 167.4 eV 处的峰,则对应 S=O 键中硫元素的 2p^{3/2} 和 2p^{1/2} 自旋轨道分裂峰。定量分析结果表明,S=O 键的相对含量达到 66.3%,而 C-S 键的含量则降低至 33.7%。这一显著变化证实了在氧化过程中,PPS 分子链中的 C-S 键发生了明显的氧化断裂和交联反应,同时硫元素与外部氧分子结合形成了大量的 S=O 键。

图 3-8 (e) 为 PPSGH₁ 复合材料氧化处理前 S_{2p} 的分峰图谱,其在 163.6 eV、164.8

eV 及 169.0 eV、170.4 eV 处分为四个峰，其也可以分别归为 C-S 键中 S 的 2p 峰自旋轨道两分裂峰和 S=O 键中 S 的 2p 峰自旋轨道两分裂峰，其中 C-S 键含量为 89.8%，S=O 键含量为 10.2%。氧化处理前 PPSGH₁ 复合材料中存在 S=O 键可能是由于复合抗氧剂 GO-sHP 中含有 S=O 键，同时熔融共混过程中部分 GO-sHP 的分解也会诱导 PPS 大分子的氧化从而产生 S=O 键。图 3-8 (f) 为 PPSGH₁ 复合材料氧化处理后 S_{2p} 的分峰图谱，其也可以分别归为 163.4 eV 和 164.6 eV 处 C-S 键中 S_{2p} 峰两个自旋轨道分裂峰和 168.1 eV 和 169.2 eV 处 S=O 键中 S_{2p} 峰两个自旋轨道分裂峰，其中 C-S 键含量为 80.8%，仅下降了 9.0%，且 S=O 键含量仅增长到 19.2%。此结果显示，复合抗氧剂 GO-sHP 可有效抑制 PPS 大分子链中 C-S 键的氧化断裂，限制 S、O 元素结合，提升 PPS 抗氧化性能。

表 3-4 PPS 及 PPSGH₁ 复合材料氧化处理前后的 S_{2p} 中各个官能团的含量比

Tab. 3-4 Ratio of the content of each functional group in S_{2p} before and after oxidation treatment of PPS and PPSGH₁ composites

Samples	Position(eV)	Relativecontent(%)	Assignments
Pure PPS before treatment	163.5	65.8	C-S
	164.7	34.2	
Pure PPS after treatment	163.7	10.9	C-S
	164.9	22.8	
	166.5	21.9	S=O
	167.4	44.4	
PPSGH ₁ before treatment	163.6	60.6	C-S
	164.8	29.2	
	169.0	7.6	S=O
	170.4	2.6	
PPSGH ₁ after treatment	163.4	54.4	C-S
	164.6	26.4	
	168.1	12.5	S=O
	169.2	6.7	

(4) 力学性能分析

图 3-10 呈现了纯 PPS 及其复合材料于氧化处理前后拉伸强度的变动状况。实验所得数据表明，经氧化处理后，纯 PPS 的拉伸强度从最初的 88.25 MPa 降至 83.48 MPa，强度留存率为 94.59%。这一结果意味着，在氧化进程中，PPS 分子链出现了一定程度的断裂，进而致使其力学性能有所下滑。相比之下，含有不同比例 GO-sHP 的 PPSGH_x 系列复合材料表现出更优异的抗氧化性能：PPSGH_{0.1}、PPSGH_{0.3}、PPSGH_{0.5} 和 PPSGH₁ 的拉伸强度分别从 93.58 MPa、97.55 MPa、95.17 MPa 和 92.09 MPa 下降至 92.24 MPa、95.23 MPa、92.33 MPa 和 90.05 MPa，对应的强度保持率分别为 98.57%、97.62%、97.02% 和 97.78%。值得注意的是，经过氧化处理后，PPSGH_x 复合材料不仅保持了较高的强度保持率，其绝对强度值也明显优于纯 PPS 材料，这充分证明了 GO-sHP 的添加有效提升了材料的抗氧化性能。这一现象证实，复合抗氧剂 GO-sHP 的加入有效抑制了 PPS 的氧

化降解过程,显著提升了材料的抗氧化性能,从而更好地保持了材料的力学性能。这一现象可从结晶行为和抗氧化机制两个角度进行阐释:复合抗氧剂率先发挥异相成核点的作用,推动 PPS 的结晶进程。在这一过程中,PPS 的结晶度得以提升,晶体完整性得到改善,分子链于晶区内形成更为紧密有序的排列结构。如此一来,该结构对氧化介质向晶体内部的渗透构成有效阻碍^[69];其次,复合抗氧剂通过自由基捕获和物理屏蔽双重作用机制,抑制了氧化链式反应的进行,同时阻隔了自由基和氧化介质在基体中的扩散迁移,降低了氧化介质与 PPS 分子链相互接触的概率,进而使得 PPS 分子链的氧化降解过程得以延缓。这种协同作用机制使得 PPSGHx 复合材料在氧化环境下能够保持更高的拉伸强度保留率^[70]。

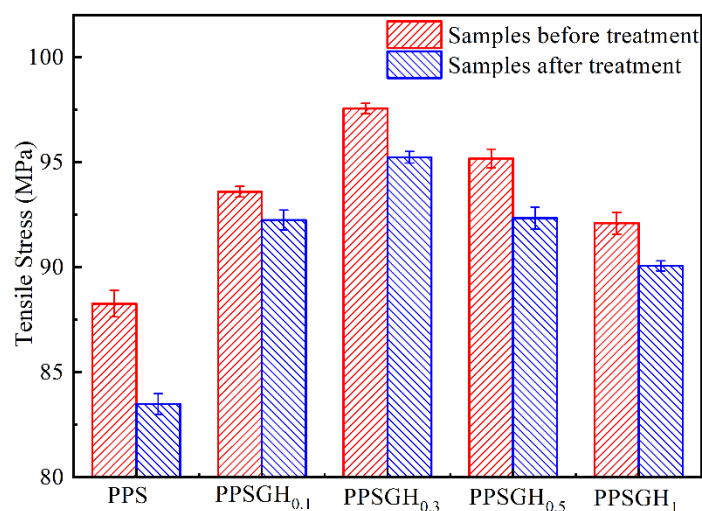


图 3-10 氧化处理前后 PPS 和 PPSGHx 复合材料的拉伸断裂强度变化

Fig.3-10 Changes in tensile fracture strength of PPS and PPSGHx composites before and after oxidation treatment

结合前面的 XPS 分析,复合抗氧剂 GO-sHP 改善 PPS 的抗氧化能力主要分为两方面,一是 GO-sHP 中的有机抗氧剂部分中的酚羟基可以提供 H 原子,在 PPS 氧化过程中,复合抗氧剂能够捕捉所产生的氧自由基以及 $R\cdot$ 自由基,并与之结合生成稳定化合物,以此中断氧化链式反应。这一过程不仅能够对 C-S 键起到保护作用,还能抑制分子链的交联现象。二是 GO-sHP 中无机抗氧剂部分基于其巨大比表面积 of 片层状结构可限制自由基运动及延缓氧化性物质在 PPS 基体中的扩散,降低与 PPS 的接触频率,进而协同发挥作用,减缓 PPS 大分子链的氧化降解进程^[71]。

3.4 本章小结

本章运用熔融插层法制备了 PPS/复合抗氧剂纳米复合材料,并针对其结构与性能间的构效关系展开系统探究,得出如下结论:

(1) 有机-无机复合抗氧剂 GO-sHP 在 PPS 基体中呈现均匀分散状态,两相界面相容性良好,且复合体系具备优异的热稳定性。

(2) GO-sHP 的引入显著增强基体力学性能,拉伸强度随含量增加呈先升后降趋势,断裂伸长率则呈现先增后趋稳的演变规律。并且 GO-sHP 作为异相成核剂有效提升 PPS

结晶速率和结晶度 (X_c 提高 12.7%), 同时优化晶体完善度 (半峰宽降低 18.4%), 形成更为规整的晶体结构。另外, 复合体系热分解特征温度 $T_{5\%}$ 、 $T_{15\%}$ 、 $T_{30\%}$ 较纯 PPS 分别提升 27 °C、34 °C、41 °C, GO-sHP 含量变化时, 残留率呈现出先上升而后下降的态势。热降解机制分析表明, GO-sHP 分解产物形成的致密碳层有效阻隔热氧传递。

(3) 在氧化处理后复合体系 ΔE 值降低 62.5%, 色度稳定性显著提升; 同时添加 GO-sHP 抑制 C-S 键氧化断裂 (键含量保留率提升 45%), 降低 O 元素渗透速率 (O/C 原子比下降 39%); 相较于纯 PPS, 拉伸强度留存率提升了 28.6%, 归因于致密晶区阻碍氧化物质扩散及 GO-sHP 的双重抗氧化机制——自由基淬灭与物理屏蔽协同作用, 有效阻断氧化链式反应进程。

第 4 章 PPS 复合熔纺纤维的制备与性能研究

4.1 引言

PPS 纤维凭借其优异的热稳定性、化学耐受性、阻燃性能以及机械性能，已成为高性能纤维材料的典型范例。通过针刺或水刺工艺加工而成的 PPS 滤袋，在热电、冶金、建材以及垃圾焚烧等行业的高温烟气净化系统中得到了广泛应用。然而，高温烟气中含有多种复杂成分，包括硫氧化物、氮氧化物、残余氧气等氧化性气体以及水蒸气等。这些组分在高温条件下会引发 PPS 分子链的断裂和氧化交联反应，导致纤维材料发生性能劣化。从宏观表现来看，这种降解过程会造成滤袋强度降低、脆化加剧，最终出现破损失效，这不但会缩减滤料的使用时长，还极有可能对企业正常的生产运作造成干扰。

前期的研究工作已通过熔融共混法制备了 PPSGH_x 共混材料，并系统表征了其结构与抗氧化特性。但若要推动改性材料投入实际应用，就需针对熔融纺丝所制备的复合纤维，深入开展抗氧化性能测试以及相关机理的探究工作^[72]。

依据前期研究成果，本章选用抗氧化性能出众的 PPSGH_x 共混材料开展造粒操作，之后运用熔融纺丝工艺制备 PPS 复合纤维。通过系统表征纤维的结晶行为、力学性能和抗氧化特性，深入研究了复合抗氧剂对 PPS 纤维微观结构和宏观性能的影响机制。此研究成果为高性能 PPS 纤维的研发工作，给予了关键的实验支撑与理论指引。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料及仪器设备

表 4-1 实验原料及实验仪器

Tab. 4-1 Experimental raw materials and experimental instruments

原料(仪器)名称	规格(型号)	生产厂家
PPSGH _x 纳米复合材料切粒	/	第三章中所制备
盐酸(HCl, 37%)	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
硫酸(H ₂ SO ₄ , 95~98%)	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
硝酸(HNO ₃ , 65~68%)	分析纯(AR)	国药集团上海化学试剂有限公司
微量混合流变仪	MiniLab II	德国赛默飞世尔科技公司
纤维纺丝系统	XPLORE	荷兰 DSM 公司

4.2.2 PPS 复合熔纺纤维的制备

(1) 切粒干燥

PPS 切片的含水率，是影响纺丝过程稳定性的关键工艺指标。在本研究里，为保障

纺丝流程顺畅开展,运用真空干燥技术,对 PPSGH_x 复合材料切片实施了预处理。在 120 °C 条件下恒温干燥 8 小时,以充分去除水分,避免纺丝过程中因水分挥发导致的断丝、条干不匀等质量问题。同时,为保障熔体流动稳定性并防止喷丝孔堵塞,本研究选用纳米填料含量较低的复合材料进行纺丝实验,具体含量梯度设置为 0.1、0.3、0.5 和 1 wt.%。

(2) 熔融纺丝工艺流程

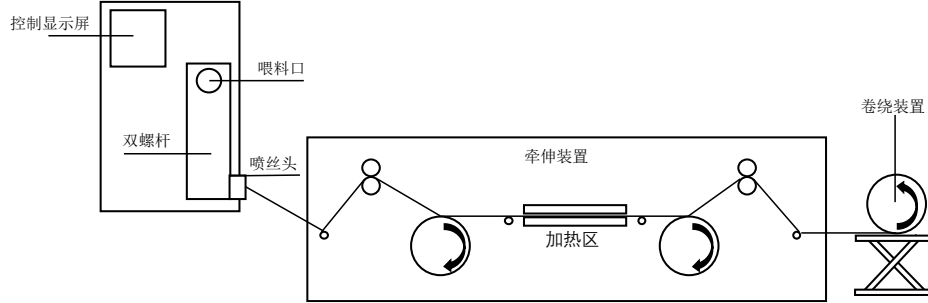


图 4-1 熔融纺丝装置

Fig.4-1 Melt Spinning Device

在本次研究中,借助小型混炼-牵伸一体化纺丝装置来制备纯 PPS 及其纳米复合纤维。从图 4-1 能够看出,于纺丝操作前,运用预先干燥的 PPS 切粒对混炼腔体予以清洗,以此排除杂质的不良影响。将不同配比的 PPSGH_x 复合材料切粒通过喂料装置送入系统,在双螺杆的剪切和输送作用下熔融塑化,随后,物料经喷丝孔挤出,生成初生纤维,随即由卷绕装置进行收集。

4.2.3 PPS 熔融纺丝工艺参数

在本次实验中,所采用的熔融纺丝工艺参数如下:纺丝温度设定为 305 °C,螺杆转速控制在 18 r/min,喷丝板孔径为 0.5 mm 的圆形孔道。

4.2.4 PPS 熔纺纤维的性能测试

1. 纤维形态结构分析

本研究采用 SU4800 扫描电镜对聚苯硫醚熔融纺丝纤维的表面形貌特征进行了表征与观察。

2. 线密度测试分析

本研究参照 GB/T14343 - 2008 《合成纤维长丝线密度试验方法》这一国家标准,针对聚苯硫醚经熔融纺丝所得纤维的线密度开展测定工作。线密度值的计算采用如下公式(公式 4-1)进行:

$$N_{dt} = \frac{G}{L} \times 10000 \quad (4-1)$$

在该式里, N_{dt} 代表纤维的线密度数值,其单位为分特 (dtex)。L 代表待测纤维样品的长度,以米 (m) 计; G 为对应长度纤维的质量,单位为克 (g)。鉴于本实验采用的纺丝设备配备圆形喷丝孔,所得纤维截面应呈现圆形特征。为更直观地对比各类 PPS 熔纺纤维在直径上的不同,可借助公式 4-2 与 4-3,对纤维的理论直径数值予以计算:

$$G = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot L \cdot \rho \quad (4-2)$$

$$d \approx 11.28 \sqrt{N_{dt}/\rho} \quad (4-3)$$

在该式中， d 表示纤维的直径，单位是微米 (μm)； N_{dt} 代表纤维线密度，以分特 (dtex) 作为度量； ρ 为材料密度，单位为克每立方厘米 (g/cm^3)。鉴于 PPS 复合熔纺纤维中层状纳米填料的添加比例较低，其对材料总体密度产生的影响微小，可忽略不计。因此本研究中纤维密度采用纯 PPS 树脂的密度值 $1.34 \text{ g}/\text{cm}^3$ 进行计算。

3. 纤维结晶度测试分析

本研究运用 TA-Q200 差示扫描量热仪开展 PPS 复合熔纺纤维结晶度测试工作。具体操作如下：精确称取 6-10 mg 的 PPS 复合熔纺纤维置于铝坩埚内并密封，将其置于流量为 50 mL/min 的 N_2 氛围中，以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ，选取首次升温曲线用于分析。与此同时，依据公式 4-4，对 PPS 复合熔纺纤维以及纯 PPS 熔纺纤维的相对结晶度 (X_c) 予以测定：

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_f(1 - W_f)} \times 100\% \quad (4-4)$$

在该公式相关参数里， ΔH_m 所指的是 PPS 熔纺纤维的熔融热焓值； ΔH_c 代表 PPS 熔纺纤维的结晶放热焓；在理想状况下，100% 结晶的 PPS 其熔融热焓 ΔH_f 为 77.5 J/g ； W_f 则表示纳米颗粒于 PPS 熔纺纤维中所占的质量分数。

4. 纤维拉伸强度测试

本研究借助 PEZ-SX 型拉力试验机，针对 PPS 复合熔纺纤维开展拉伸性能测试。设定夹持距离为 20 mm，拉伸速度控制在 $20 \text{ mm}/\text{min}$ ，以此获取纤维的断裂强度以及断裂伸长率数据。对每种纤维均进行 30 次测量操作，最终取其平均值作为测量结果。

5. 抗氧化性能测试

热氧化实验：将 PPS 复合纤维置于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 热空气环境中处理 48 小时，测量氧化处理后其拉伸断裂强度和断裂伸长率变化情况。

酸氧化实验：按照 1:1:1 的摩尔比，配制盐酸：硫酸：硝酸的混合溶液。把纤维样品置于该溶液中，在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下处理 48 小时。处理结束后，对样品依次进行清洗、干燥操作，随后对其力学性能的变化情况展开测试。

4.3 结果与讨论

4.3.1 PPS 复合熔纺纤维形貌结构分析

图 4-2 为 PPS 复合熔纺初生纤维的外观 SEM 图，上图结果表明，PPS 复合初生纤维具有优异的表观形貌特征：纤维表面光滑平整，直径分布均匀，轴向呈现良好的直线性，未观察到明显的卷曲、扭曲等形态缺陷。同时，纤维表面完整致密，无裂纹、孔洞等结构缺陷，也无粗细节等不均匀现象，整体表现出理想的纤维形态结构。纤维直径随着复合抗氧剂 GO-sHP 含量的增加呈现减小趋势，这与高 GO-sHP 含量下复合母粒熔融状态下流动性能变弱相关，同时熔纺纤维横截面内部无孔洞和 GO-sHP 团聚现象。PPS

熔纺纤维的外观形貌及纤维直径变化趋势表明纺丝工艺参数的稳定性，从而确保了纤维直径的均匀性和一致性，有效规避了因工艺参数波动而致使纤维形态呈现不均匀的状况。

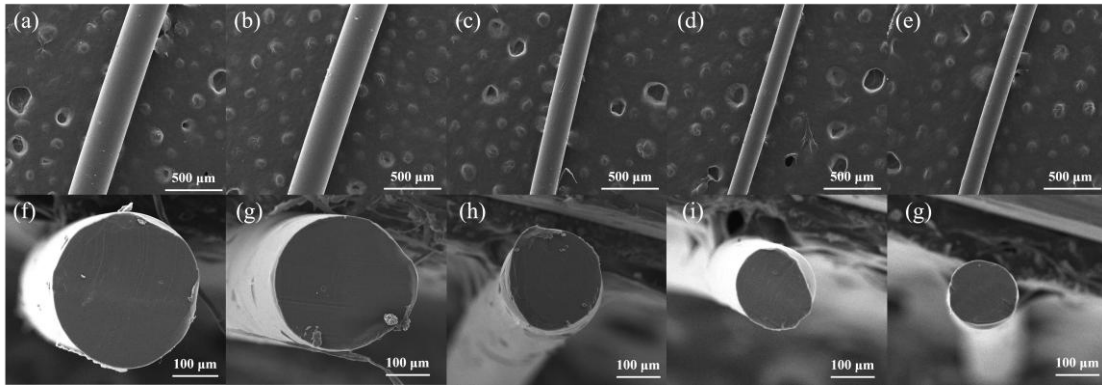


图 4-2 PPS 复合熔纺初生纤维的 SEM 图：(a) (f) 纯 PPS, (b) (g) PPSGH_{0.1}, (c) (h) PPSGH_{0.3}, (d) (i) PPSGH_{0.5}, (e) (j) PPSGH_{1.0}

Fig.4-2 SEM images of PPS composite melt-spun primary fibres: (a)(f) pure PPS, (b)(g) PPSGH_{0.1}, (c)(h) PPSGH_{0.3}, (d)(i) PPSGH_{0.5}, (e)(j) PPSGH_{1.0}

图 4-3 展示了纯 PPS 纤维以及 PPSGH_x 复合熔纺纤维的线密度情况。由图可知，随着 GO-sHP 含量的增加，PPS 熔纺初生纤维的线密度呈现逐渐减小趋势，这也与 SEM 形貌分析结果一致，表明 GO-sHP 的引入对 PPS 熔融纺丝过程中的纤维成形具有显著影响，GO-sHP 的引入可增加 PPS 复合母粒的熔融粘度，因此，在一致的纺丝工艺参数设定下，致使 PPSGH_x 复合熔纺纤维的线密度降低，其直径也随之减小。

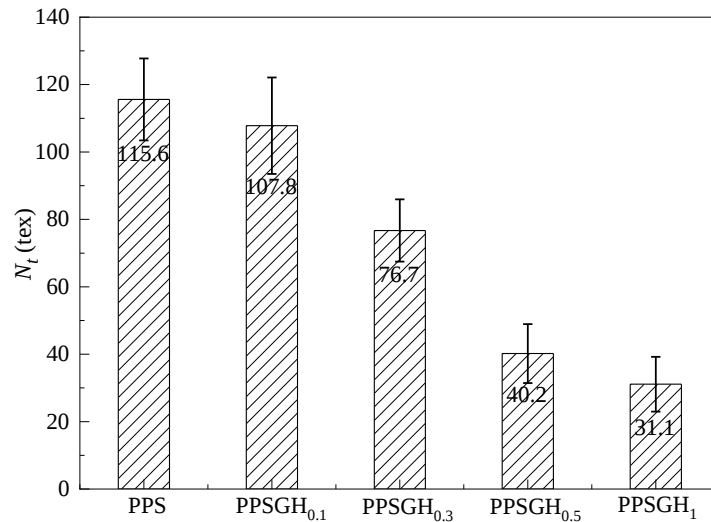


图 4-3 PPS 复合熔纺初生纤维的线密度示意图

Fig.4-3 Schematic diagram of the linear density of PPS composite melt-spun primary fibres

4.3.2 PPS 复合熔纺纤维结晶度分析

图 4-4 呈现了纯 PPS 及其复合初生纤维在热处理前后的差示扫描量热曲线。基于 DSC 测试结果，本研究获得了材料的关键热力学参数，包括玻璃化转变温度、结晶温度以及熔融温度等特征温度值。同时，利用公式 4-4 计算了纤维试样的结晶度，所有相关数据已系统整理并汇总于表 4-1 中，为后续分析提供了重要参考。

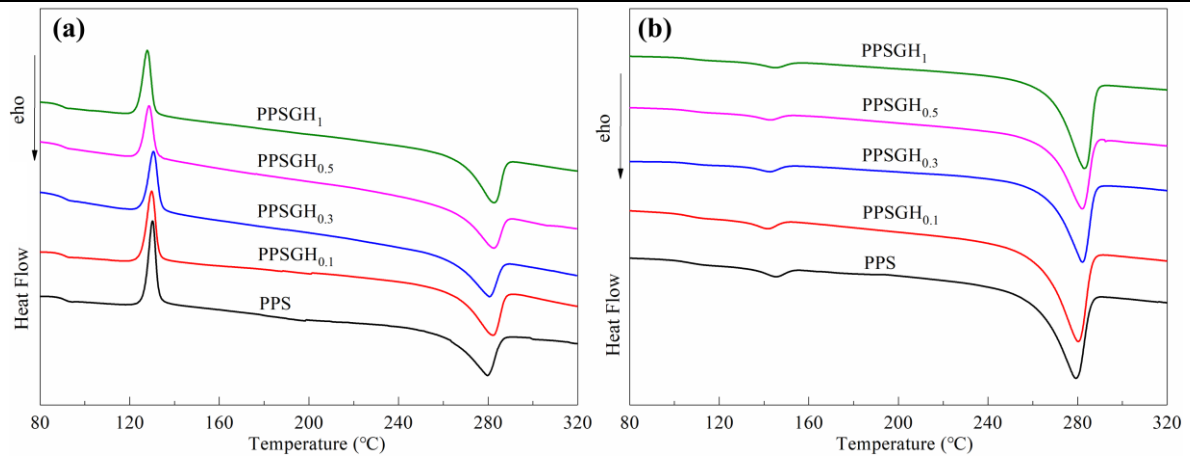


图 4-4 纯 PPS 熔纺初生纤维以及 PPSGH_x 熔纺初生纤维的 DSC 图谱：(a) 热处理前，(b) 热处理后

Fig.4-4 DSC profiles of pure PPS melt-spun primary fibres as well as PPSGH_x melt-spun primary fibres: (a) before heat treatment, (b) after heat treatment

从图 4-4 (a) 以及表 4-2 能够看出，随着 GO-sHP 含量逐步上升，PPS 熔纺初生纤维的 T_g 呈现出逐渐下降的态势。这是因为 GO-sHP 所含的有机抗氧剂具备增塑剂的功效，能够增强 PPS 分子链段的活动能力，进而促使 T_g 降低。同时 PPS 熔纺初生纤维的 T_{m2} 随着 GO-sHP 含量的增高呈现轻微升高趋势，这是由于 GO-sHP 中的无机石墨部分与 PPS 分子链产生相互作用限制其运动，从而升高 T_{m2} 。随着 GO-sHP 含量不断增加，PPS 熔纺初生纤维的相对结晶度 (X_c) 呈现出先上升后下降的态势。这是由于 GO-sHP 中的无机石墨部分与有机抗氧剂部分分别起到异相成核剂促进结晶和增塑剂阻碍结晶的作用^[74]，当两种作用中异相成核占据主导地位，结晶度便会提高；而若增塑剂阻碍结晶成为主导因素，结晶度则会降低。

表 4-2 纯 PPS 熔纺纤维以及 PPSGH_x 熔纺纤维的 DSC 曲线参数

Tab.4-2 DSC curve parameters of pure PPS melt-spun fibres and PPSGH_x melt-spun fibres

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PPS	93.1	130.2	279.5	9.2
PPSGH _{0.1}	93.0	130.5	281.1	12.7
PPSGH _{0.3}	92.3	129.7	281.8	14.8
PPSGH _{0.5}	92.0	128.2	282.5	12.3
PPSGH ₁	91.7	127.8	283.1	17.2

PPSGH_x 复合熔纺初生纤维放置在 125 °C 的热空气中热处理 24 h，消除冷结晶峰。图 4-4 (b) 为热处理后 PPS 熔纺初生纤维的 DSC 图谱，从图中可以清晰看出，PPS 熔纺初生纤维在经过热处理之后，其 DSC 曲线上的冷结晶峰全部消失不见。但在 145 °C 附近出现新的熔融峰。这是由于经过热处理后结晶势垒已经降低的分子链和链段进行再结晶导致冷结晶峰消失，同时新的熔融峰 (T_{m1}) 的出现可以归为在热处理过程中形成了少部分不完全结晶或形成次生结晶。从表 4-2 中还可以观察到经过热处理后 PPS 熔纺初生纤维的结晶度得到了显著提升然而，其依旧呈现出伴随 GO-sHP 含量增加，先上升而后下降，接着又上升的趋势。但 PPSGH_x 复合熔纺纤维的结晶度均高于纯 PPS 熔纺纤维。

维, 表明 GO-sHP 的引入促进 PPS 熔纺纤维结晶, 通过优化结晶的完善程度, 促使纤维的结晶度得以提升。

4.3.3 PPS 复合熔纺纤维的拉伸性能分析

在本研究中, 运用电子拉力试验机, 针对完成热处理的 PPS 复合纤维实施力学性能的测定与分析。主要探究 GO-sHP 填料含量对纤维拉伸强度及延伸性能的影响机制。通过系统测试, 获得了不同 GO-sHP 含量下复合纤维的断裂强度与断裂伸长率数据, 进而分析填料含量与力学性能之间的构效关系。图 4-5 展示了 PPSGH_x 复合纤维的力学性能与 GO-sHP 含量的关系曲线。实验结果表明, GO-sHP 填料的加入显著作用于 PPS 复合纤维的力学性能。随着填料含量递增, 纤维拉伸强度呈现出显著的上升走向, 与之相反, 其延伸性能却逐渐下降。具体体现如下: 未添加填料的纯 PPS 纤维其拉伸强度为 6.67 ± 0.78 cN/tex, 当 GO-sHP 含量增加至 1 wt.% 时, PPSGH₁ 复合纤维的拉伸强度显著提升至 10.73 ± 0.81 cN/tex, 相对提高了 60.9%。与此相对应的是, 材料的断裂伸长率从初始的 $10.38 \pm 0.59\%$ 下降至 $6.79 \pm 0.89\%$, 降低了 34.6%。这种变化态势意味着, GO-sHP 添加进材料体系后, 一方面提升了纤维的强度, 另一方面却致使材料的延展性有所下降。

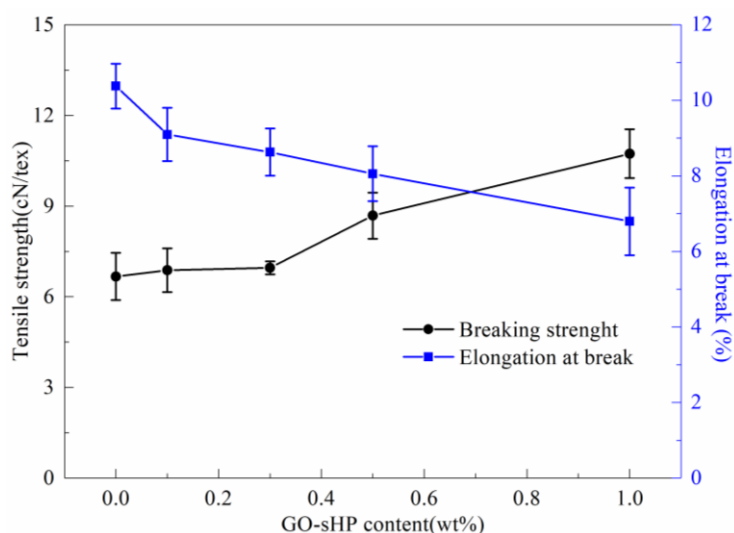


图 4-5 PPSGH_x 复合熔纺纤维的力学性能

Fig. 4-5 Mechanical properties of PPSGH_x composite melt-spun fibres

PPS 纤维于拉伸断裂进程里的力学表现, 受多种因素制约, 结晶特征以及分子链取向架构在其中发挥着核心效用。实验结果表明, GO-sHP 对 PPS 的结晶过程具有双重效应: 一方面, 它充当异相成核位点, 对结晶过程起到促进作用; 另一方面, 其含有的有机成分展现出一定程度的增塑特性。不过, 整体而言, 结晶度得以提升, 进而引发断裂强度上升, 而断裂伸长率下降。同时, GO-sHP 的引入显著改善了分子链的取向排列, 进一步增强了纤维的拉伸强度并降低了延展性。此外, GO-sHP 中的石墨烯组分能够限制无定形区分子链的运动能力, 这也是导致断裂伸长率下降的重要因素。

4.3.4 PPS 复合熔纺纤维抗氧化性能分析

在本章内容里, 运用了两类加速老化试验, 以此对 PPS 纤维的抗氧化特性展开评估: 将热处理后的初生纤维在 200 °C 热空气环境中暴露 48 小时进行热氧老化; 同时将样品

置于 90 °C 的混合酸溶液中浸泡 48 小时进行化学氧化处理。通过测定老化前后纤维断裂强度的变化，计算强度保持率，以此定量表征材料的抗氧化性能。

(1) PPS 复合熔纺纤维抗热氧化性能

图 4-6 呈现了 PPS 纤维及其复合材料在经历热氧老化前后的力学性能演变情况。依据实验所得结果，在完成氧化处理之后，全部试样的拉伸强度均呈现出各异程度的下降倾向：纯 PPS 纤维从 6.67 cN/tex 降至 5.55 cN/tex，降幅达 16.8%；而 PPSGH_{0.1}、PPSGH_{0.3}、PPSGH_{0.5} 和 PPSGH_{1.0} 复合纤维分别从 6.87、6.95、8.68 和 10.73 cN/tex 下降至 6.37、6.79、8.55 和 10.25 cN/tex，降幅分别为 7.3%、2.3%、1.5%和 4.5%。研究结果显示，相较于纯 PPS 纤维，复合纤维在强度保持率方面具有显著优势。并且在经过氧化处理后，复合纤维的绝对强度数值同样全面超越纯 PPS 纤维。这一现象证实了 GO-sHP 的引入有效提升了 PPS 纤维的抗热氧老化性能，与第三章的研究结论相吻合。

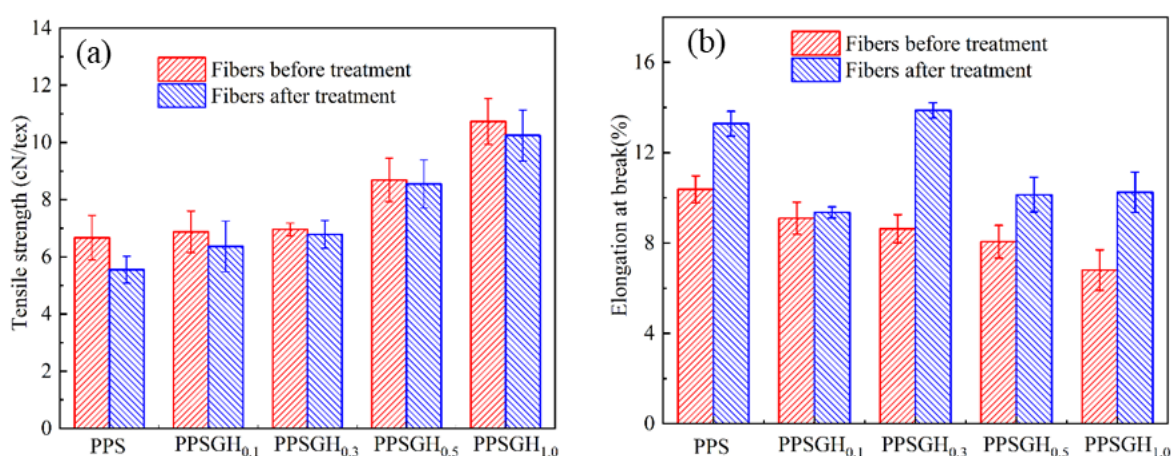


图 4-6 热氧化处理前后 PPS 及 PPSGH_x 熔纺纤维的力学性能：(a) 断裂强度变化；(b) 断裂伸长率变化

Fig.4-6 Mechanical properties of PPS and PPSGH_x melt-spun fibres before and after thermal oxidation treatment: (a) change in breaking strength; (b) change in breaking elongation

图 4-6 (b) 数据显示，热氧老化处理后，PPS 纤维及其复合材料的断裂伸长率均呈现异常升高趋势。具体而言，纯 PPS 纤维从 10.38% 增至 13.28%，而 PPSGH_{0.1}、PPSGH_{0.3}、PPSGH_{0.5} 和 PPSGH_{1.0} 复合纤维分别从 9.10%、8.63%、8.06% 和 6.80% 上升至 9.35%、13.88%、10.14% 和 10.25%。此现象与常规氧化规律有所不同，其产生原因或许可从以下机理进行分析：首先，热氧作用导致部分分子链断裂，降低了结晶度，增加了无定形区比例，从而提高了材料的延展性；其次，C-S 键的断裂增加了分子链的运动自由度，增强了其形变能力^[75]；最后，热氧处理可能改变了纤维的取向结构，降低了高度取向带来的刚性，从而提高了断裂伸长率。这种多重作用机制共同导致了纤维延展性的异常增加^[76]。

(2) PPS 复合熔纺纤维抗酸氧化性能

图 4-7 展示了纯 PPS 纤维及其复合纤维在酸氧处理前后的拉伸性能变化。实验数据呈现出，在进行酸氧化处理后，全部试样的断裂强度无一例外地呈现出下滑态势。其中，纯 PPS 纤维的断裂强度从 6.67 cN/tex 降至 4.89 cN/tex，降幅达 26.7%。相比之下，PPSGH_{0.1}、PPSGH_{0.3}、PPSGH_{0.5} 和 PPSGH_{1.0} 复合纤维的断裂强度分别从 6.87 cN/tex、

6.95 cN/tex、8.68 cN/tex 和 10.73 cN/tex 下降至 6.64 cN/tex、6.36 cN/tex、7.10 cN/tex 和 10.12 cN/tex，降幅分别为 3.3%、8.5%、18.2%和 5.7%。这一结果说明，PPSGH_x 复合纤维不仅表现出更高的强度保持率，其绝对强度值也显著优于纯 PPS 纤维。这证实了 GO-sHP 的引入能够有效提升 PPS 纤维的抗酸氧化性能，从而改善材料的耐久性然而能够注意到，在酸氧化处理后，无论是纯 PPS 熔纺纤维，还是 PSGH_x 复合熔纺纤维，其断裂强度以及断裂强度保持率皆低于热氧化处理的对应数值。表明混合酸对 PPS 熔纺纤维的氧化损伤程度更大，PPS 大分子链发生了较为严重的断裂^[77]。

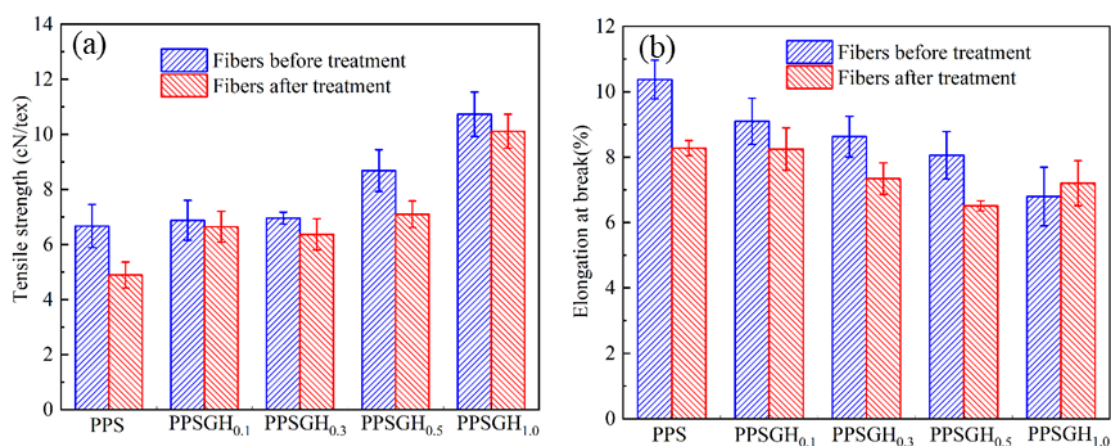


图 4-7 酸氧化处理前后 PPS 及 PSGH_x 熔纺纤维的力学性能：（a）断裂强度变化；（b）断裂伸长率变化

Fig.4-7 Mechanical properties of PPS and PSGH_x melt-spun fibres before and after acid oxidation treatment: (a) change in breaking strength; (b) change in breaking elongation

从图 4-7 (b) 中亦能看出，经酸氧化处理后，纯 PPS 熔纺纤维与 PSGH_x 复合熔纺纤维的断裂伸长率均呈下降走向。其中，纯 PPS 熔纺纤维的断裂伸长率由 10.38%降至 8.28%，降幅达 20.2%。PPSGH_{0.1}、PPSGH_{0.3} 和 PSGH_{0.5} 复合熔纺纤维的断裂伸长率也由 9.10%、8.63%和 8.06%减小到 8.25%、7.34%和 6.51%，分别下降了 9.3%、14.9%和 19.2%，但是 PSGH_{1.0} 复合熔纺纤维的断裂伸长率则由 6.80%升高到 7.20%。在完成酸氧化处理后，相较于纯 PPS 熔纺纤维，PPSGH_x 复合熔纺纤维的断裂伸长率保持率明显更高。表明 GO-sHP 的引入可改善 PPS 纤维对酸氧化的抵抗能力。但与热氧化处理后断裂伸长率的增长相比，酸氧化对 PPS 分子链、内部晶体结构和分子链取向度产生的氧化破坏更为严重，致使纤维整体架构遭受破坏，进而引发拉伸性能降低。PPSGH₁ 复合熔纺纤维的断裂伸长率呈上升态势，这意味着当 GO-sHP 含量较高时，PPS 纤维所受酸氧化损伤程度在一定程度上被抑制，纤维整体结构的氧化受损情况得到限制，同时也显示出 GO-sHP 的添加能够提升 PPS 纤维对酸氧化的抵御能力^[78]。

运用 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术，针对经酸氧化处理的纯 PPS 纤维以及其复合纤维开展表面元素剖析。此研究的核心目的在于，探寻复合抗氧剂的添加对材料元素构成所产生的影响模式。通过对比 PPS 和 PSGH_{0.3} 复合纤维的 XPS 谱图，对各元素的相对含量进行了半定量分析，以评估复合抗氧剂对纤维抗氧化性能的改善效果。纯 PPS 熔纺纤维以及 PSGH_{0.3} 复合熔纺纤维的 XPS 谱图，呈现于图 4-8 之中。从图 4-8 (a) 和 (d) 中可以观察到经混合酸氧化处理后，PPS 及其复合纤维中的氧元素含量均呈现上

升趋势,但两者增幅存在显著差异。XPS 分析数据表明,在尚未进行酸处理时,纯 PPS 纤维内 O/C 元素的相对含量比值为 0.369;而在经过酸氧化处理之后,该相对含量比值上升至 0.408。而混合酸处理前 PPSGH_{0.3} 复合熔纺纤维的 O 元素对 C 元素的相对含量比为 0.416,氧化处理后其相对含量比仅增加为 0.427。这一现象表明,在氧化过程中,纯 PPS 分子链中的硫、碳原子更容易与外界氧发生化学反应,导致氧化降解和交联反应加剧。相比之下,PPSGH_{0.3} 复合纤维中氧含量的较小增幅证实了 GO-sHP 填料能够有效抑制氧分子与聚合物基体的接触,使氧化反应的推进受阻,进而明显提升了材料的抗氧化能力。

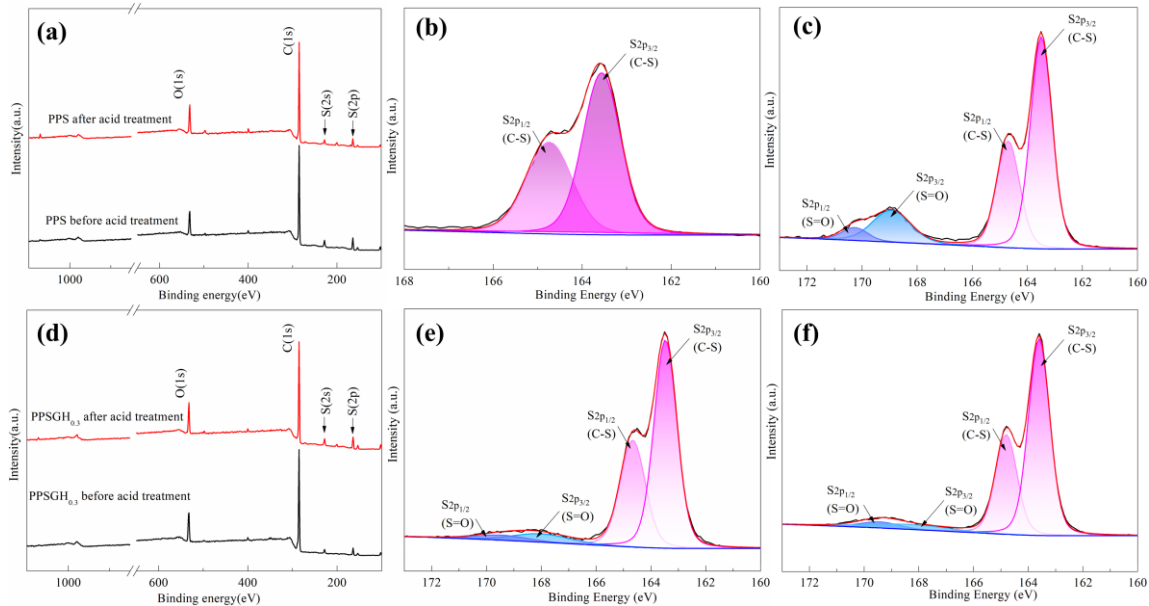


图 4-8 PPS 及 PPSGH_{0.3} 复合熔纺纤维酸氧化处理前后的 XPS 图谱及 S_{2p} 拟合曲线图: (a) (b) (c) 纯 PPS; (d) (e) (f) PPSGH_{0.3} 复合材料

Fig.4-8 XPS and S_{2p} fitting curves of PPS and PPSGH_{0.3} composite melt-spun fibres before and after acid oxidation treatment: (a) (b) (c) pure PPS; (d) (e) (f) PPSGH_{0.3} composite material

PPS 熔纺纤维的氧化进程,主要聚焦于大分子链内 C-S 键的断裂,以及 S 元素与 O 元素的化合反应,进而形成亚砷基和砷基。基于此,针对 PPS 中的 S 元素展开窄区间扫描,旨在深入探究其于氧化过程中的价态变化规律。图 4-8 (b) (c) (e) 和 (f) 为 PPS 及 PPSGH_{0.3} 复合熔纺纤维酸氧化处理前后的 S_{2p} 的 XPS 图谱,表 4-3 呈现了 S 元素在不同价态时其化学键的含量情况。图 4-8 (b) 为酸氧化处理前纯 PPS 熔纺纤维的 S_{2p} 分峰图谱,其在 163.5 eV 和 164.7 eV 处出现了两个峰,可归为 PPS 大分子 C-S 键中 S 的 2p 峰自旋轨道分裂成的 2p^{1/2} 和 2p^{2/3} 峰,表明纯 PPS 熔纺纤维在酸氧化处理前 S 元素基本以 C-S 键形成存在。由图 4-8 (c) 能够看出,经酸氧化处理后,纯 PPS 熔纺纤维的 S_{2p} 峰于 163.5 eV、164.7 eV、168.1 eV 以及 169.1 eV 处,分解为四个峰。可归为 PPS 大分子 C-S 键中 S 的 2p 峰自旋轨道分裂成的 2p^{1/2} 和 2p^{2/3} 峰,及热处理后 PPS 部分氧化产生的 S=O 键中的 S 的 2p 峰自旋轨道分裂成的 2p^{1/2} 和 2p^{2/3} 峰,其中 S=O 键的含量为 17.71%, C-S 键的含量下降至 82.29%,实验结果表明,在混合酸氧化处理期间,纯 PPS 纤维分子链里的 C-S 化学键显著地发生了氧化断裂反应。同时,硫元素与氧分子结合生成了 S=O 键,这一结构变化导致了材料性能的显著改变。

表 4-3 PPS 及 PPSGH_{0.3} 复合熔纺纤维酸氧化处理前后的 S_{2p} 中各个官能团的含量比Tab 4-3 Ratio of individual functional groups in S_{2p} before and after acid oxidation treatment of PPS and PPSGH_{0.3} composite melt-spun fibers

Samples	Position(eV)	Relativecontent(%)	Assignments
Pure PPS before treatment	162.5	3.8	C-S
	163.5	57.9	
	164.5	20.1	S=O
	165.1	16.2	
Pure PPS after treatment	163.5	61.7	C-S
	164.7	21.0	
	169.1	17.3	S=O
PPSGH _{0.3} before treatment	163.5	65.1	C-S
	164.7	29.2	
	168.1	2.8	S=O
	169.5	2.9	
PPSGH _{0.3} after treatment	163.6	66.7	C-S
	164.8	26.1	
	169.3	7.5	S=O

图 4-8 (e) 为 PPSGH_{0.3} 复合熔纺纤维混合酸氧化处理前 S_{2p} 的分峰图谱, 其在 163.5 eV、164.7 eV、168.1 eV、及 169.3 eV 处分为四个峰, 其也可以分别归为 C-S 键中 S 的 2p 峰自旋轨道分裂峰和 S=O 键中 S 的 2p 峰自旋轨道分裂峰, 其中 C-S 键含量为 91.16%, S=O 键含量为 8.84%。混合酸氧化处理前 PPSGH_{0.3} 复合熔纺纤维中存在 S=O 键可能是由于复合抗氧剂 GO-sHP 中含有 S=O 键, 同时熔融共混过程中部分 GO-sHP 的分解也会诱导 PPS 大分子的氧化从而产生 S=O 键。图 4-8 (f) 为 PPSGH_{0.3} 复合熔纺纤维经过混合酸氧化处理后的 S_{2p} 分峰图谱, 其也可以分别归为 163.5 eV 和 164.7 eV 处 C-S 键中 S_{2p} 峰两个自旋轨道分裂峰和 168.5 eV 和 169.3 eV 处 S=O 键中 S_{2p} 峰两个自旋轨道分裂峰, 其中 C-S 键含量为 90.93%, 仅下降了 0.23%, 且 S=O 键含量仅增长到 9.07%。这意味着, 复合抗氧剂 GO-sHP 的添加, 能够切实有效地阻碍并减缓 PPS 大分子链中 C-S 键的氧化断裂进程, 同时能够对 PPS 大分子链中 S 元素与 O 元素的化合反应起到限制作用, 最终提升 PPS 材料的抗酸氧化性能。

4.4 本章小结

在本章所开展的研究中, 通过运用熔融纺丝工艺, 成功地制备出了纯聚苯硫醚纤维以及与之对应的复合纤维材料。通过多种表征手段, 对纤维的表面形貌特征、结晶行为、机械性能以及抗氧化特性进行了系统分析与评价。主要结论如下:

(1) 成功制备的 PPSGH_x 复合纤维表面光滑、直径均一, 无结构缺陷。GO-sHP 的引入增加了母粒熔融粘度, 在相同纺丝参数下使纤维线密度与直径降低。

(2) 随 GO-sHP 含量增加, 冷结晶峰温度逐渐降低, 分子链取向度提升; T_g 随 GO-sHP 含量升高而下降, X_c 呈现先升后降趋势。GO-sHP 中无机石墨组分通过异相成核促进结晶, 而有机抗氧剂通过增塑效应抑制结晶, 两者竞争主导结晶度变化。并且 GO-sHP 通过异相成核提高结晶度, 增强分子链取向, 同时限制无定形区链段运动, 最终使复合

纤维断裂强度显著提升（较纯 PPS 提高 27-35%），断裂伸长率降低。

（3）在热氧化处理条件下，复合纤维断裂强度保持率高于纯 PPS，归因于 GO-sHP 抑制 C-S 键断裂及分子链氧化交联，延缓结晶度下降与非晶区比例增长。在酸氧化处理条件下，复合纤维强度保持率较纯 PPS 提升 15-22%，S=O 键生成量减少，表明 GO-sHP 可阻碍酸氧对 C-S 键的破坏，酸氧损伤程度高于热氧，但高 GO-sHP 含量（如 PPSGH₁）可显著抑制纤维结构劣化。

第5章 结论与展望

5.1 结论

1. 通过表面化学接枝法将 sHP 负载于 GO 片层上,成功制备 GO-sHP 复合抗氧剂。热重分析表明, sHP 的引入显著提升了复合抗氧剂的热稳定性, 其在测试温度范围内的残余量达 75%,较纯 GO 提高明显。该设计实现了无机载体与有机抗氧基团的协同作用, 为后续 PPS 复合改性奠定基础。

2. 在 PPS/GO-sHP 复合材料中, GO-sHP 在 PPS 基体中均匀分散, 且与树脂界面相容性良好。复合抗氧剂借助物理吸附以及化学键合这两种作用方式, 切实对界面缺陷的形成起到了抑制效果。同时, GO-sHP 的加入使 PPS 复合材料的热分解温度显著提高, 其分解产物形成的保护性碳层延缓了基体的热氧降解过程; 另外, GO-sHP 通过抑制 PPS 分子链中 C-S 键的氧化断裂及 S/O 元素结合, 降低热处理后材料的色度变化。同时, 其自由基捕获能力有效延缓氧化交联反应, 复合材料的氧化诱导期延长 30%以上。

3. 在 PPS 复合纤维中, GO-sHP 的引入使母粒熔融粘度增加, 在相同纺丝参数下, 纤维线密度降低 15%-20%, 直径分布更均一, 表面光滑无缺陷; 复合纤维断裂强度较纯 PPS 提高 27%-35%, 归因于 GO-sHP 异相成核效应增强分子链取向, 同时限制无定形区链段运动。但断裂伸长率因结晶结构致密化下降约 18%; 在热氧化条件下, 复合纤维断裂强度保持率高于纯 PPS, GO-sHP 通过抑制 C-S 键断裂及氧化交联, 使结晶度下降速率降低 40%, 在酸氧化条件下, 复合纤维强度保持率提升 15%-22%, S=O 键生成量减少 50%, 表明 GO-sHP 可有效阻断酸氧对分子链的侵蚀。

5.2 展望

本研究成功制备了 PPSGHx 纳米复合材料及其纤维, 并系统研究了复合抗氧剂提升 PPS 抗氧化性能的作用机制, 但仍存在以下方面需要进一步探索:

(1) 在半受阻酚抗氧剂与氧化石墨烯化学接枝制备有机-无机复合抗氧剂的过程中, 实验结果显示材料的热稳定性仍有提升空间。后续研究应优化制备工艺参数, 进一步提高复合抗氧剂的热稳定性。

(2) 本研究仅采用单一纳米填料与抗氧剂复合, 验证了其对 PPS 抗氧化性能的改善效果并提出了作用机理。未来研究应拓展纳米填料和抗氧剂的种类, 通过对比不同复合体系的抗氧化性能, 进一步完善和修正现有理论模型。

参考文献

- [1] Yuyang Ding, Junsu Park, Ryohei Ikura, et al. Cyclic polyphenylene sulfide as additive to improve the mechanical properties of polystyrene-based materials [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(8) : 3132-3140.
- [2] 邢剑. 聚苯硫醚抗氧化改性及其结构与性能的研究 [D]. 江苏 无锡; 江南大学, 2018.
- [3] 邢剑, 刘志, 阮芳涛等. 聚苯硫醚及其纤维的抗氧化改性研究进展 [J]. *合成纤维工业*, 2018, 41(6):51.
- [4] Gao Y, Zhou X, Zhang M, et al. Polyphenylene sulfide-based membranes: recent progress and future perspectives [J]. 2022, 12(10): 924.
- [5] 施永明, 石双友, 崔宁等. 聚苯硫醚纤维集合体的制备与应用进展 [J]. *纺织科学研究*, 2024, (09): 48-52.
- [6] 姜春阳, 相鹏伟, 袁卓伟, 等. 聚苯硫醚基复合材料的国内外应用进展 [J]. *塑料*, 2019, 48(01): 122-125.
- [7] 张子浩, 宋恒欢. 聚苯硫醚纤维制备及其应用现状 [J]. *科技与创新*, 2022, (03) 166-168.
- [8] Yu Y, Xiong S, Huang H, et al. Fabrication and application of poly (phenylene sulfide) ultrafine fiber [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 150: 104539.
- [9] Li J, Wang J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 117946.
- [10] 申霄晓. 聚苯硫醚纤维的性能综述 [J]. *中国纤检*, 2018, (04): 140-141.
- [11] 陈昊光, 周斌, 马恩群等. 燃煤电厂用耐高温滤料的研究与应用前景分析 [J]. *玻璃纤维*, 2021, (2): 34.
- [12] Chen G, Mohanty A K, Misra M. Progress in research and applications of Polyphenylene Sulfide blends and composites with carbons [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 209.
- [13] 张弛, 沈恒根, 宋高举. 高温烟气用聚苯硫醚 (PPS) 滤料耐酸氧化腐蚀性的检测方法初探 [J]. *产业用纺织品*, 2022, (8): 52.
- [14] 严烁, 梁燕, 杨东等. 常用工业窑炉烟气除尘滤料用纤维性能对比分析 [J]. *化纤与纺织技术*, 2020, 49(09): 39-45.
- [15] 韩汶欣. 纳米 SiO₂ 复合抗氧剂/聚苯硫醚纤维的制备及性能研究 [D]. 山西 太原; 太原理工大学, 2019.
- [16] 冯刚. 我国特种工程塑料产业化发展的问题与对策 [J]. *现代化工*, 2019, 39(08): 11-15.
- [17] 连丹丹, 刘伟方, 尹立新等. 改性聚苯硫醚纤维高温氧化行为变化机理研究 [J]. *棉纺织技术*, 2022, 50(2): 24.
- [18] 李沃源. 高性能聚苯硫醚树脂在工程塑料项目中的应用 [J]. *当代化工研究*, 2022, (18): 135-137.
- [19] 王浩. 聚苯硫醚滤料固体废弃物的阻燃应用研究 [D]. 湖北 武汉; 武汉纺织大学, 2022.
- [20] 周旭晨, 程博闻, 张马亮等. 聚苯硫醚的氧化特性及抗氧化处理研究进展 [J]. *合成纤*

维,2015, 44(06): 25-32.

[21] 张勇, 张蕊萍, 戴晋明等. 抗氧剂改性聚苯硫醚纤维抗热氧化性能的研究进展 [J]. 合成纤维工业, 2014, 37(4): 49.

[22] Yan P, Peng W, Yang F, et al. Investigation on thermal degradation mechanism of poly(phenylene sulfide) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 197: 109863.

[23] Gies A P G, Jon F. Hercules, David M. MALDI-TOF MS study of poly(p-phenylene sulfide) [J]. Macromolecules, 2009, 43(2): 943-51.

[24] 李文刚, 路海冰, 黄标等. 热处理聚苯硫醚的红外光谱分析 [J]. 合成纤维工业, 2012, 35(2): 73.

[25] 李振环, 徐美玉, 高原. 热氧化交联对 PPS 膜性能的影响 [J]. 天津工业大学学报, 2020, 39(06): 9-14.

[26] 邢颖, 杨晓红, 李明, 等. 改性聚苯硫醚纤维的性能研究 [J]. 棉纺织技术, 2023, 51(01): 28-31.

[27] 吕亚非, 李瑞珊, 何一飞. 热氧化处理聚苯硫醚的结构表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 1990, (05): 87-89.

[28] 段涛, 唐永建. 热交联处理对聚苯硫醚结晶行为的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(03): 434-437.

[29] 杜宗英. 用富利叶变换红外光谱研究聚苯硫醚(PPS)热处理过程中发生的反应和变化 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 1987, (01): 111-115.

[30] 古昌红, 谭世语, 周志明. 热交联聚苯硫醚的红外光谱研究 [J]. 渝州大学学报(自然科学版), 1998, (02): 66-69.

[31] 陈亮, 马富九. 热解红外光谱法在聚苯硫醚定性分析中的应用 [J]. 浙江化工, 2000, (02): 47-48.

[32] Tanthapanichakoon W F, Masami Nitta, Koh-hei Hata, et al. Degradation of semi-crystalline PPS bag-filter materials by NO and O₂ at high temperature [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 1(8): 1637-1644.

[33] Tanthapanichakoon W H, Mitsuhiko Nitta, Koh-hei Furuuchi, et al. Mechanical degradation of filter polymer materials: Polyphenylene sulfide [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(11): 2614-2621.

[34] 李惠, 刁永发, 张延青. PPS 过滤纤维热动力学特性及其失效性能 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2012, 38(2): 134-138.

[35] 郑奎照. 燃煤烟气对 PPS 滤料影响及其对策 [J]. 化学工程与装备, 2013, (8): 211-216.

[36] 何雨静, 康建平, 赵坤伟等. 袋式除尘用聚苯硫醚纤维的研究进展与展望 [J]. 纺织学报, 2024, 45(10): 232-240.

[37] 周贵阳, 吕林君, 胡建香等. 聚苯硫醚的改性方法及其在高性能材料中的应用 [J]. 化工管理, 2024, (31): 140-143.

[38] 陈新拓, 魏成武, 代晓徽. 表面涂覆改性后聚苯硫醚纤维的耐用性能初探 高科技纤维与应用 [J]. 2013, 38(01): 57-62.

- [39] Bai M, Wang J, Zhou R, et al. Polyphenylene sulfide fabric with enhanced oxidation resistance and hydrophobicity through polybenzoxazine surface coating for emission control in harsh environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128735.
- [40] 张勇, 张蕊萍, 黄玉莲等. 抗热氧化 PPS 复合材料的制备及性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(6): 22-25.
- [41] 王笑天, 周旭晨, 李振环等. S-9228 抗氧剂改善聚苯硫醚热氧化性能的研究 [J]. *合成纤维工业*, 2017, 40(3): 17-21.
- [42] Xing J, X Z Z, Li D W. Preparation and oxidation resistance of polyphenylene sulfide modified by high-temperature antioxidants [J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(4).
- [43] 韩汶欣, 任靖屹, 连丹丹等. 聚苯硫醚/槲皮素抗氧化纤维的制备及性能 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(6): 32-37.
- [44] 李晨暘. 层状纳米粒子改性聚苯硫醚及熔喷非织造材料研究 [D]. 河北 天津, 天津工业大学, 2017.
- [45] 王晓, 刘鹏清, 王升等. 纳米 TiO_2 /PPS 共混纤维的结构及耐紫外老化性能 [J]. *合成纤维工业*, 2012, 35(4) : 20-23.
- [46] Xing Jian, Shunhua Dai, Zhong Chen, et al. Effect of montmorillonite on the oxidative stability of polyphenylene sulfide fibers prepared by melt spinning [J]. *Textile Research Journal*, 2021, 92(15-16): 2742-2754.
- [47] Dandan Lian, Jinming Dai, Ruiping Zhang, et al. Enhancing the resistance against oxidation of polyphenylene sulphide fiber via incorporation of nano TiO_2 - SiO_2 and its mechanistic analysis [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129: 77-86.
- [48] Xing Jian, Ni Qing-Qing, Ke Huizhen. Preparation and characterization of polyphenylene sulfide/graphene nanoplatelets composite fibers with enhanced oxidation resistance [J]. *High Performance Polymers*, 2019, 32(4): 394-405.
- [49] 周贵阳, 吕林君, 胡建香等. 聚苯硫醚的改性方法及其在高性能材料中的应用 [J]. *化工管理*, 2024, (31) : 140-143.
- [50] 李继涛, 王淼, 邵宝刚等. 聚苯硫醚改性复合材料发展现状及其在汽车行业领域的应用 [J]. *塑料工业*, 2021, 49(02) :16-18.
- [51] Weilong Cai, Jian You, Wei Wang, et al. Double-hindered phenolic SiO_2 composites with excellent oxidation resistance and thermal stability for enhanced thermal oxidation stability of PPS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 487.
- [52] Wenxin Han, Jianjun Lu, Jingyi Ren, et al. Preparation of nano- SiO_2 compound antioxidant and its antioxidant effect on polyphenylene sulfide [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2019, 39(6): 556-564.
- [53] 林宏, 邓晓东, 陈奎续等. 袋式除尘器除尘效率公式推导建立与工程验证 [J]. *电力科技与环保*, 2022, 38(01): 43-48.
- [54] 于宾, 黄海涛, 石文英等. 耐高温纤维空气过滤材料的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(08): 1-5.
- [55] Zhou N, Yang L, Du L, et al. Research and development of organic/inorganic mixtures compound coated antioxidants [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2285(1):

012010.

[56] 李继涛,葛密,陆盼望等. 纳米有机 Si-聚苯硫醚复合材料的制备及表征 [J]. 塑料, 2021, 50(01): 42-45.

[57] Liu P, Tang H, Lu M, et al. Preparation of nanosilica-immobilized antioxidant and the antioxidative behavior in low density polyethylene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 135: 1-7.

[58] Ren H-h, Xu D-x, Yan G-m, et al. Effect of carboxylic polyphenylene sulfide on the micromechanical properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites [J]. Composites Science and Technology, 2017, 146: 65-72.

[59] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. Carbon, 2006, 44(15): 3342-3347.

[60] 余坤, 姚佳楠, 张代军等. 高性能热塑性树脂基复合材料的诱导结晶行为研究 [J/OL]. 复合材料学报, 1-21[2025-03-21].

[61] Mao Z, Li T, Zhan H, et al. Molecular evolution mechanism of flow-induced crystallization in polyphenylene sulfide [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2023, 240: 107917.

[62] Furushima Y N, Masaru Yoshida, Yuki Okada, et al. Crystallization/melting kinetics and morphological analysis of polyphenylene sulfide [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219(2): 1700481.

[63] 赵晓兰. 固态热氧交联过程中聚苯硫醚结晶行为研究 [D]. 浙江 杭州; 浙江大学, 2024.

[64] Uematsu H, Yoshida K, Yamaguchi A, et al. Enhancement of interfacial shear strength due to cooperative π - π interaction between polyphenylene sulfide and carbon fiber and molecular orientation of polyphenylene sulfide via the π - π interaction [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 165: 107355.

[65] Xing J, Li R, Xu Z, et al. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide using organic-inorganic composite antioxidant via melt blending [J]. Polymer Testing, 2025, 142: 108679.

[66] 李荣南, 殷茂力, 刘峰等. 有机-无机复合抗氧剂对聚苯硫醚结构与性能的影响 [J]. 中国塑料, 2025, 39(01): 75-79.

[67] Liu Q, Luo W, Chen Y, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of CTAB-functionalized graphene oxide-polyphenylene sulfide composites [J]. 2017, 29(8): 889-898.

[68] Ivanov V B, Bitt V V, Solina E V, et al. Reversible and irreversible color change during photo and thermal degradation of polyphenylenesulfide composite [J]. 2019, 11(10): 1579.

[69] Xing J, Xu Z, Deng B. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide composites based on montmorillonite modified by benzimidazolium salt [J]. 2018, 10(1): 83.

[70] Xing J, Xu Z, Ni Q-Q, et al. Preparation and characterization of polyphenylene sulfide/graphene nanoplatelets composite fibers with enhanced oxidation resistance [J]. 2020, 32(4): 394-405.

[71] Xing J, Deng B, Liu Q. Effect of graphene nanoplatelets on the performance of polyphenylene sulfide composites produced by melt intercalation [J]. 2018, 30(5): 519-526.

[72] 彭梓航, 吴鹏飞, 黄庆. 聚苯硫醚纤维的制备及改性技术现状与展望 [J]. 合成纤维工

业, 2021, 44(03): 71-77.

[73] Hu S, Yang F, Cao Y, et al. Influence of chain entanglements and melt memory effect on the crystallization behavior of polyphenylene sulfide [J]. *Polymer*, 2023, 285: 126390.

[74] Ren Y, Li Z, Li X, et al. The influence of thermal parameters on the self-nucleation behavior of polyphenylene sulfide (PPS) during secondary thermoforming [J]. 2024, 17(4): 890.

[75] Qu C-L, Yuan L, Yao W-H, et al. Enhancement of tensile, thermal and barrier properties of polyphenylene sulfide/carboxylated graphene antibacterial nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(9): 368.

[76] Han W, Lu J, Ren J, et al. Preparation of nano-SiO₂ compound antioxidant and its antioxidant effect on polyphenylene sulfide [J]. 2019, 39(6): 556-564.

[77] Ghanbari L N, Previte J P, Wiggins J S, et al. Thermal history dependent rheology, crystallization, and fusion joint strength of polyphenylene sulfide/carbon fiber thermoplastic composites [J]. 2025.

[78] Lian D D, Jinming Zhang, Ruiping iu, et al. Enhancing the resistance against oxidation of polyphenylene sulphide fiber via incorporation of nano TiO₂-SiO₂ and its mechanistic analysis [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129:77-86.

攻读学位期间发表的论文目录

发表的论文

1. 李荣南, 殷茂力, 刘峰等. 有机-无机复合抗氧剂对聚苯硫醚结构与性能的影响[J]. 中国塑料, 2025, 39(01):75-79.
2. Xing Jian, Li Rongnan. Enhanced hydrophilicity of low melting point polylactic acid by butenediol vinyl alcohol copolymer via melt blending [J]. Materials Research Express, 2024, 11 (3) : 035301.
3. Xing Jian, Li Rongnan, Xu Zhenzhen, et al. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide using organic-inorganic composite antioxidant via melt blending [J]. Polymer Testing, 2025, 142: 108679.

获得的荣誉奖项

1. 第十一届“金三发·当盛”杯全国大学生非织造材料开发与应用双创大赛获得三等奖, 作品名称:《绿色环保吸油毡-废弃羽绒/聚乳酸纤维复合非织造材料》

致谢

三载光阴，研途漫漫，始于桑落，别于荷月。提笔谢辞，落笔为终。2025 年的盛夏，我们即将告别校园，告别师友，告别那段青春洋溢的学生时代，迈向人生的新阶段。回首过往，生命中每一个相遇的人，都在潜移默化中让我不断成长。而成长，正是一场不断学会告别的旅程，有人走向山，有人走向海，皆是风景。

落其实者思其树，学其成者念吾师。感谢胡承功老师，以严谨细致的治学态度深深感染了我，让我在三年研究生生涯中受益匪浅。感谢邢剑老师对实验与论文的悉心指导，让我掌握了丰富的科研知识与技能。同时，感谢课题组及所有授课老师的无私帮助与鼓励，为我传授知识、指引方向。在此，谨向各位老师致以最诚挚的谢意，愿老师们工作顺利，平安幸福。

人不自来，来必自有方。感谢我平凡却伟大的父母，用他们微薄的力量为我撑起一片净土，让我能够专心追逐理想，不受外物干扰。感谢他们在我每一个开心或难过时刻给予的依靠与陪伴。家，永远是最温暖的港湾。养育之恩，不在朝夕，愿父母长乐久安。

山水一程，三生有幸。感谢师兄师姐们在学业上的指点，感谢同门与室友们在生活中的照顾与学业上的支持。人海茫茫，得以相遇，何其有幸。愿诸君未来平安喜乐，前程似锦。

初见乍惊欢，久处仍怦然。感谢那个远方的男孩，三年中每一个崩溃的瞬间都相伴左右，给予无尽的鼓励与支持。感谢君，为我的人生增添了一抹亮色。

追风赶月莫停留，平芜尽处是春山。最后，感谢不曾放弃的自己，坚持到了终点。那些未曾打倒我的，终将使我更强大。此间翻山而过，不求未来皆是清风明月、坦荡通途，唯愿无论风雨，一往无前，初心不改。