

开发与应用

高性能聚苯硫醚过滤材料研究进展

杨振生 潘浩男 李春利 王志英

(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘要 聚苯硫醚(PPS)过滤材料具有耐热、耐酸碱、对恶劣环境适应性强等特点,广泛应用于高温除尘及热化学过滤,但其纤维韧性差、高含氧量环境下易氧化的缺点缩短了滤材的使用寿命。研发高性能 PSS 过滤材料可以降低过滤过程的费用,扩大其适用范围。从提高过滤材料捕集效率、提高材料强度、延长过滤材料使用寿命的角度,介绍了高性能 PPS 过滤材料的制备方法 & 研究进展,并对其发展前景进行了展望。

关键词 聚苯硫醚,过滤材料,制备,改性

Progress of PPS filtration material with high performance

Yang Zhensheng Pan Haonan Li Chunli Wang Zhiying

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract Polyphenylene sulfide (PPS) filter material has heat resistant, acid and alkali resistant, strong adaptability of bad environment and other characteristics, widely used in high temperature dust removal and thermal chemical filter. However, its poor fiber tenacity and the disadvantage of easy oxidation of high oxygen environment limits the service life of the filter material, the research of PPS with high performance filter material can reduce the cost of the filtering process, increase the scope of the filter material. The preparation methods of PPS with high-performance were introduced from improving the capture efficiency of the material, improving the material strength and improving the service life. The preparation methods of PPS with high performance and research progress were introduced, and finally the development prospect of these methods were pointed out.

Key words polyphenylene sulfide, filter material, preparation, modification

作为耐高温过滤材料,聚苯硫醚(PPS)广泛应用于多种工业过程以及农业、环保等领域,除气体除尘过程以外,PPS 过滤材料还用于印染废水过滤^[1]、烧碱废液过滤^[2]等富含有机溶剂的水溶液过滤过程。与其他耐高温过滤材料相比,PPS 可在 190℃ 下连续使用,具有耐溶剂腐蚀效果显著、纤维可纺性好、尺寸稳定性高、绝缘性能优良、吸湿率低、材料来源广泛、价格相对较低^[1-4]的特点,是一种重要的过滤材料。但是在含有强氧化性药剂,如硝酸(HNO₃)、高锰酸钾(K₂MnO₄)或高温烟气中,在氧气含量高于 15% (wt, 质量分数,下同)的情况下,PPS 纤维会受到持续的氧化,从而使其应用受到限制^[3]。非织造水刺 PPS 过滤材料孔径在 20 μm,针刺 PPS 过滤材料孔径则在 40 μm^[1],因此研究开发对粒径更小的颗粒具有高捕集效率的 PPS 过滤材

料具有重要意义。目前提高 PPS 过滤材料性能的方法主要包括提高颗粒捕集效率、提高材料强度、延长使用寿命。

1 提高过滤材料颗粒捕集效率的方法

1.1 共混

把耐高温材料与 PPS 共混可以达到缩小过滤材料孔径的目的。洪梅^[5]采用熔融共混挤出方法制备海泡石/PPS 复合纤维过滤材料。以复合纤维过滤材料的三维几何模型为研究对象,运用模拟手段研究 PPS 颗粒在模型中被捕集的过程。结果表明,当颗粒粒径 ≥ 5 μm 时,复合纤维过滤材料的捕集效率接近 99%。

1.2 喷涂

喷涂剂附着在 PPS 过滤材料纤维表面,可以使

纤维抱合更紧密,缩小纤维孔径。李素勤等^[6]以聚四氟乙烯(PTFE)分散液为涂层剂,并添加一定比例的发泡剂,对 PPS 过滤材料进行涂覆处理。过滤效率和孔径测试结果表明,经过涂覆处理的 PPS 过滤材料过滤性能提高,其最小孔径从 26.33 μm 缩小到 1.26 μm 。

余琴等^[7]利用纳米 SiO_2 /PTFE 乳液对 PPS 过滤材料进行处理。结果表明,纳米 SiO_2 含量越高,PPS 过滤材料平均孔径越小。从后续的气溶胶粒过滤实验可以看出,随着分散液中纳米 SiO_2 含量增加,PPS 过滤材料过滤效率明显改善。这是因为纳米 SiO_2 的加入使过滤材料的孔径缩小,将大部分颗粒拦截在过滤材料表面。

周冠辰等^[8]采用浓度不同的 PTFE 乳液对玄武岩/PPS 针刺复合滤材进行覆膜处理。扫描电子显微镜分析表明,纤维外层均匀地包覆了 PTFE 乳液,滤材表面变得更加光滑;孔径分析显示滤材平均孔径由 30.4 μm 下降到 23.7 μm 。过滤性能分析显示,在粒径 10 μm 、乳液浓度为 14%(质量分数)条件下,过滤效率高达 98.36%,且过滤阻力保持在 50kPa 以下。

1.3 使用超细纤维

超细纤维的有效直径低于普通纤维,在节省材料的同时增大了与颗粒的接触面积,可以提高过滤材料的过滤性能。崔晓玲等^[9]设计了一种 PPS/聚酰胺 6(PA6)偏心皮芯型复合纤维。此种超细纤维可用作处理酸性溶液的滤毡,在酸性溶液作用下,芯层 PA6 剥落,纤维形成 C 型截面,滤毡过滤面积增大,随着使用时间的延长,过滤效率持续提高。

超细纤维的铺设与堆叠会使过滤材料的孔径更小。万艳霞等^[10]采用熔融纺丝法制备了 PPS/聚丙烯(PP)海岛形超细纤维,纤维外层的 PP 通过二甲苯溶液剥离,形成的 PPS 超细纤维平均直径为 228nm,而且不影响纤维的高温使用。使用超细纤维制备的新型过滤材料,可以提高对细小颗粒的补集效率。

王桦等^[11]在 PPS 超细纤维网中掺杂 PPS 短纤维,通过针刺处理使超细纤维网与短纤维紧密结合。测试结果表明,制备的过滤材料对 PM2.5 的过滤效率达到 99.99%。

1.4 静电纺丝

通过静电纺丝法可得到极细的纤维材料。朱思君等^[12]采用静电纺丝法制备 PPS 超细纤维,从喷头纺出的纤维经过水洗处理和热处理,纤维直径可

达到 1 μm ,过滤材料孔径为 1~1.5 μm 。用 PPS 超细纤维制备的过滤材料对粒径大于 2 μm 的空气污染物的过滤效率达到 100%。

2 提高过滤材料强度的方法

2.1 改变纤维原料成分

提高 PPS 过滤材料的强度与韧性,主要是为了克服其性脆、韧性差的缺陷。Sahin 等^[13]使用橄榄石作为增强剂,在 340℃ 的高温下与 PPS 共熔制备出复合材料。拉伸强度测试结果表明,橄榄石质量分数为 5%时,复合材料显示出最高拉伸强度,并且此时弹性模量和断裂伸长率分别达到最低。

傅思睿等^[14]研究了 PPS 熔融纺丝纤维中碳纳米管的分散状态以及碳纳米管对复合纤维力学性能的影响。研究表明,碳纳米管石墨结构的电子层与 PPS 苯环之间存在共轭 π 键作用,这一作用使碳纳米管在 PPS 中分散均匀,随着碳纳米管质量分数增加至 5%,复合纤维强度提高到 0.25GPa,与纯 PPS 纤维相比增加了 222%。

2.2 设计多层过滤材料

随着梯度过滤材料的问世,研究开发多层过滤材料有利于提高 PPS 过滤材料的强度,实现过滤材料的高效低阻。李培君等^[15]通过针刺结合水刺的加固方法,将金属网与 PPS 纤维网结合在一起,制备了具有 3 层复合结构的耐高温过滤材料。测试结果表明,样品的经向、纬向断裂强力均高于 1500N/5cm,这与金属网层的存在有着密不可分的关系。

邱军^[16]将玻璃纤维布与 PPS 纤维层叠铺制备了复合材料,并研究了玻璃纤维布含量对复合材料拉伸性能的影响。研究结果表明,玻璃纤维布质量分数为 60%时,复合材料拉伸强度为 173.72MPa,高于 PPS 短纤维的拉伸强度(133.28MPa)。

Khan 等^[17]采用手工上铺和压缩成型技术制备复合材料,通过增加纤维层数研究了 PPS/碳纤维(CF)复合材料的力学性能。扫描电子显微镜观察显示,复合材料中纤维呈稳定排列和均匀分布,在不使用偶联剂的情况下,复合材料的力学性能得到提高。与纯 PPS 纤维材料相比,多层 PPS/CF 复合材料横向断裂强度和弯曲模量分别提高了 59.84%和 125.21%,且韧性没有改变。

3 延长过滤材料使用寿命的方法

3.1 添加抗氧化剂

PPS 过滤材料用于高温烟气除尘时,高温烟气

温度在 160~180℃,含氧量可达 14%以上,在这种长久的强氧化环境下,PPS 容易发生硫键氧化,宏观表现为过滤材料的破损与老化,使用寿命受限,而在 PPS 中添加抗氧化剂可以改善这一问题。

针对 PPS 在高温工况下极易氧化的问题,张勇等^[18]将抗氧化剂 KYN-818 与 PPS 切片熔融挤出,制备了抗热氧化 PPS 复合材料。研究表明,KYN-818 质量分数为 0.3%时,复合材料氧化诱导温度较纯 PPS 提高 10℃。这是因为 KYN-818 中含有极性抗氧化基团酰胺基,抗氧化基团酰胺基会首先受到来自外界的攻击,减轻氧气对 PPS 的腐蚀。

Lian 等^[19]的研究表明,经高温、高压、高剪切速率熔融纺丝后,PPS/纳米 TiO₂-SiO₂ 纤维的抗拉强度、热稳定性均得到改善。与纯 PPS 相比,添加质量分数低于 3%的纳米 TiO₂-SiO₂ 后,PPS/纳米 TiO₂-SiO₂ 纤维的氧化诱导温度提高 12.6℃,其拉伸强度保持率明显提高。这是因为硫与纳米 TiO₂-SiO₂、芳烃氢键之间存在配合建,提高了纤维的抗氧化能力。

祝万山等^[20]将有机抗氧化剂-无机抗氧化剂蒙脱土(MMT)添加到 PPS 中,得到抗氧化 PPS 纤维。测试结果表明,抗氧化 PPS 纤维长期使用温度在 200~220℃,瞬时使用温度达到 260℃,这说明 PPS 大分子很少被氧化,用这种抗氧化纤维制备的高温烟气除尘滤袋使用寿命会更长。

3.2 对过滤材料进行改性

采用物理或化学方法进行改性,可以提高过滤材料的耐用性能。张水洞等^[21]将纳米粒子和抗氧化剂制成混合分散乳化液,采用表面物理涂覆的方法将所制乳化液涂覆在 PPS 过滤材料表面,乳液层能够隔绝空气,减少过滤材料滤材在高温中的氧化交联和降解。在氧气含量 20%,温度分别为 190℃、210℃的环境中放置 15d,改性过滤材料的拉伸强度保持率可达到 95%,与未改性 PPS 过滤材料(拉伸保持率为 75%)相比,拉伸强度保持率明显提高。

陈新拓等^[22]利用溶胶-凝胶法在常规 PPS 滤布表面涂覆了以陶瓷材料为主的保护层,常规 PPS 织物用 HNO₃ 酸化后样品质量增加。这是因为形成了亚砷基团(-SO),经过涂覆处理的织物在结构和力学性能方面均得到改善,在 226℃的高温条件下使用 25h,强度保持率可以达到 95%。

3.3 改进滤袋制造工艺

袋式除尘器作为一种干式除尘装置,适用于补集细小、干燥、非纤维性粉尘,而 PPS 则适合制成袋

式除尘器的滤袋。传统的滤袋在缝线针眼处、侧线处会出现积灰漏灰的现象,影响正常使用。朱朋飞等^[23]公开了一种 PPS 滤袋的针眼密封工艺,通过热烫机将 PTFE 复合胶带均匀地热烫在 PPS 滤袋的搭接缝线处,完全覆盖针眼和搭接侧缝。采用该工艺制备的滤袋既提高了排放精度,又延长了使用寿命。

4 结语

高性能 PPS 过滤材料可降低过滤过程中的设备费、操作费,这对过滤工艺的应用可以起到弥补和促进作用。现阶段对 PPS 进行改性,工艺复杂且成本较高,所以仍处于实验探索阶段,难以实现规模化生产,而且过滤材料表面改性所使用的喷涂剂易从纤维表面脱落,因此很难达到永久改性和长期使用不退化的效果。通过观察发现,对原料共混改性后通过纺丝制备过滤材料的实例较少,这是因为选择适宜的共混材料较难且共混后材料的相容性问题有待进一步解决。有机和无机抗氧化剂的加入使得过滤材料抗氧化能力得到改善,但许多抗氧化剂分解温度低,难以适应苛刻的使用环境,解决办法是同时添加多种抗氧化剂,充分发挥协同作用。除了将抗氧化剂与 PPS 材料共混以外,也可考虑将抗氧化基团接枝到 PPS 材料上,目前对 PPS 过滤材料的抗氧化研究尚处于摸索阶段,投入较大且短期内不易实现。

参考文献

- [1] 杨文娟,陈康,孙羽桐,等.聚苯硫醚纤维在产业用纺织品及印染中应用[J].天津纺织科技,2017(6):44-49.
- [2] 闻科,吴倩,李佟茗.使用聚苯硫醚纤维去除有机溶液中的钠盐[J].化工时刊,2008(2):10-11;15.
- [3] Winyu Tanthapanichakoon, Masami Furuuchi, Koh-hei Nitta, et al. Degradation of semi-crystalline PPS bag-filter materials by NO and O₂ at high temperature[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1637-1644.
- [4] 屈谦.聚苯硫醚纤维与过滤材料[J].四川纺织科技,1995(4):1-9.
- [5] 洪梅.海泡石/聚苯硫醚复合材料制备及其过滤性能的数值模拟[D].马鞍山:安徽工业大学,2017.
- [6] 李素琴,邓炳耀,刘庆生,等.发泡涂层对 PPS 滤料表面性能的影响[J].化工新材料,2016,44(5):255-257.
- [7] 余琴,邓炳耀,刘庆生,等.纳米 SiO₂/PTFE 乳液整理对聚苯硫醚滤料性能的影响[J].纺织学报,2013,34(11):77-81.

(下转第 223 页)