



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105544000 B

(45)授权公告日 2018.04.10

(21)申请号 201510958462.9

(22)申请日 2015.12.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105544000 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(73)专利权人 苏州金泉新材料股份有限公司

地址 215531 江苏省苏州市常熟市支塘镇

八字桥村

专利权人 太原理工大学

(72)发明人 樊海冰 张蕊萍 连丹丹 李嘉薇

(74)专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务

所 14108

代理人 李毅

(51)Int.Cl.

D01F 6/94(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

D01D 5/08(2006.01)

D01D 5/088(2006.01)

D01D 10/00(2006.01)

D01D 10/02(2006.01)

D01D 1/10(2006.01)

D01D 4/02(2006.01)

D02G 1/20(2006.01)

审查员 张超

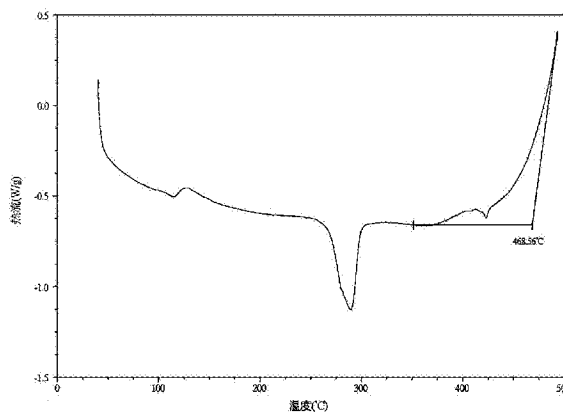
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维,是在线性PPS树脂中添加纳米Ti-SiO_x制成复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒,在295~320℃低温和7~10Mpa压力下熔融形成熔体,经喷丝板纺丝,以20~30℃、风速0.2~0.5m/s的环吹风冷却固化制成。本发明制备的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维氧化诱导温度470~480℃,230℃处理72h后强度保持率88~95%,高温抗氧化性能得到明显提高。



1. 一种高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维,是在线性PPS树脂中添加纳米Ti-SiO_x制成复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒,在295~320℃低温和7~10Mpa压力下熔融形成熔体,经喷丝板纺丝,以20~30℃、风速0.2~0.5m/s的环吹风冷却固化制成,其中,所述复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒中线性PPS树脂的质量百分含量95~99%,纳米Ti-SiO_x的质量百分含量1~5%,且所述复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒的熔融指数145~180g/10min,玻璃化温度89~92℃,熔点279~280℃。

2. 权利要求1所述高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是:

1) 将质量百分含量95~99%的线性PPS树脂与质量百分含量1~5%的纳米Ti-SiO_x在螺杆挤压机中190~240℃下加热熔融混合均匀,挤压制成复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒;

2) 将所述复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒在130~150℃的惰性气体环境下预结晶,140~190℃干燥至含水率≤50ppm;

3) 将干燥的母粒加入螺杆挤压机内,在295~320℃的熔体低温、7~10Mpa的熔体压力下加热熔融形成熔体,送至喷丝组件,经海沙过滤后,由喷丝板挤出形成熔体细流;

4) 熔体细流进入丝室,在800~1200m/min的纺速下被环吹风冷却固化成型,得到初生纤维,其中控制环吹风的送风温度为20~30℃、风压400~450pa、风速0.2~0.5m/s;

5) 初生纤维集束后喂入三道牵伸区,以3~5倍的总牵伸比进行牵伸,丝束在牵伸过程中依次经过30~40℃水浴、油剂质量浓度2~5%的80~90℃油浴、100~150℃蒸汽加热处理;

6) 将牵伸后的丝束纤维依次进行紧张热定型、卷曲和松弛热定型,切断得到复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维成品。

3. 根据权利要求2所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是所述熔体在进入喷丝板前先经过20~50目的海沙过滤。

4. 根据权利要求3所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是所述海沙的平均粒径为20~40目。

5. 根据权利要求3或4所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是所述海沙由24目和40目的海砂按照2:1的质量比混合组成。

6. 根据权利要求2所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是所述喷丝板具有900~1500孔。

7. 根据权利要求2所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是以70~200m/min的牵伸速度对初生纤维丝束进行牵伸。

8. 根据权利要求2所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是所述牵伸后的丝束纤维在120~180℃的热定型温度下,以1.002~1.05的牵伸倍数进行紧张热定型。

9. 根据权利要求2所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是将紧张热定型后的丝束纤维经80~150℃蒸汽预处理,以0.90~0.98的超位进行卷曲。

10. 根据权利要求2所述的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法,其特征是卷曲后的丝束在100~180℃松弛热定型15~40min。

高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学纤维技术领域,涉及聚苯硫醚纤维,特别是涉及一种抗氧化改性聚苯硫醚纤维,以及该纤维的制备方法。

背景技术

[0002] 聚苯硫醚简称PPS,结构式:



[0004] 以聚苯硫醚纺丝成的纤维具有优异的耐温性、耐化学腐蚀性、绝缘性、阻燃性等性能和良好的性价比,已成为国际公认的燃煤电厂高温尾气除尘滤袋主要用原料。但是,由于常规PPS大分子结构中的硫原子含有两对孤对电子,导致苯环和硫原子化学活性较强,一方面硫原子容易受到空气中的氧原子进攻,发生氧化、交联等反应,另一方面苯环中的C-H键能较低,也容易发生氧化交联。这就导致了PPS纤维在高温有氧工况下活性较强,容易氧化、交联,纤维强度损失高达30%,致使PPS纤维滤袋的综合性能和使用寿命降低,成为制约我国PPS纤维及其滤袋发展和推广应用的困境和瓶颈。

[0005] 纳米复合Ti-SiO_x粒子具有较强的表面效应、小尺寸效应和纳米复合效应,且表面含有大量的SiO_x不饱和残键和羟基,具有一定的表面活性和成键倾向,呈现出良好的耐高温、抗老化性能,且能明显提高体系的强度和耐磨性。在PPS纤维的加工过程中添加适量的纳米复合Ti-SiO_x粒子,控制特定的切应力和温度,使PPS大分子中的硫原子和苯环上的C-H键与纳米复合Ti-SiO_x粒子发生化学和物理作用,理论上能够解决常规PPS纤维高温易氧化的问题。

[0006] CN 104387770A公开了一种改性聚苯硫醚复合母粒的制备方法,该专利申请针对聚苯硫醚纤维脆性强、抗氧化性能差、使用寿命短的情况,采用在聚苯硫醚纤维中添加钛-二氧化硅纳米材料和十二烷基苯磺酸钠,经双螺杆挤压机加热、熔融、混合、分散、均化,挤压制成改性聚苯硫醚复合母粒,增强了聚苯硫醚材料和织物的强度、韧性、抗氧化性、耐高温性能,也提高了聚苯硫醚纤维及织物的使用寿命。

[0007] 由于PPS材料对于纺丝温度的敏感性很强,导致其适合于纺丝的温度范围较窄。现有采用熔融纺丝技术制备PPS纤维的熔体温度在320~330℃,客观上也加速了PPS材料的高温交联。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维,以及该短纤维的制备方法。

[0009] 本发明所述的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维是在线性PPS树脂中添加纳米Ti-SiO_x制成复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒,在295~320℃低温和7~10Mpa压力下熔融形成熔体,经喷丝板纺丝,以20~30℃、风速0.2~0.5m/s的环吹风冷却固化制成,其中,所述复合纳米PPS/

Ti-SiO_x母粒中线性PPS树脂的质量百分含量95~99%,纳米Ti-SiO_x的质量百分含量1~5%,且所述复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒的熔融指数145~180g/10min,玻璃化温度89~92℃,熔点279~280℃。

[0010] 本发明所述复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的具体制备方法是:

[0011] 1) 将质量百分含量95~99%的线性PPS树脂与质量百分含量1~5%的纳米Ti-SiO_x在螺杆挤压机中190~240℃下加热熔融混合均匀,挤压制成复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒;

[0012] 2) 将所述复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒在130~150℃的惰性气体环境下预结晶,140~190℃干燥至含水率≤50ppm;

[0013] 3) 将干燥的母粒加入螺杆挤压机内,在295~320℃的熔体低温、7~10Mpa的熔体压力下加热熔融形成熔体,送至喷丝组件,经海沙过滤后,由喷丝板挤出形成熔体细流;

[0014] 4) 熔体细流进入丝室,在800~1200m/min的纺速下被环吹风冷却固化成型,得到初生纤维,其中控制环吹风的送风温度为20~30℃、风压400~450pa、风速0.2~0.5m/s;

[0015] 5) 初生纤维集束后喂入三道牵伸区,以3~5倍的总牵伸比进行牵伸,丝束在牵伸过程中依次经过30~40℃水浴、油剂质量浓度2~5%的80~90℃油浴、100~150℃蒸汽加热处理;

[0016] 6) 将牵伸后的丝束纤维依次进行紧张热定型、卷曲和松弛热定型,切断得到复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维成品。

[0017] 本发明所述复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的制备方法中,所述熔体在进入喷丝板前先经过20~50目的海沙过滤。优选地,所述海沙的平均粒径为20~40目。

[0018] 更优选地,本发明制备方法中所述的海沙是由24目和40目的海砂按照2:1的质量比混合组成的海沙。

[0019] 本发明中,所述喷丝板具有900~1500孔。

[0020] 本发明优选以70~200m/min的牵伸速度对初生纤维丝束进行牵伸。

[0021] 本发明中,牵伸后的丝束纤维是在120~180℃的热定型温度下,以1.002~1.05的牵伸倍数进行紧张热定型。

[0022] 本发明中,紧张热定型后的丝束纤维是经80~150℃蒸汽预处理,以0.90~0.98的超位进行卷曲。

[0023] 本发明进而是将卷曲后的丝束在100~180℃松弛热定型15~40min。

[0024] 本发明上述制备的初生纤维断裂强度0.8~1.5cN/dtex,断裂伸长率200~500%;复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维成品纤度0.8~2.5dtex,纤维断裂强度4.0~5.5cN/dtex,断裂伸长率25~35%。

[0025] 本发明制备的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维氧化诱导温度470~480℃,将纤维在230℃处理72h后,强度保持率88~95%,与常规PPS纤维相比,氧化诱导温度提高15℃左右,230℃、72h条件下纤维及其滤料强度保持率提高20~30%,其高温抗氧化性能得到明显的提高。

[0026] 本发明在制备复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的过程中,将改性纤维的熔体温度适当降低到295~320℃,并控制熔体压力在7~10Mpa,纺丝温度相对于常规PPS降低了10℃左右。由于纳米材料在PPS熔体中起到了增塑剂作用,使PPS大分子链间自由空间增大,分子链及其链段分子运动速率降低,大分子的解缠结减少,共混高聚物表观粘度减小,PPS熔体流

动性提高,因此可以通过适当提高熔体压力及海砂堆积密度,使熔体体积减小,表观粘度增加。这样的改进有利于纳米粒子在PPS基体中的分散混合,满足界面两相物质的物理化学作用,降低了热氧化反应的发生,提高了改性纤维的抗氧化性能,同时又使PPS/Ti-SiO_x改性高聚物熔体具有良好的流变性能,保证了所制备的改性纤维具有良好的可纺性,以及优异的力学性能。

[0027] 本发明还通过对初生纤维的风冷方式进行改进,来改善纤维的结晶性能。本发明调节初生纤维冷却固化的环吹风风温为20~30℃,并控制环吹风风压为400~450pa、风速0.2~0.5m/s,从而使冷却气流的温度呈抛物线形分布场梯度变化,共混高聚物熔体细流在离开喷丝板后的一定距离内仍保持熔融拉伸状态,进一步被拉伸细化,至离开喷丝头下方40~70cm的距离内骤冷固化,延长了初生纤维的固化时间,从而有效控制初生纤维的结晶度在20~25%并提高其均匀性,保证得到具有良好韧性和较小纤度的初生纤维,继而保证了纤维的纺丝性能和机械性能。

[0028] 继而,本发明采用三相式水浴、油浴、蒸汽牵伸和紧张热定型对改性纤维进行后加工处理,在牵伸倍数并不高、紧张热定型温度也不高的前提下,得到了力学性能较好的改性纤维。紧张热定型工序中均匀的热辊温度消除了纤维大分子中一定的应力集中点,使纤维的稳定性提高,且在较高温度下,取向度和结晶度进一步增加,最终得到了聚集态结构较为规整的高温抗氧化复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维。

[0029] 本发明制备的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维与国内普通PPS纤维比较,取向度提高25%以上,氧化诱导温度提高15℃左右,纤维及其滤料强度保持率提高20~30%,具有优异的抗氧化、耐高温等性能,抗氧化性能提高了15~20%,制成的滤毡氧化后强力保持率大于95%,用于火力发电滤袋,使用寿命提高30%,降低燃煤电厂滤袋除尘的运营成本,各项物理-机械性能指标均达到或超过了国外同类产品。

[0030] 随着国家对工业烟气排放标准的提高,对袋式除尘器的过滤精度要求也越来越高。降低纤维细度,增加其比表面积,可以较好的实现滤袋过滤精度的提高。采用本发明工艺方法,可以制备得到0.8~2.5dtex的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维。

[0031] 本发明的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维可加工性能较好,在高速针刺机上使用效果显著优于国内常规PPS纤维,制成的滤布产品各项指标均满足标准要求。

附图说明

[0032] 图1是本发明实施例制备的复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒的拉断面SEM图。

[0033] 图2是本发明实施例制备的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的DSC热性能图。

[0034] 图3是本发明实施例制备的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维的DSC氧化诱导温度图。

具体实施方式

[0035] 下述实施例仅为本发明的优选技术方案,并不用于对本发明进行任何限制。对于本领域技术人员而言,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0036] 本实施例中使用的原料线性PPS树脂的熔融指数160~190g/10min,玻璃化温度95~96℃,熔点280~282℃,分解温度488.2℃。纳米Ti-SiO_x的平均粒径20~50nm,比表面积

120m²/g, 纳米二氧化钛含量1%。

[0037] 设置双螺杆挤出机的熔融混合区温度190~240℃, 待温度达到设定值后, 继续保温平衡3小时。将1900g线性PPS树脂置于双螺杆挤出机的主喂料桶, 100g纳米Ti-SiO_x置于侧喂料桶中, 开启双螺杆挤出机, 使线性PPS树脂和纳米Ti-SiO_x在挤出机内压缩、熔融、混炼、均化形成熔体, 挤出的细流通过冷却水槽冷却形成条带, 切断制成Φ3×3mm的圆柱形复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒, 母粒的熔融指数145~180g/10min, 玻璃化温度89~92℃, 熔点279~280℃。

[0038] 由图1的母粒拉断面SEM图可以看出, 母粒断面中Ti-SiO_x尺寸为纳米级, 且分散均匀, Ti-SiO_x嵌在PPS基体中, 界面模糊, 表明两相物质的相容性提高。

[0039] 通过气流输送将复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒输送至不锈钢湿切片储罐, 再送至预结晶器中, 控制温度在150℃进行预结晶。预结晶颗粒送至干燥塔内, 以170℃的干燥热氮气作为干燥介质, 使颗粒与气体逆流接触进行传质热交换, 干燥时间360~420min, 至颗粒含水率≤50ppm。

[0040] 设定单螺杆挤出机的熔体温度为300~315℃, 熔体压力7.5Mpa, 待温度达到设定值后, 平衡2小时。将复合纳米PPS/Ti-SiO_x母粒在挤出机内压缩、加热熔融、均化形成混合熔体, 经过滤器除渣、箱体分配流体, 进入计量泵精确计量, 送至喷丝组件, 通过20~40目海沙过滤, 至1160孔的喷丝板高压挤出, 形成熔体细流。

[0041] 向丝室内送入环吹风, 并控制环吹风的送风温度22℃、风压420pa、风速0.35m/s。熔体细流出喷丝孔进入丝室, 在1000m/min的纺速下被拉伸, 并被环吹风空气冷却, 在离开喷丝头下方55cm的距离内骤冷固化成型得到初生纤维。同时通过油轮对初生纤维上油。经检测, 初生纤维的断裂强度0.9~1.3cN/dtex, 断裂伸长率335%。

[0042] 初生纤维按照成品纤度要求多桶集束后, 喂入三道牵伸区进行牵伸。其中一道牵伸在水浴中进行, 控制水浴温度为35℃, 二道牵伸在温度85℃、复合油剂浓度2~5%的油浴中进行, 三道牵伸在140℃的水蒸汽环境下进行。纤维牵伸速度100~160m/min, 总牵伸比4.5。

[0043] 牵伸后丝束的纤维结构规整性提高, 但还含有一定的内应力, 进一步通过紧张热定型将其消除, 以提高纤维的稳定性。具体的热定型工艺条件为: 温度120~180℃, 牵伸倍数1.002。

[0044] 随后, 在80~150℃条件下, 将丝条以蒸汽加热方式进行预加热, 以0.98的超位进行丝束卷曲, 提高纤维的抱合性。

[0045] 最后, 将卷曲的丝束在100~180℃烘箱中松弛热定型40min, 通过松弛热定型消除加工过程内应力后, 切断得到短纤维成品。

[0046] 制成的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维成品纤度2.0dtex, 纤维断裂强度4.5cN/dtex, 断裂伸长率28.36%, 卷曲数8个/25mm。

[0047] 采用美国TA公司Q100差示扫描量热分析仪表征所述改性纤维的热性能, 按照GB/T 19466.6测试改性纤维的氧化诱导温度, Q/320581AHH003-2014测试改性纤维的耐酸性(强度保持率)和耐温性(强度保持率)。图2所示为改性纤维的DSC曲线, 由图2计算可得, 改性纤维的结晶度较常规PPS高34.6%。由图3可以显示出改性纤维的氧化诱导温度为468.56℃。将改性纤维在230℃处理72h后, 纤维强度保持率在90%。

[0048] 经测试,本实施例制备的复合纳米PPS/Ti-SiO_x短纤维性能指标均超过企业标准,产品抗氧化性和耐温性均高于国内外同类产品,具体结果如表1、表2所示。

表1 改性纤维产品性能指标

[0049]	序号	检测项目	单位	指标	实测结果
	1	线密度	dtex	2.2±0.2	2.14
	2	断裂强度	cN/dtex,≥	3.9	4.24
	3	断裂伸长率	%	35±5.0	39.3
	4	卷曲数	个/25mm	9±3.5	12.2
	5	极限氧指数	%, ≥	38	40.1
	6	氧化诱导温度	℃, ≥	460	468.6
	7	230℃强力保持率	耐酸	92	97
			耐热	90	96

表2 国内外同类产品指标对比

[0050]		进口 1#	进口 2#	国产 1#	国产 2#	本实施例
	氧化诱导温度℃	468	465.0	460.3	455.5	468.6
	耐酸性(强度保持率)%	94.4	97.0	95.3	95.4	97
	耐温性(强度保持率)%	87.62	91.4	76.1	79.3	96

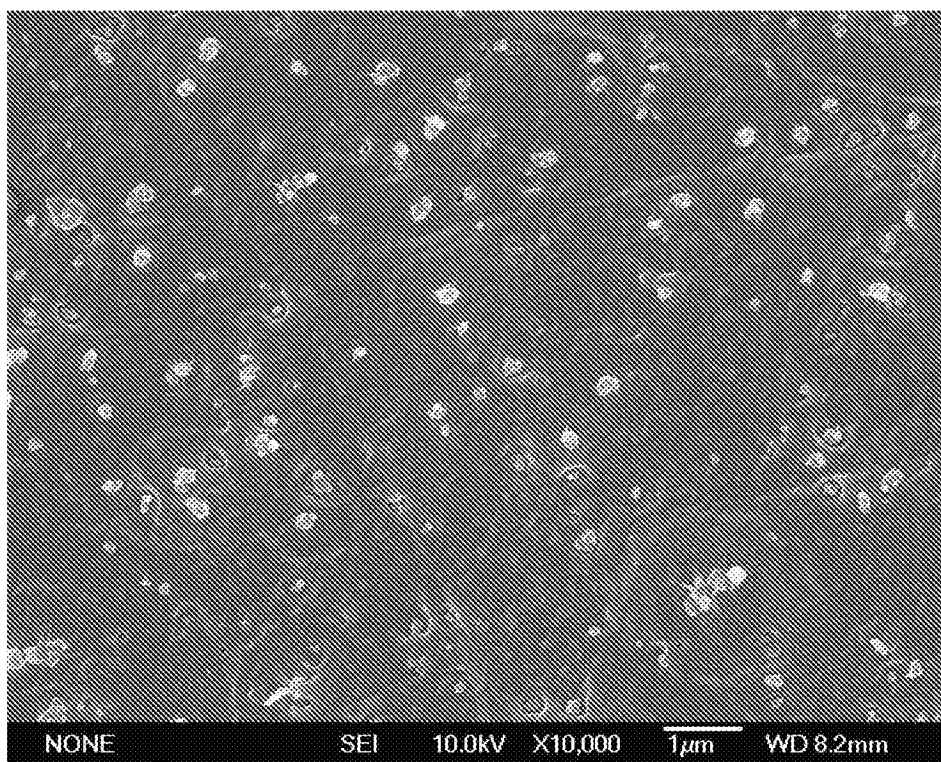


图1

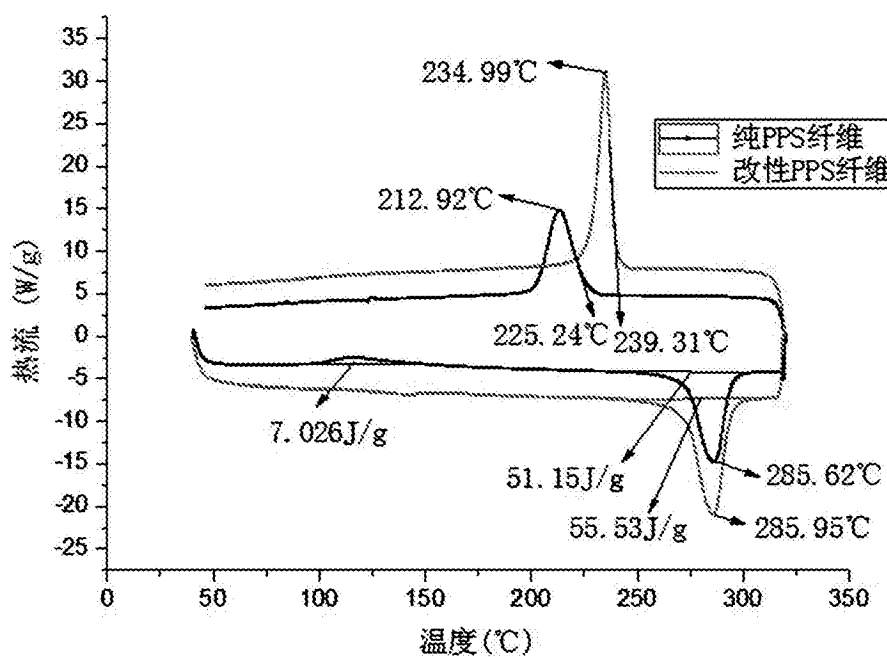


图2

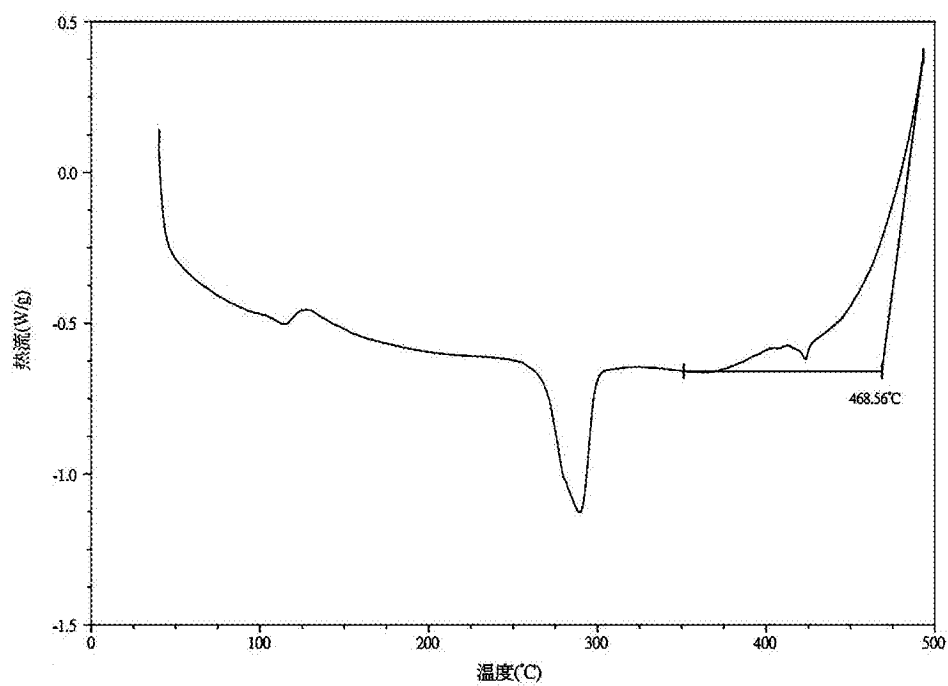


图3