

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.005

聚苯硫醚细旦纤维的制备及性能

俞孟飞, 黄平, 陈小锋

(绍兴裕辰新材料有限公司, 浙江绍兴 312000)

摘要: 在高温熔融及氧气环境下, 聚苯硫醚(PPS)易氧化交联, 流动性降低; 0.89 dtex 细旦纤维纺丝过程中纤维比表面积急剧增大导致丝束快速结晶, 纤维牵伸性能恶化。为解决PPS树脂高温易氧化及结晶速率过快等难题, 采用间接法纺制0.89 dtex 细旦纤维, 生产全过程氮气保护。研究了在造粒过程中氮气对氧化交联的影响, 结晶温度对原丝初始拉伸张力1.5倍时伸长率(EYS1.5)的影响, 熔体流动性能对纺丝成形的影响以及后道牵伸倍率和定型温度对纤维耐化学性能的影响。结果表明, PPS氮气保护下切片在傅里叶变换红外光谱图上未出现砷基及亚砷基峰, 未氮气保护切片出现明显的砷基及亚砷基峰。当结晶温度在215~220℃时, 初生纤维EYS1.5为150%~160%, 拉伸性能最佳。组件海砂粒径及过滤网组合孔径分别为250 μm, 830/58/42/270 μm时, 断丝次数在2次/h, 组件压力控制在12 MPa, 生产稳定。总牵伸倍率在3.8, 第二段倍率分配85%, 纤维断裂强度和断裂伸长率为5.02 cN/dtex 和30.1%。紧张及松弛定型温度分别在185℃及135℃, 耐酸性及碱性强力保持率在97.5%及97.9%, 纤维收缩率控制在4.5%以下, 具有较高的织布尺寸稳定性。制成的细旦纤维与2.22 dtex 粗旦纤维混纺, 细旦纤维质量分数由0%增至100%时, 织布透气率由160 L/(dm²·min)下降到90 L/(dm²·min), 滤袋过滤性能提升明显。本研究为0.89 dtex 细旦纤维熔体可纺性、力学性能、耐化学性及收缩率等性能指标控制提供了可行的工艺方案。

关键词: 细旦; EYS1.5; 透气率; 氮气保护; 结晶温度

中图分类号: TQ342.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0033-08

Preparation and properties of fine-denier polyphenylene sulfide fiber

YU Mengfei, HUANG Ping, CHEN Xiaofeng

(Shaoxing Yuchen New Materials Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract : Under high-temperature melting and oxygen environments, polyphenylene sulfide (PPS) is prone to oxidative cross-linking, leading to reduced fluidity; during the spinning of 0.89 dtex fine-denier fibers, the rapid increase in the specific surface area of the fibers results in accelerated crystallization of the filament bundle, worsening the fiber drawability. To address these challenges of PPS resin's susceptibility to oxidation at high temperatures and excessively fast crystallization rates, the entire production process was conducted under nitrogen protection, and 0.89 dtex fine-denier fibers of PPS were produced using an indirect spinning method. The study investigated the effect of nitrogen on oxidative cross-linking during pelletization, the influence of crystallization temperature on the elongation at 1.5 times the initial tensile load (EYS1.5), the impact of melt fluidity on spinnability, and the effects of the post-draw ratio and heat-setting temperature on chemical resistance. The results show that PPS chips protected by nitrogen show no peaks for sulfone or sulfoxide groups in the FTIR spectrum, whereas unprotected chips exhibit distinct peaks for these groups. At a crystallization temperature of 215–220℃, the elongation of EYS1.5 of the as-spun fibers reached 150%–160%, indicating optimal drawability. With a sand filter particle size of 250 μm and a filter screen combination aperture (830, 58, 42 μm and 270 μm), filament breakage is limited to 2 times/h and the pack pressure was controlled at 12 MPa, ensuring stable production. With a total draw ratio of 3.8 and 85% allocation to the second stage, the fiber exhibited a tenacity of 5.02 cN/dtex and an elongation of 30.1%. With tension and relaxation heat-setting temperatures of 185℃ and 135℃, respectively, the fiber exhibited acid and alkali resistance strength retention rates of 97.5% and 97.9%, shrinkage controlled below 4.5%, indicating high dimensional stability in fabrics.

通信作者: 黄平, 硕士, 纺织工程, 主要从事聚苯硫醚纤维技术研究及管理

收稿日期: 2025-09-01

引用格式: 俞孟飞, 黄平, 陈小锋. 聚苯硫醚细旦纤维的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 33–40.

YU Mengfei, HUANG Ping, CHEN Xiaofeng. Preparation and properties of fine-denier polyphenylene sulfide fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 33–40.

When the produced fine-denier fibers are blended with 2.22 dtex coarse-denier fibers, increasing the mass ratio of the fine-denier fibers from 0% to 100% reduced the fabric air permeability from 160 L/(dm²·min) to 90 L/(dm²·min), significantly enhancing the filtration performance of the filter bag. This study provides a feasible technical pathway for controlling the key performance indicators of 0.89 dtex fine-denier PPS fibers, including melt spinnability, mechanical properties, chemical resistance, and shrinkage.

Keywords : fine denier ; EYS1.5 ; air permeability ; nitrogen protection ; crystallization temperature

聚苯硫醚(PPS)是一种具有优良性能特种工程塑料,属于半结晶性聚合物,其分子结构由苯环和硫原子交替排列构成,主链中的刚性苯环结构,使其在苛刻的化学环境下仍保持良好的热稳定性及耐化学性,具有极佳的抗疲劳性^[1-2]。目前,PPS 广泛应用于热电厂高温袋式除尘、垃圾焚烧烟气过滤、水泥厂烟气过滤、电绝缘材料、阻燃材料、复合材料等领域^[3]。然而,广泛使用于高温滤袋捕集废气的 2.22 dtex (1 dtex=1 g/10 km)粗旦 PPS 纤维因透气率较高,已无法满足目前国家环保排放要求,目前国内使用日本东丽 0.89 dtex×51 mm 规格纤维与国产 2.22 dtex×51 mm 规格纤维混纺制备高温滤袋,以达到环保排放标准。

0.89 dtex 细旦 PPS 纤维在纺丝过程中需要良好的流动性能,但 PPS 分子中硫醚键的二价硫最外层电子不稳定,容易与氧反应,导致在氧气体积分数高于 15% 的高温情况下,PPS 易发生硫键氧化,在熔融过程中易与空气中的氧气发生热氧化交联反应,从而无法获得稳定性高、流动性好的熔体^[3-4]。国内因原料稳定性及工艺原因,目前主要采用间接纺工艺路线,需通过两道高温熔融且管道停留时间较长,加剧了分子的氧化交联,导致仍未突破 0.89 dtex 细旦纺丝技术。日本东丽公司凭借原料自主供应和直接纺丝技术,减少了高温熔融过程,保障了熔体流动稳定性,成为目前唯一能够生产 0.89 dtex 细旦 PPS 纤维的企业^[5]。

基于 PPS 分子结构中苯环及硫键的特点,笔者旨在开发出具有优异力学性能(高强度保持率)和耐化学性的 0.89 dtex 细旦熔体纺丝 PPS 纤维,打破国外技术垄断。由于无法获取东丽公司原料进行剖析,笔者结合 PPS 的分子特性与东丽直接纺丝的工艺优点,采用全过程氮气保护,尽可能降低在造粒过程中氧化交联程度,通过二步法纺丝实现了细旦 PPS 纤维的制备,并与东丽产品性能进行对比。研究成果将为国内开发 PPS 细旦纤维提供技术参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS 树脂:PPS3514P,主要性能指标见表 1,浙江新和成特种材料有限公司;

东丽 PPS 细旦纤维:下游客户处取样获得。

表 1 PPS 树脂主要物理性能指标

Tab. 1 Key property indicators of PPS resin

Physical properties	Value
Melt flow rate/(g·10 min ⁻¹)	100~200
Molecular weight distribution(polydispersity Index)	≤8
Ash content/%	≤0.30
Weight loss/%	≤0.20
Oligomer content/%	≤0.30
Thermal stability/%	≥95
Crystallinity/%	≥92

1.2 主要仪器及设备

造粒、纺丝设备:自主设计;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iN10,美国 Thermo Scientific 公司;

毛细管流变仪:RG20,德国高特福(GOTTERT)公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F1 Libra,德国耐驰(NETZSCH)公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC250,美国 TA 公司;

纤维强伸度仪:XS (08)XT,上海旭赛仪器有限公司;

透气性测试仪:SLZ-4,安徽一宏科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-IT200,日本电子(JEOL)公司;

纤维细度仪:YG002S,南通三思机械科技有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:MI-2.2,德国高特福(GOTTERT)公司;

烘箱:DHG-9023A,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试样制备

0.89 dtex 细旦纤维(裕辰纤维)的制备采用特有

装备对投料到纺丝全过程进行氮气保护,并用间接法纺丝工艺纺制得到。选用纤维级PPS树脂作为原料,经双螺杆造粒后干燥10 h,随后通过单螺杆挤出机进行熔融纺丝,制得了4 dtex初生纤维。该初生纤维再经后续牵伸与热处理工序,完成纤维制备。通过设置不同纺丝工艺参数和后处理工艺参数,研究氮气保护下PPS细旦熔体可纺性及后道工艺参数对纤维热稳定性和耐化学性的影响。

1.3.1 造粒及干燥工艺参数设置

造粒温度设定为220~330 °C,干燥温度为150~180 °C,氮气压力控制在20~30 kPa,查看造粒挤出及干燥情况,记录实际工艺参数。

1.3.2 结晶温度设置

将原料结晶温度控制在200~240 °C,记录纺丝过程中的现象及工艺参数。

1.3.3 组件结构设置

固定纺丝温度及其它工艺参数,为了研究组件内部结构对纺丝生产过程稳定性的影响,选用180~750 μm的海砂及四层43~750 μm过滤网组合,记录纺丝现象及组件压力。根据实际生产经验,组件压力在10 MPa以上有助于提升纺丝均匀性,组件压力依据以下理论公式计算。

喷丝板组件压力降(ΔP_1)计算公式见式(1)。

$$\Delta P_1 = \frac{128\mu LQ}{\pi d_1^4 \rho g} \quad (1)$$

式中: μ 为动力黏度,单位Pa·s; L 为喷丝板微孔长度,单位cm; Q 为熔体泵供量,单位g/s; d_1 为喷丝板微孔直径,单位cm; ρ 为熔体密度,单位g/cm³; g 为重力加速度,单位m/s²。

砂层压力降(ΔP_2)计算见式(2)。

$$\Delta P_2 = \delta \eta v L \quad (2)$$

式中: η 为熔体黏度,单位Pa·s; δ 为滤砂孔隙率; v 为熔体流经滤层表面的平均流速,单位m/s。

过滤网的压力降(ΔP_3)计算见式(3)。

$$\Delta P_3 = \frac{64(w + d_2)^2 d_2 \mu Q}{zw^6} \quad (3)$$

式中: w 为滤网网孔间距,单位cm; d_2 为滤网网丝直径,单位cm; z 为滤网孔数。

1.3.4 纤维牵伸倍率的设置

确定后处理工艺参数后,采用三道二段拉伸工艺,通过提升总牵伸倍率及多级拉伸倍率分配实现高强度纤维的生产。4 dtex初生纤维后道牵伸总倍率控制在3.42~4.12,得到不同力学性能的纤维;设

置总牵伸倍率3.8,第二段拉伸倍率分配在60%~95%,进一步研究其对纤维性能的影响。

1.3.5 定型温度设置

纤维在纺丝成型和拉伸过程中经历时间较短,导致纤维内部有些分子链段处于松弛状态,另一些链段处于紧张状态,使纤维内部存在不均匀的内应力,结晶结构存在较多缺陷,导致纤维尺寸稳定性等性能较差^[6]。为了研究热定型温度对纤维结晶度的影响,确定总牵伸倍率3.25,第二段倍率分配为85%,在该试验条件下设置紧张定型温度为120~160 °C,松弛定型温度为120~145 °C,得到不同定型温度下纤维样品。

1.4 测试与表征

FTIR分析:将PPS树脂、PPS造粒后样品以及PPS氮气保护下造粒后样品切片取样,分别记为PPS-resin, PPS-pellet和PPS-pellet-N₂,进行FTIR测试,扫描范围500~2 000 cm⁻¹,分辨率优于0.09 cm⁻¹。

剪切黏度测试:PPS的剪切黏度通过毛细管流变仪进行测定。设定温度为310 °C。将聚合物试料导入装置内,保持5 min后,在剪切速率1 216 s⁻¹下测定剪切黏度。

TG分析:使用TG分析仪,对样品热稳定性进行分析。测试前将样品充分真空干燥,在40 mL/min的氮气气氛中测定样品质量保持率随温度变化曲线。测试温度为30~800 °C,升温速率为20 °C/min。

DSC分析:使用DSC分析仪对样品切片进行热性能分析,参照GB/T 19466.3-2004及客户要求,将干燥样品从40 °C以20 °C/min的升温速率升至350 °C,恒温5 min,然后以10 °C/min的降温速率降至40 °C,分析其热性能。

耐酸碱性测试:分别在93 °C,质量分数48%硫酸和30%氢氧化钠溶液中浸泡24小时,评估纤维耐化学性能。

纤维断裂强度测试:根据GB/T 14337-2022进行。

透气性测试:制成的PPS纤维取样50 kg送至下游客户,将0.89 dtex×51 mm与2.22 dtex×51 mm纤维按不同比例进行混纺制成织布,进行透气性试验。

2 结果与讨论

2.1 PPS切片的FTIR分析

PPS分子结构中存在硫键,在造粒过程中因氧化

交联,严重影响PPS熔体流动性及纺丝稳定性。PPS树脂氧化后会在 $1\,030\sim 1\,070\text{ cm}^{-1}$ 处出现亚砷基($-\text{SO}-$)峰,在 $1\,300\sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,140\sim 1\,170\text{ cm}^{-1}$ 出现砷基($-\text{SO}_2-$)峰^[7-8]。

图1为样品的FTIR谱图,从图1a及图1b中可以看出,PPS-resin和PPS-pellet- N_2 样品在 $1\,030\sim 1\,070\text{ cm}^{-1}$, $1\,140\sim 1\,170\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,140\sim 1\,170\text{ cm}^{-1}$ 未出现 $-\text{SO}-$ 及 $-\text{SO}_2-$ 峰。而图1c中没有氮气保护的造粒后样品PPS-pellet在 $1\,030\sim 1\,070\text{ cm}^{-1}$, $1\,140\sim 1\,170\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,140\sim 1\,170\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的亚砷基及砷基峰,说明未在氮气保护下造粒,PPS树脂被氧化。结合树脂及造粒后图谱可以确定在氮气保护情况下PPS中的硫键并未被氧化交联。

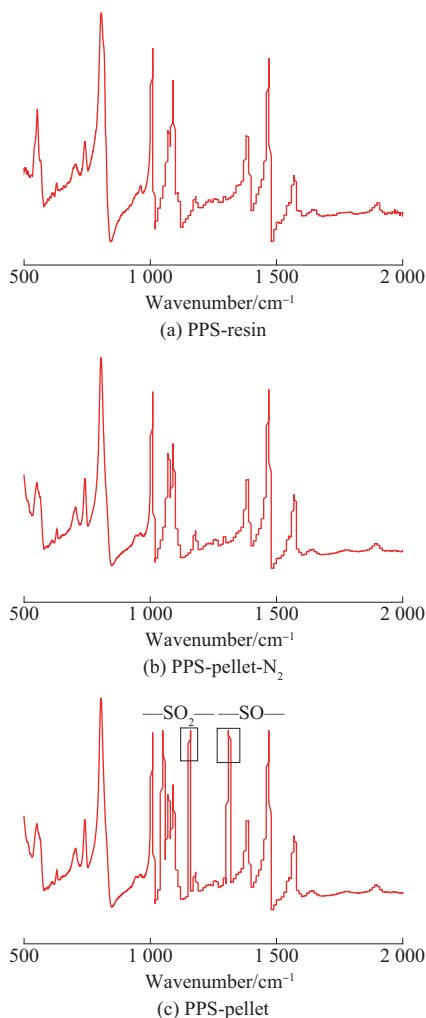


图1 PPS切片的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of samples

2.2 PPS纤维熔体流动性能分析

图2为氮气保护情况下不同测试温度及剪切速率下PPS熔体的剪切黏度:不同的剪切速率下,温度

对黏度的影响不一,切变速率在 $144\sim 2\,304\text{ s}^{-1}$,温度对黏度的影响呈线性下降趋势,且切变速率越小,温度对黏度的影响越大^[9];当切变速率在 $4\,608\sim 9\,216\text{ s}^{-1}$,温度对黏度基本无影响^[10]。这表明在纺丝过程中提高温度及剪切速率可提升熔体流动性,但当剪切速率超过 $4\,608\text{ s}^{-1}$ 后,黏度下降较快,影响纺丝性能。结合FTIR图谱以及图2流动曲线可为细旦纺丝熔融温度及剪切速率工艺设置提供理论支撑,解决因高温氧化交联导致熔体流动性差问题。

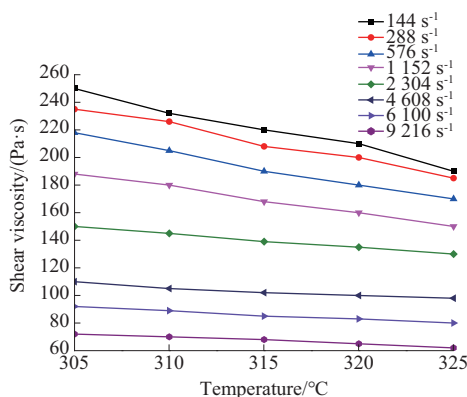


图2 PPS熔体剪切黏度

Fig. 2 PPS melt shear viscosity

2.3 PPS纤维的热性能分析

图3为所制备的裕辰纤维(Yuchen fiber)与东丽PPS细旦纤维(Toray fiber)的TG分析曲线。由图3a可知,裕辰纤维在 $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前无明显的质量损失,表明具有良好的热稳定性。两种纤维的热失重曲线都呈倒“S”型,纤维最大失重均发生在 $500\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[11-12]。裕辰纤维在 $500.9\sim 566.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重达到50%。在此阶段东丽纤维也表现有最大失重速率,失重总量增加,当温度达到 $577.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重达50%。随后在更高温度下继续失重,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后发生的仍是聚合物的慢失重过程,整个过程质量损失裕辰纤维和东丽纤维分别达到54.78%及54.38%,说明两种纤维降解较慢,热稳定性较好。

2.4 PPS纤维透气性分析

图4为裕辰纤维及东丽纤维的SEM照片,测量纤维的直径范围分别在 $7.7\sim 10.1\text{ }\mu\text{m}$ 及 $9.2\sim 10.1\text{ }\mu\text{m}$,纤维细度基本一致。迎尘面细旦纤维的混纺比例与透气率见表2,当用 $2.22\text{ dtex}\times 51\text{ mm}$ 进行纯纺时,透气率为 $160\text{ L}/(\text{dm}^2\cdot\text{min})$,随着 $0.89\text{ dtex}\times 51\text{ mm}$ 纤维比例提升,透气率下降,当使用纯 $0.89\text{ dtex}\times 51\text{ mm}$ 纤维时,透气率达到 $90\text{ L}/(\text{dm}^2\cdot\text{min})$,织布迎尘面阻挡灰尘能力得到明显提升,在生产中按

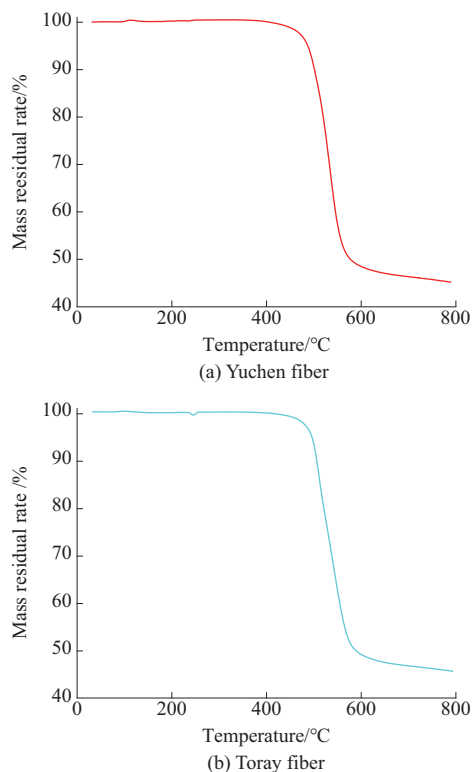


图3 裕辰纤维与东丽纤维TG分析

Fig. 3 TG analysis of Yuchen fiber and Toray fiber

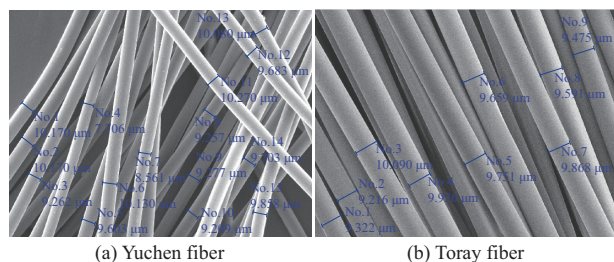


图4 裕辰纤维与东丽纤维的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of Yuchen fiber and Toray fiber

表2 迎尘面细旦纤维的混纺比例与透气率

Tab. 2 Blending ratio and air permeability of fine denier fiber on the dust-facing side

Item	Mass fraction of fine denier fiber/%							
	0	15	30	45	60	75	90	100
Air permeability/ (L·dm ⁻² ·min ⁻¹)	160	120	115	105	100	98	92	90

Notes: Facing side is a blend of 0.89/2.22 dtex PPS fibers, with a filter fabric weight of 550 g/m².

比例进行混纺,过滤性能将得到明显改善,达到国家环保要求^[13]。

2.5 工艺参数对纤维可纺性及力学性能的影响

2.5.1 组件结构对可纺性的影响

图5为海砂粒径对PPS可纺性的影响,海砂粒径在380~830 μm时,单纺位断丝频繁,当到270 μm

以下后,断丝次数下降较明显,但当达到250 μm以下压力上升太快导致组件周期将缩短;表3是以海砂粒径250 μm、过滤网采用四层包边网为基准,随着过滤网孔径上升,断丝次数明显下降,当采用过滤网孔径为830/58/42/270 μm时,断丝次数下降到2次/h,过滤精度再高,压力上升较快。主要原因是0.89 dtex细旦纺丝喷丝板单孔熔体量少、流速慢导致组件压力偏低,熔体分配不均匀产生断丝及飘丝等。通过海砂粒径及滤网精度的提高,提升组件压力,通过压力降使组件内部熔体温度、黏度等均匀性得到显著提高,经理论计算组件初始压力在12 MPa,符合生产实际。

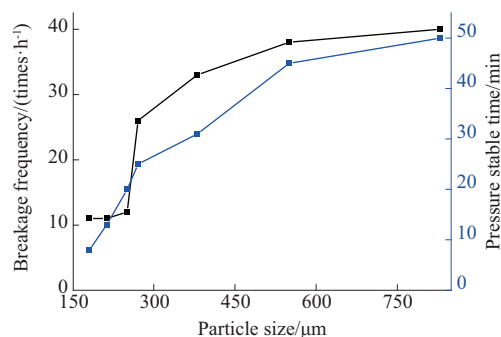


图5 海砂粒径对PPS纤维可纺性的影响

Fig. 5 Influence of sea sand particle size on spinnability of PPS fiber

表3 过滤网精度对可纺性的影响

Tab. 3 Influence of filter mesh precision on spinnability

Test	Filter mesh size	Spinneret pack pressure/MPa	Fiber breakage frequency/(times·h ⁻¹)
1	830/150/106/270	4	11
2	830/106/106/270	5	11
3	830/106/75/270	7	9
4	830/75/75/270	9	7
5	830/75/58/270	11	5
6	830/75/40/270	14	2
7	830/58/38/270	18	2

2.5.2 结晶温度对PPS纤维拉伸性能的影响

结晶温度是影响纺丝成型重要参数。由图6可见,结晶温度在200~215 °C时,原丝初始拉伸张力1.5倍时伸长率(EYS1.5)缓慢下降,当结晶温度到220 °C后,EYS1.5显著下降。当结晶温度为240 °C时,EYS1.5只有90%,后道工序已无法对初生纤维进行拉伸。这主要是由于PPS易结晶,熔体经喷丝头挤出后,牵伸比急剧增大,截面积变小,熔体细流比表面积相应增大,进一步诱导结晶;同时剪切速率迅速达到3 000 s⁻¹以上,导致初生纤维拉伸性能变差^[14]。由图2可知,剪切速率在4 000 s⁻¹以下纺丝温度对熔体黏度影响较大,因此需要提高纺丝温

度,并且在熔体挤出后将丝束快速冷却至220℃以下,避免PPS快速结晶导致初生纤维拉伸性能变差。当结晶温度在215~220℃时,纺丝温度控制在325~328℃最佳,EYS1.5可达150%~180%,初生纤维的拉伸性能良好。

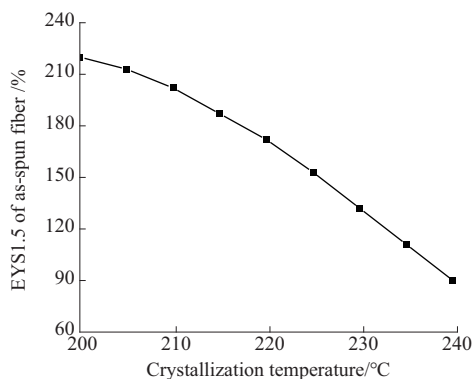


图6 结晶温度对初生纤维EYS1.5的影响

Fig. 6 Influence of crystallization temperature on the EYS1.5 of as-spun fiber

2.5.3 牵伸倍率及分配对PPS纤维强度的影响

图7为0.89 dtex PPS纤维二级拉伸性能变化图,第二段倍率分配为88.5%。由图7可知,断裂强度随总倍率增大呈先上升再下降趋势,表明在牵伸过程中,纤维在一定的倍率下断裂强度提高较明显。其中3.7牵伸倍率断裂强度达到最大值5.2 cN/dtex,继续提升倍率到4.1时断裂强度达到最小值2.58 cN/dtex。图8为总牵伸倍率4.1时,纤维的表面形貌。综合分析可知,出现这种现象原因是纤维中大分子沿纤维轴向排列程度较弱,在低牵伸倍率时取向度和结晶度增加缓慢,随着拉伸倍数太大,大分子承受拉伸应力太大,纤维内部缺陷增多,表皮形成龟裂^[15],使得纤维易断裂、毛丝增多,导致纤维强伸性能恶化。

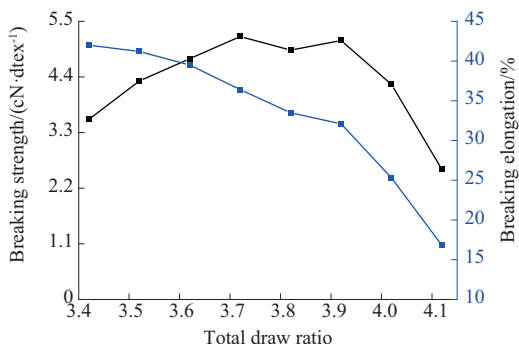


图7 总牵伸倍率对PPS纤维力学性能的影响

Fig. 7 Influence of total draw ratio on mechanical properties of PPS fibers

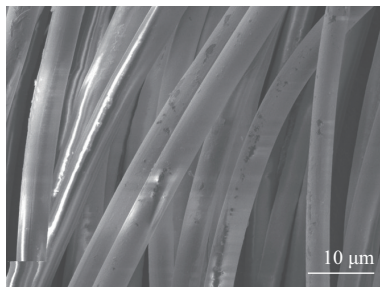


图8 高拉伸倍率下的纤维表面

Fig. 8 Surface of fibers at high total draw ratio

在总牵伸倍率3.8时,对两段拉伸倍率进行分配,图9为第二段拉伸倍率占比对PPS纤维力学性能的影响。随着第二段倍率的提高,纤维的力学性能逐步提高,当第二段拉伸倍率超过90%后,力学性能开始下降,甚至开始恶化。拉伸倍率占比85%时,断裂强度及断裂伸长率分别达到了5.02 cN/dtex及30.10%。图10为第二段拉伸倍率占比85%时纤维表面形貌,由图10可以看出,第二段拉伸倍率占比85%时,纤维表面光滑,没有出现毛丝或断裂。

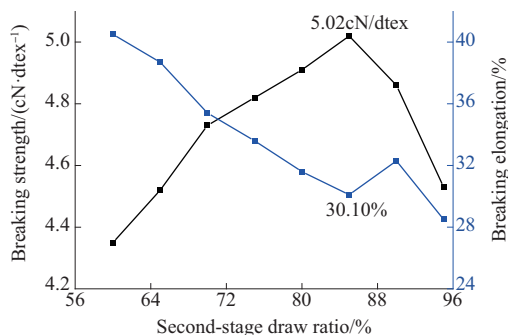


图9 第二段拉伸倍率占比对PPS纤维力学性能的影响

Fig. 9 Influence of second-stage draw ratio allocation on mechanical properties of PPS fibers

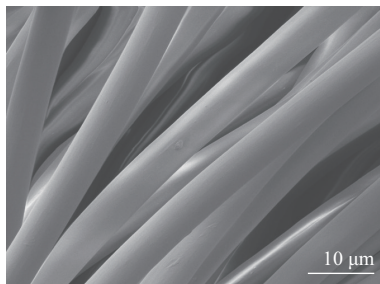


图10 第二段拉伸倍率占比85%时的纤维表面

Fig. 10 Surface of fiber when the second-stage draw ratio is 85%

2.5.4 定型温度对PPS纤维化学性能的影响

定型温度对PPS化学性能具有显著影响,主要通过改变结晶度、分子链排列以及热历史等方式间接发挥作用^[16]。图11为紧张定型温度对化学性能影响,随着温度升高,结晶度及纤维化学性能也不

断提高,主要是在紧张定型时,在一定张力作用下,大分子处于定向状态,分子链高度取向,无定形区应力释放,在分子间发生结晶并生产带状晶体,晶体区域分子链堆积紧密,化学试剂(酸、碱、溶剂)难以渗透和扩散^[17];图12为松弛定型温度对化学性能影响,如图12所示,当温度达到160℃时,结晶度最高,之后纤维化学性能开始下降,原因主要是大分子处于自由状态,结晶发生在分子内部,生成折叠状晶体,但伴随着分子解取向,当超过160℃后,解取向占主导作用,导致各项性能下降^[18]。

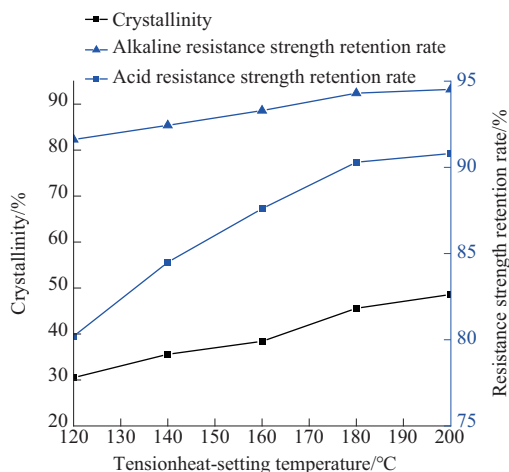


图11 紧张定型温度对PPS纤维化学性能影响

Fig. 11 Impact of tension heat-setting temperature on chemical properties of PPS fibers

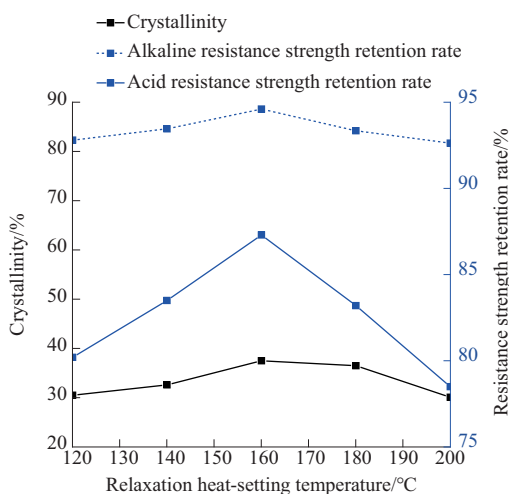


图12 松弛定型温度对PPS纤维化学性能影响

Fig. 12 Impact of relaxation heat-setting temperature on chemical properties of PPS fibers

PPS纤维作为滤袋原料,需要达到高强度低收缩性能要求,紧张定型随着温度的提高,结晶度增加明显,刚性过强,纤维无法得到较好的卷曲^[19],以及由于张力的作用,无法使高弹态的应力消除导致

收缩率偏高,尺寸稳定性差^[20];松弛定型温度的提高,可使纤维内应力得到消除,但将会加剧纤维的解取向以及卷曲性能变差^[21]。因此为达到超细纤维各项性能指标,定型温度的选择至关重要。根据上图工艺分析,确定紧张温度在180~190℃,松弛定型温度在130~140℃。

选用综合性能最优工艺:结晶温度在215℃的树脂全过程氮气保护下造粒及干燥,纺丝温度325℃,组件海砂粒径250 μm,过滤网孔径830/58/42/270 (μm),制得4 dtex 初生纤维,后道总拉伸倍率3.8,第二段拉伸倍率为85%,紧张及松弛定型温度分别在185℃和135℃,制得的0.89 dtex 细旦纤维各项性能指标及下游生产效率方面达到了东丽水平,见表4。

表4 裕辰及东丽纤维各项性能指标情况

Tab. 4 Typical property indicators of Yuchen and Toray PPS fibers

Performance indicators	Yuchen	Toray
Fineness/dtex	0.89	0.9
Breaking strength/(cN·dtex ⁻¹)	5.02	4.92
Breaking elongation/%	30.1	32.3
Crystallinity/%	46.3	45.6
Dry heat shrinkage rate/%	4.5	4.8
Crimp ratio/%	11.2	10.6
Acid resistance strength retention rate/%	97.5	98.5
Alkali resistance strength retention rate/%	97.9	96.6
Downstream production efficiency/%	92.5	93

3 结论

(1)采用氮气全过程保护,通过FTIR及熔体流动性能分析,发现造粒后PPS未发生氧化交联,熔体流动性能良好,结晶及纺丝温度控制在215~220℃,325~328℃,初生纤维EYS1.5在150%~180%,表明拉伸性能良好。

(2)优化组件过滤精度,当海砂粒径250 μm,过滤网孔径830/58/42/270 μm时,组件压力上升到12 MPa,PPS纤维断丝次数下降到2次/h,纺丝稳定。

(3)PPS纤维后道总拉伸倍率3.8,第二段拉伸倍率占比为85%,紧张及松弛定型温度分别在180~190℃和130~140℃,断裂强度及伸长率分别为5.02 cN/dtex及30.1%,耐酸性及耐碱性强力保持率分别为97.5%及97.9%,收缩率控制在4.5%以下,力学性能及尺寸稳定性最佳。

(4)通过TG分析,裕辰及东丽0.89 dtex纤维在500.9~566.3℃质量损失都达到50%,在800℃温度范围内质量损失分别达到54.78%及54.38%,纤维降解较慢,热稳定性较好。

(5)制得的0.89 dtex×51 mm细旦纤维与2.22 dtex×51 mm纤维混纺,细旦纤维质量分数由0%升至100%时,织布透气率由160 L/(dm²·min)下降到90 L/(dm²·min),过滤性能良好且达到环保要求。

参考文献

- [1] 杨郑,连明,邓杭军,等.低氯含量的聚苯硫醚及其制备方法:CN118359813A[P]. 2024-07-19.
YANG, Z., LIAN M., DENG H J., et al. Polyphenylene sulfide with low chlorine content and its preparation method: CN118359813A [P]. 2024-07-19.
- [2] 胡锴民,李嵩阳.聚酰胺66工业丝纺丝组件两种滤材的使用情况对比[J].合成纤维,2022,51(9):47-49.
HU Kaimin, LI Songyang. Usage comparison of two filter materials for polyamide 66 industrial filaments spinning pack[J]. Synthetic Fiber in China, 2022, 51(9):47-49.
- [3] 蔡军.一种聚苯硫醚纤维PPS滤袋:CN119524532A[P]. 2025-02-28.
CAI, Jun. A polyphenylene sulfide (PPS) fiber filter bag: CN119524532A[P]. 2025-02-28.
- [4] 钱琦渊.一种低缩高强PPS纤维热定型方法及装置:CN202310452970.4[P].2023-08-15.
QIAN Qiyuan. A thermal setting method and apparatus for low-shrinkage high-strength PPS fiber: CN202310452970.4[P]. 2025-02-28.
- [5] 徐燕,马海燕,马海军.聚苯硫醚树脂纺丝工艺的研究[J].纺织报告,2022,41(8):3-5.
XU Yan, MA Haiyan, MA Haijun. Study on spinning technology of polyphenylene sulfide resin[J]. Textile Reports, 2022, 41(8):3-5.
- [6] KURIMA A, NGUYEN T A, KINASHI K, et al. Direct observation of the thermo-oxidative degradation of PA66 by spin-trapping ESR analysis[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 215. DOI: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2023.110429.
- [7] 付琳,薛志荣,杜广策,等. POK拉伸行为及拉伸过程中的结构演变[J].工程塑料应用,2025,53(5):11-19.
FU Lin, XUE Zhirong, DU Guangce, et al. Tensile behavior and structure evolution during tensile process of POK[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5):11-19.
- [8] 张浩,马海燕,胡祖明,等.聚苯硫醚纤维的热分析及热处理研究[J].合成纤维,2007,36(4):25-28,32.
ZHANG Hao, MA Haiyan, HU Zuming, et al. Study on the TG-DSC and heat-treatment of polyphenylene sulfide fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2007, 36(4):25-28, 32.
- [9] FERREIRA T R M, DE ALENCAR LECHTMAN M, DIAS F L, et al. Effect of hollow glass microspheres addition on density reduction and mechanical properties of PA6/glass fibers composites[J]. Polimeros, 2022, 32. DOI:10.1590/0104-1428.210060.
- [10] 冯广丽,郭子健,赵勋,等.尼龙66热重分析方法的优化[J].工程塑料应用,2025,53(5):135-141.
FENG Guangli, GOU Zijian, ZHAO Xun, et al. Optimization of thermogravimetry analysis method for nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5):135-141.
- [11] 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.
HE Yujing, KANG Jianping, ZHAO Kunwei, et al. Research progress and future perspectives of polyphenylene sulfide fiber for bag filter[J]. Journal of Textile Research, 2024, 45(10):232-240.
- [12] 杨传,周中锋,李涛,等.一种聚苯硫醚纤维失效定量判断方法:CN111537387A[P]. 2020-08-14.
YANG Chuan, ZHOU Zhongfeng, LI Tao, et al. A quantitative judgment method for polyphenylene sulfide (PPS) fiber failure: CN111537387A[P]. 2020-08-14.
- [13] 屠海燕,李建邳,黄华福,等. PET/PBT双十字形复合纤维纺丝组件及喷丝板设计[J].纺织报告,2022,41(11):1-3.
TU Haiyan, LI Jianye, HUANG Huafu, et al. PET/PBT double cross shaped composite fiber spinning module and spinneret plate design[J]. Textile Reports, 2022, 41(11):1-3.
- [14] 杜金锋.苯硫醚纤维热学与耐酸碱性能研究[D].天津:天津工业大学,2014.
DU Jinfeng. Study on thermal and acid-alkali resistance properties of polyphenylenesulfide fiber[D]. Tianjin: Tiangong University, 2014.
- [15] 薛金秋.化纤机械[M].北京:中国纺织出版社,1999:33-43.
XUE Jinqiu. Chemical Fiber Machinery[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 1999:33-43.
- [16] 严烁,梁燕,周蕊,等.袋式除尘器用聚苯硫醚滤料的拉伸强度及失效演化[J].合成纤维,2022,51(3):20-24.
YAN Shuo, LIANG Yan, ZHOU Rui, et al. Tensile strength and failure evolution of polyphenylene sulfide filter media for bag-type dust collector[J]. Synthetic Fiber in China, 2022, 51(3):20-24.
- [17] 张奥婷.聚苯硫醚纤维热牵伸和热处理工艺及应用研究[D].武汉:武汉纺织大学,2025.
ZHANG Aoting. Research on the drawing, heat treatment process, and application of polyphenylene sulfide (PPS) fiber[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2025.
- [18] 吴鹏飞,彭梓航,任捷,等.细旦聚苯硫醚纤维的制备及性能[J].合成纤维工业,2022,45(1):43-47.
WU Pengfei, PENG Zihang, REN Jie, et al. Preparation and properties of fine denier polyphenylene sulfide fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(1):43-47.
- [19] CAO Z W, ZHANG L R, ZHAO S K, et al. Study on polymerization kinetics of copolymerized flame-retardant polyamide 66: Apparent rate constant and reaction activation energy[J]. Polymer, 2024, 299. DOI:10.1016/j.polymer.2024.126936.
- [20] 王志伟,何志勇,贾凤,等.聚苯硫醚的研究进展及应用[J].能源化工,2025,46(4):9-14.
WANG Zhiwei, HE Zhiyong, JIA Feng, et al. Research progress and application of polyphenylene sulfide[J]. Energy Chemical Industry, 2025, 46(4):9-14.
- [21] 李淑静.聚苯硫醚FDY制备技术与性能的研究[D].太原:太原理工大学,2010.
LI Shujing. Study on preparation technology and properties of polyphenylene sulfide FDY[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010.