

特约专栏

纳米填料改性聚苯硫醚及其纤维研究进展

胡泽旭, 孟 思, 周 哲, 陈 龙, 陈彦模, 张 瑜, 朱美芳

(东华大学材料学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 聚苯硫醚(PPS)是一种耐高温、耐化学腐蚀、阻燃的高性能材料,其纤维制品可广泛应用于高温过滤、化学防护等领域。通过纳米填料熔融复合技术,可显著提高 PPS 材料及其纤维的综合性能。详细介绍了国内外纳米填料对 PPS 及其纤维紫外光稳定性、热氧稳定性、结晶和力学性能、以及耐磨性的改性研究,并进一步分析了纳米粒子对 PPS 的改性机理。详述了目前 PPS 纳米复合改性研究的不足,提出相应的解决方案。指出了纳米改性研究首先需要提高 PPS 纤维的紫外光稳定性、耐热氧化性能和最高使用温度,以扩展 PPS 纤维的应用范围。综合分析表明,PPS 纤维的纳米改性研究仍处于起步阶段,需深入对不同形貌、尺寸纳米填料复合改性及纳米复合纤维成形机理的研究,并拓宽其研究范围。

关键词: 聚苯硫醚; 纳米复合; 改性

中图分类号: TQ326.5⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)08-0484-07

Research Progress on Polyphenylene Sulfide (PPS) Nanocomposites Materials and Fibers

HU Zexu, MENG Si, ZHOU Zhe, CHEN Long, CHEN Yanmo, ZHANG Yu, ZHU Meifang

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber & Polymer Materials, College of Materials
Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyphenylene sulfide (PPS) is a material which has outstanding high-temperature resistance, chemical resistance, flame retardance. PPS fibers are widely applied in the field of high temperature filtration and chemical protection. The comprehensive performances of PPS nanocomposites and fibers are further improved which are reinforced by addition of nanoparticles. In this paper, the PPS materials or fibers modified by nanoparticles for improving the ultra-violet resistance, the thermal oxidation resistance, abrasion resistance, the crystallization and mechanical properties, and the modification mechanism of nanoparticles on PPS were analyzed further. The properties of PPS materials which should be continued to improve were also introduced in detail. It was highlighted that the ultra-violet resistance, the thermal oxidation resistance and the permitted maximal used temperature of PPS materials should be enhanced for further application. More researches about PPS nanocomposites with different nanotopography and sizes and the formation mechanism of PPS nanocomposites fiber need to be studied.

Key words: polyphenylene sulfide; nanocomposites; modification

1 前 言

聚苯硫醚(Polyphenylene Sulfide, PPS)是一种分子主链结构为硫和芳基结构交替连接的一种高分子聚合

物,式(1)是其分子通式。



PPS 纤维作为一种高性能的纤维,1973 年美国 Philips Fibers 公司最先推出了 PPS 纤维产品。1987 年日本东丽、吴羽化工、东洋纺等公司也相继推出各自的 PPS 纤维产品。至今,日本东丽公司和中国四川德阳公司实现了 PPS 长丝的工业化生产。PPS 纤维具有良好的耐热性、阻燃性和耐化学腐蚀性,被广泛应用于湿法过滤领域中化学品过滤、火力发电领域高温烟尘过滤和城市垃圾焚烧炉尾气处理。由此,PPS 纤维获得了快速的发

收稿日期: 2014-06-03

基金项目: 上海市科学技术委员会科研计划项目(11nm0500100);
长江学者和创新团队发展计划(IRT1221, T2011079)

第一作者: 胡泽旭,男,1987 年生,博士生

通讯作者: 朱美芳,女,1965 年生,教授,博士生导师, Email:
zmf@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.08.05

展,需求量以每年 15% 的速率迅速增加。预计到 2015 年全球 PPS 纤维的年需求量大约为 300 万 t^[1]。

PPS 纤维一般为米黄色,具有一定的光泽度。PPS 树脂的性质(如分子链结构、对分子质量、分子量分布等)^[2]与加工参数(纺丝温度、热牵伸与热定型温度等)^[3-5]直接影响其纤维制品的综合性能。PPS 加工成纤维后,仍然有其树脂先天的性能。首先,具有极高的热稳定性。PPS 的熔点高达 285 ℃,热变形温度高达 260 ℃。PPS 纤维可以在 180 ℃左右的条件下长期连续使用^[1]。其次,具有优异的耐化学腐蚀性。在高温下,放置于强氧化剂(如浓硫酸、浓硝酸和铬酸)以外的酸、碱和盐中一周后仍能保持原有的拉伸强度;同时,它还具有很好的耐有机试剂的能力,如在四氯化碳、氯仿等有机溶剂中,即使在沸点下放置一周后其强度仍不会发生变化^[6]。再次,具有先天的阻燃性能,其极限氧指数(LOI)大于 35^[7]。最后,PPS 纤维还具有低吸湿性和沸水收缩率的性能。尽管 PPS 具有许多优异的性能,但其紫外光稳定性差,在太阳光下易发生交联降解^[8-10]、黄化^[11],这严重限制了 PPS 纤维的应用领域。此外,PPS 纤维的力学性能、耐磨性和耐热性能仍需进一步提高,以适应于市场需求。

本文主要介绍通过加入纳米填料制备纳米复合 PPS 及其纤维,提高其紫外光稳定性、热稳定性、结晶性能、力学性能和耐磨性等。纳米填料主要包括纳米氧化物(碳氧化物)、纳米碳和纳米金属化合物等。纳米氧化物(碳氧化物)有二氧化硅、二氧化钛、碳酸钙和二氧化铈等;纳米碳主要有单壁碳纳米管、碳纤维、炭黑等;纳米金属化合物有二硫化钨、氧化铜等。

2 紫外光稳定性

PPS 在紫外光照射下以及受空气中氧气分子的协同作用,PPS 中的硫醚键容易发生断裂,分子链发生交联降解,降解成一系列复杂结构的产物(如联苯结构、硫化物等)。这使得 PPS 纤维制品变硬变脆,力学性能急剧下降。此外,还会造成 PPS 纤维从米黄色变为黑褐色,并且严重降低 PPS 纤维的使用寿命^[8-10]。因此,必须通过改性的方法,提高 PPS 的紫外光稳定性。目前,对于 PPS 纤维紫外光稳定性的研究与应用,主要集中于添加有机^[11-12]或无机紫外光稳定剂。有机紫外光稳定剂虽然具有良好的紫外光吸收和自由基猝灭性能,但是 PPS 纤维的加工温度高,以及有机小分子的迁移特性,极大地限制了其在 PPS 纤维中的应用。无机纳米填料以其优良的紫外光吸收与屏蔽性能和耐溶剂性,常用于高分子材料的紫外光改性研究中。

作者课题组^[13]首先填充纳米二氧化钛和苯并三唑,对 PPS 纤维进行改性。通过加入 1.5% 互配体系的紫外光稳定剂,制备出 PPS 复合纤维。紫外光老化实验研究结果表明,复合 PPS 纤维比纯 PPS 纤维颜色变深程度明显降低,紫外光稳定性显著提高。纳米二氧化钛具有宽频的紫外光散射性能,在紫外光波长为 387 nm 左右具有较强的紫外吸收峰,与紫外吸收峰在 340 nm 左右的苯并三唑相互协同,吸收和屏蔽太阳光中的大量紫外光而降低 PPS 纤维的紫外光降解程度,赋予长时间的紫外光稳定性。同时,四川大学叶光斗课题组^[14]通过加入不同含量的纳米二氧化钛,通过熔融纺丝,制备具有抗紫外功能的 PPS 长丝。经过 192 h 的紫外光照射后,含质量分数为 1.5% 的 TiO₂ 的 PPS 纤维的断裂强度保留率和断裂伸长保留率分别为 66.7% 和 70.5%,明显高于纯 PPS 纤维的 39.1% 和 26.6%。通过 SEM 观察可以看出,改性后的纳米复合纤维比纯 PPS 纤维表面裂纹明显减少。进一步证明了纳米二氧化钛具有提高 PPS 纤维紫外光稳定性的效果。纳米二氧化钛固有的光催化活性,在一定条件下容易导致 PPS 降解。因此,作者课题组在粒径为 25 nm 金红石型二氧化钛表面包覆二氧化硅,并接枝 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷。纳米复合材料 SiO₂@TiO₂ 在降低纳米二氧化钛催化活性的同时,降低纳米二氧化钛的极性,提高纳米二氧化钛的分散性(如图 1 所示)。制备的 PPS/SiO₂@TiO₂ 纳米复合纤维断裂强度为 3.5 cN/dtex,模拟太阳光照射 72 h 后,其力学性能保持率为 83.6%,高于纯 PPS 的 71.5%。

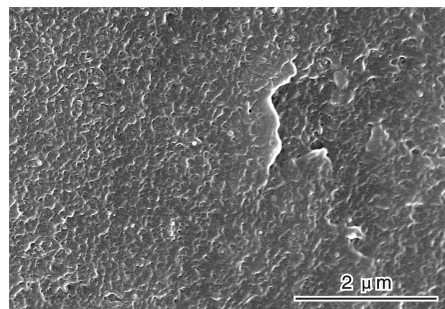


图 1 PPS/SiO₂@TiO₂ 纳米复合材料的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of PPS/SiO₂@TiO₂ nanocomposite

此外,王升等^[15]研究了纳米色素炭黑对 PPS 纤维的改性。研究表明,炭黑质量含量为 1.5% 时,经紫外光照射 192 h 后,与纯 PPS 纤维相比,其断裂强度保留率和断裂伸长保留率大幅提高,分别为 30.3% 和 41.4%,抗紫外光老化性能得到了改善。这是由于炭黑对紫外光具有较强的吸收,可以减少紫外光对 PPS 纤维的破坏,炭黑表面还具有多种猝灭基团,可以猝灭单线

态氧和链自由基,并防止 PPS 断链端自由基与基体反应,进一步交联降解。但是,由于炭黑改性的 PPS 长丝为黑色,不利于后期染色,其应用范围受到很大的限制。作者课题组^[16]还在 PPS 基体中加入纳米二氧化铈,熔融纺丝制备纳米复合纤维。其中,在光照条件下,纳米二氧化铈加速了 PPS 分子链的交联作用,使纤维保持一定的动态机械性能。但是,增强力学强度的同时,交联作用可能降低基体的断裂伸长率,作为复合纤维应用,还需进一步研究。

目前,对于 PPS 紫外光稳定性的研究,并没有完全降低紫外光对 PPS 的影响,PPS 纤维的光照下使用寿命还需进一步提高,PPS 固有的黄化、深色化还需解决,才能进一步拓宽 PPS 纤维的应用领域(如服用纺织品、民用或军用工业纺织品)。

3 耐热氧化性

PPS 的耐热氧化性差,这是由于 PPS 分子链结构中存在硫醚弱键,在加工或制品使用中的高温情况下,空气中的氧分子会进攻硫醚键,造成分子链发生复杂的交联和降解,最后导致纤维制品的变硬变脆,使用寿命急剧下降。因此,必须通过物理或化学改性,提高 PPS 的抗热氧化性能。目前,比较常用的改性方法主要是加入小含量的添加剂。抗热氧性的添加剂主要有两大类,如有机抗氧剂和无机纳米粒子。有机抗氧剂的分散性好、效果佳,但制品在使用过程中,容易产生析出现象,而且 PPS 的纺丝温度较高,适用的小分子抗氧化剂较少,因此有一定的缺陷。因此,纳米填料/PPS 复合纤维的耐热氧化性研究,受到了研究人员的广泛关注。

盛向前等^[17]通过在 PPS 上加入 SiO₂ 制备母料,然后熔融纺丝制备 SiO₂/PPS 复合纤维。通过研究表明,相比纯 PPS 纤维在 180 ℃ 高温下,力学性能急剧下降,复合纤维在 240 ℃ 的高温下处理后,其力学强度不降反升。因此, SiO₂/PPS 复合纤维的使用温度提高了 60 ℃。祝万山等^[18]把有机抗氧化剂与纳米蒙脱土加入 PPS 中,熔融纺丝制备抗氧化 PPS 纤维。通过等温氧化 24 h 后,复合纤维的使用温度提高到 200 ~ 220 ℃。复合纤维中的抗氧化剂主要起到链终止剂和过氧化物分解剂的作用。而纳米蒙脱土易与无机或有机阳离子相互作用,从而与抗氧化剂协同效应起到氧清除作用。

此外,纳米炭黑由于具有自由基猝灭基团,可以阻碍高温断裂产生的自由基与大分子链进一步反应,也具有提高 PPS 耐热性能的效果^[15]。添加质量分数为 1.5% 炭黑的改性 PPS 纤维耐热性效果较明显。Mohammed Naffakh^[19]还通过添加聚醚酰亚胺修饰的单壁碳纳米管

(SWCNT-PEI)和富勒烯二硫化钨(IF-WS₂)对 PPS 进行改性。由表 1 所示,当添加的 SWCNT-PEI 的质量含量(下同)为 0.5% 和 2.0% 时,PPS 的热降解温度分别提高了 11 ℃ 和 20 ℃。当 SWCNT-PET 与 IF-WS₂ 含量分别为 1.5% 和 0.5% 时,复合材料的热降解温度达到最高,相比纯 PPS(459 ℃)提高了 27 ℃。这是由于 SWCNT-PEI 与 IF-WS₂ 良好地分散于 PPS 基体中,由于 SWCNT 表面具有许多活性基团,可以与热降解的自由基反应,有效地阻碍自由基进一步与大分子链反应,防止进一步发生降解。另外,SWCNT 和 IF-WS₂ 具有良好的导热性,两者协同作用,可以将基体中的热量耗散到空气中,降低基体温度。两个效果相互作用,共同提高了 PPS 的热稳定性。还有专利研究^[20],以一种硅藻土载铜纳米材料填充 PPS,制备了耐热氧性的 PPS 长丝。这也是基于以上的结论。

表 1 SWCNT-PEI/ IF-WS₂/PPS 纳米杂化复合材料的 TGA 数据
(10 ℃/min, 空气)^[19]

Table 1 The TGA data of SWCNT-PEI/ IF-WS₂/PPS hybrid nanocomposites(10 ℃/min, air atmosphere)^[19]

SWCNT-PEI content, w/%	IF-WS ₂ content, w/%	<i>T</i> _i /℃	<i>T</i> ₁₀ /℃	<i>T</i> _{mr} /℃
0.0	0.0	459	502	541
0.1	0.0	462	505	544
0.5	0.0	470	509	544
1.0	0.0	472	511	556
2.0	0.0	479	517	565
1.5	0.5	486	526	573
1.0	1.0	485	520	568
0.5	1.5	474	513	564
2 ^a	0.0	465	505	549

Note: *T*_i, *T*₁₀ and *T*_{mr} are temperatures of initial degrading, mass losing up to 10%, and maximal degradation rate, respectively; a represents non-wrapped SWCNTs.

4 结晶性能与力学性能

PPS 纤维结晶度的高低将直接影响纤维制品的力学性能,其热收缩率、拉伸强度、断裂伸长率、耐蠕变性、耐热水性及耐候性等性能都均受结晶度影响。结晶度越高,并不表明性能越好,需要根据所需制品的性能要求,控制纤维成形时的结晶度。此外,结晶性能包括高分子的结晶速率,结晶温度等。通过系统控制结晶度、结晶温度和结晶速率,进而实现对 PPS 纤维成形过程中最佳工艺参数设定,以及对纤维制品力学性能的控制。目前,控制结晶性能的方法主要有加工条件(如结晶温度、冷却速率、热处理温度和时间)、原料(如分

子量、分子结构)和填料与添加剂(如有机成核剂、无机纳米填料)等。本文主要介绍纳米填料对 PPS 结晶性能和力学的影响。

朱怀远等^[21], 结合 Avrami 方程研究了 PPS 及 nano-SiO₂ 复合材料的等温结晶动力学。如图 2 所示, 可以看出, 加入少量的 nano-SiO₂ (3%, 质量分数), 明显降低了 PPS 的结晶活化能 ΔE 和表面自由能 σ_e , 提高了 PPS 的结晶速率。这是由于, 纳米粒子具有较大的比表面积, 且红外谱图表明 nano-SiO₂ 表面含有羟基, 可能与 PPS 分子链上的 S 原子形成 S-H 价键结构, 使得二者存在一定的相互作用。此外, 加入 nano-SiO₂ 不仅会改变 PPS 的结晶性能, 同时也提高了 PPS 的储能模量^[22], 对 PPS 具有一定的增强效应。

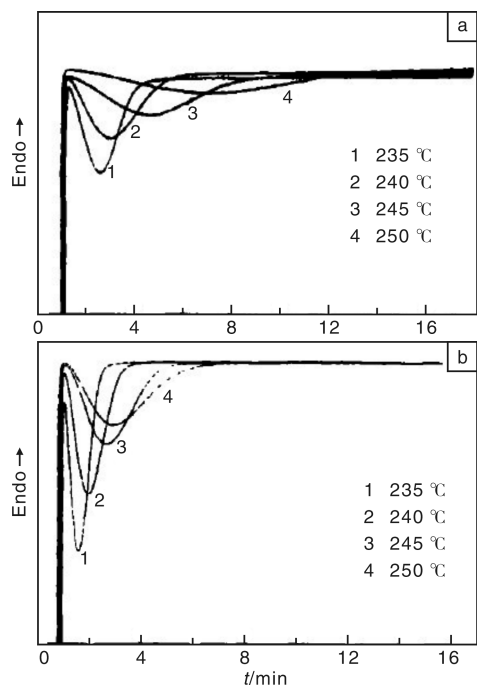


图2 纯 PPS (a) 和 PPS/nano-SiO₂ (b) 的 DSC 等温结晶曲线^[20]

Fig. 2 Isothermal crystallization curves by DSC for PPS (a) and PPS/nano-SiO₂ (b)^[20]

欧阳芬等^[23], 通过加入硬脂酸处理后的纳米碳酸钙, 研究了 PPS/CaCO₃ 复合材料的结晶行为及动态力学研究。随着 nano-CaCO₃ 含量的增加, 复合材料的冷结晶温度先增加后降低。在质量含量为 3% 时, 冷结晶温度达到最高。冷结晶温度的大小反映了体系中非晶区分子链重排所需要的能量多少。结合复合材料的升温熔融曲线和降温结晶曲线, 可以看出, 硬脂酸酯表面处理的 nano-CaCO₃, 未能起到异相成核剂的效果。相反地, nano-CaCO₃ 粒径尺寸小, 比表面积大, 与 PPS 有很强界面作用力, 阻碍了 PPS 链的运动, 降低了其结晶性能。由于 nano-CaCO₃ 的加入, 阻碍了 PPS 分子

链的运动, 增大了分子间的摩擦力。在纳米粒子质量含量为 3% 时, 复合材料的储能模量和损耗角正切皆相应提高。

富勒烯型二硫化钨 (IF-WS₂) 对 PPS 的结晶性能有独特的影响。Naffakh M 等^[24]对 IF-WS₂/PPS 复合材料的等温和非等温结晶动力学进行了系统的研究。原粒径为 80 nm 的 IF-WS₂ 均匀分散于 PPS 基体中, 粒径达到约 180 nm。结合 DSC 曲线图 (见图 3) 和结晶相对时间谱, 结合 Hoffmann (LH) 方程, 可以看出, 当 IF-WS₂ 的质量含量为 0.1% 时, 大分子的折叠链表面自由能增加 10%, 阻碍了其成核作用, 降低了 PPS 的结晶速率。

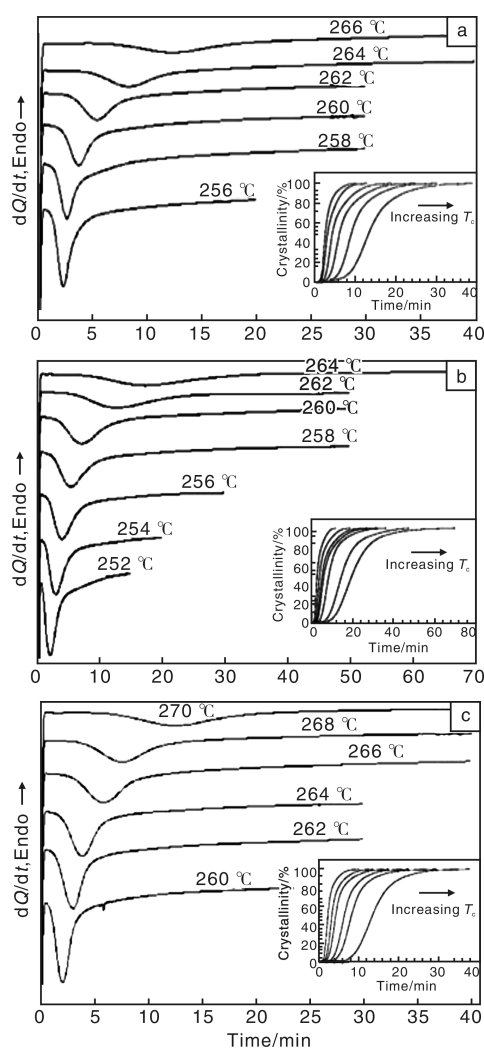


图3 复合材料的 DSC 曲线图 (插图为相对结晶度-时间关系曲线): (a) 纯 PPS, (b) 0.1% IF-WS₂/PPS, (c) 1% IF-WS₂/PPS

Fig. 3 DSC curves of composites: (a) PPS, (b) PPS/IF-WS₂ (0.1%), and (c) PPS/IF-WS₂ (1%) under isothermal crystallization conditions (Insets are the plots of crystalline degree versus time)

这与传统纳米填料对高分子结晶的影响方式不同。由于折叠链的表面自由能降低至纯 PPS 的一半, 导致促进 PPS 的结晶速率。这表明此含量的 IF-WS₂ 可作为 PPS 的异相成核剂, 提高其结晶速率。此外, 加入 IF-WS₂ 并不会影响 PPS 典型的双重结晶行为。而 PPS 双重熔融吸热峰与其等温结晶晶体的尺寸和晶体完整度相关, 这些受到了等温结晶温度和 IF-WS₂ 含量的影响^[25]。

PPS 的结晶温度不仅随着冷却温度的升高而降低, 而且与 IF-WS₂ 的含量相关。PPS 的结晶温度随着填料含量的增加而降低, 当填料含量大于 0.1% 时, 材料的结晶温度增加。这也再次证明了等温结晶研究中, IF-WS₂ 对 PPS 结晶的特殊效应。

加入 IF-WS₂ 改变了 PPS 的结晶性能, 同时也影响了其力学性能。当 IF-WS₂ 的含量低于 0.5% 时, 复合材料的储能模量与纯 PPS 提高不多, 且在 50 ~ 100 °C 时, 填料含量为 0.5% 的复合材料损耗角正切有很大提高^[24]。当纳米填料含量大于 0.5% 时, 复合材料的储能模量提高 40% ~ 50%, 且在 50 ~ 100 °C 时, 低于纯 PPS。因此, 通过控制 IF-WS₂ 的含量结合纤维加工参数设定, 可以很好地控制 PPS 纤维的结晶能力和相应的力学性能。

此外, 纳米碳/PPS 共混复合物体系, 纳米碳往往是起到异相成核剂作用, 因此使得晶体的生长速率加快, 并提高结晶温度。但当纳米碳组分含量过高, 有可能发生团聚, 阻碍分子链段运动, 对结晶会起到一定的抑制作用^[26~28]。但纳米碳材料(如多壁碳纳米管, 单壁碳纳米管等)对 PPS 纤维可以较好地提高其力学性能。这是因为由于碳纳米管具有六方环结构, 与 PPS 结构相似, 两者之间能够发生 $\pi-\pi$ 共轭效应, 因此, 碳纳米管可以均匀地分散于 PPS 基体中, 与基体具有较强的界面相互作用, 有利于界面间应力的传递, 能够增强 PPS 的力学性能。Dicuttez-Pascual 等^[29]通过填充氨基化 PPS 改性的单壁碳纳米管(SWCNT), 制备 PPS-NH₂-g-SWCNT/PPS 纳米复合材料。如图 4, 当纳米 SWCNT 的质量含量为 1.0% 时, PPS-NH₂-g-SWCNT/PPS 纳米复合材料与纯 PPS 相比, 杨氏模量和抗张强度分别提高了 51% 和 37%。而纤维制备过程中拉伸作用诱导碳纳米管沿纤维轴向发生取向排列, 分子链间应力的传递效果进一步提升, 复合纤维的弹性模量有了明显的提高, 拉伸强度提高了近 3 倍^[30]。

5 耐磨性

在工业应用中, PPS 纤维主要应用于除尘滤袋和化

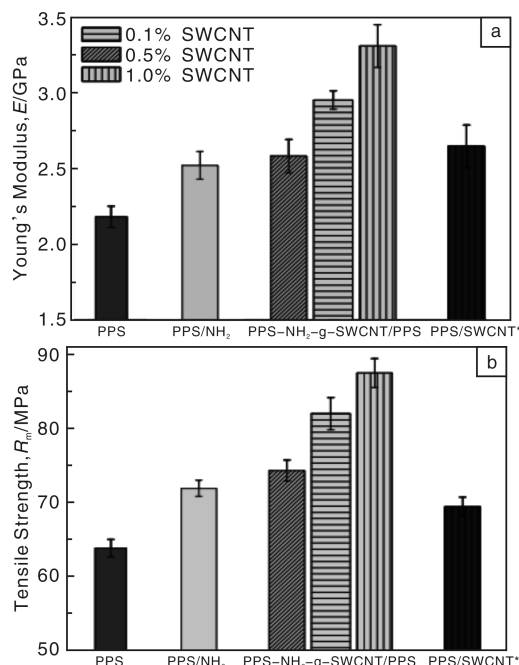


图 4 纯 PPS, PPS-NH₂-g-SWCNT/PPS, PPS/SWCNT* 的杨氏模量(a)和断裂强度(b)对比图

Fig. 4 Young's modulus (a) and tensile strength (b) for neat PPS, PPS-NH₂-g-SWCNT, and PPS/SWCNT* used as reference

学过滤等领域中。在除尘过滤过程中, 固体颗粒容易磨损 PPS 滤袋, 降低滤袋的使用寿命。因此, 必须提高 PPS 纤维的摩擦学性能(降低磨损率和摩擦系数)。目前, 提高 PPS 摩擦学性能的方式很多, 主要有添加高分子添加剂、纳米化合物和纳米碳材料。通常材料的摩擦磨损性能通过磨损率和摩擦系数表征, 其与材料的强度、硬度具有一定的联系, 为在一定条件下物理和化学特性的综合表现。纳米粒子尺寸小, 硬度高, 均匀分散于基体的次表面, 提高基体表面硬度, 能大大降低硬的填料在对磨面上产生的磨粒磨损; 又因纳米颗粒比表面积大, 表面原子多, 原子活性大, 能够促进转移膜的生成, 从而提高基体的摩擦学性能^[31]。

Bahadur S 等^[32]通过添加 30 ~ 50 nm 的 TiO₂、ZnO、CuO 和 SiC, 对比这 4 种填料对 PPS 的磨损效果发现, 添加 CuO 后, PPS 的平衡状态磨损率有所降低, 当填料体积含量为 2% 时, 磨损率最低。添加 TiO₂ 填料体积含量为 1% 时, 复合材料的磨损率迅速下降, 在体积含量为 2% 时, 达到最低。然而, 添加 ZnO 和 SiC 时, PPS 的磨损率不降反升, 不能达到提高磨损性能的效果。当 CuO 和 TiO₂ 的体积含量为 2% 时, 复合材料的摩擦系数最低, 并在材料表面形成更薄的转移层, 大大地提高了 PPS 的摩擦性能。而 ZnO 和 SiC 填料的复合材料的摩擦

系数与纯 PPS 差不多。另一方面, 当纳米填料的体积含量大于 2% 时, 复合材料的弯曲强度随着含量的增加而提高。因此, CuO 和 TiO₂ 可以作为提高 PPS 摩擦性能的良好填料。

Cho M H 和 Bahadur S^[33] 研究发现, 加入纤维增强材料(凯芙拉纤维、碳纤维)后, 可以继续降低 nano-CuO/PPS 共混物的磨耗率和摩擦系数。结果表明, 15% Kvelar + 2% CuO + PPS 的磨耗率最低(达到 0.014 mm³/km), 但是摩擦系数增加。15% CF + 2% CuO + PPS 的磨耗率降低, 且摩擦系数也相应降低(达到 0.45)。此外, 加入纳米 Al₂O₃ 也可以提高 PPS 的摩擦性能。Christian J Schwartz 等^[34] 研究表明, 添加体积含量为 2% 的 Al₂O₃, 可以增强转移膜和对应面之间的键接强度。此外, 填充 1.0% (质量分数) 的 PPS-NH₂-g-SWCNT 后^[28], 纳米复合材料的摩擦系数少量降低, 磨耗率降低了 75%。这说明, PPS-NH₂-g-SWCNT 有利于提高 PPS 的耐磨性。

目前, 耐磨性的研究仅集中于对 PPS 树脂的研究, PPS 织物耐磨性的研究较少, 需要深入研究关于高速飞行的微纳颗粒对纤维的磨擦学行为, 满足 PPS 工业化应用。此外, 在纳米增强 PPS 纤维的耐磨性方面, 还需要提高纳米粒子的分散性, 降低其含量, 二维纳米材料在此基础上, 还需要降低其长度(小于 1 μm), 以满足熔融纺丝工艺需求。

6 结 语

纳米填料改性 PPS 及其纤维的研究, 今后的研发工作应侧重以下几方面:

(1) PPS 纤维的紫外光降解, 是一个急待解决的问题, 目前的纳米改性研究结果尚达不到长期使用的水平。

(2) 随着 PPS 除尘滤袋的广泛应用, 微纳尺度固体粉末对纤维的磨耗机理研究不够深入, 是工业化应用研究的软肋, 亟需加强。纳米填料提高 PPS 耐磨性的研究, 仅停留于对基体的研究, 需进一步研究磨耗机理。

(3) 目前, 纳米填料对 PPS 耐氧化性溶剂的改性研究不多。通过纳米填料复合改性, 有望扩展 PPS 纤维的应用领域, 如苛刻条件的水过滤和防护领域等。

参考文献 References

- [1] Yang Jie(杨杰). *PPS Resin and Its Application*(PPS 树脂及其应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] Gulgunje P, Bhat G, Spruiell J. Structure and Properties Development in Poly(phenylene Sulfide) Fibers, Part I: Effect of Material and Melt Spinning Process Variables[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 12(5): 3 110 - 3 121.
- [3] Huang Q, Wu P F, Gao X S, et al. The Relationship among Tenacity, Processing and Structure of Poly(Phenylene Sulfide)[J]. *Acta Polymerica Sinica*. 2012, 3: 326 - 333.
- [4] Gulgunje P, Bhat G, Spruiell J. Structure and Properties Development in Poly(phenylene sulfide) Fibers, II. Effect of One-Zone Draw Annealing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 125(3): 1 890 - 1 900.
- [5] Gulgunje P, Bhat G, Spruiell J. Structure and Properties Development in Poly(phenylene sulfide) Fibers, III. Effect of Two Zone Drawing and Annealing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 125(3): 1 693 - 1 700.
- [6] Vives V C, Dix J S, Brady D G. Polyphenylene Sulfide(PPS) in Harsh Environments[J]. *ACS Symp Ser*, 1983, 229: 65 - 85.
- [7] Hearle J W S. *High-Performance Fibres*(高性能纤维)[M]. Translated by Ma Yujiang(马渝荏译). Beijing: China Textile&Apparel Press, 2004.
- [8] Das P K, Deslayrriers P J, Fahey D R. Photodegradation and Photostabilization of Poly(P-phenylene Sulfide). I. Laser Flash-Photolysis Studies of Model Compounds[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(19): 5 024 - 5 029.
- [9] Das P K, Deslayrriers P J, Fahey D R. Photodegradation and Photostabilization of Poly(P-phenylene Sulfide). II. UV Induced Physicochemical Changes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 48(1): 11 - 23.
- [10] Das P K, Deslayrriers P J, Fahey D R. Photostabilization of Poly(P-phenylene Sulfide)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 48(1): 1 - 10.
- [11] Dongli Fiber Research Institute (China) Co., Ltd. (东丽纤维研究所(中国)有限公司). *A Polyphenylene Sulfide Filament and Its Processing Method*(一种聚苯硫醚纤维及其生产方法): China, CN201010557651.2[P]. 2010 - 05 - 30.
- [12] Dongli Fiber Research Institute (China) Co., Ltd. (东丽纤维研究所(中国)有限公司). *A Light Fastness Polyphenylene Sulfide Filament*(一种耐光性聚苯硫醚纤维): China, CN201110186531.0[P]. 2012 - 12 - 26.
- [13] Liu Ting(刘婷), Chen Yanmo(陈彦模), Zhu Meifang(朱美芳). 共混改性 PPS 纤维光稳定性的研究[J]. *China Synthetic Fiber Industry*(合成纤维工业), 2008, 3(31): 8 - 11.
- [14] Wang Xiao(王晓), Liu Pengqing(刘鹏清), Wang Sheng(王升), et al. 纳米 TiO₂/PPS 共混纤维的结构及耐紫外老化性能[J]. *China Synthetic Fiber Industry*(合成纤维工业), 2012, 35(4): 20 - 23.
- [15] Wang Sheng(王升), Liu Pengqing(刘鹏清), Ye Guangdou(叶光斗). 炭黑改性 PPS 纤维性能研究[J]. *China Synthetic Fiber Industry*(合成纤维工业), 2010, 33(3): 5 - 8.
- [16] Zhang Zhonghou, Zhu Meifang, Chen Yanmo, et al. UV Light

- Degradation of Poly (Phenylene Sulfide)/Nano-CeO₂ Composites [C]//*Proceedings of 2007 International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials*. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [17] Sheng Xiangqian(盛向前), Zhang Ruiping(张蕊萍), Ni uMei(牛梅), *et al.* 耐热 PPS 纤维性能的研究[J]. *Technical Textiles*(产业用纺织品), 2011, 2: 23–26.
- [18] Zhu Wanshan(祝万山), Zhu Chengzhen(祝成振), Zhao Yuping(赵玉萍). 抗氧 PPS(PPS)纤维的研究与开发[J]. *Nonwovens*(非织造布), 2007, 6(15): 28–30.
- [19] Mohammed Naffakh, Ana M Diez-Pascual, Carlos Marco, *et al.* Morphology and Thermal Properties of Novel Poly (Phenylene Sulfide) Hybrid Nanocomposites Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Inorganic Fullerene-Like WS₂ Nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 1 418 – 1 425.
- [20] Zhu Meifang(朱美芳), Meng Si(孟思), Zhang Xuzhen(张须臻), *et al.* *Diatomite Supported Copper Filled Heat Resistant Polyphenylene Sulfide Filament & Its Processing and Application* (硅藻土载铜为填料的耐热型聚苯硫醚长丝及其制备和应用): China, CN201210179721.4[P]. 2012–06–01.
- [21] Zhu Huaiyuan(朱怀远), Yu Xinghai(余兴海), Ni Xiuyuan(倪秀元). PPS 及纳米二氧化硅复合材料的等温结晶动力学[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程), 2006, 22(6): 103–105.
- [22] Zhu Huaiyuan(朱怀远), Yu Xinghai(余兴海), Ni Xiuyuan(倪秀元). PPS/纳米二氧化硅复合材料的非等温结晶动力学及动态力学性能[J]. *Journal of Functional Polymers*(功能高分子学报), 2005, 18: 635–641.
- [23] OUYang Fen(欧阳芬), Zhang Yu(张瑜), Run Bo(闰波), *et al.* PPS/CaCO₃ 复合材料的结晶行为及动态力学研究[J]. *Synthetic Technology and Application*(合成技术与应用), 2007, 22(4): 5–7.
- [24] Naffakh M, Marco C, Gomez M A, *et al.* Unique Isothermal Crystallization Behavior of Novel Polyphenylene Sulfide/Inorganic Fullerene-like WS(2) Nanocomposites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(47): 14 819–14 828.
- [25] Naffakh M, Marco C, Gomez M A, *et al.* Use of Inorganic Fullerene-Like WS₂ to Produce New High-Performance Polyphenylene Sulfide Nanocomposites: Role of the Nanoparticle Concentration [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(30): 10 104–10 111.
- [26] Song Liping(宋李平), Dong Zhizhi(董知之), Zhang Zhiying(张志英), *et al.* PPS 结晶的研究现状[J]. *Materials Review*(材料导报), 2010, 24(15): 81–84.
- [27] Wu Sidie(吴思蝶), Lan Jianwu(兰建武), Wang Xinlei(王新雷). PPS 的等温结晶动力学[J]. *China Synthetic Fiber Industry*(合成纤维工业), 2011, 34(3): 14–16.
- [28] Jiang Shengling, Gu Xiaoyu, Zhang Zhiyuan. Nucleation Effect of Hydroxyl-Purified Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly (p-phenylene sulfide) Composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(1): 224–229.
- [29] Diacutetz-Pascual A M, Naffakh M. Towards the Development of Poly(phenylene sulphide) Based Nanocomposites with Enhanced Mechanical, Electrical and Tribological Properties [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2–3): 348–357.
- [30] Fu Sirui(傅思睿), Yang Jinghui(杨静晖), Fu Qiang(傅强). 碳纳米管改性 PPS 熔纺纤维的结构与性能研究[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012(3): 344–350.
- [31] Wang Zhengzhi(王正直), Gu Ping(辜萍). 纳米复合材料摩擦磨损性能研究进展[J]. *Lubrication Engineering*(润滑与密封), 2009, 34(5): 109–114.
- [32] Bahadur S, Sunkara C. Effect of Transfer Film Structure, Composition and Bonding on the Tribological Behavior of Polyphenylene Sulfide Filled with Nano Particles of TiO₂, ZnO, CuO and SiC [J]. *Wear*, 2005, 258(9): 1 411–1 421.
- [33] Cho M H, Bahadur S. Study of the Tribological Synergistic Effects in Nano CuO-Filled and Fiber-Reinforced Polyphenylene Sulfide Composites [J]. *Wear*, 2005, 258(5–6): 835–845.
- [34] Schwartz C J, Bahadur C. Studies on the Tribological Behavior and Transfer Film-Counterface Bond Strength for Polyphenylene Sulfide Filled with Nanoscale Alumina Particles [J]. *Wear*, 2000, 237(2): 261–273.