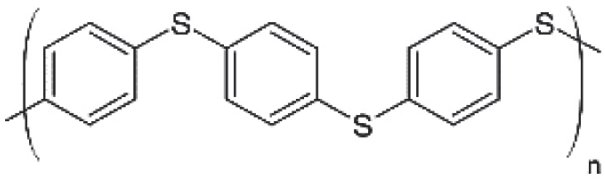
الیـاف پلی‌فنیلن سولفید (PPS) ؛ الیـاف صنعتی با کارایی بالا

محمدعلی حسینی، مرجان بارک زهی (شرکت الیاف پلی وایتال PolyVital Fibers)

پلی‌فنیلن سولفید (PPS) یک پلیمر ترموپلاستیک نیمه بلوری است که در آن واحدهای آروماتیکی توسط سولفید، مطابق فرمول ساختاری زیر به هم متصل شده‌اند.



از آنجایی که اتصال واحدهای مونومری از طریق اتم‌های سولفور صورت می‌گیرد، PPS با داشتن خواصی مثل مقاومت حرارتی،قلیایی، اسیدی، سایش، کپک و UV قابل توجه، ثبات ابعادی خوب، جذب رطوبت پایین (رطوبت بازیافتی۰/۲درصد) و قابلیت تاخیرانداختن شعله(LOI≈۳۴-۴۰)، ماده‌ای با کارایی بالا به شمار می‌آید. این الیاف همچنین ویژگی خزش و پایداری خوبی در دماهای بالا و پایین دارند. در مقابل، استحکام آنها در سطح متوسط ارزیابی می‌شود.

از میان کاربردهای این پلیمر می‌توان به پارچه فیلتری برای بویلر زغال سنگ سوز، نمد کاغذسازی، عایق الکتریکی، غشاهای ویژه، گسکت و بسته بندی، تسمه نقاله و تسمه درایر، کامپوزیت‌های مورد استفاده در صنایع هوافضا، شلنگ‌های هیدرولیکی الاستومری که قادر باشند در شرایط محیطی موردنظر تاب بیاورند. برای مثال فیلترهای کیسه‌ای به عنوان جمع‌کننده غبار و ذرات حاصل از زباله‌سوزهای شهری، زغال سنگ حرارتی، کوره‌های فلزسوز و ... استفاده می‌شوند.

از آنجایی که در این کوره‌ها، دمای گاز خروجی ممکن است به ۱۳۰°C تا ۲۵۰ برسد، لازم است که فیلتر در برابر دمای بالا مقاومت خوبی داشته باشد. از طرف دیگر، این گازها ممکن است حامل مواد شیمیایی دیگری نیز باشند و این لزوم مقاومت مناسب فیلتر در برابر مواد شیمیایی را ایجاب می‌کند.

فیلترهای متداولی که بدین منظور به کار می‌روند، ساختارهای نمدی هستند که از لمینیت کردن پارچه زمینه و وب تولید شده از موادی مانند الیاف PPS ، متا-آرامید، پلی‌ایمید، فلورین یا شیشه به دست می‌آیند که در ادامه با استفاده از فرایندهایی نظیر سوزن‌زنی(needle punch) یا جت آب، درگیری الیاف حاصل می‌شود.

در جدول شماره ۱، مقادیر عمومی دماهای انتقال شیشه‌ای، ذوب، تخریب و کارکرد به مدت طولانی این پلیمر آورده شده است.

$T_{long\text{-}term\ service}$ (°C)	T_d (°C)	T_m (°C)	T_g (°C)
۲۰۰	۴۵۰	۲۸۵	۸۵

«جدول شماره۱»

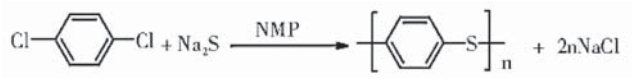
***سنتز رزین PPS**

روش‌های متعددی برای سنتز PPS وجود دارند که شامل روش سولفید سدیم Na_2S، روش سولفور، روش Genvresse ، روشMacullum ، روش Phillips ، روش پلیمریزاسیون اکسیدی، روش سنتز PPS بفرم آمورف و نهایتا روش سنتز دی فنیل دی سولفید است. روش غالب برای تولید صنعتی PPS، روش فیلیپس است که در ادامه به آن پرداخته می‌شود.

***سنتز به روش فیلیپس**

تولید صنعتی PPS با به‌کارگیری این روش از سال ۱۹۷۳ و با استفاده از نتایج تحقیقاتی شرکت نفتی فیلیپس شروع شد.

با استفاده از سدیم سولفید بی آب و پارا-دی کلروبنزن (p-DCB) به عنوان مواد اولیه و مقدار مشخصی از فلز قلیایی به عنوان پیش برنده و کاتالیست واکنش، PPS با ساختار خطی و وزن مولکولی بالا، از طریق واکنش پلیمریزاسیون تراکمی در حلال آلی قطبی قوی و تحت شرایط فشار و دمای بالا به دست می‌آید.



مزایای این روش، حصول کیفیت ثابت در محصول، تکرارپذیری خوب و بازدهی بالای واکنش است. به همین دلیل این روش، در حال حاضر مهمترین روش تولید PPS در دنیا است. در عین حال، در این روش نیاز به‌کارگیری مواد اولیه با خلوص بسیار بالا است.

حضور مقادیر اندک از یون‌های سدیم، مقاومت در برابر رطوبت، خواص الکتریکی و ویژگی‌های قالب‌گیری را به طور منفی تحت تاثیر قرار می‌دهد.

علاوه بر این، لیتیوم کلرید معمولا به عنوان کاتالیست این واکنش به‌کار می‌رفته که در حال حاضر به دلیل توسعه باتری‌های یون لیتیوم، این ماده با افزایش قیمت قابل توجه مواجه شده است.

***روش‌های سنتز رزین PPS با ساختارهای ویژه**

- رزین PPS خطی با وزن مولکولی زیاد

رزین‌های PPS با وزن مولکولی بالا به دلیل کارایی فوق العاده، مورد توجه بسیاری از تحقیقات علمی و صنعتی قرار گرفته اند.

رزین‌های با وزن مولکولی بالا به هر دو صورت خطی و شاخه دار تولید می‌شوند. برای تولید PPS با وزن مولکولی زیاد، واکنش‌دهنده‌های H_2S،NaOH وp–DCB به همراه کاتالیست کامپوزیتی CH_3COONa وNa_2CO_3 بی‌آب تحت شرایط دمایی ۲۷۰°C و در فشار ۹۸۰–۴۹۰ KPa به‌کار می روند. به دلیل شرایط دما و فشار بالا و زمان واکنش طولانی، و نیز فرایند post-treatment ، بازده واکنش پایین خواهد بود.

H_2S به‌عنوان یک ماده اولیه به راحتی در دسترس است اما به‌دلیل خواص خوردگی شدید، نیاز به تجهیزات ویژه بوده که کاربرد صنعتی این روش را با محدودیت مواجه می کند.

روشی دیگر برای تهیه رزین با وزن مولکولی بالا به روش پلیمریزاسیون تراکمی در فشار اتمسفری، استفاده از مواد اولیه H_2S پالایش شده، NaOH وp–DCB و نمک فلزات قلیایی به عنوان افزودنی در حلال هگزامتیل فسفریل تری‌آمین (HMPA) است. در حین انجام این واکنش، تعداد کمی واکنش جانبی هم اتفاق می‌افتند . با این وجود محصول نهایی دارای درجه خطی بودن بالا و کیفیت بسیار خوب است. هر چند، گاز ایجاد شده، آلودگی جدی ایجاد کرده و عملیات بعدی (post–treatment) روی این گاز پیچیده است. همین مسئله به خصوص با درنظر گرفتن استراتژی‌های توسعه پایدار در سطح جهانی، استفاده از این روش را محدود کرده است.

روش دیگر استفاده از کاتالیست چندجزیی و سدیم سولفات صنعتی پالایش شده با استفاده از روش پلیمریزاسین تراکمی در سیستم حلال HMPA است.

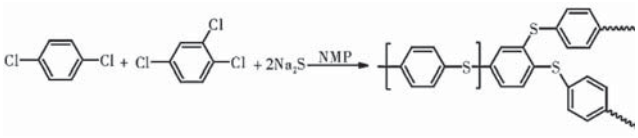
در این روش، مشکل آب زدایی از سدیم سولفید وجود ندارد که چشم انداز روشنی برای کاربرد صنعتی این روش به شمار می‌آید.

در تلاشی دیگر، لیتیوم سولفید به عنوان مونومر واکنش استفاده شده که مکانیزم سنتز آن مشابه روش سدیم سولفات بوده اما در مقایسه با روش متداول سدیم سولفات، محصول دارای ساختار خطی‌تر با وزن مولکولی بیشتر و پایداری حرارتی بهتر بوده است.

- رزین PPS شاخه‌دار با وزن مولکولی زیا د

رزین PPS با زنجیر شاخه‌دار، دارای سیالیت کم، فرایندپذیری دشوار و بلورینگی کم است. بنابراین گزینه مناسبی برای استفاده در صنعت پلاستیک و مواد لمینیت شده به شمار می‌آید.

یکی از روش‌های تولید رزین PPS با زنجیر شاخه دار و وزن مولکولی ۲۰۰,۰۰۰ مطابق واکنش گراف مقابل است. این واکنش تحت فشار زیاد در حضور حلال NMP ، مواد اولیه سولفید نمک قلیایی و p–DCB و مونومر سوم۱،۲،۴ – تری کلروبنزن و افزودنی نمک فلز قلیایی انجام می‌شود.



- رزین PPS با دمای ذوب پایین

با توجه به اینکه دمای ذوب و دمای فرایند PPS به ترتیب در حدود ۲۸۵ و ۳۰۰ درجه است، فرایند صنعتی آن تا حدودی دشوار است.

برای حل این مشکل، تلاش شده تا دمای ذوب PPS کاهش داده شود. بدین منظور، روشی پیشنهاد شده است که در آن p–DCB و سدیم سولفید بی‌آب به عنوان مونومر واکنش، دی متیل سولفواکساید به عنوان حلال و مقدار اندکی از اتر تاجی(crown ether) یا پلی‌اتیلن گلایکل به عنوان ادتیو به کار می‌روند تا رزین PPS با وزن مولکولی کم و نقطه ذوب ۱۲۲ °C–۱۹۵ به‌دست آید.

رزین PPS که از این روش به دست می‌آید، می‌تواند بعد از عملیات حرارتی اکسید و کراس لینک شده و به عنوان ماده coating ضدخوردگی و مقاوم در برابر حرارت به کار رود. در حال حاضر، مهمترین چالش‌های پیش روی تولید صنعتی رزین PPS با کارایی بالا عبارتند از:

الف) خالص‌سازی مواد اولیه: خلوص سدیم سولفات ضعیف است و نیز وجود ناخالصی‌هایی نظیر ۱ –کلروبنزن، o – دی کلزوبنزن، M –دی کلروبنزن و تری کلروبنزن در p – دی کلروبنزن بر خلوص رزین تولیدی تاثیر می‌گذارند.

ب) واکنش‌های جانبی حلال در سیستم سنتز: در مرحله نخست واکنش، NaOH ایجاد شده از واکنش مولکول‌های آب و مواد تعاونی منجر به باز شدن حلقه حلال NMP شده که متعاقباً سبب افزایش وزن مولکولی رزین PPS می‌شود.

ج) خالص‌سازی محصول واکنش PPS : مقادیر زیادی الیگومر با وزن مولکولی کم و نمک‌های سدیم حین واکنش ایجاد می‌شوند که خواص آب‌دوستی پلیمر را تغییر داده، مقاومت در برابر خوردگی و پایداری حرارتی را ضعیف می‌کنند.

از میان تولیدکنندگان الیاف PPS در جهان می‌توان به شرکت‌های Celanese با نام تجاری ® Fortron ،Evonik با نام تجاری ™Procon و Toray با نام تجاری ™Torcon و Solvay با نام تجاری® Ryton اشاره کرد. به عنوان‌مثال، شرکت Toray این لیف را به صورت الیاف، نخ، پارچه تاری پودی، حلقوی و بی‌بافت مطابق شکل زیر عرضه می‌کند.

الیاف شرکت Toray ، با نام ™ TORCON دمای ذوب حدود ˚C ۲۸۵ داشته و قابلیت استفاده مداوم در دمای ˚C ۱۹۰ را دارند.

این الیاف نسبت به هیدرولیز در دماهای بالا و نیز در برابر اسید، قلیا و حلال‌های آلی، مقاوم هستند؛ به گونه‌ای که هیچ کدام از حلال‌های شناخته شده زیر دمای ˚C ۲۰۰ قادر به حل کردن آن نیستند.

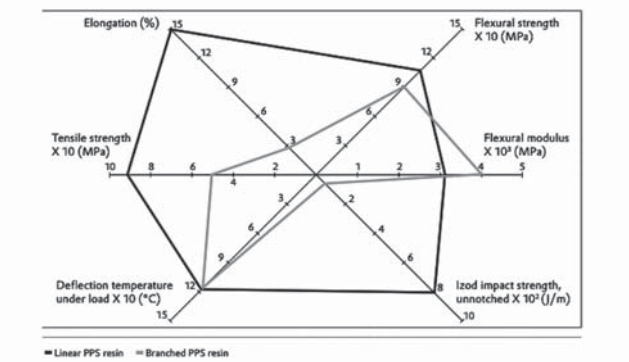
بنابراین کاربرد آن در مواردی که مقاومت شیمیایی و حرارتی، پایداری هیدرولیتیکی و خواص ضدآتش در کنار هم مدنظر است، مورد توجه قرار گرفته است.

طول عمر فیلترهای کیسه‌ای ™ TORCON در بیشتر مصارف مربوطه بین ۲/۵ الی ۴ سال ارزیابی شده است.

محدوده دمای بهینه کارکرد بین ˚C ۱۴۵ تا ۱۶۰ بوده و هر چند تحت دماهای بالاتر هم مقاوم است، اما طول عمر آن در دراز مدت تحت تاثیر قرار خواهد گرفت.

این الیاف در گریدهای استحکام بالا (high–tenacity) و میکرو هم عرضه شده و مقاومت بسیار خوبی در برابر اسید، قلیا و بسیاری از حلال‌های آلی از خود نشان می‌دهند اما ممکن است توسط اکسیدکننده‌هایی نظیر نیتریک اسید و کرومیک اسید مورد حمله قرار گیرند.

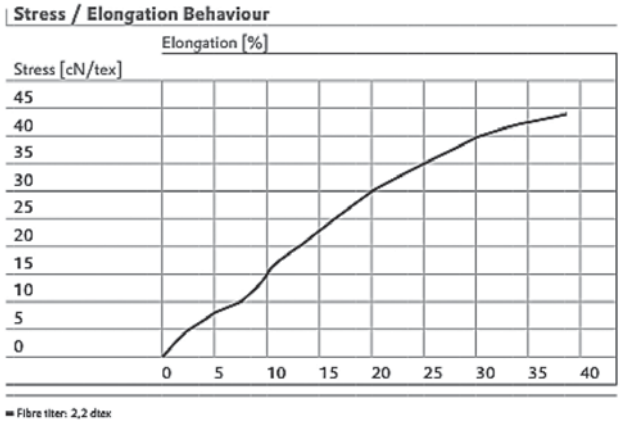
محصول الیاف PPS شرکت Evonik با نام™ Procon با استفاده از پلیمر خطی تولید می‌شوند که دلیل آن خواص مکانیکی مناسب‌تر پلیمر خطی PPS مطابق گراف شماره ۲ است.



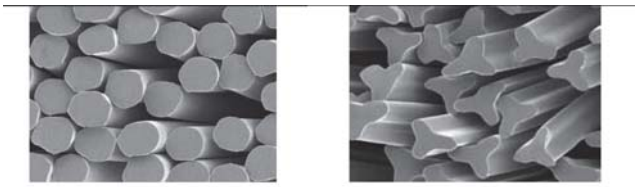
ویژگی	مقدار
دانسیته	۱/۳۵ g/cm ^{3}
استحکام (حالت خشک)	> ۳۸ cN/tex
ازدیاد طول	> ۳۳٪
جمع شدگی (دمای ˚C ۱۸۰، ۳۰ min)	< ۳/۵ ٪

در گراف مقابل ، منحنی تنش –کرنش الیاف PROCON برای نمره لیف dtex ۲/۲ نشان داده شده است. الیاف استیپل PROCON با مشخصات جدول زیر عرضه می‌شوند.

انواع	سطح مقطع سه پره نمره های dtex ۲/۲، ۳ و ۱/۷ سطح مقطع دایره نمره dtex ۷/۸
طول برش	mm ۸۰، ۶۰ و ۵۱

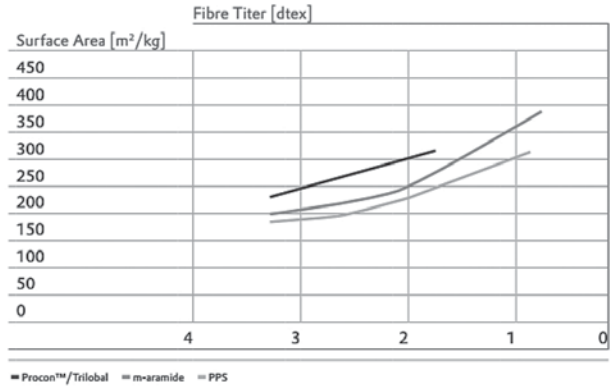


این الیاف عموما با سطح مقطع دایره ای تولید می شوند اما اگر سطح مقطع آنها، سه پره باشد، سطح ویژه بزرگتری در اختیار خواهند گذاشت که روی عملکرد فیلتراسیون تاثیر مثبتی خواهد گذاشت.



الیاف PROCON با سطح مقطع سه پره الیاف PROCON با سطح مقطع دایره

در آخرین گراف، مساحت سطح ویژه الیاف بر اساس نمره برای سه نوع الیاف شامل الیاف با سطح مقطع دایره، سه پره PPS و الیاف متا–آرامیدی نمایش داده شده است.



نخ‌های فیلامنتی این برند نیز با نمره dtex ۲۵۰ و بدون تاب عرضه می شوند. ماکزیمم دمای به‌کارگیری این الیاف، ˚C ۲۰۰ و در محدوده وسیعی از pH=0-14 بوده که این مقدار بیش از پلی اتیلن ترفتالات و پلی اکریلونیتریل و نزدیک به الیاف متاآرامیدی است.

مراجع:

۱. Y. Gao, et al., “Polyphenylene Sulfide-Based Membranes: Recent Progress and Future Perspectives” Membranes, 12, 924, 2022.

۲. https://www.toray.com/global/products/fibers/fib_0080.html

۳. https://www.solvay.com/en/brands/ryton-pps/properties