

高温气相环境对 PTFE/PPS 复合膜性能影响

崔开慧, 冯厦厦, 周 明, 仲兆祥*, 邢卫红*

(南京工业大学 膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 聚四氟乙烯/聚苯硫醚(PTFE/PPS)复合膜是除尘领域运用最广泛的复合膜之一,其使用寿命受烟气参数影响显著. 本研究针对 PTFE/PPS 复合膜的实际应用条件,通过高温气相腐蚀对 PTFE/PPS 复合膜进行抗老化性能测试,在 120~240 ℃温度范围内,以空气为气氛,研究了氧存在条件对 PTFE/PPS 复合膜的耐老化性能影响;基于腐蚀气体(SO₂)浓度、腐蚀温度与时间,建立了膜材料拉伸强度的响应曲面. 研究结果表明,氧气使复合膜中的 PPS 支撑体产生氧化交联反应使其纬向断裂强力有所上升,200 ℃老化 48 h 后达到最大值 2 132.2 N;由响应面可知,增加温度与 SO₂ 浓度对 PTFE/PPS 复合膜的断裂拉伸性能的衰减影响显著,当温度从 180 ℃增加到 240 ℃时,其经向断裂强力衰减至初始值的 90.97%;当 SO₂ 浓度由 2 096 mg/m³ 增加至 2 620 mg/m³ 时,经向断裂强力衰减至初始值的 98.12%. 该工作为复合膜在烟气净化中的应用条件优化提供了依据.

关键词: PTFE/PPS 复合膜; 空气老化; 二氧化硫; 力学性能; 响应面方法

中图分类号: TQ317.9; TB304 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2023)02-0049-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2023.02.007

近年来国家对烟尘排放的要求^[1-2]越来越高,国家标准中烟尘排放浓度要求降低到了 30 mg/Nm³. 由于 PTFE 复合膜具有热稳定性好、耐腐蚀性强、过滤阻力低、过滤效率高且使用寿命长等优点,现已广泛运用于烟气除尘领域,是一种理想的过滤材料^[3-5]. 聚苯硫醚^[6-7](PPS)针刺毡以其良好的机械性能和超高的性价比成为目前最广泛使用的支撑体材料,PTFE/PPS 复合膜也是目前工业烟气净化使用最多的复合膜材料之一^[8].

与此同时,由于工业烟气的成分复杂,气体中含有各种酸碱腐蚀或氧化性^[9]还原性成分,并且高温会加剧对滤料的腐蚀作用,使得滤料提前损毁,导致

滤料更换周期缩短,这将给企业带来巨大的经济损失. 基于复杂气相环境对 PTFE 复合膜性能造成的严重破坏,考察各种腐蚀气氛对 PTFE 复合膜影响是非常必要的. 在 GB/T6179—2009《袋式除尘器技术要求》^[10]中对滤料的耐腐蚀性能测试是将滤料放入质量分数为 40% 的常温 NaOH 溶液和质量分数 60%、85 ℃ 的 H₂SO₄ 中浸泡 24 h 后测其强力保持率,该方法只能模拟极端结露工况,与实际工业应用中高温腐蚀气体环境相差过大. 菲利普斯公司^[11]对其生产的滤料耐化学性能进行了研究,通过溶液法评价其耐酸碱,耐放射性和耐氧化性等,但测试温度仅为 90 ℃. 王玉华等^[12]用溶液实验法与气体实验

收稿日期: 2022-08-10; 修改稿收到日期: 2022-11-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFE0203500); 国家自然科学基金(21878184,21921006)

第一作者简介: 崔开慧(1997-),女,江苏扬州人,硕士研究生,主要从事 PTFE 复合膜应用性能研究. * 通讯作者,仲兆祥,E-mail:Zhongzx@njtech.edu.cn;邢卫红,E-mail:xingwh@njut.edu.cn

引用本文: 崔开慧,冯厦厦,周 明,等. 高温气相环境对 PTFE/PPS 复合膜性能影响[J]. 膜科学与技术,2023,43(2):49—58.

Citation: Cui K H, Feng S S, Zhou M, *et al.* Effect of high temperature gas environment on the properties of PTFE/PPS composite membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2023, 43(2): 49—58.

法考察了两种滤料在腐蚀性物质中的老化过程,同样存在溶液法与实际工况相差太大,且气体实验法只考虑了不同浓度 NO 的影响,忽略了烟气中的氧对滤料性能的影响。

本研究使用自搭建的气体膜腐蚀装置,对 PTFE/PPS 复合膜进行了在空气下不同温度的 120 h 的老化实验来探究空气中的 O₂ 对 PTFE/PPS 复合膜性能的影响;并且采用 Box-Behnken 设计-响应面法(BBD-RSM)^[13-15],通过建立回归模型及绘制响应面图来探究 SO₂ 气体腐蚀实验时腐蚀温度、腐蚀时间以及 SO₂ 浓度三因素对 PTFE/PPS 的性能影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

PTFE/PPS复合膜购自江苏久朗高科技股份

有限公司,基本参数见表 1; SO₂ 气体(1 310 mg/m³ 与 2 620 mg/m³),南京特种气体厂股份有限公司;氢氧化钠,分析纯≥97%,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

箱式电炉, SX2-5-12, 江苏迅迪仪器科技有限公司;电子万能试验机, i-Strentek 1510, 济南兰光机电技术有限公司;扫描电子显微镜, Hitachi S4800, 日本日立公司;X 射线衍射分析仪, Miniflex 600, 日本 Rigaku 株式会社;傅里叶红外光谱仪, Nicolet 8700, 森诺高科国际实验技术有限公司;全自动织物透气性能测定仪, YG(B)461T, 大荣纺织仪器有限公司;数字式织物厚度仪, YG(B)141D, 大荣纺织仪器有限公司;孔径分布仪, Ipore-500AEX-Clamp, 美国 PMI 公司;3D 激光扫描共聚焦显微镜, VK-X1000, 日本 Keyence 公司。

表 1 PTFE/PPS 复合膜的基本参数

Table 1 Basic parameters of PTFE/PPS composite membrane

复合膜	质量/(g·m ⁻²)	厚度/mm	孔径/mm	孔隙率/%	透气性/(m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ ·kPa ⁻¹)
PTFE/PPS	563.71	1.97	568	74.81	594

1.2 实验过程

本次实验所用 PTFE/PPS 复合膜试样的剪裁采用平行法,每个样品的尺寸为 450 mm×300 mm,膜面积为 0.135 m²。所用装置为实验室搭建的膜腐蚀装置,实验装置如图 1 所示。实验分为两个部分:

1) 以空气为气氛,改变时间和温度条件考察 O₂ 对 PTFE/PPS 复合膜的影响。具体步骤为,将裁剪好的 PTFE/PPS 复合膜放入膜组件中,组件一端密

封,另一端由法兰连接并使用石墨垫圈密封,采用温度传感器实时监测腔体内温度。使用空压机将一定量的空气通入膜组件中,将恒温炉设定到所需温度,恒温一定时间后,关闭恒温炉,取出样品进行检测。

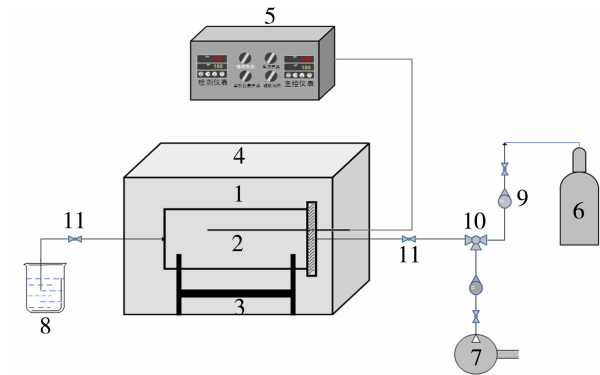
2) 以 SO₂ 为气氛,改变反应时间和温度条件考察 SO₂ 对 PTFE/PPS 复合膜的影响。具体步骤与空气气氛类似,但 SO₂ 气体由钢瓶提供,且在炉子降温回室温后,使用 N₂ 吹扫,尾气用一定浓度的 NaOH 溶液吸收,然后再取出样品检测。

1.3 分析方法

1.3.1 力学性能

PTFE/PPS 复合膜断裂强力和断裂伸长率测试样品的制备、测试和计算^[16]依据相关标准《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》(GB/T3923.1—2013),实验剪裁的经纬向实验样品各 3 条,长为 260 mm,宽为 50 mm。

采用电子万能试验机测试腐蚀前后膜的拉伸断裂强力,将待测样品夹持在样品钳的中心位置,上升、下降速度均为 100 mm/min,预加张力为 1 N,起拉力值为 1 N,在相对湿度 60%、环境温度为 20 ℃的条件下分别测试各个条件处理后的 PTFE/PPS 复合膜经纬向的断裂强力和断裂伸长率,记录各样品的测试数据并进行均值计算。



1. 膜组件;2. 热电偶;3. 不锈钢架子;4. 恒温炉;5. 控制器;
6. SO₂ 气瓶;7. 空压机;8. 尾气吸收瓶;9—转子流量计;
10. 三通阀;11. 球阀

图 1 膜腐蚀实验装置

Fig. 1 Experimental device for membrane corrosion

1.3.2 透气性

透气性是指在过滤介质两侧存在一定压差的情况下,单位时间内通过单位面积的过滤介质的流量来计算的.本研究根据国家标准 GB/T5453—1997 [17]规定,使用全自动织物透气性能测定仪(YG(B)461T)来测定材料的透气性,测量时使用的指定压降为 200 Pa,指定面积 20 cm²,透气率 R 计算式如(1).

$$R = \frac{q_v}{\Delta p \cdot A} \quad (1)$$

式中: R 为透气率, m³/(m² · h · kPa); q_v 为平均气流量, m³/h; A 为试样面积, cm²; Δp 为气体透过多孔材料产生的压降, kPa.

1.3.3 孔隙率

采用干膜湿膜称重法^[18]测定薄膜的孔隙率 ϵ_0 ,用已知密度的浸润液如乙醇将膜充分浸润,擦干表面浸润液,称量浸润前后的干膜湿膜质量,计算公式如式(2)所示.

$$\epsilon_0 = \frac{(W_2 - W_1)/\rho_i}{(W_2 - W_1)/\rho_i + W_1/\rho_p} \quad (2)$$

式中: W_2 为膜润湿后质量, g; W_1 为干膜质量, g; ρ_i 为乙醇的密度, g/cm³; ρ_p 为 PTFE/PPS 复合膜的密度, g/cm³.

1.3.4 形貌表征

使用扫描电子显微镜(Hitachi S4800)进行 PTFE/PPS 复合膜微观形貌的观察,表征前用离子溅射仪对样品喷金 40 s 以提高其导电性能,达到消除放电现象的目的;使用 3D 激光扫描共聚焦显微镜(VK-X1000 Keyence)用于测量 PTFE/PPS 复合膜的表面粗糙度,每个样取 5 个点,样的长为 500 μm,宽为 300 μm;采用接触角测定仪表征腐蚀前后膜层的疏水性能.

1.3.5 材料表征

使用 X 射线衍射分析仪(Miniflex 600)分析 PTFE 膜层的晶体结构,图谱记录范围为 $0^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$,步长 0.02° ;采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 8700)表征膜层经腐蚀后官能团或化学键的变化.

2 结果与讨论

2.1 空气气氛对 PTFE/PPS 复合膜性能影响

2.1.1 空气气氛下温度对 PTFE/PPS 复合膜的力学性能的影响

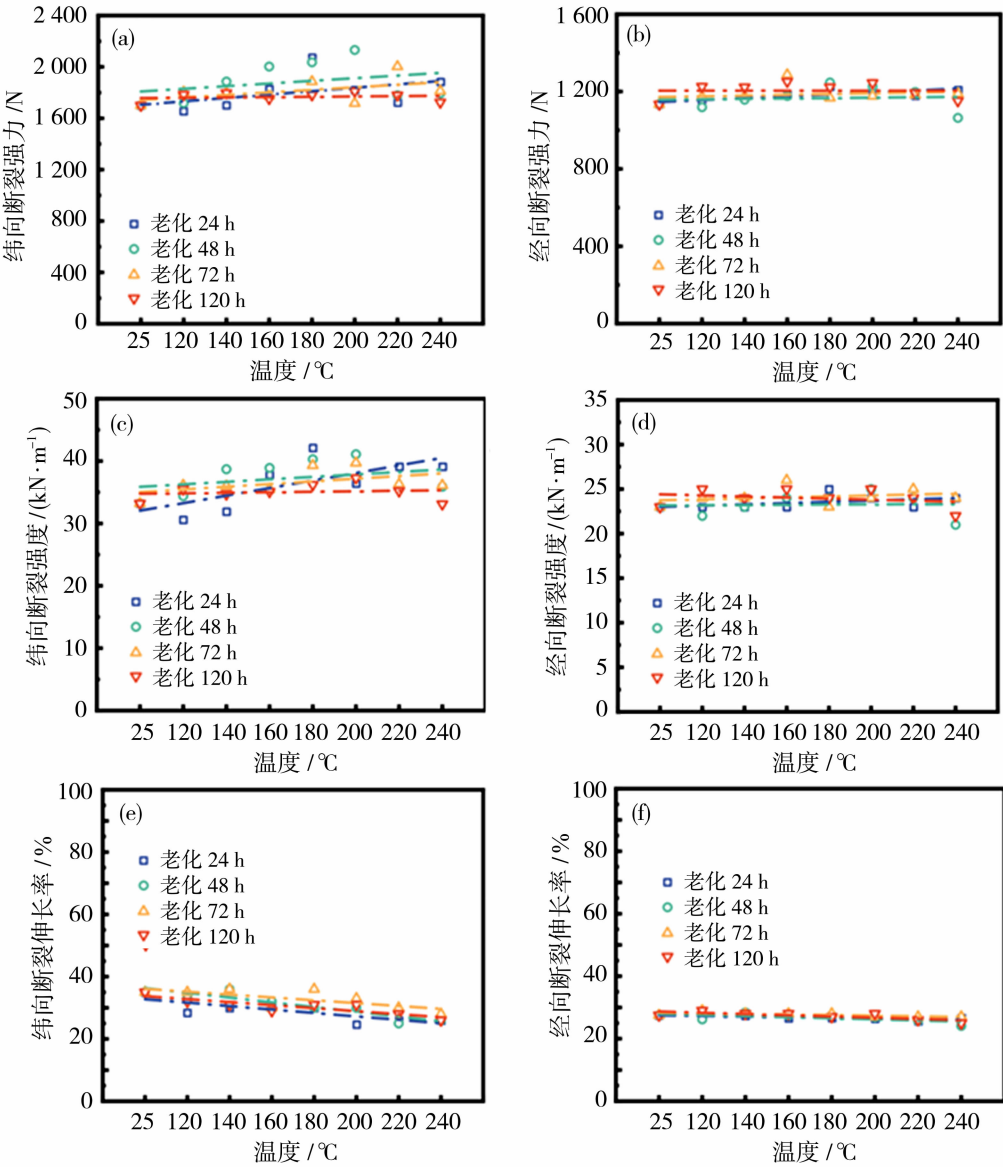
对在空气气氛下同一老化时间、不同温度下的

PTFE/PPS 复合膜测定其断裂强力、断裂强度和断裂伸长率,PTFE/PPS 复合膜力学性能随温度的变化如图 2 所示.从图 2(a)中可以看出随温度的升高,PTFE/PPS 复合膜的纬向断裂强力呈现出先升高后降低的趋势,经过不同温度不同时间处理后的纬向断裂强力均高于原样,在 200 °C 老化 48 h 后达到最大值 2 132.2 N;在图 2(b)中可以发现,经向断裂强力稍有增加,但基本与未经处理的原复合膜相同,在 160 °C 老化 72 h 后达到最大值 1 287 N.从图 2(c)可以观察到随着温度的升高,PTFE/PPS 复合膜的纬向断裂强度同样呈先升高后降低的趋势,但降低后的纬向断裂强度也基本大于等于原样的纬向断裂强度,且在 180 °C 老化 24 h 后达到最大值 41.5 kN/m;而在图 2(d)中可以看到处理后的经向断裂强度基本维持不变.从图 2(e)和图 2(f)中可以观察到 PTFE/PPS 复合膜的纬向断裂伸长率和经向伸长率均呈下降趋势,并且纬向断裂伸长率下降比经向明显. PTFE/PPS 复合膜的断裂伸长率是表征其韧性和脆性的评价指标,随着断裂伸长率的降低,PTFE/PPS 复合膜的韧性降低,脆性增加.

PTFE/PPS 复合膜的力学性能下降是其在在使用过程中最终失效的重要原因之一.从目前测得的断裂强力、断裂强度和断裂伸长率可以看到,PTFE/PPS 复合膜的断裂伸长率随着温度的升高稍有下降,同时其断裂强力和断裂强度在不同温度的作用下存在一个先升高后降低的趋势,且即便出现下降趋势后 PTFE/PPS 复合膜的断裂强力和断裂强度仍高于初始值,表明 PTFE/PPS 复合膜具有良好的耐老化性.

2.1.2 空气气氛下温度对 PTFE/PPS 复合膜的基础性能的影响

测试不同条件老化后 PTFE/PPS 膜的厚度、孔隙率和透气性,结果如图 3 所示.可以观察到随着温度的变化,PTFE/PPS 复合膜的厚度基本维持在 1.9 mm,透气性保持在 600 m³/(m² · h · kPa)左右,同时 PTFE/PPS 复合膜的孔隙率在 75%左右基本不变.测试了不同条件老化后 PTFE/PPS 复合膜的平均孔径,发现不同温度下老化后 PTFE/PPS 复合膜的平均孔径基本在 500 nm 左右.以上数据表明 PTFE/PPS 复合膜具有良好的稳定性,在经历不同温度的老化试验后各项性能仍维持稳定.



(a) 纬向断裂强力; (b) 经向断裂强力; (c) 纬向断裂强度; (d) 经向断裂强度; (e) 纬向断裂伸长率; (f) 经向断裂伸长率

图 2 空气气氛下温度对 PTFE/PPS 复合膜力学性能的影响

Fig. 2 Effect of temperature on mechanical properties of PTFE / PPS composite membrane in air atmosphere

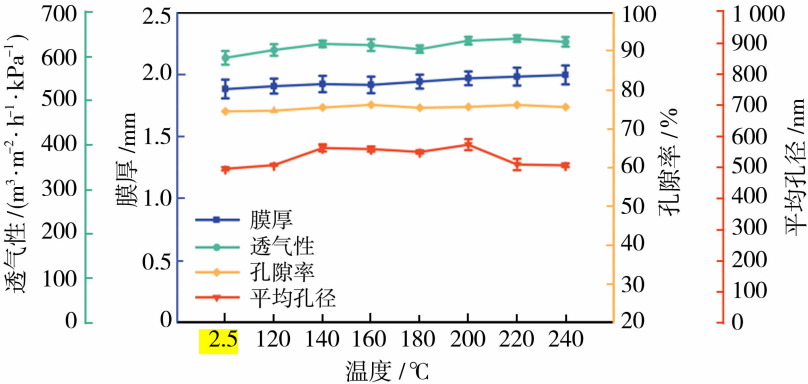


图 3 空气气氛下温度对 PTFE/PPS 复合膜的厚度、透气性及孔隙率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on thickness, permeability and porosity of PTFE/PPS composite membranes in air atmosphere

2.1.3 空气气氛下温度对 PTFE/PPS 复合膜的表面形貌的影响

对比不同温度老化后膜表面的水接触角变化,如图 4 所示,测得的 PTFE/PPS 复合膜的初始水接触角为 126°,在 240 °C 老化 120 h 后的水接触角为 130°,在不同温度老化 120 h 后 PTFE/PPS 复合膜仍表现出良好的疏水性. PTFE/PPS 复合膜的水接触角的差别主要取决于 PTFE 膜层与 PPS 支撑体的贴合程度及暴露情况,水接触角基本没有变化,表明 PTFE 膜层与 PPS 支撑体的贴合程度未受温度的影响.

采用 3D 激光扫描共聚焦显微镜观察了 PTFE/

PPS 复合膜的表面形貌. 如图 5 所示,120 °C 时老化 120 h 后的 PTFE/PPS 复合膜表面粗糙度 $S_a=0.61\text{ }\mu\text{m}$,最大的表面粗糙度为 220 °C 时的 $S_a=0.87\text{ }\mu\text{m}$,240 °C 时 $S_a=0.86\text{ }\mu\text{m}$,PTFE/PPS 复合膜的粗糙度变化不大,表明复合膜的表面形貌变化不大. 同时对比不同温度下的 SEM 表面形貌结构见图 6,PTFE 膜层的纤维呈网状分布,而随着温度的上升复合膜的膜层依然维持着完整的纤维结构,没有出现明显的结构破损. 上述结果表明 PTFE/PPS 复合膜的表面形貌、膜面疏水性都没有受到温度的影响,进而印证了 PTFE/PPS 复合膜具有较好的稳定性.

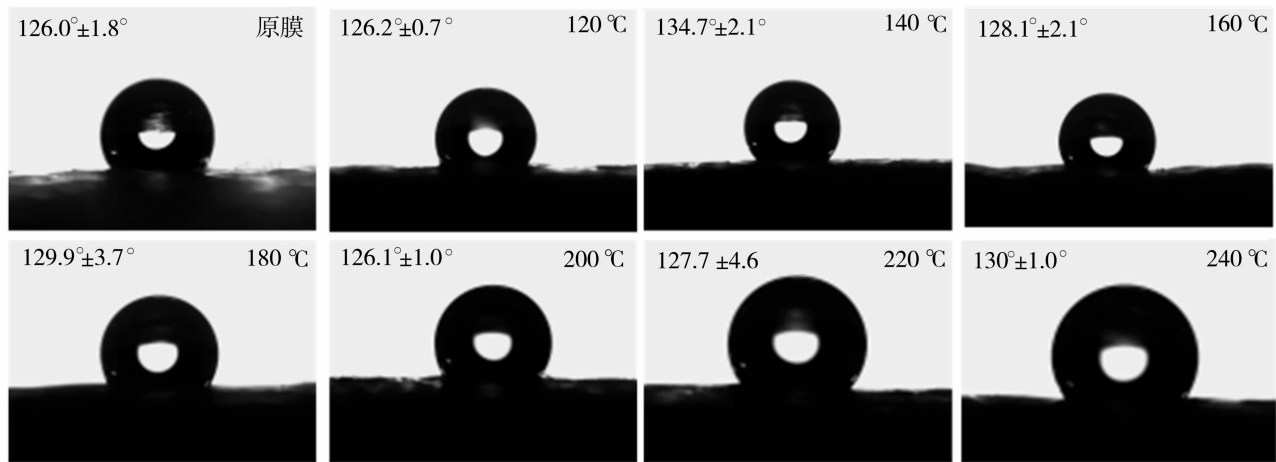


图 4 不同温度老化 120 h 对 PTFE/PPS 复合膜表面水接触角变化图

Fig. 4 Variation of water contact angle on PTFE/PPS composite membrane surface after aging at different temperatures for 120 h

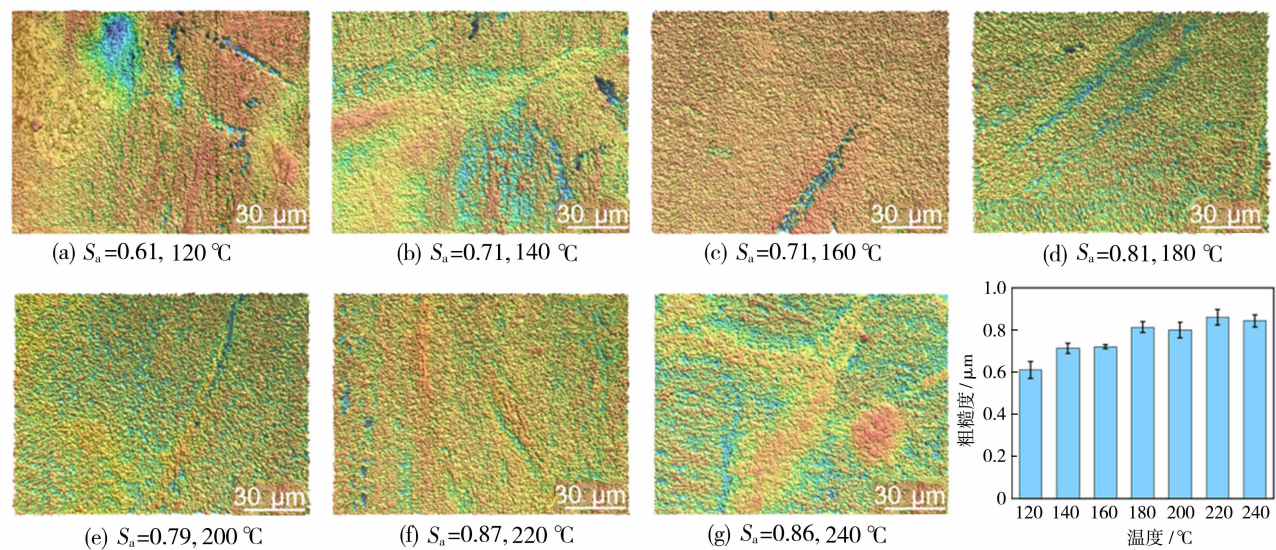


图 5 不同温度老化 120 h 后 PTFE/PPS 复合膜的表面粗糙度

Fig. 5 Surface roughness of PTFE/PPS composite membrane after 120 h aging at different temperatures

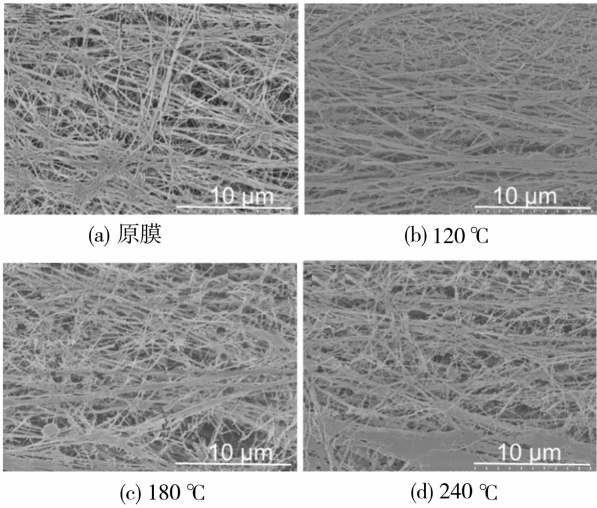


图 6 不同温度老化 120 h 后 PTFE/PPS 复合膜的微观形貌

Fig. 6 Microstructure of PTFE/PPS composite membrane after aging at different temperatures for 120 h

2.1.4 空气气氛下温度对 PTFE/PPS 复合膜的化学结构的影响

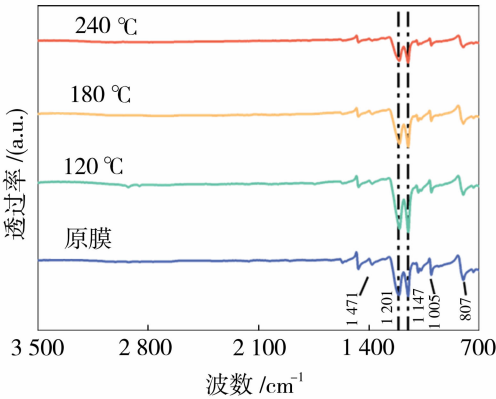


图 7 不同温度老化 120 h 后 PTFE/PPS 复合膜的 FTIR 图谱

Fig. 7 FTIR spectra of PTFE/PPS composite membrane aged at different temperatures for 120 h

通过对图 7 中 PTFE/PPS 复合膜的 FTIR 图谱^[19]分析可知,PTFE 膜层位于 1 201 和 1 147 cm^{-1} 处有两个 C—F 键的伸缩振动峰,在经历了不同温度 120 h 的老化之后这两个尖峰均没有发生峰位置和峰强度的变化,表明在老化试验期间 PTFE 膜层一直很稳定,没有出现化学组成上的变化.而作为支撑体的 PPS 在 1 471 cm^{-1} 处的苯环 C=C 伸缩振动峰,1 005 cm^{-1} 处的苯环 C=CH 面内变形振动峰以及苯环 807 cm^{-1} 处的面外变形振动峰随着温度的增加均有所减弱,表明 PPS 在接触到空气

后与空气中的氧气发生氧化交联反应^[20],使得其结构上由线型分子逐渐转化成网状结构.氧化交联会让 PPS 的强度上升,这也就解释了图 2(a)以及图 2(c)中出现的纬向断裂强力和纬向断裂强度出现的上升趋势.

2.2 PTFE/PPS 复合膜在 SO₂ 气氛腐蚀的响应面分析

2.2.1 实验设计与结果

采用 Design-Expert 10.0 软件设计考察腐蚀温度(A)、腐蚀时间(B)、SO₂ 浓度(C)三因素三水平的实验见表 2,制备得到对 PTFE/PPS 力学性能的影响作用,表 3 为软件 Box-Behnken 模块设计出的响应面实验设计方案与按照方案进行实验后得出的力学性能结果.软件使用 4 种不同模型对力学性能的结果进行拟合,并通过模型与失拟项是否显著来推荐适合的模型.4 种模型分别为线性回归方程(Linear)、多元一次方程(2FI)、多元二次方程(Quadratic)以及多元三次方程(Cubic).

表 2 Box-Behnken 响应面设计的因素与水平

因素	水平		
	-1	0	1
腐蚀温度/°C	120	180	240
腐蚀时间/h	24	72	120
SO ₂ 浓度/(mg·m ³)	0	1 310	2 620

2.2.2 经向力学性能的回归模型方差分析

采用多元二次方程对经向断裂强力(R_1)进行拟合后得到的回归模型方程为: $R_1 = 844.60592 + 4.33122A + 0.727604B + 0.095774C - 0.002943AB + 0.000878AC - 0.013922A^2 - 0.000220C^2$.从表 4 中可以看到,模型的 $P = 0.0336 < 0.05$ 表明回归模型显著,而失拟项 $P = 0.1270 > 0.05$,表明失拟项不显著,回归模型拟合良好,回归方程能够准确的预测实际情况.同时 A^2 、 C^2 项的 P 值均 < 0.05 ,说明这两项的影响显著,且因素的影响顺序为 $C^2 > A^2$.从图 8(a1)与图 8(a2)中同样可以看出,随着腐蚀温度的增加经向断裂强力下降,随着 SO₂ 浓度的增加,经向断裂强力呈现先上升后下降的趋势.

同样采用多元二次方程对经向断裂强度(R_3)进行拟合后得到的回归模型方程为: $R_3 = 15.67401 + 0.101776A + 0.005469B + 0.001646C + 0.000021AC - 0.000328A^2 - 0.0000042105C^2$,在表 4

中同样可以看到,模型 $P=0.049\ 4<0.05$,回归模型显著,失拟项 $P=0.461\ 2>0.05$,说明失拟项不显著,回归模型拟合良好. 同样是 A^2 、 C^2 的 P 值均 <0.05 ,但该模型的因素影响顺序为 $A^2>C^2$. 在图

8(b1)与图 8(b2)中可以观察到,腐蚀温度与 SO_2 浓度对经向断裂强度的影响与经向断裂强力的趋势相同,但随腐蚀温度的上升经向断裂强度的下降趋势更明显.

表 3 响应面分析实验设计及结果

Table 3 Experimental design and results of response surface analysis

Run	因素			响应值					
	A	B	C	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
1	180.0	24.0	0.0	1 202.9	1 956.5	24.1	39.1	27.1	29.3
2	180.0	24.0	2 620.0	1 217.4	2 073.3	24.4	41.5	27.1	30
3	180.0	72.0	1 310.0	1 280.6	1 842	26.9	36.8	28.2	26.1
4	240.0	72.0	2 620.0	1 189.1	1 812.5	24.4	35.5	27.3	28.6
5	120.0	24.0	1 310.0	1 184.2	1 848.1	23.1	37.0	28.2	34.4
6	120.0	72.0	2 620.0	1 212	1 941.9	24.2	38.8	29	35.9
7	240.0	120.0	1 310.0	1 208.8	1 970.7	24.2	39.1	27	27.6
8	180.0	72.0	1 310.0	1 252.4	1 839.2	25.1	36.8	28.9	30.0
9	180.0	72.0	1 310.0	1 239.7	1 844.4	24.8	36.0	26.5	25.3
10	180.0	120.0	0.0	1 213.3	1 811.9	24.1	35.1	27.2	28.2
11	180.0	72.0	1 310.0	1 245.4	1 830.9	24.9	36.2	28.6	28.7
12	240.0	72.0	0.0	1 052.5	1 643.6	21.1	28.7	25.2	22.7
13	240.0	24.0	1 310.0	1 167.8	1 700	23.4	32.6	27.2	21.8
14	120.0	120.0	1 310.0	1 259.1	1 810.5	25.2	35.5	28.6	31.5
15	180.0	72.0	1 310.0	1 295.7	1 858.8	25.9	37.4	27.5	26.2
16	180.0	120.0	2 620.0	1 167.1	1 886.3	23.6	37.4	28	36.3
17	120.0	72.0	0.0	1 180.7	1 646.4	23.4	32.6	27.7	32.1

注:A 是腐蚀温度,℃;B 是腐蚀时间,h;C 是 SO_2 浓度, mg/m^3 ; R_1 是经向断裂强力,N; R_2 是纬向断裂强力,N; R_3 是经向断裂强度, kN/m ; R_4 纬向断裂强度, kN/m ; R_5 是经向断裂伸长率,%; R_6 是纬向断裂伸长率,%.

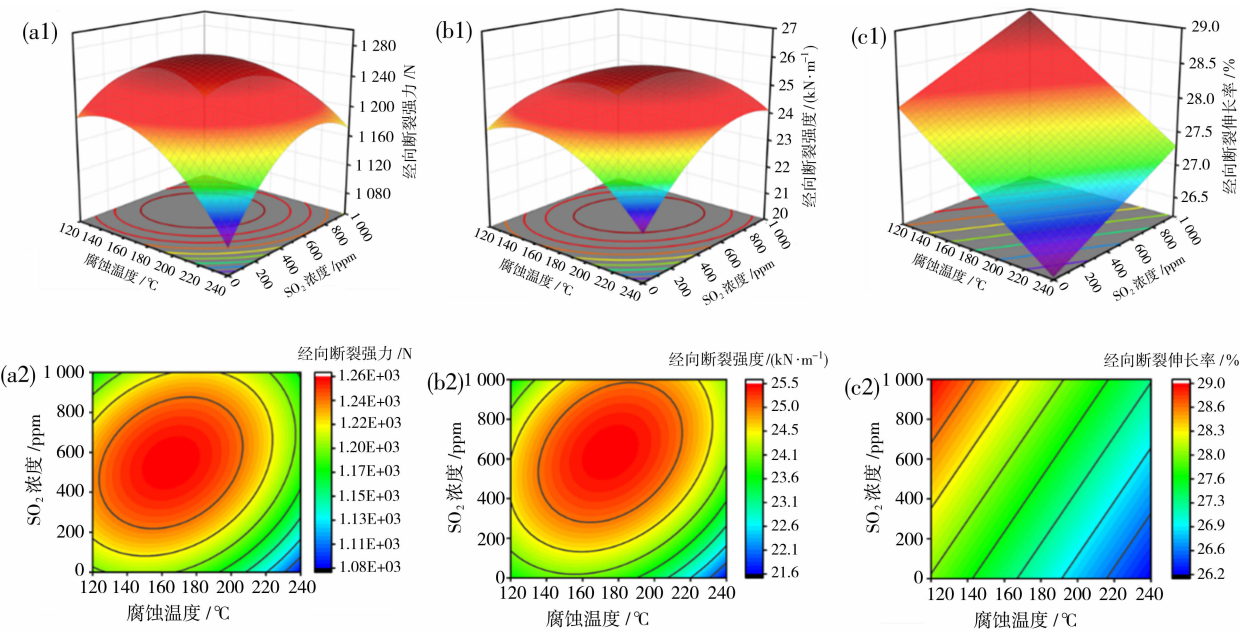
接着采用线性回归方程对经向断裂伸长率(R_5)进行拟合后得到的回归模型方程为: $R_5=29.405\ 88-0.014\ 167A+0.003\ 125B+0.001\ 050C$. 表 4 中模型的 $P=0.012\ 8<0.05$,表明回归模型显著,失拟项 $P=0.910\ 4>0.05$,失拟项不显著,代表回归模

型拟合良好,回归模型能进行分析与预测. 同时 A 项的 $P<0.01$,表明 A 项达到极显著水平,在整个回归模型中腐蚀温度对经向断裂伸长率的影响最大. 从图 8(c1)与图 8(c2)中也可以观察到,随腐蚀温度的上升,经向断裂伸长率迅速下降.

表 4 对经向力学性能的回归模型方差分析

Table 4 Analysis of variance of regression model for meridional mechanical properties

来源	R_1			R_3			R_5		
	F 值	P 值	显著性	F 值	P 值	显著性	F 值	P 值	显著性
模型	3.80	0.033 6	显著	3.23	0.049 4	显著	5.34	0.012 8	显著
A	6.20	0.0344		2.86	0.121 8		11.34	0.005 0	
B	0.522 1	0.488 3		0.640 8	0.442 0		0.353 2	0.562 5	
C	10.71	0.009 6		8.20	0.016 8		4.33	0.057 9	
AB	0.207 8	0.659 3							
AC	2.00	0.190 5		1.82	0.207 5				
A^2	7.67	0.021 8		6.84	0.025 8				
C^2	9.21	0.014 1		6.00	0.034 3				
失拟项	3.45	0.127 0	不显著	1.17	0.461 2	不显著	0.353 0	0.910 4	不显著
R^2		0.747 0			0.659 8			0.552 1	
R^2_{Adj}		0.550 2			0.455 7			0.448 7	
$CV/\%$		3.07			3.82			2.59	



(a1)、(a2) 响应因子为腐蚀温度和 SO₂ 浓度，响应变量为经向断裂强力；(b1)、(b2) 响应因子为腐蚀温度和 SO₂ 浓度，响应变量为经向断裂强度；(c1)、(c2) 响应因子为腐蚀温度和 SO₂ 浓度，响应变量为经向断裂伸长率

图 8 经向力学性能为响应变量时的曲面三维图和等高线

Fig. 8 Three-dimensional surface and contour when the meridional mechanical properties are response variables

2.2.3 纬向力学性能的回归模型方差分析

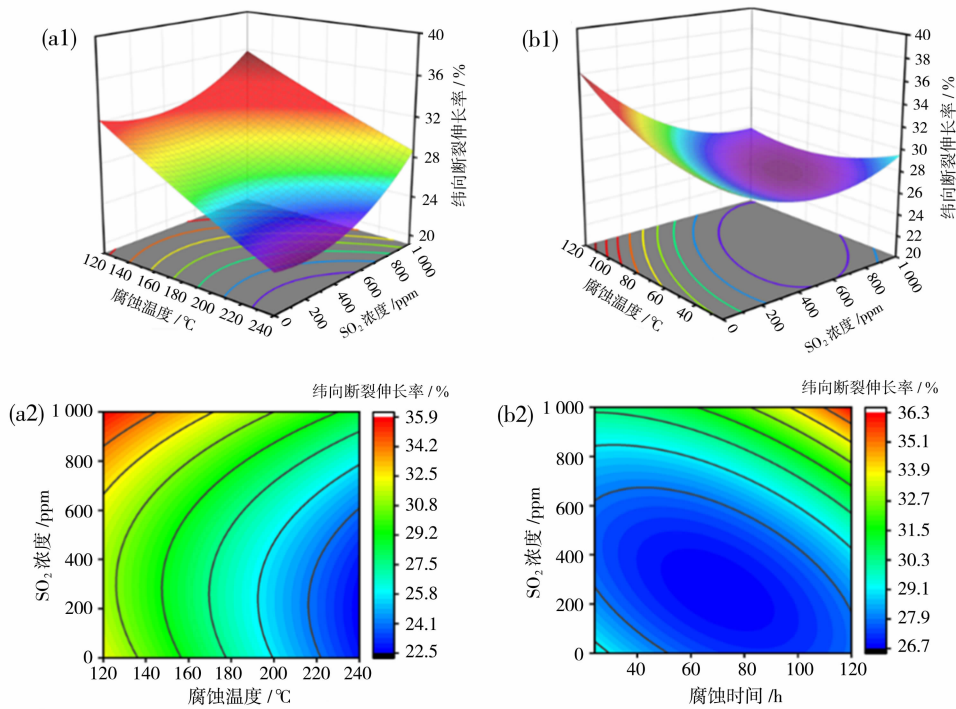
采用多元二次方程对纬向断裂伸长率(R_6)进行拟合后得到的回归模型方程为 $R_6 = 57.367\ 50 - 0.154\ 292A - 0.237\ 448B - 0.015\ 135C + 0.000\ 755AB + 0.000\ 006\ 679\ 39AC + 0.000\ 029BC + 0.000\ 061A^2 + 0.000\ 584B^2 + 0.000\ 001\ 366\ 47C^2$ 。从

表 5 中可以看到,模型的 $P=0.001\ 8<0.01$ 表明回归模型达到极显著水平,而失拟项 $P=0.064\ 4>0.05$,表明失拟项并不显著,说明对纬向断裂伸长率回归模型拟合良好,该模型能准确预测实际情况。同时 A 、 C 、 AB 、 C^2 项的 P 值均 <0.05 ,且 A 项 $P=0.000\ 5$ 达到极其显著的水平,说明腐蚀温度对纬向

表 5 对纬向力学性能的回归模型方差分析

Table 5 Variance analysis of regression model for zonal mechanical properties

来源	R_2			R_4			R_6		
	F 值	P 值	显著性	F 值	P 值	显著性	F 值	P 值	显著性
模型	2.14	0.163 5	不显著	2.25	0.148 3	不显著	11.93	0.001 8	显著
A	0.012 6	0.913 7		1.02	0.346 7		38.14	0.000 5	
B	0.020 2	0.891 1		0.1212	0.738 0		0.032 9	0.861 2	
C	1.38	0.277 8		2.56	0.153 3		0.297 0	0.602 7	
AB	3.19	0.117 4		3.09	0.122 2		7.95	0.025 8	
AC	0.537 3	0.487 4		0.000 5	0.983 1		0.463 2	0.518 0	
BC	0.060 3	0.813 1		0.000 5	0.983 1		5.75	0.047 6	
A^2	4.66	0.067 8		5.27	0.055 4		0.085 6	0.778 3	
B^2	3.62	0.098 8		3.11	0.121 3		3.20	0.116 7	
C^2	0.044 3	0.839 3		0.083 3	0.781 3		9.73	0.016 9	
失拟项	167.00	0.000 1	显著	37.89	0.002 1	显著	0.064 4	0.976 0	不显著
R^2		0.733 8			0.743 5			0.938 8	
R_{Adj}^2		0.391 6			0.413 6			0.860 1	
$CV/\%$		4.69			6.28			5.30	



(a1)、(a2) 响应因子为腐蚀温度和 SO_2 浓度,响应变量为纬向断裂伸长率,
(b1)、(b2) 响应因子为腐蚀时间和 SO_2 浓度,响应变量为纬向断裂伸长率
图 9 纬向断裂伸长率为响应变量时的曲面三维图和等高线

Fig. 9 Three-dimensional surface plot and contour when zonal elongation at break is the response variable

断裂伸长率的影响远超其他因素,因素影响顺序为 $A>C>C^2>AB$.在图 9(a1)和图 9(a2)中可以观察到,随着腐蚀温度的增加,纬向断裂伸长率迅速下降;随着 SO_2 浓度的上升,纬向断裂伸长率出现缓慢增加的趋势,表明腐蚀温度对纬向断裂伸长率存在很大的影响;而在图 9(b1)和图 9(b2)中,随腐蚀时间的增加,对纬向断裂伸长率的影响不大.

从表 5 中可以看到,对于纬向断裂强力(R_2)所拟合出的模型的 $P=0.163\ 5>0.05$,表明回归模型不显著,腐蚀温度、腐蚀时间与 SO_2 浓度对纬向断裂强力无明显影响.同样在表 5 中可以看到,纬向断裂强度(R_4)拟合模型的 $P=0.148\ 3>0.05$,回归模型不显著,表明腐蚀温度,腐蚀时间与 SO_2 浓度对纬向断裂强度同样无显著影响.

3 结论

通过对 PTFE/PPS 复合膜在空气中的老化实验发现,当温度不超过 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时空气中的纬向断裂强力与断裂强度出现上升,当温度超过 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,纬向断裂强力与纬向断裂强度又会呈下降趋势,但下降后纬向断裂保持率仍维持在 100% 以上.原因可

能是在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前空气中的 O_2 会与 PPS 支撑体发生氧化交联反应占主导地位,使得 PTFE/PPS 复合膜的断裂强力与断裂强度有所增加,但温度在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,温度对 PTFE/PPS 复合膜的力学性能的影响占主导地位才会出现下降趋势.根据 SO_2 气体腐蚀的响应面实验发现,腐蚀温度与 SO_2 浓度对 PTFE/PPS 复合膜的力学性能影响较显著,且温度的影响大于 SO_2 浓度,温度大于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时纬向断裂强力下降趋势明显.腐蚀时间的影响不显著,说明时间对 PTFE/PPS 复合膜影响作用最缓慢.上述结果表明 PTFE/PPS 复合膜适用于温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下、 SO_2 浓度低于 $2\ 096\text{ mg/m}^3$ 的环境中.

参考文献:

[1] 朱召平, 姜 彤, 信明勋, 等. 高温超净电袋复合除尘技术及其在水泥行业的应用前景探讨[J]. 水泥, 2020, 47(4): 51—54.

[2] 崔全禹. 燃煤锅炉烟气除尘技术分析与选型[J]. 中国电力企业管理, 2022, 30(18): 94—95.

[3] Xu Q, Wang G, Xiang C, et al. Preparation of a novel poly(ether ether ketone) nonwoven filter and its application in harsh conditions for dust removal[J]. Sep Pu-

- rif Technol, 2020, 253(15): 117555.
- [4] Jiang D, Zhang W, Liu J, *et al.* Filtration and regeneration behavior of polytetrafluoroethylene membrane for dusty gas treatment[J]. Korean J Chem Eng, 2008, 25(4): 744—753.
- [5] Huang J, Zhang J, Hao X, *et al.* Study of a new novel process for preparing and co-stretching PTFE membrane and its properties[J]. Eur Polym J, 2004, 40(4): 667—671.
- [6] 李小强. 布袋除尘器设计选型中的几个关键影响因素[J]. 四川有色金属, 2022, 29(1): 44—47.
- [7] 侯俊. PPS+PTFE 复合针刺毡滤料的研究及应用[J]. 科技与创新, 2016, 3(4): 105.
- [8] 李东梁, 武文斌. 袋式除尘器设计及过滤材料的选择[J]. 粮食与食品工业, 2009, 16(2): 32—34.
- [9] 邢剑. 聚苯硫醚抗氧化改性及其结构与性能的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T6719—2009: 袋式除尘器技术要求[Z]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [11] Company C C P. Chemical Resistance Guide[ES/OL] [2022-08-07]. <http://www.cpcchem.com/bl/ryton-pps/en-us/Pages/ChemicalResistanceGuide.aspx>.
- [12] 王玉华. 两种滤料耐腐蚀性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
- [13] Belgada A, Charik F Z, Achiou B, *et al.* Optimization of phosphate/kaolinite microfiltration membrane using Box-Behnken design for treatment of industrial wastewater[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(1): 104972.
- [14] Kamelian F S, Mohammadi T, Naeimpoor F. Fast, facile and scalable fabrication of novel microporous silicalite-1/PDMS mixed matrix membranes for efficient ethanol separation by pervaporation[J]. Sep Purif Technol, 2019, 229(15): 115820.
- [15] 刘宇, 何本桥, 李建新. 响应面法优化联苯聚酰胺中空纤维复合膜制备工艺[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(6): 19—24.
- [16] 国家棉纺织产品质量监督检验中心, 中国纺织总会标准化研究所, GB/T3923.1—2013, 纺织品织物拉伸性能 第1部分: 断裂强力 and 断裂伸长率的测定条样法[S]. 北京: 国家技术监督局, 2013.
- [17] 上海纺织科学研究所, 国家棉纺织产品质量监督检验中心, GB/T 5453—1997, 纺织品织物透气性的测定[S]. 北京: 国家技术监督局, 1997. [18] 杭州水处理中心, HY/T 039—1995, 微孔滤膜孔性能测定方法[S]. 北京: 国家海洋局, 1995.
- [19] 李文刚, 路海冰, 黄标, 等. 热处理聚苯硫醚的红外光谱分析[J]. 合成纤维工业, 2012, 35(2): 71—73.
- [20] 刘艳伟, 芦艾, 杨海波. 聚苯硫醚热交联特性研究进展[J]. 高分子通报, 2012, (08): 74—79.

Effect of high temperature gas environment on the properties of PTFE/PPS composite membrane

CUI Kaihui, FENG Shasha, ZHOU Ming,
ZHONG Zhaoxiang, XING Weihong

(Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing Tech University,
State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing 210009, China)

Abstract: PTFE/PPS composite membrane is one of the most widely used composite membranes in the field of low and medium temperature dust removal, and its service life is significantly affected by flue gas conditions. According to the application environment of PTFE/PPS composite membrane, the anti-aging performance of the membrane was tested by high temperature gas corrosion. The effect of oxygen on the aging resistance of PTFE/PPS composite membrane was studied, and the response surface of tensile strength of the membrane was established based on the SO_2 concentration, corrosion temperature and time. The results showed that the zonal fracture strength of the PPS support increased due to the oxidative cross-linking reaction in oxygen atmosphere, and reached the maximum value of 2 132.2 N after 48 h of 200 °C aging. From the response surface, increasing the corrosion temperature and SO_2 concentration has a

(下转第 67 页)