

聚芳硫醚砜的制备方法及其性能研究

刘洪,李玉凤,范永志,张秋静

(四川中科兴业高新材料有限公司,四川眉山620031)

摘要:以4,4-二氯二苯砜(DCDPS)和硫氢化钠为单体,*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和水为溶剂,并引入第三单体,制备了聚芳硫醚砜(PASS)树脂。研究了第三单体的种类和用量、含水量对聚芳硫醚砜分子质量和收率的影响。采用马弗炉、乌氏黏度计、差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)对PASS树脂进行性能分析。在以1,2,4-三氟氯苯为第三单体, $n(\text{DCDPS}):n(\text{硫氢化钠}):n(\text{第三单体})=1:1:0.2$ 等最佳反应条件下,所得PASS树脂的特性黏数为0.31,收率为89.51%,灰分<0.5%,玻璃化转变温度 T_g 为227℃,热分解温度 T_d 为412℃。

关键词:聚芳硫醚砜;1,2,4-三氟氯苯;水

中图分类号:TQ326

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0145-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.035

Preparation and properties of high molecular weight poly (arylene sulfide sulfone)

LIU Hong, LI Yu-feng, FAN Yong-zhi, ZHANG Qiu-jing

(Sichuan Develop China Teach New Materials Co., Ltd., MeiShan 620031, China)

Abstract: Poly (arylene sulfide sulfone) PASS was prepared using (4-chlorophenyl) sulfone (DCDPS) and sodium hydrosulfide as main monomer, *N*-methyl pyrrolidone (NMP) and water as mixed solvent, and other third monomer. The influence of the type and amount of third monomers, the content of water on the molecular weight and yield of PASS were studied. The performance of PASS was analyzed by DSC, viscometer, and TGA. The optimal reaction conditions are as follows: the third monomer is 1,2,4-Trifluorobenzene, DCDPS: sodium hydrosulfide: third monomer = 1:1:0.2, H₂O: sodium hydrosulfide = 10:1, the viscosity of PASS resin is 0.31, the yield is 89.51%, Ashes <0.5%, the T_g is 227℃, the T_d is 412℃.

Key words: poly (arylene sulfide sulfone); 1,2,4-Trifluorobenzene; water

聚芳硫醚砜(PASS)由于兼具结晶性树脂和无定形树脂的共同优点,具有耐热、耐腐蚀及优异的力学性能^[1]。而且由于其分子链结构中具有芳基砜结构,使其具有比聚苯硫醚(PPS)更优良的抗冲、抗弯、绝缘以及优良的加工性能^[2-3]。近年来广泛应用于汽车工业、电子电器、机械、军事工业等领域,已成为当今世界塑料工业中增长速度最快的特种工程塑料之一。

国内对于PASS材料的研究虽然已步入国际先进水平,但在高性能PASS树脂的合成及产业化方面还有较大差距。目前PASS主要是以DCDPS和含水硫化钠为单体在高压釜内进行缩聚反应得到的,在大规模工业化生产过程中存在产品收率低,分子质量不高,性能不稳定和生产成本高等问题^[4-6]。此外,目前工业上所使用的含水硫化钠纯度较低,使物料很难达到精确的配比,这对产品质量的影响也较大。

为解决以上问题,笔者以DCDPS和硫氢化钠为单体,在极性有机溶剂中采用复合催化剂,通过在反应体系中引入第三单体制备PASS树脂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4-二氯二苯砜(DSDCP),工业级,湖北远成

赛创科技有限公司生产;液体硫氢化钠,质量分数为32%,工业级,天津滨海源鑫化工有限公司生产;催化剂,分析纯,实验室自制;氢氧化钠,质量分数为99%,工业级,青海宜化化工有限责任公司生产;NMP,质量分数为99%,工业级,南京金龙化工有限公司生产;NMP,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;对二氯苯,质量分数为99.8%,工业级,江苏扬农集团有限公司生产;对二氟苯,质量分数为99%,工业级,射阳县宝硕化工有限责任公司生产;2,6-二氯苯腈,分析纯,江苏万隆科技有限公司生产;1,2,4-三氯苯,质量分数为99%,工业级,成都润泽本土化工有限公司生产。马弗炉: SX-4-10型,北京科伟永兴仪器有限公司生产;平型乌氏黏度计,浙江台州市椒江玻璃仪器厂生产;差示扫描量热分析仪(DSC),Perkin Elmer 8000型,美国PerkinElmer股份有限公司生产;热重分析仪(TGA),Nicolet is 10型,美国Thermo公司生产。

1.2 实验过程

将称量好的NMP、液体硫氢化钠、氢氧化钠、催化剂以及约占总质量50%的DCDPS投入到脱水釜中,在氮气保护下将体系升温脱水,当脱水量达到预定要求后,将预聚物转移至聚合釜内。

选择性的向反应釜内加入适量蒸馏水对预聚物进行降温,当温度降到指定要求后将 DCDPS 的 NMP 溶液缓慢滴加至聚合釜内;滴加完毕后,通氮气置换掉釜内空气,将体系温度按规定的升温速率升至 200℃,然后恒温反应 3 h 得到低分子质量聚合物。

将得到的低分子质量聚合物降温至 170℃ 以下,再将第三单体的 NMP 溶液缓慢滴加至聚合釜内;通氮气置换掉聚合釜内空气,将该体系温度按规定的升温速率升高至 215℃,然后继续恒温反应 2 h 得到高分子质量聚合物。

将得到的高分子质量聚合物降温至 100℃ 以下,出料,并与水按一定比例进行混合,然后经固液分离装置进行分离,得到固体颗粒;将固体颗粒经洗涤、干燥、包装得到 PASS 产品。

1.3 测试与表征

(1) DSC 测试方法:称取样品(8.7 ± 0.5) mg,在氮气气氛,氮气流速为 100 mL/min 下,于 30℃ 保温 1 min;以 50℃/min 的速率从 30℃ 升温至 300℃,在 300℃ 下保温 5 min;从 300℃ 以 10℃/min 的速率降至 30℃,于 30℃ 保温 5 min;从 30℃ 以 10℃/min 的速率升温至 300℃;在处理数据时取的是第 6 段的曲线。

(2) TGA 测试方法:称取 5 ~ 10 mg 样品,升温速率为 20℃/min,于氮气气氛下进行测试。

(3) 马弗炉测 PASS 灰分的方法:称取试样 1 ~ 2 g 置于 800℃ 恒重的 75 mL 的瓷坩埚中,先于电炉上熔融,再置于设定温度为 400℃ 的马弗炉中逐渐炭化 1 ~ 2 h,直至不再有烟雾产生,若炭化不完全,可取出冷却后逐滴加入约 5 mL 浓硫酸,刚好使残留物完全润湿,加热到不再冒烟为止,继续于 800℃ 的马弗炉中灼烧 2 ~ 3 h 至恒重。

(4) 乌氏黏度计测 PASS 特性黏数的方法:在温度为(30 ± 1)℃,溶剂为分析纯 NMP,溶液质量浓度为 0.5 g/dL 的条件下,以一点法测量树脂的特性黏度,并计算特性黏度:

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)]^{1/2}/C$$

式中: C 为 PASS 的 NMP 溶液的质量浓度, g/dL; η_{sp} 为增比黏度; η_r 为相对黏度。

2 结果与讨论

2.1 第三单体种类对聚合反应的影响

在聚合反应前期温度为 200℃,反应时间为 3 h,后期温度为 215℃,反应时间为 2 h,体系中含水量为 0, $n(\text{DCDPS}):n(\text{硫化钠}) = 1:1$, $n(\text{第三单})$

体): $n(\text{硫化钠}) = 0.1:1$ 时,考查第三单体种类对聚合反应的影响,结果如表 1 所示。

表 1 第三单体种类对聚合反应的影响

第三单体种类	特性黏数	收率/%
对二氯苯	0.11	65.17
对二氟苯	0.15	76.43
2,6-二氯苯腈	0.13	71.30
1,2,4-三氯苯	0.18	82.32
1,2,4-三氟苯	0.19	83.09

由表 1 可以看出,当选择 1,2,4-三氟苯为第三单体时, PASS 的特性黏数和收率最大。原因是 1,2,4-三氟苯具有 3 个活性反应点,在一定条件下,他可以将 3 个小分子 PASS 连接起来形成 1 个很大的渔网状分子结构,这在一定程度上大大提高了分子质量和产品收率;虽然 1,2,4-三氯苯也有 3 个活性点,但是其活性却远不如 1,2,4-三氟苯。

2.2 第三单体加入量对聚合反应的影响

在聚合反应前期温度为 200℃,反应时间为 3 h,后期温度为 215℃,反应时间为 2 h,体系中含水量为 0, $n(\text{DCDPS}):n(\text{硫化钠}) = 1:1$,第三单体为 1,2,4-三氟苯时,考查第三单体加入量对聚合反应的影响,结果如表 2 所示。

表 2 第三单体加入量对聚合反应的影响

$n(1,2,4\text{-三氟苯})/n(\text{硫化钠})$	特性黏数	收率/%
0.05	0.14	80.13
0.10	0.19	83.09
0.15	0.20	83.27
0.20	0.22	85.43
0.25	0.19	78.51
0.30	0.18	74.04

由表 2 可以看出,第三单体的加入量并不是越多越好,1,2,4-三氟苯和硫化钠的最佳摩尔比为 0.2:1。原因是 1,2,4-三氟苯虽然可以促进小分子质量 PASS 间相互结合形成大分子质量的网状结构,但其毕竟还是小分子,再加上苯环上的 C—F 键键能较强,在实验合成过程中并不是每个 1,2,4-三氟苯都能顺利接到大分子上,故造成随着其加入量的增加,树脂特性黏数反而降低的现象。

2.3 含水量对聚合反应的影响

在聚合反应前期温度为 200℃,反应时间为 3 h,后期温度为 215℃,反应时间为 2 h, $n(\text{DCDPS}):n(\text{硫化钠}) = 1:1$,第三单体为 1,2,4-三氟苯,且 $n(1,2,4\text{-三氟苯}):n(\text{硫化钠}) = 0.2:1$ 时,考查了体系中含水量对聚合反应的影响,结果如表 3 所示。

表3 含水量对聚合反应的影响

$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{硫化钠})$	特性黏数	收率/%
0	0.22	85.43
4	0.22	86.29
6	0.26	88.13
8	0.27	88.43
10	0.31	89.51
12	0.29	90.11
14	0.26	88.64

由表3可以看出,当 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{硫化钠})=10:1$ 时,最终得到的PASS产品的特性黏数和收率都较好。原因是:在一定条件下,水的存在可以促进聚合反应,PASS的合成属于亲核取代反应,在极性较大的水分子存在的条件下,4,4-二氯二苯砜的C—Cl键更易发生断裂,促进聚合反应,但是如果水的加入量过多,各组分的浓度会相应降低,反而不利于聚合。

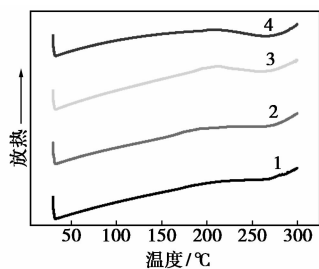
2.4 实验重复性分析

根据以上实验确定PASS的合成方案为:聚合反应前期温度为 200°C ,反应时间为3 h,后期温度为 215°C ,反应时间为2 h; $n(\text{DCDPS}):n(\text{硫化钠})=1:1$;第三单体为1,2,4-三氟苯,且 $n(1,2,4\text{-三氟苯}):n(\text{硫化钠})=0.2:1$;反应体系中必须要含有一定量的水,且含水量为 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{硫化钠})=10:1$ 。按照以上合成方案进行四组平行实验,然后测定各组产品的特性黏数、收率和灰分,结果如表4所示。

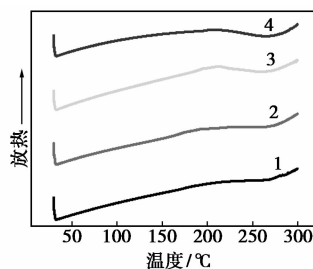
表4 平行实验结果

序号	特性黏数	收率/%	灰分/%
1	0.31	89.51	0.34
2	0.32	90.13	0.41
3	0.29	92.44	0.25
4	0.31	88.65	0.37

利用DSC仪分别测定4组实验所得产品的 T_g ,结果如图1所示;再利用TGA仪测定平行实验所得产品的热分解温度 T_d ,结果如图2所示。



1—第1组;2—第2组;3—第3组;4—第4组

图1 PASS的 T_g 测定结果

1—第1组;2—第2组;3—第3组;4—第4组

图2 PASS的 T_m 谱图

由图1可以看出,各曲线所对应的PASS的玻璃化转变温度 T_g 分别为 225 、 227 、 224.5 、 227.6°C ,即各组实验所得到的PASS树脂的玻璃化转变温度相近;由图2可以看出,各曲线所对应的PASS的热分解温度 T_d 分别为 402.51 、 412.77 、 402.48 、 392.52°C ,即各组实验所得到的PASS树脂的热分解温度相近。由此可以看出,平行实验所得产品性能比较稳定,即该实验配方的重复性好,产品较稳定。

3 结论

(1)通过实验研究了第三单体的种类及加入量,以及反应体系中水含量对PASS树脂合成的影响,确定了PASS的最佳制备工艺:聚合反应前期温度为 200°C ,反应时间为3 h,后期温度为 215°C ,反应时间为2 h; $n(\text{DCDPS}):n(\text{硫化钠})=1:1$;第三单体为1,2,4-三氟苯,且 $n(\text{DCDPS}):n(\text{硫化钠}):n(\text{第三单体})=1:1:0.2$;反应体系中必须含有一定量的水,且含水量为 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{硫化钠})=10:1$ 。

(2)利用该技术路线进行PASS的生产,产品性能稳定,实验重复性好。

(3)本实验中,只对第三单体的种类和加入量以及合成体系中的含水量进行了讨论,后续还可以对物料配比、聚合温度、聚合时间、催化剂和溶剂等做进一步研究^[7]。

参考文献

- [1] 李素英,孔雨等.聚芳硫醚砜(PASS)研究进展[J].中国材料进展,2015,34(12):879-889.
- [2] 胡福增,焦扬声.聚芳硫醚砜的研究-合成、结构及热稳定性[J].华东化工学院学报,1982,(2):162-168.
- [3] Yang Jie, Long Shengru, et al. The method of preparation of polyarylene sulfide sulfone; China, 1461763[P]. 2003-12-17.
- [4] Wang Huadong. Studies on the synthesis and characterization and properties of poly(phenylene sulfide sulfone)[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003.
- [5] 杨杰,王孝军.聚芳硫醚类树脂的研究及其产业化[J].塑料工业,2006,34(5):309-312.
- [6] 杨杰.聚芳硫醚树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [7] 姚栋夫,蒋文伟,等.硫化锂法合成线性高分子聚苯硫醚的研究[J].化工新型材料,2013(12):50-52. ■