

聚苯硫醚的硫化钠法常压合成 实验研究及其结构表征^{*}

冯辉霞, 张建强

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:聚苯硫醚(PPS)是一种新型的特种工程塑料。在催化剂 Na_2CO_3 的作用下,用对二氯苯(*p*-DCB)和脱水后的硫化钠在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中常压合成聚苯硫醚。实验中主要研究了硫化钠脱水率、反应温度、原料摩尔比和反应时间对该反应的影响,并提出了可能的缩聚反应机理。结果表明:合成反应条件是最佳反应温度为 $(195 \pm 5)^\circ\text{C}$,最佳 $n(\text{Na}_2\text{S}) : n(\text{p-DCB}) = 1.1 : 1$,最佳反应时间为 10 h,硫化钠脱水率在 70% 以上即可得到白色产品,采用的红外光谱、拉曼光谱、热失重及 *X*-粉末衍射等现代仪器分析方法表征了其结构。

关键词:聚苯硫醚;硫化钠缩聚反应;*N*-甲基吡咯烷酮

中图分类号: TQ 326.53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-0511(2007)06-0009-06

聚苯硫醚(Polyphenylene Sulfide, PPS)是 1973 年在美国开始工业化生产的一种具有优异性能的新型工程塑料。聚苯硫醚是迄今为止世界上性价比最高的特种工程塑料之一,所以尽管聚苯硫醚的发展时间不长,但已成为特种工程塑料第一大品种。聚苯硫醚具有耐热性,阻燃性,绝缘性,其强度和硬度均较高,制品的尺寸稳定性好,由于 PPS 与无机填料,增强纤维的亲性和与其它高分子材料的相容性好,因而可制成不同的增强填充品种及高分子合金,主要在机械化工、电气工业、汽车工业、航空、食品加工等特殊领域得到广泛应用。

中国对聚苯硫醚的主要研究工作开始于 1970 年,目前国内的聚苯硫醚主要用于防腐涂层,预计今后将在注塑料的应用方面开发研制出新牌号的聚苯硫醚,并拓展新的应用领域。

目前常用的聚苯硫醚合成方法有硫化钠法、硫磺溶液法、对卤代苯硫酚盐熔融或溶剂缩聚法、硫化氢法等^[1~6]。

笔者采用硫化钠法进行常压合成聚苯硫醚的实验研究,主要研究的硫化钠脱水性对合成反应的影

响及提出的可能反应机理结果未见文献报道^[7~9]。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$):分析纯,莱阳市双双化工有限公司;对二氯苯(*p*-DCB):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;无水碳酸钠(Na_2CO_3):分析纯,天津市化学试剂六厂三分厂;市售 PPS 原粉(PPS-hb):工业级,四川得阳科技股份有限公司。

1.2 原料处理

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分子量为 240.14, 质量分数 98%, 含有结晶水。采用釜外脱水的方法进行原料预处理,具体操作为将一定量的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 置于真空干燥箱内,在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 下脱水,时间为 36 h,脱水率可达 70% 以上。

1.3 聚苯硫醚的合成方法及工艺流程^[10~13]

1.3.1 聚苯硫醚的合成方法

将一定量脱水后的 Na_2S 与 *p*-DCB 按照一定的配比加入到三口反应器中,同时加入一定量的溶剂 NMP 和无水碳酸钠,迅速升温并控制反应温度在 $180 \sim 200^\circ\text{C}$,不高于 202°C 以上(NMP 的沸点为 202°C)。恒温恒速搅拌下,反应一定时间

收稿日期:2007-09-01

作者简介:冯辉霞(1966-),女,甘肃临夏人,兰州理工大学教授,博士,硕士生导师,主要研究方向为高分子合成。

* 基金项目:甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS062-B250279)。

后,将反应物冷却到 100 ℃ 以下,用蒸馏水洗涤,过滤多次,直到滤液中无氯离子时,将滤饼再用丙酮溶液洗涤,过滤 3 次,干燥后即得到固体白色粒状产物聚苯硫醚。

1.3.2 聚苯硫醚的工艺流程

采用硫化钠法进行聚苯硫醚的常压合成,其工艺流程见图 1。

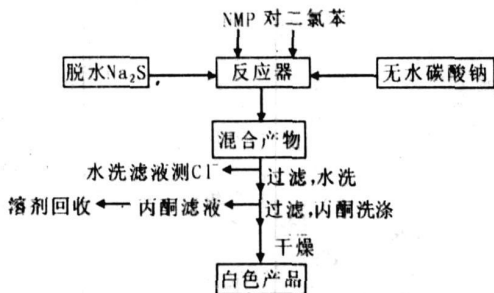
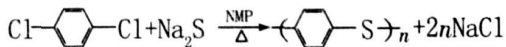


图 1 硫化钠法进行常压合成聚苯硫醚工艺流程简图

1.4 聚苯硫醚的反应原理

硫化钠法聚苯硫醚的合成,是在 NMP 溶剂中,通过真空脱水后的 Na₂S 与对-二氯苯在常压下发生缩聚反应而完成的,其反应方程式如下:



1.5 结构表征测试方法

1.5.1 红外光谱分析(FT-IR)

采用 Nicolet AVTAR 360 FT-IR 型红外光谱仪,试样采用溴化钾压片,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内摄谱。

1.5.2 热失重分析(TGA)

用 WCT-2C 热分析仪在 N₂ 氛围下测定试样的热失重性能,升温速率 10 ℃/min, TG 量程:10 mg, DTG 量程:2 mg/min。

1.5.3 红外拉曼光谱分析(Raman)

采用 Nexus 670 型拉曼光谱仪,分束器:镀硅 CaF₂,拉曼光谱分辨率:0.80 cm⁻¹,在 100~3 600 cm⁻¹ 范围内摄谱。

1.5.4 X-射线粉末衍射分析(XRD)

在岛津-XRD6000 型衍射仪上进行,实验条件:Cu 辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA,连续记谱扫描,扫描速度 8°/min,扫描范围 2°~80°。

2 结果及讨论

2.1 Na₂S · 9H₂O 脱水率对合成 PPS 产量的影响

以 NMP 为溶剂,以无水碳酸钠为催化剂,控

制合成反应温度在 180~200 ℃,反应时间为 10 h,考察了不同 Na₂S · 9H₂O 脱水率对合成 PPS 产量的影响,其结果见表 1、图 2。

表 1 不同 Na₂S · 9H₂O 脱水率对合成 PPS 产量的影响

实验序号	脱水时间/h	脱水率/%	PPS 产量/g
1	0	0	4.2
2	12	52.6	5.1
3	24	68.1	6.5
4	36	71.6	6.7
5	48	86.5	6.3

实验结果表明:Na₂S · 9H₂O 脱水时间越长,其脱水率越高,但对合成 PPS 的产量的影响不同。如图 2 所示,脱水时间在 0~24 h,脱水率升高则 PPS 的产量增大,增长速度快,脱水时间在 24~48 h 之间,这种影响减缓,而且在脱水时间达 36 h,脱水率为 71.6% 时,合成 PPS 的产量最大,脱水时间在 36 h 以上其产量反而有所下降。

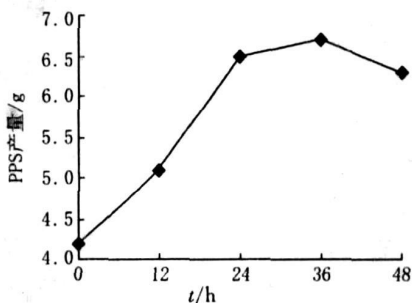


图 2 不同 Na₂S · 9H₂O 脱水率对合成 PPS 产量的影响

当反应在 180~200 ℃、反应时间 10 h、常压及搅拌条件下进行时,由于溶剂 NMP 的强烈吸水性,少量 Na₂S · 9H₂O 中结晶水的存在,可使少量水能和溶剂发生协同作用以有利于亲核反应发生,使缩聚反应顺利进行,综合产物产量数据,Na₂S · 9H₂O 的釜外脱水时间为 36 h。

2.2 PPS 合成条件的分析

以 NMP 为溶剂,以无水碳酸钠为催化剂,采用 Na₂S · 9H₂O 釜外脱水时间 36 h 常压合成 PPS,考察了合成反应温度,合成反应时间,原料配比及其它因素对合成 PPS 产量的影响,其结果见图 3~图 5。

2.2.1 反应时间对合成 PPS 产量的影响

合成反应时间对 PPS 产量的影响见图 3。

从图 3 可以看出,反应时间从 6~10 h 增加时,产物的产量增大,从节约能源考虑,取 10 h 即可。

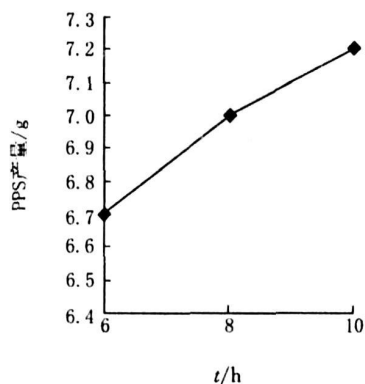


图 3 反应时间对合成 PPS 产量的影响

2.2.2 反应温度对合成 PPS 产量的影响

合成反应温度对 PPS 产量的影响见图 4。

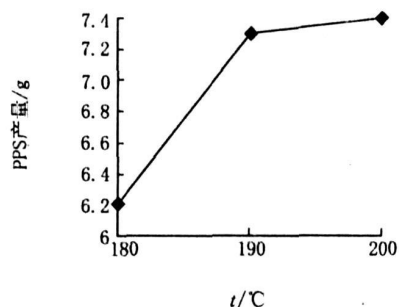


图 4 反应温度对合成 PPS 产量的影响

一般地,反应温度越高,反应速度越快,但由于作者所用溶剂 NMP 沸点为 202 °C,温度太高, NMP 大量汽化,导致溶剂挥发损失,从而影响到 PPS 的产量。

从图 4 可以看出,在 180~200 °C 反应温度升高时,产物的产量增大。当温度低于 180 °C 时,得到的是低聚物,当温度在 180 °C 以上时,缩聚反应温度越高,产量越高。在 180~190 °C, PPS 产量增长较快,当温度在 190~200 °C,产量增长变慢,这可能是由于体系中的溶剂接近沸点温度,挥发增加引起的,由于是在常压下进行实验,体系的温度不会超过 NMP 的沸点,最佳反应温度应为 (195±5) °C。

2.2.3 原料物质的量比对合成 PPS 产量的影响

图 5 是不同原料物质的量比对合成 PPS 产量的影响,可以看到,原料物质的量比为 1.1 : 1 时,合成 PPS 产量最高,原料物质的量比为 1 : 1 时,合成 PPS 产量最低,原料物质的量比为 1.2 : 1 时,合成 PPS 产量反而下降。

该反应是不可逆缩聚反应,理论上 Na₂S 和 *p*-DCB 物质的量之比为 1 : 1。但由于原料 Na₂S

· *x*H₂O 中含有少量 Na₂S₂O₃ 和 Na₂SO₃ 等含硫杂质,这些杂质在聚合反应过程中经化学变化有可能参与聚合反应,另外,还考虑结晶水的存在,使 Na₂S · *x*H₂O 在聚合反应中的投加量要增大,采用 Na₂S · *x*H₂O 过量,即 $n(\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}) : n(p\text{-DCB}) = 1.1 : 1$ 。

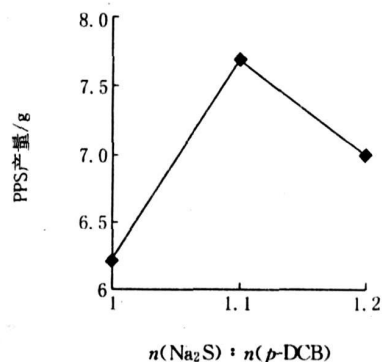


图 5 原料物质的量比对合成 PPS 产量的影响

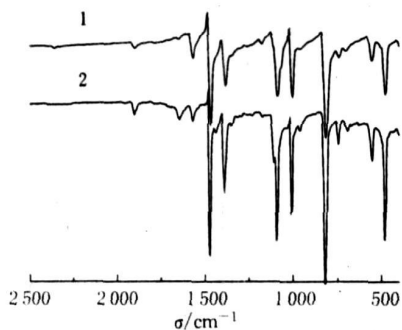
2.2.4 其它因素分析

过量的钠离子对产物质量和产量也有影响^[14]。由于氯化钠在 NMP 溶剂中具有一定的溶解度(25 °C 时,氯化钠在 NMP 中的溶解度为 0.0027 mol/L)。产物中钠离子质量分数在 10⁻⁶ 左右时,外观呈微黄^[14],过量的钠离子会使 PPS 的力学性能不稳定,热失重温度降低,耐溶剂性下降,而无机离子的存在会显著降低 PPS 作为电子、电器封装材料的绝缘性,直接影响了 PPS 分子量的大小及电性能。实验中采用 $n(\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}) : n(p\text{-DCB}) = 1.2 : 1$ 制备的 PPS 产物颜色带有黄色,产量低,这是由于 Na₂S 量增大使产物含 Na⁺ 增加所引起的。

2.3 PPS 产物结构表征

2.3.1 红外光谱分析(FT-IR)

图 6 为市售 PPS 原粉和合成的 PPS 产物红外光谱图。由图可知,市售 PPS 原粉及合成的 PPS 产物在 1568~1573、1465~1472、1385~1395 cm⁻¹ 处都有苯环骨架上的 C=C 伸缩振动峰;在 1090~1185 cm⁻¹ 处是苯环上 C-S 键的振动峰;810~818 cm⁻¹ 处是苯环的对位取代质子的面外弯曲振动吸收峰;这些都是聚苯硫醚的特征吸收峰。这说明硫原子已进入了聚合物单元链中,进行对位取代,在 740~745 cm⁻¹ 处出现了 C-Cl 键的振动峰,可以判断聚合物是氯封端的。

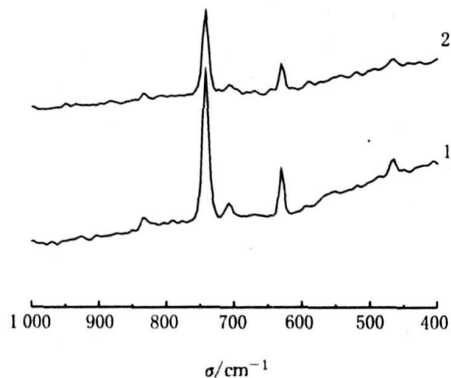


1—市售 PPS 原粉; 2—合成的 PPS 产物

图 6 PPS 的 FT-IR 谱图

2.3.2 拉曼光谱分析

由于双硫键对聚苯硫醚的性能影响很大,因此,聚苯硫醚结构中双硫键是否存在,是判断合成方法及工艺是否成功的一个主要判断依据。图 7 为市售 PPS 原粉和合成的 PPS 产物拉曼光谱图。



1—市售 PPS 原粉; 2—合成的 PPS 产物

图 7 PPS 的拉曼光谱

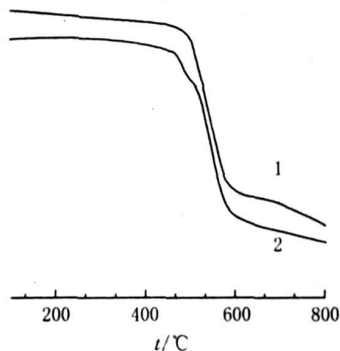
在拉曼光谱中,双硫键吸收振动峰出现在 539 cm^{-1} 附近。由图 7 可知,在 $510\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 没有发现吸收峰,这说明合成成功。

2.3.3 热失重分析(TGA)

图 8 为市售 PPS 原粉和合成 PPS 产物的热失重曲线图。

从图 8 中可以看出,市售 PPS 原粉与合成产

品的热失重曲线基本相同。两者都在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的氮气中能保持稳定,超过此温度开始降解,热分解温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

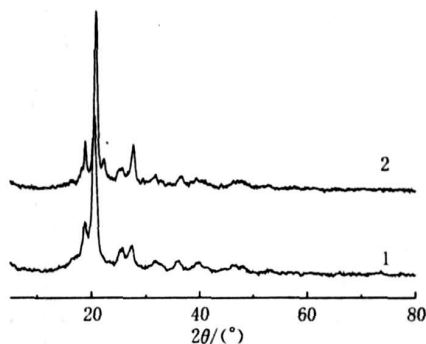


1—市售 PPS 原粉; 2—合成的 PPS 产物

图 8 PPS 的热失重曲线

2.3.4 XRD 分析

图 9 为市售 PPS 原粉和合成 PPS 产物的 X 射线衍射图。



1—市售 PPS 原粉; 2—合成的 PPS 产物

图 9 PPS 的 X 射线衍射谱图

可以看出,在 $2\theta=18.5^\circ\sim 22.5^\circ$ 出现强衍射峰,可以认为合成 PPS 是结晶型聚合物。

2.4 硫化钠法聚苯硫醚的合成反应机理分析

通过对 Na_2S 脱水率、无水碳酸钠催化剂、NMP 极性有机溶剂等因素对聚合反应的影响,并结合文献提出如下的三阶段反应机理,见图 10。

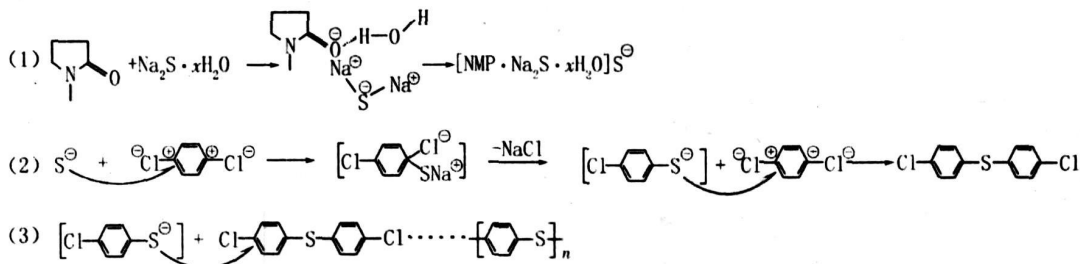


图 10 聚苯硫醚合成的反应机理

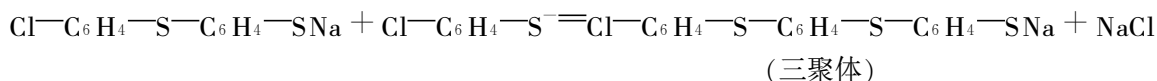
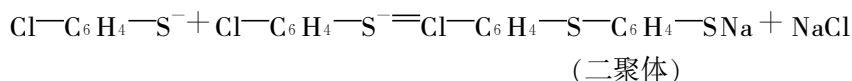
(1) 反应开始前溶剂化作用阶段

$\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 NMP 体系中, 释放出少量的结晶水, 水分子中氧原子的电负性很强,

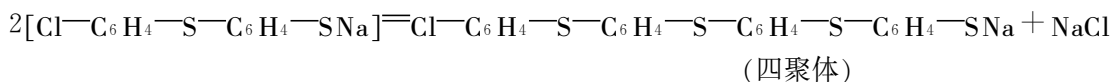
O—H 键的极性也很强, 共用电子对强烈地偏向氧原子, 使 H 原子几乎成为“裸露”质子, 这个半径很小带部分正电荷的 H 核, 允许带部分负电荷的其它原子充分接近它形成氢键; 而 NMP 属于非质子偶极溶剂, 其中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 双键中氧原子的电负性比碳原子大, 所以 π 电子云的分布偏向氧原子, 氧原子上带部分负电荷, 这样溶剂 NMP 具有较强的吸水性, 即与 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 少量的结晶水以氢键的形式结合。

溶剂化的 NMP 中, 带部分负电荷的氧暴露在外, 可以吸引 Na^+ , 生成无活性的络合离子, 使亲核试剂硫负离子暴露出来, 有助于硫负离子进攻亲核受体, 从而引发反应。

(2) 中间体引发剂的生成阶段(对氯苯基硫酚



二聚体则也可以完成自缩聚的慢速反应:



任何低聚物都可以相互聚合, 如此逐步进行下去, 即得到高分子聚苯硫醚, 副产物氯化钠。

研究表明: 反应前, 由于偶极溶剂 NMP 溶剂化阳离子, 形成了新的络合物, 暴露的亲核试剂硫离子, 其进攻亲核受体对二氯苯, 生成了充当中间体引发剂的对氯苯基硫酚钠, 进一步提高了硫离子的亲核性, 去离子基团 Cl^- 离去形成副产物 NaCl, 而 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^-$ 继续进攻亲核受体对二氯苯发生芳香亲核取代反应, 逐步聚合生成产物 PPS。

3 结论

(1) 以 NMP 为溶剂, 以无水碳酸钠为催化剂, 使 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱水率达 70% 以上, $n(\text{Na}_2\text{S}) : n(p\text{-DCB}) = 1.1 : 1$, 控制合成反应温度为 $180 \sim 200^\circ\text{C}$, 最佳温度为 $(195 \pm 5)^\circ\text{C}$, 反应时间为 10 h, 常压下成功合成了聚苯硫醚, 所得产品为白色颗粒。

钠的形成)

硫离子进攻对二氯苯中的 C^+ 部分, 发生亲核反应, 生成中间体引发剂——对氯苯基硫酚钠。

对氯苯基硫酚钠中的 Cl^- 是去离子基团, 不易被溶剂化。而对氯苯基硫酚钠中的 Na^+ 被 NMP 强烈地溶剂化, 会产生包覆效果, 这将使中间体中的亲核性强的硫离子更加裸露, 有利于其与另外的 $p\text{-DCB}$ 继续反应而进行链增长。

对氯苯基硫酚钠释放其中的 Na^+ , 生成副产物 NaCl。

(3) 缩聚反应生成聚合物阶段

聚苯硫醚的合成过程, 存在快慢不同的两个反应, 快反应是低分子缩合, 慢反应是二聚体型自缩。

在低分子缩合的快速反应阶段, 活性的对氯苯基硫离子与另一对二氯苯分子发生亲核取代反应, 形成二聚体、三聚体等低聚物。

(2) 采用红外光谱、拉曼光谱、热失重及 X 粉末衍射等现代仪器分析手段, 进一步说明合成方法及工艺的合理性, 结果表明合成成功。

(3) 提出了硫化钠法聚苯硫醚的常压合成反应机理。

【参考文献】

- [1] 万涛. 聚苯硫醚的合成与应用[J]. 弹性体, 2003, (1): 38~43.
- [2] 陈明尧, 毛逢银, 向群, 等. 硫化钠法常压合成聚苯硫醚的研究[J]. 化工时刊, 2003, 17(10): 21~23.
- [3] Decker Owen H. Method of preparing poly(arylene sulfide) polymers, polymers and polymer blends [P]. US: 5328980, 1994-07-12.
- [4] Campbell, Robert W. *p*-Phenylene sulfide polymer [P]. US: 3919177, 1975-11-11.
- [5] Campbell, Robert W Edmonds Jr, et al. Production of *p*-phenylene sulfide polymers [P]. US: 4038259, 1977-07-26.
- [6] Nakamura, Yoshiaki, Nagaki, et al. Process for preparation of polyphenylene sulfide resins in the absence of specific polymerization assistants [P]. US: 5071949, 1991-12-10.
- [7] 罗吉星, 李浩. 高分子量聚苯硫醚树脂合成方法的改进[J].

- 合成化学, 1998, 6(2): 205~207.
- [8] 罗吉星, 杨云松. 线型高分子量聚苯硫醚的研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 1998, 35(3): 488~490.
- [9] 谢美菊, 严永刚, 等. 工业硫化钠法常压合成线型高分子量聚苯硫醚的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 170~172.
- [10] 杨杰, 余自力. 准线型高分子量聚苯硫醚树脂的合成研究[J]. 塑料工业, 1996, 24(1): 50~52.
- [11] 杨杰, 陈永荣. 线型高分子量聚苯硫醚树脂的合成研究[J]. 工程塑料应用, 1995, 23(4): 18~20.
- [12] 古旗高. 制备高密度线型高分子量聚苯硫醚的方法[P]. CN: 1309142, 2001-08-22.
- [13] 杨杰, 罗美明, 等. 支化反应型高分子量聚苯硫醚合成研究[J]. 化学研究与应用, 1995, 7(3): 271~276.
- [14] 王丁, 程斌, 王晓非, 等. 聚苯硫醚树脂合成中定量水对产品的影响[J]. 江西科学, 2006, 24(1): 41~43.

Study on the atmospheric air pressure synthesis of polyphenylene sulfide with sodium sulfide and its structure

FENG Hui-xia, ZHANG Jian-qiang

(School of Petrochemical Engineering Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Polyphenylene Sulfide(PPS) is a new kind of special engineering plastic. PPS resin is synthesized under the normal pressure condition with the dried sodium sulfide, *p*-dichlorobenzene (*p*-DCB), *N*-methyl pyrrolidinone (NMP) solvent, and catalyst sodium carbonate. The thesis mainly studies the influences of $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dehydration, reaction temperature, raw materials ratio and reaction time, also speculates on the polycondensation reaction principle. The results show that the optimal synthesis process is reaction temperature $(195 \pm 5)^\circ\text{C}$, reaction time 10h, raw materials ratio 1.1 : 1 and when the dehydration ratio exceed 70%, white appearance product will be got. Besides, the structures have been studied by IR spectrum, Raman spectrum, thermal analysis and X-ray diffraction spectrum.

Key words: Polyphenylene sulfide; Na_2S ; polycondensation; *N*-Methyl pyrrolidinone

《气体净化》2008 年征订启事

《气体净化》由全国气体净化信息站、全国气体净化技术协作网、南化集团研究院共同主办, 大 16 开, 双月刊, 是国内气体净化领域唯一专业期刊。是石油化工、天然气、合成氨、甲醇及相关科研、设计、生产和催化剂、设备制造等单位从事气体净化工作的广大科技人员沟通信息、交流技术的园地。办刊宗旨是服务生产, 推动行业进步。

主要报道上述领域生产过程原料气中的酸性气体(硫化物、二氧化碳、氮氧化物等)及氯、砷等各种杂质的脱除; 国内外行业动态、科研成果、技术创新、技术发展动态, 及时准确传递新技术、新

产品、新设备、新工艺的学术与技术交流信息。主要栏目有“技术进展”、“技术交流”、“试验研究”、“净化专利”、“新产品·新工艺”、“综合信息”及“文献题录”等。

《气体净化》愿竭诚为您发布各类信息, 包括技术需求、技术咨询、技术合作、技术转让及产品供求等。本刊全年订价 100 元(含邮费)。

地 址: 南京市大厂葛关路 699 号全国气体净化信息站

邮 编: 210048

电 话: 025-57057410

传 真: 025-57795064

E-mail: qtjh@vip.163.com