

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.006

高热稳定性封端聚苯砜树脂的合成及表征

陈锐斌,高红军,孙学科,王道波,张登,曹民,黄险波

(金发科技股份有限公司企业技术中心,广东省特种工程塑料重点实验室,广州 510663)

摘要:聚苯砜(PPSU)树脂端基与树脂耐热性能有重要关系。结合缩聚以及封端修饰方法合成一系列氯甲烷封端的 PPSU,利用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、离子色谱(IC)和端基滴定等方法对树脂的端基进行了测试和表征。采用热失重、高压毛细管流变仪和高温注塑等方法对比评估了不同端基组成比例 PPSU 树脂的热稳定性。研究表明,在聚合结束后通入氯甲烷气体 1 h,可获得高甲氧基、低酚端基含量的 PPSU 树脂,其热稳定性得到大幅提升,树脂黄度指数明显减小。

关键词:聚苯砜;缩聚;端基修饰;热稳定性

中图分类号: TG324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0025-05

Synthesis and Characterization of End Group Modified PPSU with High Thermostability

Chen Ruibin, Gao Hongjun, Sun Xueke, Wang Daobo, Zhang Deng, Cao Min, Huang Xianbo

(National-Certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Guangzhou 510663, China)

Abstract : A series of poly(phenylene sulfone) (PPSU) polymers with different end group compositions were synthesized from the monomers 4,4'-dichlorophenyl sulfone, 4,4'-biphenol through polycondensation and terminal chemical modification method. The end group of resultant polymers were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IC and end group titration. The TG, high pressure capillary rheological test, and high temperature molding methods were performed to assess the thermostability of the polymers. The results indicate that the PPSU resin with high methoxyl and low phenol end group content is obtained through introducing chloromethane gas for 1 h, and its thermal stability is greatly improved, and meanwhile the resin yellowness index is significantly reduced.

Keywords : poly(phenylene sulfone) ; condensation polymerization ; terminal chemical modification ; thermostability

聚苯砜(PPSU)树脂是耐高温无定形聚芳醚砜类树脂中的重要组成成员,玻璃化转变温度为 220℃左右,具有很高的强度以及优异的韧性,是特种工程塑料中兼具耐高温、透明且加工性能良好的材料,广泛应用于多种产品中,如管道、餐饮服务用品、隔膜、医疗托盘、高温烤箱和食品等^[1-3]。

近年来,国内 PPSU 树脂材料的需求以 10%~15% 的比例逐年增加,并于 2015 年需求量已达 8 000 t/a。随着环保的要求,国外公司 PPSU 的研发已由早期纯树脂原料发展到适应于多种领域需求的新型 PPSU 产品。PPSU 具有较好的生物相容性,

应用于多种医疗器械制品。凭借优异的耐热性、高强度、高透明性、无毒等性能,在欧盟限制聚碳酸酯(PC)在医药、食品中的应用之后,PPSU 作为新兴材料以其优越性逐步替代 PC,特别是代替 PC 用于婴儿奶瓶制品。PPSU 树脂在食品、医疗等领域越来越发挥其耐高温、透明的优势。然而,由于国内技术水平相对落后,PPSU 树脂外观性能较差,透光率偏低、黄度偏高,实际应用过程中在大多数情况下是无法接受的,这一问题成为限制其在颜色和外观敏感的应用中的发展。因此,为使模塑的透明的食品和饮料用产品具有审美吸引力,通常认为其必须满足

基金项目: 广州市科技计划项目(201806010042)

通讯作者: 高红军,博士,高级工程师,主要从事特种工程塑料研究 E-mail: gaohongjun@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-09-11

引用格式: 陈锐斌,高红军,孙学科,等. 高热稳定性封端聚苯砜树脂的合成及表征[J]. 工程塑料应用,2018,46(11): 25-29.

Chen Ruibin, Gao Hongjun, Sun Xueke, et al. Synthesis and characterization of end group modified PPSU with high thermostability[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 25-29.

两个要求:1) 低的黄度指数;2) 高的透光率。改善PPSU塑料制品的美观性成为促进PPSU本色料技术发展的关键问题。

为改善PPSU树脂的颜色等级,降低树脂的黄度指数,人们在工艺及配方方面做了部分研究工作。如C. 迪耶纳^[4]通过在碱性非质子溶剂中使用接近器壁的机械搅拌器进行聚合反应,对比不同搅拌效果优化得到较低黄度指数的树脂产物。M. J. 埃尔-希布里等^[5]在聚芳醚砜组合物中加入有机含磷化合物和着色剂或光学增亮剂,有机含磷化合物可以限制在共混工艺期间或者在随后的由制造者或最终使用的制造工艺期间对组合物进行熔融加工而进一步产生的黄色,加入光学增亮剂则可提高可见光谱中的透光率,将有机含磷化合物与痕量的蓝色到紫色染料和/或光学增亮剂结合,可抵消树脂中全部或者部分残留黄度。上述方法在解决美学需求方面已经取得了一定的成效,但解决方法难以控制,不易推广、局限性强、方法复杂,无法从根本上解决问题。

在PPSU的聚合过程中,多种因素均会对树脂产物的美学性能产生影响,如PPSU树脂的聚合工艺、单体和溶剂的品质等。树脂不同的末端端基具有不同的耐热性,如酚羟基端基耐热性低于氯端基,酚羟基在高温有氧条件下易发生氧化导致树脂黄变,颜色等级降低。因此,为系统研究PPSU树脂的热稳定性,降低树脂的黄度指数,采用氯甲烷封端的方法在聚合反应完成后对树脂进行端基修饰,获得部分甲氧基端基替代的PPSU树脂,并利用热重(TG)、高压毛细管流变仪和高温注塑等方法系统对比评估了树脂的热稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原料

环丁砜(TMS): 纯度99.5%, 辽阳光华化工有限公司, 经精馏处理;

高纯无水 Na_2CO_3 : 纯度99.8%, 台湾六和集团;

4,4'-二氯二苯砜: 纯度99.6%, 台湾六和集团;

4,4'-联苯二酚: 纯度99.8%, 台湾六和集团;

二甲苯: 纯度99.5%, 广州化学试剂厂;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC): 分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

乌氏黏度计: NCY型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

核磁共振(NMR)仪: UNITY-plus 400型, 美国

VARIAN公司;

毛细管流变仪: Rosand RH2000型, 英国Malvern仪器有限公司;

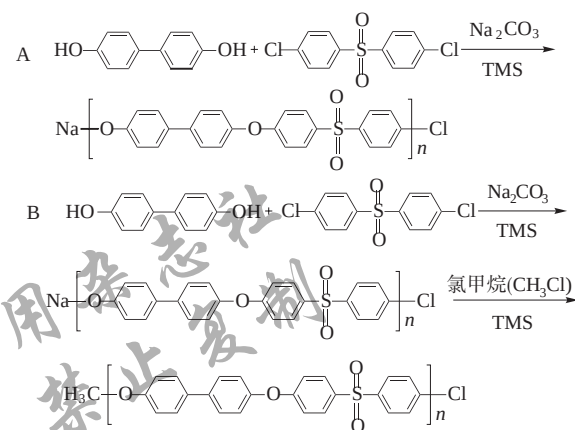
TG分析仪: 209 F3型, 德国Netzsch公司;

色差仪: ColorEye 7000A型, 美国Xrite公司;

离子色谱仪: ICS-90型, 美国Dionex公司。

1.3 聚合物的合成

按照相关文献资料合成了PPSU聚合物^[7-13], 未封端和封端PPSU树脂的合成路线如图1所示, 合成配方见表1。



A—未封端 PPSU 树脂; B—氯甲烷封端 PPSU 树脂

图1 未封端 PPSU 树脂及氯甲烷封端 PPSU 树脂的合成图

表1 PPSU 树脂聚合工艺及配方

样品 编号	4,4'-二氯二苯 砜 / mol	4,4'-联苯二 酚 / mol	聚合时 间 / h	氯甲烷通入时 间 / h
PPSU-1	30.6	30	2.5	0
PPSU-2	30.6	30	2.5	0.5
PPSU-3	30.6	30	2.5	1

在装有温度计、通氮气管、换热器、搅拌器的50 L聚合釜中依次加入5.586 kg (30 mol)的4,4'-联苯二酚, 8.787 kg (30.6 mol)的4,4'-二氯二苯砜, 再加入36 kg的精制处理的TMS溶剂, 搅拌并升温至100℃溶解单体至溶液透明, 然后加入3.498 kg (33 mol)成盐剂无水 Na_2CO_3 , 随后加入3 L二甲苯, 继续搅拌升温至成盐反应开始, 体系中生成的水与二甲苯生成的共沸物被保护气吹出至换热器中冷凝滴下至分水器中分层, 上层的二甲苯又回流至体系中。维持温度在200~230℃, 当收集水量接近理论值(540 g)时, 再继续回流20 min, 观察不到有水珠落下后蒸馏并放出二甲苯, 逐渐升温至235℃开始聚合反应。235℃恒温2.5 h后, 黏度增长恒定, 结束反应。对于氯甲烷封端的PPSU树脂的合成, 在235℃恒温2.5 h后, 在体系中加入10 kg的TMS

冷却至 180℃,以 5.0 L/min 的流量通入氯甲烷气体 0.5 h 或 1 h,之后结束反应。停止搅拌和加热,把物料缓慢倒入无离子水中冷却成白色条状固体,再用粉碎机破碎成粉末状,用无离子水煮沸 1 h,过滤去水分,如此重复,直至滤液用硝酸银溶液检测不变浑浊,说明粉末中副产物盐洗涤干净,过滤后把聚合物用真空烘箱在 120℃干燥至恒重,即得 PPSU 树脂。其中,未封端 PPSU 树脂是由两组分单体在 TMS 溶剂中高温缩聚得到,而封端 PPSU 树脂是在高温缩聚完成后降低体系温度至 180℃左右后通入氯甲烷气体,氯甲烷气体与 PPSU 树脂的酚端基(包括酚钠盐和酚羟基)在气液界面发生亲核取代反应,酚端基转化为甲氧基。

1.4 测试方法

比浓对数黏度测试:PPSU 的溶液黏度以比浓对数黏度来表示。测试方法为以 DMAc 为溶剂,配置质量浓度 0.01 g/mL 的溶液,测试温度为 25℃,采用内径为 0.7 mm 的乌氏黏度计测量,并由以下公式计算得到比浓对数黏度(η)。

$$\eta = \ln \eta_r / C$$

式中: η_r ——相对黏度;

C ——质量浓度。

NMR 氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试:以氘代氯仿为溶剂。

离子色谱测试:色谱柱为 4 mm × 200 mm;洗脱剂为 2.7 mM 碳酸钠,0.3 mM 碳酸氢钠;检测仪器为电导率检测器;流速为 1 mL/min;用外标法评估。

酚端基测试:参照相关文献方法^[6],将待测聚合物溶解在 DMAc 中,配制适当浓度的待测液,加入盐酸和对羟基苯甲酸(PHBA)内标物,并用四丁基氢氧化铵在甲醇中的溶液滴定,终点由电位确定,得到 PPSU 溶液酚端基(包括酚钠盐端基和酚羟基)的总量 M ;称量相同的盐酸和 PHBA,配制空白溶液,电位滴定测试空白酚羟基量 m ,两者之差($M-m$)即可求出 PPSU 的酚端基含量。

氯端基测试:利用离子色谱测试总氯含量,记为 N_0 。取 5 g 样品在 1 L 甲醇/水(1/1)中经回流萃取过夜,将萃取溶液过滤,通过离子色谱法测试氯含量,为游离氯含量,记为 N_1 。树脂氯端基含量 $N=N_0-N_1$ 。

高压毛细管流变性质测试:将 PPSU 样品在 130℃烘箱中烘 5 h 以除去水分,采用高压毛细管流

变仪测试,测试温度为 360℃,剪切速率 1000 s⁻¹,使用内径 1 mm,长度 40 mm 的口模测量,分别测得不同时间 10,30,60 min 和 120 min 的熔体黏度。

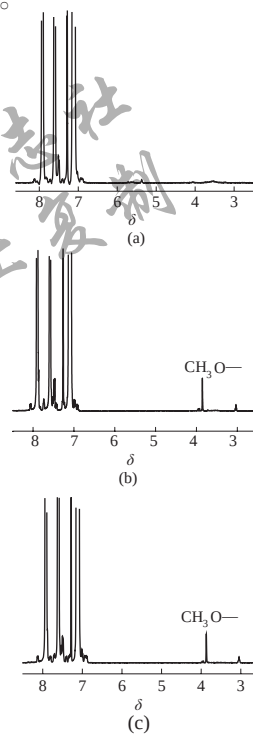
TG 测试:测试温度为 40~750℃,升温速率为 10℃/min,空气氛围。

黄度指数(YI)测试:将聚合得到的粉末树脂经双螺杆挤出机挤出得到 PPSU 粒料,经注塑得到标准色板,利用色差仪按照 ASTM D1925-1988 测定色板的 YI。

2 结果与讨论

2.1 聚合物表征分析

PPSU-1~PPSU-3 的结构由 $^1\text{H-NMR}$ 来表征,如图 2 所示。



a—PPSU-1; b—PPSU-2; c—PPSU-3

图2 PPSU-1~PPSU-3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

其中,图 2a 为 PPSU-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱,图中在 $\delta=6.8 \sim 8.2$ 处有 PPSU 树脂主链上苯环的质子特征峰,其它化学位移值无明显质子峰。图 2b,图 2c 分别为 PPSU-2, PPSU-3 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱,除了在 $\delta=6.8 \sim 8.2$ 处有 PPSU 树脂主链上苯环质子特征峰外,在 $\delta=3.8$ 处还有一明显 $\text{CH}_3\text{O}-$ 的质子特征峰,此峰为经氯甲烷封端修饰后树脂末端出现的端基 $\text{CH}_3\text{O}-$ 的质子峰,表明树脂端基已成功转化为甲氧基端基。同时,通过计算对比芳族质子的信号以及甲氧基的质子信号,可以计算得到 PPSU 树脂甲氧基的含量。PPSU-1~PPSU-3 的甲氧基含量分别

为 0, 15, 20 mmol/kg。通过离子色谱和端基滴定方法分别测试不同树脂的氯含量和酚端基含量, 氯含量和酚端基含量如表 2 所示。结果显示, PPSU-1~PPSU-3 的酚端基含量分别为 40, 18 mmol/kg 和 10 mmol/kg, 氯端基含量分别为 3550×10^{-6} , 3650×10^{-6} , 3480×10^{-6} kg/kg。考虑到离子色谱误差, 氯含量结果较接近属于同一水平。

表 2 PPSU 树脂端基含量

样品 编号	端基浓度 / (mmol · kg ⁻¹)		氯含量 / [$\times 10^{-6}$ (kg · kg ⁻¹)]
	酚端基	甲氧基	
PPSU-1	40	0	3550
PPSU-2	18	15	3650
PPSU-3	10	20	3480

从端基含量测试结果可以发现, 3 个聚合物的氯含量较为接近, 且在树脂端基组分中占主要部分, 未封端 PPSU 树脂的端基主要包括酚端基和氯端基, 而封端 PPSU 树脂的端基有一部分酚端基转化为甲氧基, 且 PPSU-3 的甲氧基含量高于 PPSU-2, 酚端基含量低于 PPSU-3。按缩聚理论, 在不封端及 4, 4'-二氯二苯砜用量稍微过量的条件下, PPSU 树脂的端基应当均为氯端基, 但因实际聚合过程相对复杂, 难以实现双端均为氯端基封端产物, 仍有少量端基为酚端基, 包括酚羟基端基和酚钠盐端基。酚端基在上述甲氧基封端反应过程可有效转化为甲氧基端基, 从而改变树脂的端基组成。随着氯甲烷通入时间的延长, 酚端基转化率逐渐提高, PPSU 甲氧基含量提高, 酚端基含量降低。所得 3 组聚合物比浓对数黏度分别为 0.43, 0.42 dL/g 和 0.43 dL/g, 在相同聚合反应温度时间条件下所得的聚合物分子量较接近, 并且与氯甲烷通入量无关联。

2.2 热稳定性测试分析

为研究 PPSU 树脂热稳定性, 利用 TG、高压毛细管流变仪和高温注塑等手段分别研究了树脂的热失重、剪切黏度变化和颜色变化的情况, 对不同端基组成的 PPSU 聚合物进行了系统对比评估^[14-15]。

PPSU-1~PPSU-3 的 TG 曲线如图 3 所示。表 3 为 PPSU-1~PPSU-3 的具体 TG 数据。从表 3 可以看出, 不同批次聚合物具有不同的热失重行为。整体看, 3 个 PPSU 热失重温度从高到低为 PPSU-3>PPSU-2>PPSU-1, PPSU-3 失重 1% 的温度 ($T_{1\%}$) 接近 490℃, 高于未封端样品约 23.2℃, 其失重 5% 的温度 ($T_{5\%}$) 接近 540℃, 高于未封端样品 25.1℃。而 PPSU-2 的热失重温度居中, 说明随着氯甲烷通入量的增加, 热失重温度有逐渐升高的趋势, PPSU

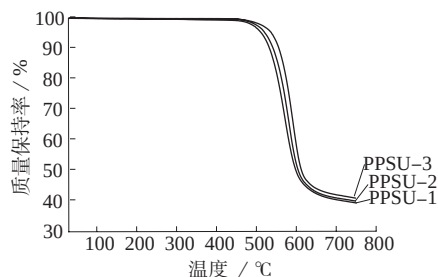


图 3 PPSU-1~PPSU-3 的 TG 曲线

表 3 PPSU-1~PPSU-3 的 TG 数据

样品编号	$T_{1\%}^{1)}$	$T_{5\%}^{2)}$
PPSU-1	464.6	514.0
PPSU-2	479.9	523.1
PPSU-3	487.8	539.1

注: 1) 失重 1% 的温度; 2) 失重 5% 的温度。

的热稳定性能逐渐提高。

研究了不同聚合物的毛细管流变行为。PPSU-1~PPSU-3 熔体黏度变化曲线如图 4 所示。通过计算可得, PPSU-1~PPSU-3 的熔体黏度变化率分别为 -5.0%, -3.1% 和 -1.2%, 变化率对比依次为 PPSU-1>PPSU-2>PPSU-3。结合热失重及熔体黏度变化率的结果可以看出, PPSU-3 的热稳定性最好, PPSU-2 次之, PPSU-1 较差。从毛细管流变结果看, 氯甲烷通入 1 h, 熔体黏度变化较小, 提高氯甲烷通入量有助于提高 PPSU 的熔体黏度稳定性, PPSU 的热稳定性得到明显提高。

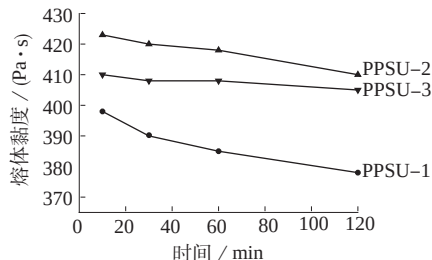


图 4 PPSU-1~PPSU-3 的熔体黏度

高温注塑作为一种衡量树脂热稳定性的较好的测试方法, 是一种有效的评估树脂热加工性能和耐高温性能的测试手段。为进一步研究在实际热加工过程中 PPSU 的热稳定性, 对所得的 3 种 PPSU 进行了 380℃ 高温注塑以及 380℃ 热滞留 10 min 注塑, 测试所得色板的 YI 数据结果如表 4 所示。

由表 4 可见, 380℃ 高温下注塑所得不同树脂 PPSU-1~PPSU-3 色板的平均 YI 分别为 19, 16 和 15, PPSU 在注塑机中增加 10 min 热滞留, 之后注塑所得色板的 YI 均有一定程度的提高, YI 分别为 27, 22 和 20, 颜色均变深。然而, PPSU-2 和 PPSU-3 的 YI 相对较低, PPSU-1 的 YI 偏高, 颜色

表 4 高温注塑 PPSU 的 YI

样品	YI ¹⁾	YI _{10 min} ²⁾
PPSU-1	19 ± 2	27 ± 2
PPSU-2	16 ± 1	22 ± 1
PPSU-3	15 ± 1	20 ± 2

注: 1)YI 为 380℃ 注塑色板的黄度指数; 2)YI_{10 min} 为 380℃ 热滞留 10 min 注塑色板的黄度指数。

较深。这一结果与毛细管流变测试及端基含量比例相一致,即通入氯甲烷可以有效降低树脂在加工过程的黄度,且随氯甲烷通入量的提高,黄度指数有逐渐降低趋势,树脂颜色逐渐变浅。

高分子链的端基对高聚物的热稳定性具有较大的影响。一般来说,在高温受热情况下,高分子的解聚总是从高分子末端断裂开始,生成活性较低的自由基,然后迅速逐一脱除,使聚合物分解、分子量降低。甲氧基端基的热稳定性高于苯酚端基,对提高树脂热稳定性有显著作用。

3 结论

设计合成了不同端基组成分子量接近的 PPSU 聚合物,通过研究 PPSU 的初始分解温度、流变性能、高温注塑滞留行为等,系统评估了不同端基组成 PPSU 的热稳定性,研究了 PPSU 端基对 PPSU 热稳定性的影响。

对照端基含量结果,得出结论,即氯甲烷封端有利于提高 PPSU 的热稳定性,当氯甲烷气体通入 1 h 后,可获得高甲氧基、低酚端基含量的 PPSU,PPSU 的黄度指数明显减小,黏度和加工稳定性优异。这一研究结果为深入研究聚芳醚砜类树脂结构对树脂的耐热性能和颜色等级的影响提供了指导。

参考文献

- [1] 吴忠文. 特种工程塑料聚醚砜、聚醚砜酮树脂国内外研究、开发、生产现状 [J]. 化工新型材料, 2002, 30(6): 15-18.
Wu Zhongwen. Situation of research and production and development for the special engineering plastic polyether sulfone and polyether ether ketone at home and abroad [J]. New Chemical Materials, 2002, 30(6): 15-18.
- [2] 钱伯章. 全球特种工程塑料的开发与应用 [J]. 国外塑料, 2006, 24(10): 56-61.
Qian Bozhang. The development and application of special engineering plastics in the world [J]. World Plastics, 2006, 24(10): 56-61.
- [3] 李英俊, 林得厚, 吴忠文. 新型耐高温热塑性工程塑料 [J]. 工程塑料应用, 1982, 10(4): 1-7.
Li Yingjun, Lin Dehou, Wu Zhongwen. New type of high temperature resistant thermoplastic engineering plastics [J]. Engineering Plastics Application, 1982, 10(4): 1-7.
- [4] 迪耶纳 C. 黄度指数减少的聚砜和聚醚砜以及它们的制备方
- 法: CN101479321[P]. 2009-07-08.
- Dienes C. Polysulfones and polyether sulfones with reduced yellow index and processes for their preparation: CN101479321[P]. 2009-07-08.
- [5] 埃尔-希布里 M J. 具有降低的黄度和高透光率性能的聚芳醚砜组合物及由其生产的制品: CN1662606[P]. 2005-08-31.
El-Hibri M J. Polyarylethersulfone compositions exhibiting reduced yellowness and high light transmittance properties and articles made therefrom: CN1662606[P]. 2005-08-31.
- [6] 周明松, 黄恺, 邱青青, 等. 水相电位滴定法测试木质素的酚羟基和羧基含量 [J]. 化工学报, 2012(1): 258-265.
Zhou Mingsong, Huang kai, Qiu Xueqing, et al. Content determination of phenolic hydroxyl and carboxyl in lignin by aqueous phase potentiometric titration [J]. CIESC Journal, 2012, (1): 258-265.
- [7] Rose J B. Preparation and properties of poly(arylene ether sulfones) [J]. Polymer, 1974, 15(7): 456-465.
- [8] 王雷, 李金虎, 朱光明, 等. 耐高温聚芳醚砜的合成与表征 [J]. 塑料工业, 2007, 35(8): 11-13.
Wang Lei, Li Jinhu, Zhu Guangming, et al. Synthesis and characterization of high temperature resistant poly(aryl ether sulfone) [J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8): 11-13.
- [9] Zhao Nan, Liu Tao, Liu Zhongzhu, et al. Synthesis and properties of sulfonated biphenyl poly (ether sulfone) and its mixed-matrix membranes containing carbon nanotubes for gas separation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(29): 44 995-45 104.
- [10] Blinne G. Manufacture of polyethers from bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfone and bis-(4-chlorophenyl)-sulfone in N-methylpyrrolidone using an alkali metal carbonate as catalysts: US4200728[P]. 1980-04-29.
- [11] Xu Jiuduo, Zhang Weihai, Jiang Qiyang, et al. Synthesis and properties of poly (aryl ether sulfone)s incorporating cage and linear organosiloxane in the backbones [J]. Polymer, 2015, 62: 77-85.
- [12] Kawaguchi Y, Matsumoto K, Jikei M. Synthesis and healing properties of poly (arylene ether sulfone)-poly (alkyl disulfide) multiblock copolymers [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2018, 56(13): 1 358-1 365.
- [13] Yan Guangming, Hu Quan, Zhang Gang, et al. Copolymers of poly(arylene sulfide sulfone) / poly (ether sulfone): Synthesis, structure, and rheology properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(29): 46 534-46 539.
- [14] 徐争, 余自力, 谢美菊. 几种热塑性特种工程塑料的热分析研究 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(3): 363-365.
Xu Zheng, Yu Zili, Xie Meiju. Thermal analysis research of several thermoplastic special engineering plastics [J]. Chemical Research and Application, 2002, 14(3): 363-365.
- [15] 狄英伟, 李滨耀, 薄淑琴, 等. 聚醚砜流变性能的研究 [J]. 高分子学报, 1994(2): 182-187.
Di Yingwei, Li Binyao, Bo Shuqin, et al. Rheological property studies of polyether sulfone [J]. Acta Polymerica Sinica, 1994(2): 182-187.