

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.001

新型聚芳醚砜共聚物的制备及其性能^{*}

高红军^{1,2}, 章明秋¹, 曹民², 代惊奇², 姜苏俊², 曾祥斌²

(1. 中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所, 广州 510275;

2. 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: 以4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二羟基二苯砜和2,4-二羟基二苯砜为单体,通过缩聚合成一系列主链含异构体醚键单元的聚芳醚砜共聚物,利用核磁共振碳谱(¹³C NMR)、差示扫描量热分析(DSC)和高压毛细管流变仪对产物进行了测试和分析。对比不同产物的熔体黏度、玻璃化转变温度和力学性能,发现随着共聚单元含量的增加,聚芳醚砜共聚物的流动性逐渐提高,玻璃化转变温度逐渐降低,并且屈服点伸长率和缺口冲击强度均逐渐提高。这一结果对实际应用中提高聚芳醚砜树脂流动性和韧性、降低热加工温度等具有重要的指导意义。

关键词: 聚芳醚砜; 缩聚; 流动性; 韧性

中图分类号: TG324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0001-05

Synthesis and Property of Novel Poly(aryl ether sulfone) Copolymers

Gao Hongjun^{1,2}, Zhang Mingqiu¹, Cao Min², Dai Jingqi², Jiang Sujun², Zeng Xiangbin²

(1. Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. 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(aryl ether sulfone) copolymers containing isomeric ether bond in the main chains were synthesized from the monomers 4,4'-dichlorophenyl sulfone, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone and 2,4-dihydroxydiphenylsulfone through condensation polymerization. The resultant polymers were characterized by carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹³C NMR), differential scanning calorimetry (DSC) and high pressure rheological test. Systematic analyses were performed to study the melt viscosity, glass transition temperature (T_g) and mechanical properties. The results indicate that with increasing the content of isomeric ether bond in the main chains, T_g of the copolymers gradually decreases, while the flowability, yield strain and notched Izod impact strength increase. The outcomes are conducive to the improvement of flow property and toughness as well as reduction of thermal processing temperature of poly(aryl ether sulfone) polymers in practical application.

Keywords: poly(aryl ether sulfone); condensation polymerization; flow property; toughness

聚芳醚砜(PES)是一种耐高温无定形热塑性工程塑料,玻璃化转变温度约为225℃,并且在-40℃至210℃之间具有较高的强度以及韧性^[1-4]。PES属于完全无定形聚合物,具有突出的透光性,在许多终端应用中具有独特优势,国内外对其合成和性能进行了大量研究^[5-13]。与此同时,由于该聚合物优异的力学和热学性能,以及出色的水解稳定性和耐化学药品性,已经广泛应用于多种产品中,如管道、餐饮服务用品、医疗托盘、隔膜等^[3-4,14],并且满足食品与药品管理局(FDA)和欧洲食品安全署和环境保护署(EPA)相关组织对与水、食品、药物和血液接触的聚合物材料的特定要求。

随着市场对这类聚合物的应用领域的开拓和发展,一些苛刻条件下的应用越来越多。为此,对产

品性能也提出了更高的要求。例如机械工业领域需要精密的零部件,要求具有更好的加工流动性;食品、医疗、水暖等领域的应用,要求更好的透明度、韧性、尺寸稳定性和耐热性能。针对上述改进要求,相关研究人员从各方面进行了技术研究,已有不少关于在工业规模上生产、成本适中、力学性能(如屈服点伸长率、缺口冲击强度等)以及热性能有所改进的报道,而涉及改善PES加工流动性的研究也有不少,如M. Weber^[15]通过加入超支化聚合物以改善砜类聚合物的流动性, E. H. James^[16]通过加入低玻璃化转变温度的聚合物以改善流动性等。

^{*} 863计划资助项目(2015AA034001)

联系人: 高红军, 博士后, 主要从事特种工程塑料的研究

收稿日期: 2016-07-26

以上报道均未涉及分子链本身的结构变化对材料性能的影响问题。考虑到聚合物主链结构与其性能有直接的关系,笔者探究了主链结构的微小变化对树脂相关性能的影响情况,以获得较好流动性和力学性能的 PES。当 PES 主链中含有少量异构体醚键的共聚单元时,聚合物链的柔性提高,在拉伸强度和弯曲强度无明显变化情况下, PES 的屈服点伸长率和缺口冲击强度有明显的提高。这种化学改性的方法避免了物理共混所带来的相容性差及力学性能下降的风险。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

4,4'-二羟基二苯砒:纯度 99.9%,江苏敦伦达科技实业股份有限公司;

2,4-二羟基二苯砒:纯度 99.9%,北京百灵威科技有限公司;

4,4'-二氯二苯砒:纯度 99.5%,江西金海新能源科技有限公司;

高纯无水碳酸钠:纯度 99.5%,北京百灵威科技有限公司;

二甲苯:纯度 99.5%,广州化学试剂厂;

环丁砒(TMS):纯度 99.5%,辽阳光华化工有限公司,经精馏处理;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):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;

毛细管流变仪:Rosand RH2000 型,英国马尔文仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:200F3 型,德国 NETZSCH 公司;

核磁共振(NMR)仪:UNITY-plus 400 型,美国 VARIAN 公司;

电子万能试验机:BT1-FR020TEW 型,德国 Zwick/Roell 公司;

引伸计:BT2-EXMACRO.011 型,德国 Zwick/Roell 公司;

弯曲仪:BT1-FB005TN.D14 型,德国 Zwick/Roell 公司;

冲击仪:HIT5.5P 型,德国 Zwick/Roell 公司。

1.3 PES 及共聚物的合成

参照相关文献合成聚合物^[5-7,12]。氮气保护下

在 100 L 反应釜中加入 32.6 kg TMS,并按照表 1 的配方依次加入 4,4'-二氯二苯砒、4,4'-二羟基二苯砒和 2,4-二羟基二苯砒。2,4-二羟基二苯砒占双羟基单体的比例依次为 0.1%,1% 和 5%,所对应的共聚物分别记为 PES 0.1%, PES 1% 和 PES 5%, PES 均聚物与共聚物合成过程的区别在于,均聚物合成不加 2,4-二羟基二苯砒。搅拌并升温至 100℃溶解单体至溶液透明,加入 3.5 kg 无水碳酸钠和 5 kg 二甲苯,继续搅拌下升温至成盐反应开始,体系中产生的水与二甲苯组成共沸物被氮气吹至换热器中,冷凝流下至分水器中分层,上层的二甲苯又回流至体系中。维持温度在 200~210℃的范围,当收集水量接近理论值时,再继续回流 20 min,观察不到有水珠落下后,再蒸馏并排出二甲苯,逐渐升温至 230℃开始聚合反应,恒温 3 h,停止搅拌和加热,把聚合物粘液直接注入超纯水中冷却得到白色条状固体,再用粉碎机破碎为粉状。用聚合物 10 倍质量的超纯水煮沸洗涤粉状物料 1 h,过滤除去水分,如此重复 8~10 次,直至滤液用硝酸银检测氯离子含量合格后,结束洗涤。过滤后烘干至水分含量低于 0.5% 后,即得 PES 均聚物及共聚物。PES 均聚物及 PES 共聚物的结构式和合成反应式如图 1 和 2 所示。

表 1 PES 均聚物和 PES 共聚物的合成配方及溶液黏度

样品	4,4'-二氯二苯砒 / mol	4,4'-二羟基二苯砒 / mol	2,4-二羟基二苯砒 / mol	溶液黏度 / (dL · g ⁻¹)
PES	25.5	25	0	0.41
PES 0.1%	25.5	24.975	0.025	0.42
PES 1%	25.5	24.75	0.25	0.40
PES 5%	25.5	23.75	1.25	0.41

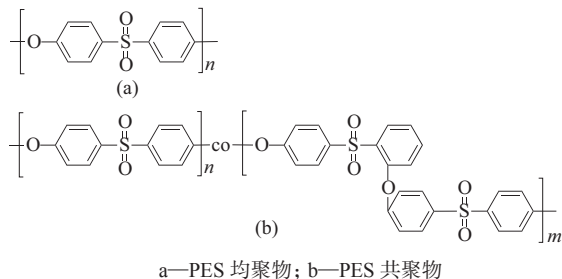


图 1 PES 均聚物和 PES 共聚物的化学结构

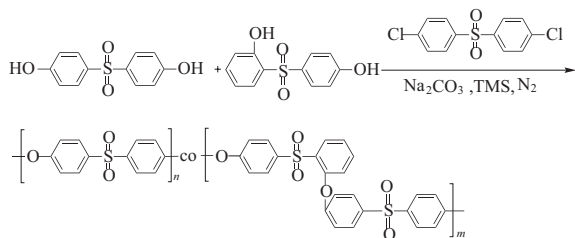


图 2 PES 共聚物的合成反应式

1.4 测试方法

比浓对数黏度测试: PES 共聚物的溶液黏度以比浓对数黏度来表示。测试方法为以 DMF 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溶液黏度。

$$\text{比浓对数黏度} = \ln \eta_r / C$$

式中: η_r ——相对黏度;

C ——质量浓度。

高压毛细管流变性质测试: 将 PES 样品在 130℃ 烘箱中烘 5 h 以除去水分,测试温度为 360℃,剪切速率 1000 s^{-1} ,熔融时间 15 min,使用内径 1 mm,长度 40 mm 的口膜测量。

DSC 测试: 氮气气氛下以 20 min 的升温速率由 25℃ 升温至 400℃,恒温 5 min,再以 20℃/min 的降温速率冷却至 25℃,最后以 20℃/min 的升温速率再次升温至 400℃。

^{13}C NMR 测试: 以二甲基亚砜- d_6 为溶剂。

拉伸强度、屈服点伸长率按照 ASTM D638—

2008 测试,拉伸速率 10 mm/min。

弯曲强度按照 ASTM D790—2007 测试。

缺口冲击强度按照 ASTM D256—2006 测试。

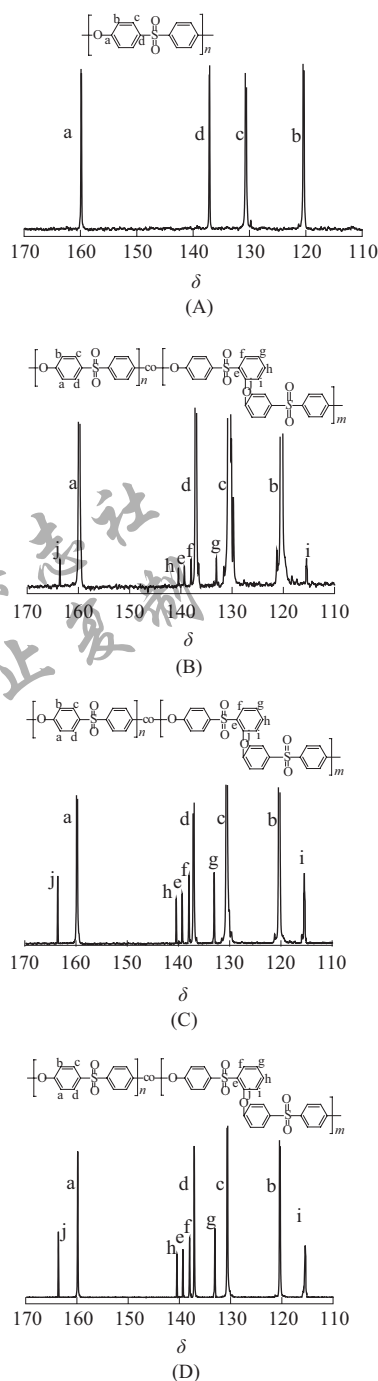
2 结果与讨论

2.1 聚合物合成及表征分析

按照文献方法依次合成得到 PES 均聚物及共聚物,聚合物结构如图 1 所示。其中,共聚物结构由 PES 本身主链单元及含 2,4-二羟基二苯砜共聚的异构体醚键单元构成。由表 1 可知,4 种聚合物比浓对数黏度分别为 0.41, 0.42, 0.40 和 0.41 dL/g,在相同聚合条件下所得到的聚合物分子量较接近。

共聚物中含异构体醚键,其对应的 ^1H NMR 核磁谱图与主链结构重合,难以判断共聚结果,因此,采用 ^{13}C NMR 来表征共聚物主链结构,核磁谱图如图 3 所示。图 3 a 为 PES 均聚物的 ^{13}C NMR 图。其中, a($\delta=159.8$) 对应的是主链与氧原子直接相连的苯环上的碳原子, b($\delta=120.4$) 和 c($\delta=130.6$) 分别为苯环上与碳 a 邻位和间位的碳原子, d($\delta=137.1$) 为与砜基直接相连的苯环上的碳原子,如图 3a 所示。另外图 3b,图 3c 和图 3d 分别为 3 种共聚物 PES 0.1%, PES 1% 和 PES 5% 的峰,对应的核磁位移如图中标注。共聚物的主峰均与均聚物 PES 相同,而由于异构体醚键的存在,图谱中显示出不同高度与 4 个主峰较接近的 6 个碳谱吸收峰。共聚物中不同含量异

构体醚键对应不同吸收强度的吸收峰。由上述结果可知,通过控制 2,4-二羟基二苯砜的加入量,可以有效控制 PES 共聚物主链异构体醚键单元的比例。



A—PES 均聚物; B—PES 0.1%; C—PES 1%; D—PES 5%

图 3 PES 均聚物及 3 种 PES 共聚物的 ^{13}C NMR 图谱

不同聚合物 DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,主链结构的改变对聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 有明显的影 响。PES 均聚物 T_g 测得值为 229.7℃, PES 共聚物 PES 0.1%, PES 1% 和 PES 5% 的 T_g 依次为 229.2, 223.7, 221.5℃。从 T_g 对比结果

可以看出,随着共聚物中异构体醚键含量的提高,聚合物分子链柔顺性在逐渐提高, T_g 逐渐降低。

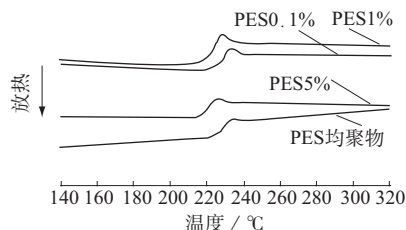


图4 PES均聚物和PES共聚物的DSC升温曲线

图5为聚合物在剪切速率 1000 s^{-1} 下的熔体剪切黏度。从图5可以发现, PES共聚物的剪切黏度随异构体醚键共聚单元含量的提高而降低。由于PES均聚物和3种共聚物的溶液黏度接近,因此熔体剪切黏度的差别可能主要源于分子链结构的差异,异构体醚键含量的提高赋予分子链更好的柔顺性,使得共聚物在高温下的流动性得到提高。

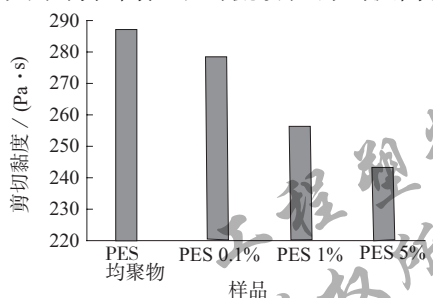


图5 PES均聚物和PES共聚物的熔体剪切黏度

2.2 力学性能分析

PES均聚物和PES共聚物的拉伸强度、屈服点伸长率、弯曲强度和缺口冲击强度分别如图6~9所示。由图6可以看出, PES均聚物和PES共聚物的拉伸强度均在89 MPa左右,异构体醚键含量不同对共聚物的拉伸强度无明显影响。弯曲强度结果类似,不同聚合物弯曲强度均在125 MPa左右,不随异构体醚键含量的变化而发生明显变化。

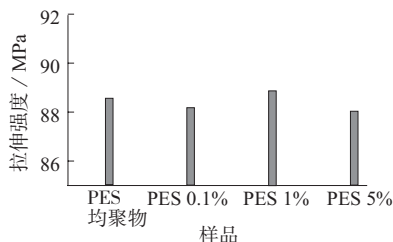


图6 PES均聚物和PES共聚物的拉伸强度

如图7和图9所示,与拉伸强度和弯曲强度不同的是,聚合物的屈服点伸长率和缺口冲击强度均随异构体醚键含量的增加而增大。屈服点伸长率由均聚物的6.5%提高至8.7%,提高了33.8%,缺口冲

击强度由均聚物的52 J/m提高至67 J/m,提高了28.8%。

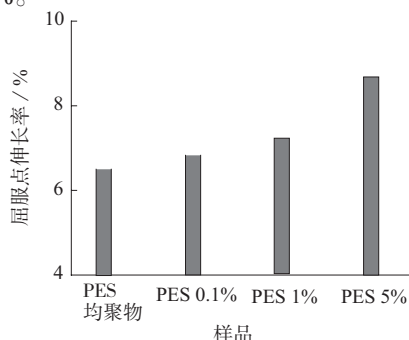


图7 PES均聚物和PES共聚物的屈服点伸长率

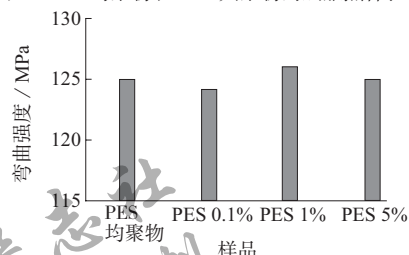


图8 PES均聚物和PES共聚物的弯曲强度

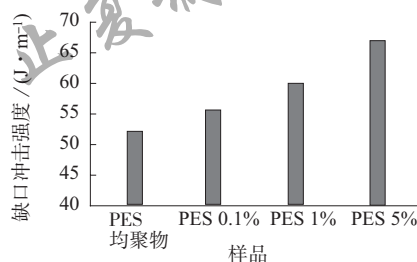


图9 PES均聚物和PES共聚物的缺口冲击强度

聚合物主链结构的变化对其力学性能有直接的影响。PES共聚物含异构体醚键,主链构象有一定的扭曲,可降低PES主链的刚性,聚合物主链柔顺性有一定程度的提高。聚合过程加入少量双羟基异构体单体即可改变聚合物的主链柔顺性,从而明显提高PES的屈服点伸长率和缺口冲击强度。

3 结论

研究了PES树脂主链结构和力学性能的相互关系,通过化学方法微调聚合配方,获得主链有微小构象变化的PES共聚物,从而可以有效调节聚合物的玻璃化转变温度,提高树脂的流动性。不同共聚情况的树脂的力学性能测试结果表明,主链结构的微调,树脂拉伸强度和弯曲强度无明显变化,但屈服点伸长率和缺口冲击强度有较大幅度提高,PES 5%的屈服点伸长率和缺口冲击强度较均聚物提高了33.8%和28.8%。综上所述,通过共聚的方法对提高PES树脂流动性和韧性、降低热加工温度有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 吴忠文. 特种工程塑料聚醚砜、聚醚砜树脂国内外研究、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] 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.
- [3] 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.
- [4] 黄锐, 王勇, 林旭. 特种工程塑料聚醚砜[J]. 塑料科技, 1994(1): 52-55.
Huang Rui, Wang Yong, Lin Xu. Special engineering plastics poly(ether sulfone)[J]. Plastics Science and Technology, 1994(1): 52-55.
- [5] Rose J B. Preparation and properties of poly(arylene ether sulphones)[J]. Polymer, 1974, 15(7): 456-465.
- [6] Imai Y. Synthesis of novel organic-soluble high-temperature aromatic polymers[J]. High Perform Polym, 1995, 7(3): 337-345.
- [7] Hergenrother P M, Jensen B J. Poly(aryl ethers)[J]. Polymer, 1988, 29(1): 358-369.
- [8] 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.
- [9] 吴茵龙. 苈麻增强聚醚砜复合材料的制备及摩擦学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(5): 10-12.
Wu Yinlong. Preparation and tribological properties of ramie reinforced polyether sulfone composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(5): 10-12.
- [10] 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.
- [11] 孙俊芬, 王夏琴, 王朝生等. 聚醚砜溶液流变性的研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 469-473.
Sun Junfen, Wang Xiaqin, Wang Chaosheng, et al. Rheological property studies of polyether sulfone solution[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(3): 469-473.
- [12] 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 Jinhui, Zhu Guangming, et al. Synthesis and characterization of high temperature resistant poly(aryl ether sulfone)[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8): 11-13.
- [13] 吴忠文, 魏青阳. 无定形高分子的结构与性能关系的研究 (II) 热处理对聚醚砜的热性能、力学性能和形态结构的影响[J]. 高等学校化学学报, 1986, 7(11): 1 046-1 050.
Wu Zhongwen, Wei Qingyang. Research of the relationship between the structure and performance of amorphous polymer (II) The effect of heat treatment on thermal, mechanical properties and morphological structure of poly(ether sulfone)[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1986, 7(11): 1 046-1 050.
- [14] 黄如注. 日本聚醚砜树脂的生产与应用[J]. 化工新型材料, 1994(8): 36-39.
Huang Ruzhu. Production and application of poly(ether sulfone) in Japan[J]. New Chemical Materials, 1994(8): 36-39.
- [15] 韦伯 M. 具有改进流动性的聚芳醚: 中国, 102822278A[P]. 2012-12-12.
Weber M. Polyarylene ethers with improved flowability : CN, 102822278A[P]. 2012-12-12.
- [16] James E H. Poly(aryl ether sulfone) compositions having improved flow properties : US, 4957978[P]. 1990-09-18.

德达志成推出欧稳德新型红外线吸收色母粒

青岛德达志成化工有限公司正式推出了欧稳德 NIR 色母粒。该色母粒树脂基体为聚碳酸酯 (PC), 与已经推出的产品欧稳德 NIR 红外吸收剂相同, 都是在公司位于以色列的生产基地生产的。

据德达志成表示, 欧稳德 NIR 色母粒在欧洲一经上市, 就受到了 BASF, Tosaf 等著名公司的关注, 并已经与其中部分公司达成合作。

德达志成于 2015 年向亚太市场推出近红外吸收剂——欧稳德 NIR, 产品的优异性能获得市场认可, 广泛应用于隔热材料、激光焊接、防伪油墨等众多领域。为提高用户体验,

德达志成公司遂推出欧稳德 NIR 色母粒。

欧稳德 NIR 色母粒具有以下优点:

- (1) 低添加量, 高吸收率。色母粒在添加量为 1%~2% 的情况下就可以收到可观的效果;
 - (2) 高透光率。产品对于可见光的吸收很弱, 在有效阻断红外线的同时, 允许大部分可见光通过;
 - (3) 雾度低;
 - (4) 吸收范围广, 覆盖 850~1 250 nm ;
 - (5) 受热以及物理、化学因素影响较小, 非常稳定, 耐受 350℃ 高温。
- (工程塑料网)