

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.018

沉析法与粉碎法制备高纯度聚苯砜的性能对比

何平¹, 蒲泽军², 何刚², 钟家春²

(1. 中橡集团炭黑工业研究设计院, 四川自贡 643000; 2. 四川理工学院材料科学与工程学院, 四川自贡 643000)

摘要: 针对聚苯砜(PPSU)树脂生产流程中纯化困难的特点, 设计出一种沉析纯化方法, 即 PPSU 在聚合完成后以粉末态析出, 再经过纯化过程得到高纯度的 PPSU 树脂。对沉析纯化法和传统粉碎纯化法制备的两种 PPSU 树脂进行了灰分含量、特性黏度、粒径、热稳定性等系列对比测试, 同时比较了两种 PPSU 薄膜的透光率、雾度和拉伸性能。结果表明, 沉析法大幅提高了 PPSU 的纯化效果, 其制备的 PPSU 粉体粒径更小, 产物灰分含量更低; 沉析法有利于保证 PPSU 树脂分子量和分子链结构的完整, 其特性黏度比粉碎法 PPSU 提高了 34.5%; 由于 PPSU 树脂分子结构和组成未变, 两种方法制备的 PPSU 树脂热稳定性基本一致; 沉析法制备的 PPSU 薄膜的透光率更高、雾度更低, 拉伸性能更好。

关键词: 聚苯砜; 沉析; 粉碎; 纯化; 特性黏度; 热性能; 力学性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0092-04

Performance Comparison of High Purity Polystyrene Sulfone Prepared by Precipitation Method and Grinding Method

He Ping¹, Pu Zejun², He Gang², Zhong Jiachun²

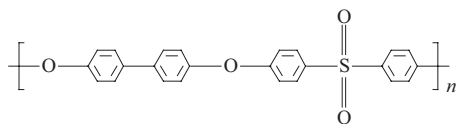
(1. China Carbon Black Institute, Zigong 643000, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Based on the purification difficulties in polystyrene sulfone (PPSU) production process, a precipitation method to purify PPSU resin was designed for preparing high purity PPSU through precipitating PPSU with powder form and then purifying. A series of comparison tests between the precipitation method and the traditional grinding purification method were done such as ash content, intrinsic viscosity, particle size, thermal stability, etc., and the transmittance, fog degree and tensile properties of the two PPSU films were compared. The results show that the precipitation method can improve the purifying effects of PPSU dramatically, PPSU powder prepared by precipitation method has smaller particle size and lower ash content. The precipitation method can guarantee the molecular weight and integrity of molecular chain structure, and the intrinsic viscosity increases by 34.5% compared with that prepared by the traditional grinding purification method. Due to the molecular structure and composition of PPSU being unchanged, the thermal stability of the two resins are almost the same. PPSU film prepared by precipitation method has higher light transmittance and lower fog degree, moreover it has better tensile properties.

Keywords: polyphenyl sulfone; precipitation; grinding; purification; intrinsic viscosity; thermal stability; mechanical property

聚苯砜(PPSU), 全称聚亚苯基砜, 最初由 Union Carbide 公司于 1976 年开发, 商品名 Radel, 其化学结构如下所示。



砜基团的立体结构阻止了聚合物熔融结晶的趋势, 因此, PPSU 是无定形的, 并表现出高透明度。PPSU 是继聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)之后的新一代砜类树脂, 除具有上述两种树脂的所有优秀性能之外, 还具有更高的耐辐射性、耐蒸汽性、力学性能、耐

热性能和玻璃化转变温度(T_g)^[1-2]。

PPSU 作为一种非结晶型的特种工程塑料, 具有优异的综合性能, 但在 PPSU 实际生产过程中溶剂的回收以及产品纯化处理相当困难, 原因在于 PPSU 聚合反应完成后由于产物在溶剂中的良好溶解性, 使得整个物料体系呈现粘稠状。大部分生产厂家在合成反应结束后往往采用的是将产物逐渐放出聚合釜冷却, 然后进行粉碎, 粉碎后得到粉料以便于后续回收溶剂和副产物盐^[3-4]。

联系人: 何平, 高级工程师, 主要研究碳材料及高分子复合材料

收稿日期: 2016-10-22

这样的生产工艺存在以下不足:①难以自动化操作,现场污染大,聚合釜内产物容易残留影响下批次生产;②粉碎后得到粉料颗粒大小难以均匀,合成用的催化剂以及副产物仍被部分包裹在聚合物内部难以纯化,导致产品纯度不高,限制了树脂的应用范围;③机械粉碎难免会破坏分子链的完整,导致产品性能的降低;④产物放料过程中,为了顺利放料需要保持聚合釜内较高的温度,这就会使未放出的物料继续反应,而实际生产中吨级的聚合釜导致放料时间往往较长,从而容易导致产物分子量分布变宽;⑤由于PPSU是非晶型聚合物,在溶剂中溶解性很好,产物在冷却液中析出固化需要耗费大量时间,降低了生产效率^[5-8]。

综上所述可以看出,传统的PPSU制备方法的难点之一在于树脂的纯化,而纯化的关键在于如何寻找一种方法在不破坏树脂分子链的前提下尽量提高树脂粉末的比表面积。

笔者针对以上问题开发出一种沉析方法来解决纯化难度较大的问题。沉析方法的基本原理为:树脂聚合完成后在搅拌作用下逐步加入由水和溶剂复配的沉析液,使得树脂在溶液体系中逐渐析出成为物料与液体混合的浆料。这种方法的优势在于:①易于生产流程自动化;②产物颗粒变小易于纯化;③产物未经机械破碎避免了分子链结构被破坏;④及时终止了反应,避免了产物分子量分布变宽的问题;⑤优化了工艺,提高了生产效率^[9]。该方法不仅解决了产品的纯化问题,这也为后续的溶剂回收奠定了操作基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

联苯二酚:纯度>99.5%,湖南大乘医药化工有限公司;

4,4'-二氯二苯砜:纯度>99.5%,河北建新化工股份有限公司;

碳酸钾:纯度>99.5%,江苏优利德化工有限公司;

三甲苯:分析纯,成都市诚正化工有限公司;

环丁砜:分析纯,光华化工营口有限公司;

N-甲基吡咯烷酮:纯度>99.5%,四川天华富邦化工有限责任公司。

1.2 主要仪器及设备

恒温加热搅拌器:DF-101SZ型,巩义市科瑞仪器有限公司;

小型粉碎机:ZN-08型,北京兴时利和科技发展有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5900LV型,日本JEOL公司;

差示扫描量热(DSC)仪:TA Q100型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:TA Q50型,美国TA公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 200 SXV型,美国Nicolet公司;

万能试验机:CMT6104 Series型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

透光率雾度仪:SGW-810型,上海仪电物理光学仪器有限公司。

1.3 PPSU的聚合及纯化

聚合及粉碎法操作:开启集热式恒温加热搅拌器,开启氮气置换空气;称取环丁砜142 g,4,4'-二氯二苯砜57.43 g,联苯二酚37.24 g,三甲苯33 mL加入四口瓶中,油温升至120℃,搅拌溶解30 min后称取碳酸钾33.20 g加入四口瓶中,升温至200℃,回流反应2 h后升温至210℃,回流反应1 h;释放分水器和体系中的三甲苯,升温至230℃,反应2 h后加入178 g环丁砜中止反应,并降温至100℃,倒出一半物料于烧杯中,用去离子水冷却,将冷却成型的PPSU取出,干燥后放入粉碎机粉碎成细小颗粒,得到粉碎法PPSU。

沉析纯化操作:准确称取16 g环丁砜和8 g去离子水配置成沉析液,混匀后倒入恒压滴液漏斗中待用;待聚合反应结束物料温度降至100℃时,使用液压滴液漏斗向聚合操作过程中剩余的一半物料中缓慢滴加沉析液,滴加完毕后持续搅拌30 min,加入160 mL去离子水搅拌10 min即可完成沉析获得浆料。浆料过滤后采用沸水洗涤4次,得到沉析法PPSU。粉碎法PPSU亦采用沸水洗涤4次的手段完成纯化过程。将两种PPSU粉体放入烘箱,干燥后待用。

1.4 PPSU薄膜的制备

准确称取5 g PPSU粉体,再量取20 mL的N-甲基吡咯烷酮,将它们倒入100 mL的单口烧瓶中,加热搅拌,等PPSU完全溶解后停止加热,得到固含量为25%左右的PPSU溶液。将其倒在干净平整的玻璃板上,采用程序升温的方法将溶剂去除,自然冷却得到PPSU薄膜。升温速率为20℃/h,起始温度为60℃,结束温度为160℃。

1.5 测试与表征

灰分含量测定:采用总灰分测定法,加热温度为 600℃,所测样品质量 1.5 g (精确到 0.0001 g),计算公式如式 (1) 所示。

$$\text{灰分含量} = [(m_2 - m_0) / m_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 ——坩埚质量;

m_1 ——试样质量;

m_2 ——灰分和坩埚总质量。

特性黏度测试:采用乌氏黏度计,在 30℃ 的恒温水浴中进行。特性黏度的计算公式如式 (2) 所示。

$$[\eta] = \sqrt{2\eta_{sp} - \ln \eta_r} / c \quad (2)$$

式 (2) 中, $[\eta]$ 为特性黏度; $\eta_r = t / t_0$; $\eta_{sp} = \eta_r - 1$; $c = 0.025 \text{ g} / 25 \text{ mL}$, 为聚合物的 NMP 溶液浓度; t , t_0 分别为纯溶液与加入溶剂的溶液流过乌氏黏度计上下刻度标记之间的时间^[13]。

微观形貌观察:采用 SEM 在 500 和 1000 的倍数下观察 PPSU 粉体的形貌并拍照。

薄膜透光率和雾度按 GB/T 2410-2008 测试。

TG 分析:氮气环境,升温速率 10℃/min。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 粉碎法和沉析法对 PPSU 纯化效果的影响

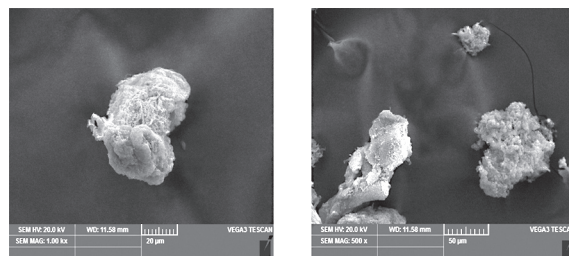
评测树脂纯化效果最常用的指标是树脂的灰分含量,表 1 为粉碎法和沉析法 PPSU 的灰分含量。由表 1 可见,在同等纯化条件下沉析法 PPSU 的灰分含量较低,表明其所含无机物杂质更少,即沉析法 PPSU 的纯度比粉碎法 PPSU 的高。由于采用沉析纯化法制备的粉体粒径更小,比表面积更大,故树脂包裹的无机杂质易于暴露,纯化过程中无机杂质与沸水的接触面积更大,使得纯化效果更佳。

表 1 粉碎法和沉析法 PPSU 灰分含量

项 目	粉碎法 PPSU	沉析法 PPSU
坩埚质量/g	15.7566	16.1433
试样质量/g	1.5000	1.5000
坩埚和灰分总质量/g	15.7661	16.1474
灰分含量/%	0.64	0.27

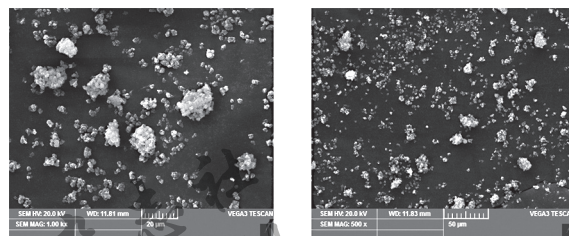
为了印证上述结果,利用 SEM 观测了两种方法制备的 PPSU 粉体形态,如图 1 和图 2 所示。从图 1 和图 2 可以看出,粉碎法 PPSU 粉体分布不均,粉体粒径为 30~50 μm;而沉析法 PPSU 粉体分布均匀,粉体平均粒径只有 3~4 μm,约为粉碎法 PPSU 的 1/10。由此得出,沉析法 PPSU 粉体粒径比粉碎法 PPSU 的更小,具有更大的比表面积。而

在纯化过程中,物料的粒径越小,物料与萃取剂的有效接触面就越大,纯化效果就越加明显。



放大倍数: a—1000 倍; b—500 倍

图 1 粉碎法 PPSU 粉体的 SEM 照片



放大倍数: a—1000 倍; b—500 倍

图 2 沉析法 PPSU 粉体的 SEM 照片

2.2 粉碎法和沉析法对 PPSU 分子链结构的影响

传统的粉碎法由于强烈的机械作用容易导致树脂分子链部分断裂,从而使得树脂分子量下降。为了比较粉碎法与沉析法对 PPSU 树脂分子量的影响,对两种方法制备的 PPSU 进行了特性黏度的测试,如表 2 所示。

表 2 粉碎法和沉析法 PPSU 特性黏度 dL/g

项 目	粉碎法 PPSU	沉析法 PPSU
特性黏度	0.58	0.78

由表 2 可见,与粉碎法 PPSU 树脂相比,沉析法 PPSU 树脂的特性黏度提高了 34.5%。由于在特定的溶剂和温度下,特性黏度的大小可以反映聚合物的分子量,它们之间为线性关系,故可以认为沉析法 PPSU 的分子量比粉碎法 PPSU 的大。这在一定程度上证明了传统的粉碎法会破坏树脂的分子链结构,从而导致树脂分子量有所下降。

将两种方法制得的 PPSU 经过相同的方法制备等厚度的薄膜,测试了两种薄膜的透光率和雾度,如表 3 所示。

表 3 粉碎法和沉析法 PPSU 薄膜透光率和雾度 %

项 目	粉碎法 PPSU 薄膜	沉析法 PPSU 薄膜
透光率	91.35	95.22
雾度	1.71	0.94

通过表 3 可以看出,沉析法 PPSU 薄膜的透光率比粉碎法 PPSU 薄膜高,雾度值也更低,这是因

为沉析法使得 PPSU 树脂杂质含量更低。而粉碎法 PPSU 薄膜的透光率相对更低,薄膜颜色也偏黄。这因为粉碎过程中 PPSU 的分子链断裂,在制备薄膜的加热过程中发生了热氧化导致薄膜偏黄。综上可看出,沉析法不仅可提高树脂的纯化效率,而且有利于树脂分子链结构保持完整。

2.3 粉碎法和沉析法对 PPSU 热稳定性和力学性能的影响

图 3 为粉碎法和沉析法 PPSU 的 TG 曲线。如图 3 所示,两种方法制备的 PPSU 的 TG 曲线几乎重合。PPSU 的热分解温度为 510.53℃,热稳定性良好。整个分解过程大致分成两步,第 1 步为主链断裂,第 2 步为碳化阶段,最终的残留物是含碳化合物^[10],残炭率为 43.33%。

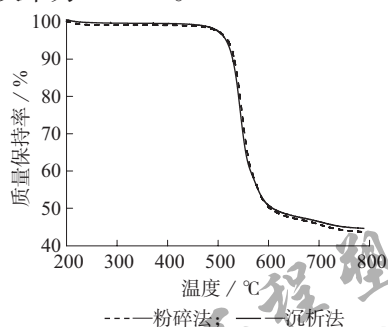


图 3 粉碎法和沉析法 PPSU 的 TG 曲线

通过分析 PPSU 的 TG 曲线可以看出,沉析法 PPSU 的热稳定性与粉碎法 PPSU 几乎相同。这是因为粉碎法虽然在一定程度上破坏了 PPSU 的分子链结构,但树脂基本的分子结构和组成是一致的,因此在热稳定性方面基本没有变化。

表 4 为粉碎法和沉析法 PPSU 薄膜的拉伸性能。由表 4 中可以看出,由于沉析法未破坏 PPSU 的分子链结构,沉析法 PPSU 薄膜的拉伸性能上优于粉碎法 PPSU 薄膜。这进一步印证了上述分析,即沉析法有利于保持 PPSU 树脂分子量和分子链结构的完整性,从而有利于提高 PPSU 树脂的力学性能。

表 4 粉碎法和沉析法 PPSU 薄膜拉伸性能

项 目	粉碎法 PPSU 薄膜	沉析法 PPSU 薄膜
拉伸强度 / MPa	65.70	69.96
断裂伸长率 / %	56.08	70.06
拉伸弹性模量 / MPa	1 907.80	1 961.31

3 结论

(1) 沉析法 PPSU 粉体的粒径更小,仅为粉碎法 PPSU 的 1/10 左右。在同等纯化条件下,沉析法对 PPSU 纯化效率更高,产物灰分含量更低。

(2) 粉碎法容易破坏 PPSU 树脂分子链结构,而沉析法有利于保证 PPSU 树脂分子链结构的完整和

分子量,从而使树脂特性黏度提高了 34.5%。

(3) 由于树脂分子结构和组成未变,两种方法制备的 PPSU 树脂热稳定性基本一致。

(4) 沉析法 PPSU 由于杂质含量少,分子链结构更为完整,其性能更为稳定和优异。相比于粉碎法 PPSU,沉析法 PPSU 薄膜的透光率更高、雾度更低,力学性能更好。

参考文献

- [1] 刘金刚,范琳,杨士勇.特种工程塑料市场与应用[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):67-70.
Liu Jingang, Fan Lin, Yang Shiyong. Applications and market of the special engineering plastics[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2005, 22(6): 67-70.
- [2] 周建龙,张天骄,邢慧慧.熔融法纺制聚苯砜纤维的探索研究[J].北京服装学院学报,2011,31(2):13-18.
Zhou Jianlong, Zhang Tianjiao, Xing Huihui. Study on the melt-spining of polyphenylsulfone fiber[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2011, 31(2): 13-18.
- [3] 胡任之.聚砜树脂的发展动态[J].上海化工,2013(4):22-26.
Hu Renzhi. The development of polysulfone resin[J]. Shanghai Chemical Industry, 2013(4): 22-26.
- [4] 代惊奇,苏成晓,陈锐斌,等.采用四元共聚技术制备聚芳醚砜类共聚物的方法:CN102924719A[P].2013-02-13.
Dai Jingqi, Su Chengxiao, Chen Ruibin, et al. The preparation of polyether sulfones copolymer by quaternary copolymerization technology:CN102924719A[P].2013-02-13.
- [5] 吴建国,李兰军,郭洪涛.聚砜及其复合材料研究进展[J].塑料工业,2009,37(7):9-11.
Wu Jianguo, Li Lanjun, Guo Hongtao. The research progress of polysulfone and its composites[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(7): 9-11.
- [6] 陈骁,陈建青,袁彦超,等.砜聚合物特种工程塑料的合成、性能与运用[J].广东化工,2013,40(18):66-67.
Chen Xiao, Chen Jianqing, Yuan Yanchao, et al. Synthesis, properties and applications of sulfone polymers[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(18): 66-67.
- [7] Bernardo V, Martín-de León J, Rodríguez-Pérez M A. Production and characterization of nanocellular polyphenylsulfone foams[J]. Materials Letters, 2016, 178: 155-158.
- [8] Guo Huimin, Nicolae A, Kumar V. Fabrication of high temperature polyphenylsulfone nanofoams using high pressure liquid carbon dioxide[J]. Cellular Polymers, 2016, 35(3): 119-142.
- [9] 刘兆峰,胡祖明,吴清基,等.对位芳纶浆粕的制备方法:CN 1475514A[P].2004-02-18.
Liu Zhaofeng, Hu Zuming, Wu Qingji. Preparation method of para-aramid pulp:CN1475514A[P].2004-02-18.
- [10] 张友捷,鲜一,伍勇.聚亚苯基砜树脂在氮气和氧气氛围中的热分解动力学分析[J].四川化工,2015,18(6):41-45.
Zhang Youjie, Xian Yi, Wu Yong. Thermal degradation kinetics of polyphenylene sulfone resins under nitrogen and oxygen atmosphere[J]. Sichuan Chemical Industry, 2015, 18(6): 41-45.