

高性能结构材料——聚芳硫醚^{*}

杨杰¹ 王华东² 龙盛如¹ 杜宗英¹ 陈永荣¹ 李光宪³

(1. 四川大学材料科学技术研究所, 成都 610064; 2. 四川大学化学学院, 成都 610064;

3. 四川大学高分子材料科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 介绍了聚芳硫醚类高性能结构材料在国内外的研究和发展情况, 对几种主要的聚芳硫醚材料品种如聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚苯硫醚酮、聚苯硫醚酰胺等的合成路线及方法、树脂及复合材料的性能作了详尽的表述, 并对该类材料目前存在的问题及今后的发展方向进行了展望。

关键词 聚芳硫醚 合成 性能 复合材料

世界各国在高技术领域的竞争日趋激烈, 竞相制备具有特殊结构和功能的新型高性能聚合物及开发耐热等级更高的新型特种工程塑料和复合材料, 一些新型聚芳硫醚就是在这种背景下陆续研究、开发出来的。

聚芳硫醚(PAS)是指聚合物分子主链结构为硫及芳基结构交替连接的一类高分子聚合物。其分子结构式和热性能分别见图1、表1。它们的合成与生产工艺类似, 通常都是以硫化钠(硫氢化钠)或硫磺作为硫源与卤代芳基化合物在极性有机溶剂中缩聚而得, 变更不同的卤代芳基化合物及助剂、催化剂和工艺条件, 即可获得不同结构和性能的聚芳硫醚。由于这类聚合物分子链中含有硫及芳基结构, 因而它们都具有优良的耐高温、耐腐蚀、耐辐射、阻燃、均衡的物理力学性能和极好的尺寸稳定性, 以及优良的电性能等特点, 被广泛用作特种工程塑料和高性能复合材料用树脂基体。国外主要有美国和日本的一些科研单位从事该类材料的研究和生产, 国内有四川大学等单位从事该类材料的研究工作。

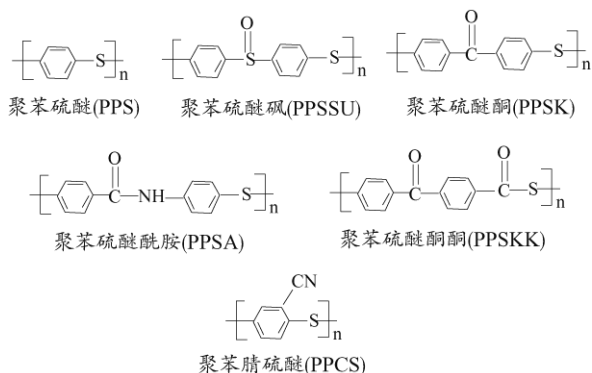


图1 PAS的分子结构式

表1 PAS树脂的热性能

温度	PPS	PPSU	PASK	PPSA	PPSKK	PPCS
玻璃化温度/℃	89	217	140	107	153	167
熔点/℃	285		335	297	352	400
热分解温度/℃	480	475	490	412	496	540

该类材料发展十分迅速且前景良好, 可取代部分金属及其它特种工程塑料用作高性能结构材料, 在航空、航天、兵器、汽车、电子电气、机械及核工业等部门具有广阔的市场,

性价比优势非常明显。聚苯硫醚是这一类聚合物中最典型的代表, 也是研究最成熟、产业化最成功、产量最大、价格最低的特种工程塑料品种。

1 聚苯硫醚^[1,2]

聚苯硫醚(PPS)是1973年由美国开始工业化生产的一种热塑性结晶聚合物, 具有优异的耐热性、阻燃性、绝缘性, 其强度和硬度均较高, 力学性能优良, 制品的尺寸稳定性好, 可用多种成型方法加工, 并且可精密成型。由于PPS与无机填料、增强纤维的亲及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复合材料及高分子合金, 用途十分广泛。

目前全球PPS树脂的生产能力已经超过5万t/a, 成为特种工程塑料的第一大品种和继聚碳酸酯、聚酯、聚甲醛、尼龙及聚苯醚等五大工程塑料之后的第六大品种, 目前, 已经形成了以美国菲利普石油公司、日本宝理公司和大日本油墨化学工业公司三大生产商的产品为主的市场格局。由于PPS的需求量以每年10%~15%的速度递增, 一些公司纷纷准备扩建生产装置, 甚至一些公司如日本的大日本油墨化学工业公司和出光化学公司分别提出了建设万吨级生产装置的计划。我国千吨级生产装置也已于2002年底在四川德阳建成并试产成功。

PPS的合成路线有多种, 但已经工业化或具有工业化价值的路线只有两条: 一是以精制工业含水硫化钠和对二氯苯为原料在极性有机溶剂中常压缩聚, 该路线是目前国内外进行PPS研究最通用的合成方法, 同时也是成熟的工业化路线; 二是以硫磺和对二氯苯为原料在极性有机溶剂中常压或加压缩聚, 由于使用硫磺作硫源, 它的含量稳定, 储存稳定性好, 因而容易准确配料, 产品的质量稳定, 该工艺路线是我国特有的, 已通过了工业化试验。

PPS是一种综合性能优异的聚合物, 经过复合、增强改性后成为复合材料或特种工程塑料, 其品种和牌号约有100多种, 但国内外使用最普遍的仍然为40%玻纤增强的通用

* 863 资助项目(2001 AA334020-1)

收稿日期: 2002-11-05

品种。PPS 耐高温, 树脂的熔点为 285℃, 塑料制品的热变形温度大于 260℃, 长期使用温度可达 200 ~220℃; PPS 耐腐蚀, 能耐氧化性介质外的所有无机介质及几乎所有的有机溶剂, 在大气中不易老化; PPS 耐辐射, 经大剂量辐射后, 其性能仍保持基本不变; PPS 阻燃性优良, 自身具有阻燃性, 阻燃等级可达 UL 94V -0/5V; PPS 无毒, 可用于食品机械、输水管道等; PPS 力学性能高、硬度大, 无论在长期负荷下还是在热负荷下都具有较好的耐蠕变性, 经复合改性后, 可制得优良的耐磨复合材料; PPS 尺寸稳定性好, 异常复杂的制件也能精密成型, 使用时不翘曲、不变形; PPS 成型性好, 可以用挤出、注射、压制等多种方法进行成型加工, 加工效率高; PPS 的相对密度仅为 1.6 ~1.9, 比钢铁等金属的密度小得多; 另外其绝缘性好、介电常数低。表 2 列出 PPS 及增强料的性能指标。

表 2 PPS 及增强料的性能指标

项目	支化 PPS		线性 PPS	
	树脂	40% GF 增强	树脂	40% GF 增强
密度 /g·cm ⁻³	1.3	1.67	1.35	1.66
拉伸强度 /MPa	67	121	85	196
断裂伸长率 /%	1.6	1.3	27	2.2
弯曲强度 /MPa	98	179	142	255
弯曲弹性模量 /GPa	3.8	11.9	3.9	13.2
压缩强度 /MPa	112	179		185
焊接强度 /MPa		19		78
冲击强度 /J·m ⁻¹ (缺口)	27	69	18	98
(无缺口)	110	245	951	471
洛氏硬度 (R)	123	123		100 ¹⁾
吸水率 /%	<0.02	<0.05	0.020	0.015
体积电阻率 /Ω·cm	4.5 ×10 ¹⁶	4.5 ×10 ¹⁶	1.6 ×10 ¹⁶	1.0 ×10 ¹⁶
表面电阻率 /Ω		>1 ×10 ¹²	6.9 ×10 ¹⁶	8.0 ×10 ¹⁶
介电强度 /kV·mm ⁻¹		17.7	15	12
介电常数 (25℃ 10 ³ Hz)	3.2	3.8	3.6	4.6
介质损耗 (25℃ 10 ³ Hz)		0.0010	0.0004	0.0020
耐电弧性 /s		34	115	120
相比漏电起痕指数 /V		200	25	125

注: 1) 为 M 值。

由表 2 可见, 线性 PPS 的性能比支化 PPS 有明显提高。由于 PPS 分子链的刚性, 使得 PPS 的脆性较大, 为提高 PPS 的韧性, 通常采用 PPS 与其它聚合物共混或共聚的办法来改善 PPS 的脆性, 但这往往是以牺牲材料的强度和耐热性能为代价的。最近, 四川大学杨杰等采用纳米粒子对 PPS 进行增韧, 取得了显著效果, 经过纳米材料改性后的 PPS 复合材料, 韧性大为提高, 其它性能却不受影响。

PPS 特别适合作为高温、腐蚀性及要求绝缘的环境下和需要减重的部件。在汽车及摩托车行业主要用于发动机的周边零件及需要减重的列车部件。在电子电气及家用电器上, 用于制造各类绝缘、耐电弧的制品及零部件, 如大型开

关、继电器、电子仪表板、印刷线路版、各种接插件等。在机械行业, 可用于制造各种高强度、耐磨和降噪的齿轮、轴承、泵、阀及各类精密零部件等。在石化及轻工行业, 主要作为防腐、耐磨材料, 可制成各类注塑件或涂覆件。在航空航天及兵器、核工业, PPS 不但可制成各类注塑件, 如齿轮、轴承、密封环等, 而且还可制成各类纤维增强复合板材及型材等; 另外, PPS 还可制成薄膜用于电气绝缘薄膜、电容器薄膜, 以及制成纤维布用于高温烟道气过滤及化工、制药行业的耐腐蚀滤布等。

在成功进行 PPS 工业化生产并大规模推广应用后, 人们在不断提高树脂质量和性能及不断推出新的 PPS 复合粒料品种的同时, 又针对 PPS 性能上的不足, 特别是为进一步提高树脂的耐热性, 对树脂进行了结构改性, 相继合成了一些具有比 PPS 更优性能的新型聚芳硫醚, 其中一些品种还成功进行了工业化生产并制成了纤维、薄膜、塑料和复合材料制品, 在部分高技术领域获得应用。

2 聚苯硫醚砜^[1,3-8]

聚苯硫醚砜 (PPSSU) 是由美国 Phillips 石油公司和日本大日本油墨化学工业公司于 1988 年开发成功的一种新型热塑性无定形耐高温树脂。对 PPSSU 的研究工作早在 20 世纪 70 年代就开始了, 国外工业化主要采用与 PPS 合成路线相似的含水硫化钠路线^[1,4]。国内四川大学也在 20 世纪 70 年代开始了 PPSSU 的合成研究, 合成时也采用了与 PPS 相似的含水硫化钠法和硫磺法两种工艺路线。目前, 我国的研究工作已被列入国家“十五”、863”计划, 取得了极大的进展, 制得了高分子量的 PPSSU。

由于 PPSSU 主链结构相当于是 在 PPS 主链结构中引入了一个强极性的砜基 (—SO₂—), 从而使得 PPSSU 成为 *T_g* 较高的非结晶性树脂, 其 *T_g* 达 215℃, 比 PPS 高 125℃, 热变形温度为 190℃, 比 PPS 高 55℃, 且 PPSSU 复合增强料在高温下有远优于 PPS 的强度保持率, 如 60% 碳纤维增强 PPS 和 60% 碳纤维增强 PPSSU 两种复合材料在 177℃ 时的强度保持率分别为室温的 70% 以上和 40% 以下。同时, PPSSU 的阻燃性能也优于 PPS。由此可见, PPSSU 比 PPS 更适合用作耐高温复合材料; 由于 PPSSU 为非结晶性树脂, 其冲击性能较 PPS 好; PPSSU 的溶解性优于 PPS, 可溶于特定的有机溶剂中, 但由于其次级有序结构使其耐腐蚀性优于大多数无定形树脂, 因而 PPSSU 具有比 PPS 更独特的性能和更广泛的用途; PPSSU 还是部分结晶性树脂和无定形树脂的相容剂, 适合作为制备性能优良的高分子合金, 此外, PPSSU 薄膜也是很好的耐腐蚀气体分离膜。

表 3 和表 4 分别列出聚苯硫醚砜及其碳纤维复合材料与 PPS 及其复合材料的性能比较。由表 3、表 4 可见, PPSSU 及复合材料的性能优于 PPS 及复合材料的性能, 二者都是优良的结构材料, 相对于聚醚醚酮 (PEEK)、聚酰亚胺 (PI) 等的高价格, PPSSU 及其复合材料可谓高性能、低成本, 已在国民经济各领域, 特别是航空、航天、兵器和核工业等领域得到

了广泛的应用,而 PPSSU 比 PPS 更优良的性能和更广泛的用途,使得 PPSSU 的价格和市场都介于 PPS 高端产品和 PEEK 之间。

表 3 PPSSU 与 PPS 的性能比较

项 目	PASSU	PPS
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.40	1.36
拉伸强度 / MPa	100	78.6
断裂伸长率 / %	8	2
弯曲强度 / MPa	176	146
弯曲弹性模量 / GPa	1.15	1.36
Izod 冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ (缺口)	42.7	21.4
(无缺口)	1345	577

表 4 PPSSU /碳纤维复合材料与 PPS 复合材料的性能比较

项 目	PPSSU 复合材料	PPS 复合材料
拉伸强度 / MPa	1668 ~1 916	1 700
拉伸弹性模量 / GPa	121	120
弯曲强度 / MPa	1585 ~1 793	1 290
弯曲弹性模量 / GPa	103 ~110	121
压缩强度 / MPa	813 ~1 103	908
压缩弹性模量 / GPa	110 ~124	104

3 聚苯硫醚酮^[1,3,9~12]

聚苯硫醚酮(PPSK)是由日本吴羽化学工业公司于1987年开发的与PPS相似的新型结晶性耐高温热塑性树脂,PPSK的结构相当于在PPS主链结构中引入了一个刚性的酮基,使得树脂的刚性、熔点和耐热性比PPS大为提高。PPSK的熔点达330℃以上,增强料的热变形温度在300℃以上,为高温下的高强度、高模量材料,并具有与PEEK相近的力学性能,但生产成本却比PEEK低得多,因而是一种应用前景极广、极具发展前途的高性能耐高温结构材料。同时PPSK也可制成耐高温、耐溶剂的高强度纤维和薄膜。

PPSK有多种合成方法,如4-(4-氯苯酰基)硫酚盐自缩聚、二硫酚与双卤代芳酮缩聚、光气与二苯硫醚缩聚及与PPS合成工艺相似的含水硫化钠路线和硫磺法两种工艺路线。目前,已经工业化和具有工业化前景的是后两种合成方法。四川大学余自立等采用两种方法合成PPSK,并对PPSK进行了从合成到表征的广泛性研究,获得了性能优良的PPSK,但与国外相比,在研究工作和产业化方面都还有较大差距。

4 聚苯硫醚酰胺^[1,13~17]

聚苯硫醚酰胺(PPSA)是日本石川明宏采用Na₂S·XH₂O与4,4-二卤代二苯基酰胺在极性有机溶剂中缩聚的方法于1988年率先合成的一种具有特殊功能的新型耐高温热塑性树脂,其结构相当于在PPS分子主链结构中引入一个强极性的酰胺基,使得聚合物的溶解性增加并导致该树脂具有某些高分子液晶的功能及现象,是一种具有广泛研究价值和发展前途的新型材料。

四川大学周祚万等分别采用Na₂S、硫磺和硫脲为硫源与4,4-二卤代二苯基酰胺缩聚,成功合成了PPSA,并对其结

构与性能进行了较深入的研究。

5 其它聚芳硫醚品种^[1,18~25]

除以上几个主要品种外,已经合成的聚芳硫醚类树脂还有W.Tetsuya等于1988年率先合成的一种具有优良热稳定性的热塑性树脂——聚苯腈硫醚(PPCS),其结构相当于在PPS的苯环上引入了一个刚性的且具有耐油功能的强极性基团——氰基;还有聚苯硫醚苯酮(PPSKK)及具有部分导电和电化学功能的聚苯硫醚苯胺等一些树脂品种的共聚物等,但目前这些聚合物品种还处于探索阶段,还很成熟。

综上所述,聚芳硫醚作为耐高温结构材料有着极大的发展前途,我国在该领域的部分研究工作处于国际先进水平,但很多工作,特别是产业化方面,与国外相比还有较大差距。我国应加大研究力量和资金的投入,在加强该类材料共性研究工作的同时,继续开展具有我国自己知识产权的新材料、新品种研究,加快现有品种的产业化工作,推动我国特种工程塑料及高性能复合材料的研究及生产,继续保持我国在该类材料研究中所处的先进水平和优势。

参 考 文 献

1 金国珍,等.工程塑料.北京:化学工业出版社,2001.
2 杨杰,等. CN 02113841.9,2002.
3 吕亚非,等.工程塑料.北京:化学工业出版社,1993.
4 刘向军.[硕士论文].四川大学,1989.
5 梁雯.[硕士论文].四川大学,1993.
6 杨杰,等. CN 02113803.6,2002.
7 Mills, et al. National SAMPE Technical Conference. New Jersey: New Jersey Chapter, 1989. 744
8 陈祥宝.高性能树脂基体.北京:化学工业出版社,1999.
9 Anon. Modem Plastics International, 1988(6)
10 Kim M S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76 : 1 329
11 伍齐贤,等.材料导报,1990(2) : 2
12 余自立,等.高分子材料科学与工程,1997,13(1) : 123
13 石川明宏,等. JP 63 112625. 1988.
14 周祚万.[硕士论文].四川大学,1989.
15 周祚万,等.高分子材料科学与工程,1992,8(5) : 26
16 伍齐贤,等.高分子材料科学与工程,1995,11(5) : 42
17 Zhou Zuowan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66 (7) : 1 227
18 Tetsuya W, et al. EP 0292279. 1988.
19 Tomoji T, et al. EP 0337811. 1989.
20 板东彻,等. JP 02 67321. 1990.
21 陈新,等.高分子材料科学与工程. 1995, 11(6) : 129
22 Wang L X, et al. Synthetic Metals, 1998, 101(1) : 320
23 Leuninger J, et al. Synthetic Metals, 1998, 101(1) : 681
24 Li Guofeng, et al. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5 (4) : 1 099
25 Senn, et al. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32(6) : 1175

THE HIGH PERFORMANCE STRUCTURE MATERIAL——POLYARYLENE SULFIDE

Yang Jie¹, Wang Huadong², Long Shengru¹, Du Zongying¹, Chen Yongrong¹, Li Guangxian³

(1. Institute of Materials Science & Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

3. College of Polymers Materials Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The research and development of the high performance structure material——polyarylene sulfide (PAS) are introduced. The synthetic methods and the properties of some main resins, such as PPS, PPSSU, PPSK, PPSA and so on, and its composites are expounded in detail. The problems existing at present and the developing trend in the future about this kind of materials are proposed.

KEYWORDS PAS, synthesis, property, composite

农用塑料及工程塑料今年唱主角

中国塑料加工工业协会理事长廖正品日前在接受记者采访时说,根据行业研究分析,农用塑料产品,即农用地膜、节水器材和管材等支农产品及建筑用塑料、塑料包装和包括汽车、医用塑料在内的工程塑料在 2002 年实现稳步发展,2003 年将成为我国塑料行业重点发展的领域。

根据“十五”我国工业市场预测,到 2005 年我国市场塑料需求量预计为 2500 万 t,年需求增长率为 10%。其中在包装材料领域将消耗塑料 550 万 t,在日用与医药领域消耗量为 472 万 t,在农用塑料领域将消耗塑料 470 万 t,在建筑领域消耗量为 400 万 t。届时,国内塑料工业总产值将达 2500 亿元,出口创汇达 60 亿美元。

虽然 2002 年上半年我国农用地膜产量曾下降了 2%,原因可能是与气候有关,但到了 8 月份之后,又出现 2% 的正增长,使全年农用地膜产量一直保持稳步发展。其总量为 110 万 t,其中棚膜产量为 65 万~70 万 t,地膜为 45 万 t 左右。而且 2003 年的农膜生产企业将继续向企业规模化和产品的功能化发展。

除农膜类之外,节水器材和其他支农产品 2003 年也将保持快速增长势头。由于国家的重视,近年来节水器材取得了长足发展。根据新疆地区独特的自然条件,塑料行业分别于 2000 年 8 月、2001 年 8 月和 2002 年 8 月连续三年以新疆天业集团为龙头,依靠新疆维吾尔自治区党委和区政府及国家计委、西部开发办、国家经贸委、科技部、水利部、农业部等单位的支持,将节水器材的发展推向了一个新阶段,使新疆天业集团生产的节水器材不仅达到了以色列同类产品的水平,而且个别产品的价格要比国外同类产品便宜不少。

建筑塑料也将在 2003 年取得新的发展,且发展幅度将超过农用地膜,并向规模化和高性能化发展。按照全国化学建材协调领导小组的规划和国家有关政策的指导,化学建材仍然是发展非常强劲的塑料制品之一,增长幅度也相当大。而且现在企业发展最为突出的有两个方面:一是型材向规模化方向发展,其中大连实德公司的产量已达 40 万 t/a,芜湖海螺公司的产量约为 20 万~30 万 t/a,河北宝硕集团也有新的增长,即将达到 12 万 t/a 的规模。由于塑料行业形成集

团化的企业已有 20 多家,其大型化和规模化的发展趋势对行业的发展起到了重要的推动作用。

包装材料作为一个大的门类也将出现强劲发展势头。国外塑料包装的比例非常大,一般占到 30% 以上。其中英国的塑料包装比例占 40% 以上。据了解,仅 2002 年 7、8 月份国内产量就已超过了 350 万 t,占到 10% 的比例。

工程塑料可望于今年继续得到飞速发展,这其中还包括汽车用塑料和医用塑料。随着 2002 年我国汽车工业的快速发展,国内汽车用塑料的发展前景会非常广阔。此外,由于医用塑料具有无毒、无害和附加值高的特点,将成为工程塑料行业 2003 年的发展重点。医用塑料专委会今年将与有关医院、医疗器械生产部门、大专院校甚至军事院校联手,专门召开大会以促进医用塑料的发展。

此外,由于国内塑料行业近年来非常重视环境保护,降解塑料和除此之外的其他一切对环境友好材料及与人们生活息息相关的人造革都将成为 2003 年国内塑料行业发展的重点。

(郁红)

PC 消费发展迅猛

聚碳酸酯(PC)是当前用量最大的工程塑料之一,其高透明性和高冲击强度兼备的性能在市场中有着难以替代的地位。我国 PC 消费市场发展十分迅猛。

据不完全统计,目前我国建有 PC 建材中空板生产线 20 余条,年需 PC 7 万 t 左右,预计到 2005 年将达到 14 万 t。我国光盘生产能力迅速增长,现有生产线 200 余条,年需用 PC 达 3 万 t,预计到 2005 年将达到 5 万 t,而目前我国光盘用 PC 生产仍属空白。由于国内生活水平逐步提高,需用 PC 制作的非一次性饮用水桶、瓶等容器增长很快,目前每年约耗用 3 万 t PC,预计到 2005 年将达到 6 万 t。

在工业发达国家中,PC 在电子电气、汽车制造业中的使用比例为 40%~50%,而我国在该领域的使用比例只占 10% 左右。电子电气和汽车制造业是我国经济发展的支柱产业,今后我国对 PC 的需求量将非常大。由于国内产量严重不足,每年要靠大量进口来弥补,预计 2005 年我国 PC 的消费量将达到 35 万~45 万 t,供需矛盾十分突出。

(张文英)