

研究简报

盐类对 4-氯-4'-羟基二苯砜钾盐真空熔融聚合的影响*

陈远荫 刘基万 王玉华 刘振华 麦才淦

(武汉大学化学系)

聚苯砜醚是一种综合性能比较好、可在 180℃ 长期使用的热塑性工程塑料,在国内外受到一定的重视^[1,2]。我们与武汉化工原料厂协作,对 4-氯-4'-羟基二苯砜钾盐真空熔融缩聚合成聚苯砜醚的途径^[3,4]进行过一些探索,得到了较好的结果^[5]。但是,在实践中发现,由于这一反应速度快,放出的热量大而集中,在真空中聚合热不易导出,随着单体用量的扩大,聚合反应温度可从 260—280℃ 跃升至 330℃ 以上,导致反应难以控制,聚合物严重支化交联,影响产品的某些性能,低于国外同类产品的指标^[5]。解决真空熔融聚合条件下聚合热的导出问题,对于真空熔融聚合能否工业化具有重要意义。由于聚合反应在真空条件下进行,一般的导出聚合热的方法难以应用。但是,鉴于这一亲核取代反应是不可逆的,就有可能采用某些水溶性无机盐作为固体稀释剂。以下报导某些盐对聚合反应的影响以及作为固体稀释剂的可能性的初步研究结果。

所有实验均按已报导过的方法进行^[5]。

在我们所研究过的无机盐中,除 Na_2SO_4 和 K_2CO_3 外,碱金属盐对聚合物比浓粘度基本上没有影响;碱土金属与其它多价金属盐均不同程度地影响 4-氯-4'-羟基二苯砜钾盐的聚合。在采用溶解加入方式时,后者含量甚至低至千分之一仍有可察觉的影响。具体数据见表 1。

以上结果似可说明,4-氯-4'-羟基二苯砜钾盐在熔融聚合过程中,与加入的无机盐存在一定的交换反应,部份形成了 4-氯-4'-羟基二苯砜的其它金属盐类。由于这些盐类(除碱金属盐外)的金属与氧所成的键离子性较小,抑制或减少了 4-氯-4'-羟基二苯砜的阴离子的活性。从氯化钙的两种不同加入方式对聚合的影响估计,这一交换反应在机械混合时大致在 1% 至 10% 的范围内。

难以解释的是 Na_2SO_4 和 K_2CO_3 的特殊影响。前者可能由于所含结晶水在聚合过程中未能完全除去,从而影响聚合;后者既可能由于它与单体中含有的 4-氯-4'-羟基二苯砜作用,提高了单体的纯度,也可能由于它与单体中存在的其它金属盐发生交换反应,使之转化为聚合能力较强的钾盐。值得注意的是,4-氯-4'-羟基二苯砜与碱在环丁砜中聚合时,碳酸钾效果较好^[3]。在这一条件下,应部份地归结于它的碱性较弱,抑制了 4-氯-4'-羟基二苯砜的进一步水解。

在上述实验的基础上,我们选择氯化钠作为固体稀释剂,进行扩大量的聚合试验。当单体用量为 1 公斤时,加有氯化钠的聚合温度可从 330℃ 以上降至 300℃ 以下。加盐聚

* 1978 年 4 月 12 日收到。

表 1 盐对聚合物比浓粘度的影响

聚合条件: 260°C, 1 小时

编 号	盐	加入方式	对单体含量(%)	比 浓 粘 度
1	—	—	—	0.41±0.01
2	NaCl	A*	100	0.41±0.02
3	Na ₂ SO ₄	A	100	0.33
4	KCl	A	100	0.42±0.02
5	K ₂ SO ₄	A	100	0.40±0.02
6	KBr	A	100	0.40±0.02
7	KI	A	100	0.41±0.03
8	K ₂ CO ₃	A	100	0.53±0.03
9	BaCl ₂	A	100	0.13±0.01
10	BaCl ₂	B**	1	0.22
11	BaCl ₂	B	0.1	0.29
12	CaCl ₂	A	100	0.13±0.01
13	CaCl ₂	B	10	0.06
14	CaCl ₂	B	1	0.23
15	CaCl ₂	B	0.1	0.38±0.02
16	CuCl ₂	B	1	0.23±0.01
17	CuCl ₂	B	0.1	0.32±0.01
18	Cu ₂ Cl ₂	B	1	0.29±0.01
19	Cu ₂ Cl ₂	B	0.1	0.34±0.03
20	MgSO ₄	B	1	0.38±0.02
21	MgSO ₄	B	0.1	0.38±0.01
22	ZnSO ₄	B	1	0.22±0.01
23	ZnSO ₄	B	0.1	0.35±0.01
24	Al(NO ₃) ₃	B	1	0.22
25	Al(NO ₃) ₃	B	0.1	0.32
26	FeCl ₃	A	100	0.04
27	PbCl ₂	A	100	0.06

* 机械混合。

** 将 4-氯-4'-羟基二苯砒钾盐与计算量的无机盐溶于 5 倍体积的蒸馏水中, 过滤, 蒸发水份, 在 20 毫米汞柱、100°C 干燥 8 小时。

合产品与单体本体聚合产品在 180°C 用 10—25 倍的蒸馏水煮洗脱盐^[6], 盐含量均可降至 0.14—0.25%。因此, 采用氯化钠作为固体稀释剂, 配合其它措施, 作为解决 4-氯-4'-羟基二苯砒钾盐真空熔融聚合时聚合热的导出方法是值得进一步探索的。

参 考 文 献

- [1] 燃化部科技情报所, 聚芳砒, 未发表。
- [2] 上海合成树脂研究所, 塑料工业, 1970 (5), 23。
- [3] *Neth. Appl.*, 6,813,475; *Brit. Pat.*, 1,177,183, 1,153,035。
- [4] T. E. Attwood, et al., *Polymer*, 18 (4), 359 (1977)。
- [5] 武汉化工原料厂、武汉大学高分子化学教研室, 合成材料, 1975 (4), 32。
- [6] *Japan Kokai*, 75, 102,699。

**THE INFLUENCES OF INORGANIC SALTS ON THE MELT-
POLYCONDENSATION OF POTASSIUM SALT OF
4-CHLORO-4'-HYDROXYDIPHENYLSULFONE
UNDER REDUCED PRESSURE**

Chen Yuan-yin, Liu Ji-wan, Wang Yu-hua,
Liu Zhen-hua and Mai Cai-song
(*Wuhan University, Department of Chemistry*)

ABSTRACT

The specific behaviour of some inorganic salts as diluents in melt-polycondensation of the potassium salt of 4-chloro-4'-hydroxy diphenyl sulfone under reduced pressure was studied. Alkali metal salts have little or no effect, but alkali earth metal and other metal salts depress the product molecular weight greatly. It was shown that sodium chloride can be used as solid diluent to give better temperature control in the polycondensation reaction.