

4,4'-二羟基二苯砒二钾盐与 4,4'-二氯二苯砒的溶液缩聚*

徐纪平 倪玉山 闻久绵 张金兰 张泽义 曲宪志 舒菊坪

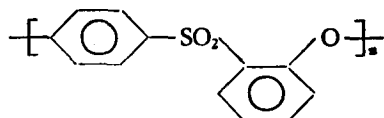
(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

对4,4'-二羟基二苯砒二钾盐与4,4'-二氯二苯砒的溶液缩聚,进行了较系统的研究:选择了环丁砒为聚合介质,二甲苯作带水剂;研究了缩聚温度,时间及固含量的影响;讨论了单体配比及碱用量对双酚S配比变化对聚合物分子量的影响,在成盐时添加 K_2CO_3 可减少产物分子量的波动范围。讨论了影响聚芳砒在加工温度下的热稳定性的因素,并建议了控制后处理过程的方法。最后列出了全对位聚芳砒的主要性能。

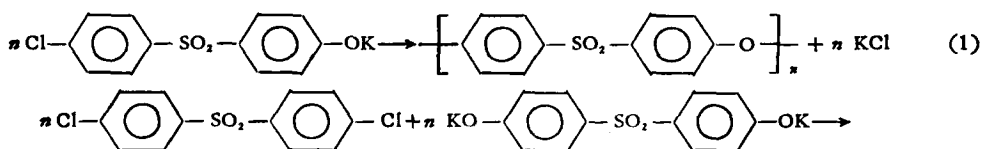
结构式为 $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O} \right]_n$ 的聚芳(醚)砒,最初是用

$\text{ClSO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{Cl}$ 与二苯醚在极性溶剂(硝基苯、环丁砒等)中以 InCl_3 或 FeCl_3 为催化剂脱 HCl 缩聚而得^[1,2],产品性能存在两大缺点:一是脆(抗冲击强度较低,一般在30公斤·厘米/厘米²左右),二是流动性较差($M_l^{350^\circ\text{C}} \sim 1$ 克/10分)。研究表明^[1],这些缺陷主要决定于链结构,由于二苯醚的对位和邻位均能被 $\text{ArSO}_2^\oplus$ 所进攻,从而产物中除对-对接的结构外,还存在一定数量的邻-对接的结构:

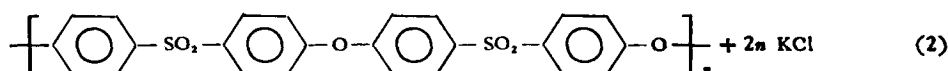


要得到性能好的产物,必须合成全对位结构的聚芳砒。

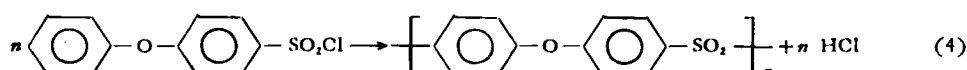
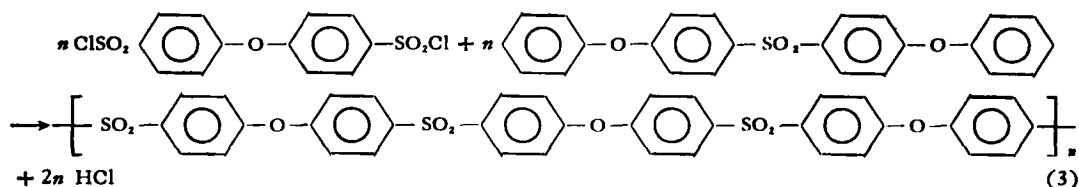
用亲核缩聚反应(醚化反应)合成聚芳砒时,只要单体的官能团位于对位,缩聚所得聚合物即应为全对位结构:



* 曾在中国化学会1978年年会上宣读(报告的一部份),本刊于1978年10月6日收到。



用亲电子缩聚反应(磺化反应)合成聚芳砜时,如双核芳烃的一个芳核的对位有强吸电子基团^[1](例如砜基)则另一芳核上邻位的电负性减少而对位的电负性增加,从而亲电试剂将优先进攻对位,因而可合成全对位结构的聚芳砜:



Rose 等人曾对这两种聚合物进行了核磁共振谱的测定,认为链中不含邻-对接结构^[1]。

我们比较了用上述四种方法合成的聚芳砜的核磁共振图谱和产物的抗冲性能^[3],发现用亲电子缩聚反应(3),(4)得到的聚合物仍含有较多的邻-对接结构,抗冲性能也较差,因而要合成全对位聚芳砜宜用亲核缩聚反应,我们对 4, 4'-二羟基二苯砜(以下简称“双酚 S”)二钾盐与 4, 4'-二氯二苯砜的溶液缩聚进行了研究,探讨了影响缩聚反应的主要因素及其规律,并测定了产物的主要性能。

实 验 部 分

原料

4, 4'-二羟基二苯砜: 按[4]的方法合成,并经热水中重结晶熔点 $\geq 245^\circ\text{C}$, 含酚量 $\geq 99.5\%$ (以甲醇钾的苯-甲醇标准硷液在二甲基甲酰胺介质中以茜素黄为指示剂滴定)。

4, 4'-二氯二苯砜: 上海染化九厂, 聚合级, 熔点 145°C ; 环丁砜: 锦州石油六厂、工业品, 经处理后使用; 混合二甲苯及氢氧化钾均为化学试剂。

成盐(双酚 S 二钾盐的制备)及缩聚^[5]

在具有搅拌器, 分水器及迴流冷凝器和氮气入口的 500 毫升三颈烧瓶中, 放入 50.052 克 (0.20M) 双酚 S, 按标定 KOH 含量称取相当于 0.40 M KOH 的 50% 左右的 KOH 浓溶液, 加入 172 毫升环丁砜 (216.8 克) (相当于固含量为 30%)、二甲苯 70—100 毫升, 加热至 $150-160^\circ\text{C}$, 在氮流下迴流共沸脱水, 至分出水量接近理论值, 且分水器中不再有水滴滴出时, 再迴流 1—2 小时 (共需约 4 小时), 冷却至 80°C 左右, 加入 57.432 克二氯二苯砜 (0.20M), 升温, 在 170°C 前蒸出大部分二甲苯, 再升至聚合温度 (一般为 220°C), 缩聚 6—10 小时, 冷却至 150°C 通入 CH_3Cl 气体封闭端基, 趁热在沸水中沉淀呈细丝状, 球磨机粉碎 (加丙酮湿磨), 也可用高速搅拌粉碎直接成粉, 用蒸馏水煮 5—7 次 (每次二小时) 最后用乙醇或甲醇迴流一次 (除去残存未聚合单体及溶剂) 过滤、烘干, 得白色粉状聚合物。

结 果 和 讨 论

1、聚合介质的选择及环丁砜的处理方法

亲核缩聚反应常用极性溶剂有二甲亚砜,二甲砜及环丁砜等。用二甲亚砜作溶剂时,在 150—170℃ 聚合得到分子量不够大的聚合物(比浓粘度 $R. V. = 0.3^{[1]}$, 比浓对数粘度 $\eta_l \leq 0.25^{[6]}$)。二甲砜熔点高,操作不方便。在环丁砜中聚合能得到较满意的结果 $R. V. = 0.97^{[1]}$ 。

工业环丁砜中含有一定量的环丁烯砜,它在高温下不稳定,能分解成丁二烯及二氧化硫,在反应条件下 SO_2 要消耗一些 KOH , 从而使双酚 S 成盐不完全而影响聚合,所以在用作聚合介质时必须除去所含的环丁烯砜,一般可用两种方法:(1) $KMnO_4$ 氧化法: 加对环丁砜重量 2—4% 的 $KMnO_4$ (溶于少量热水) 搅拌过滤,以焦亚硫酸钠除去过量的 $KMnO_4$, 减压脱水及蒸馏,(2) 热处理法: 在 180—200℃ 通氮或不通氮加热 12—20 小时,以使环丁烯砜全部分解,以 $NaOH$ 中和减压蒸馏。在未处理(工业品一次减压蒸馏)、氧化法处理、热处理及氧化法加热处理四种环丁砜中,聚合所得产物的比浓对数粘度(η_l) 分别为 0.18, 0.31, 0.40 及 0.41 (聚合条件为 KOH 与双酚 S 当量,二氯二苯砜相当于双酚 S 99 克分子 %, 固含量 30%, 220℃, 10 小时)。可见工业环丁砜经简单热处理再减压蒸馏,已足以满足聚合的要求。

2、带水剂的选择^[5]

我们比较了苯, 甲苯及混合二甲苯三种芳烃带水剂。虽然都能得到满意的结果, η_l 分别为 0.33 (0.31—0.37), 0.43 及 0.49 (聚合条件同前), 但在用苯作带水剂时, 聚合的复现性不够好, 这可能是由于苯的沸点太低, 在成盐温度 (150—170℃) 下, 在环丁砜中的含量太低, 而影响带水效果所致。此外在成盐完了时, 反应物的色泽以苯带水时最浅, 甲苯次之, 二甲苯时色泽最深, 而在加入二氯二苯砜升温至聚合温度到最终聚合结束时, 粘液的色泽则正好相反, 二甲苯时最浅 (与成盐终了时差不多) 而苯带水时色泽最深。其原因难以解释, 色泽变深我们认为与环丁砜在 $> 220^\circ C$ 的高温下的缓慢热裂解有关, (在 180℃ 进行聚合时粘液近于无色), 而由于二甲苯的沸点较高, 在聚合温度下环丁砜中仍含有一定量的二甲苯, 是否由于二甲苯的存在使环丁砜的热裂解变慢, 尚待进一步的验证。从以上比较的结果, 并考虑到混合二甲苯的毒性较小, 且在操作过程中损耗也小 (沸点较高) 所以选用了二甲苯作为带水剂。

在以后的扩大试验中, 发现由于二甲苯的沸点较高, 在聚合过程中往往不能蒸尽, 而在最后的聚合粘液中仍含有一定量的二甲苯, 后者在聚合物沉淀时或高速粉碎过程中, 可包在聚合物颗粒中而在水煮的后处理阶段不能将它除尽。必须在聚合完了稀释并通 CH_3Cl 封闭端基后, 减压蒸尽二甲苯 (带出一些环丁砜, 同时除去过量的 CH_3Cl) 以利于后处理的进行。

3、缩聚温度的影响

前人^[5]在环丁砜中合成聚芳砜一般在 240℃ 进行, 在此高温下, 确易得分子量较高的产物, 缩合时间也较短。但是环丁砜本身在 220℃ 以上即可缓慢分解, 生成有色及酸性产物, 从而影响聚合过程及聚合物的色泽和性能, 我们在不同温度下进行了聚合 (表 1), 结

表 1 聚合温度的影响

聚 合 温 度	聚合物比浓对数粘度 η_i
240℃	0.46
230℃	0.42
220℃	0.40
210℃	0.40
200℃	0.29

聚合条件: KOH, 双酚 S 及二氯二苯砜均为等当量。
固含量 30%, 聚合时间 10 小时。

果降到 210℃ 仍能得到分子量足够大的聚合物,而在 220℃ 以下,环丁砜分解情况显著改善,粘液色泽较浅,所以我们认为选用 210—220℃ 作为缩聚温度比较适宜。

4、固(体)含量的影响

4-氯 4'-羟基二苯砜钾盐在环丁砜中的溶液缩聚^[3]固含量(聚合粘液中聚合物的重量%)对聚合的影响较大,产物分子量随固含量减小而下降,一般在固含量>40% 时,才能得到 η_i 足够大的有用的聚合物。

与此相反,双酚 S 与二氯二苯砜缩聚的体系,固含量只影响聚合速率(图 1),固含量在 20—40% 范围内均很易得到 η_i 足够大的聚合物,20—30% 固含量的聚合粘液粘度较低,易于均匀搅拌,分子量增长的过程也较易控制(图 1, 图 2)。

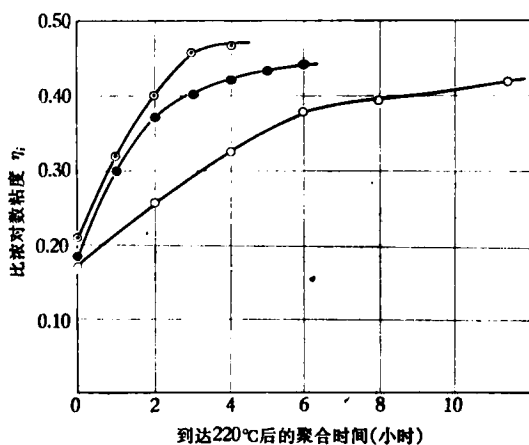


图 1 220℃ 下不同固含量体系的聚合曲线

—○— 40% 固含量 —●— 30% 固含量
—○— 20% 固含量

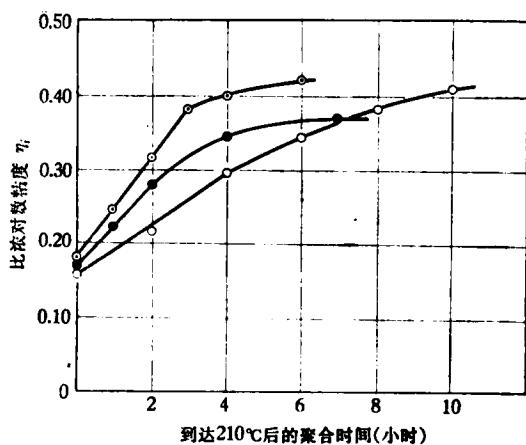


图 2 210℃ 下不同固含量体系的聚合曲线

—○— 40% 固含量 —●— 30% 固含量
—○— 20% 固含量

5、单体配比的影响^[7]

聚合物的机械性能随分子量增加而增加,在到达某一给定分子量值以后性能即达极限值而不再增长,而本体粘度则随分子量的增加而不断增长。对热塑性塑料而言,希望在保持一定性能的条件下,本体粘度尽可能小,以利于注塑加工,故应控制一定的分子量范围,过大过小均不相宜,对聚芳砜而言以取比浓对数粘度 η_i 在 0.33—0.38 的范围为宜。

控制分子量最方便的方法是调节单体的配比,不同配比条件下聚芳砜的 η_i 的变化如图 3 所示。

由图 3 可知,如将聚合物调节至一定分子量值(例如 $\eta_i = 0.35$),可采取两种单体配比:二氯二苯砜为双酚 S 的 98.5 克分子 % 及 101.0 克分子 %。二氯二苯砜过量时聚合物的端基主要为 $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{—Cl}$, 欠量时端基主要为 $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{—OK}$, 若以 CH_3Cl 封端基,则转化为 $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$, 而以 HOAc 封端基则转化为 $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{—OH}$, 前者适宜于用作塑料(其电性能应比比 $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{—Cl}$ 为端基时为好), 后者则适宜于用作粘合剂或涂料。此外如由于某种未预见的因素而使聚合物的 η_i 未能达到预定值时,在二氯二苯砜不足量的情况下,可由补加一些二氯二苯砜(例如 0.5~1.0%)来提高一些分子量。而在二氯二苯砜过量情况下,则要求补加双酚 S 的二钾盐,而双酚 S 的二钾盐在空气中能

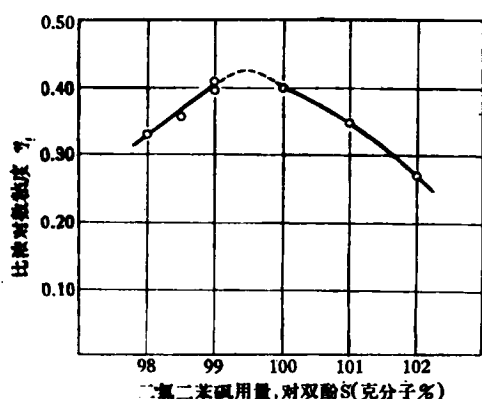


图 3 单体配比对聚芳砜 η_i 的影响

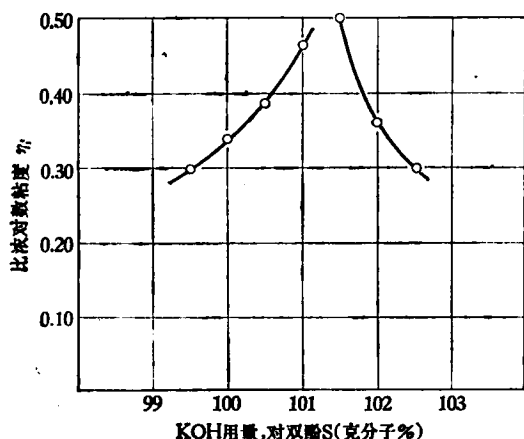


图 4 碱用量对聚芳砜 η_i 的影响

吸收水份而生成分子化合物 $\text{KO—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不易保存无水的钾盐,因而补加无水的双酚 S 二钾盐,就比较困难。所以我们认为选用二氯二苯砜不足量的条件较为合理。

6、成盐时碱用量的影响^[7]

要使双酚 S 二钾盐用量与二氯二苯砜用量符合所要求的配比,首先必须保证在成盐阶段双酚 S 与 KOH 的精确配比,以使成盐阶段所有双酚 S 定量转化为钾盐,故成盐时所加 KOH 浓溶液必须精确分析(准确至 0.1% 以下),严格按计算量加入,如果 KOH 用量不足,成盐不完全,部份双酚 S 只能生成一钾盐,从而使分子量下降,如果 KOH 过量,则成盐虽完全,但在加入二氯二苯砜时,过量的 KOH 使二氯二苯砜部份水解生成 4-氯-4'-羟基二苯砜^[7],从而改变了单体官能团的配比,又能使分子量下降,实验结果(图 4)与此相符合。

如与图 3 比较,则可注意到碱用量变动所引起聚合物 η_i 变化的幅度更较单体配比变

动所引起的变化幅度为大, 所以在碱用量控制不够严格的情况下, 聚芳砜 η_i 的复现性很不好, 而如果碱液含量分析的系统误差超过 1%, 则往往使聚合物分子量达不到实用的范围。

二氯二苯砜在极性溶剂中极易为强碱所水解, 但弱碱 (如 K_2CO_3) 则不能使之水解, 而 K_2CO_3 与双酚 S 则仍然可以成盐^[8]。因此如果在成盐阶段添加 KOH 的量使绝大部分 (98—99%) 双酚 S 生成钾盐, 此外再添加一定量的 K_2CO_3 , 则即可保证双酚 S 全部成盐, 而过量的 K_2CO_3 又不会引起二氯二苯砜的水解, 图 5 所列为固定 KOH, 用量相当于双酚 S 的 99 克分子%再添加不同量的 K_2CO_3 (相当于双酚 S 2—6 克分子%) 所得到的聚合结果, 可以看到 K_2CO_3 虽大大过量, 但只使分子量略有提高而没有像图 4 中那种剧烈起伏变化。在扩大试验的过程中, 说明添加 K_2CO_3 的方法, 对提高聚合的复现性十分有效。

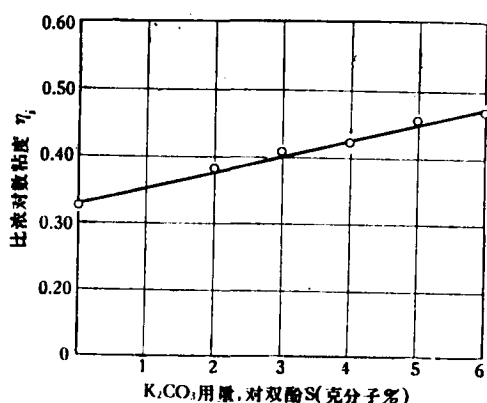


图 5 添加 K_2CO_3 对聚芳砜 η_i 的影响
(KOH 用量为双酚 S 的 99 克分子%)

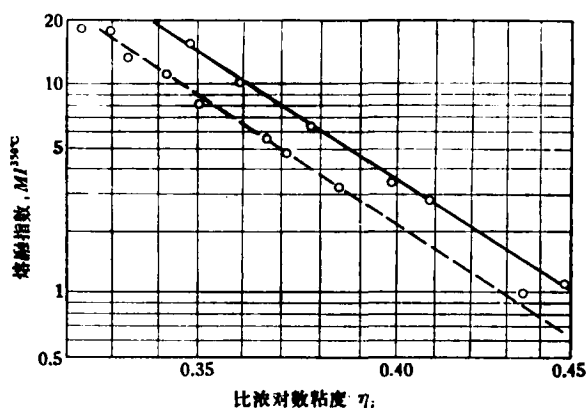


图 6 聚芳砜本体粘度与稀溶液粘度之间的关系

7、聚芳砜的本体粘度 (熔融指数 $MI^{350^\circ C}$) 与溶液粘度 (η_i) 间的关系

聚芳砜的加工性能 (流动性) 通常以 $350^\circ C$ 、7 公斤/厘米² 负荷下的熔融指数来衡量。聚合物的 MI 与其比浓对数粘度 η_i 间, 存在对数-对数的线性关系, 对一系列聚芳砜样品测得的结果, 得到如图 6 的线性关系, 其中实线表示二氯二苯砜对双酚 S 不足量, 且用 CH_3Cl 封端基的样品, 而虚线则为等克分子比聚合的样品, 两者之间本体粘度的差别原因尚不十分明了, 但似可用前者端基相同互相排斥, 不能缔合, 而后者则有两种极性相反的端基, 可能彼此缔合而影响本体粘度增加来解释。

从图 6 可以根据注塑成型的要求选择适当的分子量范围, 对于薄壁制件等要求高流动性的场合, 可选 η_i 在 0.34—0.35, MI 可在 10 克/10 分以上, 而综合机械性能一般也很不错; 如果需要综合机械性能更好的材料, 可选择 η_i 在 0.38—0.39, 此时 MI 仍在 5 克/10 分左右, 注射成型毫不困难。

图 6 还有助于判断聚芳砜的质量, 如对某样品测定 MI 及 η_i , 如此点落在图 6 实线的下侧, 则说明聚合物没有处理好, 热稳定性不佳, 其中还含有能使聚芳砜支化交联的杂质。如此点落在实线的上侧, 则说明聚合物中有能起增塑剂作用的物质存在 (残留的溶剂

环丁砜或其他)。MI- η 的点如偏离图 6 中的实线较大, 往往标志聚芳砜的性能大大下降, 需要重新处理(例如再用溶剂乙醇或乙醇-丙酮回流洗涤)。

8、聚芳砜在高温下的热稳定性

聚芳砜在熔融加工温度下(350℃左右)长期受热, 可以发生交联而导致流动性下降。根据我们积累的经验, 影响聚芳砜在高温下的热稳定性, 主要有以下三个因素:



活性端基是否已封闭, 变成非活性端基(例如以 CH_3Cl 封端生成 $\sim\sim\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{--OCH}_3$ 端基)。活性端基在加工温度下可进一步起反应, 引起支化交联;(2) 溶剂环丁砜, 二甲苯及缩聚反应生成的氯化钾在后处理过程中是否已洗净;(3) 未反应单体或低聚物是否洗净。后处理过程中在多次水煮后, 最后用乙醇或乙醇-丙酮洗一次, 就可得热稳定性很好的产物, 造粒后的粒料透明度高, 色泽为浅黄色。洗涤聚合物粉料必须用去离子水或蒸馏水。

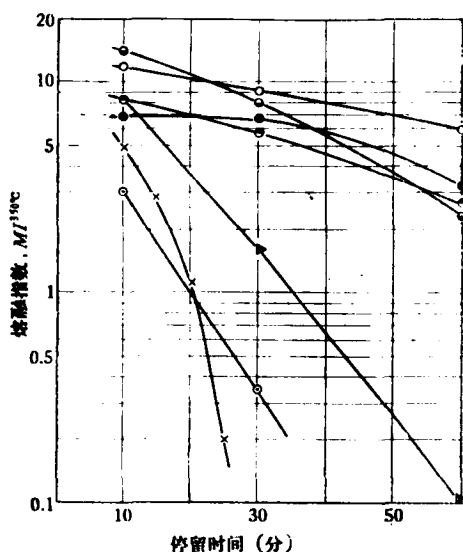


图 7 几种聚芳砜样品在 350℃ 下的热稳定性

评价聚芳砜热稳定性, 比较方便易行的方法是利用熔融指数计, 测定它在 350℃ 下保持不同时间(从十分到一小时)后 MI 的变化。对一些样品测定的结果见图 7。

在图中可明显区分出两类聚芳砜样品: 一类热稳定性较好, 在 350℃ 保持一小时后, MI 降低不大(仍 > 2), 这类是封端基完全并经充分洗净的料。另一类则热稳定性很差, 在 350℃ 下流动性很快下降, 保持 30 分钟后已几乎完全不能挤出, 未封端基及后处理未洗净或洗涤用水水质不好均可发生这类情况。

9、全对位聚芳砜的主要性能

机械性能:

抗张强度	1060 公斤/厘米 ²	伸长率	20%
抗弯强度	1360 公斤/厘米 ²		
抗压强度	1200 公斤/厘米 ²		
抗冲强度	>150 公斤-厘米/厘米 ²		

(非标准试样 小条 4 × 6 × 55 毫米)

热性能: 玻璃化温度 235℃ (DTA 法)

维卡软化点 231℃

马丁耐热 190℃

电性能:

体积电阻 1.78×10^{17} 欧姆-厘米

表面电阻	1.12×10^{16} 欧姆		
介电常数	60 ~	$10^3 \sim$	$10^6 \sim$
	3.5—3.7	3.65—3.70	3.54—3.58
介电损耗	$2-3 \times 10^{-3}$	$3-4 \times 10^{-3}$	$11-12 \times 10^{-3}$

参 考 文 献

- [1] Rose J. B., et al., *Polym.* 6, 593 (1965); *ibid.*, 9, 265 (1968); *ibid.*, 13, 465 (1972); *ibid.*, 15, 456 (1974); *ibid.*, 18, 354, 359, 365, 369 (1977); *Chem. & Ind.* 1968, 461.
- [2] 上海合成树脂研究所, 未发表工作; 吉林大学高分子教研室, 未发表工作.
- [3] 徐纪平等, 中国化学会 1978 年年会论文摘要集, 高分子化学, p. 33.
- [4] Hinkel L. E. and Summers G. H. R., *J. Chem. Soc.*, 1949, 2854.
- [5] *Brit. Pat.*, 1,078,234 (1964), *C. A.*, 63, 1949.
- [6] 汪爱群、牟教采, 未发表工作.
- [7] Johnson R. N., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1 5, 2375, 2415 (1967).
- [8] *Brit. Pat.*, 1,177,183 (1970); *C. A.*, 73, 4383.

SOLUTION POLYCONDENSATION OF DIPOTASSIUM SALT OF 4, 4'-DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE AND 4, 4'-DICHLORODIPHENYLSULFONE

Xu Ji-ping, Ni Yu-shang, Wen Jiu-mian, Zhang Jin-lan,
Zhang Ze-yi, Qu Xian-zhi and Shu Ju-ping
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A detailed study on the solution polycondensation of dipotassium salt of 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone and 4,4'-dichlorodiphenylsulfone is performed. Sulfolane is chosen as polycondensation media while mixed xylene is used for azeotropic removal of water during the formation of dipotassium salt. Effects of polycondensation temperature, time and solid content have been studied. Influences of monomer ratio and ratio of alkali to bisphenol-S during salt formation on product molecular weight have been discussed and a method is proposed for reducing the amplitude of fluctuation of product molecular weight by addition of potassium carbonate besides potassium hydroxide during salt formation. Factors influencing heat stability of polyarylsulfone at processing temperatures are discussed, and method for quality control of the after treatment step has been recommended. The chief properties of PAS obtained are also listed.