

聚对次苯基硫醚 (PPS) 的分子量及粘度*

蒋世承 刘志清 张志英 任志宽**

(河北工学院化工系)

摘 要

采用 $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ 型固体膜氯离子敏感电极, 测得 PPS 于氧瓶分解后吸收液中的氯离子摩尔浓度, 建立了微量条件下测定 PPS 分子量 ($\bar{M}_n$) 的方法。样品未经分级, 平行实验的标准偏差在 10% 左右。从而求得 PPS 的 $\eta \sim \bar{M}_n$ 关系式

$$\frac{\eta_{303-303.5^\circ\text{C}}}{\gamma=0.1-2.5\text{秒}^{-1}} = 1.9 \times 10^{-10} \bar{M}_n^{3.40}$$

以及 $[\eta] \sim \bar{M}_n$ 关系式

$$[\eta]_{210 \pm 0.05^\circ\text{C}}^{\alpha\text{-氯萘}} = 2.9 \times 10^{-1} \bar{M}_n^{0.50}$$

PPS 作为耐高温的工程塑料, 七十年代初已实现工业生产。据报道, 以对溴代苯硫酚钠为单体, 缩聚得到线型 PPS, 由端基溴含量推算出分子量 ($\bar{M}_n$) 近乎 5500^[1], $[\eta] = 4$ (毫升/克, 230°C, 二苯醚)^[2]。专利报道^[3], 以对二氯苯、硫化钠为原料, 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中缩聚得到线型 PPS, 用沸点升高法, 求得 $\bar{M}_n$ 为 5500^[4], 其比浓对数粘度一般为 0.15—0.16 (分升/克, 206°C, α -氯萘)^[5]; 熔体在 303°C 的低切变粘度达 639 泊^[3]。文献还报道了比浓粘度与数均分子量的关系^[6]。但 Port 等所用单体为对溴代苯硫酚铜, PPS 的端基溴, 部分受一价铜催化, 发生还原脱溴, 因此用他们的关系式推算 PPS 分子量将会偏高。

本文用氯离子敏感电极^[7], 测出 PPS 在氧瓶分解后, 吸收液 Cl^- 浓度, 进而求出 $\bar{M}_n$, 并确立了低切变粘度和特性粘数与 M_n 的关系。

理 论 依 据

1. $\bar{M}_n$ 的测定

以对二氯苯和硫化钠缩聚得到的 PPS, 经红外光谱证实, 分子链为对位线型结构, 端基应为 $\text{Cl}-\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\right]_n\text{Na}$, 因此取 W 毫克 PPS, 在氧瓶分解后, 吸收液调节至 V 毫升, 测出 $[\text{Cl}^-]$, 按下式计算 $\bar{M}_n$ 。

$$\bar{M}_n = W (\text{毫克}) / V (\text{毫升}) [\text{Cl}^-] \quad (1)$$

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术交流会上宣读, 本刊于 1980 年 6 月 23 日收到。

** 张裔芝、蔡汉泉、袁雪蓝、尹锦全协助了实验工作。

2. 低切变粘度的测定

高聚物熔体在低切变速率范围内, 可近似地满足:

$$\sigma_s = \eta \dot{\gamma} \quad (2)$$

式中 σ_s 为切应力(毫米汞柱), $\dot{\gamma}$ 为切变速率(秒^{-1}), η 为切变粘度(泊). 当它流经毛细管时^[8], η 可用下式表示

$$\eta = \frac{Pr^2(t_2 - t_1)}{4(L_2^2 - L_1^2)}$$

令

$$m = \frac{t_2 - t_1}{L_2^2 - L_1^2} = \frac{\Delta t}{\Delta L^2}$$

则

$$\eta = 1/4 \cdot Pr^2m \quad (3)$$

式中 P 为系统与大气压的压差(毫米汞柱), r 为毛细管半径(厘米), L 为熔体上升高度(厘米), t 为对应时间(秒). 当压差以毫米汞柱计算则

$$\eta = 333.3Pr^2m \text{ (泊)} \quad (3')$$

当熔体粘度小于 100 泊, 必须对熔体柱因重力作用引起的压差变化加以校正.

$$P_{\text{校正}} = (\bar{L} - L_{\text{毛细管现象产生的柱高}}) \cdot \rho_{\text{样品}} / \rho_{\text{汞}}$$

$$P_{\text{实际}} = P_{\text{观察}} - P_{\text{校正}} \text{ (毫米汞柱)}$$

式中 ρ 为密度, $\bar{L}$ 为计算切应力时选取 ΔL 中点的熔体柱高(厘米).

3. 特性粘数的测定

以 α -氯萘作为溶剂, 当相对粘度在 1.9—1.05 范围内, PPS- α -氯萘体系的比浓粘度服从方程

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2C \quad (4)$$

k' 值随样品分子量增大 ($\bar{M}_n = 1600-6700$), 由 0.35 增到 0.7 附近. 大部分实验数据按 (4) 式外推与方程

$$\ln \eta_r/C = [\eta] - \beta[\eta]^2C \quad (5)$$

的外推值, 并不重合, 后者略高. 本工作仍按定义取特性粘数

$$\lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C = [\eta] \quad (6)$$

实 验 部 分

1. 样品纯化

PPS 原粉经丙酮反复洗涤, 除去残留的对二氯苯. 再用无离子水反复煮洗, 直到滤液的电极电位与无离子水一致为止. 全部样品未经分级.

2. 氧瓶分解

取试样 5 毫克在氧瓶分解, 以 10 毫升 1.0% NaOH 溶液吸收. 加入五滴 0.1% 对硝基苯酚水溶液, 用 HNO_3 中和, 回滴到刚变黄色, 浓缩, 稀释至 10 毫升, 测电位, 并做空白对比.

3. 电位测定

以 $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ 型固体膜氯离子敏感电极为指示电极, 以 217 型双盐桥甘汞电极为参

比电极,与 PZ₆ 型直流数字电压表连接,室温下测氧瓶分解液的电位,求出 $[Cl^-]$,按 (1) 式计算 $\bar{M}_n$ 。

4. 粘度测定

将 PPS 粉末装入样品管,在 303—303.5℃ 金属块内恒温 8 分钟,插入定长的毛细管,恒温一分钟,在预定的减压条件下,熔体上升,并记录时间,按 (3') 式计算低切变粘度。

PPS 溶液粘度测定,以苯甲基硅油做恒温介质,控制在 $210 \pm 0.05^\circ C$ 。选用的乌氏粘度计在 $210^\circ C$ 时,2 毫升 α -氯萘流出时间为 117.6 秒。实验测定精制丙酮和水的粘度与文献值比较,误差在 0.2% 以内。因此计算相对粘度时略去动能校正项。由于 α -氯萘体积在 $20^\circ C$ 吸取,因此根据 200—230℃ 实测的 α -氯萘密度,对 $210^\circ C$ 的溶液浓度进行体积校正。

结 果 与 讨 论

所用电极的氯离子极限检出浓度只能达到 $1 \times 10^{-4} M$,当 PPS 的分子量大于 6000,由于电极活性带来的误差,使分子量偏低,如果加大样品量,由于分解不完全而使分子量数值偏高,因此对于分子量超过 7000 的线型 PPS,需选用灵敏度更高的检测手段。表 1 样品的分子量标准偏差在 $\pm 10\%$ 左右,主要原因是样品未经分级,影响了实验的精确性和准确性。

表 1 PPS (未分级) 七个样品的 $\bar{M}_n$ 、 η 低切变 和 $[\eta]$

样 品	$\bar{M}_n$			η 低切变 (泊)	$[\eta]$ (毫升/克)	k'
	平均值	实验次数	标准偏差			
4	1640	4	± 120	14	12.35	0.38
145	2460	3	± 260	84	13.45	0.35
1	3330	3	± 250	193	17.60	0.56
31	5000	7	± 440	594	21.04	0.68
19	5390	5	± 520	1010	21.11	0.75
28	6200	2	± 350	1150	23.15	0.73
26	6640	9	± 1100	2490	24.19	0.68

当切变速率在 $0.1-2.5 \text{ 秒}^{-1}$ 范围内,七个样品的低切变粘度见表 1,平行实验误差在 5% 以内,切应力 (σ_s) 对切变速率 ($\dot{\gamma}$) 的曲线见图 1,其延长线均通过原点附近,近似于牛顿型流动的液体。表 2 为 4# 样品的实测数据。

将七个样品的低切变粘度与分子量在对数坐标的相关结果如图 2。用最小二乘法得到的相关式如下

$$\eta_{303-303.5^\circ C}^{\dot{\gamma}=0.1-2.5 \text{ 秒}^{-1}} = 1.9 \times 10^{-10} \bar{M}_n^{3.40}$$

相关系数为 99.3%。样品虽未分级,但指数 $\alpha = 3.40$ 仍符合一般高聚物熔体粘度的规律。

测定 PPS 溶液粘度,起始浓度选择在 $0.025-0.010$ (克/毫升) 内,以不同的起始浓度按 $\eta_{sp}/C \sim C$ 作图(见图 3),求出 $[\eta]$,平行实验误差在 $\pm 3\%$ 以内。特性粘数见表 1。

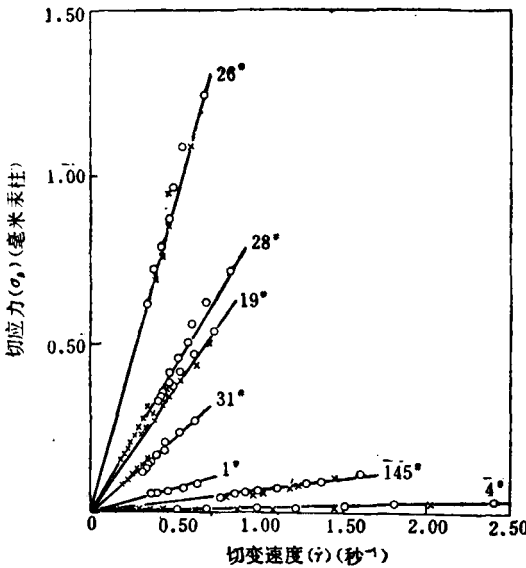


图1 PPS 的 $\sigma_s \sim \dot{\gamma}$ 曲线

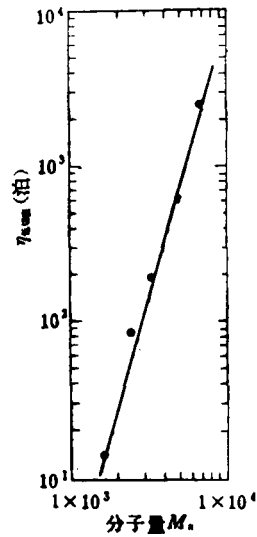


图2 PPS 的 $\eta_{\text{低切变}} \sim \bar{M}_n$ 的相关线

表2 PPS (4°) 的低切变粘度测定结果

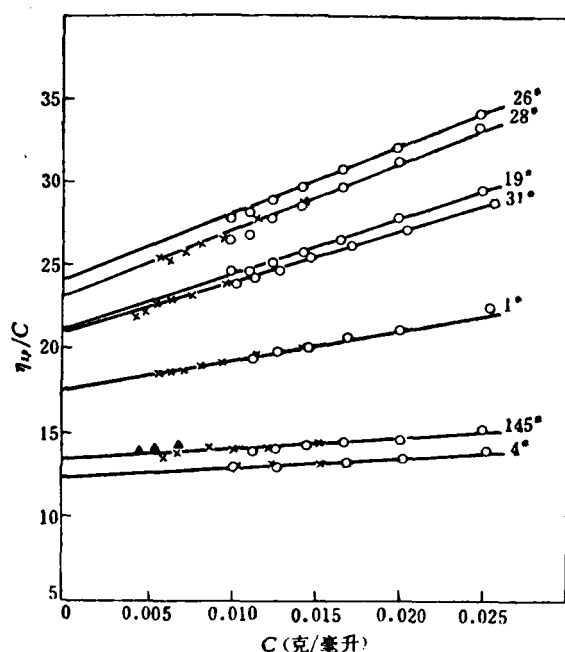
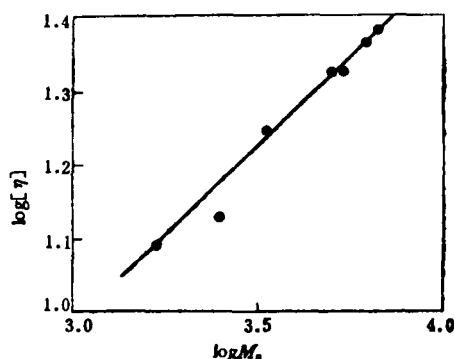
实验条件	L (厘米)	L (厘米)	$P_{\text{校正}}$ (毫米水柱)	$P_{\text{实际}}$ (毫米水柱)	ΔL (厘米)	ΔL^2 (厘米) ²	Δt (秒)	$\frac{4\Delta L}{r\Delta t}$ ($\dot{\gamma}$)	$\frac{rP}{2L}$ (σ_s)	$m = \frac{\Delta t}{\Delta L^2}$	η (泊)
$P = 23.1$ 毫米水柱 $r = 0.04250$ 厘米 $T = 303^\circ\text{C}$	1.30										
	1.50	1.40	6	1.263	0.2	0.56	9.25	2.035	0.0192	16.52	12.53
	1.70	1.60	8	1.115	0.2	0.64	12.9	1.459	0.0148	20.16	13.53
	1.90	1.80	10	0.968	0.2	0.72	17.3	1.088	0.0115	24.03	14.00
	2.10	2.00	12	0.820	0.2	0.80	21.5	0.876	0.0087	26.88	13.27
	2.30	2.20	14	0.672	0.2	0.88	30.0	0.627	0.0065	34.10	13.79
	2.50	2.40	16	0.524	0.2	0.96	43.0	0.438	0.0047	44.79	14.13
	2.70	2.60	18	0.377	0.2	1.04	61.5	0.306	0.0031	59.13	13.42
	2.90	2.80	20	0.229	0.2	1.12	115.2	0.163	0.0017	102.86	14.18
平均值 $\eta = 13.6$ (泊)											
$P = 28.7$ 毫米水柱 $r = 0.04250$ 厘米 $T = 303^\circ\text{C}$	1.50	1.40	7	1.603	0.2	0.56	7.85	2.398	0.0244	14.02	113.53
	1.70	1.60	9	1.455	0.2	0.64	10.4	1.810	0.0194	16.25	14.23
	1.90	1.80	11	1.307	0.2	0.72	12.4	1.518	0.0155	17.22	13.55
	2.10	2.00	13	1.160	0.2	0.80	15.5	1.214	0.0124	19.38	13.53
	2.30	2.20	15	1.012	0.2	0.88	19.15	0.983	0.0098	21.76	13.26
	2.50	2.40	17	0.864	0.2	0.96	27.7	0.680	0.0077	28.85	15.01
	2.70	2.60	19	0.716	0.2	1.04	37.4	0.503	0.0059	35.96	15.50
	2.90	2.80	21	0.569	0.2	1.12	51.55	0.365	0.0043	46.03	15.77
平均值 $\eta = 14.0$ (泊)											

以 $\lg [\eta]$ 对 $\lg \bar{M}_n$ 作图呈线性关系见图 4。用最小二乘法求得下列关系式

$$[\eta]_{210 \pm 0.05^\circ\text{C}} = 2.9 \times 10^{-1} \bar{M}_n^{0.50}$$

$\alpha = 0.50$

相关系数为 98.9%。

图3 PPS的 η_{sp}/C 曲线图4 FPS的 $\lg[\eta] \sim \lg \bar{M}_n$ 的相关线

上式中 $\alpha = 0.50$ 说明 PPS- α -氯萘属于不良溶剂体系,而 PPS 在溶液中的形态仍属于柔性链的无规线团。至于 k' 随样品分子量的增大,逐渐由 0.35 增大到 0.7 附近,可归之于随分子量增大 PPS 在 α -氯萘中的溶解性能逐渐下降所引起^[9,10]。

图 3 中取浓度为 0.004 克/毫升点的 η_{sp}/C 值与对应样品的 $\bar{M}_n$, 求得关系式为

$$\eta_{sp}/C = 2.3 \times 10^{-1} \bar{M}_n^{0.54}$$

其中 α 值与文献一致^[6],将 C 的浓度换算为分升/克,则 k 值比文献值大一个数量级。

参 考 文 献

- [1] Christopher, N. B. J., Cotter, J. L., Knight, G. J., Wright, W. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 12(4), 863—870 (1968).
- [2] Ehlers, G. F. L., Fisch, K. R., Powell, W. R., *J. Polym. Sci.*, A1, 7(10), 2955 (1969).
- [3] Edmonds Jr, J. T., Hill Jr, H. W., *U. S. Pat.*, 3,354,129 (1967); *Chem. Abstr.*, 68, 13598e (1968).
- [4] Hill Jr, H. W., Edmonds Jr, J. T., *U. S. Pat.*, 3,396,110 (1968); *Chem. Abstr.*, 69, 60564w (1968).
- [5] Wood, H. V., Brown, T. D., *U. S. Pat.*, 3,677,994 (1972); *Chem. Abstr.*, 77, 102782p (1972).
- [6] Port, A. B., Still, R. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 24(5), 1145—1163 (1979).
- [7] Moody, G. J., Thomas, J. D. R., *Selective Ion Sensitive Electrodes* Merrow Pub. Co. Ltd, (1971).
- [8] McGlamery, R. M., Harban, A. A., *Tech. Papers Vol. 8, 18th, ANTEC of SPE* (1962).
- [9] 钱人元, 高分子通讯, 3(5), 225(1959).
- [10] Cragg, L. H., Sones, R. H., *J. Polym. Sci.*, 9, 585 (1952).

THE RELATIONSHIP BETWEEN NUMBER AVERAGE MOLECULAR WEIGHT AND VISCOSITY OF POLY (P-PHENYLENE SULFIDE)

Jiang Shicheng, Liu Zhiqing, Zhang Zhiying, Ren Zhikuan
(*Hebei Institute of Technology*)

ABSTRACT

A micro method of determining the number average molecular weight ($\bar{M}_n$) of PPS had been established. A AgCl-Ag₂S Solid-film selective ion sensitive electrode was used to determine the molarity of chloride ion, after PPS was decomposed in an oxygen flask and the absorption solution was kept to a constant volume. The samples had not been fractionated, hence, the standard deviation between the parallel run was about $\pm 10\%$.

The relationship between $\bar{M}_n$ and melt viscosity of PPS at low shear rate is as follows,

$$\eta_{303-303.5}^{\dot{\gamma}=0.1-2.5(\text{sec}^{-1})} = 1.9 \times 10^{-10} \bar{M}_n^{3.40}$$

and the relationship between $\bar{M}_n$ and intrinsic viscosity of PPS is as follows,

$$[\eta]_{2.0 \pm 0.05^\circ\text{C}}^{\alpha\text{-chloronaphthalene}} = 2.9 \times 10^{-1} \bar{M}_n^{0.50}$$

the unit of η and $[\eta]$ is in poise and ml/gm respectively.