

文章编号: 2095-0411 (2012) 02-0017-05

# 硫化钠法合成 PPS 的溶剂和催化体系的考察<sup>\*</sup>

储海霞<sup>1</sup>, 单玉华<sup>1</sup>, 丁永红<sup>2</sup>, 鲁墨弘<sup>1</sup>, 李明时<sup>1</sup>

(1. 常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以工业硫化钠为硫源, 对二氯苯在催化剂和助剂的作用下缩聚合成聚苯硫醚 (PPS)。分别考察  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{PhCOONa}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{CaL}$  等为催化剂,  $\text{N,N}$ -二甲基苯胺、2,5-二氯硝基苯、1,2,4-三氯苯、对硝基苯酚等为助剂, 三戊胺、环丁砜、 $\text{N}$ -甲基咪唑 (NMI)、 $\text{N}$ -甲基吡咯烷酮 (NMP)、吗啡啉等为溶剂, 在 170—210℃ 反应 3h, 220—240℃ 反应 4h, 得到产品 PPS。用红外光谱、元素分析、TGA、DSC 对所制备 PPS 进行表征; 用特性粘度法测定 PPS 的相对分子质量 ( $M_r$ )。结果表明: 以 NMI 为溶剂, 添加 15% 的 NMP 可代替溶剂 NMP 合成 PPS; 以自制的络合物  $\text{CaL}$  为催化剂、 $\text{N,N}$ -二甲基苯胺作为助剂, PPS 收率在 92% 以上,  $t_m$  (熔点) 可达 289℃,  $M_r$  为 48 199。

**关键词:** 聚苯硫醚; 催化剂; 溶剂; 助剂; 合成

中图分类号: TQ 322

文献标识码: A

## Investigation of the Solvents and Catalysts in Poly (Phenylene Sulfide) Synthesis

CHU Hai-xia<sup>1</sup>, SHAN Yu-hua<sup>1</sup>, DING Yong-hong<sup>2</sup>, LU Mo-hong<sup>1</sup>, LI Ming-shi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Jiangsu Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Poly (Phenylene Sulfide) (PPS) was synthesized from Sodium Sulfide and *p*-dichlorobenzene in the presence of catalysts and additives. Some catalysts ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{PhCOONa}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{CaL}$ ) and some additives ( $\text{N,N}$ -dimethylaniline, 2,5-dichloronitrobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, *p*-nitrophenol) were investigated, and the solvents (triethylamine, tetramethylene sulfone,  $\text{N}$ -methylimidazole (NMI),  $\text{N}$ -methylpyrrolidone (NMP), morpholine) were tested, respectively. The reaction was carried out from 170—210℃ for 3h to 220—240℃ for 4h. The resulting PPS was characterized by FT-IR, Element analysis, TGA and DSC. The molecular weight was determined by intrinsic viscosity method. The results show that: NMI containing 15% NMP can replace NMP as the solvent, and 92% PPS can be obtained at the melting point of 289℃ and the average viscosity molecular weight of 48199 ( $M_r$ ), using synthesized complex  $\text{CaL}$  as a catalyst and  $\text{N,N}$ -dimethylaniline as an additive.

**Key words:** poly(*p*-phenylene sulfide); catalysts; solvents; additives; synthesis

聚苯硫醚 (PPS) 是一种性能优异的特种工程塑料, 它具有优异的耐化学腐蚀性 (200℃ 无溶剂可

溶)、200—220℃ 长期使用的稳定性、阻燃性强、耐辐射、均衡的力学性能和极好的尺寸稳定性以及优良

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2012-04-11

作者简介: 储海霞 (1984—), 女, 江苏东台人, 硕士生; 通讯联系人: 单玉华。

的电性能等<sup>[1]</sup>特点。聚苯硫醚广泛应用于航空航天、军工、汽车、计算机、电子电器、家电、电力、机械、化工、轻工等各领域。

聚苯硫醚合成方法有硫磺溶液法<sup>[2]</sup>、硫化氢法<sup>[3]</sup>、硫化钠法<sup>[4]</sup>、氧化聚合法<sup>[5]</sup>等,在工业应用中,目前采用的生产方法是硫化钠法,即 Phillips 路线<sup>[6]</sup>。此工艺以含水硫化钠或硫氢化钠<sup>[7,8]</sup>为硫源,在溶剂中加热脱水后,加入单体对二氯苯(*p*-DCB)及其他化学助剂,升温缩聚而得。硫化钠法合成 PPS 的关键因素是催化剂体系和溶剂。

硫化钠法使用的溶剂有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、六甲基磷酰三胺(HMPA)<sup>[9,10]</sup>,催化剂为碱金属盐,目前较常用的是 LiCl、CH<sub>3</sub>COONa、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等<sup>[11-15]</sup>,LiCl 是目前工业中主要应用的催化剂,但用量大,成本高,回收不易;冯辉霞等<sup>[16]</sup>以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为催化剂,但是 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 增加了溶剂和产品 PPS 的 Na 含量。程斌等<sup>[17,18]</sup>以苯甲酸盐、磷酸盐、硅酸盐等作为助剂,研究对反应体系的影响。但是助剂的加入量比较大,相当于 *p*-DCB 的 0.7-1 (物质的量比)。硫化钠法是比较成熟的工艺路线,物料配比、反应条件、物料脱水比较成熟,但是溶剂回收、催化剂、除盐技术还有待于深入研究<sup>[19]</sup>。本研究使用工业硫化钠、*p*-DCB 为原料,采用不同的催化体系和反应溶剂,用较少的助剂、较低的成本、较环保的方法,合成线性高分子质量的 PPS 树脂。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

*p*-DCB、CH<sub>3</sub>COONa、吗啡啉(MOR)和 NMP 为化学纯试剂;Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、PhCOONa、N,N-二甲基苯胺(DMA)、2,5-二氯硝基苯(2,5-DCNB)、1,2,4-三氯苯(TCB)、对硝基苯酚(PNP)、苯酚(PH)、二甘醇(DEG)、二甲基亚砷(DMSO)、环丁砜(TSO)、三戊胺(TAA)均为分析纯试剂;工业硫化钠(Na<sub>2</sub>S·*x*H<sub>2</sub>O)、NaOH 和 N-甲基咪唑(NMI)为工业品;Li<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>、CaL 自制。

### 1.2 合成

在 500mL 钛釜中加入一定比例的 Na<sub>2</sub>S·2.5H<sub>2</sub>O、催化剂、溶剂,加入脱水助剂,通氮气置换空气,在不高于 190℃ 情况下进行脱水。脱水结束后降温至 50℃,补加溶剂,并添加原料 *p*-

DCB 和一定量的缩聚反应助剂、机械搅拌,保持 170-210℃ 反应 3h、220-240℃ 反应 4h,反应完毕后,降温取料液进行后处理。料液进行抽滤,滤液进行回收循环使用,滤饼水洗、酸洗、再水洗直至滤液电导率保持不变。固体物料烘干至恒重。

### 1.3 分析测试

PPS 官能团的测试:用 Nicolet PROTeGé 460 型傅里叶红外光谱仪分析(FT-IR),KBr 压片法。PPS 的元素分析:PerkinElmer EA2400 II 元素分析仪,氩气做载气。PPS 熔点(*t<sub>m</sub>*)的测试:PerkinElmer DSC8500 差示扫描量热仪,N<sub>2</sub> 升温速度为 20℃/min。PPS 热失重(TGA)测定:用 NETZSCH TG 209F3 热重分析仪在 N<sub>2</sub> 下测定,升温速率 10℃/min,TG 量程:10mg。PPS 特性粘度的测定<sup>[20]</sup>:乌氏粘度计(1024,3-0.49mm),溶剂为 α-氯萘,质量浓度为 0.4×10<sup>-2</sup>g/mL,测定温度为 208℃。相对分子质量根据公式:η=KM<sup>α</sup> 计算,其中 K=8.91×10<sup>-5</sup>,α=0.747。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂的选择

用工业硫化钠、*p*-DCB 为原料合成 PPS 最常用的溶剂是 NMP。但它在反应中不仅作为溶剂,还会参与反应,对合成 PPS 有催化作用和促进作用<sup>[21]</sup>。图 1 和图 2 分别说明 NMP 的催化作用和促进作用。

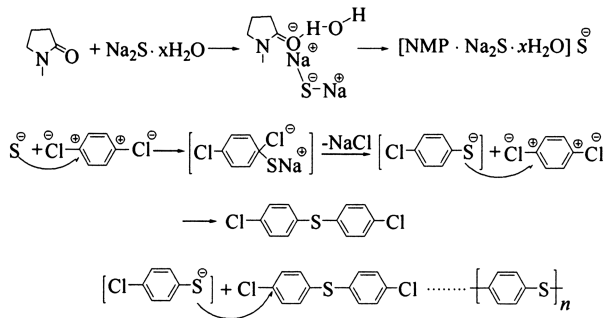


图 1 NMP 在合成 PPS 中的催化作用

Fig. 1 The catalytic role of NMP in PPS Synthesis

虽然 NMP 具有较好的效果,但正如图 2 所描述的那样,它一方面因参与反应而产生消耗;另一方面产生的带吡咯烷酮端基的 PPS,会影响 PPS 的耐溶剂性能(这是 PPS 最重要的性能)。于是本研究试图寻找其它有效的溶剂。

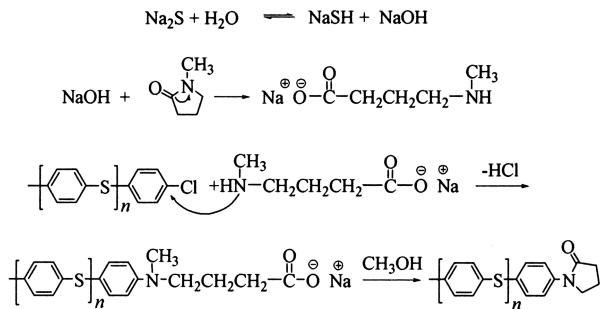


图 2 NMP 在合成 PPS 中的促进作用

Fig. 2 The promoting role of NMP in PPS Synthesis

以 TAA、TSO、NMI、MOR、DEG 等为质子极性溶剂代替 NMP，反应体系中工业硫化钠的脱水程度达到  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Na}_2\text{S}$  的物质的量比趋近于 1<sup>[22]</sup>，脱水反应结束后，进行加热缩聚反应。产品 PPS 的收率如图 3 所示（反应条件：25.2g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，1.6g CaL as catalyst，150mL solvent，30g *p*-DCB，170—210℃ for 3h，220—240℃ for 4h，under  $\text{N}_2$  atmosphere）。TAA、TSO、NMI、MOR 为溶剂，均能得到固体 PPS，其中 NMI 为溶剂的 PPS 收率最高达 49.8%，但是与 NMP 为溶剂的收率相差较大。在以 NMI 为溶剂合成 PPS 的反应中，添加相对 NMI 质量的 10% 的 NMP，其他反应条件不改变，PPS 的收率提高到 80.3%；添加相对 NMI 质量的 15% 的 NMP，PPS 的收率提高到 91.8%，这与单独使用 NMP 效果相当。说明了 NMP 在反应过程中确实具有催化与促进作用。

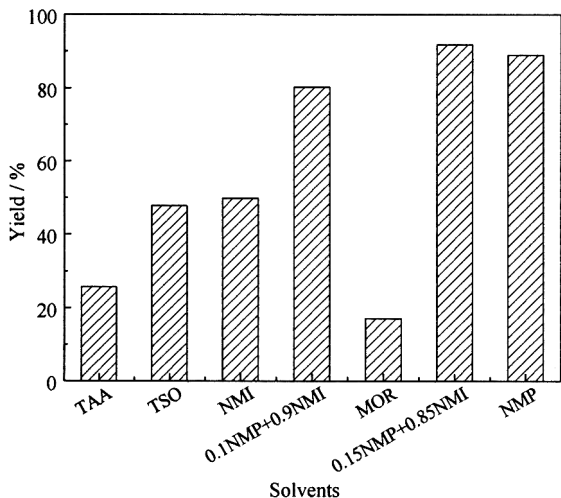


图 3 溶剂对 PPS 收率的影响

Fig. 3 Effect of solvents on the yield of the PPS

## 2.2 催化剂的选择

以 *p*-DCB、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  为原料合成 PPS

的反应机理是亲核取代反应<sup>[23]</sup>。本研究选用  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{PhCOONa}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_3$ 、CaL 为催化剂，其用量如表 1 所示，所合成 PPS 收率与  $t_m$  见图 4。

表 1 合成 PPS 的催化剂选择

Table 1 The choice of the catalysts for PPS synthesis

催化剂	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{PhCOONa}$	$\text{Li}_3\text{PO}_3$	CaL
<i>m</i> /g	4.3	6.5	5.6	1.5

说明：25.2g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，30g *p*-DCB，125mL NMI and 25mL NMP。

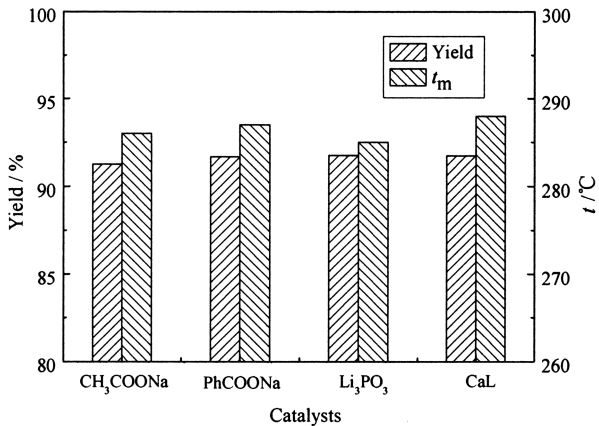


图 4 催化剂对 PPS 收率和熔点的影响

Fig. 4 Effect of catalysts on the yield and melting point of PPS

在 NMP 体系，催化剂的用量较大<sup>[17]</sup>，造成废水量大、处理困难。本研究采用 NMI 与 NMP 复合体系，催化剂用量大幅降低，尤其是使用自制的 CaL 催化剂。这使废水处理较为方便。

从图 4 中可以看出以  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{PhCOONa}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_3$ 、CaL 为催化剂，PPS 的收率均在 90% 以上。 $\text{Li}_3\text{PO}_3$  为催化剂的 PPS 的  $t_m$  为 285℃，以 CaL 为催化剂的 PPS 的  $t_m$  为 288℃。本研究制备的催化剂 CaL，在反应体系中解离形成的二价钙和配体，都对聚合反应有催化作用，故 CaL 在用量相对较少的情况下，所得到产品 PPS 的  $t_m$  反而较高。说明 CaL 是一个较好的催化剂。

## 2.3 助剂的选择

PPS 合成中选择合适的助剂配方，能够有效地抑制硫化钠的氧化，提高反应物的活性，改善反应液的颜色，反应体系的分散性变好，提高溶剂的回收率<sup>[17]</sup>。以 CaL 为催化剂，分别以 TCB、PNP、2,5-DCNB、DMA、PH 等为助剂，考察它们对反应体系的影响。

5 种助剂的加入，PPS 的收率均在 91%—92% 左右，对 PPS 的收率影响不大，但是 PPS 的  $t_m$  有

所改变 (见图 5)。DMA 的添加,  $t_m$  提高到 289℃。2,5-DCNB 和 TCB 的加入, 使  $t_m$  降低到 275℃以下, TCB 的添加, 使部分 PPS 聚合成块。PNP、PH 的添加对合成 PPS 的  $t_m$  改变不大, 保持在 285℃左右。

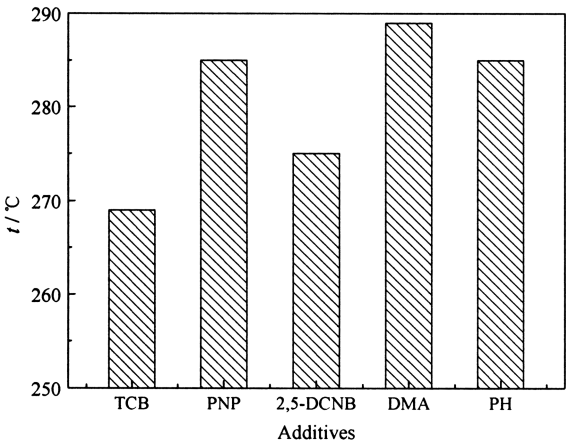


图 5 助剂对 PPS 熔点的影响

Fig. 5 Effect of additives on the melting point of the PPS

2.4 PPS 表征与性能测试

2.4.1 FT-IR 分析

图 6 为自制的 PPS (CaL 为催化剂) 的红外谱图, 谱图中 PPS 的特征吸收峰有 1 473.0 $\text{cm}^{-1}$ , 1 390.3 $\text{cm}^{-1}$ , 1 092.6 $\text{cm}^{-1}$ , 818.2 $\text{cm}^{-1}$  等。苯环 C=C 面内弯曲振动吸收峰为 1 473.0 $\text{cm}^{-1}$ , 苯环 C—C 面外弯曲振动吸收峰为 1 390.3 $\text{cm}^{-1}$ , C—S 键振动吸收峰为 1 092.6 $\text{cm}^{-1}$ , 苯环骨架 C=C 伸缩振动吸收峰为 1 010.2 $\text{cm}^{-1}$ , 苯环的对位取代质子的面外弯曲振动吸收峰为 818.2 $\text{cm}^{-1}$ , 反应中存在的部分 S—S 键吸收峰为 481.3 $\text{cm}^{-1}$ 。与文献 [24] 报道的线性 PPS 树脂红外谱图一致。

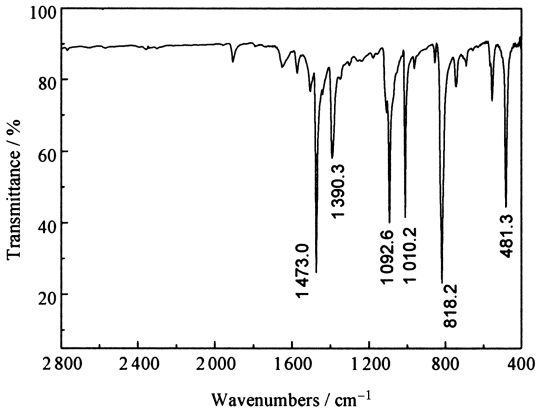


图 6 自制 PPS 的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectroscopy of the synthetic PPS

2.4.2 元素分析

相对高分子质量的 PPS 的理论元素含量为  $w$

(C) = 66.3%,  $w$  (H) = 3.73%,  $w$  (S) = 29.6%<sup>[25]</sup>。元素分析测试了 C、H、S 的含量, 结果列于表 2。

表 2 自制及其商售的 PPS 的元素分析

PPS samples	Sample code	$w/\%$		
		C	H	S
商售 (日本宝理)	PPS-A	66.221	3.653	28.873
CaL 催化的 PPS	PPS-B	66.383	3.687	29.498
CH <sub>3</sub> COONa 催化的 PPS	PPS-C	66.571	3.871	28.534
PhCOONa 催化的 PPS	PPS-D	65.310	3.598	29.093
Li <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> 催化的 PPS	PPS-E	66.042	3.680	28.421

从元素分析结果看, PPS-A、PPS-B、PPS-E 的 C、H、S 元素含量接近理论值, 测试的 PPS 的  $t_m$  都在 285℃以上, 说明它们是相对高分子质量的 PPS。

2.4.3 TGA 分析

从图 7 所示 PPS 的热失重可以看出, 不同催化剂合成 PPS 的热稳定性都很好, 失重 5% 处的分解温度  $t_f$  均在 400℃以上,  $t_{f,PPS-B}$  为 488℃。PPS-A、PPS-C、PPS-D 和 PPS-E 的最大速率分解温度有 2 个温度段, 第 1 个最大速率分解温度在 500℃左右, 第 2 个最大速率分解温度在 550℃左右。而 PPS-B 仅在 550℃有最大速率分解温度, 说明其分解温度集中在 550℃左右。PPS-A 至 PPS-E 失重至恒重的残余质量均在 47% 左右, 这主要是因为 PPS 分子结构中的苯环的含碳量比较高<sup>[26]</sup>。从分解温度的优势看来, CaL 催化合成的 PPS 失重情况优于其它样品。

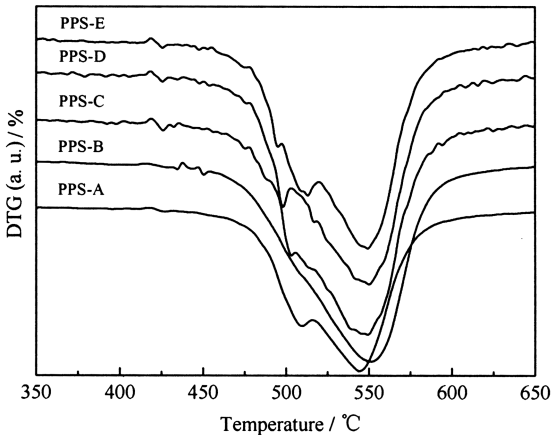


图 7 不同催化剂反应生成 PPS 的热失重分析图谱

Fig. 7 DTG of the PPS reacted by different catalysts

2.4.4  $M_r$  分析

表 3 为自制及商售 PPS 的相对分子质量的测试结果。PPS-B 是以 CaL 为催化剂, DMA 为助剂, 其  $t_m$  为 289℃,  $M_r$  为 48 199, 其  $t_m$ 、 $M_r$  基



本和商售（宝理）PPS 的（ $M_r$  为 51 414）接近。PPS—D 是以  $\text{PhCOONa}$  为催化剂， $M_r$  为 47 943。PPS—E 是以  $\text{Li}_3\text{PO}_3$  为催化剂， $M_r$  为 34 108。PPS—C 是以  $\text{CH}_3\text{COONa}$  为催化剂的，其  $M_r$  约 2 万，分子质量比较低。结果表明 CaL 的用量相对较少，但催化性能与苯甲酸钠相当。

表 3 自制及其商售的 PPS 的相对分子质量

Table 3 The viscosity average molecular weight of the synthetic and commercial PPS

Sample code	$t_m/^\circ\text{C}$	$\eta/(\text{dL/g})$	$M_r$
PPS—A	291	0. 294 5	514 14
PPS—B	289	0. 280 6	48 199
PPS—C	286	0. 146 5	20 191
PPS—D	286	0. 279 5	47 943
PPS—E	285	0. 216 7	34 108

### 3 结 论

①以 NMI 为溶剂，添加 15% 的 NMP 可代替 PPS 硫化钠法合成 PPS 的溶剂 NMP，大大减少了溶剂 NMP 的用量，而且产率达到 90% 以上，值得再继续研究。②以自制的活性 CaL 为催化剂，合成的 PPS 的  $t_m$  为 289℃， $M_r$  为 48 199，且收率在 92% 以上，是高效价廉的催化剂。③以 DMA 作为助剂，PPS 的收率不受影响，PPS 的  $t_m$  提高到 289℃，且 DMA 对反应体系没有其他副作用。④以工业硫化钠、 $p$ -DCB 为原料，采用 CaL 为催化剂，DMA 作为助剂，自制的 PPS 与商售的 PPS 性能相当，可以推广到工业生产中。

#### 参考文献：

[1] Herman F M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2008.

[2] Moberly C W. Arylene sulfide Polymers: US, 3878176 [P]. 1975—04—15.

[3] Ednonds J T. Arylene Sulfide Polymer Preparation: US, 4393197 [P]. 1983—07—12.

[4] Ednonds J T, Hill H W. Production of Polymers from Aromatic Compounds: US, 3354129 [P]. 1967—11—27.

[5] Tsuchida E, Yamamoto K, Nishide H, et al. Polymerization of diphenyl disulfide by the S—S bond cleavage with a lewis acid; a novel preparation route to poly ( $p$ -phenylene sulfide) [J]. Macromolecules, 1990, 23 (8): 2101—2106.

[6] 伍智, 余自力, 杨文彬, 等. 高纯度聚苯硫醚的研究进展 [J]. 材料导报, 2000, 14 (4): 51—53.

[7] Kawama H, Matsuzaki M, Miyahara M, et al. Poly (arylene sulfide) and Production Process Thereof: US, 7767783 [P]. 2010—08—03.

[8] Suzuki K, Sato H, Sato N, et al. Production Process of Poly (arylene sulfide): US, 7834133 [P]. 2010—11—16.

[9] 严永刚, 余洪仪, 谢美菊, 等. 用硫氢化钠常压制备聚芳硫醚的方法: CN, 1145375 [P]. 1997—03—19.

[10] 谢美菊, 严永刚, 余自力, 等. 工业硫化钠法常压合成线型高分子量聚苯硫醚的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (1): 170—172.

[11] 蒋岳. 聚苯硫醚生产中溶剂及催化剂回收技术: CN, 1345892 [P]. 2000—09—30.

[12] 李香杰, 朱丽, 顾爱群, 等. 聚苯硫醚副产物浆料的分离及氯化锂的回收研究 [J]. 化学研究与应用, 2009, 21 (7): 1056—1060.

[13] Parker D, Bussink J, Grampel H T, et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [M]. Weinheim: Wiley—VCH, 2002.

[14] 万涛. 聚苯硫醚的合成与应用 [J]. 弹性体, 2003, 13 (1): 38—43.

[15] YANG Jie, WANG Huadong, XU Shuangxi, et al. Study on polymerization conditions and structure of poly (phenylene sulfide sulfone) [J]. J Polym Res, 2005, 12 (4): 317—323.

[16] 冯辉霞, 张建强. 聚苯硫醚的硫化钠法常压合成实验研究及其结构表征 [J]. 化工科技, 2007, 15 (6): 9—14.

[17] 程斌, 王丁, 黄伯芬, 等. 聚苯硫醚合成中助剂的研究 [J]. 工程塑料应用, 1997, 25 (2): 5—7.

[18] 程斌, 黄伯芬, 王丁, 等. 聚苯硫醚树脂合成用 NS 助剂反应机理研究 [J]. 化工新型材料, 1999, 27 (8): 31—32.

[19] 郎超, 张新胜. 硫化钠法合成聚苯硫醚工艺研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28 (1): 81—83.

[20] Stacy C J. Molecular Weight distribution of polyphenylene sulfide by high temperature gel permeation chromatography [J]. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 3959—3969.

[21] Gies A P, Geibel J F, Hercules D M. MALDI—TOF MS study of poly ( $p$ -phenylene sulfide) [J]. Macromolecules, 2010, 43: 943—951.

[22] 高艳, 蒋文伟. 聚苯硫醚的合成工艺研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39 (7): 15—19.

[23] Fahey D R, Ash C E. Mechanism of poly ( $p$ -phenylene sulfide) growth from  $p$ -dichlorobenzene and sodium sulfide [J]. Macromolecules, 1991, 24 (15): 4242—4249.

[24] 杨杰, 陈永荣, 余自力, 等. 线形高分子量聚苯硫醚树脂的合成研究 [J]. 工程塑料应用, 1995, 23 (4): 18—20.

[25] 陈永荣, 伍齐贤, 杨杰, 等. 硫磺溶液法合成聚苯硫醚的结构研究 [J]. 四川大学学报（自然科学版）, 1988, 25 (1): 96—103.

[26] 张浩. 聚苯硫醚合成及纺丝性能的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2007.