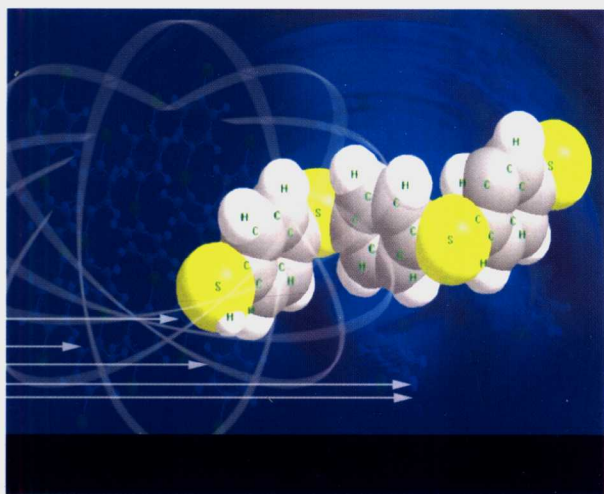


杨杰 主编

聚苯硫醚树脂 及其应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

聚苯硫醚树脂及其应用

杨 杰 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

聚苯硫醚树脂及其应用/杨杰主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 11

ISBN 7-5025-7854-4

I. 聚… II. 杨… III. 聚硫醚-研究 IV. TQ326.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 129177 号

聚苯硫醚树脂及其应用

杨 杰 主编

责任编辑: 李晓文 龚浏澄

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 于志岩

封面设计: 潘 红

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 12¼ 字数 326 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7854-4

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

20 世纪是材料工业蓬勃发展的世纪，21 世纪更是一个注重高性能材料开发与应用的新世纪。在新世纪中新知识、新发明和新技术层出不穷，而高新科技的发展和传统产业的进步都对新材料提出了新的更高的需求，这使得人们对新材料的研究和发展给予了广泛的关注。

本书就是根据这一需求写就的一部专著，专门介绍聚苯硫醚 (PPS) 及聚芳硫醚 (PAS) 类新材料在国内外的的发展、生产和应用情况，以促进国内学术界和产业界对聚苯硫醚类新材料有更深入的了解并使聚苯硫醚获得更广泛的应用，为我国高新材料的发展尽微薄之力。

聚苯硫醚类材料在我国的发展经历了从四川大学实验室规模长期、艰苦的探索与研究，到低矮简陋的 9t/a 聚苯硫醚树脂合成扩试装置，到雄伟的四川特种工程塑料厂国内首套百吨级 (150t/a) 聚苯硫醚工业化试验装置，再到花园式的四川得阳科技股份有限公司 (四川华拓实业发展股份有限公司) 国家高技术产业化示范工程——千吨级的聚苯硫醚产业化装置，以及正在建设的 5000t 级的聚苯硫醚产业化装置这样一条发展主线；经历了两代人几十年的艰苦努力，这其中既有为聚苯硫醚辛劳了一辈子至今仍在为其发展壮大殚精竭虑的老一辈科学家，也有孜孜不倦，奋发有为的年轻一代专家学者、工程技术人员、企业经营管理人员，还有聚苯硫醚生产第一线的工人、销售和应用市场的开拓者，更有各级领导部门和职能部门以及对我国聚苯硫醚发展充满信心的企业家与投资者，才换来了我国聚苯硫醚产业的今天，使得我国的聚苯硫醚成为了工程塑料及特种工程塑料领域拥有完全知识产权，并完全采用自己的技术

成功达到千吨级产业化生产的惟一品种，它赢得了世界的尊重，也赢得了世界各地的市场与开发资金。这是我国工程塑料及特种工程塑料领域的一面旗帜，也是从事聚苯硫醚的研发、生产的中国人以及全国人民的骄傲！

本书编者希望将本书献给我国的聚苯硫醚的研发、生产、销售、管理和投资者，献给所有关心我国聚苯硫醚的发展、为我国聚苯硫醚的发展做过工作和贡献的人，正是有了他们的辛勤工作与卓越贡献，才有了我国聚苯硫醚产业的发展壮大及走向世界！

本书是国内第一部关于聚苯硫醚类材料的专著，系统地介绍了国内外聚苯硫醚的研究、开发和生产情况，对聚苯硫醚的性能、加工和应用作了重点的讲述，收集、整理了全球各主要聚苯硫醚树脂生产商和混配改性料生产商的主要品种牌号与产品性能，可供广大高分子材料工作者、高校师生、塑料产业界的技术人员、产品销售和使用参考。

本书由杨杰同志担任主编，王孝军同志协作，王孝军、陈广玲、肖炜、佟伟、杨世芳、赵小川、张冠星、许双喜、薛鸿飞、陈全兴等同志负责收集、整理资料，并进行相关章节的编写工作，最后，由王孝军完成了文中插图的制作和主要的排版工作。本书在编写过程中得到了陈永荣教授的指导和龙盛如、冷枫、苟梁武、陈逊、张勇、余大海、曾理康、卢艾、徐清林、黄恒梅、黄亚江、邹浩等同志提供的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。本书中引用了大量的参考文献，对原作者深表谢意。

因为编写时间紧迫，本书收集的资料和数据不一定完全准确，再加之编者水平有限，书中错误和疏漏之处在所难免，恳切希望得到广大读者和专家学者的批评指正，以利我们的修改和完善。

编著者

2005年5月27日于四川大学

内 容 提 要

聚苯硫醚树脂是一类具有优异性能的新型耐高温工程塑料。本书是国内第一部关于聚苯硫醚类材料的专著，系统地介绍了国内外聚苯硫醚的性能、研究、开发、加工、应用、生产情况以及聚苯硫醚的改性技术、成型方法和在各个领域内的应用，同时本书还收集、整理了全球各个主要聚苯硫醚生产商和混配改性料生产商的主要产品牌号与性能。

本书适用于从事高分子材料研究、生产和应用的技术人员及相关专业的师生阅读。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 聚芳硫醚的命名及分类	1
一、命名	1
二、归属与分类	2
第二节 聚芳硫醚的发展史	4
一、聚苯硫醚的发展史	4
二、其他聚芳硫醚品种的发展史	11
第三节 国内外生产及市场	12
一、国外生产及市场	12
二、国内生产及市场	16
第四节 聚芳硫醚的发展趋势	19
第二章 聚苯硫醚的合成及结构与性能	22
第一节 聚苯硫醚的合成	22
一、聚苯硫醚的合成路线	22
二、聚苯硫醚的生产工艺	30
三、树脂纯化	33
第二节 聚苯硫醚的结构与性能	35
一、聚苯硫醚的结构及表征方法	35
二、聚苯硫醚的性能	40
第三节 聚苯硫醚的结晶及其对性能的影响	49
一、温度和分子量对聚苯硫醚结晶速率的影响	50
二、冷却速率对聚苯硫醚结晶度的影响	51
三、热处理对聚苯硫醚结晶度、性能的影响	51
四、成核剂和结晶促进剂对聚苯硫醚结晶速率、结晶度的影响	53

五、共混改性对聚苯硫醚结晶度、性能的影响	54
第四节 聚苯硫醚的共聚	55
一、聚苯硫醚/聚芳硫醚砜共聚 (PPS/PASS)	55
二、聚苯硫醚/聚芳硫醚酮共聚 (PPS/PASK)	57
三、聚苯硫醚/聚醚砜共聚 (PPS/PES)	58
四、聚苯硫醚/马来酸酐共聚 (PPS/BMI)	59
参考文献	60
第三章 聚苯硫醚共混改性复合材料	63
第一节 概述	63
一、聚合物改性的基本概念	63
二、聚苯硫醚改性的一般方法	64
三、聚苯硫醚改性的目的与意义	65
四、聚苯硫醚改性的发展方向	65
第二节 聚苯硫醚增强与填充改性	66
一、概述	66
二、聚苯硫醚的增强改性	66
三、聚苯硫醚填充改性的机理及种类	81
四、填充及增强改性后聚苯硫醚复合材料的其他性能	82
第三节 聚苯硫醚增韧改性	92
一、弹性体增韧聚苯硫醚	92
二、刚性聚合物/无机粒子增韧	97
第四节 聚苯硫醚合金	100
一、概述	101
二、聚苯硫醚合金化的目的与意义	101
三、聚苯硫醚合金的增容技术	102
四、聚苯硫醚合金的品种与性能	103
五、部分聚苯硫醚合金产品及性能	113
第五节 聚苯硫醚纳米复合材料	116
一、前言	116
二、聚苯硫醚/纳米复合材料的分类	117
三、聚苯硫醚/纳米复合材料的制备	119

四、聚苯硫醚/纳米复合材料的性能	119
五、产品应用	124
第六节 聚苯硫醚结构功能一体化材料	125
一、导电材料	125
二、介电/绝缘材料	136
三、磁性材料	137
四、导热材料	139
五、医学材料	141
第七节 聚苯硫醚共混、合金改性配方实例	143
一、抗静电聚苯硫醚复合材料配方实例	143
二、纤维填充聚苯硫醚合金配方实例	144
三、无机物填充聚苯硫醚配方实例	144
四、聚苯硫醚合金配方实例	144
五、聚苯硫醚片材配方实例	145
六、聚苯硫醚润滑及耐磨配方实例	145
七、无机物填充聚苯硫醚合金配方	145
八、改进聚苯硫醚韧性的配方	145
九、高刚性、高耐热聚苯硫醚的配方	146
十、高摩擦性聚苯硫醚的配方	146
参考文献	146
第四章 聚苯硫醚的加工与成型方法	152
第一节 树脂复合改性及其设备	153
第二节 聚苯硫醚的加工特性	155
一、结晶性	155
二、成型收缩	156
三、流动性	157
四、热稳定性	157
五、吸水性	157
第三节 注塑成型	157
一、产品和模具设计	158
二、注塑工艺及条件	160

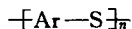
第四节 其他成型方法	164
一、挤出成型	164
二、压制成型	165
三、烧结成型	166
四、压延成型	166
第五节 聚苯硫醚的二次加工	167
一、切削加工	167
二、攻丝加工	167
三、超声波焊接	168
四、粘接	168
五、涂装	169
第六节 聚苯硫醚涂层	169
一、聚苯硫醚涂层的加工	169
二、聚苯硫醚涂层的应用	173
参考文献	176
第五章 聚苯硫醚工程塑料产品牌号与性能	177
第一节 概况	177
一、聚苯硫醚工业化发展历史	177
二、国内聚苯硫醚发展历史	180
第二节 厂家与牌号	183
一、国内主要厂家	183
二、国外主要厂家	196
参考文献	250
第六章 高性能聚苯硫醚树脂基复合材料	251
第一节 概述	251
第二节 连续纤维及其织物增强聚苯硫醚复合材料	252
一、制备方法	252
二、性能及生产厂商	257
第三节 中长纤维增强聚苯硫醚复合材料	263
一、概述	263
二、制备与加工	266

三、品种及性能	270
第四节 应用举例	273
参考文献	275
第七章 聚苯硫醚纤维与薄膜	277
第一节 高性能聚苯硫醚纤维	277
一、聚苯硫醚纤维品种	277
二、聚苯硫醚纤维的性能	281
三、聚苯硫醚纤维的生产	283
四、聚苯硫醚纤维生产厂商	288
五、聚苯硫醚纤维的主要用途	289
第二节 聚苯硫醚薄膜	291
一、聚苯硫醚薄膜的性能	291
二、聚苯硫醚薄膜的制造	296
三、聚苯硫醚薄膜的市场与应用	300
四、市场展望	310
参考文献	311
第八章 聚苯硫醚的应用	312
第一节 概况	312
第二节 聚苯硫醚在电子电器上的应用	313
一、应用概况	314
二、聚苯硫醚在接插件上的应用	315
三、聚苯硫醚薄膜电容器	318
四、聚苯硫醚材料在电器领域的其他应用	318
五、产品实例	320
第三节 聚苯硫醚在机械工业上的应用	323
一、聚苯硫醚复合材料的应用	323
二、产品实例	324
第四节 聚苯硫醚在汽车工业上的应用	327
一、应用概述	327
二、产品实例	328
第五节 聚苯硫醚在其他领域的应用	332

一、聚苯硫醚在兵器及航空、航天上的应用	332
二、食品与医药工业	333
三、其他形式聚苯硫醚的应用	334
第六节 国产聚苯硫醚的应用情况	335
参考文献	337
第九章 其他新型聚芳硫醚树脂	338
第一节 聚芳硫醚砜树脂	338
一、简介	338
二、聚芳硫醚砜树脂的合成	339
三、聚芳硫醚砜的结构与性能	341
四、聚芳硫醚砜复合材料、合金及其应用	348
第二节 聚芳硫醚酮	351
一、聚芳硫醚酮树脂合成	351
二、聚芳硫醚酮的结构与性能	352
三、聚芳硫醚砜/聚芳硫醚酮共聚物	356
第三节 聚芳硫醚酰胺	358
一、合成方法	359
二、聚芳硫醚酰胺树脂的结构与性能	360
第四节 聚芳硫醚砜酰亚胺	362
一、合成方法	363
二、聚芳硫醚砜酰亚胺的结构与性能	363
第五节 聚芳硫醚腈	365
一、聚芳硫醚腈树脂的合成	366
二、聚芳硫醚腈树脂的性能	366
三、聚芳硫醚腈共聚物	366
参考文献	368
附录一 英文缩写对照表	371
附录二 国内聚苯(芳)硫醚大事纪	372

第一章 绪 论

聚苯硫醚 (polyphenylene sulfide, PPS) 是聚芳硫醚 (polyarylene sulfide, PAS) 中最重要, 也是最常见的一个树脂品种, 而聚芳硫醚是指聚合物分子主链结构为硫与芳基结构交替连接的一类高分子聚合物, 其分子通式为



由于这类聚合物组成的特殊性以及分子链结构的刚性使得它们普遍都具有优良的耐高温、耐腐蚀、耐辐射、阻燃、均衡的力学性能和极好的尺寸稳定性以及优良的电性能等特点, 并被广泛作为结构性高分子材料使用, 如: 聚芳硫醚树脂可以作为高性能复合材料用基体树脂、可以制成特种纤维等, 通过填充、改性后可广泛用作特种工程塑料, 同时, 聚芳硫醚树脂还可制成各种功能性的薄膜、涂层和复合材料使用等。国际上该类材料的研究和生产主要集中在美国和日本, 国内的研究工作则主要集中在四川大学及其合作伙伴身上。目前聚芳硫醚树脂中发展最成熟、应用最广的品种为聚苯硫醚, 它作为特种工程塑料而被广泛使用, 其他发展较好的品种有聚芳硫醚砜 (polyarylene sulfide sulfone, PASS) 和聚芳硫醚酮 (polyarylene sulfide ketone, PASK) 等。

第一节 聚芳硫醚的命名及分类

一、命名

聚合物分子的主链结构为硫与芳基结构交替相连的一类高分子聚合物通常被称为聚芳硫醚, 这类聚合物目前还没有严格的命名规则, 其具体名称通常根据芳基结构是否含有官能团或所含官能团的种类进行命名。如: 芳基结构为单一的苯环, 则称为聚苯

硫醚；若芳基结构为苯基砜或者苯基酮，则分别称为聚芳硫醚砜或聚芳硫醚酮。由此可见，聚苯硫醚是聚芳硫醚树脂中结构最简单的聚合物，是聚芳硫醚的特例。此外，从另一个角度看聚芳硫醚也可理解为所有品种的聚芳硫醚树脂都是由聚苯硫醚演变而来的，故可称其他品种的聚芳硫醚树脂为聚苯硫醚的结构改性品种。例如，若将聚苯硫醚结构中的苯基分别用苯基砜或者苯基酮取代后，这些聚芳硫醚树脂则可分别称为聚芳硫醚砜（polyarylene sulfide sulfone, PASS）或聚芳硫醚酮（polyarylene sulfide ketone, PASK）了。

二、归属与分类

高分子材料按照传统分类方法可以分为塑料、橡胶、纤维以及薄膜、涂料、油漆等；其中，塑料包含的聚合物类型最多，是产量最大、应用最广的高分子材料。塑料按照其使用范围和性能又可分为通用塑料和工程塑料两大类。工程塑料是指能在高于100℃和低于0℃的温度下仍能保持尺寸稳定性和力学性能的塑料材料，通常应用于机械、电子电气、汽车等工业领域，其拉伸强度为49MPa，弯曲模量为2GPa，长期耐热性为100℃。在此分类基础上，人们又将长期耐热性为150℃、具有更高强度和更高模量的工程塑料称为特种工程塑料。特种工程塑料的特征是品种多、产量小、附加值高。由于聚芳硫醚类材料都满足于以上条件，因而，聚芳硫醚类材料都被归属于特种工程塑料，见图1-1。

目前，聚芳硫醚树脂的主要品种有聚苯硫醚、聚芳硫醚砜、聚芳硫醚酮、聚芳硫醚酰胺（polyarylene sulfide amide, PASA）等，它们都可以看成是在聚苯硫醚（PPS）的主链结构上引入强极性基团后形成的新型树脂，且普遍都达到了提高聚苯硫醚树脂耐热性的目的。根据基团的不同，聚芳硫醚树脂中有与聚苯硫醚一样为结晶性树脂的，如聚芳硫醚酮；也有完全变成非晶性树脂的，如聚芳硫醚砜；有在研究中发现具有部分液晶现象，可望发展为液晶树脂的聚芳硫醚酰胺；还有处于研究开发阶段，结合了

部分聚酰亚胺优点的聚芳硫醚砜酰亚胺 (polyarylene sulfide sulfone imide, PASSI) 等。表 1-1 是聚芳硫醚树脂的主要品种及其结构式。

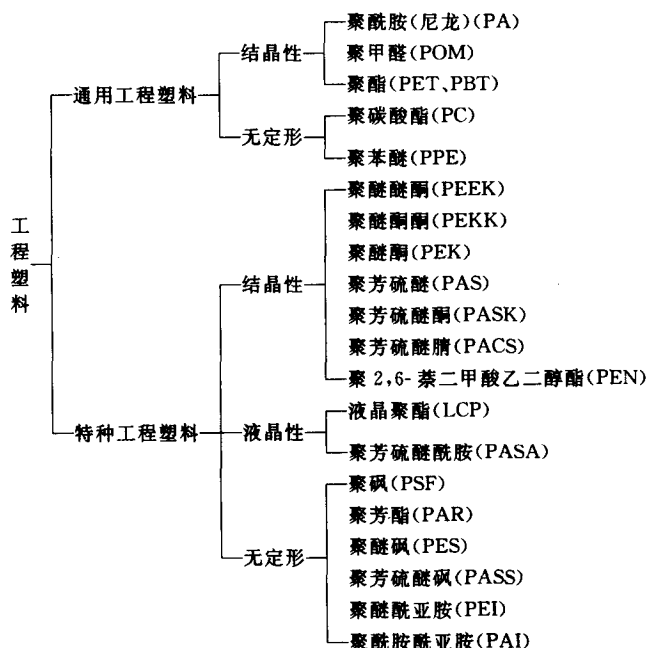


图 1-1 工程塑料分类示意图

表 1-1 聚芳硫醚树脂的主要品种及其结构式

树 脂	简 称	结 构 式
聚苯硫醚	PPS	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right]_n$
聚芳硫醚砜	PASS 或 PPSS	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right]_n$
聚芳硫醚酮	PASK 或 PPSK	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right]_n$

续表

树 脂	简 称	结 构 式
聚芳硫醚 酰胺	PASA	
聚芳硫醚 酮酮	PASKK	
聚芳硫醚 砜酰亚胺	PASSI	
聚芳硫醚 腈	PACS	

此外，除了在聚苯硫醚的主链结构上引入强极性基团形成新的聚芳硫醚树脂外，还有在聚苯硫醚中苯环结构上引入侧基进行改性的聚芳硫醚树脂。引入侧基改性除可提高树脂的性能外还可望获得功能性的聚芳硫醚树脂，如在苯环上分别引入腈基和甲基，则可制成聚芳硫醚腈 [poly(arylene cyanide sulfide), PACS] 和非晶质聚苯硫醚。

以上介绍的各种聚芳硫醚树脂中，聚苯硫醚是其代表性品种，是聚芳硫醚树脂中研究最成熟、应用最广泛、人们最熟知的品种，也是本书主要介绍的品种和突出的重点。

第二节 聚芳硫醚的发展史

一、聚苯硫醚的发展史

聚苯硫醚是一种新型的高性能热塑性树脂，具有优异的耐热性、阻燃性、绝缘性，其强度和硬度均较高，可用多种成型方法进行加工，而且可精密成型。同时，聚苯硫醚与无机填料、增强纤维的亲性以及与其他高分子材料的相容性好，因而可制成不同的增强填充品种及高分子合金。聚苯硫醚是迄今为止世界上性价比最高的特种工程塑料，已成为特种工程塑料的第一大品种。在通用工程塑料的排行中，聚苯硫醚排在聚碳酸酯、聚酯、聚甲醛、尼龙和聚

苯醚之后，产量居第 6 位。聚苯硫醚的用途十分广泛，主要应用于汽车、电子电器、机械行业、石油化工、制药业、轻工业以及军工、航空航天等特殊领域。

追溯聚苯硫醚树脂的发展历史，公认的应从 19 世纪末开始。1888 年，聚苯硫醚树脂作为反应的副产物第一次被人们所发现；1897 年，法国人 Genvresse 首先报道采用苯与硫在 AlCl_3 催化下利用 Friedel-Crafts 反应，在实验室中合成了一种无定形、不溶性的树脂，其化学实验式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ ，这就是最初的聚苯硫醚。之后数十年中，许多学者又采用不同的方法合成了一些难定义、但组成类似聚苯硫醚的树脂，如 1909 年 Deuss 将苯硫酚与 AlCl_3 作用得到一种聚苯硫醚；1910 年 Hilditch 利用苯硫酚在浓 H_2SO_4 中的自聚反应，也制成了一种奶油色不溶性粉状聚苯硫醚，类似 Deuss 的产品；1928 年 Glass 和 Reid 也在 350°C 下用苯与硫反应制得一种树脂状的聚苯硫醚产品，其产率为 50%；1935 年 Ellis 用苯和二氯化硫或硫反应，以 AlCl_3 作催化剂，合成出了一种低分子量的聚苯硫醚树脂。但由于这些反应都存在支化和交联问题，同时，树脂的分子量和产率都不高，因此无实际利用价值。1948 年，A. D. Macallum 采用对二氯苯和硫黄以及碳酸钠在熔融状态下反应合成聚苯硫醚树脂，但因反应放热量大，聚合过程控制困难，产物的重现性差，且树脂结构中具有多硫结构，造成性能不稳定而未能走向实用化。1959 年，Dow 化学公司的 R. W. Lenz 等采用对卤代苯硫酚的金属盐在 N_2 及吡啶存在下进行自缩聚，成功制得了重复性良好的标准线型聚苯硫醚树脂，但因原料毒性大，价格昂贵，反应易产生副产物——环状聚苯硫醚低聚物，工艺过程中的难点太多，因而也在工业化过程中受挫。

在经历了数十年的探索后，直到 1967 年，人们才发明了具有工业化生产价值的聚苯硫醚合成路线，制得了现今意义上的聚苯硫醚树脂。

1968 年，当时的美国菲利普斯石油公司（Phillips Petroleum Company）成功研制出了采用对-二氯苯和硫化钠为原料，在极性