

聚苯硫醚反应淤浆的处理工艺

于佩潜, 余自力*

(四川大学材料科学与技术研究所, 成都 610064)

摘要: 综述了聚苯硫醚反应淤浆的处理工艺, 包括聚苯硫醚树脂的收集、溶剂的回收和反应助剂的回收两部分, 并展望了聚苯硫醚反应淤浆处理工艺的发展趋势。

关键词: 聚苯硫醚; 反应淤浆; 极性溶剂; 反应助剂; 回收工艺

引言

聚苯硫醚(Polyphenylene sulfide, 简称 PPS) 是一种热塑性特种工程塑料, 它具有良好的耐热性、耐化学药品腐蚀性、阻燃性、电绝缘性、机械强度和加工性, 已经广泛地应用于汽车、电子、航空航天、精密仪表等工业部门。

PPS 的合成采用了酰胺类化合物、砜类化合物或有机磷环状化合物等溶剂^[1~3]和碱金属盐如碱金属磺酸盐、碱金属羧酸盐、碱金属卤化物或碱金属磷酸盐等反应助剂^[1,3~9], 这些物质用量较大, 价格较昂贵, 有些毒性大, 直接排放会造成环境污染和资源浪费, 所以必须严格处理反应淤浆。而且, 反应淤浆的处理工艺对 PPS 的性能也有很大影响, 所以, 无论从环保或成本以及 PPS 性能的角度考虑, 反应淤浆的处理工艺都是十分重要的。国外相关公司对此非常重视并严格保密。我国 PPS 研究得到了政府的资助, 合成工艺已经取得了突破性进展, 但反应淤浆的处理工艺还不完善。目前, 国内的 PPS 已进入产业化阶段, 正在进行生产设计和装置建设。本文对 PPS 反应淤浆的处理工艺进行归纳和展望, 以期对国内的 PPS 产业化能够提供一点借鉴意义。

1 PPS 反应淤浆的处理工艺

1.1 PPS 的制备工艺和反应淤浆的组成

PPS 通常采用硫化钠(Na_2S)和对二氯苯($p\text{-DCB}$)在有机非质子性溶剂如 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、六甲基磷酰三胺(HMPA)中, 在反应助剂存在下, 于 200°C 左右缩聚得到^[1~3]。用上述制备方法得到的反应淤浆主要成分包括 PPS 树脂、溶剂、反应助剂、副产物 NaCl 、苯硫醚齐聚物、水、少量未反应的单体($p\text{-DCB}$)和其它杂质。

1.2 PPS 树脂的收集和溶剂的回收工艺

PPS 树脂的收集和溶剂的回收主要有如下两种工艺。

1.2.1 先将反应淤浆用闪蒸的方法回收溶剂, 再过滤分离、收集 PPS 树脂 工艺流程如图 1 所示, 将反应原料 Na_2S 、 $p\text{-DCB}$ 和 NMP 投入反应釜 1 中, 聚合反应完成后, 将反应淤浆转移到闪蒸釜 3, 进

基金项目: 国家八六三计划新材料领域资助项目(863-715-007-0020);

作者简介: 于佩潜(1977-), 男(满族), 辽宁丹东人, 四川大学在读硕士研究生, 主要从事聚苯硫醚反应淤浆的处理工艺和聚苯硫醚树脂改性方面的研究;

* 通讯联系人。

行闪蒸处理^[7,8]。釜顶馏出的溶剂通过过滤器 4 之后直接投入反应釜循环使用或精馏后使用。闪蒸后的釜内混合物在稀释釜 5 内用水或烃类化合物重新打浆,洗涤后用过滤器 6 离心过滤。反应助剂残留在滤液中(反应助剂的回收工艺将在下文阐述)。滤饼在釜 7 中用水多次洗去 NaCl,然后离心过滤,最后通过减压干燥器 9 干燥得到 PPS 树脂。

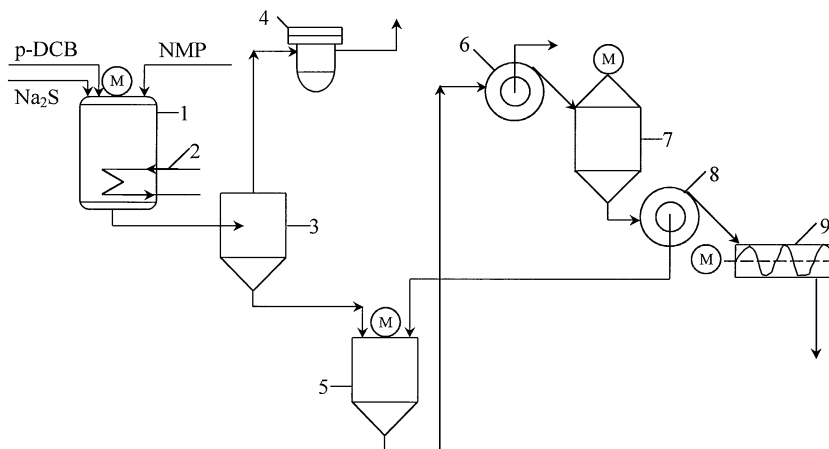


图 1 PPS 树脂的收集和溶剂的回收工艺流程图(1)

1—反应釜; 2—加热线圈; 3—闪蒸釜; 4—过滤器; 5—稀释釜; 6—过滤器; 7—洗涤釜; 8—过滤器; 9—干燥器

由于各行业对 PPS 商品性能的要求不同,每步生产工序中具体的实施工艺也不同。其中闪蒸可以在减压或常压下绝热闪蒸^[9,10]。为了提高 PPS 的色度,可以向反应淤浆中通入蒸汽后绝热闪蒸^[11~13]。

此外,为了降低 PPS 中苯硫醚齐聚物(矿泥)的含量,Stark. 等^[4]指出可以用水稀释闪蒸后的釜内混合物,重新打浆、沉降,倾析转移部分齐聚物,然后将反应淤浆用涂有助滤剂(如硅藻土、纤维素等)的过滤器过滤,苯硫醚齐聚物则被助滤剂吸附。当助滤剂层吸附失效后,可将其刮下,换上新的助滤剂。

1.2.2 先将反应淤浆过滤分离,收集 PPS 树脂,再用闪蒸等方法回收溶剂 工艺流程如图 2 所示。聚合反应完成后用水稀释淤浆,然后过滤,滤饼经洗涤、干燥后得到 PPS^[5]。滤液则用闪蒸的方法处理,回收溶剂。反应助剂留在闪蒸残留物中。

由于 PPS 和 NaCl 在反应淤浆中均以固体颗粒存在,故上述工艺中反应淤浆也可以不用水洗而直接过滤,这时要求制备的 PPS 粒子尺寸达到 200 μ m ~ 5mm,使得 PPS 与副产物 NaCl 能够按粒径大小不同而用过滤的方法分离开来。然后,再通过固-液分离器除去 NaCl,滤液的处理方法同上。

Lacey 等^[16,17]提出聚合完成后,向聚合釜内加入石蜡、高沸点的醇或醚等,加热至 PPS 熔点以上,然后再加入适量的去离子水,强烈搅拌,促使熔融的 PPS 与溶剂产生相分离、降温,熔融的 PPS 变成固体颗粒。加水溶解 NaCl,然后过滤,滤饼经去离子水洗涤、过滤、真空干燥得到 PPS。苯硫醚齐聚物的处理方法与上文相同。滤液的处理方法是先用正己醇从盐水中萃取 NMP,再分馏回收 NMP 和正己醇。反应助剂留在萃余液中。

此工艺比较复杂,在相分离后冷却,PPS 由熔融态变成固体颗粒时,很容易包埋副产物,不易除

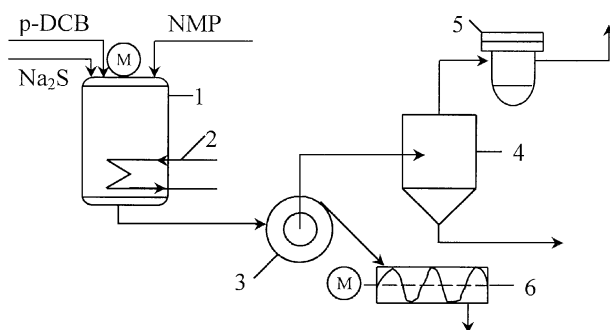


图2 PPS树脂的收集和溶剂的回收工艺流程图(2)

1—反应釜; 2—加热线圈; 3—过滤器; 4—闪蒸釜; 5—过滤器; 6—干燥器

去,影响PPS的电性能。而且,体系中加入高沸点物质,使得溶剂的回收变得复杂。

Wagener等^[18]曾报道在温度 $\geq 180^\circ\text{C}$,压力为0.5~50MPa的条件下将压缩的 CO_2 气体通入PPS反应淤浆中可以增强相分离。

Yoshiaki等^[19]在专利中指出聚合反应完成后向反应淤浆中加入无机酸(H_2SO_4)或有机酸(CH_3COOH),搅拌,控制 $\text{pH} \geq 6$ 。然后加热、过滤,将所得滤饼分散在水中,搅拌、洗涤、过滤,滤饼经中和、干燥后得到PPS。滤液和洗涤液合并,蒸馏回收溶剂。

此外,为了降低PPS中苯硫醚齐聚物的含量,Furusawa等^[20]提出先向含有有机溶剂的

PPS反应淤浆中加入酸,接着过滤,过滤器预先涂有一层粉末状不溶于有机溶剂的无机盐(如 NaCl 或 KCl)。然后用热的该种有机溶剂洗涤滤饼,再用热水洗涤滤饼两次,减压干燥所得PPS产品中仅含0.4%的苯硫醚齐聚物。

1.3 反应助剂的回收工艺

前文已将PPS合成中使用反应助剂的种类进行了叙述,有关使用钠盐的文献几乎未涉及助剂的回收,可查阅到的文献只涉及到价格较贵的锂盐(LiCl)的回收,主要有三种方法,现分类叙述如下。

1.3.1 将体系中的 Li^+ 首先形成 Li_2CO_3 沉淀,再转变成 LiCl 该工艺是将反应淤浆进行闪蒸处理后,用稀酸水溶液(如稀盐酸)洗涤闪蒸残留物,溶解盐类。过滤分离、收集PPS后向滤液中通入 CO_2 气体或加入碳酸盐(如 Na_2CO_3),使锂离子以 Li_2CO_3 的形式沉淀下来,过滤回收 Li_2CO_3 。然后再使 Li_2CO_3 与盐酸反应转变成 LiCl ,蒸发干燥 LiCl 水溶液,回收 LiCl ^[21,22]。

该工艺存在以下几个问题:(1)回收工艺复杂,所需设备也复杂;(2)需要大量的碳酸盐和盐酸等辅助物质,提高了回收成本;(3) Li_2CO_3 虽为难溶于水的物质,但其溶度积较小($18 \sim 25^\circ\text{C}$, $K_{\text{sp}} = 2.5 \times 10^{-2}$),沉淀不完全,回收效率不高;(4)PPS颗粒中混有齐聚物和杂质,影响了PPS的性能。

1.3.2 煅烧回收工艺 将反应淤浆经过滤(收集PPS)、固-液分离(去除 NaCl)、闪蒸浓缩后所得的闪蒸残留物投入煅烧炉中煅烧^[21~23]。温度控制在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间。煅烧分一步法和两步法。一步法是直接在空气中升温煅烧;两步法是先在惰性气氛如 N_2 保护下升温,然后再在空气中煅烧。采用一步法煅烧,在升温过程中, LiCl 可能发生氧化反应,所以,两步法比一步法要好。

存在的问题:(1)必须严格按煅烧条件进行控制,以防止 LiCl 挥发;(2)如果过度的煅烧残留物,容易产生 Li_2SO_4 ,使得 LiCl 的质量下降;(3)回收的 LiCl 颜色比较黯淡;(4)由于残留液中含有少量的苯硫醚齐聚物,高温煅烧势必产生 SO_2 ,所以须使用特殊材料制成的煅烧炉,使成本提高。

1.3.3 结晶回收工艺 反应淤浆经过过滤(收集PPS)、固-液分离(去除 NaCl)处理后,助剂 LiCl 残留在滤液中,可以用结晶的方法回收 LiCl ^[23~25]。然后闪蒸回收溶剂NMP。

结晶可以采用闪蒸和降温两种工艺。闪蒸工艺结晶有两个缺点:(1)闪蒸使得溶液粘度增加,导致离心过滤分离 LiCl 晶体时效率低;(2)溶液结晶时,如果搅拌不充分,将导致晶体尺寸不均一。

晶体可能生长在闪蒸釜壁上,造成回收效率低以及设备故障。

采用降温工艺结晶时,首先将滤液加热至 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$,然后缓慢降温(降温速率控制在 10°C/h),冷却到 $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

降温结晶应注意的问题:(1)如果降温速率超过 20°C/h ,杂质将进入晶体内;如果降温速率低于 10°C/h ,则浪费时间;(2)溶剂的温度越低,助剂的回收率越高。但溶液温度降低,伴随着体系粘度的增大,所以冷却至 $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 适宜;(3)为了提高回收率,也可以向体系中加入第三溶剂,如苯、甲苯或二甲苯,其中对二甲苯最合适。

2 讨论

1.2.1 节所述 PPS 树脂的收集和溶剂回收工艺比较简单,但得到的 PPS 粒径、堆积密度均较小,产品需经造粒后才能用于挤出纺丝。1.2.2 节所述 PPS 树脂的收集和溶剂回收工艺较复杂,直接将反应淤浆过滤很容易导致设备堵塞,而且得到的 PPS 杂质含量高,需经进一步处理才能得到高性能的产品。以上所述各种处理工艺各有其局限性,随着国内外市场尤其是汽车和电子工业市场对高性能(高分子量、高纯度)PPS 需求的不断增长和人们对环境保护意识的增强,现有的 PPS 反应淤浆处理工艺已不能满足要求,必须对其做出改进:(1)改善现有的工艺条件,提高 PPS 性能,提高溶剂和反应助剂的回收效率;(2)开展新处理工艺的研究,新处理工艺要力求简单,经济,高效,对环境友好;(3)研究新的聚合方法,如近年发展起来的“两相分离聚合”^[29],不用加入反应助剂即可得到线型超高分子量的 PPS,从而有可能简化 PPS 反应淤浆的处理工艺。

参考文献:

- [1] 陈永荣,余自力,周祚万,等.含硫聚合物.陈冠荣主编.化工百科全书.北京:化学工业出版社,1994,6:752~753.
- [2] James T E, Harold W H. US, 3354129, 1967.
- [3] Robert W C. US, 3919177, 1975.
- [4] Robert W C. EP, 0033906, 1981.
- [5] 熊元修,罗吉星.中国专利,85102664, 1985.
- [6] Carlton E A, Sugarland T, Jon F G, et al. US, 5929203, 1999.
- [7] William E S, William L S, Battlesville. US, 3478000, 1969.
- [8] Masao O, Yoshinari K, Daigo S. EP, 0363995, 1994.
- [9] John M M. US, 3707528, 1972.
- [10] Jack S S. US, 3941664, 1976.
- [11] John M M. US, 3839302, 1974.
- [12] Jack S S. US, 3800845, 1974.
- [13] Jack S S. US, 3956060, 1976.
- [14] Stark, F T, Nesheiwat A M, et al. EP, 0104560, 1987.
- [15] Iwasaki T, Okamoto T. EP, 0202537, 1991.
- [16] Lacey E S, Bradley L M. US, 4451729, 1983.
- [17] Lacey E S, Bradley L M. EP, 0096384, 1983.
- [18] Wagener R, Haubs M, et al. JP, 10265576, 1998.
- [19] Yoshiaki N, Tetonkazuo, Ishikawa H. JP, 62223232, 1987.
- [20] Takashi F, Toshio I. JP, 11171996, 1997.
- [21] Daigo S, Masao O, et al. EP, 0321881, 1994.

(下转第 75 页)

339 ~ 342.

- [2] 明镇寰, 编著. 生物化学与分子生物学新概念. 杭州: 浙江大学出版社, 1999, 131 ~ 140.
- [3] 潘祖仁, 主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1994, 18 ~ 96.
- [4] 陈甘棠, 主编. 化学反应工程. 北京: 化学工业出版社, 1995, 56 ~ 62.
- [5] 钱伟长. 微分方程的理论及其解法. 北京: 国防工业出版社, 1992, 60 ~ 70.

Novel Analysis of Polymerization Mechanism Based on Polymerization-Regulatory Circuits(PRC) Model

LI Wei, FANG Dong-yu, SUN Jian-zhong, ZHU Li-feng

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A new model named Polymerization-Regulatory Circuits(PRC) is concerned. This model is similar to the gene-regulatory circuits in the field of biology. Seed-polymerization is analyzed based on the PRC model and experiment method is given.

Key words: Gene-regulatory; Polymerization; Regulatory-model

(上接第 70 页)

- [22] Daigo S, Masao O, et al. US, 4919911, 1990.
- [23] Hidetoshi S, Yoshinari K. EP, 0477964, 1992.
- [24] Hidetoshi S, Yoshinari K. US, 5262137, 1993.
- [25] Hidetoshi S, Yoshinari K. JP, 04139018, 1990.
- [26] Lizuka Y, Iwasaki T, et al. EP, 0166368, 1991.

An Overview of Process for Treating Poly(phenylene sulfide) Reaction Slurry

YU Pei-qian, YU Zi-li

(Institute of Materials Science & Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: This article reviews the process for treating poly(phenylene sulfide) reaction slurry, mainly covers solvent and LiCl(one of the reaction promoters) recovery processes. A perspective of its future is given.

Key words: Poly(phenylene sulfide); Reaction slurry; Polar solvent; Reaction promoters; Recovery process