

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 73/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02104269.1

[43]公开日 2002年9月4日

[11]公开号 CN 1367192A

[22]申请日 2002.3.4 [21]申请号 02104269.1
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号
[72]发明人 丁孟贤 高昌禄 张所波 高连勋

权利要求书3页 说明书10页 附图页数0页

[54]发明名称 双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砒共聚物的制备方法

[57]摘要

本发明属于双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砒共聚物的制备方法。该方法具体合成步骤是将双氯酞酰亚胺和无水硫化钠按1:2的摩尔比加入到非质子溶剂中,60℃~80℃反应1-2小时,然后加入与双氯酞酰亚胺等摩尔的二氯二苯酮或二氯二苯砒,在140~200℃下聚合2-12小时,倒入甲醇,沉淀出产物,所得聚合物特性黏度为0.12~0.2dl/g。

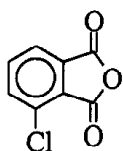
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

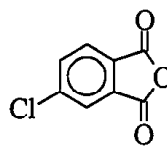
权 利 要 求 书

1. 一种双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砒共聚物的制备方法, 是将二胺溶于二氯苯或二甲苯中, 分批加入氯代苯酞, 回流带水至理论出水量, 冷却, 过滤, 得产物双氯代酞酰亚胺; 其特征在于采用下列组份:

(1) 3 或 4-氯代苯酞:



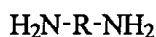
3-氯代苯酞



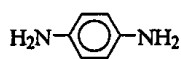
4-氯代苯酞

两种化合物可以单独使用, 也可以混合使用;

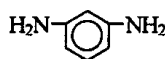
(2) 二元胺



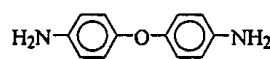
R =



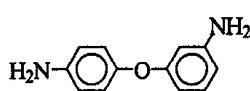
对苯二胺



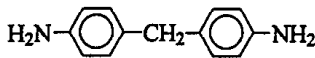
间苯二胺



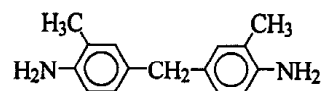
4, 4'-二氨基二苯醚



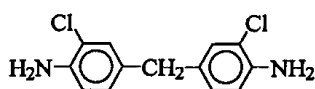
3, 4'-二氨基二苯醚



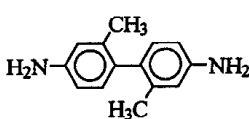
4, 4'-二氨基二苯基甲烷



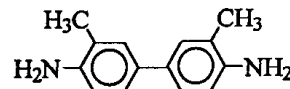
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基
二苯基甲烷



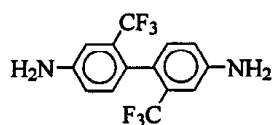
3,3'-二氯-4,4'-二氨基
二苯基甲烷



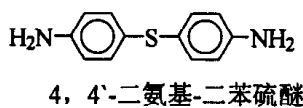
2,2'-二甲基联苯胺



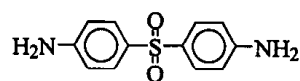
3,3'-二甲基联苯胺



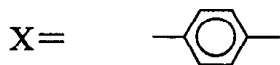
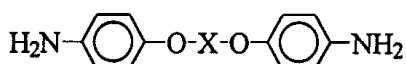
2,2'-(2,2,2-三氟甲基)联苯胺
己二胺



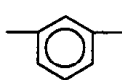
4, 4'-二氨基-二苯硫醚



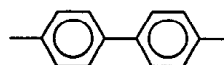
4, 4'-二氨基-二苯砒



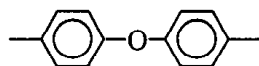
4,4'-二氨基-二苯氧基
-1'',4''-苯



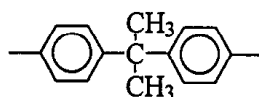
4,4'-二氨基-二苯
氧基-1'',3''-苯



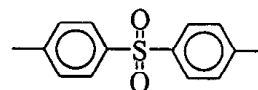
4,4'-二氨基-二苯氧基-
4'',4'''-联苯



4,4'-二氨基-二苯氧基-
4'',4'''-二苯醚



4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',
4'''-
二苯基异丙烷



4,4'-二氨基-二苯氧基-
-4'',4'''-二苯砒

(3) 4, 4'-二氯二苯酮或 4, 4'-二氯二苯砒

两种化合物可以单独使用，也可以混合使用；

(4) 无水硫化钠

(5) 非质子溶剂为：

N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、
二甲基亚砒 (DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、六甲基磷酰
胺或环丁砒；

具体合成步骤如下：

将双氯代酞酰亚胺和无水硫化钠按 1: 2 的摩尔比加入到非质

子溶剂中，于 60℃~80℃反应 2 小时，然后加入与双氯代酞酰亚胺等摩尔的二氯二苯酮或二氯二苯砜，在 160~200℃下聚合 6 小时，以甲醇沉淀出产物，所得聚合物特性黏度为 0.12~0.2dl/g。

说明书

双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砜共聚物的制备方法

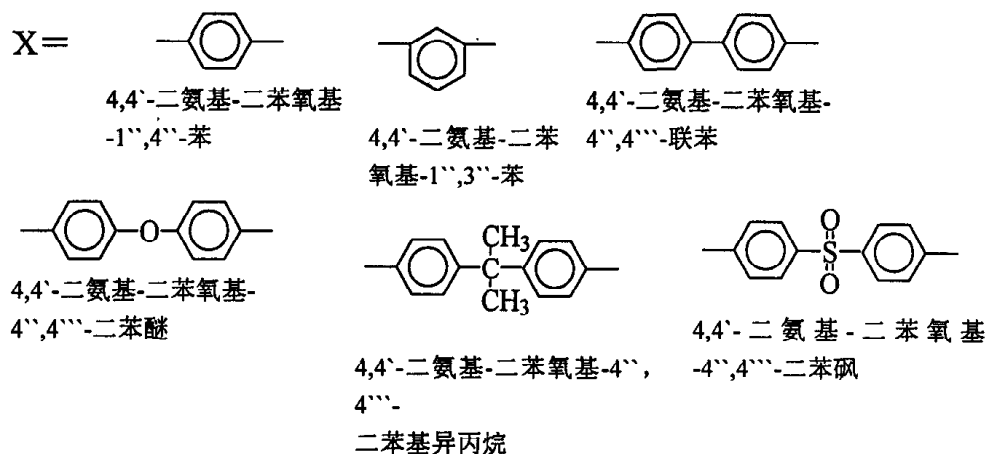
背景技术:本发明属于双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砜共聚物的制备方法。

聚酰亚胺作为高分子材料,由于其独特性能及其广泛的应用前景而倍受重视,但由于目前合成聚酰亚胺通常由二酐和二胺合成,成本过高,从而使其在更广范围内的应用受到限制。以氯代苯酐为原料不需经过二酐,直接制备聚酰亚胺可以较大幅度降低其成本。聚芳醚酮和聚芳醚砜类树脂虽已实现商品化,但其耐热性较低。以硫化物将双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砜共聚,既可以有效地降低聚酰亚胺的成本,又可提高聚醚砜和聚醚酮的热稳定性,从而可能发展出一类新型的耐热聚合物。

发明内容:本发明的目的是提供一种双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砜共聚物的制备方法。该方法将双氯酞酰亚胺与硫化钠在非质子溶剂中低温下反应,生成双巯基酞酰亚胺的二钠盐,然后与加入的二氯二苯酮或二氯二苯砜进行聚合。

本发明采用下列组分合成双氯酞酰亚胺与二氯二苯酮或二氯二苯砜的共聚物。

(1) 3 或 4-氯代苯酐:



(3) 4, 4'-二氯二苯酮或 4, 4'-二氯二苯砜

两种化合物可以单独使用或混合使用;

(4) 无水硫化钠

(5) 本发明中使用的非质子溶剂为:

N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、二甲基亚砜 (DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、六甲基磷酰胺或环丁砜;

具体合成步骤如下:

将双氯代酞酰亚胺和无水硫化钠按 1:2 的摩尔比加入到非质子溶剂中, 60°C~80°C 反应 1-2 小时, 然后加入与双氯代酞酰亚胺等摩尔的二氯二苯酮或二氯二苯砜, 在 140~200°C 下聚合 2-12 小时, 倒入甲醇, 沉淀出产物, 所得聚合物特性黏度为 0.12~0.2dl/g。

具体实施方式如下:

实施例 1:

将 5.2934g(0.01mol)4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二苯醚与 1.5600g 硫化钠和 45ml 环丁砜加入到 250ml 三颈瓶中, 在 80°C 下搅拌, 体系

变为红色，反应 2 小时后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 200℃ 反应 6 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 70%)，特性黏度为 0.16dl/g (30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 2:

将 5.2934g(0.01mol)4, 4'-双(3-氯代酞酰亚胺)二苯醚与 1.5600g 硫化钠和 45ml N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 加入到 250ml 三颈瓶中，在 60℃ 下搅拌体系变为红色，反应 2 小时后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 150℃ 反应 12 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 72%)，特性黏度为 0.17dl/g(30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 3:

将 5.2734g (0.01mol) 4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二苯甲烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 环丁砜加到 250ml 三颈瓶中，在 80℃ 下搅拌体系变为红色，反应 2 小时，然后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 200℃ 反应 2 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 78%)，特性黏度为 0.20dl/g (30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 4:

将 5.2734g (0.01mol) 4, 4'-双(3-氯代酞酰亚胺)二苯甲烷与

1.5600g 硫化钠和 45ml N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 到 250ml 三颈瓶中, 在 80°C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.5110g 二氯二苯酮, 逐渐升至 200°C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 65%), 特性黏度为 0.15dl/g (30°C, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 5:

将 5.1334g(0.01mol)4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二联苯与 1.5600g 硫化钠和 45ml 环丁砜加到 250ml 三颈瓶中, 在 80°C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.8900g 二氯二苯砜, 逐渐升至 200°C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 60%), 特性黏度为 0.12dl/g (30°C, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 6:

将 5.5734g (0.01mol) 2, 2'-(4, 4'-双(3-氯代酞酰亚胺)二苯基)异丙烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 环丁砜加到 250ml 三颈瓶中, 在 80°C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.8900g 二氯二苯砜, 逐渐升至 200°C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 70%), 特性黏度为 0.18dl/g(30°C, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 7:

将 5.7734g (0.01mol) 4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二苯砜与 1.5600g 硫化钠和 45ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 加到 250ml 三颈瓶中, 在 80 °C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.8900g 二氯二苯砜, 逐渐升至 170 °C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品 (产率为 65%), 特性黏度为 0.16dl/g (30 °C, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 8:

将 5.2734g (0.01mol) 4, 4'-双(3-氯代酞酰亚胺)二苯甲烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 六甲基磷酰胺加到 250ml 三颈瓶中, 在 80 °C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.8900g 二氯二苯砜, 逐渐升至 180 °C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品 (产率为 67%), 特性黏度为 0.16dl/g (30 °C, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 9:

将 5.4534g (0.01mol) 4, 4'-双(3-氯代酞酰亚胺)二苯硫醚与 1.5600g 硫化钠和 45ml 二甲基亚砜 (DMSO) 加到 250ml 三颈瓶中, 在 80 °C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.8900g 二氯二苯砜, 逐渐升至 160 °C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品 (产率为 66%), 特性黏度为 0.16dl/g (30 °C,

0.125g/dl, DMAc)。

实施例 10:

将 6.2134g (0.01mol) 4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二苯基-4'', 4'''-苯二醚与 1.5600g 硫化钠和 45ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 加到 250ml 三颈瓶中, 在 80°C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.8900g 二氯二苯砒, 逐渐升至 170°C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 68%), 特性黏度为 0.16dl/g (30°C, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 11:

将 2.1856g(0.005mol)N, N-间苯基-双(4-氯代酞酰亚胺), 2.1856g (0.005mol) N, N-间苯基-双(3-氯代酞酰亚胺)与 1.5600g 硫化钠和 45ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 加到 250ml 三颈瓶中, 在 80°C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.8900g 二氯二苯砒, 逐渐升至 170°C 反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 65%), 特性黏度为 0.20dl/g (30°C, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 12:

将 6.9712g (0.01mol) 4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二苯氧基-4'', 4'''-联苯与 1.5600g 硫化钠和 45ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 加到 250ml 三颈瓶中, 在 80°C 下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加

入 2.8900g 二氯二苯砒，逐渐升至 170℃反应 6 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 69%)，特性黏度为 0.18dl/g (30℃，0.125g/dl，DMAc)。

实施例 13:

将 7.1312g (0.01mol) 4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二苯氧基-4'', 4'''-二苯醚与 1.5600g 硫化钠和 45ml 六甲基磷酰胺加到 150ml 三颈瓶中，在 80℃下搅拌体系变为红色，反应 2 小时，然后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 170℃反应 6 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 71%)，特性黏度为 0.18dl/g (30℃，0.125g/dl，DMAc)。

实施例 14:

将 7.6112g (0.01mol) 4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)二苯氧基-4'', 4'''-二苯砒与 1.5600g 硫化钠和 45ml 六甲基磷酰胺加到 150ml 三颈瓶中，在 80℃下搅拌体系变为红色，反应 2 小时，然后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 170℃反应 6 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 65%)，特性黏度为 0.16dl/g (30℃，0.125g/dl，DMAc)。

实施例 15:

将 5.9612g (0.01mol) 2, 2'-二氯-双(4-氯代酞酰亚胺)-4, 4'-

二苯甲烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 六甲基磷酰胺加到 150ml 三颈瓶中，在 80℃下搅拌体系变为红色，反应 2 小时，然后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 170℃反应 6 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 70%)，特性黏度为 0.16dl/g (30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 16:

将 5.9612g (0.01mol) 3, 3'-二氯-双(4-氯代酞酰亚胺)-4, 4'-二苯甲烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 六甲基磷酰胺加到 150ml 三颈瓶中，在 80℃下搅拌体系变为红色，反应 2 小时，然后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 200℃反应 6 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 69%)，特性黏度为 0.15dl/g (30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 17:

将 5.5512g (0.01mol) 3, 3'-二甲基-双(4-氯代酞酰亚胺)-4, 4'-二苯甲烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 二甲基甲酰胺加到 150ml 三颈瓶中，在 80℃下搅拌体系变为红色，反应 2 小时，然后加入 2.5110g 二氯二苯酮，逐渐升至 150℃反应 6 小时，稍冷却，将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中，得沉淀物，减压抽滤收集沉淀，经乙醇回流，过滤，水洗三次，抽干，得产品(产率为 69%)，特性黏度为 0.14dl/g (30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 18:

将 4.4512g (0.01mol) 双(4-氯代酞酰亚胺)-1, 6-己烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 六甲基磷酰胺加到 150ml 三颈瓶中, 在 80℃下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.5110g 二氯二苯酮, 逐渐升至 170℃反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 69%), 特性黏度为 0.15dl/g (30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 19:

将 4.3712g(0.01mol)N,N-对苯基-双(4-氯代酞酰亚胺)与 1.5600g 硫化钠和 45ml 环丁砜加到 150ml 三颈瓶中, 在 80℃下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 1.4450g 二氯二苯砜和 1.3381g 二氯二苯酮, 逐渐升至 170℃反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 69%), 特性黏度为 0.15dl/g (30℃, 0.125g/dl, DMAc)。

实施例 20:

将 7.3912g (0.01mol) 4, 4'-双(4-氯代酞酰亚胺)-二苯氧基-4'', 4'''-二苯基异丙烷与 1.5600g 硫化钠和 45ml 二甲基亚砜加到 150ml 三颈瓶中, 在 80℃下搅拌体系变为红色, 反应 2 小时, 然后加入 2.5110g 二氯二苯酮, 逐渐升至 140℃反应 6 小时, 稍冷却, 将反应混合物呈细流到入 450ml 甲醇中, 得沉淀物, 减压抽滤收集沉淀, 经乙醇回流, 过滤, 水洗三次, 抽干, 得产品(产率为 70%), 特性黏度

为 0.16dl/g (30°C, 0.125g/dl, DMAc)。