

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D313/20

C07D321/00 C07D327/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123917.7

[43] 公开日 2003 年 1 月 22 日

[11] 公开号 CN 1392147A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02123917.7

[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 陈天禄 郭庆中

权利要求书 2 页 说明书 8 页

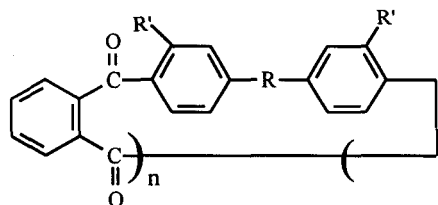
[54] 发明名称 芳香聚酮环状齐聚物及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于芳香环状聚酮齐聚物的合成及其制备新方法。在“假高稀”条件下,利用弗瑞德-克来福特酰基化反应,开拓了以邻苯二甲酰氯和取代芳烃类单体等为原料高产率的合成了高性能树脂的环状预聚体——芳香环状聚酮齐聚物的新路线。该类芳香环状齐聚物特有的环状结构和低的熔融粘度,在阴离子引发剂引发下可进行熔融开环聚合,得到高性能的线性聚芳酮。低成本和高性能相结合决定芳香环状聚酮齐聚物及其合成路线在制备高性能复合材料领域具有重要的应用前景。

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

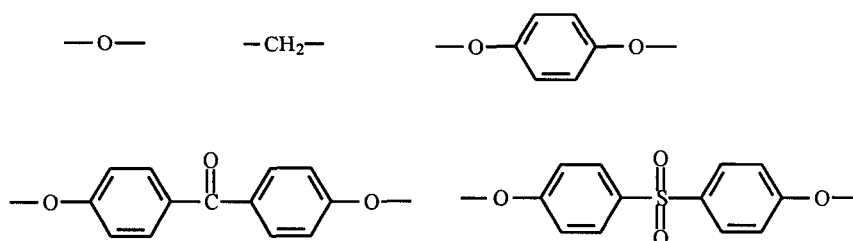
1. 一种芳香聚酮环状齐聚物，具有如下结构：



式中：n=2-10；

R' 为氢或甲基。

R 为：



2. 如权利要求 1 所述芳香环状齐聚物，其特征在于，所述齐聚物含邻苯二酰基结构且由聚合度为 2-10 的环状同系物组成。

3. 如权利要求 1 或 2 所述芳香环状齐聚物，其特征在于，所述齐聚物以二聚体和三聚体为主要产物。

4. 一种权利要求 1 所述芳香环状齐聚物的制备方法，主要步骤为：

#### (A) 环状齐聚物的制备

将催化剂置于带有顶端连接氯化钙干燥管及气体吸收装置的球形冷凝管的反应瓶中。将邻苯二甲酰氯和一种取代芳烃类单体溶于溶

剂中，两者的摩尔比为 0.90-1.05，催化剂与邻苯二酰氯的摩尔比为 2.0-4.0，在室温搅拌下将溶液缓慢均速滴加到反应瓶中，继续搅拌 0.5-4.0 小时，加稀盐酸终止反应。分液得有机相后，用蒸馏水洗涤，蒸干溶剂，得到粗产物，用氯仿洗涤，得环状齐聚物。

所述催化剂为三氯化铝、三氯化铁、氯化锌或氟化硼；

所述溶剂为 1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二硫化碳、硝基甲烷或硝基苯；

#### (B) 环状齐聚物的开环聚合

将引发剂和环状齐聚物按摩尔比 0.001-0.05 充分混合，在氮气气氛中加热至齐聚物熔融，反应 20-60 分钟，得到高分子量的线性聚酮；

所述引发剂为联苯双酚钾或氟化铯。

5. 如权利要求 4 所述合成的芳香环状齐聚物的制备方法，其特征在于：所述取代芳烃类单体为二苯醚，二苯基甲烷，1,4-二苯氧基苯，4,4-苯氧基二苯酮，4,4-苯氧基二苯砜，4,4'-苯氧基-3,3'-甲基二苯酮，4,4'-苯氧基-3,3'-甲基二苯砜。

## 芳香聚酮环状齐聚物及其制备方法

**技术领域：**本发明属于芳香环状聚酮齐聚物的合成及其制备新方法。

**背景技术：**芳香环状齐聚物的合成是应现代航天、航空、电子、机械等高科技领域对先进复合材料的需求而在八十年代末期发展起来的研究领域。芳香环状齐聚物特有的环状结构和低的熔融粘度，在引发剂引发下，能快速进行开环聚合且在聚合过程中无小分子副产物生成等特点决定其在制备高性能复合材料领域及新一代的高分子加工工艺如反应注射成型，树脂传递模塑等方面具有重要的应用价值。

从1989年，美国通用电器公司公布了利用“假高稀”技术合成芳香环状聚碳酸酯并成功地进行开环聚合这一具有革命性意义的技术以来，用于复合材料基体树脂的各种新型结构的环状预聚体相继见诸于报道。线性高分子量的芳香聚芳醚酮、砜是一类已商品化的高性能树脂，具有优异的化学稳定性和机械加工性能，用途极其广泛。但是高的熔融温度及熔体粘度决定了其在加工成型和制备工艺上遇到了无法克服的障碍而极大的限制了它的应用；而先合成环状齐聚物，再经由开环聚合这条路线不仅满足聚芳醚酮类树脂的高性能，而且完全可以克服这一缺点。

通常合成线性高性能聚芳醚酮的方法可归纳为两类反应：一、高

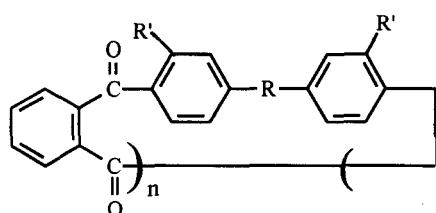
温溶液亲核缩聚反应；二、弗瑞德-克来福特亲电缩聚反应。在现有的文献报道中，合成芳香环状聚芳醚酮齐聚物多采用前一方法。吉普森在[*macromolecules*, 1997, 30.]发表了题为“弗瑞德-克来福特酰基化成环反应合成新型大环化合物”，该技术采用长链的芳香二酰氯与反应活性单体三苯二醚在三氯化铝为催化剂作用下发生酰基化成环反应，但成环率不高，经柱色谱分离，得到 70 元环齐聚物产率为 23%。而且在制备原料 4-[(4'-酰氯)-苯氧基]-二苯砜时步骤烦琐。同时，该齐聚物的熔点为 393℃，故须在高于此温度下熔融开环聚合，这些都限制其在制备复合材料上得到应用。但是亲电反应这条路线具有潜在的低成本，反应条件温和等优点，而且此反应速度快，有利于实现“假高稀”条件等，在合成芳香环状聚芳醚酮齐聚物上具有可行性。

发明内容：本发明的目的是提供一类芳香环状聚醚酮齐聚物；

本发明的另一目的是提供一种芳香环状聚醚酮齐聚物的制备方法。

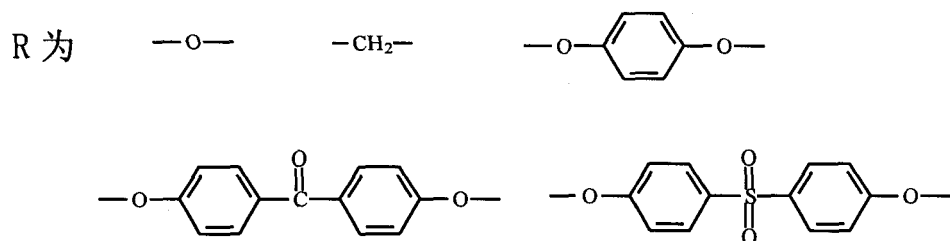
本发明采用结构上利于成环的邻苯二甲酰氯为起始反应单体，它不仅使单体来源广泛，成本降低，而且成环率提高到 80%，得到的环状齐聚物由一系列聚合度不同的大环化合物的同系物组成，它具有相对低的软化温度因而降低了开环聚合的温度，这为制备复合材料的工艺提供了宽的加工窗口，使该成环反应路线在制备高性能复合材料领域具有重要的应用前景。

本发明合成的环状齐聚物的具有如下结构：



其中：n=2-10

R' 为氢或者甲基



其中当 R 结构中含有 Ar-O-Ar 键时则形成芳香聚醚酮环状齐聚物。当 R 结构中含有 Ar-SO<sub>2</sub>-Ar 键时则形成芳香聚醚砜环状齐聚物。当 Ar-O-Ar 和 Ar-SO<sub>2</sub>-A 同时存在下，则形成芳香聚醚砜环状齐聚物。

具体合成步骤如下：

#### (1) 环状齐聚物的制备

将催化剂置于带有顶端连接氯化钙干燥管及气体吸收装置的球形冷凝管的反应瓶中，再加入定量溶剂，另将邻苯二酰氯和单体配成溶液，两者的摩尔比为 0.90-1.05，其中溶剂的加入量没有严格限定，一般加入量为溶质能完全融解即可；催化剂与邻苯二酰氯的摩尔比为 2.0-4.0，催化剂为三氯化铝、三氯化铁、氯化锌、氟化硼，在室温剧烈搅拌下将溶液缓慢均速滴加到反应瓶中以形成“假高稀”环境，继续搅拌 0.5-4.0 小时，加稀盐酸终止反应；分液得有机相后，再用蒸馏水洗涤，以除去催化剂；蒸干溶剂，得到粗产物，用氯仿洗涤，得环状齐聚物。

#### (2) 环状齐聚物的开环聚合

称取引发剂和环状齐聚物，其摩尔比为：0.001-0.05，引发剂为

联苯双酚钾或氟化铯，充分混合，在氮气气氛下加热至齐聚物熔融，反应 20-60 分钟，得到高分子量的线性聚酮。

本发明采用“假高稀”原理，用商品化的廉价原料，通过上述成环反应，可高产率的合成聚合度为 2-10 的环状齐聚物的混合物，其中产物以二聚体，三聚体为主。由于齐聚物由聚合度不同的大环化合物组成，故可使得开环聚合在相对较低的温度下进行。此条路线较之高温溶液亲核反应合成芳香环状齐聚物，具有成本低，反应条件温和等优点，而且产率与亲核反应这条路线相当。

具体实施方式如下：

#### 实施例 1 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将 3.34g (0.025mol) 无水三氯化铝和 200mL 1,2-二氯乙烷置于带有顶端连接氯化钙干燥管及气体吸收装置的球形冷凝管的 500mL 三口瓶中。将 2.0302g (0.01mol) 邻苯二酰氯和 3.3642g (0.01mol) 4,4'-苯氧基二苯酮溶于 50mL 1,2-二氯乙烷中，室温和剧烈搅拌下将溶液在 8 小时内缓慢均速滴加到三口瓶中，滴加完毕，继续搅拌 2 小时，加 50mL 0.1M 的稀盐酸终止反应。分液得有机相后，再用 100mL 蒸馏水洗 3 次，以除去催化剂。蒸干溶剂，得到淡黄色粉末，用 5mL 氯仿洗 2 次，得环状齐聚物 3.97g，产率为 85%。

#### 实施例 2 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将溶剂二氯甲烷替代 1,2-二氯乙烷，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1，得淡黄色粉末，产率为 73%。

#### 实施例 3 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将溶剂硝基甲烷替代 1,2-二氯乙烷, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1, 得环状齐聚物, 产率为 69%。

#### 实施例 4 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将溶剂硝基苯替代 1,2-二氯乙烷, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1, 得淡黄色粉末, 产率为 64%。

#### 实施例 5 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将溶剂二硫化碳替代 1,2-二氯乙烷, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1, 得淡黄色粉末, 产率为 61%。

#### 实施例 6 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将催化剂无水三氯化铁 4.06g(0.025mol) 替代无水三氯化铝, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1, 得黄色粉末, 产率为 70%。

#### 实施例 7 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将催化剂无水氯化锌 3.41g(0.025mol) 替代无水三氯化铝, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1, 得淡黄色粉末, 产率为 58%。

#### 实施例 8 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将催化剂氟化硼 1.70g(0.025mol) 替代无水三氯化铝, 其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1, 得淡黄色粉末, 产率为 46%。

#### 实施例 9 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将催化剂无水三氯化铝用量提高到 4.68g(0.035mol), 其它单体



投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1，得淡黄色粉末，产率为 76%。

#### 实施例 10 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将邻苯二酰氯和 4, 4'-苯氧基二苯酮摩尔比替代为 0.95，即两单体的用量分别为 2.0302g(0.01mol)和 3.1960g(0.095mol)，其它投料及反应条件与处理步骤同实施例 1，得淡黄色粉末，产率为 71%。

#### 实施例 11 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将邻苯二酰氯和 4, 4'-苯氧基二苯酮摩尔比替代为 1.05，即两单体的用量分别为 2.0302g(0.01mol)和 3.5324g(0.0105mol)，其它投料及反应条件与处理步骤同实施例 1，得淡黄色粉末，产率为 52%。

#### 实施例 12 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将滴加时间替代为 4 小时，单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1，得淡黄色粉末，产率为 55%。

#### 实施例 13 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的制备

将滴加时间替代为 12 小时，单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1，得淡黄色粉末，产率为 86%。

#### 实施例 14 聚醚酮酮环状齐聚物的制备

将反应单体 1.7021g(0.01mol)二苯醚替代 4, 4'-苯氧基二苯酮，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1。产物为淡黄色粉末，产率 70%。

#### 实施例 15 聚芳酮酮环状齐聚物的制备

将反应单体 1.6824g(0.01mol)二苯甲烷替代 4, 4'-苯氧基二苯

酮，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1。产物为淡黄色固体，产率 54%。

#### 实施例 16 聚醚醚酮酮环状齐聚物的制备

将反应单体 2.6221g(0.01mol)三苯二醚替代 4,4'-苯氧基二苯酮，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1。产物为淡黄色粉末，产率 81%。

#### 实施例 17 聚醚醚酮酮环状齐聚物的制备

将反应单体 2.6221g(0.01mol)三苯二醚替代 4,4'-苯氧基二苯酮，溶剂用二氯甲烷替代 1,2-二氯乙烷，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1。产物为淡黄色固体，产率 76%。

#### 实施例 18 甲基聚醚醚酮酮环状齐聚物的制备

将反应单体 3.6440g(0.01mol)4,4'-(3-甲基)苯氧基-二苯酮替代 4,4'-苯氧基二苯酮，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1。产物为黄色粉末，产率 75%。

#### 实施例 19 聚醚砜醚酮酮环状齐聚物的制备

将反应单体 4.0238g(0.01mol)4,4'苯氧基-二苯砜替代 4,4'-苯氧基二苯酮，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1。产物为黄色固体，产率 86%。

#### 实施例 20 甲基聚醚砜醚酮酮环状齐聚物的制备

将反应单体 4.3238g(0.01mol)4,4'-(3-甲基)苯氧基-二苯砜替代 4,4'-苯氧基二苯酮，其它单体投料比及反应条件与处理步骤同实施例 1。产物为淡黄色固体，产率 79%。

### 实施例 21 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的开环聚合

称取 0.5g 环状齐聚物和 0.01g 氟化铯充分混合，在通氮气试管中加热，在 305℃，齐聚物熔融下反应 40 分钟，得到高分子量的线性聚醚酮醚酮酮聚合物。

### 实施例 22 聚醚砜醚酮酮环状齐聚物的开环聚合

称取 0.5g 环状齐聚物和 0.01g 氟化铯充分混合，在通氮气试管中加热，在 300℃，齐聚物熔融下反应 40 分钟，得到高分子量的线性聚醚砜醚酮酮聚合物。

### 实施例 23 聚醚酮醚酮酮环状齐聚物的开环聚合

将引发剂由 0.005g 联苯双酚钾替代氟化铯，聚合时间为 30 分钟，其它处理步骤同实施例 21，得到高分子量的线性聚醚酮醚酮酮聚合物。