

[13]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴
C08G 75/23



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 01721 A

CN 85 1 01721 A

[43]公开日 1986年9月24日

[21]申请号 85 1 01721
[22]申请日 85.4.1
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 吉林省长春市斯大林大街109号
[72]发明人 刘克静 张海春 陈天禄

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍 王之华

[54]发明名称 一步法合成带有酞侧基的聚芳醚砜

[57]摘要

一种新工艺亲核缩聚法是用 K_2CO_3 粉末代替浓KOH水溶液,把原有的二步工艺简化成一步法合成,并利用在本反应中具有自催化作用的含酞五元环基团的双酚为决定性单体,与含有双卤的芳砜反应,避免了两步法所引起的种种副反应,具有反应温度低、时间短、分子量高、收率高、粘度重现性好、工艺简单、毒性小,易于控制等特点。所得产物较易加工,可作膜、片、板、管、纤维及其它结构材料,能用于宇航、核工业、机电工业、绝缘材料,医用材料、分离膜及保鲜膜等。

权 利 要 求 书

1. 一种聚芳醚砜的合成方法,其特征是利用带有醚侧基双酚单体的自催化作用,用固体 K_2CO_3 代替KOH水溶液,一步完成亲核缩聚反应。

2. 如权利要求1所述的聚芳醚砜的合成方法,其中 K_2CO_3 用量为超过计量关系的5%—7%。

3. 如权利要求1所述的聚芳醚砜的合成方法,其特征是将单体、 K_2CO_3 溶剂及带水剂一次同时投入反应器内,使成盐与缩聚反应同时进行。

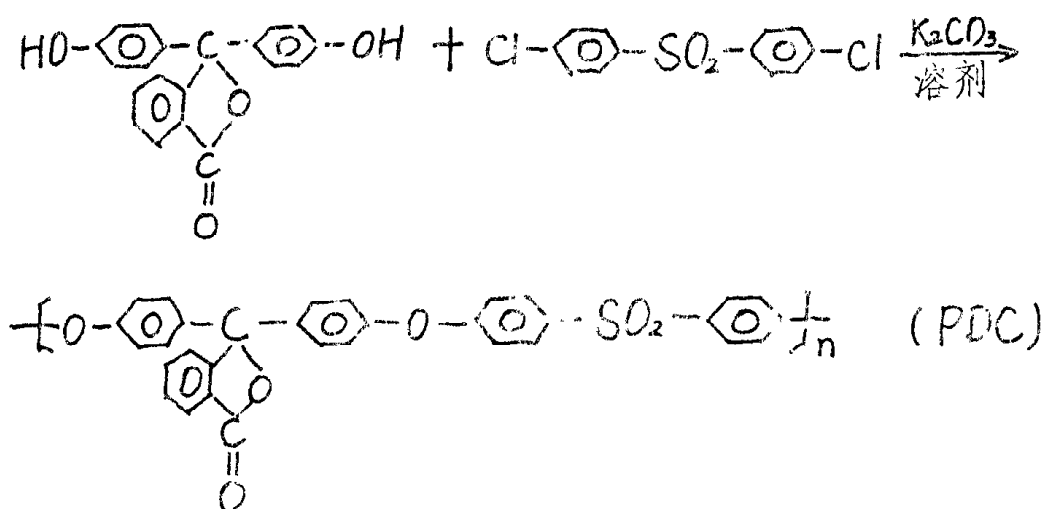
4. 如权利要求1所述的聚芳醚砜的合成方法,其反应介质为:环丁砜、二苯砜、二甲亚砜等非质子极性溶剂,反应温度 $180^{\circ}C\sim 200^{\circ}C$,反应体系固含量在35%—40%。

5. 如权利要求1所述的聚芳醚砜的合成方法,其带水剂为甲苯、二甲苯。

一步法合成带有酞侧基的聚芳醚砜

本发明属于高分子芳香环化合物中聚芳醚砜的制备方法。七十年代苏联学者 Коршуак 曾合成出一种主链结构中带有酞侧基的聚芳醚砜 (PDC), 并发现其具有耐温及耐高温水解等性能。但由于仍沿用传统的两步法合成路线, 致使工艺难以控制, 且产品粘度低、重现性差无发展前途。其后, 虽将单体之一的二氟二苯砜改为二氯二苯砜继续研究, 但仍没有得到有应用价值的结果。鉴于此类材料具有优异的综合性能, 为了促进其早日开发利用, 我们在探索新的合成方法中采用了“一步法”合成路线, 并发现了单体本身所带有的酞侧基的特殊“自催化”作用。

本发明的目的是采用一步法新工艺合成带有酞侧基的新型聚芳醚砜。反应按下式进行:



基于本法所用单体之一——酞酐的酞环在反应中具有特殊的

自催化机理，从而将传统沿用的“二步法”亲核缩聚反应改革成“一步法”。即将反应所需单体、溶剂、带水剂及超过计量关系5%—7%所需的固体 K_2CO_3 （代替前法所用的50% KOH水溶液）同时投入反应容器，使成盐与缩聚反应同时进行。所得产物可作膜、片、板、管、纤维及其它结构材料，能用于宇航、核工业、机电工业、绝缘材料、医用材料、分离膜及保鲜膜等。

其制备过程是：

在反应器中加入0.02M—0.50M的酞酐及等克分子的4,4'-二氯二苯砜再加入少量甲苯及超过计量关系5%—100%的碳酸钾，并加入含固量在30%—70%所需的二甲亚砜、环丁砜或二苯砜作为溶剂，通氮气保护，在升温过程中蒸出甲苯，继续升温在170°C—200°C进行聚合，时间约需4—8小时，当达到所需粘度时，降温、加入溶剂稀释，在100°C左右通入氯甲烷气体封闭端基，冷却后过滤去盐，倒至沉淀剂中沉淀，水洗、乙醇回流，过滤后干燥，得到白色絮状聚合物，收率大于90%。

本发明与传统亲核缩聚相比，具有反应温度低、时间短、分子量大、收率高、粘度重现性好、工艺简单、毒性小、易于控制等特点，详见下表。

表1 一步法与二步法比较

项目 \ 合成路线	一步法	二步法
聚合温度 °C	170-200	220-230
反应时间,小时	4-8	12-16
比浓粘度	0.6-0.8	0.3-0.5
粘度重现性	好	波动
产物收率%	>90	>80
带水剂用量	少量或不加	多量
及环保效果	毒性小甚至无毒	毒性大
工艺过程	工艺稳定,一次投料,反应中间不需升降温,节约能源,付反应少,无釜壁结痂现象。	工艺较复杂,分次投料,反应中两次升降温能源消耗大,有付反应,易结痂。