



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88102991.2

[51] Int.Cl<sup>4</sup>  
C08G 8/02

[43]公开日 1989年12月13日

[22]申请日 88.5.24  
 [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 陈天禄 袁雅桂 徐纪平

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
 代理人 廖玉珍 宋天平

说明书页数: 6 附图页数:

[54]发明名称 含酞侧基的聚醚醚酮的合成新方法

[57]摘要

含酞侧基的聚醚醚酮的合成新方法,本发明是对CN85108751方法的改进。采用活性二硝基二苯酮替代二氯二苯酮作为单体之一,可降低反应温度,缩短反应时间,提高反应产物的比浓粘度,从而使PEK-N的物性及加工性能更好,可用于进行流延或压制比PEK-WC强度好的电气绝缘薄膜;更好机械性能的微滤和超滤功能膜;更适于化学改性以制得高性能荷电膜等。

<21>

## 权 利 要 求 书

---

1、在碱金属碳酸盐存在下，利用含酞侧基的双酚具有的自催化作用合成聚醚醚酮的方法，其特征在于利用活性较高的二硝基二苯酮与带酞侧基双酚在160—200℃下，一步完成亲核缩聚反应。

2、根据权利要求1所述的反应，其特征在于碱金属的碳酸盐的用量允许在从单体等当量到过量100%的范围内变化。

3、根据权利要求1所述的反应，其特征在于反应介质可以是环丁砜、二苯砜、N—甲基吡咯酮等极性非质子溶剂，也可以是N,N'—二甲基甲酰胺，N,N'—二甲基乙酰胺和二甲亚砜等沸点较低的溶剂。

4、根据权利要求1所述的反应，其特征在于聚合物的沉淀步骤可在水中进行。

## 含酞侧基的聚醚醚酮的合成新方法

本发明属于 合成聚醚醚酮新方法，是对中国专利CN85108751的改进。

CN85108751公开了一种合成新型结构的带有酞侧基的聚醚醚酮(PEK—WC)的方法，其中单体采用廉价的二氯二苯酮代替U.S.P.4,176,222和U.S.P.4,320,224中使用的价格昂贵的二氟二苯酮，通过自催化作用，通常在200—220℃，在环丁砜、二苯砜、N—甲基吡咯酮等极性非质子溶剂中反应8—20小时，合成出比浓粘度可达1.0，加工性能大大改善了的PEK—WC。Makromo.Chem.130 54(1969)报导过由二硝基二苯酮与三种双酚盐(双酚A，联苯双酚和4,4'—二羟基二苯砜的盐)经二步法合成聚芳醚酮的方法。采用CN85108751的方法，缩聚反应温度还显得略高，反应时间过长，反应介质沸点也偏高，产品的比浓粘度不尽如人意，限制了产品的物性和加工性能。

本发明的目的在于克服CN85108751方法存在的上述不足，采用一种活性硝基化合物即4,4'-二硝基二苯酮代替4,4'-二氯二苯酮作为一种单体，酚酞为另一种单体，利用其间的独特相互作用，以无水碳酸钾为催化剂，一步法在更温和的条件下合成出比浓粘度可达2.0的含酞侧基的聚醚醚酮(PEK-N)。

此法与Makromo. Chem. 130 54 (1969)方法相比，在于利用了酚酞作为双酚及利用无水碳酸盐催化体系，一步法合成PEK-N。

本发明的特点在于二硝基二苯酮与酚酞在碱金属碳酸盐存在下进行亲核缩聚反应，其反应温度可在160—200℃进行，反应时间也缩短到2—8小时。

本发明的特点还在于此反应除可在环丁砜、二苯砜、N-甲基吡咯酮等溶剂中进行外，还可以在许多沸点较低且价格较便宜的溶剂，如N,N'-二甲基甲酰胺，N,N'-二甲基乙酰胺及二甲基亚砜等溶剂中进行。

本发明还有如下特点，即聚合物的沉淀步骤可以不在乙醇中进行，而改在水中进行，且所得产品的比



可延长缩聚反应时间)，冷却反应液，稀释，过滤，于水中分散沉淀，干燥得到比浓粘度  $\eta_{sp}/c$  大于1.0，可达2.0的聚合物，收率大于95%。

按本发明方法制备的PEK—N产品，除CN85108751中所涉及的可进行模压，挤出，注射加工成塑料制品或溶解加工成薄膜制备功能膜应用于电子器件，机械设备，交通运输，石油化工，航空航天及轻工各部门之外，还由于PEK—N做为线性耐热树脂的分子量比PEK—WC更高，因而在下列加工应用中更有特点：1，进行流延或压制成电气绝缘薄膜其强度比PEK—WC更好；2，由PEK—N制成的高性能微滤和超滤功能膜（VF，MF）赋有更好的机械强度；3，PEK—N更适于进行化学改性和磺化改性以制得高性能荷电膜等。

#### 实施例1

在具有搅拌器，氮气入口及带水器的三口瓶中加入4，4'—二硝基二苯酮（13.16克0.05摩尔）酚酞（15.92克0.05摩尔），无水碳酸钾（8.0克0.06摩尔）二甲苯50毫升及环丁砜67毫升，在氮气保护下将温度升到150—160℃，保持二甲苯回流温度，2小时将反应生成的水由带水器分离出来，再将带水

剂二甲苯蒸出，继续升温至200℃保持3小时，冷却反应液并加入溶剂稀释，通入氯甲烷气体封闭端基，过滤除去无机盐，然后将滤液在水中分散沉淀，把聚合物再用水反复洗涤数次直至中性，过滤，于120℃下干燥至恒重得到比浓粘度为2·1(0·5%氯仿溶液，25℃下测定)的聚醚醚酮，收率大于95%，300—320℃下压制成强韧薄片。

#### 实施例2

用同例1中所述的方法，将反应在带水后控制在180℃下进行缩聚4·5小时，得到比浓粘度为1·05(0·5%氯仿溶液25℃下测定)的聚合物，收率大于95%。

#### 实施例3

以同例1中所述的装置及方法，以N,N'—二甲基亚砜为溶剂代替例1中的环丁砜，于170—175℃下反应3小时，得到比浓粘度为1·0左右(0·5%氯仿溶液25℃下测定)的聚合物，收率大于95%。

#### 实施例4

当4,4'—二硝基二苯酮(4·08克0·015摩尔)酚酞(4·775克0·015摩尔)，无水碳酸钾2·28克

N, N' - 二甲基乙酰铵25毫升和二甲苯20毫升，按照例1中所述的步骤于160℃ 下进行缩合聚合8小时，亦可得到比浓粘度1.0左右的聚合物。

#### 实施例5

酚酞(4.775克0.015摩尔)，4, 4' - 二硝基二苯酮(4.08克, 0.015摩尔)，无水碳酸钾0.23克，无水碳酸钠1.75克，环丁砜25毫升，于200℃ 下反应8小时，反应产物的比浓粘度可达1.0左右，产率大于95%，而产物的颜色较用 $K_2CO_3$ 催化的浅。

#### 实施例6

用同例1中所述的方法。在带水完成后，将缩聚反应控制在140℃ 下进行10小时，仍然可以得到比浓粘度为0.90左右的聚合物。