



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115073740 B

(45) 授权公告日 2023.08.29

(21) 申请号 202210848471.2

CN 108285535 A, 2018.07.17

(22) 申请日 2022.07.19

CN 108440751 A, 2018.08.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108530631 A, 2018.09.14

申请公布号 CN 115073740 A

CN 110408028 A, 2019.11.05

(43) 申请公布日 2022.09.20

CN 111269422 A, 2020.06.12

(73) 专利权人 宁夏清研高分子新材料有限公司
地址 753000 宁夏回族自治区石嘴山市经济技术开发区管理委员会B-2

CN 113956480 A, 2022.01.21

(72) 发明人 乐泽伟 徐良 于冉 张东宝
陈荣强 张建 邵彩萍

CN 114409900 A, 2022.04.29

(74) 专利代理机构 北京众达德权知识产权代理
有限公司 11570
专利代理人 刘杰

CN 114437353 A, 2022.05.06

(51) Int.Cl.
C08G 75/23 (2006.01)

CN 114605640 A, 2022.06.10

(56) 对比文件

CN 1844175 A, 2006.10.11

CN 106700075 A, 2017.05.24
CN 102757561 A, 2012.10.31
CN 103906788 A, 2014.07.02
CN 103946271 A, 2014.07.23
CN 107057057 A, 2017.08.18
CN 107955168 A, 2018.04.24

CN 87100423 A, 1988.08.03

EP 0412934 A2, 1991.02.13

EP 1078947 A1, 2001.02.28

JP 2003292625 A, 2003.10.15

KR 20120074764 A, 2012.07.06

US 2014221596 A1, 2014.08.07

US 4086209 A, 1978.04.25

US 4414269 A, 1983.11.08

WO 2012133640 A1, 2012.10.04

王蕾等.含羟基丙烯酸酯改性聚砜膜的制备及性能表征.天津工业大学学报.2015,第16-20页.

审查员 王燕

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

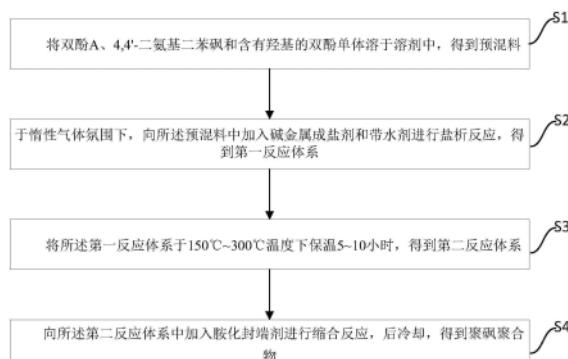
(54) 发明名称

一种聚砜聚合物及其制备方法

(57) 摘要

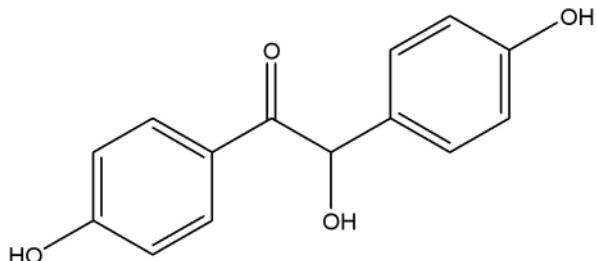
本发明提供了一种聚砜聚合物及其制备方法，属于高分子材料技术领域，所述聚砜聚合物包括以下组分：双酚A；4,4'-二氨基二苯砜；以及含有羟基的双酚单体。该聚砜聚合物在以双酚A和4,4'-二氨基二苯砜作为聚合物单体的基础上，引入了含有羟基的双酚单体，通过羟基的亲水性，大大提高了该聚砜聚合物的亲水性，从而有效解决了现有聚砜聚合物亲水性较差的技术问题。

CN 115073740 B



1. 一种聚砜聚合物，其特征在于，所述聚砜聚合物的聚合原料包括以下组分：双酚A、4,4'-二氯二苯砜，以及含有羟基的双酚单体；所述双酚A、所述4,4'-二氯二苯砜和所述含有羟基的双酚单体的摩尔比为1:6:(1~3)；

所述含有羟基的双酚单体的结构式如式(I)所示：



式(I)。

2. 根据权利要求1所述的聚砜聚合物，其特征在于，所述聚砜聚合物的聚合原料还包括：胺化封端剂，以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计，所述胺化封端剂为0.1~0.2摩尔份。

3. 根据权利要求2所述的聚砜聚合物，其特征在于，所述胺化封端剂包括羟基苯胺。

4. 一种权利要求1~3任一项所述的聚砜聚合物的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

将双酚A、4,4'-二氯二苯砜和含有羟基的双酚单体溶于溶剂中，得到预混料；

于惰性气体氛围下，向所述预混料中加入碱金属成盐剂和带水剂进行盐析反应，得到第一反应体系；

将所述第一反应体系于150℃~300℃温度下保温5~10小时，得到第二反应体系；

向所述第二反应体系中加入胺化封端剂进行缩合反应，后冷却，得到聚砜聚合物。

5. 根据权利要求4所述的聚砜聚合物的制备方法，其特征在于，所述盐析反应的反应条件包括：反应温度为80~90℃，反应时间为2~5小时。

6. 根据权利要求4所述的聚砜聚合物的制备方法，其特征在于，所述缩合反应的反应条件包括：反应温度为50~75℃，反应时间为1~3小时。

7. 根据权利要求4所述的聚砜聚合物的制备方法，其特征在于，所述碱金属成盐剂包括碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾和碳酸钾中的至少一种；所述带水剂包括苯、甲苯、二甲苯和三甲苯中的至少一种。

8. 根据权利要求4所述的聚砜聚合物的制备方法，其特征在于，以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计，所述碱金属成盐剂为1.5~3摩尔份，所述带水剂为1~100摩尔份。

一种聚砜聚合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种聚砜聚合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚砜聚合物是一种透明的非晶态热塑性塑料、是由双酚A单体和4,4'二氯二苯砜共聚反应生成线性聚合物,具有一定刚性和硬度和疏水性,在不同的温度条件下,仍然能够有较优良的机械和电性能,广泛应用于航天、汽车等工业领域,除此之外还广泛应用于薄膜领域如种电绝缘膜、气体分离膜、超过滤膜。

[0003] 目前,现有聚砜聚合物存在亲水性较差的问题。

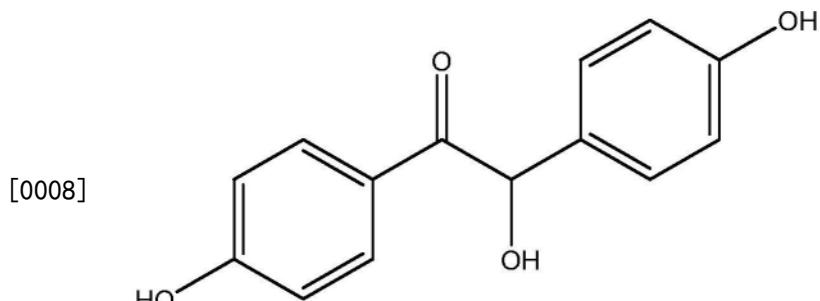
发明内容

[0004] 本申请实施例提供了一种聚砜聚合物及其制备方法,以解决现有聚砜聚合物亲水性较差的技术问题。

[0005] 第一方面,本申请实施例提供了一种聚砜聚合物,所述聚砜聚合物包括以下组分:双酚A;4,4'-二氨基二苯砜;以及含有羟基的双酚单体。

[0006] 进一步地,所述双酚A、所述4,4'-二氨基二苯砜和所述含有羟基的双酚单体的摩尔比为(1~3):(1~3):6。

[0007] 进一步地,所述含有羟基的双酚单体的结构式如式(I)所示:



式 (I)。

[0009] 进一步地,所述聚砜聚合物还包括:以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计,胺化封端剂为0.1~0.2摩尔份。

[0010] 进一步地,所述胺化封端剂包括羟基苯胺。

[0011] 第二方面,本申请实施例提供了一种第一方面所述的聚砜聚合物的制备方法,所述制备方法包括:

[0012] 将双酚A、4,4'-二氨基二苯砜和含有羟基的双酚单体溶于溶剂中,得到预混料;

[0013] 于惰性气体氛围下,向所述预混料中加入碱金属成盐剂和带水剂进行盐析反应,得到第一反应体系;

[0014] 将所述第一反应体系于150℃~300℃温度下保温5~10小时,得到第二反应体系;

[0015] 向所述第二反应体系中加入胺化封端剂进行缩合反应,后冷却,得到聚砜聚合物。

- [0016] 进一步地,所述盐析反应的反应条件包括:反应温度为80~90℃,反应时间为2~5小时。
- [0017] 进一步地,所述缩合反应的反应条件包括:反应温度为50~75℃,反应时间为1~3小时。
- [0018] 进一步地,所述碱金属成盐剂包括碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾和碳酸钾中的至少一种;所述带水剂包括苯、甲苯、二甲苯和三甲苯中的至少一种。
- [0019] 进一步地,以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计,所述碱金属成盐剂为1.5~3摩尔份,所述带水剂为1~100摩尔份。
- [0020] 本申请实施例提供的上述技术方案与现有技术相比具有如下优点:
- [0021] 本申请实施例提供了一种聚砜聚合物,该聚砜聚合物在以双酚A和4,4'-二氨基二苯砜作为聚合物单体的基础上,引入了含有羟基的双酚单体,通过羟基的亲水性,大大提高了该聚砜聚合物的亲水性,从而有效解决了现有聚砜聚合物亲水性较差的技术问题。

附图说明

- [0022] 此处的附图被并入说明书中并构成本说明书的一部分,示出了符合本发明的实施例,并与说明书一起用于解释本发明的原理。
- [0023] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,对于本领域普通技术人员而言,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0024] 图1为本申请实施例提供的一种聚砜聚合物的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

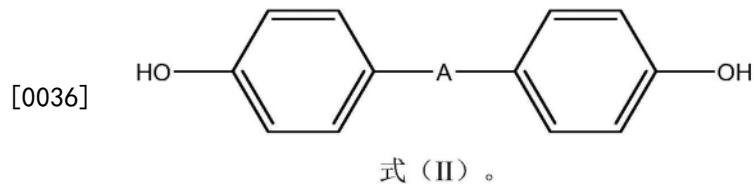
- [0025] 下面将结合具体实施方式和实施例,具体阐述本发明,本发明的优点和各种效果将由此更加清楚地呈现。本领域技术人员应理解,这些具体实施方式和实施例是用于说明本发明,而非限制本发明。
- [0026] 在整个说明书中,除非另有特别说明,本文使用的术语应理解为如本领域中通常所使用的含义。因此,除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域技术人员的一般理解相同的含义。若存在矛盾,本说明书优先。
- [0027] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等,均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。
- [0028] 聚砜聚合物是一种透明的非晶态热塑性塑料、是由双酚A单体和4,4'二氯二苯砜共聚反应生成线性聚合物,具有一定刚性和硬度和疏水性,在不同的温度条件下,仍然能够有较优良的机械和电性能,广泛应用于航天、汽车等工业领域,除此之外还广泛应用于薄膜领域如种电绝缘膜、气体分离膜、超过滤膜。
- [0029] 目前,现有聚砜聚合物存在亲水性较差的问题。
- [0030] 本发明实施例提供的技术方案为解决上述技术问题,总体思路如下:
- [0031] 第一方面,本申请实施例提供了一种聚砜聚合物,所述聚砜聚合物包括以下组分:双酚A;4,4'-二氨基二苯砜;以及含有羟基的双酚单体。
- [0032] 本申请实施例提供了一种聚砜聚合物,该聚砜聚合物在以双酚A和4,4'-二氨基二

苯砜作为聚合物单体的基础上,引入了含有羟基的双酚单体,通过羟基的亲水性,大大提高了该聚砜聚合物的亲水性,从而有效解决了现有聚砜聚合物亲水性较差的技术问题。

[0033] 本申请中,双酚A,外文名Bisphenol A,也称BPA,是一种有机化合物,分子式为C₁₅H₁₆O₂,CAS号为80-05-7。

[0034] 本申请中,4,4'-二氨基二苯砜,外文名4,4'-Diaminodiphenyl sulfone,CAS号为80-05-7。

[0035] 本申请中,含有羟基的双酚单体具体指两端为苯酚基团以及中间连接两端苯酚基团为含有羟基的连接基团A组成的化合物,如式(II)所示:



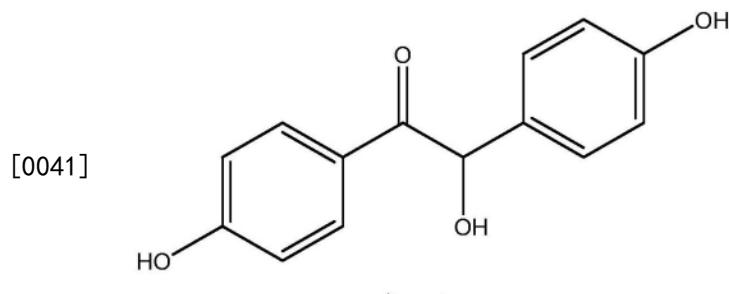
[0037] 芳香基团具体为:

连接基团A中含有羟基。

[0038] 作为本申请实施例的一种实施方式,所述双酚A、所述4,4'-二氨基二苯砜和所述含有羟基的双酚单体的摩尔比为(1~3):(1~3):6。

[0039] 本申请中,控制所述双酚A、所述4,4'-二氨基二苯砜和所述含有羟基的双酚单体的摩尔比为(1~3):(1~3):6,优选为2-3:2-3:6。

[0040] 作为本申请实施例的一种实施方式,所述含有羟基的双酚单体的结构式如式(I)所示:



[0042] 作为本申请实施例的一种实施方式,所述聚砜聚合物还包括:以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计,胺化封端剂为0.1~0.2摩尔份。

[0043] 本申请中,通过加入胺化封端剂进行封端,可进一步提高该聚砜聚合物的亲水性;同时,聚砜聚合物在溶剂中溶解度较差,进行氨基化封端可以提高聚合物在溶剂中的溶解性。

[0044] 本申请中,“以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计,胺化封端剂为0.1~0.2摩尔份”可理解为:胺化封端剂的用量为含有羟基的双酚单体摩尔量的10-20%,优选10-15%。

[0045] 作为本申请实施例的一种实施方式,所述胺化封端剂包括羟基苯胺。

[0046] 本申请中,羟基苯胺具体是指4-羟基苯胺。

[0047] 第二方面,本申请实施例提供了一种第一方面所述的聚砜聚合物的制备方法,如图1所示,所述制备方法包括:

- [0048] 将双酚A、4,4'-二氨基二苯砜和含有羟基的双酚单体溶于溶剂中,得到预混料;
- [0049] 于惰性气体氛围下,向所述预混料中加入碱金属成盐剂和带水剂进行盐析反应,得到第一反应体系;
- [0050] 将所述第一反应体系于150℃~300℃温度下保温5~10小时,得到第二反应体系;
- [0051] 向所述第二反应体系中加入胺化封端剂进行缩合反应,后冷却,得到聚砜聚合物。
- [0052] 本申请实施例提供了一种聚砜聚合物的制备方法,无需额外的特种设备,操作简单,可大批量生产。
- [0053] 本申请中,在一些具体实施例中,温度优选200℃,保温时长优选为6-8h。
- [0054] 本申请中,溶剂(Solvent)是一种可以将双酚A、4,4'-二氨基二苯砜和含有羟基的双酚单体进行溶解的介质,比如常用的有机溶剂。优选为如DMSO(指二甲基亚砜)、DMF(N,N-二甲基甲酰胺)等。
- [0055] 本申请中,在一些具体实施例中,向所述第二反应体系中加入胺化封端剂进行缩合反应,后冷却,得到聚砜聚合物,具体包括:
- [0056] 向所述第二反应体系中加入胺化封端剂进行缩合反应,后冷却至室温并对反应体系进行后处理,得到聚砜聚合物;所述后处理包括:通过粉碎机对所得固体进行粉碎后用酒精、水进行冲洗,得到产物聚砜聚合物(下文中,该产物聚砜聚合物又被称为聚砜树脂)。
- [0057] 作为本申请实施例的一种实施方式,所述盐析反应的反应条件包括:反应温度为80~90℃,反应时间为2~5小时。
- [0058] 本申请中,控制盐析反应的反应条件为反应温度为80~90℃,反应时间为2~5小时的作用是…。在一些具体实施例中,反应温度优选85℃,反应时间优选3-5h。
- [0059] 作为本申请实施例的一种实施方式,所述缩合反应的反应条件包括:反应温度为50~75℃,反应时间为1~3小时。
- [0060] 作为本申请实施例的一种实施方式,所述碱金属成盐剂包括碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾和碳酸钾中的至少一种;所述带水剂包括苯、甲苯、二甲苯和三甲苯中的至少一种。
- [0061] 本申请中,碱金属成盐剂的作用是促进4,4'-二氯二苯砜中的氯和双酚A中的羟基进行反应;优选为氢氧化钠。
- [0062] 本申请中,带水剂的作用是与水或反应物之一形成二元或三元共沸物而将水及时带出反应体系,使得反应更加顺利进行;优选为甲苯。
- [0063] 作为本申请实施例的一种实施方式,以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计,所述碱金属成盐剂为1.5~3摩尔份,所述带水剂为1~100摩尔份。
- [0064] 本申请中,“以1摩尔份的含有羟基的双酚单体计,所述碱金属成盐剂为1.5~3摩尔份,所述带水剂为1~100摩尔份”可理解为:碱金属成盐剂的用量为含有羟基的双酚单体摩尔量的1.5~3倍,优选1.5-2倍;带水剂的用量为含有羟基的双酚单体摩尔量的1~100倍。
- [0065] 本申请中,带水剂除了上述作用之外,也起到充当一定的溶剂作用,所以在一些具体实施例中,可额外的增加带水剂的用量。
- [0066] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照国家标

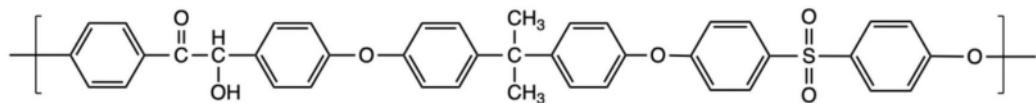
准测定。若没有相应的国家标准，则按照通用的国际标准、常规条件、或按照制造厂商所建议的条件进行。

[0067] 实施例1

[0068] 本例提供一种聚砜聚合物的制备方法，具体包括：

[0069] 将1mol双酚A、1mol含有羟基的双酚单体、和6mol 4,4'二氯二苯砜加到反应瓶中同时加入溶剂1000ml DMSO，通入氮气，然后加入60g氢氧化钠和50ml甲苯，85摄氏度进行盐析反应，反应时间2-5h。然后反应升温至200摄氏度，将反应体系中的水分蒸发，继续反应6h。将0.1mol对羟基苯胺加入反应体系与聚合物进行缩合反应，得到胺化封端的聚砜聚合物。将得到的树脂凝胶冷却到室温，通过粉碎机进行粉碎后用酒精、水进行冲洗，得到聚砜树脂。

[0070] 本例中所得的聚砜树脂(聚砜聚合物)的基本结构单元如下式(III)所示：



[0071]

式(III)。

[0072] 实施例2

[0073] 本例提供一种聚砜聚合物的制备方法，具体包括：

[0074] 将1mol双酚A、1.5mol含有羟基的双酚单体、和6mol 4,4'二氯二苯砜加到反应瓶中同时加入溶剂1000ml DMSO，通入氮气，然后加入60g氢氧化钠和50ml甲苯，85摄氏度进行盐析反应，反应时间2-5h。然后反应升温至200摄氏度，将反应体系中的水分蒸发，继续反应6h。将0.1mol对羟基苯胺加入反应体系与聚合物进行缩合反应，得到胺化封端的聚砜聚合物。将得到的树脂凝胶冷却到室温，通过粉碎机进行粉碎后用酒精、水进行冲洗，得到聚砜树脂。

[0075] 实施例3

[0076] 本例提供一种聚砜聚合物的制备方法，具体包括：

[0077] 将1mol双酚A、2mol含有羟基的双酚单体、和6mol 4,4'二氯二苯砜加到反应瓶中同时加入溶剂1000ml DMSO，通入氮气，然后加入60g氢氧化钠和50ml甲苯，85摄氏度进行盐析反应，反应时间2-5h。然后反应升温至200摄氏度，将反应体系中的水分蒸发，继续反应6h。将0.1mol对羟基苯胺加入反应体系与聚合物进行缩合反应，得到胺化封端的聚砜聚合物。将得到的树脂凝胶冷却到室温，通过粉碎机进行粉碎后用酒精、水进行冲洗，得到聚砜树脂。

[0078] 实施例4

[0079] 本例提供一种聚砜聚合物的制备方法，具体包括：

[0080] 将1mol双酚A、2.5mol含有羟基的双酚单体、和6mol 4,4'二氯二苯砜加到反应瓶中同时加入溶剂1000ml DMSO，通入氮气，然后加入60g氢氧化钠和50ml甲苯，85摄氏度进行盐析反应，反应时间2-5h。然后反应升温至200摄氏度，将反应体系中的水分蒸发，继续反应6h。将0.1mol对羟基苯胺加入反应体系与聚合物进行缩合反应，得到胺化封端的聚砜聚合物。将得到的树脂凝胶冷却到室温，通过粉碎机进行粉碎后用酒精、水进行冲洗，得到聚砜

树脂。

[0081] 实施例5

[0082] 本例提供一种聚砜聚合物的制备方法,具体包括:

[0083] 将1mol双酚A、3mol含有羟基的双酚单体、和6mol 4,4'二氯二苯砜加到反应瓶中同时加入溶剂1000ml DMSO,通入氮气,然后加入60g氢氧化钠和50ml甲苯,85摄氏度进行盐析反应,反应时间2-5h。然后反应升温至200摄氏度,将反应体系中的水分蒸发,继续反应6h。将0.1mol对羟基苯胺加入反应体系与聚合物进行缩合反应,得到胺化封端的聚砜聚合物。将得到的树脂凝胶冷却到室温,通过粉碎机进行粉碎后用酒精、水进行冲洗,得到聚砜树脂。

[0084] 测试例

[0085] 本例对实施例1至实施例5中所制备聚砜聚合物材料性能进行分析,结果如下表1所示。

[0086] 表1

对比参数 样品	溶剂溶解性能 (DMSO, THF)	接触角(°)
[0087]	实施例 1	完全溶解
	实施例 2	完全溶解
	实施例 3	完全溶解
	实施例 4	完全溶解
	实施例 5	完全溶解

[0088] 由表1可知,本发明中,对实施例1至实施例5中所制备聚砜聚合物材料性能进行分析,结果表明:聚砜聚合物的接触角均大于30,说明有一定的亲水性,同时聚砜聚合物在DMSO和THF能够完全溶解。本申请实施例通过引入含羟基的双酚单体,提高聚砜聚合物亲水性;同时,对聚砜聚合物进行氨基化封端,提高其溶剂的溶解性能和进一步提高亲水性。

[0089] 应该理解,在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0090] 需要说明的是,在本文中,诸如“第一”和“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者任何其他变体意在涵盖非排他性地包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。另外,本文中出现的术语“和/或”,仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。

[0091] 以上所述仅是本发明的具体实施方式,使本领域技术人员能够理解或实现本发

明。对这些实施例的多种修改对本领域的技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所申请的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

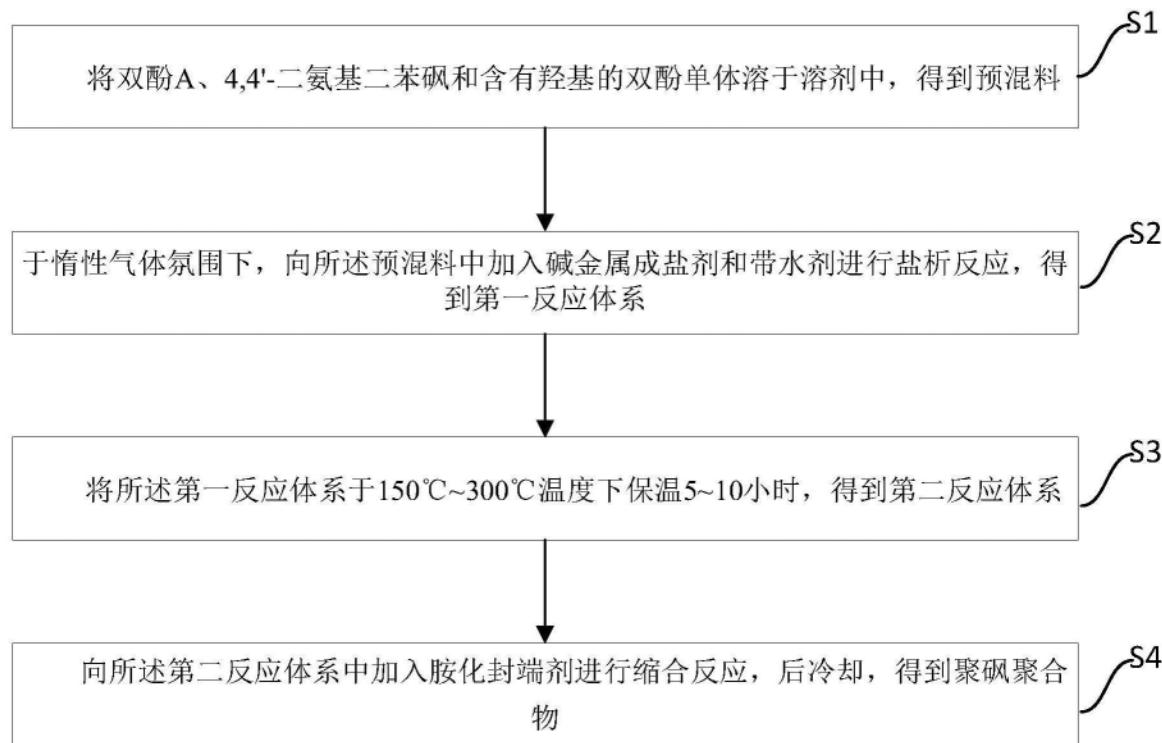


图1