[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08G 75/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95111471.9

[45]授权公告日 2001 年 9 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1070880C

[22]申请日 1995.8.21

[21]申请号 95111471.9

[73]专利权人 四川联合大学

地址 610064 四川省成都市九眼桥

[72]发明人 严永刚 余洪仪 陈永荣 伍齐贤

[56]参考文献

EP0513730	1992.11.19	C08G75/02
JP62-252430	1987.11. 4	C08G75/02
US4451640	1984. 5.29	C08G12/20
US4859762	1989. 8.22	C08G75/02
US5109108	1992. 4.28	C08G75/16

审查员 唐少华

[74]专利代理机构 四川大学专利事务所

代理人 陈智伦

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高分子量韧性聚芳硫醚的制备方法

[57]摘要

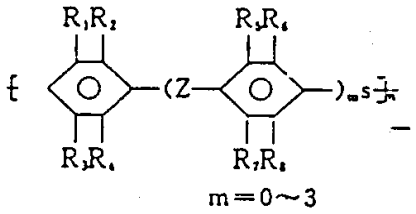
高分子量韧性聚芳硫醚的制备方法，用硫磺和适当供电体及多卤代芳香化合物 在极性非质子溶剂中反应。采用多组分复合催化剂或反应助剂的主要成分由 Li F 等无机盐、有机酸盐及内酯或内酰胺组成。S/[H]为 0.1～6，硫磺：卤代芳香化合物(摩尔)=1：(0.5～2)，硫磺：催化剂(mol)=1：(0.03～1)。反应为两个阶段：1、120℃～240℃，1～6 小时；2、160℃～320℃，1～6 小时。硫磺转化率高达 95% 以上，产品白色，变色小，热稳定性高，韧性好。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、一种制备以通式(Ⅰ)为单元的线型高分子量聚合物的方法，

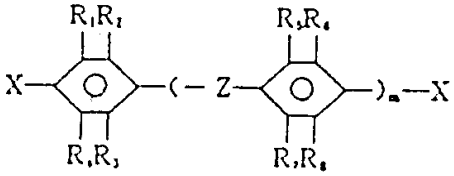


(Ⅰ)

m＝0～3

其特征是该方法为：

将通式(Ⅱ)的多卤代芳香化合物



(Ⅱ)

与硫磺、供电体及烧碱反应，反应以胺、内酰胺、砜或砜的的类似化合物为有机极性溶剂，以无机盐(MXm)、有机酸盐、内酯或内酰胺为催化剂，通式(Ⅱ)中的 X、R、Z、m 分别是：

X 为：F、Cl、Br 或 I，

R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8 为：H、CH_3、$(-CH_2)_m-CH_3$、-CN、$-NH_2$、-OH、-COOH、$-SOH_3$、-OR、-SR、$-CON(R)_2$ 或 -N(R)-COR，

Z 为：-CO-、$-SO_2-$、-SO-、-CON(R)-、$-C(R)_2-$、$-C(R)_2-$、-O- 或 -SiRR'-

m 为：0～6，

反应中供电体与硫磺的定量反应比例为 S/[H]＝0.1:6。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征是供电体包括：

(1)、MOOCCOOM(M 为：H、Li、Na、K 或 R_b)，

(2)、RCHO(R 为 H、烷基)或多聚醛，

(3)、$R-NH_2$、X(R 为：H、OH、NH_2、C_8H_5-NH-，X 为 H_2O、F、Cl、Br、I、SO_4、NO_3)、NH＝HN、HOCH＝NCOH 或 HOOCN＝NCOOH，

(4)、MHx(x 为、1、2、3、M 为：H、Li、Na、K、Rb、Cm、Be、Mg、Ca、Sr、

Ba、Al、N、B、P、Ga、In、Ta)、$NmBH_4$、KBH 或 $LiAlH_4$，

供电体与硫磺的最佳用量比为 S/[H]=0.3:3.0。

3、按照权利要求 1 的方法，其特征是多卤代芳香化合物为：多卤代苯、多卤代喹啉、多卤代蒽、多卤代联三苯、多卤代二苯醚、多卤代二苯酮、多卤代二苯砜、多卤代二苯甲烷、多卤代苯硅烷、多卤代二苯磷脂、多卤代二苯酰胺、多卤代二苯酰亚胺、多卤代吡咯、多卤代呋喃或多卤代噻吩，多卤代芳香化合物与硫磺的用量比为摩尔比(0.5～2):1。

4、按照权利要求 1 的方法，其特征是反应以活性多功能团芳香化合物为第三单体或交联体，包括芳香胺、硝基芳香化合物、酚类或多卤代芳香化合物，第三单体或交联剂用量为硫磺的 0.05%～3%mol。

5、按照权利要求 1 的方法，其特征是有机极溶剂为六甲基磷酰胺(HMPA)、N－甲基－2－吡咯烷酮(NMP)、N,N－二甲基乙酰胺、N,N－二甲基酰胺、N－乙基己内酰胺，N,N－乙烯基吡咯烷酮、己内酰胺、四甲基脲、二甲基亚砜或环丁砜，有机极性溶剂用量为 50～500ml/每摩尔硫磺。

6、按照权利要求 1 的方法，其特征是反应采用的多组复合催化剂或反应助剂为：

1)、MX_m，其中，m=1、2 或 3，

M=Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Ba、Cu 或 Zn，

X=F、Cl、Br、I、CO_3、SO_4、PO_4 或 NO_3，

2)、有机酸盐类、Y－(CH2)MCOOH(M)、R－$C_8H_4(CH_2)_nCOOM$、R－$C_8M_4SO_3M$、取代呋喃酸盐或取代吡啶酸盐，

其中，m=3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12，

Y=H、－OH、－SH、－NH_2，

M=Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Ba、Cu 或 Zn，

3)、内酯或内酰胺，

催化剂或反应助剂的用量为硫磺的 3%～100%mol。

7、按照权利要求 1 的方法，基特征是反应分两个阶段进行，第一阶段反应温度 120℃～240℃，反应时间 1～6 小时，第二阶段反应温度 160℃～320℃，反应时间 1～6 小时。

8、按照权利要求 1 和 3 中任何一项的方法，其特征是反应常用的多卤代芳香化合物为对二苯氯、间二氯苯、邻二氯苯、4,4－二氯二苯酮、4,4'－二氯二苯砜、4,4'－二氯二苯甲烷，4,4'－二氯二苯醚、对二氟苯、间二氟

苯、邻二氟苯、4,4'－二氟二苯醚、对二溴苯、间二溴苯、邻二溴苯或4,4'－溴二苯，多卤代芳香化合物与硫磺的最佳用量比为摩尔比(0.9～1.1)：1。

9、按照权利要求1和4中任何一项的方法，其特征是作为第三单体和交联剂的芳香胺或硝基芳香化合物有1,4－二氯苯胺、1,3－二氯苯胺、对氯苯胺、间氯苯胺、邻氯苯胺、苯二胺(邻、间、对)、1,4－二氯硝基苯、1,3－二氯硝基苯、二硝基苯、4,4'－二氨　二苯砜或4,4'－二氯基二苯醚。

10、按照权利要求1和4中任何一项的方法，其特征是作为第三单体和交联剂的酚类有1、4－二氯苯酚或2,4－二氯苯酚。

11、按照权利要求1和4中任何一项的方法，其特征是作为第三单体和交联剂的多卤代芳香化合物有1,2,4－三氯苯、1,3,5－三氯苯、1,2,3－三氯苯或六氯苯。

12、按照权利要求1和5中任何一项的方法，其特征是有机溶剂的用量为200～1000ml/每摩尔硫磺。

13、按照权利要求1和6中任何一项的方法，其特征是反应催化剂中的内酰胺为已内酰胺，催化剂或反应助剂的用量为硫磺的10%～30mol。

14、按照权利要求7的方法，其特征是第一阶段的反应温度为160～180℃，反应时间为24小时，第二阶段反应的反应温度为～200～280℃，反应时间为2～4小时。

15、按照权利要求1,4,9和11中任何一项的方法，其特征是第三单体或交联剂的用量为硫磺的0.2%～0.8%。

说　明　书

高分子量韧性聚芳硫醚的制备方法

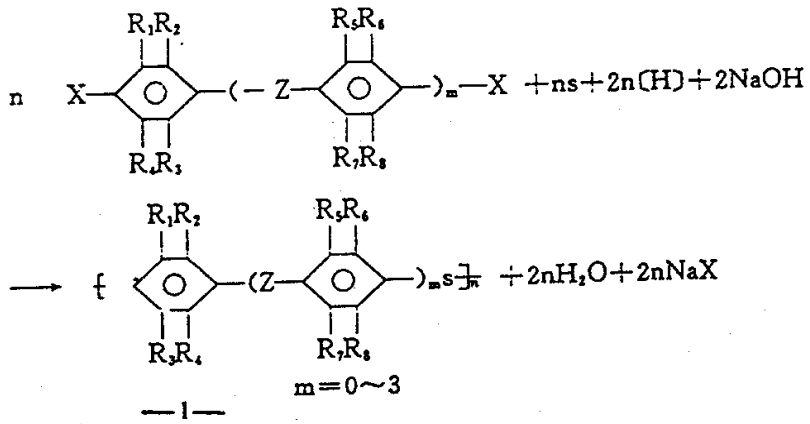
本发明属于线型高分子量聚芳硫醚的制备方法。

聚芳硫醚，如聚苯硫醚（PPS）、聚苯硫醚酮（PPSK）、聚苯硫醚砜（PPSF）由于具有耐高温、耐化学腐蚀、电性能优良、耐辐射、难燃，机械强度高、尺寸稳定等特点，作为涂料、塑料、结构材料、粘结剂、纤维和薄膜，可广泛用于汽车、宇航、石油化工、轻工机械、电子、食品及工程技术方面。在现代工业生产中，聚芳硫醚主要用硫化钠（Na_2S）或硫磺与芳香化合物反应制备，如 Phillips 公司以硫化钠和对二氯苯（DCB）在惰性气体（如 N_2）中于极性溶剂（NMP）中加压反应制备聚苯硫醚（PPS）（U.S. P 3,354,129[1967]）。由于这种方法要求硫化钠和芳香族化合物于常压一步反应制取聚合物。其无水硫化钠含杂质较多，对反应影响较大。Macallum 于 1948 年提出融熔聚合（Ma callum AD，J，org，chem，1948：13，154；U.S. P .2513188, U.S. P .2538941），其产物为高支化的类似星状的结构，而且不很稳定，反应机理较为复杂，实用价值不大。美国专利（U.S. P 3878176）报道在极性溶剂中以硫磺和碳酸钠为原料加压合成聚苯硫醚（PPS）、其转化率低，反应过程放出 CO_2，影响聚合反应。日本吴羽公司的川上进盟报道（JP 昭 58-47026，1983）以甲酸钠、硫磺和对二氯苯在 NMP 中加压反应制取聚苯硫醚（PPS）。但无产品熔点、粘度等任何性能的报道。

针对现有技术的不足之处，本发明提供一种线性高分子量聚芳硫醚的新的制备方法，旨在提高硫磺的转化率、产品的热稳定性、强度和韧性，扩大其在工程塑料、纤维和薄膜等材料中的应用。

本发明的目的是通过下述方案实现的。

本发明以硫磺和适当供电体及多卤代芳香化合物在极性非质子溶剂（比如，HMPA、NMP 等）中，运用复合催化剂或反应助剂，通过两个阶段反应，制备线型高子量聚芳硫醚。其反应式为：



反应式中：

X=F、Cl、Br 或 I，

R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8=H、CH_3、$(-CH_2)_m-CH_3$、CN、$-NR_2$、-OH、COOM、$-SOH_3$、-OR、-SR、$-CON(R)_2$、-N（R）-COR’等。

Z=-CO-、$-SO_2-$、-SO-、-CON（R）、$-C(R)_2-$、-O-、-SiRR’等。

m=0~6。

[H]为还原性活泼氢原子或能提供电子的还原性物质,由还原性物质提供,包括:

（1）MOOCCOOM　（M=H、Li、Na、K、Bb）。

（2）RCHO（R=H、烷基）或多聚醛；

（3）$R-NH_2$，X（R=H、OH、NH_2 或 C_3H_5-NH-；X=H_2O、F、Cl、Br、I、SO_4、NO_3）、HN=HN、 HOCN=NCOH 或 HOOCN=NCOOH；

（4）HNx（x=1、2、3；M=H、Li、Na、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、N、B、P、Ga、In、Ta）；$NaBH_4$、KBH_4 或 $LalH_4$；

本发明提供的合成方法中，含氢物质和硫磺的比例，随选择物的物质不同而异，但都是定量反应，S/[H]为 0.1~6 为 0.3~3.0 时效果最佳。本发明方法中，有机极性溶剂，包括胺，内酰胺，砜及类似的化合物，常用的有：六甲基磷酰胺（HMPA），N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），N，N-乙烯基吡咯烷酮，已内酰胺，四甲基脲，二甲基亚砜，环丁砜等类似的物质。

本发明提供的合成方法中，所用的芳香化合物为多卤代苯、多卤代萘、多卤代喹啉、多卤代蒽、多卤代联（三）苯、多卤代二苯醚、多卤代二苯酮、多卤代二苯砜、多卤代二苯甲烷、多卤代二苯硅烷、多卤代二苯膦脂、多卤代二苯酰胺、多卤代二苯酰亚胺、多卤代吡咯、多卤代呋喃、多卤代噻吩等。最常见的有：对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、4，4’-二氯二苯酮、4，4’-二氯二苯砜、4，4’-二氯二苯甲烷、4，4’-二氯二苯醚、对二溴苯、间二溴苯、邻二溴苯、4，4’-二溴苯。

本发明提供的合成方法可用活性多官能团芳香化合物作为第三单体或交联剂，得到更高分子量的聚合物。主要包括芳香胺、硝基芳香化合物，如1，4-二氯苯胺、1，3-二氯苯胺、对氯苯胺、间氯苯胺、邻氯苯胺、苯二胺（邻、间、对）、1，4 二氯硝基苯、1，3-二氯硝基苯、二硝基苯，4，4’-二氨基二苯砜或 4，4’-二氨基二苯醚；酚类，如 1，4-二氯苯酚或 2，4-二氯苯酚；多卤代芳香化合物，如 1，2，4-三氯苯、1，3，5-三氯苯、1，2，

3-三氯苯或六氯苯等。

本发明的方法中，卤代芳香化合物和硫磺的摩尔比为（0.5~2）:1，最好在（0.9~1）：1 范围内；极性溶剂的用量可在较大范围内变化，每摩尔硫磺需 50~5000ml，用量为 200~1000ml 时，效果较好；第三单体或交联剂的用量一般为硫磺的 0.05%~3%mol,在此 0.4%~0.8%mol 之间时,效果较好。

本发明的方法中，采用多组分复合催化剂或反应助剂，主要成分为下列组成的物质：

（1）：MXm（m=1、2、3，M=Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Ba、Cu 或 Zn；X=F、Cl、Br、I、CO_3、SO_4、PO_4 或 NO；

（2）：有机酸盐类：Y-（CH_2）$_m$COOH（M），（Y=H、-OH、-SH 或-NH_2（RR'）等，m=（0~12）、R-C_6H_4（CH_2）$_n$COOM、R-$C_6H_4SO_3M$、取代呋喃酸盐或取代吡啶酸盐，（M 同（1））；

（3）：内酯或内酰胺，如已内酰胺。

多组分复合催化剂或反应助剂的用量大约为硫磺的 3%~100%mol，在 10%~30%mol 范围内效果最好。

本发明提供的方法分为两个反应阶段，第一阶段反应在 120℃-240℃之间进行，当温度在 160℃~180℃时，效果较好，第二个阶段在 160℃~320℃之间进行反应，温度为 200℃~280℃时，效果最好。第一阶段均匀形成低聚物，第二阶段提高分子量，两个阶段对聚合反应的贡献不同。第一阶段反应需要 1~6 小时，第二阶段需要 1~6 小时，反应总需 2~12 小时，当时间为 4~8 小时时，效果最好。

本发明提供的方法，硫磺的转化率高达 95%以上，副反应少，采用复合多组分催化剂或反应助剂，运用二阶段反应工艺，得到线型高分子量聚合物，产品为白色，热稳定性高，加工后颜色变化较小，韧性、强度都有很大提高，能够满足工程、电子、汽车及其他用途。

实施例 1：在 1L 的反应器内加入 580ml HMPA，86gNaOH（2.15 mol）,15.8gHCOOLi(0.29mol),升温至 140℃,加入硫磺 30.9g（0.96 mol），加热至 175℃，加入对二氯苯 148g（0.997 mol），在 180℃反应 2.75 小时,第一阶段反应完成;升温至 223℃，加入氯化锂 12.8g(0.22 mol)反应 3 小时，冷却至 140℃，慢慢加入去离子水，过滤，洗涤，于 120℃干燥 12 小时，得白色产品 92g，产率：87.8% ，熔点 Tm=292℃，303℃的熔融粘度：15000Pa。

实施例 2：

操作同实施例 1，用三聚甲醛代替甲酸锂。其结果列于表 1。

实施 3：

操作同实施例 1，用 6-氨基正已酸代替氯化锂。其结果列于表 1。

实施例 4：

在 1L 的反应器内加入 580Ml HMPA，86gNaOH（2.15 mol）,10.5gNH_2OH(0.33mol)，升温至 140℃,加入硫磺 30.9g（0.66 mol），加热至 175℃，加入对二氯苯 140g（0.967 mol），在 180℃反应 2.75 小时,第一阶段反应完成；升温至 280℃，加入 6-氨基正已酸 30g（0.22 mol） 反应 3 小时，冷却至 140℃，慢慢加入去离子水，过滤，洗涤，于 120℃干燥 12 小时，得白色产品 92g，产率：87.8% ，熔点 Tm=292℃，303℃的熔融粘度：1500Pa。

实施例 5：

在 250ml 的反应釜内，加 98Ml HMPA，3.2gNH_2OH，17.8gNaOH，升温至 120℃，加入硫磺 6.47g，升温至 175℃，加入对二氯苯 29.7 g ，在 180℃反应 3 小时，加入氯代锂 2.7g ，加压升温至 250℃，反应 3 小时，冷却至室温，慢慢加入去离子水，过滤，洗涤，于 120℃干燥 12 小时，得白色产品 19.2g，产率：89% ，熔点 Tm=290℃，303℃的熔融粘度：2000Pa。

实施例 6：

操作同实施例 5，以 $NaBH_4$ 代替甲酸锂。其结果列于表 1。

实施例 7：

操作同实施例 1，以对苯二甲酸锂代替甲酸锂。其结果列于表 1。

实施例 8：

在 1L 的反应器内加入 580Ml HMPA，86gNaOH（2.15 mol）,15.8gHCOOLi(0.29mol)，升温至 140℃，加入硫磺 30.9g（0.96 mol），加热至 175℃，加入 4，4’二氯二苯砜 290g（1.009 mol），在 180℃反应 2.75 小时第一阶段反应完成，升温至 230℃，加入氯代锂 12.8g（0.22 mol）反应 3 小时，冷却至 140℃，慢慢加入去离子水，过滤，洗涤，于 120℃干燥 12 小时，得白色产品 239g，产率：96.7%，熔点：Tm=278℃， 30℃=0.47。

实施例 9：

操作与实施例 8 上同，其中 4，4’二氯二苯酮代替 4，4’二氯二苯砜，其结果列于表 1。

实施例 10：

操作与实施例 1 相同，其中二溴苯代替二氯苯，其结果列于表 1。

实施例 11：

操作与实施例 5 相同，其中,以 HMPA 代替 NMP，其结果列于表 1。

实施例 12：

在 1L 的反应器内加入 580ml HMPA：86gNaOH（2.15 mol），61gHCOONa（0.99 mol），升温至 140℃，加入硫磺 30.9g（0.96 mol），加热至 175℃加入对二氯苯 148g（0.997mol），升温至 230℃，反应 3 小时，冷却至 140℃，慢慢加入去离子水，过滤,洗涤，于 120℃干燥 12 小时，得白色产品 88.6g，产率：82%，熔点：Tm=272℃， 303℃的熔融粘度：100Pa。

实施例 13：

在 1L 的反应器内加入 580ml HMPA：86gNaOH（2.15 mol），升温至 140℃，加入硫磺 30.9g（0.96 mol），加热至 175℃加入对二氯苯 148g（0.997mol），升温至 230℃，反应 6 小时，冷却至 140℃，慢慢加入去离子水，过滤,洗涤，于 120℃干燥 12 小时，得白色产品 54.6g，产率：50%，熔点：Tm=256℃， 303℃的熔融粘度：不能测定。

实施例 14：

操作与实施例 1 相同,其中,以 KOH 代替 NaOH。其结果对比例于表 2。

实施例 15：

操作与实施例 13 相同,其中,以 KOH 代替 NaOH。其结果对比例于表 2。

实施例 16：

本发明产品与已有技术产品关于力学性能的效果比较，（列于表 3）

表 1　实施例 1-实施例 11 的反应及其结果比较表

项目 \ 实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
硫磺（mol.）	0.96	0.96	0.96	0.96	0.20	0.96	0.9	0.96	0.96	0.96	0.20
对二氯苯（mol..）	0.997	0.997	0.997	0.997	0.21	0.997	0.21	1.009	0.999	1.009	0.21
含氢物质（mol..）	HCOOLi 0.29	三聚甲醛 0.25	HCOOLi 0.29	NH_2OH 0.33	NH_2OH 0.11	$NaBH_4$ 0.33	NH_2OH 0.11	HCOOLi 0.29	HCOOLi 0.29	HCOOLi 0.29	HCOOLi 0.11
氢氧化物（mol..）	NaOH 2. 15	NaOH 2. 15	NaOH 2. 15	NaOH 2. 15	NaOH 0. 41	NaOH 2. 15	NaOH 0. 41	NaOH 2. 15	NaOH 2. 15	NaOH 2. 15	NaOH 0. 41
溶剂(ml)	580	580	580	580	580	580	98	580	98	580	95
第一阶段时间(h)	2. 75	2. 8	2. 9	2. 6	3	2. 8	2. 6	2. 75	2. 75	2. 75	3
温度(℃)	180	182	179	175	180	175	185	180	180	180	180
第二阶段时间(h)	3	2. 5	3. 5	3	3	3. 5	3. 6	3	3	3	3
温度(℃)	230	226	232	230	250	245	255	230	230	230	250
催化剂(mol.)	LiCl 0. 22	同 1 0. 12	LiCl 0. 21	6 氨基已酸 0. 12	同 1 0. 03	同 1 0. 03	同 1 0. 03	同 1 0. 22	LiCl 0. 22	同 1 0. 22	同 4 0. 03
聚合物性状产率(%)	87. 8	89	90	92	93	91	91. 5	96. 7	95	93	94. 5
状态(颜色)	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	黄色	白色
熔点(℃)	292	291	292	290	289	290	291	278	291	353	291. 5
粘度(303℃, Pa)	1500	700	1400	1580	2000	1600	1874	——	1489	——	1276

表 2　实施例 12-15 反应及其结果比较表

项目 \ 实施例	12	13	14	15
硫磺（mol.）	0.96	0.96	0.96	0.96
对二氢苯(mol.)	0.997	0.997	0.99	0.997
含氢物质(mol.)	NaOOCH 0.69	---	NaOOCH 0.69	
氢氧化物(mol.)	NaOH 2.15	NaOH 2.15	KOH 2.15	KOH 2.15
溶剂(mol.)	580	580	580	580
反动时间(h)	3	4.5	3.5	5
温度(℃)	230	226	232	230
催化剂(mol.)	---	---	---	---
聚合物性状,产率(%)	82	50	73	49
状态	灰白色	灰白色	灰白色	灰白色
溶点(℃)	272	256	270	262
粘度(303℃,Pa)	100	---	78	---

表 3. 力学性能比较

Property	PPS-1	PPS-2	PPS-3	Ryton-1	PPS-1110
Tensile strength(Mpa)	82.8	74.4	89.6	66	48.1
Tensile modulus(Gpa)	1.04	0.96	1.14	--	--
Tensile yiekd(%)	12.0	8.0	17.0	1.6	8.0
Tensile strength(KJ/m^2)	67.4	27.9	33.4	6	7.6

注：PPS-1110 系四川特种工程塑料厂 1992 年产品。