



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103642029 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201310608660. 3

(22) 申请日 2013. 11. 27

(71) 申请人 江门市优巨新材料有限公司

地址 529080 广东省江门市高新区 25 号地  
(自编二号厂房)

(72) 发明人 王贤文

(74) 专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理  
有限公司 44253

代理人 李东来

(51) Int. Cl.

C08G 65/40 (2006. 01)

C08G 65/46 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高流动性聚醚砜酮树脂及其工业化合成方法

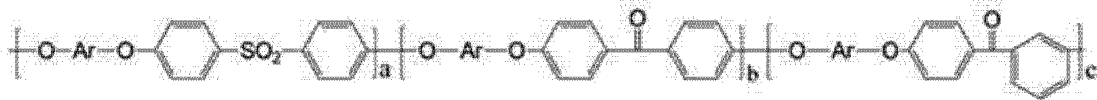
(57) 摘要

本发明公开了一种高流动性聚醚砜酮(PESK)树脂,其是在 PES 聚合物中引入芳香族酮单体,尤其是异构芳香族酮单体共聚,得到的聚合物分子主链上含有聚芳醚砜和聚芳醚酮无规共聚结构,

其中  基团与  基团的摩尔比在

5~9 :1 之间。本发明制备得到的聚合物其加工成型温度通常不高于 350℃,具有较高的流动性,易于加工,且具有优异的耐溶剂性能,扩大了产品应用领域。

1. 一种高流动性聚醚砜酮树脂,其结构式为



其中 Ar 代表

其中  $a : (b+c) = 5 \sim 9 : 1, 0 \leq c \leq 0.1b$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的高流动性聚醚砜酮树脂,其特征在于, $0.75 < a < 0.9$ ,  $0.1 < b < 0.25$ ,  $0 < c < 0.05$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的高流动性聚醚砜酮树脂,其特征在于,当  $c=0$ ,  $a/b \geq 99$  时,为双酚 S、苯砜和苯酮三元共聚物,分子结构为 PES,分子宏观物性与聚醚砜相当。

4. 根据权利要求 1 所述的高流动性聚醚砜酮树脂,其特征在于,当  $c=0$ ,  $1 < a/b < 99$  时,分子结构为聚醚砜酮共聚物。

5. 权利要求 1~4 任一项所述的高流动性聚醚砜酮树脂的工业化合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

#### (1) 聚合反应

以 4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二卤二苯甲酮和 3,4'-二卤二苯甲酮为反应单体,在充氮保护的反应釜中,在非质子强极性溶剂中顺次加入 4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二卤二苯甲酮,体系固含量为 20 ~ 45%,并开始搅拌加热,待温度达到 75~80°C 后,继续搅拌至单体全部溶解后,再升温到 100°C 向体系中加入比所加的 4,4'-二羟基二苯砜摩尔数过量 5 ~ 20% 的碱金属碳酸盐成盐剂,并随后按照每摩尔聚合物加入 40 ~ 60 ml 的比例加入分水剂,在搅拌下继续升温,体系开始成盐反应,温度控制在 190~220°C 之间,待体系出水量达到理论值后,排出水和分水剂,再将体系升高温度到 230~240°C 之间,维持 1.5~2.5 小时,加入 3,4'-二卤二苯甲酮,继续反应 20~30 分钟,即可完成聚合反应得到聚合物粘液;

其中,4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二卤二苯甲酮和 3,4'-二卤二苯甲酮的单体摩尔数之和与 4,4'-二羟基二苯砜摩尔数相同;

#### (2) 后处理

停止反应后将聚合物粘液经水冷却粉碎成粉末,过滤得到含有聚合物、可溶于水的溶剂和盐;然后再将含聚合物的粉末再用去离子水煮沸洗涤除去溶剂和盐,然后干燥,即得到多元共聚物。

6. 根据权利要求 5 所述的高流动性聚醚砜酮树脂的工业化合成方法,其特征在于,所述 4,4'-二卤二苯甲酮为 4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮或 4-氯-4'-氟二苯甲酮。

7. 根据权利要求 5 所述的高流动性聚醚砜酮树脂的工业化合成方法,其特征在于,所述 3,4'-二卤二苯甲酮为 3-氟-4'-氟二苯甲酮、3-氯-4'-氯二苯甲酮、3-氟-4'-氯二苯甲酮或 3-氯-4'-氟二苯甲酮。

8. 根据权利要求 5 所述的高流动性聚醚砜酮树脂的工业化合成方法,其特征在于,所述非质子强极性有机溶剂为环丁砜、二苯砜、二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡

咯烷酮, 优选环丁砜。

9. 根据权利要求 5 所述的高流动性聚醚砜酮树脂的工业化合成方法, 其特征在于, 所述碱金属碳酸盐成盐剂为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$  或者其不同比例的混合物, 优选  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

10. 根据权利要求 5 所述的高流动性聚醚砜酮树脂的工业化合成方法, 其特征在于, 所述分水剂包括甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、乙苯、二乙苯或偏二乙苯中的一种或这几种的混合物, 优选  $160^\circ\text{C} < \text{沸点} < 200^\circ\text{C}$  且密度小于水的低毒性有机分水剂, 具体为均三甲苯、邻三甲苯、间三甲苯、二乙苯、偏二乙苯或四甲苯中的一种或几种的混合物。

## 一种高流动性聚醚砜酮树脂及其工业化合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种高流动性聚醚砜酮树脂 PESK 及其工业化合成方法。

### 背景技术

[0002] 聚芳醚砜是一种高性能工程塑料,由于它们具有耐热性、耐热水性、抗蠕变性、尺寸稳定性、耐冲击性、耐化学药品性、无毒、阻燃等优异的综合性能,所以长期以来在电子、电器、机械、汽车、医疗器具、食品加工及不沾涂料等领域得到广泛的应用。

[0003] 工业上重要的聚芳醚砜包括聚醚砜(PES)和联苯聚醚砜(PPSU),均具有很高的玻璃化转变温度( $\sim 220^{\circ}\text{C}$ )。在使用过程中,由于聚芳醚砜具有较高的熔体粘度,不容易成型结构复杂的产品,且成型产品中会有气泡、空心等缺陷,因此迫切需要提高其加工流动性,同时能够保持其优异的热性能而又不影响透明性,扩大其应用范围。此外,聚芳醚砜对某些化学溶剂比较敏感,容易发生压力脆裂问题。

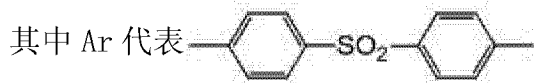
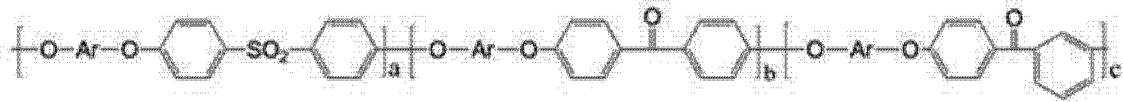
[0004] 共聚是一种改变分子结构的有效方法,如中国专利 CN200910217764 通过联苯醚砜与聚醚砜三元共聚,可以改变聚合物的  $T_g$ 。美国专利文献 US20100310804A1 公开了一种含酮基聚芳醚砜的方法,其是以二苯砜为溶剂,碳酸钠和碳酸钾的混合物为成盐剂,在  $275^{\circ}\text{C}$  聚合反应,后期加入封端剂、防解聚剂等,制备了熔点从  $319 \sim 360^{\circ}\text{C}$  的 PPSK,但未公开其工业生产方法。中国专利文献 CN102757561A 公开了一种含酮基聚醚砜树脂,含砜单体和含酮基单体的摩尔比为  $9:1 \sim 1:1$ ,其是以环丁砜为溶剂,甲苯为分水剂,氢氧化钾溶液为成盐剂,但未公开其工业化生产方法。

[0005] 在实际生产和应用中,未加酮基单体的聚芳醚砜呈无定形状,由于其本身的粘度较高,因而通常加工温度超过  $360^{\circ}\text{C}$ ,达到  $380^{\circ}\text{C}$  或更高,因此在某些行业中不能应用。加入酮基单体的三元或多元共聚聚芳醚砜出现规整现象,有固定的熔点,由于酮基的引入增加了分子的规整性,其流动性也得到了提高。当含酮基单体比例大于砜基单体和酮基单体之和的 30% 时,聚合反应会比较困难、聚合生产的周期较长,从而会造成产品色泽和熔点偏高的问题,尤其是当含酮基单体比例大于砜基单体和酮基单体之和的 40% 时,在低于  $240^{\circ}\text{C}$  的温度下,聚合反应几乎不发生。当含酮基单体比例大于砜基单体和酮基单体之和的 25% 时,所得的无规共聚物的  $T_m$  大于  $350^{\circ}\text{C}$ ,所得的产品其加工温度同样会达到  $380^{\circ}\text{C}$  或更高,从而造成加工困难,难以被广泛应用。另外,其产品的透明性也会有一定的下降。因此,控制含酮基单体比例在合理范围内,是开发出高流动性、易加工、耐化学溶剂性能和辐射性能的聚芳醚砜酮简单可行的方案。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服上述现有技术缺陷,提供一种高流动性、易加工、耐化学溶剂性的聚醚砜酮树脂。

[0007] 本发明所述的一种高流动性聚醚砜酮树脂,其结构式为



其中  $a : (b+c) = 5 \sim 9 : 1, 0 \leq c \leq 0.1b$ 。

[0008] 优选的,  $0.75 < a < 0.9, 0.1 < b < 0.25, 0 < c < 0.05$ 。

[0009] 当  $c=0, a/b \geq 99$  时, 为双酚 S、苯砜和苯酮三元共聚物, 分子结构接近于 PES, 分子宏观物性与聚醚砜相当。

[0010] 当  $c=0, 1 < a/b < 99$  时, 分子结构为聚醚砜酮共聚物。

[0011] 本发明的另一目的是提供上述高流动性聚醚砜酮树脂的工业化合方法, 包括以下步骤:

#### (1) 聚合反应

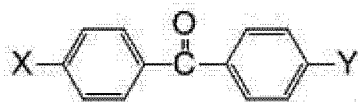
以 4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二卤二苯甲酮和 3,4'-二卤二苯甲酮为反应单体, 在充氮保护的反应釜中, 在非质子强极性溶剂中顺次加入 4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二卤二苯甲酮, 体系固含量为 20 ~ 45%, 并开始搅拌加热, 待温度达到 75~80°C 后, 继续搅拌至单体全部溶解后, 再升温到 100°C 向体系中加入比所加的 4,4'-二羟基二苯砜摩尔数过量 5 ~ 20% 的碱金属碳酸盐成盐剂, 并随后按照每摩尔聚合物加入 40 ~ 60 ml 的比例加入分水剂, 在搅拌下继续升温, 体系开始成盐反应, 温度控制在 190~220°C 之间, 待体系出水量达到理论值后, 排出水和分水剂, 再将体系升高温度到 230~240°C 之间, 维持 1.5~2.5 小时, 加入 3,4'-二卤二苯甲酮, 继续反应 20~30 分钟, 即可完成聚合反应得到聚合物粘液;

其中, 4,4'-二氯二苯砜、4,4'-二卤二苯甲酮和 3,4'-二卤二苯甲酮的单体摩尔数之和与 4,4'-二羟基二苯砜摩尔数相同;

#### (2) 后处理

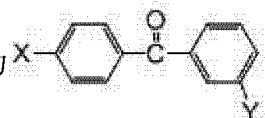
停止反应后将聚合物粘液经水冷却粉碎成粉末, 过滤得到含有聚合物、可溶于水的溶剂和盐; 然后再将含聚合物的粉末再用去离子水煮沸洗涤除去溶剂和盐, 然后干燥, 即得到多元共聚物。

[0012] 所述 4,4'-二卤二苯甲酮为对位芳香酮单体, 其结构式为



其中,  $X=F$  或  $Cl, Y=F$  或  $Cl$ , 具体为 4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮或 4-氯-4'-氟二苯甲酮。

[0013] 所述 3,4'-二卤二苯甲酮为异构间位芳香酮单体, 其结构式为



, 其中,  $X=F$  或  $Cl, Y=F$  或  $Cl$ , 具体为 3-氟-4'-氟二苯甲酮、3-氯-4'-氯二苯甲酮、3-氟-4'-氯二苯甲酮或 3-氯-4'-氟二苯甲酮。

[0014] 所述非质子强极性有机溶剂为环丁砜、二苯砜、二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮, 优选环丁砜。

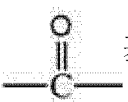
[0015] 所述碱金属碳酸盐成盐剂为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 优选  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

[0016] 所述分水剂含烃基的芳香烃衍生物, 包括甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、乙苯、二乙苯、偏二乙苯中的一种或几种的混合物, 优选  $160^\circ\text{C} < \text{沸点} < 200^\circ\text{C}$  且密度小于水的低毒性有机分水剂, 具体为均三甲苯、邻三甲苯、间三甲苯、二乙苯、偏二乙苯或四甲苯中的一种或几种的混合物。采用高沸点的分水剂, 反应升温速度明显快于采用低沸点二甲苯为分水剂的升温速度, 在工业生产中可缩短反应周期单批次 1~2 小时, 降低生产能耗, 降低物料局部温度。

[0017] 本发明与现有技术相比, 具有如下有益效果:

1) 本发明提供了一种在 PES 聚合物中引入芳香族酮单体, 尤其是异构芳香族酮单体共聚,

芳香酮单体占芳香酮单体摩尔总量的  $10 \sim 25\%$ , 制备得到的聚醚酮树脂分子主链上

含有聚芳醚酮和聚芳醚酮无规共聚结构, 其中  基团与  基团的摩尔比在  $5 \sim 9$  :

1 之间, 所得制品的熔点在  $305 \sim 340^\circ\text{C}$  之间, 其加工成型温度通常不高于  $350^\circ\text{C}$ ; 熔融指数在  $10.0 \sim 30\text{g}/10\text{min}$  之间, 具有较高的流动性, 易于加工, 可广泛应用于各种薄壁制品;

2) 本发明采用高沸点的分水剂能缩短反应时间, 提高产能;

3) 本发明的成盐剂采用中国大陆产的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 节省采购成本; 此外过量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以粉末的形式存在于体系中, 水解碱性明显比  $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  体系低, 对体系的毒副作用弱, 且采用国产  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  工艺生产的聚芳醚酮产品和使用进口  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为成盐剂生产的产品无色泽区别;

4) 本发明所制备的聚合物具有优异耐溶剂性能, 扩大了产品应用领域, 尤其是适合应用

于各种石油化工产品; 本发明所制备的聚合物还具有优异的耐射线辐射性能, 可广泛应用于医疗器械制品及食品、卫生级别制品; 本发明所制备的聚合物具有优异的耐冲击性能 and 高温性能, 可应用于汽车发动机周边制品, 尤其适用于汽车油管。

## 具体实施方式

[0018] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明, 以下实施例为本发明具体的实施方式, 但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

### [0019] 实施例 1

在装有通氮气管和冷凝分水器以及高效搅拌器的 200 升不锈钢反应釜中, 先加入 100.00KG 环丁砜后开始搅拌升温至  $80^\circ\text{C}$ , 顺次加入 19.58 KG 4,4'-二氯二苯砜、1.64 KG 4,4'-二氟二苯甲酮、18.77 KG 4,4'-二羟基二苯砜, 待单体全部溶解后, 升温至  $100^\circ\text{C}$  时候再向体系中加入 9.0 KG 碳酸钠, 随后加入 9.0 升均三甲苯, 继续搅拌下升温至  $200^\circ\text{C}$ , 成盐反应开始, 体系中生成的水与均三甲苯共沸, 冷凝管中开始有冷却水滴下, 在分水器中分层, 待上层均三甲苯由浑浊变为澄清再继续回流二十分钟以保证成盐反应完全, 成盐阶段约 1 小时; 成盐完成后再升温至  $230^\circ\text{C}$ , 恒温 1.5 小时, 加入 174.0g 3,4'-二氟二苯甲酮, 继续反应 20 分钟, 得聚合物粘液, 将聚合粘液水冷粉碎成粉末或直接在不锈钢带冷却器上

成膜冷却后粉碎,再将过滤后的粉末加入新去离子水煮沸 1 小时,如此反复 8~10 次,直至水中氯离子含量在 5ppm 以下为止,将过滤后的聚合物真空干燥至水分重量含量低于 0.5%,得聚醚砜酮(PESK)纯树脂。

[0020] 所得 PESK 树脂熔融指数 MI = 22.0 g/10min (350.0°C, 5KG);

熔点为 :323°C。

[0021] 实施例 2

同实施例 1,除了加入 4,4'-二氯二苯砜的量为 18.49KG 和 4,4'-二氟二苯甲酮的量为 2.45KG 外,其他条件相同。

[0022] 所得 PESK 树脂熔融指数 MI =28.0 g/10min (350.0°C, 5KG);

熔点为 :316°C。

[0023] 实施例 3

同实施例 1,除了加入 4,4'-二氯二苯砜的量为 17.40KG 和 4,4'-二氟二苯甲酮的量为 3.0KG、3,4'-二氟二苯甲酮的量为 280.0 g 外,其他条件相同。

[0024] 所得 PESK 树脂熔融指数 MI = 15.8 g/10min (350.0°C, 5KG);

熔点为 :312°C。

[0025] 实施例 4

同实施例 1,除了 4,4'-二氯二苯砜的量为 16.30KG 和 4,4'-二氟二苯甲酮的量为 4.1KG、3,4'-二氟二苯甲酮的量为 500.0 g 外,其他条件相同。

[0026] 所得 PESK 树脂熔融指数 MI = 10.0 g/10min (350.0°C, 5KG)。

[0027] 熔点为 :309°C。