

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 75/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02113803.6

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1195002C

[22] 申请日 2002.5.31 [21] 申请号 02113803.6

[71] 专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市磨子桥

[72] 发明人 杨杰 陈永荣 王华东 龙盛如

杜宗英 严永刚

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公
司

代理人 邓继轩

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 聚芳硫醚砜及其制备方法

[57] 摘要

一种聚芳硫醚砜及其制备方法，其特点是在含水硫化钠 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与二氯代二苯砜的反应体系中引入第三单体卤代芳基化合物，如三氯代苯、二氯代硝基苯、二氯代苯胺、二氯代苯、二氯代苜睛、二氯代二苯酮、二氯代二苯基硅烷和/或二氯代二苯醚中至少一种，选用多组分复合催化剂和助剂，通过溶剂的变换和工艺条件的调整与控制，可以制得白色或浅色外观及不同粒度的聚芳硫醚砜产品，溶液特性粘数 $\eta = 0.15 \sim 0.54$ ，玻璃化温度 $T_g \geq 210^\circ\text{C}$ ，热变形温度 $T \geq 180^\circ\text{C}$ ，热分解温度 $T_d \geq 480^\circ\text{C}$ 可广泛用于航天航空、机械、电子电气和化工行业领域，有显著的经济效益和社会效益。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、聚芳硫醚砜起始原料配方组分 按重量计 为:

| | |
|---|------------|
| $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Na_2S 含量 $\approx 60\%$ | 100 份 |
| 二氯代二苯砜 | 90~305 份 |
| 卤代芳基化合物 | 0.1~50 份 |
| 催化剂 | 5~200 份 |
| 助剂 | 5~150 份 |
| 溶剂 | 230~2300 份 |

其中卤代芳基化合物为三氯代苯、二氯代硝基苯、二氯代苯胺、二氯代苯腈、二氯代苯、二氯代二苯酮、二氯代二苯基硅烷和/或二氯代二苯醚中至少一种。

2、按照权利要求 1 所述聚芳硫醚砜,其特征在于催化剂为氯化锂、磷酸三钠、醋酸钠、羟基乙酸钠、 ϵ -氨基己酸、己内酰胺、对甲基苯磺酸钠和/或苯甲酸钠中至少一种。

3、按照权利要求 1 所述聚芳硫醚砜,其特征在于助剂为多聚甲醛、苯甲醛、甲酸钠、 NaBH_4 和/或氢氧化钠中至少一种。

4、按照权利要求 1 所述聚芳硫醚砜,其特征在于溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷酰三胺和/或二苯砜中至少一种。

5、按照权利要求 1~4 所述聚芳硫醚砜的制造方法,其特征在于:

(1) $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 脱水

将溶剂 230~2300 份,助剂 5~150 份和催化剂 5~200 份加入带有搅拌器,温度计和分水器的反应釜中,搅拌均匀后,加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Na_2S 含量 $\approx 60\%$ 100 份,在 N_2 气保护下,于温度 100~210 $^\circ\text{C}$,脱水 0.2~2 小时,

(2) 低聚物生成

反应体系脱水后,加入二氯代二苯砜 90~305 份,于温度 100~210 $^\circ\text{C}$ 反应 0.5~6 小时,

(3) 聚芳硫醚砜的制备

在低聚物中补加余量催化剂和卤代芳基化合物 0.1~50 份继续升温至 210~260 $^\circ\text{C}$,保持该温度再反应 0.5~6 小时,将产物冷却、减压、过滤,并用热的去离子洗涤干净,再将反应物于温度 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时,获得聚芳硫醚砜。

聚芳硫醚砜及其制备方法

一、技术领域

本发明涉及一种聚芳硫醚砜及其制备方法，属于高分子物的合成领域。

二、背景技术

聚芳硫醚包括一大类含硫芳基聚合物，如聚苯硫醚，聚苯硫醚砜、聚苯硫醚酮和聚苯硫醚酰胺等，聚苯硫醚现已大规模产业化。1967年 Phillips Petroleum Co 的 Edmonds, J. T 和 Hill, H.W 以硫化钠和对二氯苯为原料，开创了在极性有机溶剂中合成聚芳硫醚的道路，U.S 3354129。此后，陆续有大量的研究报道，主要集中于通过催化剂及助剂的选择和工艺条件的调整以获得高分子量的树脂，从而进一步提高、改善树脂的性能，特别是树脂的韧性，JP87190228, 61207439, 61306330; EP320142, 355499, 409105; CN95111495.6 等，但以上研究的聚芳硫醚树脂品种都集中于聚苯硫醚。1977年 Phillips Petroleum Co 的 Campbell, R.W 以硫化钠和二氯代二苯砜为原料，LiOAc 为催化剂，在 N-甲基吡咯烷酮中合成了聚苯硫醚砜，之后，Phillips Petroleum Co 合成了一系列聚苯硫醚砜，已申请专利的有 U.S 4102875, U.S 4301274 等，除有个别专利将单体硫化钠改成硫氢化钠外，其他专利都延续了该基本反应体系，制得了不同粘度的聚苯硫醚砜。但该反应体系原材料比较单一，产品结构性能变化不多，反应体系保护不力，稳定性差、产品色泽较差。

三、发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足而提供一种聚芳硫醚砜及其制备方法。其特点是在聚苯硫醚砜反应体系中引入第三单体、助剂和复合催化剂，合成了结构不同的新型聚芳硫醚砜，获得了新的性能和新的用途。

本发明的目的由以下技术措施实现，其中所述原料份数除特殊说明外，均为重量份数。

聚芳硫醚砜起始原料配方组分为：

| | |
|---|----------|
| $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Na_2S 含量 $\approx 60\%$ | 100 份 |
| 二氯代二苯砜 | 90~305 份 |

| | |
|---------|------------|
| 卤代芳基化合物 | 0.1~50 份 |
| 催化剂 | 5~200 份 |
| 助剂 | 5~150 份 |
| 溶剂 | 230~2300 份 |

其中卤代芳基化合物为三氯代苯、二氯代硝基苯、二氯代苯胺、二氯代苄腈、二氯代苯、二氯代二苯酮、二氯代二苯基硅烷和/或二氯代二苯醚中至少一种。

催化剂为氯化锂、磷酸三钠、醋酸钠、羟基乙酸钠、 ϵ -氨基己酸、己内酰胺、对甲苯磺酸钠和/或苯甲酸钠中至少一种。

助剂为多聚甲醛、苯甲醛、甲酸钠、 NaBH_4 和/或氢氧化钠中至少一种。

溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰三胺和/或二苯砷中至少一种。

聚芳硫醚砷的制备方法

1、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 脱水

将溶剂 230-2300 份，助剂 5~150 份和催化剂 5~200 份加入带有搅拌器、温度计和分水器的反应釜中，搅拌均匀后加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Na_2S 含量 \approx 60% 100 份，在 N_2 保护下，于温度 100~210 $^\circ\text{C}$ ，脱水 0.2~2 小时。

2、低聚物生成

反应体系脱水后，加入二氯代二苯砷 90~305 份，于温度 100~210 $^\circ\text{C}$ 反应 0.5~6 小时。

3、聚芳硫醚砷的制备

在前述低聚物中补加余量催化剂和卤代芳基化合物 0.1~50 份继续升温至 210~260 $^\circ\text{C}$ ，保持温度反应 0.5~6 小时，经冷却、减压、过滤后，用热的去离子水洗涤干净，再将浅色粒状物于温度 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时，获得聚芳硫醚砷。

聚芳硫醚砷为白色或浅色外观的不同粒径的产品，产率为 88~98%，溶液特性粘数 $\eta = 0.15 \sim 0.58$ ，玻璃化温度 $T_g \geq 210^\circ\text{C}$ ，热变形温度 $T \geq 180^\circ\text{C}$ ，热分解温度 $T_d \geq 480^\circ\text{C}$ 。可广泛用于特种工程塑料、特种纤维、薄膜及其高性能复合材料的树脂基，以满足航空航天、机械、汽车、电子电气和化工行业的需求。

本发明具有如下优点

1、在反应体系中引入第三单体卤代芳基化合物，通过溶剂的变换，适当调整工艺条件，即可实现多种新型结构的聚芳硫醚砷的制备。

2、采用多组分复合催化剂和助剂，加强体系保护，使反应分阶段进行，具有工艺更稳定，易控制，反应时间短的优点。

3、获得的聚芳硫醚砜分子量高，溶液特性粘度 $\eta = 0.15 \sim 0.58$ ，玻璃化温度 $T_g \geq 210^\circ\text{C}$ ，具有优异的热性能、电性能、耐腐蚀及物理力学性能。

四、具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行具体描述，有必要在此指出的是本实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

实施例

1、将 N-甲基吡咯烷酮 250 克，氢氧化钠 4 克，甲酸钠 5 克和氯化锂 5 克，加入带有搅拌器，温度计和分水器的反应釜中，搅拌均匀后，再加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含硫化钠 $\approx 60\%$ 52 克，在 N_2 气保护下，加热升温至 190°C ，分出水 14 克，然后加入二氯代二苯砜 128 克，于温度 $170^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 反应 2.5 小时，加入醋酸钠 8 克，二氯代苯 4 克，升温至 $210 \sim 220^\circ\text{C}$ ，保持该温度再反应 3 小时。经冷却、减压、过滤后，用热的去离子水洗涤干净，再将产物于温度 120°C 干燥 12 小时，获得聚芳硫醚砜，产率为 95%。

2、将二苯砜 280 克，氢氧化钠 2 克，甲酸钠 2 克和醋酸钠 6 克，加入实施例 1 相同的设备中，搅拌均匀后，再加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 52 克，在 N_2 保护下，升温至 200°C ，分出水 16 克，然后加入二氯代二苯砜 128 克，于温度 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ 反应 3 小时，加入 ϵ -己内酰胺 5 克，二氯代硝基苯 2 克，升温至 $220 \sim 230^\circ\text{C}$ ，保持该温度再反应 2.5 小时。经冷却、减压、过滤后，用热的去离子水洗涤干净，再将产物于温度 120°C 干燥 12 小时，获得聚芳硫醚砜，产率为 93%。

3、将二甲基乙酰胺 260 克，氢氧化钠 6 克，多聚甲醛 6 克和苯甲酸钠 6 克，加入实施例 1 相同的设备中，搅拌均匀后，再加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 52 克，在 N_2 气保护下，升温至 150°C ，分出水 13 克，然后加入二氯代二苯砜 126 克，于温度 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ 反应 3 小时，加入 ϵ -氨基乙酸 9 克，二氯代二苯酮 8 克，升温至 $200 \sim 210^\circ\text{C}$ ，保持该温度再反应 3 小时。经冷却、减压、过滤后，用热的去离子水洗涤干净，再将产物于温度 120°C 干燥 12 小时，获得纯白色聚芳硫醚砜，产率为 93%。

4、将二甲基亚砜 270 克，氢氧化钠 3 克，苯甲醛 5 克和羟基乙酸钠 4 克，加入实

施例 1 相同的设备中，搅拌均匀后，再加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 52 克，在 N_2 气保护下，升温至 160°C ，分出水 11 克，然后加入二氯代二苯基砒 128 克，于温度 $160^\circ\text{C}\sim 170^\circ\text{C}$ 反应 2.5 小时，加入磷酸三钠 8 克，二氯代苜腈 2 克，升温至 210°C ，保持该温度再反应 3 小时。经冷却、减压、过滤后，用热的去离子水洗涤干净，再将产物于温度 120°C 干燥 12 小时，获得聚芳硫醚砒，产率为 92%。

5、将六甲基磷酰三胺 250 克，氢氧化钠 4 克，甲酸钠 8 克，对甲苯磺酸钠 5 克，加入实施例 1 相同的设备中，搅拌均匀后，再加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 52 克，在 N_2 保护下，升温至 210°C ，分出水 19 克，然后加入二氯代二苯基砒 125 克，于温度 $170^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ ，反应 2.6 小时，加入氯化锂 8 克，二氯代二苯基醚 6 克，升温至 $220\sim 240^\circ\text{C}$ ，反应 2.5 小时。经冷却、减压、过滤后，用热的去离子水洗涤干净，再将产物于温度 120°C 干燥 12 小时，获得聚芳硫醚砒，产率 96%。