



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106565957 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(21)申请号 201610891243.8

(22)申请日 2016.10.13

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 朱国彪 徐光辉 周豪 刘军
叶青 吴卫忠 朱红星

(51)Int.Cl.

C08G 75/23(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种聚醚砜树脂的合成方法

(57)摘要

本发明涉及一种聚醚砜树脂的合成方法,该方法以双酚S和4,4'-二氯二苯砜为主要原料,首先双酚S在碱性的条件下形成双酚S盐,然后双酚S盐与二氯二苯砜在聚乙二醇类催化剂的存在下经聚合反应形成聚醚砜树脂,该方法成本低廉,方法简单,后处理容易,且得到产品的性能指标较好。

1. 一种合成聚醚砜树脂的方法,其特征在于该方法是按照以下步骤进行的:

(1) 成盐反应

在装有冷凝分水器和温度计的四口烧瓶中加入双酚S和成盐剂,其中成盐剂中碱与双酚S的摩尔比为1.1:1.0,以环丁砜作溶剂,二甲苯作带水剂,其中二甲苯的质量为环丁砜质量的50%,加热升温至150℃冷凝回流,直至二甲苯与水被全部蒸出;

(2) 聚合反应

在上述四口烧瓶中加入第二种原料4,4'-二氯二苯砜和催化剂聚乙二醇,其中4,4'-二氯二苯砜与双酚S的摩尔比为1.0:1.0,4,4'-二氯二苯砜与催化剂聚乙二醇的质量比为1.0:0.115,继续升温至210℃,稳定在此温度下聚合反应8-13h;

(3) 产品后处理

将上述得到的液体倒入500mL烧杯中,加入100mL热蒸馏水,烧杯中立刻有白色膜状物产生,打开加热装置加热搅拌直至沸腾,持续搅拌沸腾1h,待产品冷却后倒掉液体得固体产品,反复洗涤2-3次后加入无水乙醇重复上面的操作,加热洗涤2-3次,冷却,减压抽滤,干燥即得所需产品。

2. 根据权利要求1所述的一种合成聚醚砜树脂的方法,其特征在于步骤(1)中所述的成盐剂为质量分数为30%的 K_2CO_3 碱水溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种合成聚醚砜树脂的方法,其特征在于步骤(2)催化剂为聚乙二醇600。

一种聚醚砜树脂的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工程用塑料的合成方法,具体涉及一种聚醚砜树脂的合成方法。

背景技术

[0002] 塑料在生活中属于必不可少的材料之一,日常生活中,人们的衣食住行都与塑料息息相关。按照使用要求分类,塑料分为三种:通用塑料、工程塑料和特种工程塑料。特种工程塑料是指综合性能较高、长期使用温度在150℃以上的一类工程塑料,相对于普通工程塑料而言,特种工程塑料具有更好的耐温性能、力学性能等。它在满足了军备竞赛的急需的同时,在其他领域产品的更新换代中也起到重要的作用,如:核能领域、机械制造领域、石油化工领域、汽车行业、航空领域、电子信息领域等。在当今世界,为了满足各个领域的需要,大多特种工程塑料已经实行了工业化生产,如:聚砜(PSU)、聚苯醚(PPO)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚芳醚酮(PAEC)、聚酰亚胺(PI)等等。

[0003] 聚醚砜树脂属于芳族聚砜类树脂的一种,是指大分子链上有砜基和芳核的一类聚合物,它呈透明、琥珀色,由醚基、苯基和砜基交互连接形成,醚基拥有柔性,苯环具有刚性,砜基与整个结构单元形成的大共轭体系,所以,聚醚砜分子同时具有柔性和刚性结构以及共轭体系,整个分子显得相当稳定。因此,它拥有良好的力学性能,较高的耐热等级,优异的阻燃性,此外其耐酸耐碱性和耐水解性都非常好,正因为这些优越的性能,使得聚醚砜树脂广泛应用于电子、航天航空、通讯及医疗器械等。随着科学技术的发展,聚醚砜树脂在全球塑料中占据特殊的地位,对这类聚合物材料的需求更加迫切。

[0004] 我国的聚醚砜合成有几十年的研究经验,可是产量却一直难以维持市场的需求,抛开产量不谈,我国生产的聚醚砜缺乏高科技附加值,产品的质量也一直落后于国外的产品,许多重要的生产部件,还是要依靠进口满足需求。

[0005] 目前,合成聚醚砜树脂主要有三种方法,第一种脱卤化氢法,该法有很多的优点,如:过程比较平稳,反应需的温度比较低,可以作为溶剂的试剂较多,反应易于控制,成本较低,但是,该法容易产生分子链的支化现象,能够对聚醚砜分子链的线性结构产生影响,从而影响PES树脂的性能,例如机械强度的降低,耐热性变差,熔融指数小,后加工困难等;第二种方法是熔融脱盐法,该法优点是能够容易的得到线性的大分子聚醚砜树脂,缺点是反应操作的田间比较苛刻,需要300℃的高温及真空的条件,而且得到的产物的难以提纯和脱盐处理;第三种方法是单酚或双酚S脱盐法,其中,双酚S合成法是目前我国使用的最常规的方法,此种方法得到的产物不会出现大量的支链,但是在第一步成盐反应中会生成水而且水难以除尽,并且对反应温度要求比较高,一般都要在200℃以上,合成的高聚物分子量仍然不是很理想,因此,迫切需要一种成本低廉,方法简单,后处理方便,并且聚醚砜树脂聚合度较高的方法来满足社会发展的需求。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是针对目前聚醚砜树脂合成中出现的支链较多,反应中

的溶剂很难除去,得到的产品聚合度不高等问题,提供一种成本低廉,方法简单,后处理方便,并且聚醚砜树脂聚合度较高的方法。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0008] (1) 成盐反应

[0009] 在装有冷凝分水器和温度计的250mL的四口烧瓶中加入双酚S和成盐剂,其中成盐剂中碱与双酚S的摩尔比为1.1:1.0,以环丁砜作溶剂,二甲苯作带水剂,其中二甲苯的质量为环丁砜质量的50%,加热升温至150℃冷凝回流,直至二甲苯与水被全部蒸出;

[0010] (2) 聚合反应

[0011] 在上述烧瓶中加入第二种原料4,4'-二氯二苯砜和催化剂聚乙二醇,其中4,4'-二氯二苯砜与双酚S的摩尔比为1.0:1.0,4,4'-二氯二苯砜与催化剂聚乙二醇的质量比为1.0:0.115,继续升温直至温度为210℃,稳定温度聚合反应8-13h;

[0012] 将上述得到的液体倒入500mL烧杯中,加入100mL热蒸馏水,烧杯中立刻有白色膜状物产生,打开加热装置加热搅拌直至沸腾,持续搅拌沸腾1h,待产品冷却后倒掉液体得固体产品,反复洗涤2-3次后加入无水乙醇重复上面的操作,加热洗涤2-3次,冷却,减压抽滤,干燥即得所需产品。

[0013] 作为对本发明的限定,本发明步骤(1)中所述的成盐剂为质量分数30%的K₂CO₃碱溶液。

[0014] 作为对本发明的进一步限定,本发明所述步骤(2)催化剂聚乙二醇为聚乙二醇600。

[0015] 采用上述的技术方案后,本发明取得的有益效果是:本发明的合成方法成本低廉,方法简单,产品后处理方便,采用本方法合成的聚醚砜树脂的主要性能指标优于现有国内产品,聚合度也优于现有国内产品。

具体实施方式

[0016] 现在对本发明作进一步详细的说明。

[0017] 本发明将就以下实施例作进一步说明,但应了解的是,这些实施例仅为例示说明之用,而不应被解释为本发明实施的限制。

[0018] 实施例1

[0019] (1) 成盐反应

[0020] 在装有冷凝分水器和温度计的250mL的四口烧瓶中加入10.0g双酚S和20.3g 30%的K₂CO₃水溶液,以50mL环丁砜作溶剂,40mL二甲苯作带水剂,加热升温至150℃冷凝回流,直至二甲苯与水被全部蒸出;

[0021] (2) 聚合反应

[0022] 在上述烧瓶中加入11.48g4,4'-二氯二苯砜和1.0g催化剂聚乙二醇600,继续升温直至温度为210℃,稳定温度聚合反应8h;

[0023] (3) 产品后处理

[0024] 将上述得到的液体倒入500mL烧杯中,加入100mL热蒸馏水,烧杯中立刻有白色膜状物产生,打开加热装置加热搅拌直至沸腾,持续搅拌沸腾1h,待产品冷却后倒掉液体得固体产品,反复洗涤2-3次后加入无水乙醇重复上面的操作,加热洗涤2-3次,冷却,减压抽滤,

干燥即得所需产品。

[0025] 实施例2

[0026] (1) 成盐反应

[0027] 在装有冷凝分水器和温度计的250mL的四口烧瓶中加入20.0g双酚S和40.60g 30%的K₂CO₃水溶液,以100mL环丁砜作溶剂,80mL二甲苯作带水剂,加热升温至150℃冷凝回流,直至二甲苯与水被全部蒸出;

[0028] (2) 聚合反应

[0029] 在上述烧瓶中加入22.96g4,4'-二氯二苯砜和2.0g催化剂聚乙二醇600,继续升温直至温度为210℃,稳定温度聚合反应12h;

[0030] (3) 产品后处理

[0031] 将上述得到的液体倒入500mL烧杯中,加入100mL热蒸馏水,烧杯中立刻有白色膜状物产生,打开加热装置加热搅拌直至沸腾,持续搅拌沸腾1h,待产品冷却后倒掉液体得固体产品,反复洗涤2-3次后加入无水乙醇重复上面的操作,加热洗涤2-3次,冷却,减压抽滤,干燥即得所需产品。

[0032] 实施例3

[0033] (1) 成盐反应

[0034] 在装有冷凝分水器和温度计的3000mL的四口烧瓶中加入200.0g双酚S和406g 30%的K₂CO₃水溶液,以1000mL环丁砜作溶剂,800mL二甲苯作带水剂,加热升温至150℃冷凝回流,直至二甲苯与水被全部蒸出;

[0035] (2) 聚合反应

[0036] 在上述烧瓶中加入229.6g 4,4'-二氯二苯砜和20.0g催化剂聚乙二醇600,继续升温直至温度为210℃,稳定温度聚合反应12h;

[0037] (3) 产品后处理

[0038] 将上述得到的液体倒入塑料水桶中,加入2000mL热蒸馏水,桶中立刻有白色膜状物产生,打开搅拌水浴加热至98℃,持续搅拌1h,待产品冷却后倒掉液体得固体产品,反复洗涤2-3次后加入无水乙醇重复上面的操作,加热洗涤2-3次,冷却,减压抽滤,干燥即得所需产品。

[0039] 产品性能的测试:

[0040] (1) 分别按照GB1040,GB9341的标准对产品的物理学性能进行测试,并且与现有的聚醚砜树脂测试结果如表1所示:

[0041] 表1 PES的机械性能

[0042]

实施例	拉伸强度/MPa	热变形温度/℃	阻燃性能/级
实施例1	85	212	V-0
实施例2	87	212	V-0
实施例3	87	212	V-0
对比工厂产品	85	210	V-0

[0043] 从表1可以看出,本发明所得的产品其拉伸强度和热变形温度优于现有国内产品。

[0044] (2) 对得到的产品与对比产品进行凝胶色谱分析,在分析之前对样品进行如下处

理：

[0045] (A) 用电子分析天平称取0.03g样品于10mL的容量瓶中，加入DMF定容得到浓度为3mg/mL的溶液，在固体溶解的过程中不能人为施加外力加速其溶解，比如加热、溶剂辅助、剧烈搅拌、超声振荡等，只能静置使其溶解，而且需要足够的时间，静置时间约2h。

[0046] (B) 样品完全溶解后，还要对溶液进行过滤。过滤采用规格为10mL的无针注射器和0.45 μ m的尼龙有机相式滤器，在过滤之前首先吸取1mL左右的样品溶液清洗滤器，之后咋吸取1mL的溶液清洗试剂瓶，清洗完毕后抽取2mL以上的样品溶液通过滤器注射到试剂瓶中，随后密封标好编号送去检测。

[0047] 凝胶色谱测得的结果如表2所所示：

[0048] 表2样品与优化产品的GPC检测结果

[0049]

实施例	Mn	Mw	Mp	Mz	Mz+1	PDI
实施例1	44839	73003	68093	107491	146616	1.628
实施例2	48341	74056	72567	104049	136522	1.532
实施例3	57927	93278	79657	116387	152506	1.457
对比产品	56962	93278	77026	143834	208966	1.638

[0050] 从聚合物凝胶色谱分析数据看出，本发明放大实验即实施例3得到的产品的数均分子量、重均分子量、顶峰分子量和平均分子量均高于国内对比产品的对应数值。

[0051] 以上述依据本发明的理想实施例为启示，通过上述的说明内容，相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内，进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容，必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。