



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115322365 B

(45) 授权公告日 2023.12.08

(21) 申请号 202110503494.5

(22) 申请日 2021.05.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115322365 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(73) 专利权人 南通星辰合成材料有限公司
地址 226017 江苏省南通市经济技术开发区江港路118号

(72) 发明人 张伟 崔晓文 凌俊杰 宋赛华
王彬 戴伍国 茅大联

(74) 专利代理机构 北京中知星原知识产权代理
事务所(普通合伙) 11868
专利代理师 艾变开

(51) Int. Cl.
C08G 65/44 (2006.01)

(56) 对比文件

- US 5629405 A, 1997.05.13
- JP 2004099824 A, 2004.04.02
- JP 2019189686 A, 2019.10.31
- US 2020131311 A1, 2020.04.30
- US 4011200 A, 1977.03.08
- US 4634742 A, 1987.01.06
- US 5880221 A, 1999.03.09
- US 2002055608 A1, 2002.05.09

审查员 张嘉慧

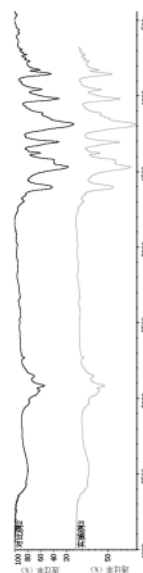
权利要求书4页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

低分子量聚亚芳基醚及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了低分子量聚亚芳基醚及其制备方法,所述制备方法包括以下步骤:在氧化剂和金属胺复合催化剂存在下,酚类单体和数均分子量为200~1200g/mol的聚亚芳基醚低聚物在聚亚芳基醚良溶剂中进行氧化聚合反应,制得低分子量聚亚芳基醚,其中,所述酚类单体与所述聚亚芳基醚低聚物的重量比为1:0.1~0.3。本发明的制备方法的低分子量聚亚芳基醚收率高,并且得到的低分子量聚亚芳基醚具有与单独采用酚类单体经氧化聚合反应制得的低分子量聚亚芳基醚相比,特性粘度、分子量分布和玻璃化转变温度等指标并未发生明显不良变化,产品性能稳定。



1. 低分子量聚亚芳基醚的制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:

S100、提供聚亚芳基醚低聚物;

S200、在氧化剂和金属胺复合催化剂存在下,使酚类单体和聚亚芳基醚低聚物在聚亚芳基醚良溶剂中进行氧化聚合反应,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液;

S300、采用螯合剂水溶液对步骤S200中得到的低分子量聚亚芳基醚混合溶液进行脱催化剂处理,得到低分子量聚亚芳基醚溶液;

S400、将步骤S300中得到的低分子量聚亚芳基醚溶液在负压条件下加热浓缩,得到固含量为50~80重量%的低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液,将低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液与聚亚芳基醚不良溶剂混合,经析出和过滤得到滤液和低分子量聚亚芳基醚的湿物料;

其中,所述聚亚芳基醚低聚物的数均分子量为600~1000g/mol,所述酚类单体与所述聚亚芳基醚低聚物的重量比为1:0.1~0.3;以及,

其中,步骤S200包括以下步骤:

S201、将第一部分酚类单体、聚亚芳基醚低聚物和金属胺复合催化剂加入到聚亚芳基醚良溶剂中,得到反应液;

S202、在10~50℃的温度下,通入氧气进行氧化聚合反应,反应5~15分钟后加入第二部分酚类单体,继续进行氧化聚合反应,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液;

所述第一部分酚类单体与所述第二部分酚类单体的重量比为1:2~4。

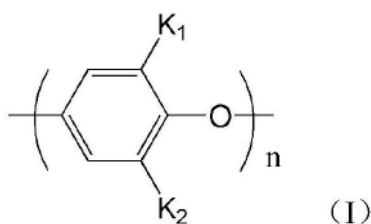
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述低分子量聚亚芳基醚在25℃下的氯仿中的特性粘度为0.05~0.3dl/g。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述低分子量聚亚芳基醚在25℃下的氯仿中的特性粘度为0.07~0.15dl/g。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,步骤S400中所述低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液的固含量为60~70重量%。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,步骤S400中所述低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液的固含量为65~70重量%。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其中,所述聚亚芳基醚低聚物具有式(I)所示的结构单元,



式(I)中, K_1 和 K_2 相同或不同,各自独立地为C1~C8烷基; n 为2~15;

和/或,所述聚亚芳基醚低聚物由单体直接合成法制备聚亚芳基醚工艺中的析出滤液精馏制得。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,式(I)中, K_1 和 K_2 相同或不同,各自独立地为C1~C6烷基;和/或, n 为2~8。

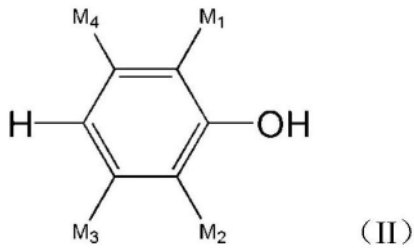
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,式(I)中, K_1 和 K_2 为甲基;和/或, n 为5~8;

和/或,所述聚亚芳基醚低聚物为2,6-二甲基苯酚经氧化聚合反应中的析出滤液精馏

制得的聚亚芳基醚树脂。

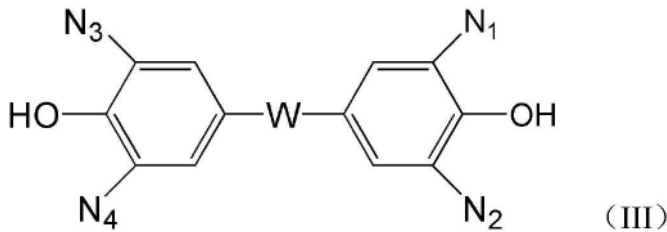
9. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其中,所述酚类单体选自一元酚单体和酚羟基数为2~7的多元酚。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,所述一元酚单体的结构如式(II)所示;



式(II)中, M₁、M₂、M₃和M₄相同或不同,各自独立地选自氢、烷基、卤素、卤代烷基和烷氧基;

和/或,所述多元酚的结构如式(III)所示,



式(III)中, N₁、N₂、N₃和N₄相同或不同,各自独立地选自氢和C1~C8烷基;W表示缺失或C1~C4亚烷基;

和/或,所述酚类单体为一元酚单体或一元酚与二元酚的混合物。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,式(II)中, M₁、M₂、M₃和M₄各自独立地选自氢、C1~C6烷基、具有1~6个碳原子的卤代烷基和具有1~6个碳原子烷氧基;

和/或,式(III)中,所述的C1~C8烷基为烷基或烯基;和/或W表示缺失、亚甲基、亚乙基或-C(CH₃)₂-;

和/或,所述一元酚单体与所述二元酚单体的重量比为1:0.1~0.5。

12. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述一元酚单体选自2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚;

和/或,式(III)中,所述的C1~C8烷基为甲基、乙基或烯丙基;

和/或,所述一元酚单体与所述二元酚单体的重量比为1:0.1~0.3。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其中,所述二元酚单体选自四甲基双酚A、双酚A和四甲基联苯酚。

14. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其中,所述金属胺复合催化剂是由金属盐和胺化合物络合形成的络合剂,其中金属盐中金属离子为铬、锰、钴或铜离子。

15. 根据权利要求14所述的制备方法,其中,所述金属盐中金属离子为亚铜离子;和/或,所述胺化合物包括伯胺、叔胺和仲胺中的一种或多种。

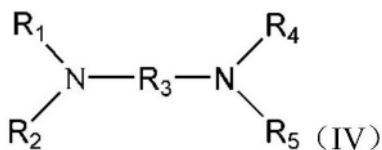
16. 根据权利要求15所述的制备方法,其中,所述伯胺包括正丙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺、正戊胺、正己胺和环己胺中的一种或多种;

和/或,所述仲胺包括二正丙胺、二正丁胺、二叔丁胺、正丁基正戊胺和二正己基胺中的

一种或多种；

和/或,所述叔胺包括三乙胺、三正丙基胺、三正丁基胺、二甲基正丁基胺和二甲基正戊基胺中的一种或多种；

和/或,所述胺化合物还包括二胺化合物,所述二胺化合物结构如式(IV)所示:



式(IV)中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 相同或不同,各自独立地为氢原子、直链烷基或支链烷基; R_3 是2个碳原子以上的亚烷基。

17.根据权利要求16所述的制备方法,其中,式(IV)中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地为氢原子、C1~C6直链烷基或C1~C6支链烷基; R_3 为C2~C6亚烷基。

18.根据权利要求16所述的制备方法,其中,所述二胺化合物包括N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷或N,N'-二叔丁基乙二胺;

和/或,所述金属胺复合催化剂为铜胺复合催化剂,所述铜胺复合催化剂包括CuBr催化剂和胺化合物。

19.根据权利要求18所述的制备方法,其中,所述胺化合物为N,N-二甲基丁胺、二正丁胺和N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷;CuBr催化剂、N,N-二甲基丁胺、二正丁胺和N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷的摩尔比为1:2~3:8~12:0.4~0.6。

20.根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其中,所述聚亚芳基醚良溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、氯仿和四氢呋喃中的一种或多种;

和/或,步骤S200中所述酚类单体与所述聚亚芳基醚良溶剂的重量比为1:2~6;

和/或,步骤S200中所述酚类单体与所述聚亚芳基醚低聚物的重量比为1:0.1~0.3。

21.根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其中,步骤S200中所述酚类单体与所述聚亚芳基醚良溶剂的重量比为1:3~5;

和/或,步骤S200中所述酚类单体与所述聚亚芳基醚低聚物的重量比为0.15~0.2;

和/或,步骤S202中反应温度为10~30℃;

和/或,所述第一部分酚类单体与所述第二部分酚类单体的重量比为1:2.5~3.5。

22.根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其中,所述螯合剂选自EDTA、EDTA-2Na、EDTA-3Na、EDTA-4Na、柠檬酸钠和氮川三乙酸三钠中的一种或多种;

和/或,所述螯合剂水溶液的浓度为4~20重量%;

和/或,所述聚亚芳基醚不良溶剂为碳原子数为1~5的一元脂肪醇或其混合物。

23.根据权利要求22所述的制备方法,其中,所述螯合剂水溶液的浓度为4~6重量%;和/或,所述聚亚芳基醚不良溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇和正戊醇中的一种或多种。

24.根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其中,步骤S400中采用包括以下步骤的方法将低分子量聚亚芳基醚从低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液中析出:

S401、将聚亚芳基醚不良溶剂加入到析出釜中,在搅拌条件下加入低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液,混合得到浆料。

25.根据权利要求24所述的制备方法,其中,步骤S401中所述聚亚芳基醚不良溶剂与低

分子量聚亚芳基醚浓缩溶液的重量比为3~10:1。

26. 根据权利要求25所述的制备方法,其中,步骤S401中所述聚亚芳基醚不良溶剂与低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液的重量比为5~7:1。

低分子量聚亚芳基醚及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚亚芳基醚树脂技术领域,以及具体涉及低分子量聚亚芳基醚及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚亚芳基醚(又称聚苯醚)是五大通用工程塑料之一,在电子电器、汽车、家用电器、办公室设备和工业机械等方面有着广泛的应用。近年来,随着通讯技术迅速发展,第5代(5G)通讯技术已经在全球范围内推广使用,5G通讯是高频通讯技术,5G通讯对材料的电性能特别是介电性能要求很高,对通讯设备的基础材料特别是覆铜板的介电损耗因数有很高的要求,在一定范围内介电损耗因数越小越有利于信号的传输。在覆铜板技术领域中,传统的环氧树脂基覆铜板的电性能已经满足不了当前通讯技术的要求。

[0003] 聚亚芳基醚树脂由于其分子链本身具有很高的对称性,本身极性低,因此其具有优良电性能,具有工程塑料中相对低的介电损耗因素,和相对小而稳定的介电常数。因此有利于应用在5G通讯中,但是大分子量聚亚芳基醚(数均分子量超过10000g/mol)本身又具有熔体粘度大、溶液粘度大等缺陷,很难直接应用在覆铜板等领域。对此,这种情况下,通常需要降低分子量,采用低分子量聚亚芳基醚。

[0004] 目前,低分子量聚亚芳基醚的制备技术主要包括再分配法和单体直接合成法。其中,直接合成方法是主流制备工艺,是指单体酚在铜胺络合催化剂催化条件下,在溶剂中合成低分子量聚亚芳基醚的方法,所采用的溶剂通常是聚亚芳基醚的良溶剂。对于直接合成法制备低分子量聚亚芳基醚的研究报道很多,例如,中国专利CN1334836A公开了一种合成特性粘度为0.08dl/g~0.16dl/g的低分子量聚亚芳基醚树脂的方法,通过使用含氧气体和配合物金属催化剂在反应溶液中氧化耦合至少一种单价酚,制备得到低分子量聚亚芳基醚树脂溶液,然后水洗除去催化剂,将反应溶液脱挥除去有机溶剂,或者将反应溶液经过浓缩精制之后经甲醇析出,得到低分子量聚亚芳基醚树脂。中国专利CN1334836A系统地描述了直接合成法的聚合合成过程和小分子量聚亚芳基醚制备方法,并且指出对于采用对反应溶液脱挥除去有机溶剂来分离聚苯醚树脂而言,基于单价酚的量,分离的聚苯醚树脂的收率超过90%,甚至超过95%。但是对于这样的分离方法,能耗高,分离效率低。

[0005] 另外,在现有低分子量聚亚芳基醚合成技术中,特别是单体直接合成法制备聚亚芳基醚工艺中,析出工序产生的滤液中溶解有5~10%重量%的分子量更低的聚亚芳基醚低聚物。目前,这样的聚亚芳基醚低聚物通常与滤液一起当做废液处理,处理成本高,并且浪费资源。

发明内容

[0006] 鉴于此,本发明的目的是针对现有技术中存在的技术问题,提供低分子量聚亚芳基醚及其制备方法,本发明的制备方法以低聚物为原料,与诸如一元酚和/或者多元酚的酚类单体进行聚合反应,得到低分子量聚亚芳基醚,提高了低分子量聚亚芳基醚的收率,另外

还解决了现有聚亚芳基醚生产过程中产生的低聚物废液问题。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0008] 一方面,本发明提供了低分子量聚亚芳基醚的制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:在氧化剂和金属胺复合催化剂存在下,酚类单体和数均分子量为200~1200g/mol的聚亚芳基醚低聚物在聚亚芳基醚良溶剂中进行氧化聚合反应,制得低分子量聚亚芳基醚,其中,所述酚类单体与所述聚亚芳基醚低聚物的重量比为1:0.1~0.3。

[0009] 本申请发明人发现,采用酚类单体和数均分子量为200~1200g/mol的聚亚芳基醚低聚物作为原料经氧化聚合反应来制备低分子量聚亚芳基醚,得到的低分子量聚亚芳基醚具有与单独采用酚类单体经氧化聚合反应制得的低分子量聚亚芳基醚相比,特性粘度、分子量分布和玻璃化转变温度等指标并未发生明显不良变化,产品性能稳定,并且具有提高的低分子量聚亚芳基醚收率。

[0010] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:

[0011] S100、提供聚亚芳基醚低聚物;

[0012] S200、在氧化剂和金属胺复合催化剂存在下,使酚类单体和聚亚芳基醚低聚物在聚亚芳基醚良溶剂中进行氧化聚合反应,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液;

[0013] S300、采用螯合剂水溶液对步骤S200中得到的低分子量聚亚芳基醚混合溶液进行脱催化剂处理,得到低分子量聚亚芳基醚溶液;

[0014] S400、将步骤S300中得到的低分子量聚亚芳基醚溶液在负压条件下加热浓缩,得到固含量为50~80重量%,优选地60~70重量%,更优选地65~70重量%的低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液,将低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液与聚亚芳基醚不良溶剂混合,经析出和过滤得到滤液和低分子量聚亚芳基醚的湿物料。

[0015] 与常规的单体直接合成法制低分子量聚亚芳基醚工艺相比,本发明的制备方法采用同样的析出工艺(步骤S400)分离低分子量聚亚芳基醚,但具有提高的低分子量聚亚芳基醚收率。

[0016] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述低分子量聚亚芳基醚在25℃下的氯仿中的特性粘度0.05~0.3dl/g。在一些实施方案中,所述低分子量聚亚芳基醚在25℃下的氯仿中的特性粘度可以为0.05dl/g、0.06dl/g、0.07dl/g、0.08dl/g、0.09dl/g、0.10dl/g、0.11dl/g、0.12dl/g、0.13dl/g、0.14dl/g、0.15dl/g或由选自其中任意两个组成的范围。例如,在一些优选实施方案中,所述低分子量聚亚芳基醚在25℃下的氯仿中的特性粘度为0.07~0.15dl/g。

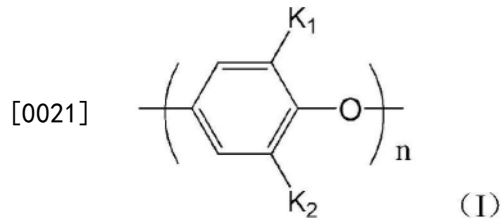
[0017] 根据本发明提供的制备方法,其中,所采用的聚亚芳基醚低聚物的数均分子量为200~1200g/mol。聚亚芳基醚低聚物的数均分子量过低时,与单独采用酚类单体经氧化聚合反应制得的低分子量聚亚芳基醚工艺相似,而数均分子量过高时,制得的聚亚芳基醚的特性粘度较大。在一些实施方案中,所述聚亚芳基醚低聚物的数均分子量为600~1000g/mol。

[0018] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述聚亚芳基醚低聚物可以由聚亚芳基醚合成工艺(例如,低分子量聚亚芳基醚合成工艺)中的析出滤液精馏制得。由此,采用来自聚亚芳基醚析出滤液中的聚亚芳基醚低聚物作为原料来制备低分子量聚亚芳基醚,可以变废为宝,实现析出滤液的再利用,避免聚亚芳基醚合成工艺中聚亚芳基醚低聚物产生的资源浪

费。

[0019] 在一些实施方案中,所述聚亚芳基醚低聚物由单体直接合成法制备(低分子量)聚亚芳基醚工艺中的析出滤液精馏制得;以及在一些实施方案中,所述步骤S100包括:将含有聚亚芳基醚低聚物的析出滤液进行精馏处理,得到聚亚芳基醚低聚物。本发明中,所述析出滤液可以含有5~10重量%的聚亚芳基醚低聚物。

[0020] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述聚亚芳基醚低聚物具有式(I)所示的结构单元,

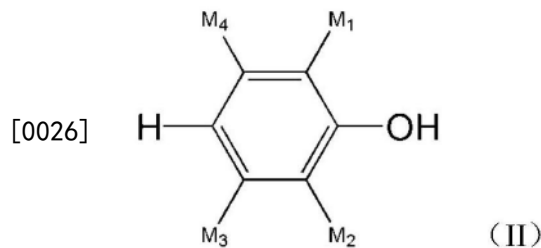


[0022] 式(I)中, K_1 和 K_2 相同或不同,各自独立地为C1~C8烷基,优选为C1~C6烷基,更优选为甲基; n 为2~15,优选为2~8,更优选为5~8。

[0023] 在一些实施方案中,所述聚亚芳基醚低聚物为2,6-二甲基苯酚经氧化聚合反应中的析出滤液精馏制得制备的聚亚芳基醚树脂。

[0024] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述酚类单体选自一元酚单体和酚羟基数为2~7的多元酚。

[0025] 本发明中,所述一元酚单体的结构如式(II)所示;

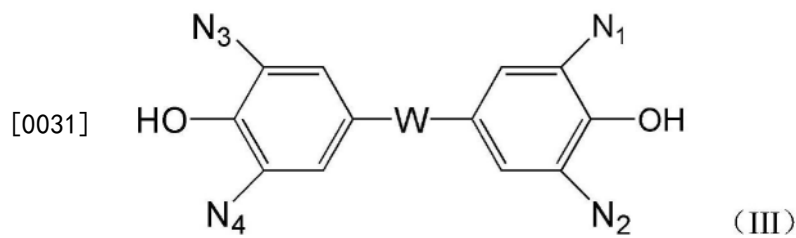


[0027] 式(I)中, M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 相同或不同,各自独立地选自氢、烷基、卤素、卤代烷基和烷氧基。

[0028] 在一些实施方案中,式(I)中, M_1 、 M_2 、 M_3 和 M_4 各自独立地选自氢、C1~C6烷基、具有1~6个碳原子的卤代烷基和具有1~6个碳原子烷氧基。

[0029] 适合用于本发明的一元酚单体的实例包括但不限于:2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚。

[0030] 本发明中,所述多元酚的结构如式(III)所示,



[0032] 式(III)中, N_1 、 N_2 、 N_3 和 N_4 相同或不同,各自独立地选自氢和C1~C8烷基;W表示缺失或C1~C4亚烷基。

[0033] 在一些实施方案中,式(III)中所述的C1~C8烃基可以为烷基或烯基,优选为甲基、乙基或烯丙基。在一些实施方案中,式(III)中,W表示缺失、亚甲基、亚乙基或 $-C(CH_3)_2-$ 。

[0034] 适合用于本发明的二元酚单体的实例包括但不限于:四甲基双酚A、双酚A和四甲基联苯酚。

[0035] 在一些实施方案中,所述酚类单体为一元酚单体或一元酚与二元酚的混合物。例如,在一些具体实施方案中,所述酚类单体为2,6-二甲基苯酚或2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚的混合物。

[0036] 当所述酚类单体为一元酚单体与二元酚单体的混合物时,可以根据需要选择一元酚单体与二元酚单体的比例,例如,一元酚单体与二元酚单体的重量比可以为1:0.1~0.5,优选为1:0.1~0.3。

[0037] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S200中所述酚类单体与所述聚亚芳基醚低聚物的重量比为1:0.1~0.3,优选为0.15~0.2。

[0038] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述氧化剂为氧气。本发明中对氧气的制备方法没有特殊限制,可以采用由空气提纯制得的氧气,这样的氧化剂还可以包含诸如氮气等空气组份。另外,本发明中也可以采用通过电解水等方法制备的氧气。

[0039] 在一些实施方案中,所述氧化剂中氧气浓度为5~100体积%;在一些实施方案中为50~100体积%;以及在一些实施方案中为80~100体积%。

[0040] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述金属胺复合催化剂是由金属盐和胺化合物络合形成的络合催化剂。本发明中,所述金属盐的金属离子可以为铬离子、锰离子、钴离子或亚铜离子,优选为亚铜离子。

[0041] 在一些实施方案中,所述胺化合物包括伯胺、仲胺和叔胺中的一种或多种。

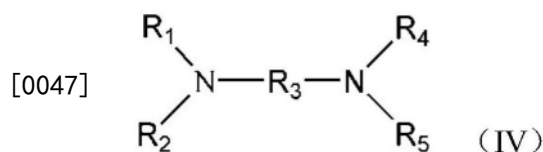
[0042] 适合用于本发明的伯胺的实例包括但不限于:正丙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺、正戊胺、正己胺和环己胺。

[0043] 适合用于本发明的仲胺的实例包括但不限于:二正丙胺、二正丁胺、二叔丁胺、正丁基正戊胺和二正己基胺。

[0044] 适合用于本发明的叔胺的实例包括但不限于:三乙胺、三正丙基胺、三正丁基胺、二甲基正丁基胺和二甲基正戊基胺。

[0045] 在一些实施方案中,所述胺化合物还可以包括二胺化合物。

[0046] 适合用于本发明的二胺化合物结构如式(IV)所示;



[0048] 式(IV)中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 相同或不同,各自独立地为氢原子、直链烷基或支链烷基; R_3 为2个碳原子以上的亚烷基。

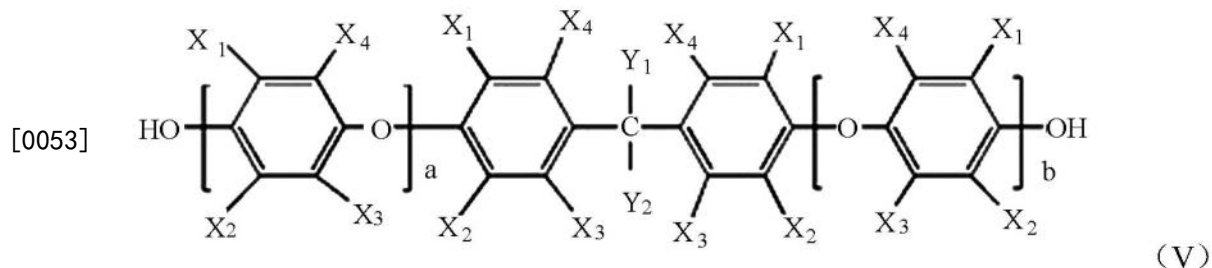
[0049] 在一些优选实施方案中,式(IV)中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 为氢原子、C1~C6直链烷基或C1~C6支链烷基; R_3 为C2~C6亚烷基。

[0050] 适合用于本发明的二胺化合物的实例包括但不限于: N,N,N',N' -四甲基-1,3-二氨基丙烷和 N,N' -二叔丁基乙二胺。

[0051] 在一些优选实施方案中,所述金属胺复合催化剂为铜胺复合催化剂,所述铜胺复

合催化剂包括CuBr催化剂和胺化合物,所述胺化合物为N,N-二甲基丁胺、二正丁胺和N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷;其中,CuBr催化剂、N,N-二甲基丁胺、二正丁胺和N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷的摩尔比为1:2~3:8~12:0.4~0.6。

[0052] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述低分子量聚亚芳基醚的结构如式(V)所示;



[0054] 式(V)中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 相同或不同,各自独立地选自氢、烷基、卤素、卤代烷基或烷氧基; Y_1 和 Y_2 相同或不同,各自独立地选自氢、烷基、卤素、卤代烷基或烷氧基; a 和 b 相同或不同,各自独立地为0或大于1的整数,且 $a+b$ 为5~100的整数。

[0055] 在一些实施方案中,式(V)中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地选自氢、C1~C6烷基、具有1~6个碳原子的卤代烷基或具有1~6个碳原子烷氧基;和/或 Y_1 和 Y_2 各自独立地选自氢或C1~C3烷基;和/或 $a+b$ 为3~50,优选地5~30的整数。

[0056] 在一些具体实施方案中,式(V)中, X_1 和 X_2 为甲基, X_3 和 X_4 为氢, Y_1 和 Y_2 为甲基。

[0057] 根据本发明提供的制备方法,其中,本发明对聚亚芳基醚良溶剂没有特殊限制,可以采用本领域中任何已知的、可以溶解低分子量聚亚芳基醚的溶剂。适合用于本发明的聚亚芳基醚良溶剂的实例包括但不限于:苯、甲苯、二甲苯、氯仿和四氢呋喃。在一些具体实施方案中,所述聚亚芳基醚良溶剂为甲苯。

[0058] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S100中聚亚芳基醚低聚物以溶液的形式提供。例如,可以通过添加聚亚芳基醚良溶剂以将聚亚芳基醚低聚物配制成溶液,其浓度优选为60~80重量%,更优选为65~75重量%。

[0059] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S200中氧化聚合反应的温度为10~50℃,优选为10~30℃。

[0060] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S200中所述酚类单体与所述聚亚芳基醚良溶剂的重量比为1:2~6,优选为1:3~5。

[0061] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S200包括以下步骤:

[0062] S201、将第一部分酚类单体、聚亚芳基醚低聚物和金属胺复合催化剂加入到聚亚芳基醚良溶剂中,得到反应液;

[0063] S202、在10~50℃,优选10~30℃的温度下,通入氧气进行氧化聚合反应,反应0~60分钟,优选5~15分钟后加入第二部分酚类单体,继续进行氧化聚合反应,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0064] 本申请发明发现,通过分步加入酚类单体来进行氧化聚合反应,可以进一步提高低分子量聚亚芳基醚的收率。

[0065] 在一些实施方案中,所述第一部分酚类单体与所述第二部分酚类单体的重量比为1:2~4,优选为1:2.5~3.5。

- [0066] 在一些实施方案中,步骤S202中,第二部分酚类单体在45~90分钟内加入完毕。
- [0067] 本发明的步骤S202中,继续进行氧化聚合反应的时间可以根据产物的特性粘度确定。
- [0068] 根据本发明提供的制备方法,其中,所述螯合剂是具有能够螯合金属胺复合催化剂中的金属离子的螯合物。适合用于本发明的螯合剂的实例包括但不限于:EDTA、EDTA-2Na、EDTA-3Na、EDTA-4Na、柠檬酸钠和氮川三乙酸三钠。
- [0069] 在一些实施方案中,所述螯合剂水溶液的浓度为4~20重量%,优选为4~6重量%。
- [0070] 本发明中,所述螯合剂水溶液的用量可以根据金属胺复合催化剂的量确定。通常地,基于金属胺复合催化剂中金属盐的量,螯合剂水溶液中螯合剂过量10~20mol%。
- [0071] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S300包括以下步骤:
- [0072] 向步骤S200中得到的低分子量聚亚芳基醚混合溶液中加入螯合剂水溶液,混合,进行油水分离,得到低分子量聚亚芳基醚溶液。
- [0073] 本发明中,可以采用静置分水、液液离心分离或本领域中其它任何已知的方法进行油水分离。
- [0074] 根据本发明提供的制备方法,其中,本发明对聚亚芳基醚不良溶剂没有特殊限制,可以采用本领域中任何已知的、可以与所述聚亚芳基醚良溶剂互溶但不溶解的聚亚芳基醚的溶剂。
- [0075] 在一些实施方案中,所述聚亚芳基醚不良溶剂为碳原子数为1~5的一元脂肪醇或其混合物。适合用于本发明的聚亚芳基醚不良溶剂的实例包括但不限于:甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇和正戊醇。在一些具体实施方案中,所述聚亚芳基醚不良溶剂为甲醇。
- [0076] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S400中,可以采用减压蒸馏、常压蒸馏,闪蒸、刮膜蒸发等方法来提高低分子量聚亚芳基醚混合溶液的浓度;还可以通过加入聚亚芳基醚产品的方式来提高低分子量聚亚芳基醚混合溶液的浓度。相反地,也可以通过加入聚亚芳基醚良溶剂来降低低分子量聚亚芳基醚混合溶液的浓度。
- [0077] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S400中采用包括以下步骤的方法将低分子量聚亚芳基醚从低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液中析出:
- [0078] S401、将聚亚芳基醚不良溶剂加入到析出釜中,在搅拌条件下加入低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液,混合得到浆料。
- [0079] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S401中所述聚亚芳基醚不良溶剂与低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液的重量比为3~10:1,优选为5~7:1。
- [0080] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S401中低分子量聚亚芳基醚溶液在10~30分钟内匀速加入到聚亚芳基醚不良溶剂中。若低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液加入速度过快,则容易出现大块状聚合物,难以搅拌分散;反之,加入速度过慢,则会影响生产效率。
- [0081] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S400中的过滤可以在诸如抽滤桶、洗涤过滤一体机、离心式过滤器或转鼓式过滤机的过滤装置中进行。
- [0082] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S400还包括:
- [0083] S402、干燥低分子量聚亚芳基醚湿物料,得到低分子量聚亚芳基醚。
- [0084] 在一些实施方案中,步骤S402中干燥的温度为30~160℃;在一些实施方案中为70

~ 130℃;以及在一些实施方案中为70~90℃。

[0085] 另外,可以在工业上通用的干燥机或干燥器,如真空干燥器、耙式干燥机或转鼓干燥机中进行干燥操作。

[0086] 根据本发明提供的制备方法,其中,步骤S400中得到滤液通常含有5~10重量%的聚亚芳基醚低聚物。所述滤液经精馏处理可以得到聚亚芳基醚低聚物,并可以送至步骤S200。

[0087] 另一方面,本发明还提供了由上述制备方法制得的低分子量聚亚芳基醚。

[0088] 本发明具有以下优势:

[0089] (1) 与单独采用酚类单体经氧化聚合反应制得的低分子量聚亚芳基醚相比,本发明的制备方法中采用酚类单体和数均分子量为200~1200g/mol的聚亚芳基醚低聚物作为原料经氧化聚合反应来制备低分子量聚亚芳基醚,得到的低分子量聚亚芳基醚的特性粘度、分子量分布和玻璃化转变温度等指标并未发生明显不良变化,产品性能稳定,并且具有提高的收率。

[0090] (2) 本发明的制备方法中,所述聚亚芳基醚低聚物可以来自低分子量聚亚芳基醚合成工艺中的析出滤液。由此,采用来自析出滤液中的聚亚芳基醚低聚物作为原料来制备低分子量聚亚芳基醚,可以变废为宝,实现析出滤液的再利用,避免低分子量聚亚芳基醚合成工艺中聚亚芳基醚低聚物产生的资源浪费,符合综合利用、零排放的绿色环保生产理念。

附图说明

[0091] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。其中,

[0092] 图1是根据本发明的制备方法制得的低分子量聚亚芳基醚的及对比例的红外光谱图。

具体实施方式

[0093] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的,决不作为对本发明及其应用或使用的任何限制。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体技术或者条件,按照本领域内的文献所描述的技术或条件,或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可通过正规渠道商购买得到的常规产品。

[0094] 以下实施例和对比例中,采用的原料见表1。

[0095] 表1原料

[0096]	名称	组成
--------	----	----

[0097]	氧化剂	氧气, 其纯度为 99.99 体积%
	铜胺复合催化剂	CuBr 催化剂、N,N-二甲基丁胺、二正丁胺和 N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基丙烷的摩尔比为 1: 2.5: 10: 0.5
	螯合剂	EDTA-2Na

[0098] 制备例聚亚芳基醚低聚物

[0099] 以 2,6-二甲基苯酚为单体通过氧化聚合反应制备聚 2,6-二甲基苯醚的析出滤液, 分别记为析出滤液 A、B、C 和 D, 其组成见表 2。

[0100] 将析出滤液 A、B、C 和 D 分别加入到精馏塔进行处理, 从塔顶得到甲醇, 塔釜得到聚亚芳基醚低聚物, 记为低聚物 A、B、C 和 D。采用红外光谱表征其结构, 并与双端羟基聚 2,6-二甲基苯酚醚标准光谱图进行对比, 计算相似度, 采用凝胶色谱测量数均分子量, 结果见表 3。

[0101] 表 2 析出滤液组成

[0102]		聚亚芳基醚低聚物(重量%)
	析出滤液 A	8
	析出滤液 B	7
	析出滤液 C	6
	析出滤液 D	7

[0103] 表 3 聚聚亚芳基醚低聚物

[0104]		数均分子量 (g/mol)	相似度 (%)
	低聚物 A	212	95
	低聚物 B	620	97
	低聚物 C	980	97
	低聚物 D	1175	95

[0105] 以下所用酚类单体为 2,6-二甲基苯酚或者 2,6-二甲基苯酚和四甲基双酚 A 单体混合物。

[0106] 实施例 1

[0107] (1) 将低聚物 B 配制成固含量为 75 重量%的聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液。

[0108] (2) 称取 10kg 的 2,6-二甲基苯酚单体、10kg 聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液, 150kg 甲苯和 2kg 铜胺复合催化剂, 注入反应釜中, 开启搅拌, 在 20℃ 的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应 10 分钟。在 60 分钟内向反应釜中匀速加入 30kg 的 2,6-二甲基苯酚, 滴加完毕后继续反应, 在线取样检测直到聚合产品特性粘度达到 0.12dl/g, 停止聚合, 得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0109] (3) 按照螯合剂与 CuBr 的摩尔比为 1.2:1, 向低分子量聚亚芳基醚混合溶液加入浓度为 5 重量%的螯合剂水溶液, 搅拌萃取 15 分钟, 然后静置 20~30 分钟, 分离掉下方的含铜水相, 得到低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液。

[0110] (4) 将得到的低分子量聚苯醚甲苯溶液转移到脱苯釜中, 在负压条件下加热脱甲苯, 浓缩到固含量为 65 重量%的低分子量聚苯醚浓缩溶液。将低分子量聚苯醚浓缩溶液在 30 分钟内匀速泵送到已经注入 450kg 甲醇的且已经开启搅拌的析出釜中, 得到浆料。将浆料用抽滤桶抽滤, 得到低分子量聚亚芳基醚的湿物料, 湿物料转入到转鼓干燥器中在负压条

件下逐步升温至80℃进行干燥,直到挥发分降低到0.5重量%以下,得到类白色的低分子量聚亚芳基醚样品。

[0111] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0112] 实施例2

[0113] (1) 将低聚物C配制成固含量为75重量%的聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液。

[0114] (2) 称取10kg的2,6-二甲基苯酚单体、10kg聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液,150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中,开启搅拌,在20℃的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应10分钟。在60分钟内向反应釜中匀速加入30kg的2,6二甲基苯酚,滴加完毕后继续维反应,在线取样检测直到聚合产品特性粘度达到0.12dl/g,停止聚合,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0115] (3) 按照螯合剂与CuBr的摩尔比为1.2:1,向低分子量聚亚芳基醚混合溶液加入浓度为5重量%的螯合剂水溶液,搅拌萃取15分钟,然后静置20~30分钟,分离掉下方的含铜水,得到低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液。

[0116] (4) 将得到的低分子量聚苯醚甲苯溶液转移到脱苯釜中,在负压条件下加热脱甲苯,浓缩到固含量为65重量%的低分子量聚苯醚浓缩溶液。将低分子量聚苯醚浓缩溶液在30分钟内匀速泵送到已经注入450kg甲醇的且已经开启搅拌的析出釜中,得到浆料。将浆料用抽滤桶抽滤,得到低分子量聚亚芳基醚的湿物料,湿物料转入到转鼓干燥器中在负压条件下逐步升温至80℃进行干燥,直到挥发分降低到0.5重量%以下,得到类白色的低分子量聚亚芳基醚样品。

[0117] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0118] 实施例3

[0119] (1) 将低聚物B配制成固含量为75重量%的聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液。

[0120] (2) 称取3.3kg的2,6-二甲基苯酚单体、6.7kg四甲基双酚A、10kg聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液,150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中,开启搅拌,在20℃的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应10分钟。在60分钟内向反应釜中匀速加入30kg的2,6二甲基苯酚,滴加完毕后继续维反应,在线取样检测直到聚合产品特性粘度达到0.09dl/g,停止聚合,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0121] (3) 按照螯合剂与CuBr的摩尔比为1.2:1,向低分子量聚亚芳基醚混合溶液加入浓度为5重量%的螯合剂水溶液,搅拌萃取15分钟,然后静置20~30分钟,分离掉下方的含铜水,得到低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液。

[0122] (4) 将得到的低分子量聚苯醚甲苯溶液转移到脱苯釜中,在负压条件下加热脱甲苯,浓缩到固含量为70重量%的低分子量聚苯醚浓缩溶液。将低分子量聚苯醚浓缩溶液在30分钟内匀速泵送到已经注入450kg甲醇的且已经开启搅拌的析出釜中,得到浆料。将浆料用抽滤桶抽滤,得到低分子量聚亚芳基醚的湿物料,湿物料转入到转鼓干燥器中在负压条件下逐步升温至80℃进行干燥,直到挥发分降低到0.5重量%以下,得到类白色的低分子量聚亚芳基醚样品。

[0123] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0124] 实施例4

[0125] (1) 将低聚物C配制成固含量为75重量%的聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液。

[0126] (2) 称取3.3kg的2,6-二甲基苯酚单体、6.7kg四甲基双酚A、10kg聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液,150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中,开启搅拌,在20℃的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应10分钟。在60分钟内向反应釜中匀速加入30kg的2,6-二甲基苯酚,滴加完毕后继续反应,在线取样检测直到聚合产品特性粘度达到0.09dl/g,停止聚合,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0127] (3) 按照螯合剂与CuBr的摩尔比为1.2:1,向低分子量聚亚芳基醚混合溶液加入浓度为5重量%的螯合剂水溶液,搅拌萃取15分钟,然后静置20~30分钟,分离掉下方的含铜水,得到低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液。

[0128] (4) 将得到的低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液转移到脱苯釜中,在负压条件下加热脱甲苯,浓缩到固含量为70重量%的低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液。将低分子量聚亚芳基醚浓缩溶液在30分钟内匀速泵送到已经注入450kg甲醇的且已经开启搅拌的析出釜中,得到浆料。将浆料用抽滤桶抽滤,得到低分子量聚亚芳基醚的湿物料,湿物料转入到转鼓干燥器中在负压条件下逐步升温至80℃进行干燥,直到挥发分降低到0.5重量%以下,得到类白色的低分子量聚亚芳基醚样品。

[0129] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0130] 实施例5

[0131] 采用与实施例1基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(1)中将低聚物A配制成固含量为75重量%的聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液。

[0132] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0133] 实施例6

[0134] 采用与实施例1基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(1)中将低聚物D配制成固含量为75重量%的聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液。

[0135] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0136] 实施例7

[0137] 采用与实施例3基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(2)中称取6.4kg的2,6-二甲基苯酚单体、3.6kg四甲基双酚A、10kg聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液,150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中。

[0138] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0139] 实施例8

[0140] 采用与实施例3基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(2)中称取0.8kg的2,6-二甲基苯酚单体、9.2kg四甲基双酚A、10kg聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液,150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中。

[0141] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0142] 实施例9

[0143] 采用与实施例3基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(2)中称取6.6kg的2,6-二甲基苯酚单体、3.4kg四甲基双酚A、10kg聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液,150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中,开启搅拌,在20℃的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应10分钟。在60分钟内向反应釜中匀速加入20kg的2,6-二甲基苯酚和10kg四甲基双酚A。

[0144] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0145] 实施例10

[0146] 采用与实施例1基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(2)中称取40kg的2,6-二甲基苯酚单体、10kg聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液、150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中,开启搅拌,在20℃的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应,在线取样检测直到聚合产品特性粘度达到0.12dl/g,停止聚合,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0147] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0148] 实施例11

[0149] 采用与实施例3基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(2)中聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液的用量为5.3kg。

[0150] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0151] 实施例12

[0152] 采用与实施例3基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(2)中聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液的用量为16kg。

[0153] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0154] 对比例1

[0155] 作为实施例1~2、5~6和10的参照,不添加聚亚芳基醚低聚物的甲苯溶液来制备低分子量聚亚芳基醚。

[0156] (1)取17.5kg的2,6-二甲基苯酚单体、150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中,开启搅拌,在20℃的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应10分钟。在60分钟内向反应釜中匀速加入30kg的2,6-二甲基苯酚,滴加完毕后继续反应,在线取样检测直到聚合产品特性粘度达到0.12dl/g,停止聚合,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0157] (2)按照螯合剂与CuBr的摩尔比为1.2:1,向低分子量聚亚芳基醚混合溶液加入浓度为5重量%的螯合剂水溶液,搅拌萃取15分钟,然后静置20~30分钟,分离掉下方的含铜水,得到低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液。

[0158] (3)将得到的低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液转移到脱苯釜中,在负压条件下加热脱甲苯,浓缩到固含量为65重量%的低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液。将浓缩后的低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液在30分钟内匀速泵送到已经注入450kg甲醇的且已经开启搅拌的析出釜中,得到浆料。将浆料用抽滤桶抽滤,得到低分子量聚亚芳基醚的湿物料,湿物料转入到转鼓干燥器中在负压条件下逐步升温至80℃进行干燥,直到挥发分降低到0.5重量%以下,得到类白色的低分子量聚亚芳基醚样品。

[0159] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0160] 对比例2

[0161] 作为实施例3~4、7~9和11~12的参照,不添加聚亚芳基醚低聚物的甲苯溶液来制备低分子量聚亚芳基醚。

[0162] (1)称取9.6kg的2,6-二甲基苯酚单体、7.9kg四甲基双酚A、150kg甲苯和2kg铜胺复合催化剂,注入反应釜中,开启搅拌,在20℃的温度下向反应釜中通入氧气剂氧化聚合反应10分钟。在60分钟内向反应釜中匀速加入30kg的2,6-二甲基苯酚,滴加完毕后继续反应

应,在线取样检测直到聚合产品特性粘度达到0.09dl/g,停止聚合,得到低分子量聚亚芳基醚混合溶液。

[0163] (2)按照螯合剂与CuBr的摩尔比为1.2:1,向低分子量聚亚芳基醚混合溶液加入浓度为5重量%的螯合剂水溶液,搅拌萃取15分钟,然后静置20~30分钟,分离掉下方的含铜水,得到低分子量聚亚芳基醚甲苯溶液。

[0164] (3)将得到的低分子量聚苯醚甲苯溶液转移到脱苯釜中,在负压条件下加热脱甲苯,浓缩到固含量为70重量%的低分子量聚苯醚浓缩溶液。将低分子量聚苯醚浓缩溶液在30分钟内匀速泵送到已经注入450kg甲醇的且已经开启搅拌的析出釜中,得到浆料。将浆料用抽滤桶抽滤,得到低分子量聚亚芳基醚的湿物料,湿物料转入到转鼓干燥器中在负压条件下逐步升温至80℃进行干燥,直到挥发分降低到0.5重量以下,得到类白色的低分子量聚亚芳基醚样品。

[0165] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0166] 对比例3

[0167] 采用与实施例1基本相同的方法制备低分子量聚亚芳基醚,不同之处仅在于:步骤(1)中采用实施例1制备的低分子量聚亚芳基醚(数均分子量为3490g/mol)来代替低聚物B配制成固含量为75重量%的聚亚芳基醚低聚物甲苯溶液。

[0168] 低分子量聚亚芳基醚的性能见表4。

[0169] 测试表征

[0170] 采用红外光谱法表征实施例1~12和对比例1~3制得的低分子量聚亚芳基醚。图1显示显示了实施例3和对比例2制备的低分子量聚亚芳基醚的红外光谱。结果显示,实施例1~2、5~6和10以及对比例3与对比例1制备的低分子量聚亚芳基醚基本相同,实施例3~4、7~9和11~12与对比例2制备的低分子量聚亚芳基醚基本相同。

[0171] 表4实施例1~10和对比例1~3性能

	特性粘度 (dl/g)	分子量分布 (Mw/Mn)	数均分子量(g/mol)	收率(%)	玻璃化转变温度(℃)
[0172] 实施例 1	0.125	2.31	3490	95.2	175
实施例 2	0.123	2.29	3566	95.8	172

[0173]

实施例 3	0.082	1.92	2389	98.4	147
实施例 4	0.079	1.89	2410	98.8	150
实施例 5	0.123	2.42	3485	93.4	177
实施例 6	0.126	2.49	3540	92.9	168
实施例 7	0.081	1.96	2374	97.5	149
实施例 8	0.080	1.93	2357	98.3	147
实施例 9	0.083	1.97	2378	97.1	151
实施例 10	0.125	2.63	3542	91.4	169
实施例 11	0.081	1.94	2382	97.7	148
实施例 12	0.082	1.96	2381	97.4	149
对比例 1	0.122	2.32	3506	78.7	170
对比例 2	0.080	1.90	2365	82.6	148
对比例 3	0.135	2.78	3780	81.3	176

[0174] 由表4可知,本发明方法中添加聚亚芳基醚低聚物作为原料而制备的低分子量聚亚芳基醚,与不添加聚亚芳基醚低聚物的常规氧化聚合工艺相比,所制得的低分子量聚亚芳基醚的特性粘度、分子量分布、数均分子量和玻璃化转变温度等指标无明显变化,均符合要求,并且工艺稳定,可以有效的回收利用常规合成工艺中所残留的低聚物,达到消除浪费、节省能源的目的。由实施例1和实施例10可知,分步加入酚类单体来进行氧化聚合反应,可以进一步提高低分子量聚亚芳基醚的收率。

[0175] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

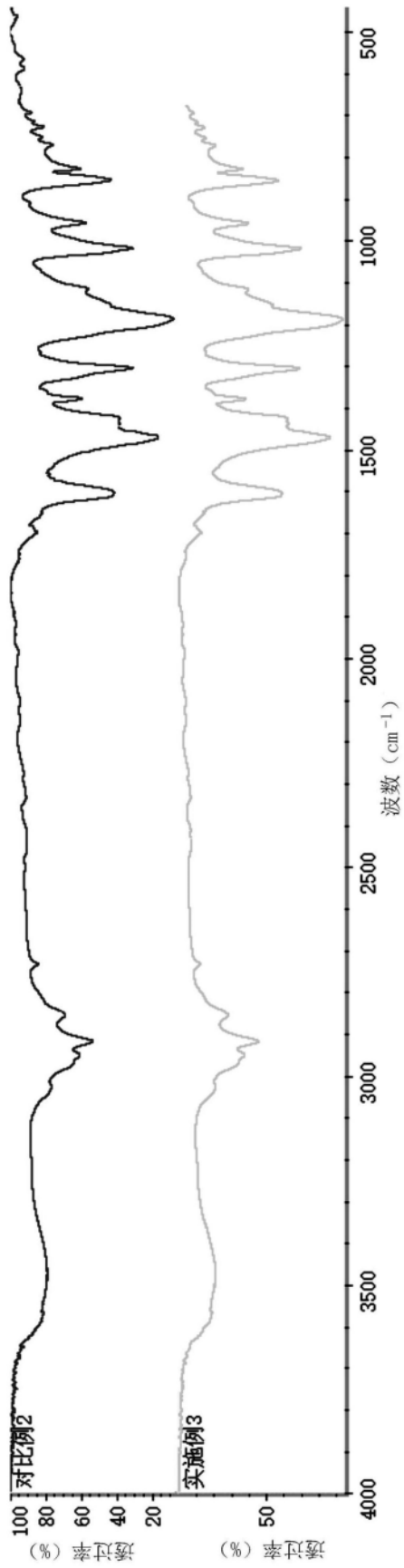


图1