



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117186386 A

(43) 申请公布日 2023.12.08

(21) 申请号 202311230747.1

(22) 申请日 2023.09.22

(71) 申请人 大连中沐化工有限公司

地址 116317 辽宁省大连市长兴岛经济区  
精细化工产业园塔山街1号

(72) 发明人 张洪波 杨霖

(51) Int. Cl.

C08G 65/44 (2006.01)

权利要求书3页 说明书10页

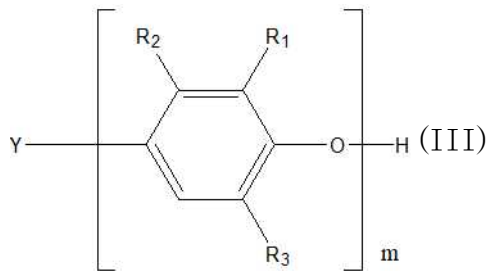
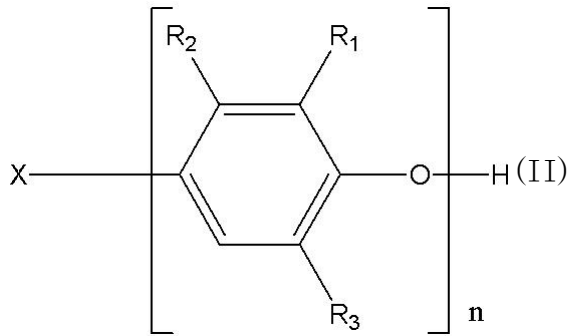
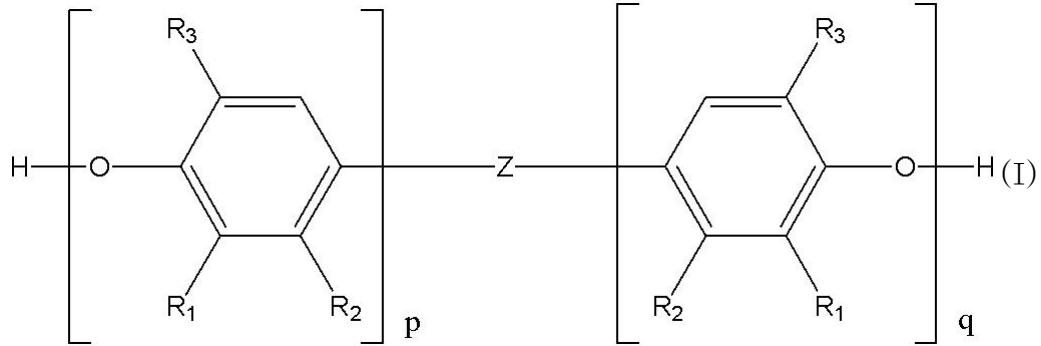
(54) 发明名称

一种聚苯醚及其制造方法

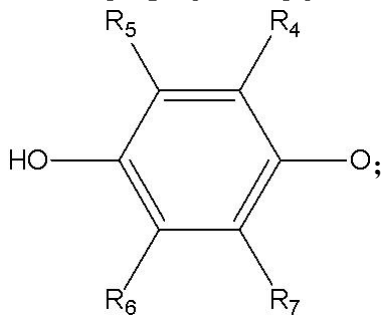
(57) 摘要

本发明涉及一种聚苯醚及其制造方法,所述聚苯醚,由I、II、III三种结构聚苯醚组成,其中以X基团封端的酚羟基占比大于45%,以Y结构封端的占比小于5%,Z结构含量以总质量计算低于0.3%;所述聚苯醚氮含量低于60ppm,分子量分布1.2-1.6;制造上述聚苯醚的方法具有将取代对苯二酚与取代苯酚混合加入有机溶剂,以铜盐和锌盐混合盐与叔胺或混合叔胺螯合物为催化剂进行氧化耦合反应的步骤,聚合完成后经熟化、析出沉淀及干燥等工序得到聚苯醚粉体。一种聚苯醚具有相对较高的酚羟基含量,同时具有很窄的分子量分布,提高与聚苯乙烯、聚酰胺等聚合物的相容性,耐温性优良,同时利于利用酚羟基进行官能化改性。

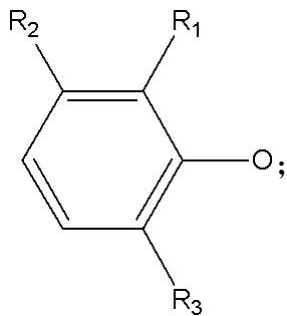
1. 一种聚苯醚,其特征在于,含有结构如I和II和III所示的聚苯醚,其中以X基团封端的占比大于45%,以Y结构封端的占比小于5%,Z结构含量以总质量计算低于0.3%:



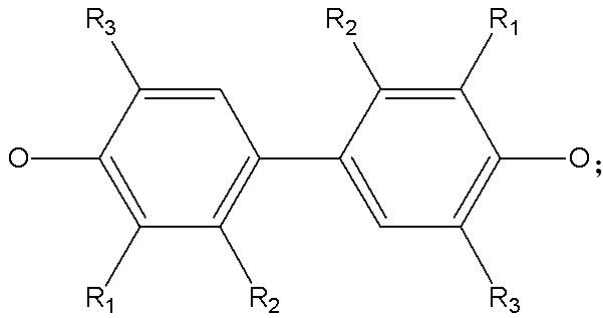
其中,  $R_1, R_2, R_3$  为H,  $C_{1-8}$ 的烷基, 卤代烷基, 但  $R_1$  和  $R_3$  不同时为氢; X为



Y为



Z为



其中,  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  为H,  $C_{1-8}$ 的烷基, 卤代烷基, 但 $R_1$ 和 $R_3$ 不同时为氢,  $R_{4-7}$ 不同时为氢;

$m$ 和 $n$ 为自然数,  $m=10-500, n=10-500$ ;  $p$ 和 $q$ 为自然数,  $p=0-499, q=0-499, p+q=10-500$ 。

2. 根据权利要求1所述的聚苯醚, 其特征在于, 总氮含量经氮分析仪测定低于60ppm。

3. 根据权利要求1所述的聚苯醚, 其特征在于, 经溶胶凝胶色谱仪测定分子量分布为1.2-1.6。

4. 根据权利要求1所述的聚苯醚, 其特征在于, 制备方法包括:

聚合工序: 含有取代对苯二酚和取代苯酚的单体溶于聚苯醚的良溶剂, 混入含有铜盐和锌盐与胺配制的螯合物溶液, 在反应器中通入含氧气体进行氧化耦合聚合反应, 达到目标聚合度后, 停止氧气;

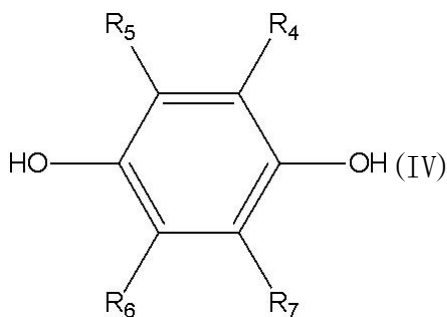
熟化工序: 向混合物料中加入氨基羧酸化合物, 并在氮气保护下升温熟化, 熟化温度45-79°C;

析出沉淀工序: 熟化后经液液分离, 将水层去除, 将溶解有聚苯醚的油相用聚苯醚的不良溶剂进行析出沉淀;

过滤工序: 对液固混合物料进行过滤;

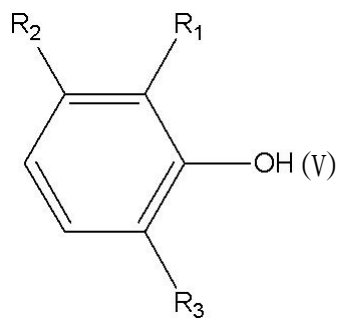
干燥工序: 对过滤得到的含有有机溶剂的湿聚苯醚进行干燥, 得到聚苯醚粉体。

5. 根据权利要求1-4所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 聚合工序中取代对苯二酚为结构如(IV)所示:



其中,  $R_{4-7}$ 为H,  $C_{1-8}$ 的烷基, 卤代烷基, 不同时为氢。

6. 根据权利要求1-4所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 聚合工序中取代苯酚为结构如(V)所示:



其中, R<sub>1-3</sub>为H, C<sub>1-8</sub>的烷基, 卤代烷基, 不同时为氢。

7. 根据权利要求1-4所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 聚合工序中取代对苯二酚与取代苯酚的摩尔比为1:1000至1:8。

8. 根据权利要求1-4所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 催化剂铜盐和锌盐的摩尔比为M(Cu)/M(Zn)=4.2-6.6。

9. 根据权利要求1-4所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 催化剂胺为一元叔胺、二元叔胺、多元叔胺或上述叔胺的混合物。

## 一种聚苯醚及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高酚羟基含量聚苯醚及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 聚苯醚,是一种通用工程塑料。具有具有优良的综合性能,最大的特点是在长期负荷下,具有优良的尺寸稳定性和突出的电绝缘性,使用温度范围广。具有自熄性。具有优良的耐水、耐蒸汽性能,制品具较高的拉伸强度和抗冲强度,抗蠕变性也好。此外,有较好的耐磨性和电性能。通常与其它聚合物共混制成MPP0(改性聚苯醚)使用,如聚苯乙烯,聚酰胺,聚酯,聚烯烃等。

[0003] 聚苯醚通常是以二甲酚为原料,在有机溶剂中,以金属盐和胺为催化剂,与氧气发生氧化耦合反应得到,如CN108017791B。

[0004] 酚类化合物在氧化过程中会形成副产物联苯醌,联苯醌在氧化聚合或平衡期间与聚苯醚发生反应,联苯结构耦合进入聚苯醚分子结构中,导致聚苯醚分子链断裂,形成低分子量聚合物,使分子量分布变宽,从而造成聚苯醚易氧化、物理性能下降等问题。US4140675利用联苯醌与聚苯醚的重排反应得到含有联苯结构的聚苯醚,具体结构中酚羟基比例不确定,且结构中氮含量高,不利于挤塑加工。上述重排反应所得产物结构和分子量不可控。

[0005] 聚苯醚结构中更高酚羟基含量的分子结构,可以提高聚苯醚与其它聚合物的相容性,而且利于利用酚羟基的反应活性进行聚苯醚端基的化学改性。

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

如上所述,通过迄今公开的技术所得到的聚苯醚酚羟基集中于小分子量聚苯醚部分,导致耐热性下降,而且不能发挥酚羟基提高相容性等方面的优势。目前公开的资料中未发现具有较高分子量同时具有较高酚羟基含量的聚苯醚。

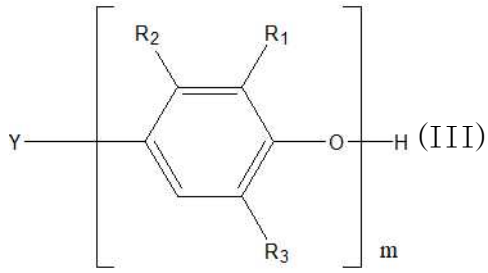
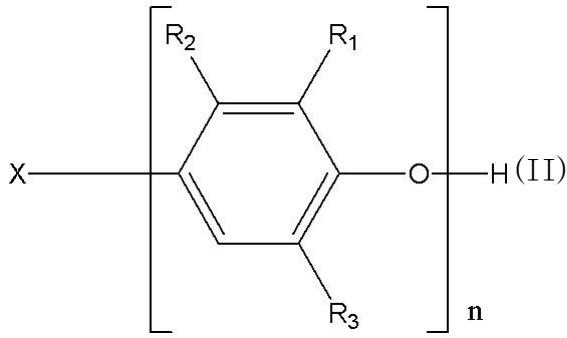
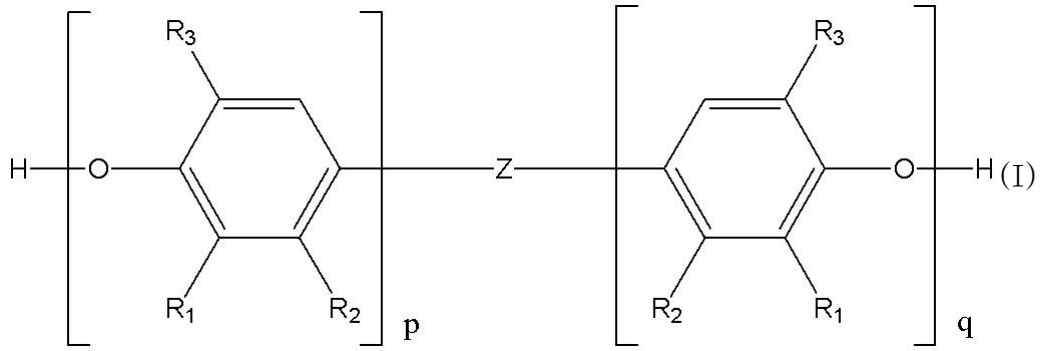
[0007] 因此,本发明的目的在于提供一种聚苯醚,具有很高的酚羟基含量,且分子量分布极窄,与其它聚合物具有良好的相容性。

[0008] 解决课题的手段

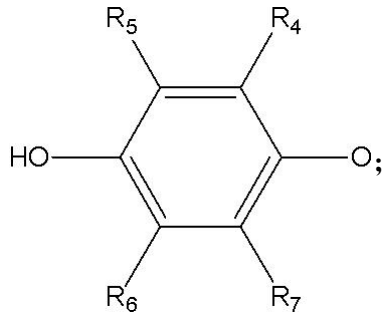
发明人对上述问题进行深入研究,结果发现,在聚苯醚聚合时,以取代对苯二酚和取代酚为反应单体,以铜盐和锌盐按一定比例混配后与一种或多种叔胺混合物螯合形成催化剂,经氧化耦合聚合反应得到聚苯醚。

[0009] 本发明如下:

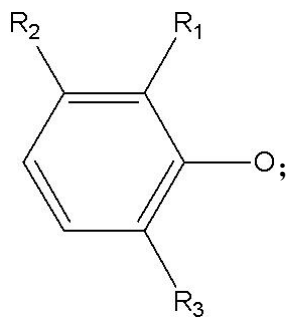
[1]一种聚苯醚,其特征在于,含有结构如I和II和III所示的聚苯醚,且以X基团封端的占比大于45%,以Y结构封端的占比小于5%,Z结构含量以总质量计算低于0.3%:



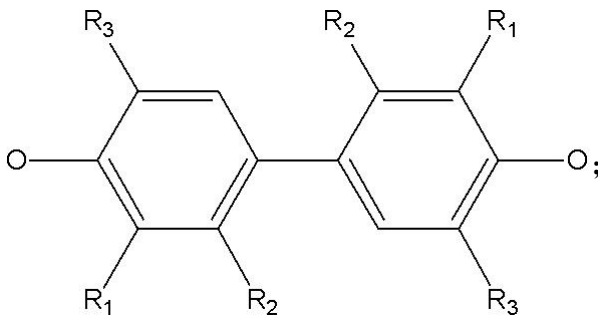
其中,  $R_1, R_2, R_3$  为  $H, C_{1-8}$  的烷基, 卤代烷基, 但  $R_1$  和  $R_3$  不同时为氢;  $X$  为



$Y$  为



$Z$  为



其中,  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  为  $H, C_{1-8}$  的烷基, 卤代烷基, 但  $R_1$  和  $R_3$  不同时为氢,  $R_{4-7}$  不同时为氢;

$m$  和  $n$  为自然数,  $m=10-500, n=10-500$ ;  $p$  和  $q$  为自然数,  $p=0-499, q=0-499, p+q=10-500$ 。

[0010] [2] 所述聚苯醚, 其特征在于, 总氮含量经氮分析仪测定低于 60ppm。

[0011] [3] 所述聚苯醚, 其特征在于, 经溶胶凝胶色谱仪测定分子量分布为 1.2-1.6。

[0012] [4] 所述聚苯醚, 其特征在于, 制备方法包括:

聚合工序: 含有取代对苯二酚和取代苯酚的单体溶于聚苯醚的良溶剂, 混入含有铜盐和锌盐与胺配制的螯合物溶液, 在反应器中通入含氧气体进行氧化耦合聚合反应, 达到目标聚合度后, 停止氧气;

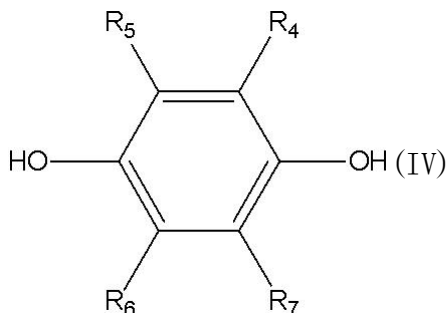
熟化工序: 向混合物料中加入氨基羧酸化合物, 并在氮气保护下升温熟化, 熟化温度 45-79°C;

析出沉淀工序: 熟化后经液液分离, 将水层去除, 将溶解有聚苯醚的油相用聚苯醚的不良溶剂进行析出沉淀;

过滤工序: 对液固混合物料进行过滤;

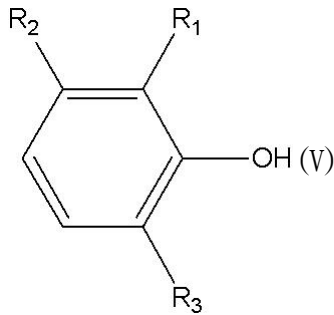
干燥工序: 对过滤得到的含有有机溶剂的湿聚苯醚进行干燥, 得到聚苯醚粉体。

[0013] [5] 所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 聚合工序中取代对苯二酚为结构如 (IV) 所示:



其中,  $R_{4-7}$  为  $H, C_{1-8}$  的烷基, 卤代烷基, 不同时为氢。

[0014] [6] 所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 聚合工序中取代苯酚为结构如 (V) 所示:



其中,  $R_{1-3}$  为H,  $C_{1-8}$  的烷基, 卤代烷基, 不同时为氢。

[0015] [7]所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 聚合工序中取代对苯二酚与取代苯酚的摩尔比为1:1000至1:8。

[0016] [8]所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 催化剂铜盐和锌盐的摩尔比为  $M(Cu)/M(Zn)=4.2-6.6$ 。

[0017] [9]所述聚苯醚, 其特征在于, 所述聚苯醚制造方法, 催化剂胺为一元叔胺、二元叔胺、多元叔胺或上述叔胺的混合物。

[0018] 发明的效果

1、本发明能够提供一种具有高酚羟基含量的聚苯醚, 其中X结构封端占比大于45%, Y结构封端占比小于5%, Z结构质量含量小于0.3%, 分子量分布1.2-1.6, 氮含量极低, 小于100ppm, 具有良好的耐温性。

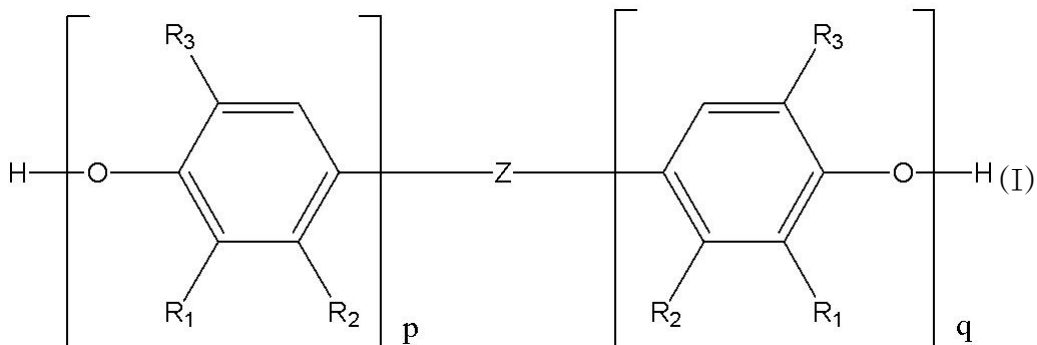
[0019] 2、本发明提供的聚苯醚, 与聚酰胺具有良好的相容性, 共混物耐热性良好, 力学性能优良。

## 实施方式

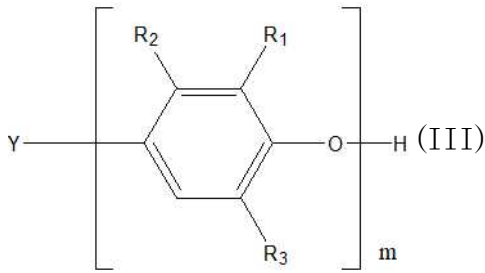
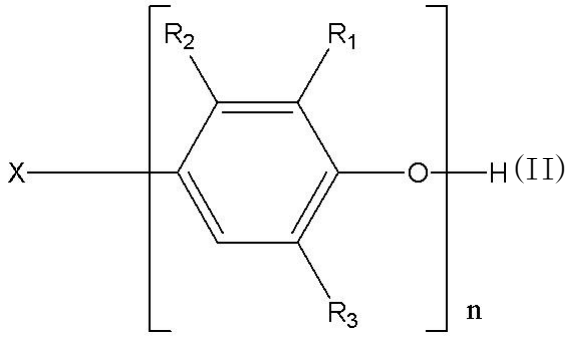
[0020] 下面对用于实施本发明的方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明。下述的本实施方式为用于说明本发明的实施例, 本发明并不仅限于本实施方式, 本发明可以在其要点的范围内适当的变形来实施。

[0021] [聚苯醚]

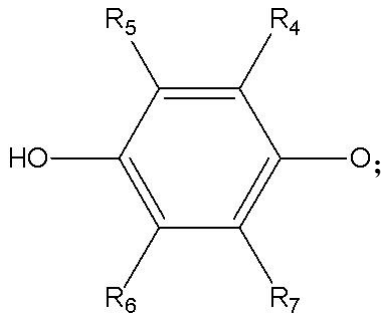
本实施方式的聚苯醚, 其特征在于, 含有结构如I和II和III所示的聚苯醚, 其中以X基团封端的占比大于45%, 以Y结构封端的占比小于5%, Z结构含量以总质量计算低于0.3%:



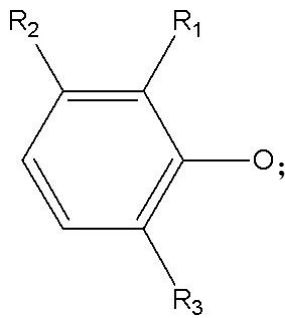




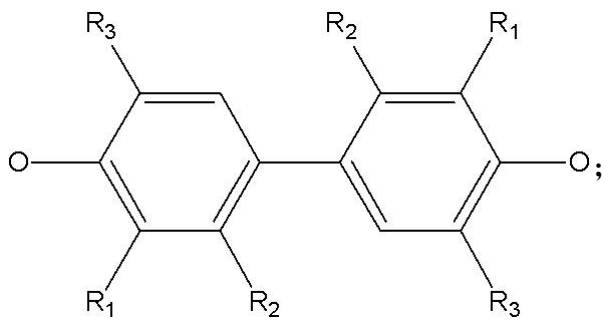
其中,  $R_1, R_2, R_3$  为  $H, C_{1-8}$  的烷基, 卤代烷基, 但  $R_1$  和  $R_3$  不同时为氢;  $X$  为



$Y$  为



$Z$  为



其中,  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  为  $H, C_{1-8}$  的烷基, 卤代烷基, 但  $R_1$  和  $R_3$  不同时为氢,  $R_{4-7}$  不同时为氢;

m和n为自然数,  $m=10-500$ ,  $n=10-500$ ; p和q为自然数,  $p=0-499$ ,  $q=0-499$ ,  $p+q=10-500$ 。

[0022] 本实施方式的聚苯醚, 经溶胶凝胶色谱(GPC)测定分子量分布在1.2-1.6范围。

[0023] 本实施方式的聚苯醚, 经定氮仪测定总氮含量小于60ppm。

[0024] [制造方法]

本实施方式的聚苯醚的制造方法, 具有如下步骤: 聚合工序、熟化工序、析出沉淀工序、过滤工序和干燥工序。

[0025] 聚合工序: 含有取代对苯二酚和取代苯酚的单体溶于聚苯醚的良溶剂, 混入含有铜盐和锌盐与叔胺配制的螯合物溶液, 在反应器中通入含氧气体进行氧化耦合聚合反应, 达到目标聚合度后, 停止氧气;

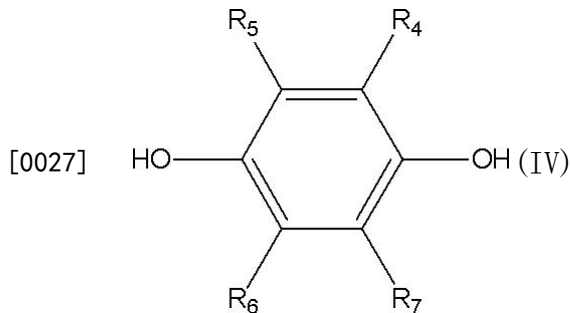
熟化工序: 向混合物料中加入氨基酸化合物, 并在氮气保护下升温熟化, 熟化温度81-85°C;

析出沉淀工序: 熟化后经液液分离, 将水层去除, 将溶解有聚苯醚的油相用聚苯醚的不良溶剂进行析出沉淀;

过滤工序: 对液固混合物料进行过滤;

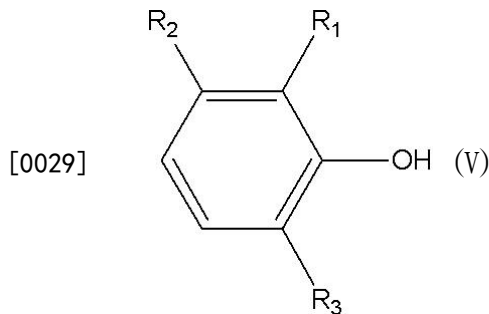
干燥工序: 对过滤得到的含有有机溶剂的湿聚苯醚进行干燥, 得到聚苯醚粉体。

[0026] 本实施方式中的取代对苯二酚, 结构如(IV), 如邻甲基对苯二酚, 邻氯对苯二酚, 2,6-二甲基对苯二酚等, 但不限于上述化合物。



其中,  $R_{4-7}$ 为H,  $C_{1-8}$ 的烷基, 卤代烷基, 不同时为氢。

[0028] 本实施方式中的取代苯酚, 结构如(V), 取代苯酚如2,6-二甲基苯酚, 2,5-二甲基苯酚, 2,3,6-三甲基苯酚, 2,6-二乙基苯酚, 邻甲酚等, 但不限于上述化合物。



其中,  $R_{1-3}$ 为H,  $C_{1-8}$ 的烷基, 卤代烷基, 不同时为氢。

[0030] 本实施方式中, 取代对苯二酚与取代苯酚的摩尔比为1:1000至1:8, 优选1:200至1:20。

[0031] 本实施方式中的金属盐, 是指铜盐和锌盐的混合物, 其中铜盐是指氯化铜、溴化铜、氯化亚铜、溴化亚铜、硝酸铜、硫酸铜等的一种或多种的混合物; 锌盐是指氯化锌、溴化

锌、硝酸锌、硫酸锌的。

[0032] 本实施方式中铜盐与锌盐的摩尔比 $M(\text{Cu})/M(\text{Zn})=4.2-6.6$ , 优选 $M(\text{Cu})/M(\text{Zn})=0.75-0.83$ 。

[0033] 叔胺,是指一元叔胺,如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三庚胺,二甲丁胺,一甲基二丁胺等,但不限于上述化合物;二元叔胺,如四甲基乙二胺,四甲基丙二胺,四甲基丁二胺,四甲基戊二胺,四甲基庚二胺等,但不限于上述化合物;多元叔胺,如1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺,但不限于上述化合物。一种叔胺或多种叔胺的混合物与金属盐形成催化剂。

[0034] 本实施例中的氧气为纯度大于95%的氧气,优选纯度大于98%。

[0035] 用于终止反应的氨基羧酸化合物,如EDTA,EDTA的钠盐等。

[0036] 本发明的聚苯醚的制造方法并不限于上述的本实施方式的聚苯醚粉体的制造方法,可以对上述的聚合过程、后处理工序中具体操作的顺序、次数等进行适当的调整。

## 实施例

[0037] 下面举出具体的实施例和与其比较的比较例对本实施方式进行具体说明,但本实施方式并不限于以下实施例。

[0038] 实施例和比较例中应用的物性和特性等的测定方法如下所示。

[0039] (1) 特性粘度的测定

采用乌氏粘度计,溶剂甲苯,测试温度30℃。

[0040] (2) 分子量及分子量分布测定

采用日本岛津LC-20ADXR溶胶凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,标准聚苯乙烯样品为标样,流动相氯仿,25℃。

[0041] (3) 端基结构的测定

采用美国Varian公司Vrian Unity Inova 400MHz核磁共振谱仪进行测定,<sup>1</sup>H-NMR, d<sub>6</sub>-氯仿。

[0042] (4) 氮含量测定

采用济南阿尔瓦KN680型全自动凯式定氮仪。

[0043] (5) 力学性能测定

采用瑞士LABTECH公司的LTE26/40双螺杆挤出机进行共混造粒。

[0044] 采用宁波塑料机械SZ-800NB-A型注塑成型机行样条制备。

[0045] 采用德国Zwick公司的Z010型万能电子拉伸试验机进行力学性能测试。

## 实施例1

[0046] 在4L双层玻璃反应器中,加入1900g甲苯,12g三乙胺,2g四甲基乙二胺,0.33g氯化铜,0.06g氯化锌,搅拌溶解后,加入190g的2,6-二甲基苯酚,0.85g的邻甲基对苯二酚,调节物料温度至30℃,在搅拌条件下,从反应器底部通入氧气,氧气纯度98.5%,速率300mL/min,引发聚合。通过反应器夹套控制物料温度在40-43℃之间,聚合60min后,停止氧气,聚合结束,向反应器中加入2.6g的EDTA-2Na,氮气保护下升温至82℃,保温20min,得到含有聚苯醚的有机混合液。

[0047] 上述混合液加入100mL蒸馏水剧烈搅拌2min后静置15min,去除带有颜色的水层,将淡黄色油相缓慢加入到3000mL甲醇中,同时剧烈搅拌,使聚苯醚析出白色沉淀。然后过滤,得到聚苯醚的湿滤饼。将滤饼在氮气下120℃加热3h,得到白色聚苯醚粉末。

[0048] 所得聚苯醚经<sup>1</sup>H-NMR测定,标定具体结构。

[0049] 聚苯醚中邻甲基酚羟基结构(X)封端中苯环氢的化学位移在(1H)6.28ppm;

聚苯醚中2,6-二甲基苯氧的苯环结构(Y)封端中苯环氢的化学位移在(3H)7.10ppm;

聚苯醚中联苯结构(Z)中苯环氢的化学位移在(4H)7.34ppm;

聚苯醚中2,6-二甲基苯酚羟基封端中苯环氢的化学位移在(2H)6.35ppm;

聚苯醚中2,6-二甲基苯氧结构中甲基氢的化学位移在(6H)2.15ppm;

X结构封端占比计算方法如下:

$$C(X) = \frac{A(X)}{A(X) + \frac{A(Y)}{3} + \frac{A(P)}{2}} \times 100\% \text{ (式-1)}$$

其中,A(X)为6.28ppm处积分面积,A(Y)为7.10ppm处积分面积,A(P)为6.35ppm处积分面积;

Y结构封端占比计算方法如下:

$$C(Y) = \frac{A(Y)/3}{A(X) + \frac{A(Y)}{3} + \frac{A(P)}{2}} \times 100\% \text{ (式-2)}$$

Z结构占2,6-二甲基苯氧结构的质量含量计算方法如下:

$$M(Z) = \frac{A(Z) \times 240.31/4}{A(Q) \times 121.17/6} \times 100\% \text{ (式-3)}$$

其中,A(Q)为2.15ppm处积分面积。

## 实施例2

[0050] 氯化锌为0.08g。其它条件与实施例1相同。

## 实施例3

[0051] 邻甲基对苯二酚为1.2g。其它条件与实施例1相同。

## 实施例4

[0052] 邻甲基对苯二酚为0.6g。其它条件与实施例1相同。

## 实施例5

[0053] 邻甲基对苯二酚为0.2g。其它条件与实施例1相同。

## 实施例6

[0054] 邻甲基对苯二酚为3.6g。其它条件与实施例1相同。

**实施例7**

[0055] 邻甲基对苯二酚为12.8g。其它条件与实施例1相同。

[0056] 对比例1

催化剂为氯化铜0.39g,不加氯化锌。其它条件与实施例1相同。

[0057] 对比例2

邻甲基对苯二酚0.2g,催化剂氯化铜0.39g,不加氯化锌。其它条件与实施例1相同。

[0058] 对比例3

2,6-二甲基苯酚190g,不加邻甲基对苯二酚,催化剂氯化铜0.39g,不加氯化锌。其它条件与实施例1相同。

[0059] 对比例4

氯化锌0.2g。其它条件与实施例1相同。

[0060] 对比例5

加入对苯二酚0.6g,不加邻甲基对苯二酚。其它条件与实施例1相同。

[0061] 对比例6

6g三乙胺,1g四甲基乙二胺,8g吗啉。其它条件与实施例1相同。

[0062] 与聚酰胺共混制备改性聚苯醚

物料配比如下:

聚苯醚 (实施例、对比例所得聚苯醚和商用产品) 33质量份

聚酰胺 (PA66,EPR27,神马工程塑料有限公司) 60质量份

SEBS (G1651,美国Kraton公司) 5质量份

抗氧剂 (Irganox 1010,汽巴精化) 2质量份

聚苯醚,聚酰胺和SEBS使用前60℃干燥3h,按计量混合后经挤出机造粒,然后用注塑机制备测试样条。

[0063] 表-1记述了实施例1-7和对比例1-5不同条件得到聚苯醚的特征。实施例1-6所得聚苯醚均具有很高的酚羟基含量,极低的Z结构含量,同时具有很窄的分子量分布。对比例中获得的聚苯醚不具有上述特征。

[0064] 表-2记述了实施例5、对比例2和6所得聚苯醚及商用聚苯醚与聚酰胺共混后性能比较,其中实施例5所得聚苯醚与聚酰胺共混物具有更好的强度和韧性;对比例2和对比例6所得聚苯醚与聚酰胺共混物强度较低,韧性较差;商用ZM050在强度和韧性方面表现较差,而且气味大。

[0065] 应理解,本实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明的内容后,本领域技术人员可以对本发明做各种改动或修改,这些等价形式同样在本申请所附权利要求书所限定的范围。

表-1 实施例和对比例聚苯醚特征

序号	特性粘度 , dL/g	分子量 分布	X基团封 端占比, %	Y基团封端 占比, %	Z结构质量 含量, %	氮含量, ppm
实施例1	0.42	1.31	47.3	2.65	0.07	38
实施例2	0.44	1.33	47.2	2.66	0.09	36
实施例3	0.38	1.32	48.7	1.31	0.12	32
实施例4	0.47	1.31	47.1	2.63	0.09	39
实施例5	0.55	1.33	46.6	3.37	0.11	41
实施例6	0.31	1.31	48.5	1.36	0.08	35
实施例7	0.13	1.35	48.8	1.31	0.14	38
对比例1	0.44	1.68	11.2	38.5	0.48	47
对比例2	0.54	1.63	7.8	41.2	0.67	39
对比例3	0.45	1.97	0	45.1	0.91	42
对比例4	0.43	1.78	22.6	26.5	0.45	33
对比例5	0.42	1.98	0	44.2	0.88	35
对比例6	0.42	1.32	46.8	3.30	0.11	496

[0066]

表-2 聚苯醚与聚酰胺共混改性后性能

序号	拉伸强度, MPa	断裂伸长率, %	其它
实施例5聚苯醚	84.8	7.8	气味小
对比例2聚苯醚	75.2	4.2	气味小
对比例6聚苯醚	68.6	9.4	气味大
ZM-050 (大连中沐)	73.3	3.7	气味大

[0067]