



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109776790 B

(45) 授权公告日 2021.04.20

(21) 申请号 201711101824.8

(22) 申请日 2017.11.10

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109776790 A

(43) 申请公布日 2019.05.21

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72) 发明人 黄家辉 王奂

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

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

审查员 项睿

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种氧化偶联聚合合成聚苯醚的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种苯酚类单体氧化偶联聚合制备聚苯醚的连续化生产方法,包括将一定比例的苯酚类单体、有机溶剂与水含氧气体存在条件下,通过装有催化剂的固定床反应器,进行苯酚类单体的氧化偶联聚合反应;所述的催化剂为咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子复合物。本发明过程简便易行、成本低廉、可实现连续化大规模生产,且该方法极大地降低了催化剂金属在产物中的残留量,保持了聚苯醚的优异电学性能,具有广阔的发展空间和极大的市场应用价值,更符合可持续发展的要求。

1. 一种氧化偶联聚合合成聚苯醚的方法,其特征在於:将苯酚类单体、有机溶剂与水在含分子氧气体存在条件下,通过装有催化剂的固定床反应器,进行苯酚类单体的氧化偶联聚合反应的方法;

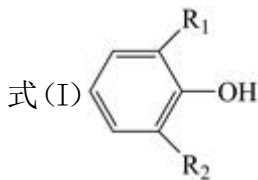
所述的催化剂为咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子复合物。

2. 如权利要求1所述的一种氧化偶联聚合合成聚苯醚的方法,其特征在於,所述的氧化偶联聚合反应中各原料的质量比组成为:

苯酚类单体	1;
有机溶剂	3~40;
水	0.1~4;

在分子氧存在下,反应温度为10~60℃,反应压力为常压~ 1.0MPa, 气体空速10mL/min~1L/min,液体流速10~500 mL/min。

3. 如权利要求1所述的一种氧化偶联聚合合成聚苯醚的方法,其特征在於,所述的苯酚类单体为式(I)结构式所示的化合物:



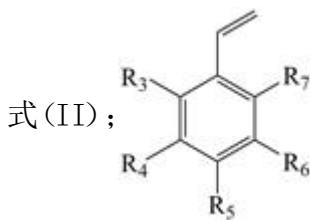
式(I)中,  $R_1$ 和 $R_2$ 分别为 $C_1\sim C_4$ 的烷基、 $C_2\sim C_4$ 的烯烃基或苯基, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在於,所述的咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂为咪唑基交联聚合物与二价铜化合物溶液配位后经硼氢化钠还原所得的复合物。

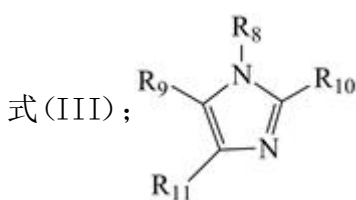
5. 如权利要求1所述的方法,其特征在於,所述的咪唑基交联聚合物为二乙烯基苯类单体与乙烯基咪唑类单体及其他一种或多种油溶性乙烯基单体的交联共聚物;

所述的聚合物中二乙烯基苯类单体、乙烯基咪唑类单体及其他一种或多种有油溶性乙烯基单体的摩尔比为1~10:1:0.001~1;

其中,所述的二乙烯基苯类单体为式(II)结构式所示的化合物,乙烯基咪唑类单体为式(III)结构式所示的化合物:



式(II)中,  $R_3$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_4$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_5$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_6$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_7$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相同或不同,且至少有一个为乙烯基;



式(III)中, $R_8$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_9$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_{10}$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_{11}$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基, $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 相同或不同,且至少有一个为乙烯基;

所述的油溶性乙烯基单体为苯乙烯单体、丙烯酸甲酯单体或甲基丙烯酸甲酯单体。

6.如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述的二价铜化合物溶液为氯化铜、溴化铜、硝酸铜、硫酸铜中至少一种的甲醇溶液。

7.如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述的二价铜化合物与咪唑基交联聚合物投料质量比为0.5~40:100;所述的硼氢化钠用量与二价铜化合物的摩尔比为0.275~20:1。

8.如权利要求7所述的方法,其特征在于,包括步骤:按所述的二价铜化合物与咪唑基交联聚合物的质量比,将咪唑基交联聚合物浸入含有二价铜化合物的甲醇溶液并剧烈搅拌8~24小时,铜离子与咪唑基交联聚合物中的氮发生配位反应得到的固体浸入按所述的二价铜化合物与硼氢化钠的摩尔比配制的甲醇溶液中,剧烈搅拌6~24小时,制得咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂。

9.如权利要求4或8所述的方法,其特征在于,所述的铜纳米粒子在催化剂中所占质量分数为0.5~20%,尺寸范围为0.5~10 nm。

10.如权利要求4或8所述的方法,其特征在于,所述有机溶剂为甲苯、氯仿、二氯甲烷、硝基苯中的一种。

## 一种氧化偶联聚合合成聚苯醚的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子化工技术领域,尤其涉及固定床反应器中苯酚类单体在油/水两相介质中氧化偶联聚合制备聚苯醚的方法。

### 背景技术

[0002] 聚2,6-二甲基苯醚简称聚苯醚(PPE)是五大工程塑料之一,具有良好的力学性能及电学性能,如高玻璃化转变温度、良好的尺寸稳定性、耐热性、耐酸碱腐蚀、低介电常数、低耗散因子等,广泛应用于电子电气、汽车工业及机械制造等领域。美国专利US3,306,874、US3,306,875、US3,257,357、US3,257,358等公布了一价铜络合物催化作用下苯酚类单体在有机溶剂中通过氧化偶联聚合反应生产聚苯醚的均相方法。该方法采用间歇釜式生产工艺,反应过程大量放热,需要防爆反应器,且由于均相体系的缘故粗产物中含有大量铜离子,从而影响其电学性能,同时催化剂及配体无法回收也会提高成本、污染环境。

[0003] 采用非均相体系连续化生产聚苯醚可以在提高反应过程安全性及产品质量稳定性的同时,大幅降低聚苯醚生产成本,同时降低金属离子在产品中的残留量,从而提高产品的电学性能。

[0004] 本发明针对油水两相介质中苯酚类单体均相氧化偶联聚合反应的特点,设计合成咪唑基交联聚合物负载的铜纳米粒子催化剂,将其装填在固定床中,实现了聚苯醚的连续化生产,反应具有较高的效率和选择性,产品质量稳定,产物中催化剂残留量少。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种苯酚类单体氧化偶联聚合制备聚苯醚的连续化生产方法。

[0006] 为了实现上述目的,该方法包括将苯酚类单体、有机溶剂与水在含分子氧气体存在条件下,通过装有催化剂的固定床反应器,进行苯酚类单体的氧化偶联聚合反应的方法;

[0007] 所述的催化剂为咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子复合物

[0008] 所述的一种氧化偶联聚合合成聚苯醚的方法,其特征在于,所述的氧化偶联聚合反应中各原料的质量比组成为:

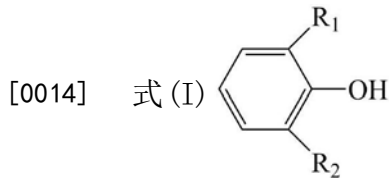
[0009] 苯酚类单体 1;

[0010] 有机溶剂 3~40;

[0011] 水 0.1~4;

[0012] 在分子氧存在下,反应温度为10~60℃,优选为20~50℃;反应压力为常压~1.0MPa,优选为常压~0.4MPa,气体空速10mL/min~1L/min,优选为100mL/min~500mL/min,液体流速10~500mL/min,优选为50~300mL/min。

[0013] 所述的苯酚类单体为式(I)结构式所示的化合物:

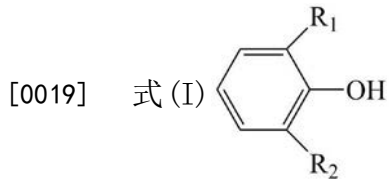


[0015] 式(I)中,  $R_1$ 和 $R_2$ 分别为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、 $C_2 \sim C_4$ 的烯烃基或苯基,  $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同。

[0016] 所述的咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂为咪唑基交联聚合物与二价铜化合物溶液配位后经硼氢化钠还原所得的复合物。

[0017] 所述的催化剂为咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子复合物。

[0018] 所述的苯酚类单体为式(I)结构式所示的化合物:



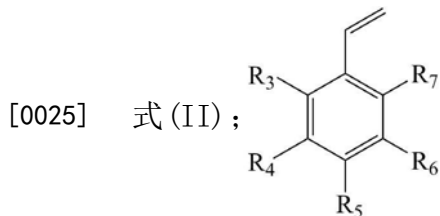
[0020] 式(I)中,  $R_1$ 和 $R_2$ 分别为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、烯烃基或苯基,  $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同;

[0021] 所述的咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂为咪唑基交联聚合物与二价铜化合物溶液配位后经硼氢化钠还原所得的复合物。

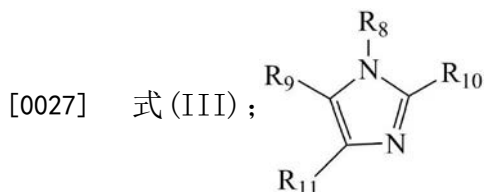
[0022] 所述的咪唑基交联聚合物为二乙烯基苯类单体与乙烯基咪唑类单体及其他一种或多种油性乙烯基单体的交联共聚物;

[0023] 所述的聚合物中二乙烯基苯类单体、乙烯基咪唑类单体及其他一种或多种油性乙烯基单体的摩尔比为1~10:1:0.001~1, 优选为1~5:1:0.01~0.3;

[0024] 其中, 所述的二乙烯基苯类单体为式(II)结构式所示的化合物, 乙烯基咪唑类单体为式(III)结构式所示的化合物:



[0026] 式(II)中,  $R_3$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_4$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_5$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_6$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_7$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相同或不同, 且至少有一个为乙烯基;



[0028] 式(III)中,  $R_8$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_9$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_{10}$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_{11}$ 为氢、碳原子数为1至4的烷基或乙烯基,  $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 和 $R_{11}$ 相同或不同, 且至少有一个为乙烯基;

[0029] 所述的油性乙烯基单体为苯乙烯单体、丙烯酸甲酯单体或甲基丙烯酸甲酯单

体。

[0030] 所述的二价铜化合物溶液为氯化铜、溴化铜、硝酸铜、硫酸铜中至少一种的甲醇溶液。

[0031] 所述的二价铜化合物与聚合物投料质量比为0.5~40:100,优选为5~20:100;所述的硼氢化钠用量与二价铜化合物的摩尔比为0.275~20:1。

[0032] 所述的二价化合物与咪唑基交联聚合物的质量比,将咪唑基交联聚合物浸入含有二价铜化合物的甲醇溶液并剧烈搅拌8~24小时,铜离子与咪唑基交联聚合物中的氮发生配位反应得到的固体浸入按所述的二价铜化合物与硼氢化钠的摩尔比配制的甲醇溶液中,剧烈搅拌6~24小时,制得咪唑基交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂。

[0033] 所述的铜纳米粒子在催化剂中所占质量分数为0.5~20%,优选为3~12%;尺寸范围为0.5~10nm,优选为0.5~5nm。

[0034] 所述有机溶剂为甲苯、氯仿、二氯甲烷、硝基苯中的一种。

[0035] 本发明所述的原料、试剂均可采用市售产品。

[0036] 与现有技术相比,本发明具有如下的显著进步:

[0037] 本发明的优点:过程简便易行、成本低廉、可实现连续化大规模生产,且该方法极大地降低了催化剂金属在产物中的残留量,保持了聚苯醚的优异电学性能。催化剂结合了铜纳米粒子与咪唑基交联聚合物的特点;咪唑基交联聚合物具有空间网状结构,二价铜离子与其中的氮络合后,在被还原的同时可以被固定在网络中,通过调整咪唑基含量、交联度及铜用量可以调整催化剂中铜的负载量;咪唑基为苯酚类单体发生氧化偶联反应所需的碱性配体,制备过程中咪唑基中的氮与二价铜离子的络合作用使得被还原的铜纳米粒子依然与其中的氮保持了较弱的络合作用,同时交联聚合物局部增大了催化剂及配体的浓度,进而有效提高氧化反应速率和催化剂效率;本发明的合成方法具有广阔的发展空间和极大的市场应用价值,更符合可持续发展的要求。

## 具体实施方式

[0038] 实施例1制备含氮交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂

[0039] 在三口烧瓶中,加入二乙烯基苯(DVB)(2.0g,15mmol)、乙烯基咪唑(VI)(0.483g,5mmol)、甲基丙烯酸甲酯(0.5g,5mmol)、偶氮二异丁腈(0.07g)和乙酸乙酯(30ml),氮气保护。不搅拌,100℃反应24h,反应结束后烘干溶剂,得到2.1g白色粉末为二乙烯基苯与乙烯基咪唑的共聚物(PDVB-MMA-VI)。

[0040] 将200mg上述白色粉末浸入CuCl<sub>2</sub>(10mg)的甲醇溶液(10mL),剧烈搅拌16h,离心,甲醇洗涤,放入硼氢化钠(10mg)的甲醇溶液(10mL)中,剧烈搅拌16h,离心,甲醇洗涤,得到含氮交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂,铜质量负载量1.34%。

[0041] 实施例2~7

[0042] 采用实施例1的方法制备含氮交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂,不同的是改变合成PDVB-MMA-VI时DVB与VI的摩尔比及二价铜化合物的用量,见表1:

[0043] 实施例8~10

[0044] 采用实施例1的方法制备含氮交联聚合物负载铜纳米粒子催化剂,不同的是改变二价铜化合物的种类和用量,见表2:

[0045] 实施例11固定床中苯酚类单体的氧化偶联聚合反应

[0046] 将实施例1催化剂100mg装填至13mm直径的不锈钢反应管中,反应液为2,6-二甲基苯酚(DMP)、水及甲苯的混合溶液(其中DMP:水:甲苯质量比为1:1:10),流量为10mL/min,氧气流量为100mL/min。反应管加热至40℃后,开始通入反应液。随着反应的进行,DMP转化率趋于稳定,溶剂部分滴加于过量甲醇中,离心得到产物,聚苯醚(PPE)得率约为88.9%,副产物(DPQ)含量0.5%,PPE重均分子量 $M_n=60000$ ,分子量分布 $DP=2.2$ 。

[0047] 实施例12~17

[0048] 按照实施例11的方法在制备PPE,不同的是分别采用实施例2~7制备的催化剂,反应结果见表3:

[0049] 实施例18~20

[0050] 按照实施例11的方法在制备PPE,不同的是分别采用实施例8~10制备的催化剂,反应结果见表4:

[0051] 实施例21

[0052] 按照实施例11的方法在水介质中选择性氧化醇,不同的是DMP:水:甲苯质量比为2:1:10,DMP转化率趋于稳定约为87.8%,聚苯醚(PPE)得率约为85%,副产物(DPQ)含量0.6%,PPE重均分子量 $M_n=58000$ ,分子量分布 $DP=2.0$ 。

[0053] 表1

实施例序号	氯化铜用量(mg)	PDVB-VI中DVB与VI的摩尔比	铜负载量(%)
2	20	3	2.64
3	40	3	5.01
4	10	10	1.02
5	20	10	1.95
6	10	1	1.57
7	20	1	3.18

[0055] 表2

实施例序号	铜化合物	铜化合物用量(mg)	铜负载量(%)
8	硝酸铜	20	2.71
9	硫酸铜	40	4.78
10	溴化铜	30	3.11

[0057] 表3

实施例序号	催化剂来源	$M_w$	DP	得率(%)	DPQ(%)
12	实施例2	59000	2.3	88.1	0.8
13	实施例3	55000	1.8	91.2	0.7
14	实施例4	64000	2.5	92.0	0.2
15	实施例5	57000	2.3	87.9	0.5
16	实施例6	55000	1.8	89.3	0.3
17	实施例7	58000	1.7	91.7	0.4

[0059] 表4

[0060]

实施例序号	催化剂来源	$M_w$	DP	得率 (%)	DPQ (%)
18	实施例8	57000	2.3	88.1	0.6
19	实施例9	50000	1.8	91.2	0.5
20	实施例10	65000	2.5	92.0	0.4