



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111040165 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911369133.5

(22)申请日 2019.12.26

(71)申请人 白银图微新材料科技有限公司

地址 730900 甘肃省白银市白银区兰包路
333号(08)5幢1-01(孵化器基地)科研
一号楼411室

(72)发明人 王小雪 周云斌

(74)专利代理机构 成都弘毅天承知识产权代理
有限公司 51230

代理人 张串串

(51)Int.Cl.

C08G 75/24(2006.01)

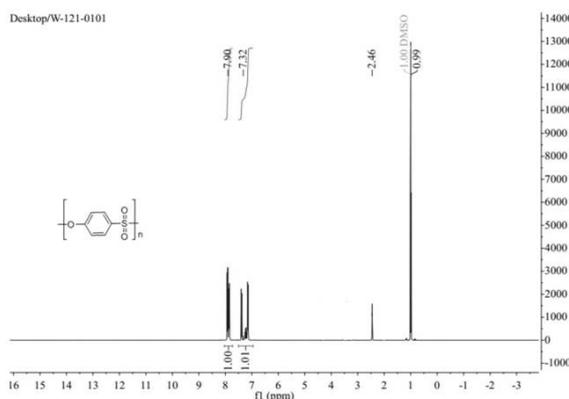
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

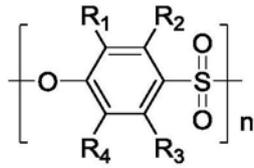
聚磺酸酯类聚合物及其聚合方法

(57)摘要

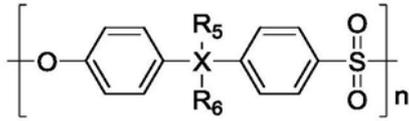
本发明公开了一种聚磺酸酯类聚合物及其聚合方法,本发明以对羟基苯磺酰氟为原料,在惰性气体保护,催化剂存在情况下,自聚或是与三烷基硅基保护的双酚或双氨与30℃~120℃条件下,反应3~36h,反应混合物倒入水中或丁醇等溶剂中,析出的聚合物即为产物聚磺酸酯类聚合物。该聚磺酸酯类聚合物具有优良的耐溶剂性,机械性能,介电性能,及生物相容性,同时分解后生物毒性小,因此,在医药,食品包装等领域具有广阔的应用前景。另外,本发明在合成工艺上引入新的聚合方式,反应流程简单,产率高,且得到的聚合物分子量更高,有利于拓宽此类聚合物的应用场景。



1. 一种聚磺酸酯类聚合物,其特征在于,结构式如下A或B所示:



A



B

式中R₁为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₂为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₃为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₄为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₅为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

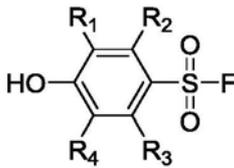
R₆为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

X为-C, -Si, -O;

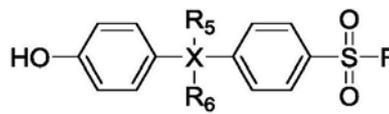
n=10~1000。

2. 如权利要求1所述的聚磺酸酯类聚合物的聚合方法,其特征在于,在惰性气体保护,催化剂存在情况下,苯磺酰氟自聚或是与三烷基硅基保护的双酚或双氨基于30℃~120℃条件下,反应3~36h,反应混合物倒入水中或丁醇等溶剂中,析出的聚合物即为产物聚磺酸酯类聚合物。

3. 如权利要求2所述的聚磺酸酯类聚合物的聚合方法,其特征在于,所属苯磺酰氟的结构式如下A或B所示:



A



B

式中R₁为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₂为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₃为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

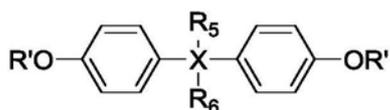
R₄为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₅为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

R₆为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

X为-C, -Si, -O。

4. 如权利要求2所述的聚磺酸酯类聚合物的聚合方法,其特征在于,所述三烷基硅基保护的双酚结构式如下:



式中R'为-TMS, -TES, -H或-TBS。

5. 如权利要求2或3所述的聚磺酸酯类聚合物的聚合方法, 其特征在于, 苯磺酰氟由以下方法合成: 将苯磺酸钠溶于二氯亚砷, 加入0.1%的DMF做催化剂, 在40°C~80°C下反应4~20h, 反应完成后淬灭, 用二氯甲烷萃取后, 继续与KF或KHF₂反应2~10h, 用水洗涤后得到产物苯磺酰氟。

6. 如权利要求2所述的聚磺酸酯类聚合物的聚合方法, 其特征在于, 所述催化剂为1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯(DBU), 1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯苯酚盐, 1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯-乙基己酸盐, 1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷, 4-二甲氨基吡啶, 二甲基环己胺, 三乙烯二胺-2-乙基己酸盐中的一种; 所述催化剂与苯磺酰氟的比例为1:2~1:100。

7. 如权利要求2所述的聚磺酸酯类聚合物的聚合方法, 其特征在于, 反应是在有机溶剂下进行的。

8. 如权利要求7所述的聚磺酸酯类聚合物的聚合方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为二氯甲烷, 二氯乙烷, 氯仿, 乙酸乙酯, 乙腈, 甲苯, 二氧六环, N-甲基吡咯烷酮, 二甲基亚砷, N,N-二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺。

聚磺酸酯类聚合物及其聚合方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及聚磺酸酯类聚合物及其聚合方法。

背景技术

[0002] 聚酯作为最重要的化工合成材料之一,其在纤维、包装、工程塑料、医用材料等领域也得到了广泛的应用。在技术进步与市场需求的推动下,全球聚酯工业在近20年来得到了飞速发展。聚酯的合成过程经过大量的研究与改进,现在已经可以得到工艺流程简单,节能效率高,污染少,产品可回收效率高等优化后的工艺路线。

[0003] 目前聚酯的主要品种包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)和聚芳酯等高分子化合物以及某些共聚酯系列。聚酯树脂已广泛用于包装材料、成型制品和膜的领域中,而且,其是不具有内分泌干扰物(disruptor)的环境友好塑料之一。对于环境友好的透明且耐热的聚酯树脂的需求已经更为增多。聚磺酸酯是一种优良的功能性热塑性材料,它综合了聚碳酸酯的机械性能及聚砜的耐热及抗化学性优点,具有高强度,高绝缘,高耐热以及良好的耐腐蚀和耐气候性,且透明无毒和自熄能力强,尺寸稳定性高,塑化温度范围宽。在电气,机械以及仪表工业等一系列尖端技术领域应用。

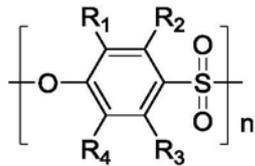
发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供聚磺酸酯类聚合物及其聚合方法。

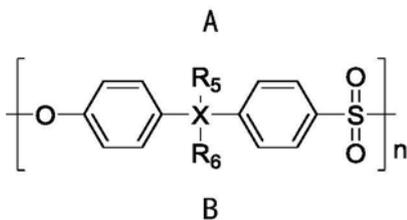
[0005] 为实现上述技术目的,本发明采取以下技术方案:

[0006] 一、聚磺酸酯类聚合物及其合成:

[0007] 本发明聚磺酸酯类聚合物的结构式如下A或B所示:



[0008]



[0009] 式中R₁为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0010] R₂为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0011] R₃为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0012] R₄为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0013] R₅为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

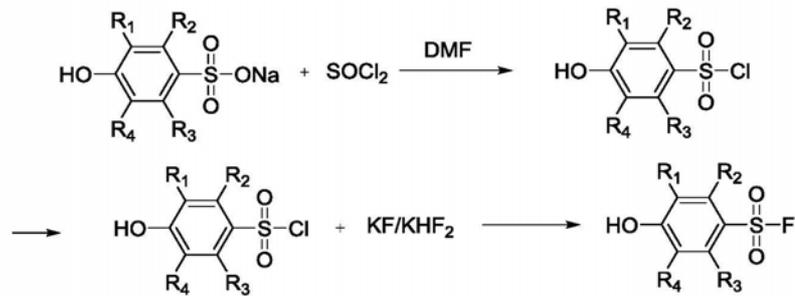
[0014] R₆为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0015] X为-C, -Si, -O;

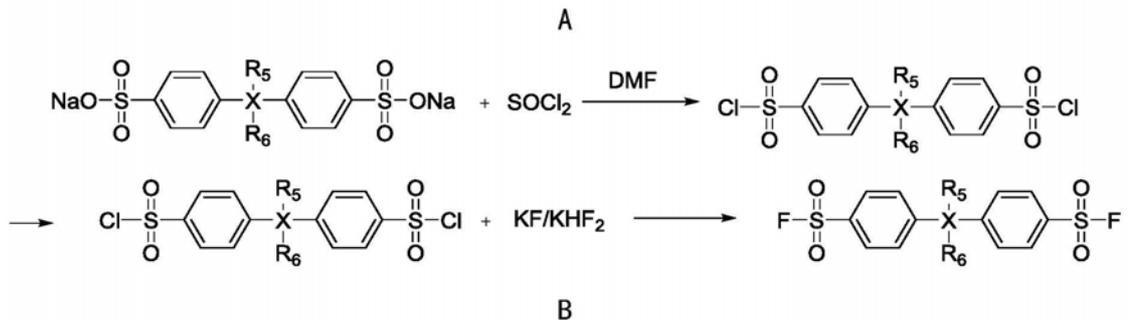
[0016] n=10~1000。

[0017] 上述聚磺酸酯类聚合物的合成方法包括以下两个工艺步骤:

[0018] (1) 原料苯磺酰氟类单体的合成: 将苯磺酸钠溶于二氯亚砷, 加入0.1%的DMF做催化剂, 在40℃~80℃ (优选50℃) 下反应4~20h (优选12h), 反应完成后淬灭, 用二氯甲烷萃取后, 继续与KF或KHF₂反应2~10h, 用水洗涤后得到产物苯磺酰氟。反应化学式表示如下:



[0019]



[0020] 式中R₁为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0021] R₂为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0022] R₃为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0023] R₄为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0024] R₅为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0025] R₆为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0026] X为-C, -Si, -O。

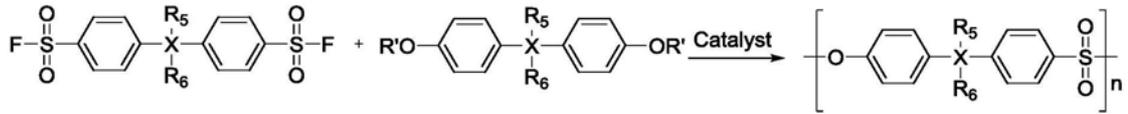
[0027] (2) 聚磺酸酯类聚合物的合成方法如下:

[0028] 苯磺酰氟为原料, 在惰性气体保护, 催化剂存在情况下, 自聚或是与三烷基硅基保护的双酚或双氨于30℃~120℃条件下, 反应3~36h, 反应混合物倒入水中或丁醇等溶剂中, 析出的聚合物即为产物聚磺酸酯类聚合物。上述反应化学式表示如下:



A

[0029]



B

[0030] 式中R₁为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;[0031] R₂为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;[0032] R₃为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;[0033] R₄为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;[0034] R₅为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;[0035] R₆为-Me, -Et, -Ph, -iPr或-H;

[0036] R' 为-TMS, -TES, -H或-TBS;

[0037] X为-C, -Si, -O;

[0038] n=10~1000。

[0039] 催化剂为以下原料之一:1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯(DBU),1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯苯酚盐,1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯-乙基己酸盐,1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷,4-二甲氨基吡啶,二甲基环己胺,三乙烯二胺-2-乙基己酸盐中的一种;所述催化剂与苯磺酰氟的比例为1:2~1:100(优选1:10)。

[0040] 在聚合过程中可以使用的有机溶剂为二氯甲烷,二氯乙烷,氯仿,乙酸乙酯,乙腈,甲苯,二氧六环,N-甲基吡咯烷酮(NMP),二甲基亚砷(DMSO),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),二甲基乙酰胺(DMAC)。

[0041] 聚磺酸酯类聚合物的合成方法可选用有溶剂或无溶剂两种聚合方法,若有溶剂聚合,则选用N-甲基吡咯烷酮为有机溶剂,若无溶剂聚合,则将苯磺酰氟溶解后,加热进行聚合。

[0042] 聚合反应时间可按照不同原料需求在3~36h内进行调控,并通过加水或加入丁醇终止反应,以此调节聚合物的聚合度。

[0043] 本发明的合成产物经核磁,DSC,凝胶色谱分析,表明成功合成了目标产物——聚磺酸酯类聚合物。具体数据见说明书附图。

[0044] 与现有的技术相比,本发明具有以下特点与有益效果:

[0045] 聚磺酸酯类聚合物的性能:

[0046] 1.物理性能指标

[0047] 本发明聚磺酸酯类聚合物为无色或白色、透明或半透明状热塑性材料。

[0048] 2.化学性能指标

[0049] 本发明聚磺酸酯类聚合物,具有良好的耐溶剂性,生物相容性,同时分解后生物毒性小,因此,在医药,食品包装等领域具有广阔的应用前景。另外,本发明在合成工艺上引入

新的聚合方式,反应流程简单,产率高,且得到的聚合物分子量更高,有利于拓宽此类聚合物的应用场景。

附图说明

- [0050] 图1对羟基苯型磺酸酯单体HPLC色谱;
- [0051] 图2对羟基苯型磺酸酯单体气相色谱;
- [0052] 图3聚磺酸酯类聚合物¹H-NMR谱图;
- [0053] 图4聚磺酸酯类聚合物¹³C-NMR谱图;
- [0054] 图5凝胶色谱分析,
- [0055] 重均分子量 (Mw) = 1.146e+4,
- [0056] 数均分子量 (Mn) = 7.011e+4,
- [0057] 多分散性指数 (PDI [Mw/Mn]) = 1.635,
- [0058] 聚合度: 350~360;
- [0059] 图6聚磺酸酯的DSC分析结果,根据DSC图谱,所得对羟基苯型磺酸酯聚合物玻璃化转变温度为168℃。

具体实施方式

[0060] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明,但不作为技术限制。应理解这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。

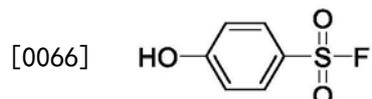
[0061] 实施例1

[0062] 对羟基苯磺酰氟为原料自聚聚合物的合成

[0063] (1) 对羟基苯磺酰氟的合成:将10g对羟基苯磺酸钠溶于20ml二氯亚砷中,加入0.1gDMF,加热至50℃反应12h,倒入碎冰中淬灭,用二氯甲烷萃取后旋干,得到的产物,以水作为溶剂,与氟化钾/氟氢化钾反应8h,分层得到产物对羟基苯磺酰氟。

[0064] 合成产物的核磁分析数据:¹H-NMR (400MHz, DMSO) δ7.32 (d, 2H) -7.90 (d, 2H) . ¹³C-NMR (400MHz, DMSO) δ121.26, 124.61, 130.11, 131.11, 131.84, 132.73, 153.24, 154.06

[0065] 合成产物的结构式如下:



[0067] (2) 对羟基苯磺酰氟为原料自聚聚合物的合成:将10g对羟基苯磺酰氟溶于20ml N-甲基吡咯烷酮中,加入10%摩尔量的催化剂DBU (1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯),在50℃下搅拌反应12h,然后将混合物倒入水中或丁醇中终止反应,分离析出的聚合物,经乙醇抽提后,干燥,得到白色粉末状聚合物8g,产率为80%。聚合产物的各项性能指标如下:

[0068] 重均分子量 (Mw) = 114642

[0069] 数均分子量 (Mn) = 70110

[0070] 多分散性指数 (PDI [Mw/Mn]) = 1.635

[0071] 聚合度: 350~360

[0072] 耐溶剂性:氯仿,乙酸乙酯,乙腈,甲苯,二氧六环等溶剂中难溶,N-甲基吡咯烷酮

(NMP), 二甲基亚砷 (DMSO), N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 二甲基乙酰胺 (DMAC) 等溶剂中加热至 100°C 以上可以少量溶解。

[0073] 上述聚合反应当中, 当使用 1,8-二氮杂双环 (5,4,0)-十一-7-烯 (DBU), 1,8-二氮杂双环 (5,4,0)-十一-7-烯苯酚盐, 1,8-二氮杂双环 (5,4,0)-十一-7-烯-乙基己酸盐, 1,4-二氮杂双环 (2,2,2) 辛烷, 4-二甲氨基吡啶, 二甲基环己胺, 三乙烯二胺-2-乙基己酸盐作为聚合反应催化剂, 均可以得到此类型的对羟基苯磺酰氟为原料自聚聚合物。

[0074] 实施例 2

[0075] 对羟基苯磺酰氟为原料自聚聚合物的非均相合成

[0076] 取 10g 对羟基苯磺酰氟, 加入 10% 摩尔量的催化剂碳酸钠 (NaCO_3), 在 50°C 下搅拌反应 2h, 升温至 150°C 继续反应 2h, 然后将粘稠聚合物倒入水中或丁醇中终止反应, 分离析出的聚合物, 经乙醇抽提后, 干燥, 得到白色粉末状聚合物 9g, 产率为 90%。聚合物的红外光谱见图 2。聚合产物的各项性能指标如下:

[0077] 重均分子量 (M_w) = 29736

[0078] 数均分子量 (M_n) = 20676

[0079] 多分散性指数 ($\text{PDI} [M_w/M_n]$) = 1.438

[0080] 聚合度: 105~110

[0081] 耐溶剂性: 氯仿, 乙酸乙酯, 乙腈, 甲苯, 二氧六环等溶剂中难溶, N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 二甲基亚砷 (DMSO), N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 二甲基乙酰胺 (DMAC) 等溶剂中加热至 100°C 以上可以少量溶解。

[0082] 上述聚合反应当中, 当使用 1,8-二氮杂双环 (5,4,0)-十一-7-烯 (DBU), 1,8-二氮杂双环 (5,4,0)-十一-7-烯苯酚盐, 1,8-二氮杂双环 (5,4,0)-十一-7-烯-乙基己酸盐, 1,4-二氮杂双环 (2,2,2) 辛烷, 4-二甲氨基吡啶, 二甲基环己胺, 三乙烯二胺-2-乙基己酸盐作为聚合反应催化剂, 均可以得到此类型的对羟基苯磺酰氟为原料自聚聚合物。

[0083] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

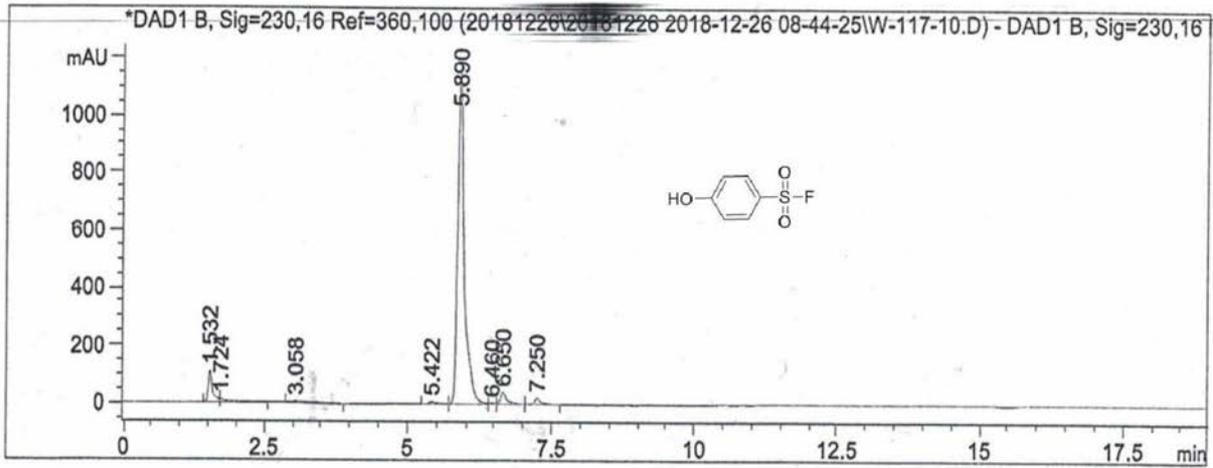


图1

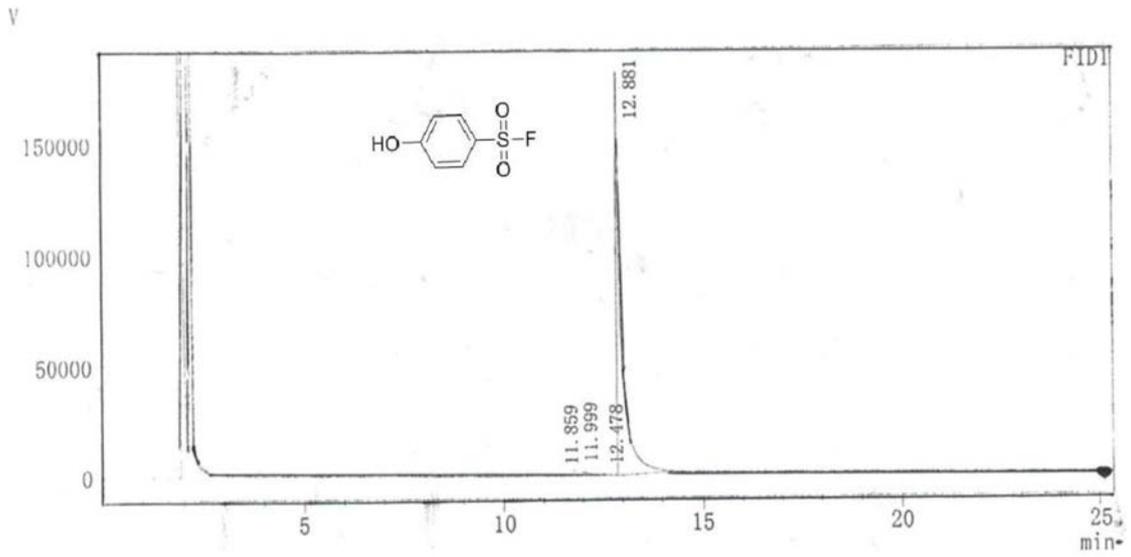


图2

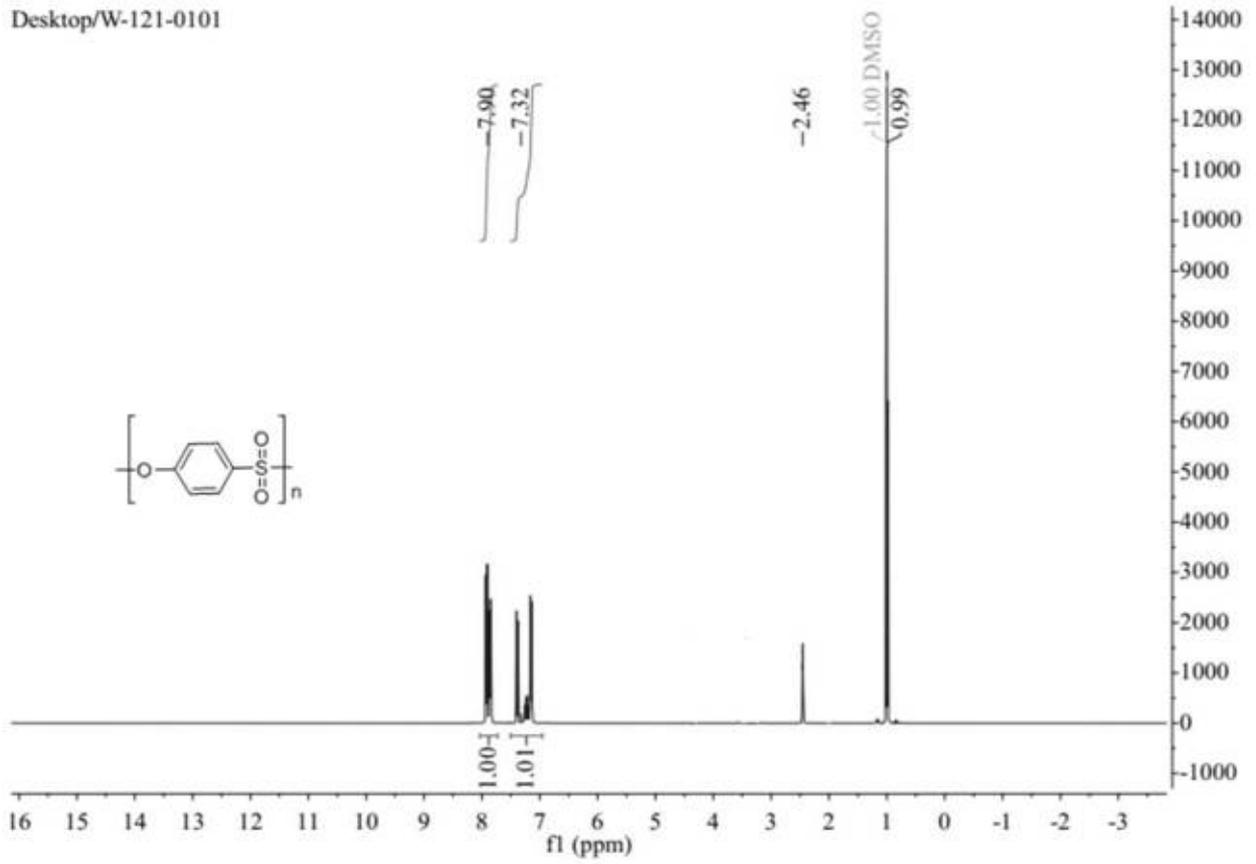


图3

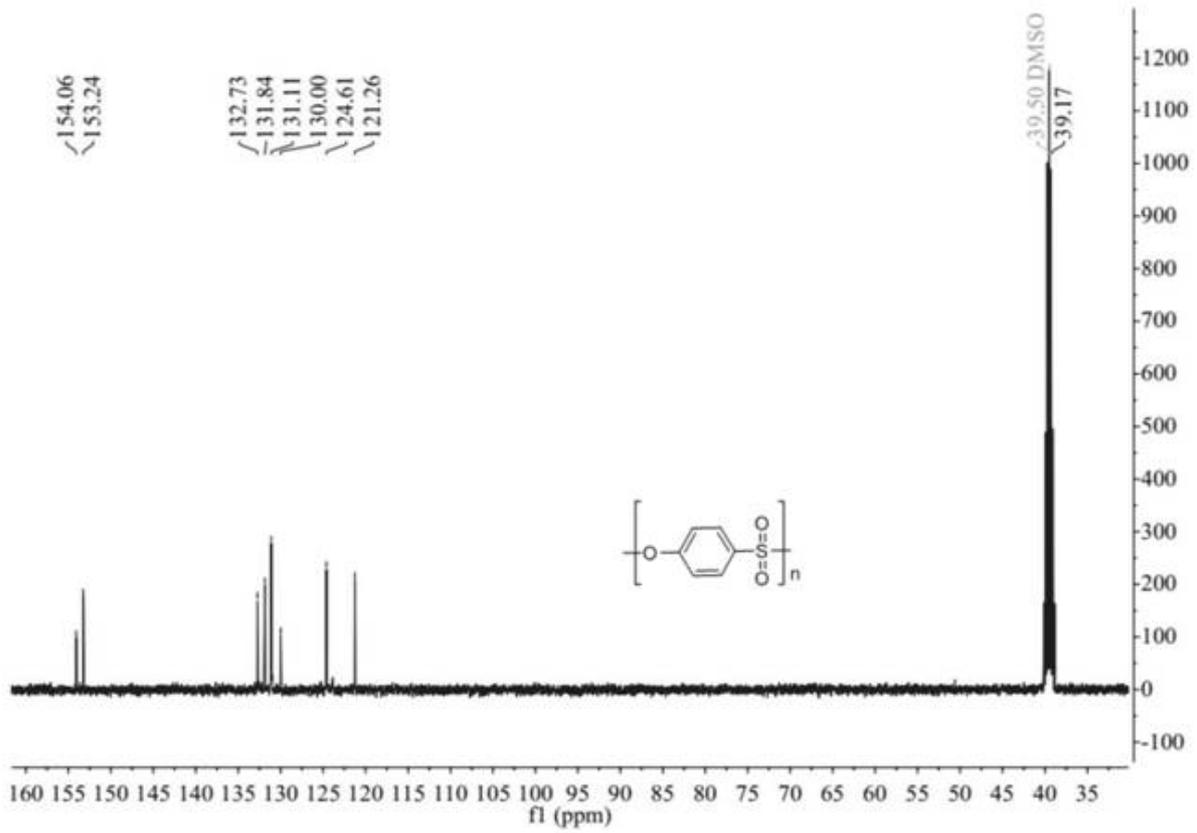


图4

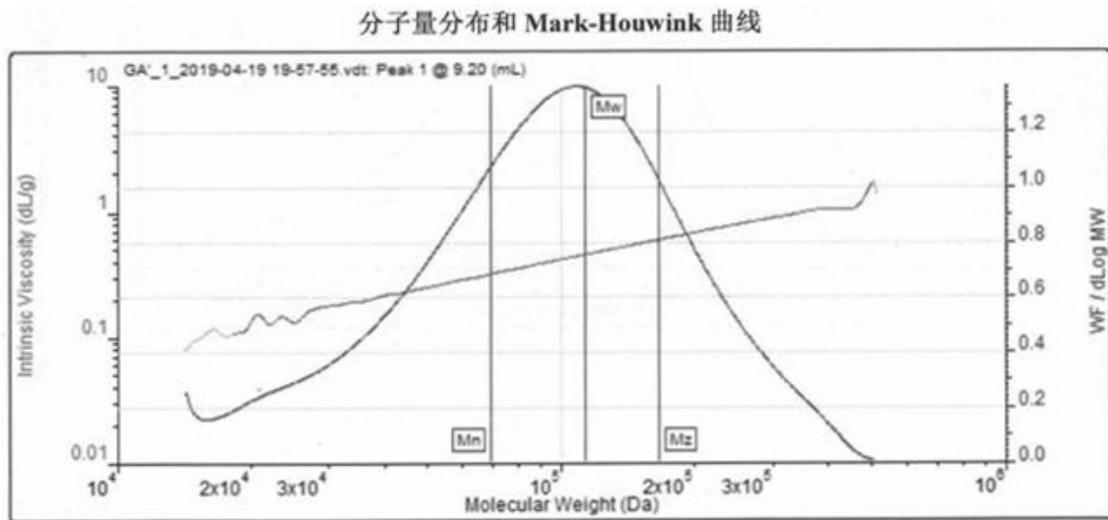


图5

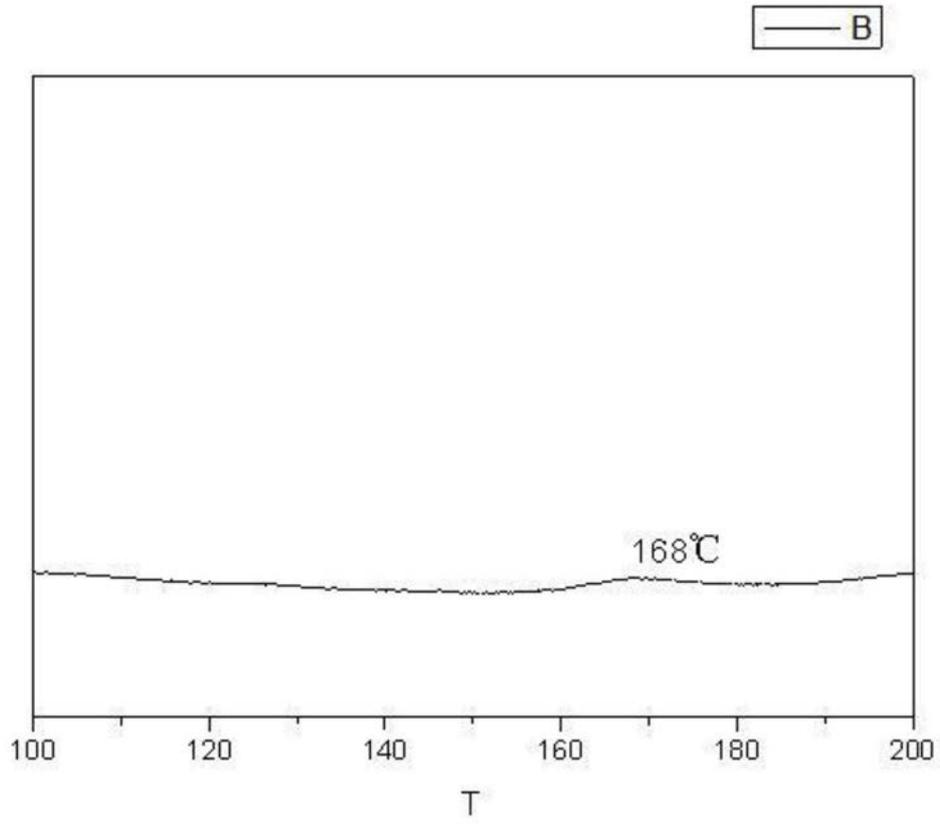


图6