



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107474242 B

(45)授权公告日 2019.04.02

(21)申请号 201710793564.9

C08G 75/23(2006.01)

(22)申请日 2017.09.06

C08J 9/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08L 71/10(2006.01)

申请公布号 CN 107474242 A

C08L 81/06(2006.01)

(43)申请公布日 2017.12.15

(56)对比文件

(73)专利权人 中国科学院长春应用化学研究所

CN 102660016 A,2012.09.12,

地址 130000 吉林省长春市朝阳区人民大

CN 106832384 A,2017.06.13,

街5625号

CN 106784946 A,2017.05.31,

专利权人 常州储能材料与器件研究院

CN 106589348 A,2017.04.26,

(72)发明人 周光远 王红华 赵继永 王志鹏

WO 2015/116349 A1,2015.08.06,

张兴迪

CN 102924743 A,2013.02.13,

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所(普通合伙) 22210

Jiyong Zhao et al..Preparation of low density amorphous poly(aryletherketone) foams and the study of influence factors of the cell morphology.《RSC Advances》.2017,第7卷(第58期),第36662-36669页.

代理人 陶尊新

审查员 王欢

(51)Int.Cl.

C08G 65/40(2006.01)

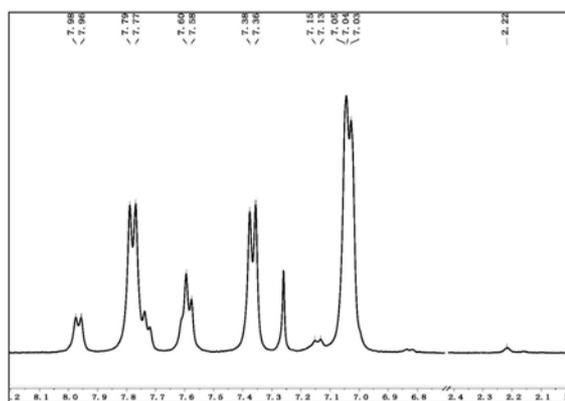
权利要求书3页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

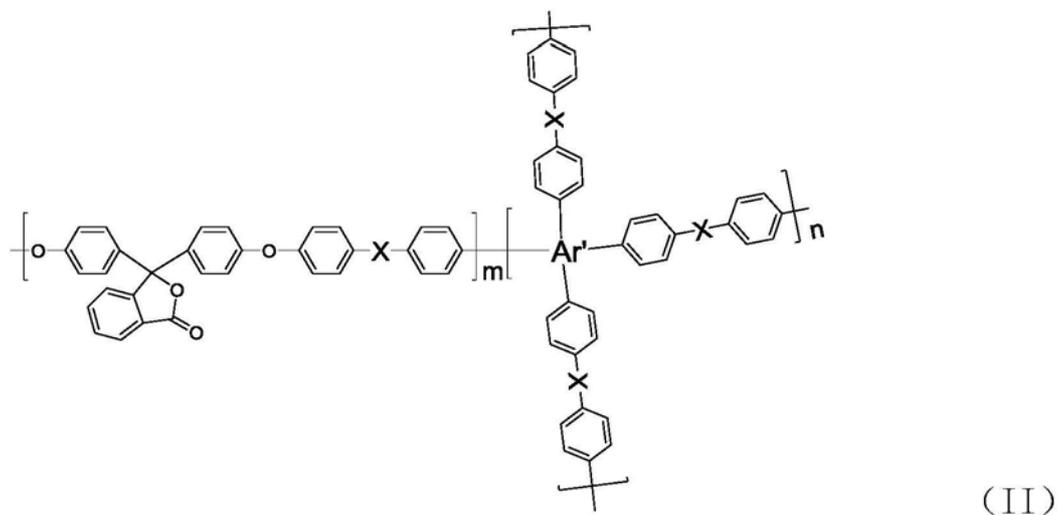
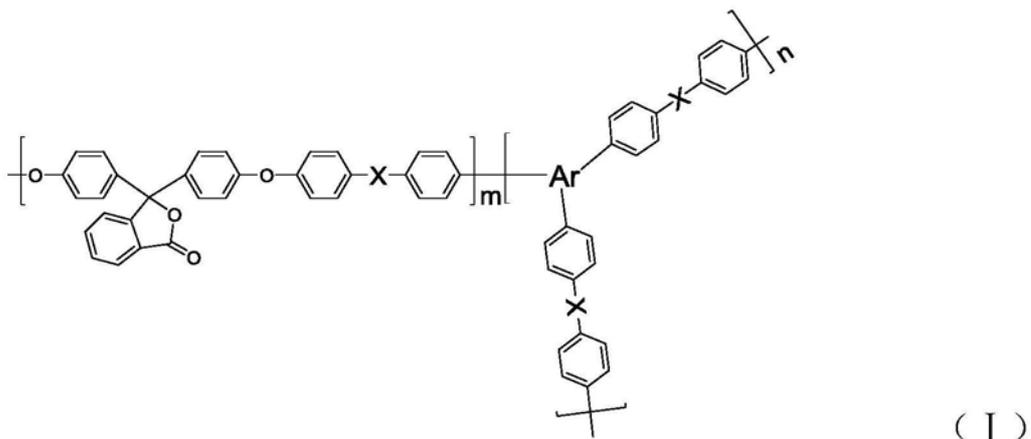
一种含长支链结构的聚合物、制备方法及泡沫材料

(57)摘要

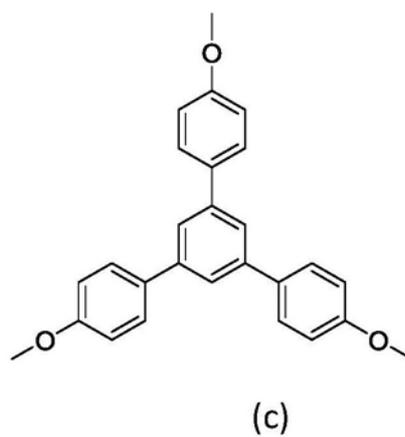
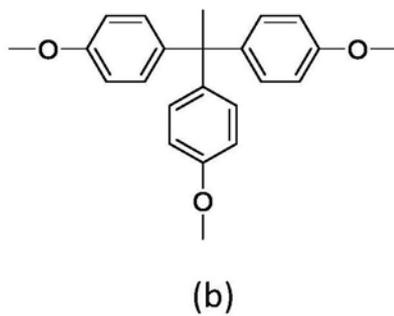
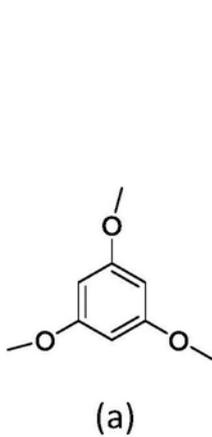
本发明提供一种含长链结构的聚合物及其制备方法及泡沫材料,属于长链结构的聚合物制备方法领域。解决现有低密度聚芳醚酮和聚芳醚砜泡沫材料发泡窗口窄、发泡倍率低的问题。该聚合物的结构如式(I)或式(II)所示。本发明还提供一种含长支链结构的聚合物的制备方法。本发明还提供一种以上述含长支链结构的聚合物为发泡基体树脂得到的泡沫材料。本发明提供的含长支链结构聚合物在240~300℃均能够得到较高发泡倍率的泡沫材料,发泡倍率为10~30倍。

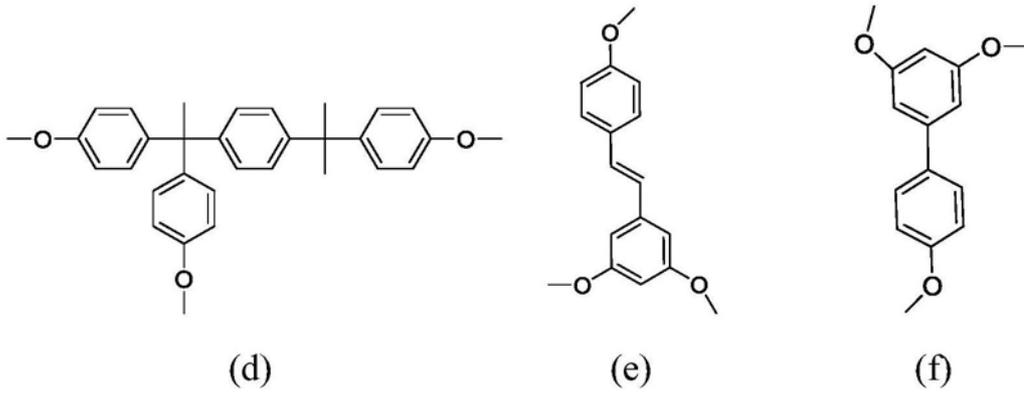


1. 一种含长支链结构的聚合物,其特征在于,该聚合物的结构如式(I)或式(II)所示:

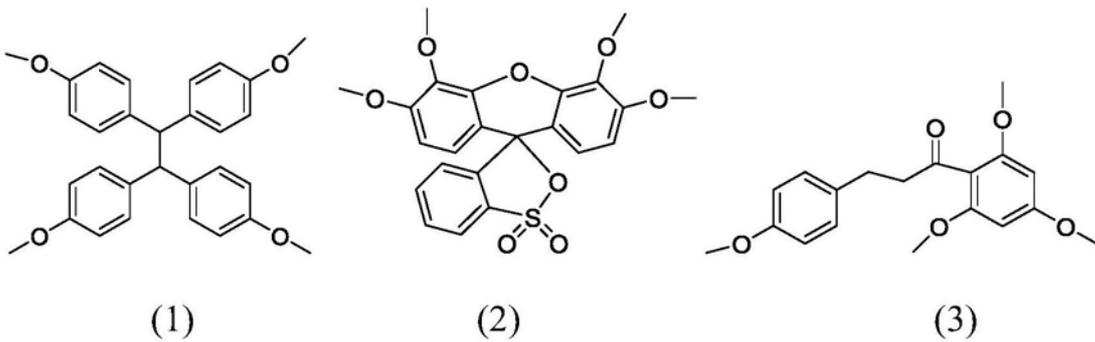


式(I)或式(II)中, $m+n=1$,且 $0 < n/m < 0.2$;
所述Ar选自下列结构(a)~(f)中的一种:

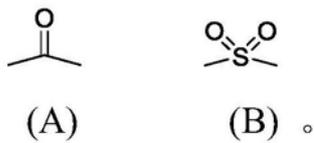




所述Ar' 选自下列结构(1)~(3)中的一种:

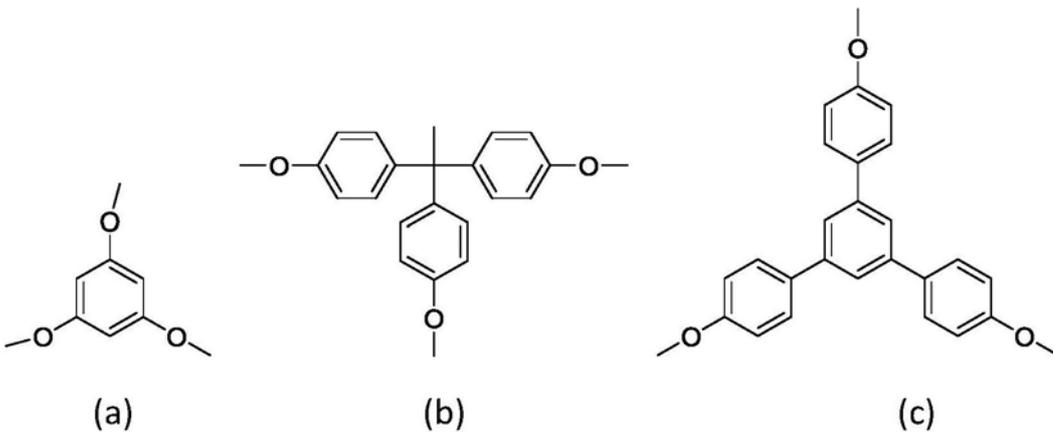


所述X选自下列结构A或B中的一种:



2. 根据权利要求1所述的一种含长支链结构的聚合物的制备方法,其特征在于,该方法包括:将酚酞、多元酚单体和二卤二苯酮或二卤二苯砜在溶剂中进行缩聚反应,得到含长支链结构的聚合物;

所述的多元酚单体选自下列结构(a)~(f)或(1)~(3)中的一种:



一种含长支链结构的聚合物、制备方法及泡沫材料

技术领域

[0001] 本发明属于长链结构的聚合物制备方法领域,具体涉及一种含长链结构的聚合物、制备方法及泡沫材料。

背景技术

[0002] 聚合物发泡材料具有质量轻、保温隔热、降噪、吸收冲击能量等特性,已在日常生活和工农业生产中广泛使用。随着高科技发展,国防、军工、航空航天等使用环境苛刻的领域,需要泡沫材料具有耐高温、耐腐蚀、高机械强度等性能,因此开发高性能泡沫材料成为重要研究方向。

[0003] 聚芳醚酮和聚芳醚砜作为特种工程塑料具有优异的力学、电学性能,耐辐射,耐化学腐蚀,耐热等级高,阻燃性好,在航天航空、国防军工、电子信息等领域具有广泛的应用。聚芳醚酮(砜)泡沫的研究不仅拓宽了聚芳醚酮和聚芳醚砜的应用领域,而且在特种工程塑料轻量化、低碳节能等方面具有重要意义。

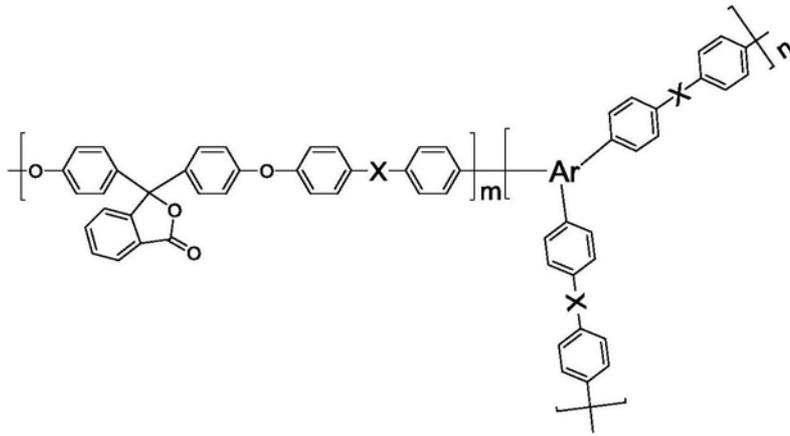
[0004] 超临界二氧化碳(ScCO_2)发泡技术以 CO_2 做为发泡剂,具有绿色无毒、价格低廉、安全性好,以及操作简单、泡孔结构可控等优势,受到越来越多研究人员的青睐。超临界二氧化碳(ScCO_2)发泡过程分为三个步骤:1.形成聚合物/ CO_2 均相体系;2.通过升温或降压使上述体系处于热力学不稳定状态,诱导成核;3.泡孔生长与定型。根据诱导成核机理可分为快速升温法和快速降压法两种。从这两种发泡方式的优缺点出发考虑,快速升温法用于制备微纳孔薄膜制品,快速降压法则被用于制备高发泡倍率的泡沫板。

[0005] 姜振华等(CN201210500786.4)以结晶型聚醚醚酮为基体树脂,采用快速降压法制备结晶聚醚醚酮泡沫,为了减小结晶对发泡结果的影响,他们将聚醚醚酮加热至熔融态进行发泡($330\sim 345^\circ\text{C}$),得到泡孔均匀的聚醚醚酮泡沫颗粒,发泡倍率为 $6\sim 17$ 倍。由于发泡过程中既需要聚合物处于熔融态提高 CO_2 溶解度,又要保留一定晶体来保证足够的熔体强度,因此发泡窗口比较窄,不容易控制;线性无定型聚芳醚酮或聚芳醚砜的发泡虽然发泡窗口较宽,但仍然存在熔体强度低的缺点,发泡倍率较低。

发明内容

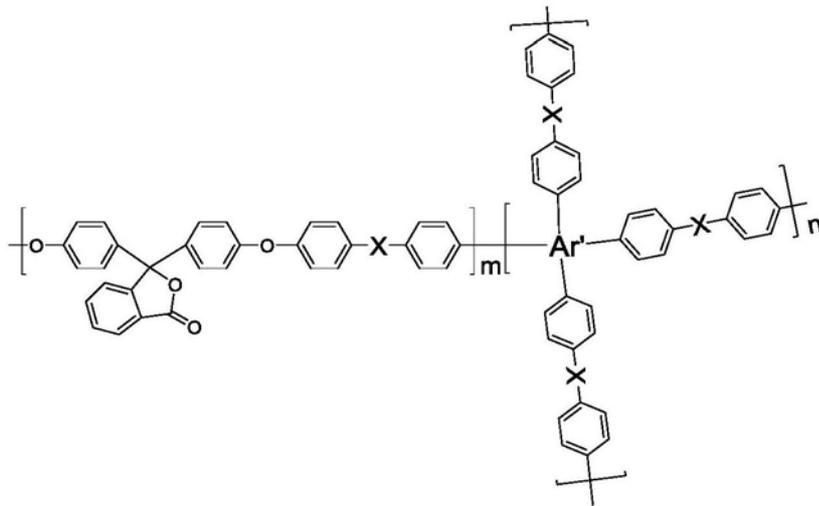
[0006] 本发明的目的是为了解决现有低密度聚芳醚酮和聚芳醚砜泡沫材料发泡窗口窄、发泡倍率低的问题,而提供一种含长支链结构的聚合物及其制备方法及泡沫材料。

[0007] 本发明首先提供一种含长支链结构的聚合物,该聚合物的结构如式(I)或式(II)所示:



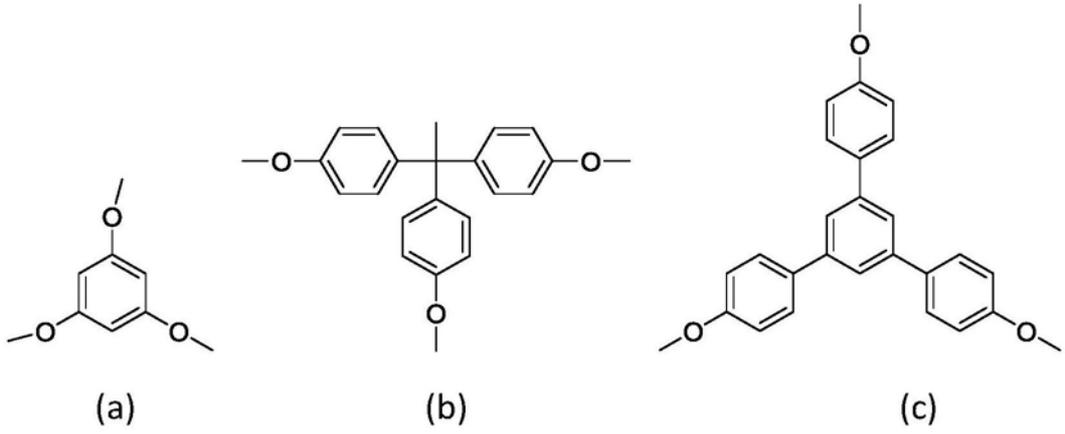
(I)

[0008]

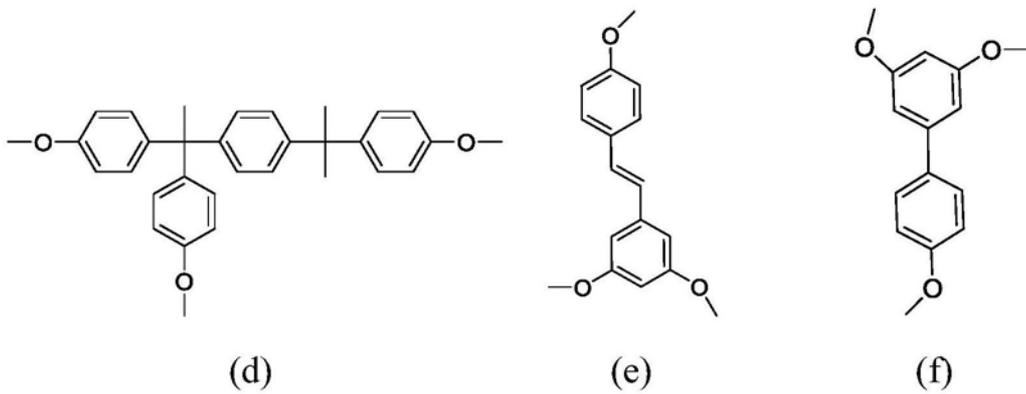


(II)

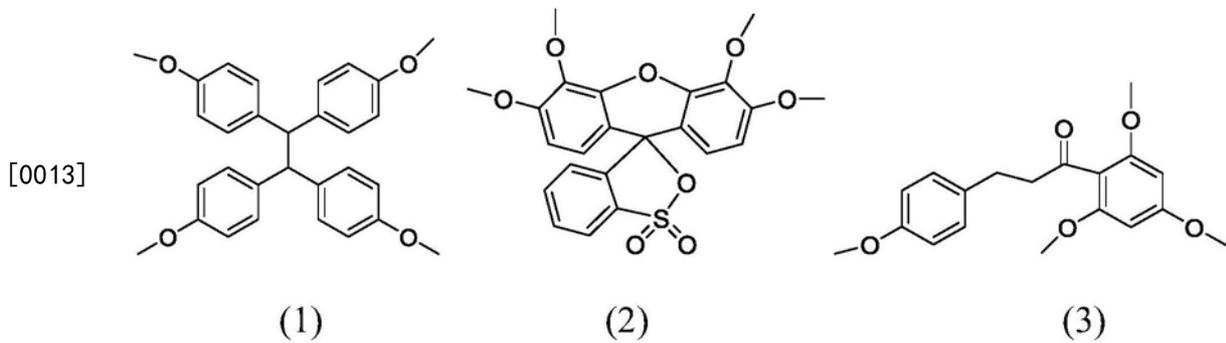
[0009] 式(I)或式(II)中, $m+n=1$,且 $0 < n/m < 0.2$;[0010] 所述 Ar' 选自下列结构(a)~(f)中的一种:



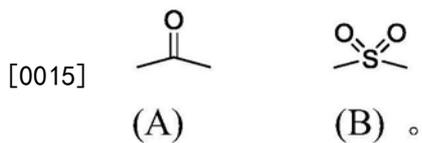
[0011]



[0012] 所述Ar' 选自下列结构(1)~(3)中的一种:

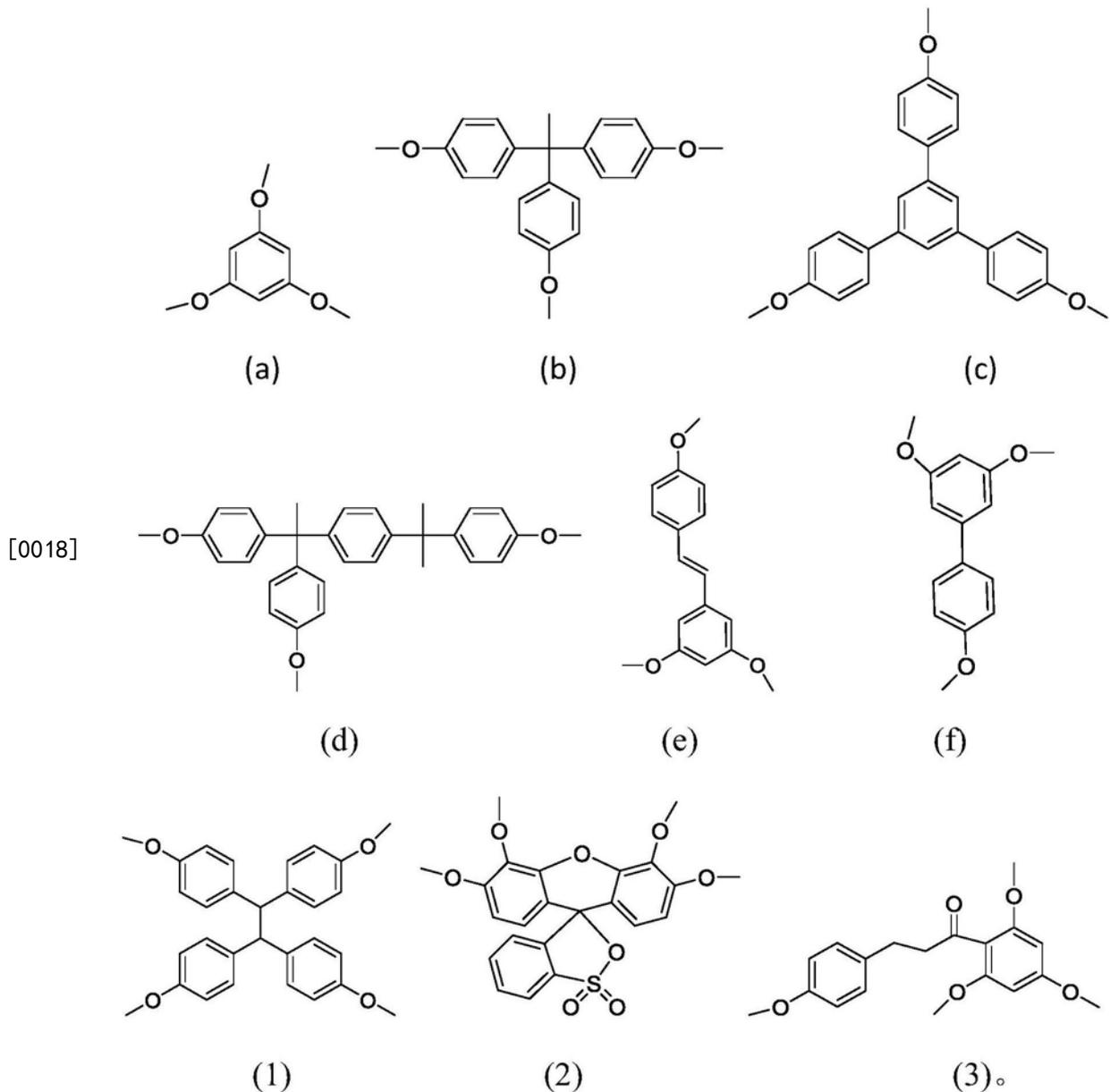


[0014] 所述X选自下列结构A或B中的一种:



[0016] 本发明还提供一种含长支链结构的聚合物的制备方法,该方法包括:将酚酞、多元酚单体和二卤二苯酮或二卤二苯砜在溶剂中进行缩聚反应,得到含长支链结构的聚合物;

[0017] 所述的多元酚单体选自下列结构(a)~(f)或(1)~(3)中的一种:



[0019] 优选的是,所述的二卤二苯酮为二氟二苯酮或二氯二苯酮;所述的二卤二苯砜为二氟二苯砜或二氯二苯砜。

[0020] 优选的是,所述的缩聚反应的温度为150~300℃,反应时间为0.5h~10h。

[0021] 优选的是,所述的多元酚单体与酚酞的摩尔比为(1~20):100。

[0022] 优选的是,所述的溶剂为环丁砜或二甲基亚砜。

[0023] 本发明还提供以上述含长支链结构的聚合物为发泡基体树脂得到的泡沫材料。

[0024] 本发明还提供一种泡沫材料的制备方法,该方法包括:

[0025] 步骤一:将含长支链结构的聚合物在硫压机上进行模压,得到预发泡样板;所述的模压温度为300~380℃;

[0026] 步骤二:在高压釜内,将步骤一得到的预发泡样板置于超临界CO₂中,在200~350℃的饱和温度、8~30MPa的饱和压力下进行溶胀和渗透,饱和时间为0.5~3h,快速泄压,然后将泡沫从高压釜中取出,冷却至室温,得到泡沫材料。

[0027] 优选的是,所述的预发泡样板厚度为2mm~15mm。

[0028] 优选的是,所述的快速泄压的降压速率 $>10\text{MPa/s}$ 。

[0029] 本发明的有益效果

[0030] 本发明首先提供一种含长支链结构的聚合物,该聚合物的结构如式(I)或式(II)所示,本发明的聚合物为无定型态,该含长支链结构的聚合物较线性聚合物有更大的熔体强度,在以拉伸为主的流场中具有更好的加工性能,如纺丝、吹膜、发泡等。以该含长支链结构的聚合物形成的泡沫材料发泡窗口较宽,发泡倍率高。实验结果表明,本发明提供的含长支链结构聚合物在 $240\sim 300^{\circ}\text{C}$ 均能够得到较高发泡倍率的泡沫材料,发泡倍率为 $10\sim 30$ 倍。

[0031] 本发明还提供一种含长支链结构的聚合物的制备方法,该方法包括:将酚酞、多元酚单体和二卤二苯酮或二卤二苯砜在溶剂中进行缩聚反应,得到含长支链结构的聚合物。和现有技术相对比,本发明的方法简单、原料易得,制备得到的聚合物能够得到较高发泡倍率的泡沫材料。

[0032] 本发明还提供一种泡沫材料及其制备方法,该泡沫材料是以含长支链结构的聚合物为发泡基体树脂得到的,本发明的泡沫材料具有较高的发泡倍率,且制备方法简单。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例1制备得到的含长支链结构聚芳醚酮的核磁谱图;

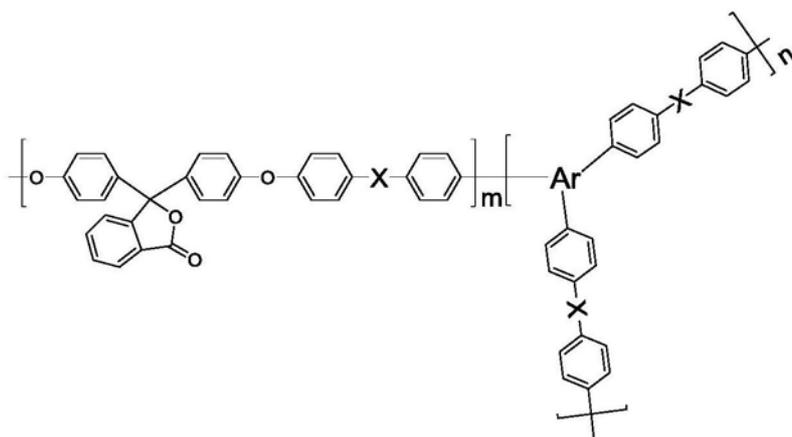
[0034] 图2为本发明实施例1制备得到的含长支链结构聚芳醚酮的红外谱图;

[0035] 图3为本发明实施例1-4所制备得到的含长支链结构聚芳醚酮在 350°C 下剪切粘度频率谱图;

[0036] 图4为本发明实施例1制备得到的泡沫产品的扫描电镜图。

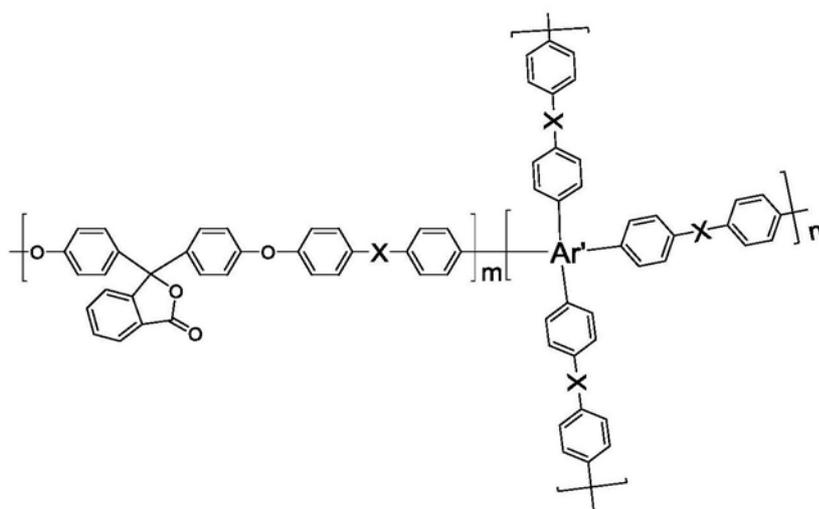
具体实施方式

[0037] 本发明首先提供一种含长支链结构的聚合物,该聚合物的结构如式(I)或式(II)所示:



(I)

[0038]

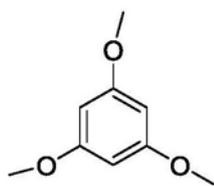


(II)

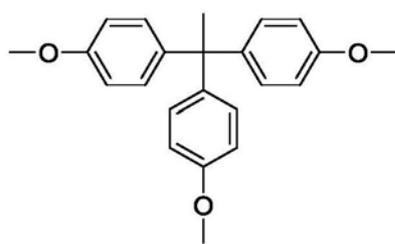
[0039] 式(I)或式(II)中, $m+n=1$,且 $0 < n/m < 0.2$;

[0040] 所述Ar选自下列结构(a)~(f)中的一种:

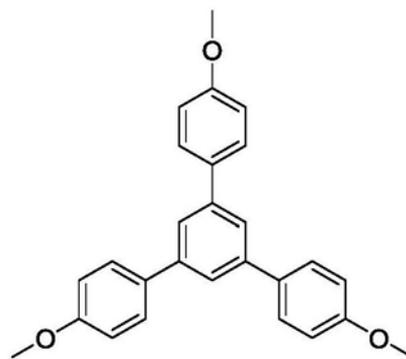
[0041]



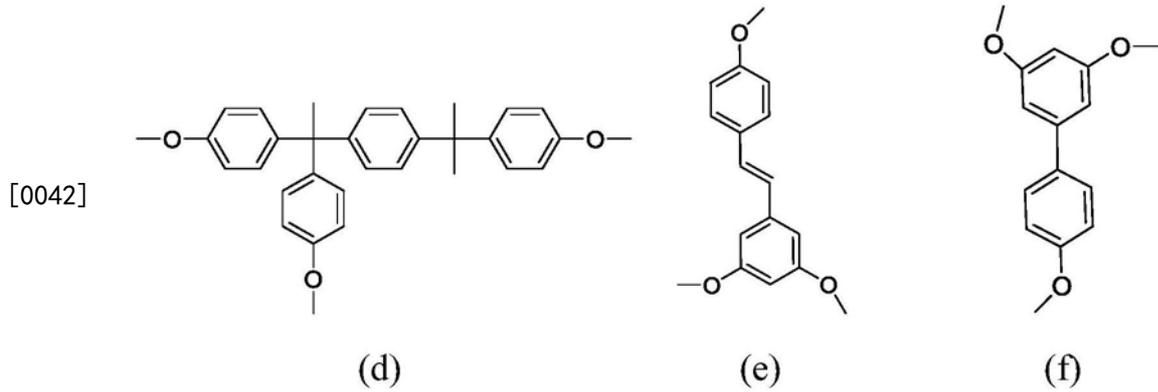
(a)



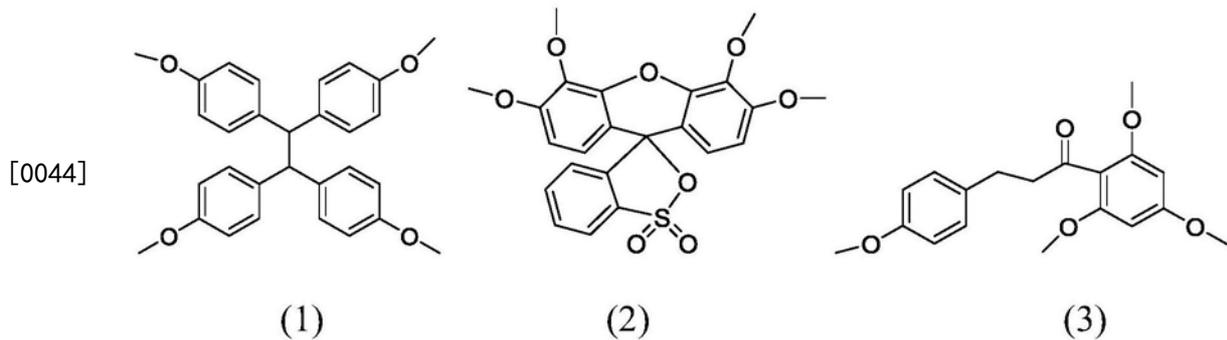
(b)



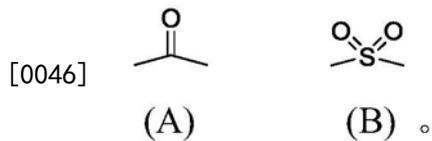
(c)



[0043] 所述Ar' 选自下列结构(1)~(3)中的一种:



[0045] 所述X选自下列结构A或B中的一种:

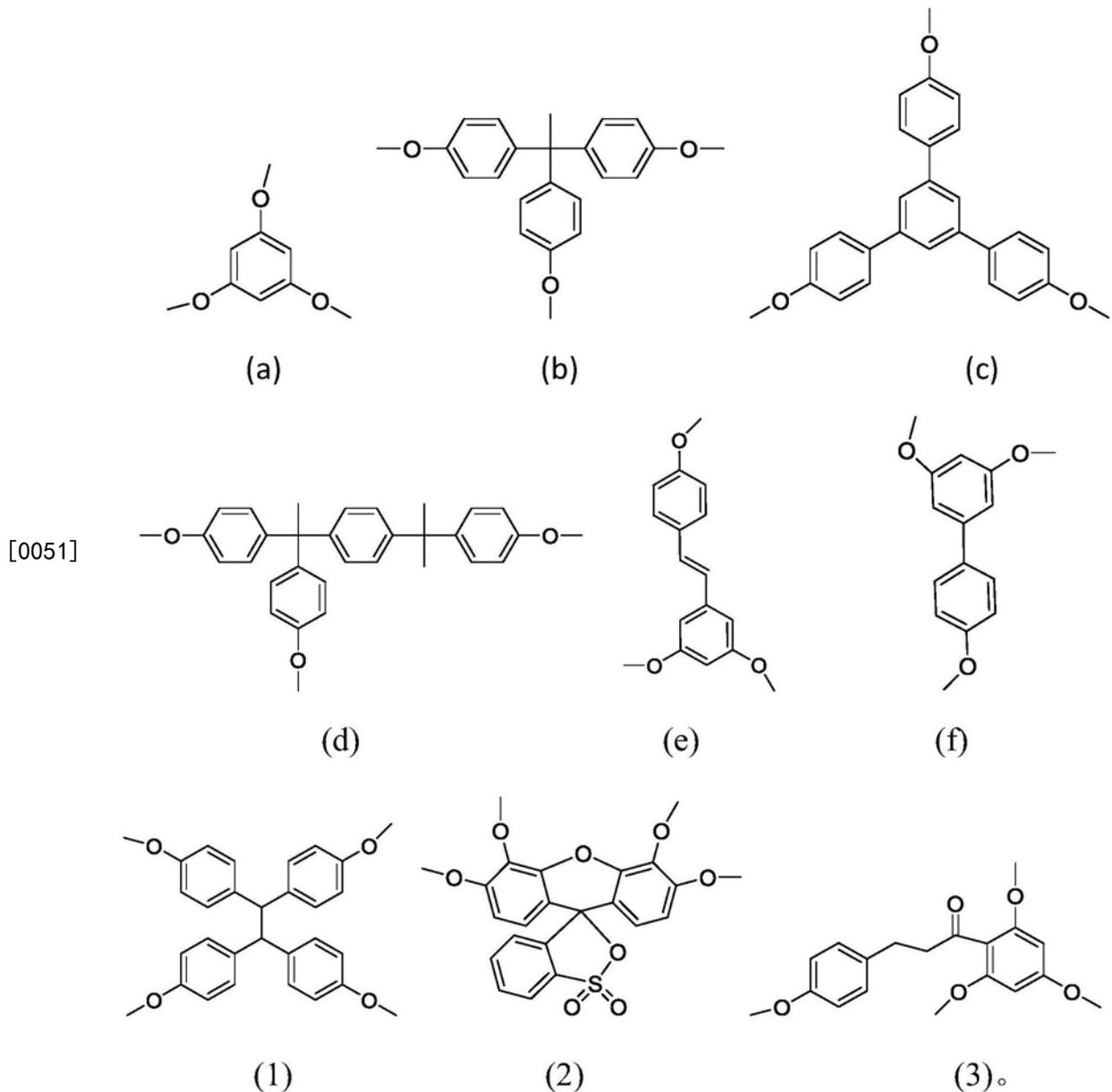


[0047] 本发明的聚合物为无定型态,该含长支链结构的聚合物较线性聚合物有更大的熔体强度,在以拉伸为主的流场中具有更好的加工性能,如纺丝、吹膜、发泡等。以该含长支链结构的聚合物形成的泡沫材料发泡窗口较宽,发泡倍率高。

[0048] 本发明还提供一种含长支链结构的聚合物的制备方法,该方法包括:

[0049] 将酚酞、多元酚单体和二卤二苯酮或二卤二苯砜在溶剂中进行缩聚反应,得到含长支链结构的聚合物;

[0050] 所述的多元酚单体选自下列结构(a)~(f)或(1)~(3)中的一种:



[0052] 按照本发明,所述的二卤二苯酮优选为二氟二苯酮或二氯二苯酮;所述的二卤二苯砜优选为二氟二苯砜或二氯二苯砜。

[0053] 按照本发明,所述的缩聚反应的温度优选为150~300℃,更优选为160-220℃;反应时间优选为0.5h~10h,更优选为4-8h;。

[0054] 按照本发明,所述的含长支链结构聚合物的支链含量通过改变多元酚单体与酚酞的配比进行调节,所述的多元酚单体、酚酞和二卤二苯酮的摩尔比为(1~20):100:(110-130),更优选为(3~10):100:(112-117);最优选为(5~8):100:(113-116)。

[0055] 按照本发明,所述的溶剂为非质子溶剂,优选为环丁砜(TMS)或二甲基亚砜(DMSO)。

[0056] 按照本发明,所述缩聚反应在催化剂的存在下进行;所述的催化剂优选为碱性化合物,更优选为碳酸钾。

[0057] 本发明还提供以上述含长支链结构的聚合物为发泡基体树脂得到的泡沫材料,发泡倍率为10~30倍。

[0058] 本发明还提供一种泡沫材料的制备方法,该方法包括:

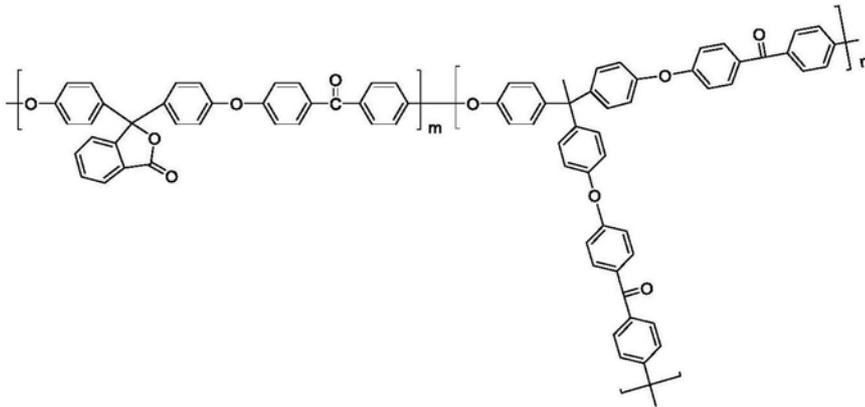
[0059] 步骤一:将含长支链结构的聚合物在硫压机上进行模压,得到预发泡样板;所述的模压温度为300~380℃,更优选为340~360℃;所述的模压时间优选为30min,压力优选为5MPa,所述的预发泡样板厚度优选为2mm~15mm,更优选为4mm~5mm;

[0060] 步骤二:在高压釜内,将步骤一得到的预发泡样板置于超临界CO₂中,在200-350℃的饱和温度、优选为265-290℃,8-30MPa的饱和压力下,优选为10-15MPa下进行溶胀和渗透,饱和时间为0.5-3h,优选为2-2.5h,快速泄压,然后将泡沫从高压釜中取出,冷却至室温,得到泡沫材料,所述的快速泄压的降压速率优选>10MPa/s。

[0061] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细的描述,实施例中涉及到的原料均为商购获得。

[0062] 实施例1

[0063] 向三口烧瓶中加入酚酞(100mmol)、二氟二苯甲酮(117mmol)、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷(8mmol)、K₂CO₃(115mmol)、TMS(130ml)、甲苯(50ml),氮气保护条件下,将上述混合物加热到150℃共沸除水,恒温2h,除去甲苯,继续加热到220℃反应4h,降温,加入250ml DMAc稀释,在乙醇/水中沉淀,沉淀物经过滤、粉碎,并用去离子水反复煮洗5次除去无机盐和残留溶剂,烘干,即得到具有式(III)结构的含长支链结构聚芳醚酮。



[0064]

(III)

[0065] 其中, $m=0.93$, $n=0.07$ 。

[0066] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压,温度350℃,压力5MPa,30min后停止加热,待温度降至100℃以下后,泄压并取出样板,厚度4mm。

[0067] 将制备的样板放置于高压釜中,密封釜体,用高压CO₂吹洗釜腔2-3次,目的是排除腔内的空气,然后通过增压系统向高压釜内注入CO₂气体,控制恒定压力为10MPa,升高釜温到280℃,保温保压2.5h,然后通过减压阀将压力迅速降至常压,降压速率>10MPa,并打开釜体取出样品冷却至室温,从而得到泡沫样品,发泡倍率17倍。

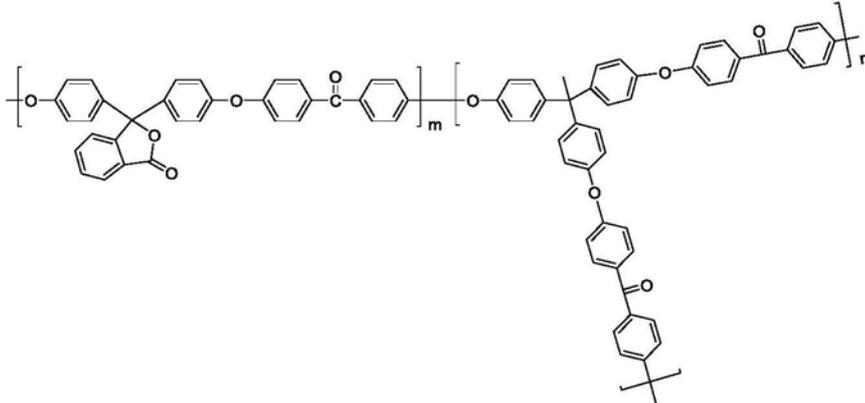
[0068] 图1为本发明实施例1制备得到的含长支链结构聚芳醚酮的核磁谱图;图2为本发明实施例1制备得到的含长支链结构聚芳醚酮的红外谱图;图1和图2说明,本发明成功制备得到了具有式(III)结构的含长支链结构聚芳醚酮。

[0069] 图4为本发明实施例1制备得到的泡沫产品的扫描电镜图,从图4可以看出,本发明

成功制备得到了泡沫产品。

[0070] 实施例2

[0071] 向三口烧瓶中加入酚酞(100mmol)、二氟二苯甲酮(109.5mmol)、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷(3mmol)、 K_2CO_3 (115mmol)、TMS(130ml)、甲苯(50ml),氮气保护条件下,将上述混合物加热到150℃共沸除水,恒温2h,除去甲苯,继续加热到220℃反应4h,降温,加入250ml DMAc稀释,在乙醇/水中沉淀,沉淀物经过滤、粉碎,并用去离子水反复煮洗5次除去无机盐和残留溶剂,烘干,即得到具有式(III)结构的含长支链结构聚芳醚酮。



[0072]

(III)

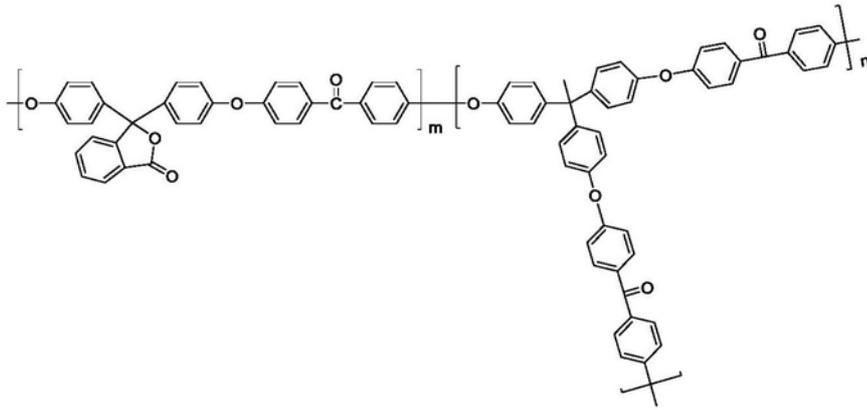
[0073] 其中, $m=0.97$, $n=0.03$ 。

[0074] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压,温度350℃,压力5MPa,30min后停止加热,待温度降至100℃以下后,泄压并取出样板,厚度4mm。

[0075] 将制备的样板放置于高压釜中,密封釜体,用高压 CO_2 吹洗釜腔2-3次,目的是排除腔内的空气,然后通过增压系统向高压釜内注入 CO_2 气体,控制恒定压力为10MPa,升高釜温到300℃,保温保压2.5h,然后通过减压阀将压力迅速降至常压,降压速率 $>10MPa$,并打开釜体取出样品冷却至室温,从而得到泡沫样品,发泡倍率11倍。

[0076] 实施例3

[0077] 向三口烧瓶中加入酚酞(100mmol)、二氟二苯甲酮(123mmol)、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷(10mmol)、 K_2CO_3 (115mmol)、TMS(130ml)、甲苯(50ml),氮气保护条件下,将上述混合物加热到150℃共沸除水,恒温2h,除去甲苯,继续加热到220℃反应4h,降温,加入250ml DMAc稀释,在乙醇/水中沉淀,沉淀物经过滤、粉碎,并用去离子水反复煮洗5次除去无机盐和残留溶剂,烘干,即得到具有式(III)结构的含长支链结构聚芳醚酮。

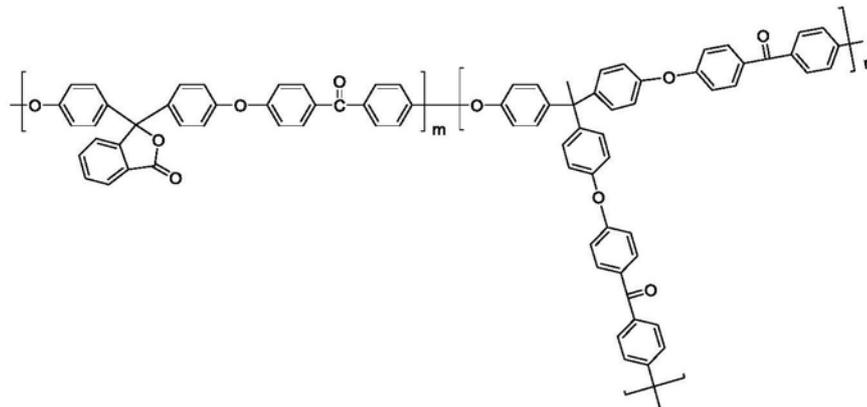


[0078]

(III)

[0079] 其中, $m=0.91$, $n=0.09$ 。[0080] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压, 温度 340°C , 压力 5MPa , 30min 后停止加热, 待温度降至 100°C 以下后, 泄压并取出样板, 厚度 4mm 。[0081] 将制备的样板放置于高压釜中, 密封釜体, 用高压 CO_2 吹洗釜腔 $2-3$ 次, 目的是排除腔内的空气, 然后通过增压系统向高压釜内注入 CO_2 气体, 控制恒定压力为 10MPa , 升高釜温到 270°C , 保温保压 2.5h , 然后通过减压阀将压力迅速降至常压, 降压速率 $>10\text{MPa}$, 并打开釜体取出样品冷却至室温, 从而得到泡沫样品, 发泡倍率 21 倍。

[0082] 实施例4

[0083] 向三口烧瓶中加入酚酞 (100mmol)、二氟二苯甲酮 (132.5mmol)、 $1,1,1$ -三(4-羟基苯基)乙烷 (15mmol)、 K_2CO_3 (115mmol)、 TMS (130ml)、甲苯 (50ml), 氮气保护条件下, 将上述混合物加热到 150°C 共沸除水, 恒温 2h , 除去甲苯, 继续加热到 220°C 反应 4h , 降温, 加入 250ml DMAc 稀释, 在乙醇/水中沉淀, 沉淀物经过滤、粉碎, 并用去离子水反复煮洗 5 次除去无机盐和残留溶剂, 烘干, 即得到具有式 (III) 结构的含长支链结构聚芳醚酮。

[0084]

(III)

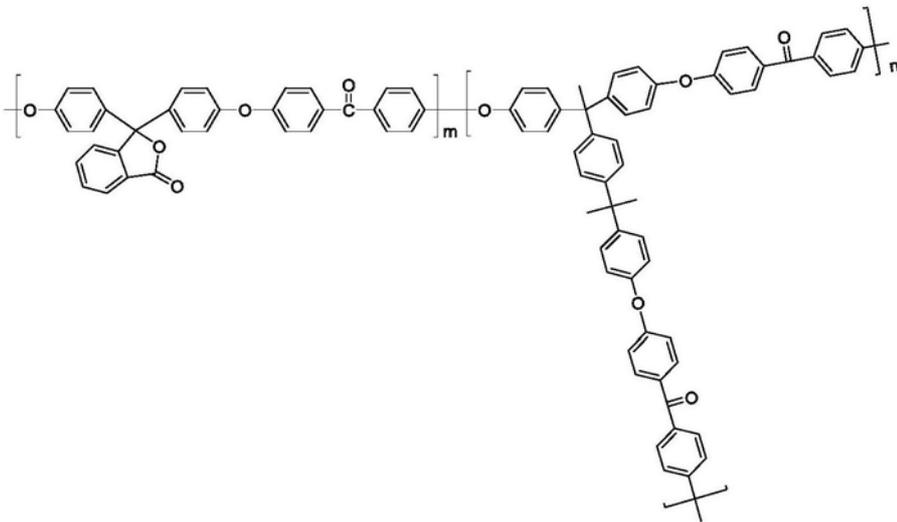
[0085] 其中, $m=0.87$, $n=0.13$ 。[0086] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压, 温度 335°C , 压力 5MPa , 30min 后停止加热, 待温度降至 100°C 以下后, 泄压并取出样板, 厚度 4mm 。

[0087] 将制备的样板放置于高压釜中,密封釜体,用高压CO₂吹洗釜腔2-3次,目的是排除腔内的空气,然后通过增压系统向高压釜内注入CO₂气体,控制恒定压力为10MPa,升高釜温到240℃,保温保压2.5h,然后通过减压阀将压力迅速降至常压,降压速率>10MPa,并打开釜体取出样品冷却至室温,从而得到泡沫样品,发泡倍率24倍。

[0088] 图3为本发明实施例1-4所制备得到的含长支链结构聚芳醚酮在350℃下剪切粘度频率谱图,从图中可以看到,随着1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷比例的增加(即支链含量的增加),零切粘度依次显著增加,这正是含长支链聚合物的特性,由此可以证明本发明所制备的产物为含长支链结构聚芳醚酮。

[0089] 实施例5

[0090] 向三口烧瓶中加入酚酞(100mmol)、二氯二苯甲酮(117mmol)、三酚A(8mmol)、K₂CO₃(115mmol)、TMS(130ml)、甲苯(50ml),氮气保护条件下,将上述混合物加热到150℃共沸除水,恒温2h,除去甲苯,继续加热到220℃反应6h,降温,加入250ml DMAc稀释,在乙醇/水中沉淀,沉淀物经过滤、粉碎,并用去离子水反复煮洗5次除去无机盐和残留溶剂,烘干,即得到具有式(IV)结构的含长支链结构聚芳醚酮。



[0091]

(IV)

[0092] 其中, $m=0.93$, $n=0.07$ 。

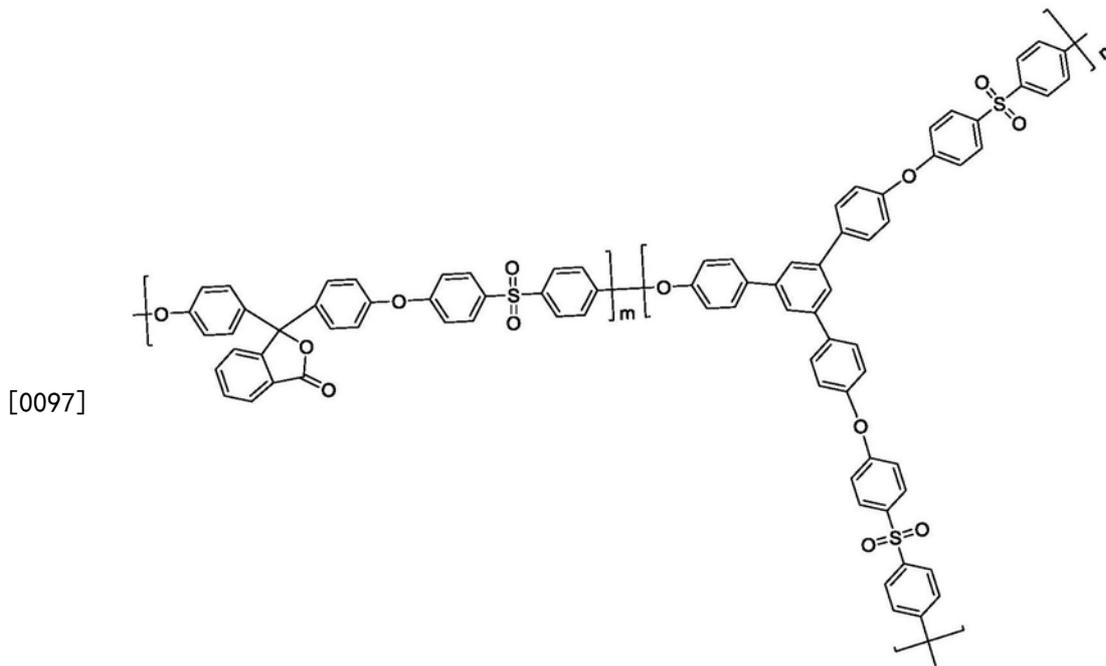
[0093] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压,温度350℃,压力5MPa,30min后停止加热,待温度降至100℃以下后,泄压并取出样板,厚度5mm。

[0094] 将制备的样板放置于高压釜中,密封釜体,用高压CO₂吹洗釜腔2-3次,目的是排除腔内的空气,然后通过增压系统向高压釜内注入CO₂气体,控制恒定压力为10MPa,升高釜温到265℃,保温保压2.5h,然后通过减压阀将压力迅速降至常压,降压速率>10MPa,并打开釜体取出样品冷却至室温,从而得到泡沫样品,发泡倍率18倍。

[0095] 实施例6

[0096] 向三口烧瓶中加入酚酞(100mmol)、二氟二苯砜(112.5mmol)、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯(5mmol)、K₂CO₃(115mmol)、TMS(130ml)、甲苯(50ml),氮气保护条件下,将上述混合物加热到150℃共沸除水,恒温2h,除去甲苯,继续加热到220℃反应6h,降温,加入250ml DMAc

稀释,在乙醇/水中沉淀,沉淀物经过滤、粉碎,并用去离子水反复煮洗5次除去无机盐和残留溶剂,烘干,即得到具有式(V)结构的含长支链结构聚芳醚酮。



(V)

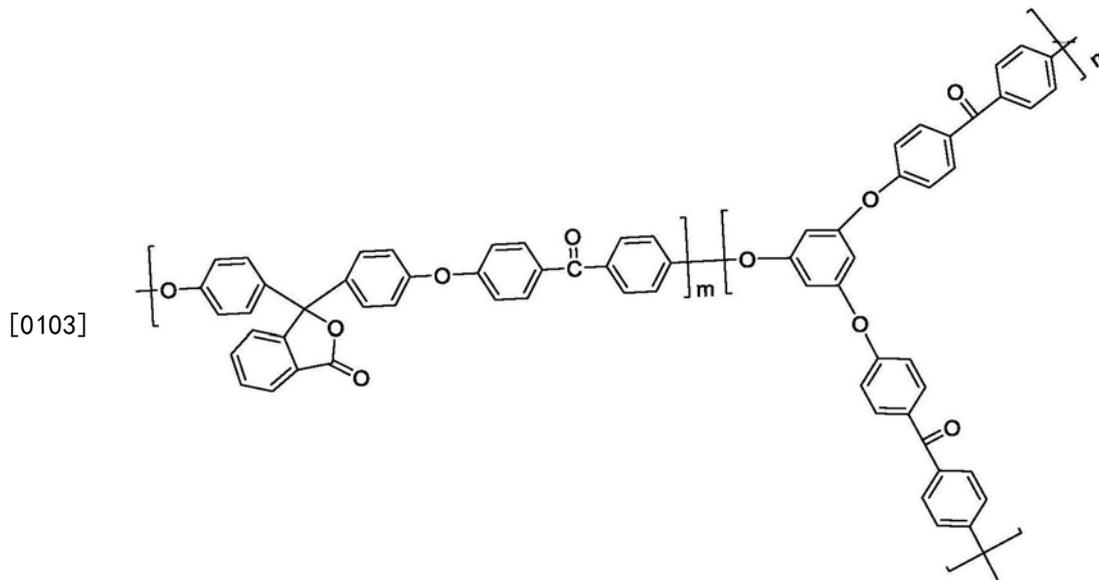
[0098] 其中, $m=0.95$, $n=0.05$ 。

[0099] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压,温度 350°C ,压力 5MPa , 30min 后停止加热,待温度降至 100°C 以下后,泄压并取出样板,厚度 4mm 。

[0100] 将制备的样板放置于高压釜中,密封釜体,用高压 CO_2 吹洗釜腔2-3次,目的是排除腔内的空气,然后通过增压系统向高压釜内注入 CO_2 气体,控制恒定压力为 15MPa ,升高釜温到 280°C ,保温保压 2.5h ,然后通过减压阀将压力迅速降至常压,降压速率 $>10\text{MPa}$,并打开釜体取出样品冷却至室温,从而得到泡沫样品,发泡倍率25倍。

[0101] 实施例7

[0102] 向三口烧瓶中加入酚酞(100mmol)、二氟二苯酮(123mmol)、间苯三酚(10mmol)、 K_2CO_3 (115mmol)、TMS(130ml)、甲苯(50ml),氮气保护条件下,将上述混合物加热到 150°C 共沸除水,恒温 2h ,除去甲苯,继续加热到 220°C 反应 6h ,降温,加入 250ml DMAc稀释,在乙醇/水中沉淀,沉淀物经过滤、粉碎,并用去离子水反复煮洗5次除去无机盐和残留溶剂,烘干,即得到具有式(VI)结构的含长支链结构聚芳醚酮。



(VI)

[0104] 其中, $m=0.91$, $n=0.09$ 。

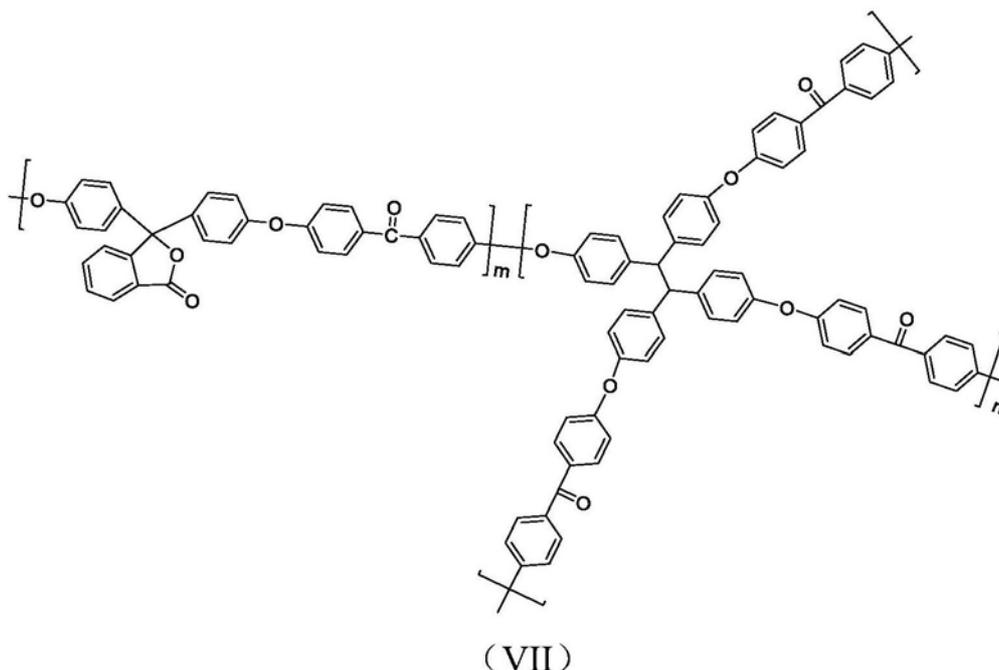
[0105] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压, 温度 340°C , 压力 5MPa , 30min 后停止加热, 待温度降至 100°C 以下后, 泄压并取出样板, 厚度 4mm 。

[0106] 将制备的样板放置于高压釜中, 密封釜体, 用高压 CO_2 吹洗釜腔 $2-3$ 次, 目的是排除腔内的空气, 然后通过增压系统向高压釜内注入 CO_2 气体, 控制恒定压力为 12MPa , 升高釜温到 280°C , 保温保压 2.5h , 然后通过减压阀将压力迅速降至常压, 降压速率 $>10\text{MPa}$, 并打开釜体取出样品冷却至室温, 从而得到泡沫样品, 发泡倍率 17 倍。

[0107] 实施例8

[0108] 向三口烧瓶中加入酚酞 (100mmol)、二氟二苯酮 (112mmol)、 $4,4',4'',4'''$ - (乙烷- $1,1,2,2$ -四基) 四苯酚 (3mmol)、 K_2CO_3 (115mmol)、TMS (130ml)、甲苯 (50ml)、氮气保护条件下, 将上述混合物加热到 150°C 共沸除水, 恒温 2h , 除去甲苯, 继续加热到 220°C 反应 6h , 降温, 加入 250ml DMAc 稀释, 在乙醇/水中沉淀, 沉淀物经过滤、粉碎, 并用去离子水反复煮洗 5 次除去无机盐和残留溶剂, 烘干, 即得到具有式 (VII) 结构的含长支链结构聚芳醚酮。

[0109]

[0110] 其中, $m=0.97$, $n=0.03$ 。

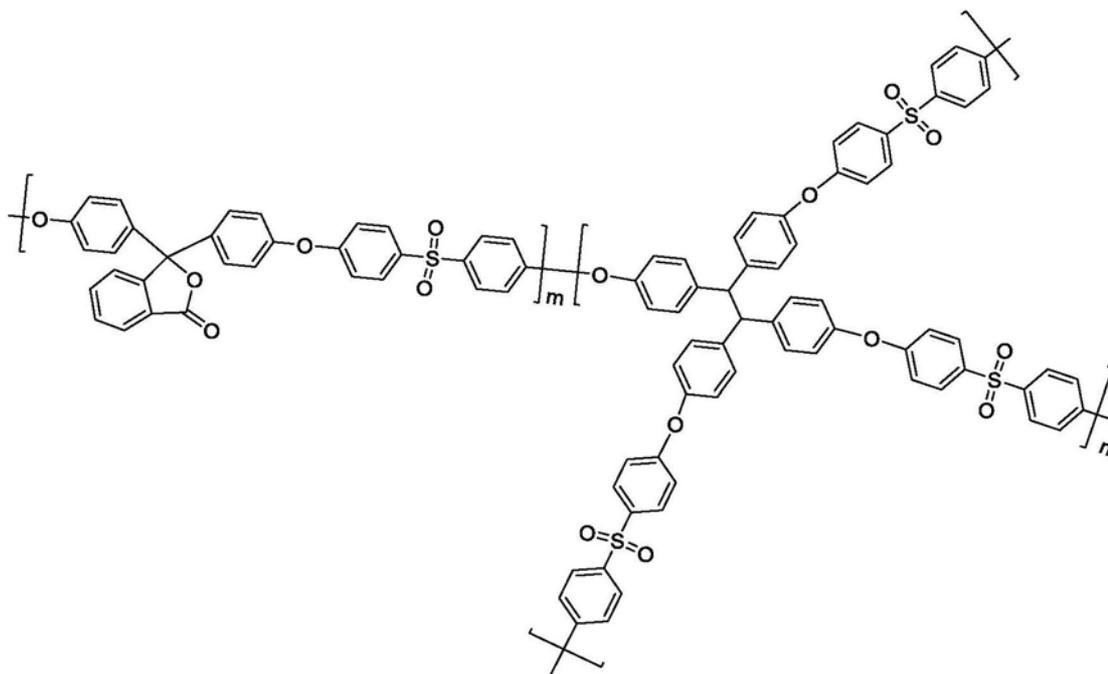
[0111] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压, 温度 360°C , 压力 5MPa , 30min 后停止加热, 待温度降至 100°C 以下后, 泄压并取出样板, 厚度 4mm 。

[0112] 将制备的样板放置于高压釜中, 密封釜体, 用高压 CO_2 吹洗釜腔2-3次, 目的是排除腔内的空气, 然后通过增压系统向高压釜内注入 CO_2 气体, 控制恒定压力为 15MPa , 升高釜温到 280°C , 保温保压 2.5h , 然后通过减压阀将压力迅速降至常压, 降压速率 $>10\text{MPa}$, 并打开釜体取出样品冷却至室温, 从而得到泡沫样品, 发泡倍率25倍。

[0113] 实施例9

[0114] 向三口烧瓶中加入酚酞 (100mmol)、二氟二苯砜 (116mmol)、4,4',4'',4'''-(乙烷-1,1,2,2-四基)四苯酚 (5mmol)、 K_2CO_3 (115mmol)、TMS (130ml)、甲苯 (50ml), 氮气保护条件下, 将上述混合物加热到 150°C 共沸除水, 恒温 2h , 除去甲苯, 继续加热到 220°C 反应 6h , 降温, 加入 250ml DMAc 稀释, 在乙醇/水中沉淀, 沉淀物经过滤、粉碎, 并用去离子水反复煮洗5次除去无机盐和残留溶剂, 烘干, 即得到具有式 (VIII) 结构的含长支链结构聚芳醚酮

[0115]



(VIII)

[0116] 其中, $m=0.95$, $n=0.05$ 。

[0117] 将粉碎干燥好的上述样品在硫压机中进行模压, 温度 360°C , 压力 5MPa , 30min 后停止加热, 待温度降至 100°C 以下后, 泄压并取出样板, 厚度 4mm 。

[0118] 将制备的样板放置于高压釜中, 密封釜体, 用高压 CO_2 吹洗釜腔 $2-3$ 次, 目的是排除腔内的空气, 然后通过增压系统向高压釜内注入 CO_2 气体, 控制恒定压力为 15MPa , 升高釜温到 290°C , 保温保压 2.5h , 然后通过减压阀将压力迅速降至常压, 降压速率 $>10\text{MPa}$, 并打开釜体取出样品冷却至室温, 从而得到泡沫样品, 发泡倍率 25 倍。

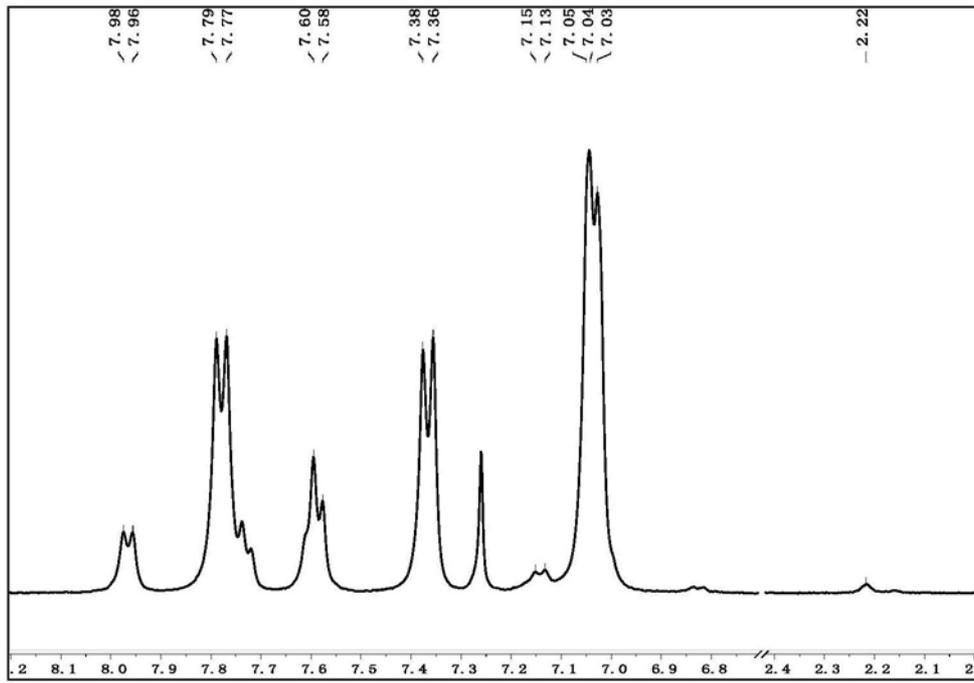


图1

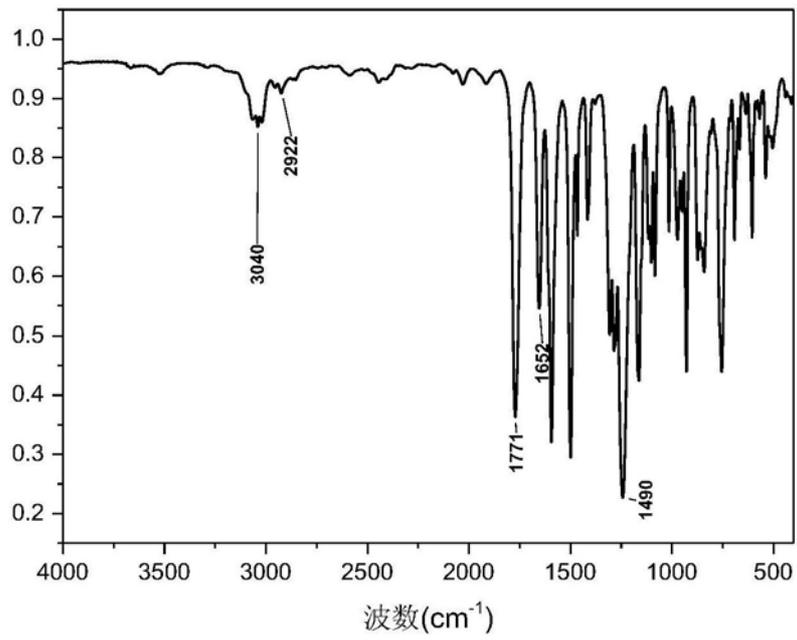


图2

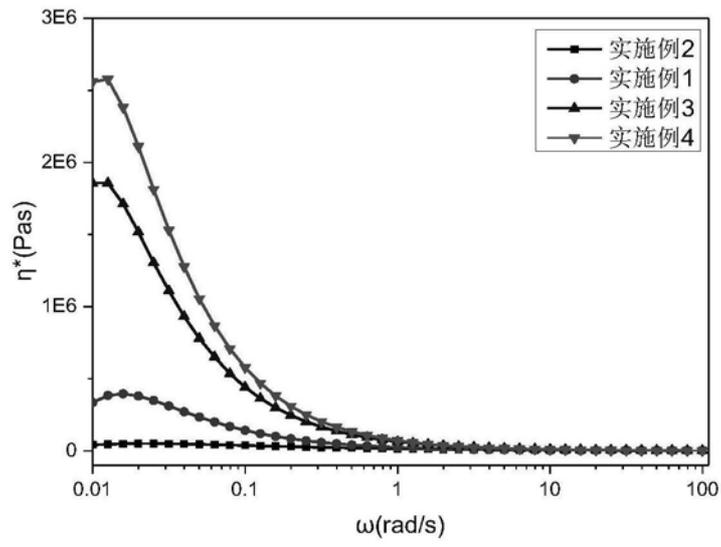


图3

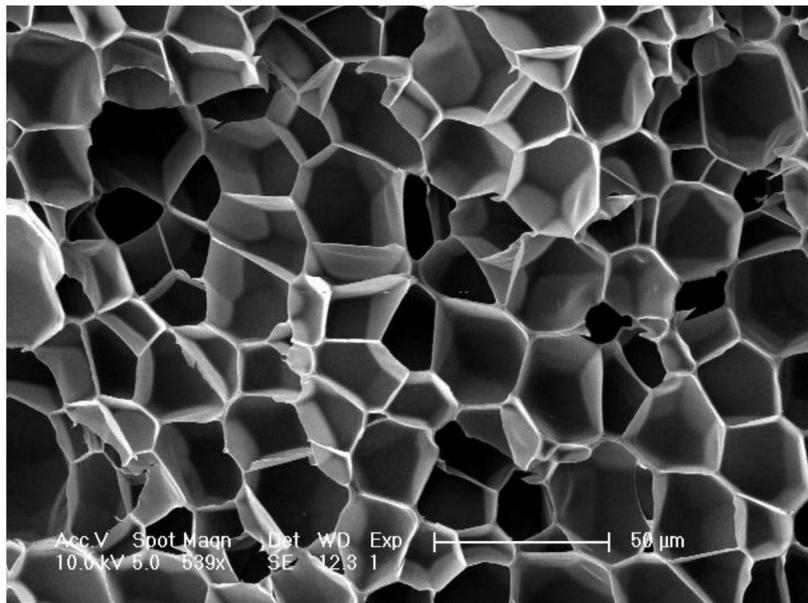


图4