

文章编号: 2095-0411 (2011) 04-0010-04

复合溶剂体系合成聚对苯二甲酰对苯二胺树脂的工艺^{*}

张 跃, 高 建, 刘建武, 严生虎, 沈介发

(常州大学 制药与生命科学学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 介绍了在 N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC) — N-甲基吡咯烷酮 (NMP) — 氯化锂 (LiCl) — 吡啶 (Py) 溶剂体系中使用低温溶液缩聚法合成聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 树脂的工艺。结果表明: 单体的浓度为 0.26—0.28 mol/L, n (TPC) : n (PPD) 在 1.024—1.030, 复合溶剂 (DMAC—NMP) 中 NMP 体积分数为 6%, LiCl 用量 (占总溶剂的质量分数) 为 2.6%—2.8%, 吡啶 (Py) 用量 (占总溶剂的质量分数) 为 6.20%—6.68% 时可获得聚合物比浓对数粘度 η_{inh} 为 4.7—4.9 的 PPTA 树脂。相对于传统工艺, 该工艺增加了反应速率, 降低了对溶剂纯度的要求, 有利于制取更高分子质量的 PPTA 树脂。

关键词: 复合溶剂; 聚对苯二甲酰对苯二胺; 低温; 缩聚

中图分类号: TQ 342.722

文献标识码: A

Method of Preparing Poly *p*-Phenylene Terephthalamide Phenylenediamine in Mixed Solution

ZHANG Yue, GAO Jian, LIU Jian-wu, YAN Sheng-hu, SHEN Jie-fa

(School of Pharmaceutical Engineering and Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The conditions of preparing the PPTA resin in solvent system were studied, including N, N-dimethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, lithium chloride and pyridine under low temperature. When the monomer concentration is 0.26—0.28 mol/L, the monomer molar ration is 1.024—1.030, the volume fraction of NMP in mixed solvent is 6%, the amount of LiCl is 2.6%—2.8% and the amount of Py is 0.7—0.8 mol/L, the viscosity of PPTA can reach 4.7—4.9. Compared with traditional process, the process increases the reaction rate and reduces demand on the solvent purity which is conducive to higher molecular weight of the PPTA.

Key words: mixed solution; PPTA; low temperature; polycondensation

聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 纤维由于其全刚性结构而具有高强高模、耐高温、密度轻、尺寸稳定等一系列优良性能, 因而该纤维被广泛应用于宇航、军事构件、光纤用加强元件等领域, 并不断在高新技术领域得到应用^[1]。

低温溶液缩聚法工艺条件相对成熟, 成为目前生产 PPTA 的主要方法^[2]。低温溶液缩聚法虽为

溶液缩聚体系, 但是传统使用的溶剂对 PPTA 的溶解效果欠佳。选择合适的反应溶剂是决定 PPTA 分子质量至关重要的因素^[3]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

^{*} 收稿日期: 2011-01-04

作者简介: 张跃 (1964—), 男, 江苏常州人, 研究员, 博士, 主要从事有机合成、废水处理和工艺设计等工作。

仪器：GC—9890A 型高效气相色谱，上海吴华仪器有限公司；乌氏粘度计，上海申玻仪器公司。

试剂：本实验中使用的溶剂需脱水，助溶剂需高温活化^[4]。对苯二胺（PPD），工业纯，上海安诺化学有限公司；对苯二甲酰氯（TPC），工业纯，淄博达隆制药科技有限公司；N，N—二甲基乙酰胺（DMAC），N—甲基吡咯烷酮（NMP），吡啶（Py），分析纯，国药集团化学试剂有限公司；氯化锂（LiCl），分析纯，上海中锂实业有限公司。

1.2 聚合物的制备过程

向通有干燥氮气的聚合反应釜中注入 47mL N，N—二甲基乙酰胺、3mL N—甲基吡咯烷酮和 3.13mL 吡啶，再加入助溶剂 1.32g LiCl。在 80℃ 下搅拌使 LiCl 完全溶解于溶液中。用冷水浴使溶液温度降至 25℃，然后在搅拌下加入一定量的对苯二胺粉末。待其溶解后，用冰盐浴冷却至 -5℃。然后加入对苯二甲酰氯粉末，同时调至相应搅拌速度。出现凝胶化现象后，在 50℃ 下继续搅拌约 1h。使用旋转粘度计测得反应产物表面粘度大于 200Pa·s，此时停止搅拌。在氮气保护下，将反应产物在室温下静置 15h，取出凝胶体，然后用去离子水洗涤数次至中性。再将产物在 80℃ 下抽真空干燥 15h，得到淡黄色粉末状树脂。将完全干燥的 0.125g PPTA 树脂溶解于 25mL 98% 的浓硫酸中，用乌氏粘度计在 (30±0.2)℃ 的恒温水浴中测定对数粘度^[5]。其工艺流程如图 1 所示。

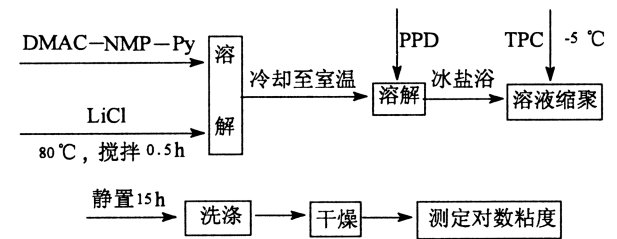


图 1 低温溶液缩聚法制备 PPTA 工艺流程图
Fig. 1 The process of preparing PPTA in solution at low temperature

2 结果与讨论

本实验考察了单体浓度及单体物质的量比、混合溶剂中 NMP 体积分数、LiCl 用量、缚酸剂吡啶用量等反应因素对聚合物粘度的影响。

2.1 单体物质的量比对 PPTA 的 η_{inh} 影响

只有单体物质的量比接近于 1 才能制取高粘度

的聚合物，而这受多方面因素的影响，如单体的纯度、溶解完善程度等，所以一般单体的摩尔配比总是在稍微偏离理论计算值时，才能取得较高粘度的聚合物^[6]。单体物质质量的比与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系如图 2 所示。

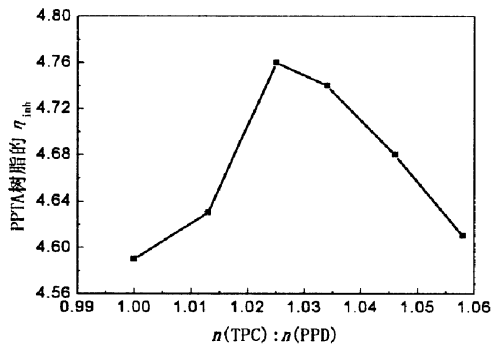


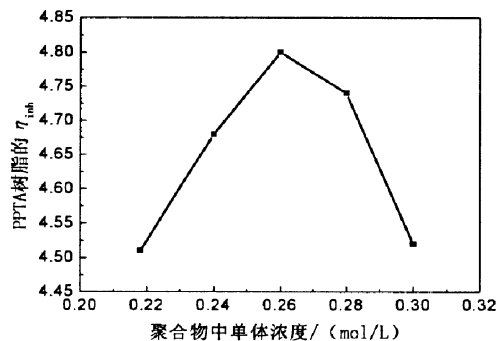
图 2 $n(TPC) : n(PPD)$ 与 PPTA 树脂粘度 η_{inh} 的关系
Fig. 2 The relationship between $n(TPC) : n(PPD)$ and η_{inh}

图 2 反映了单体物质的量比与 PPTA 树脂的 η_{inh} 之间的关系，可以看出，单体的物质的量比在 1.024—1.030 范围内，所得的 PPTA 树脂的 η_{inh} 较高，传统的树脂 η_{inh} 为 2.05—3.37dL/g。这是由于 TPC 性质特别活泼，它与溶剂发生了一些副反应，另一方面与溶剂中的微量水分发生水解，从而影响了单体的等物质的量配比。

2.2 单体浓度对 PPTA 的 η_{inh} 影响

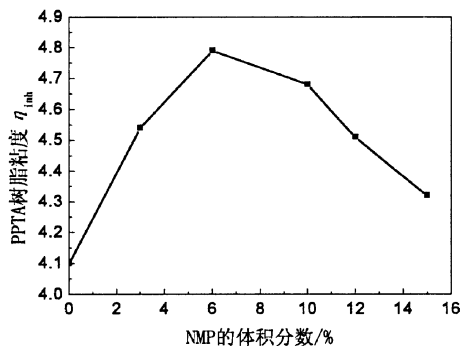
单体浓度过低，官能团间碰撞几率较小，从而 PPTA 树脂的 η_{inh} 较低；而初始单体浓度过高，一方面反应速率较快，使聚合体系较早出现凝胶化现象而限制了分子链的运动；另一方面较少的溶剂不能很好地溶解缩聚反应产物而使 PPTA 分子链较早地析出^[7]。聚合物中单体浓度与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系如图 3 所示。

由图 3 可以看出，单体的浓度在 0.26—0.28mol/L 范围内，所得的 PPTA 树脂的 η_{inh} 较高。在实验中，在单体浓度为 0.2—0.3mol/L 时，反应一段时间后，可明显看到荧光现象。这说明聚合物处于液晶态，溶液粘度较低，有利于缩聚反应的进行^[8]。而当浓度为 0.3mol/L 以上时，生成的聚合物一开始就成糊状。这说明高分子链已经析出，聚合反应无法继续进行，所合成的聚合物粘度不高。

图3 聚合物中单体浓度与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系Fig. 3 The relationship between monomer concentration and η_{inh}

2.3 NMP 体积分数对 PPTA 的 η_{inh} 影响

相对于传统的单一溶剂体系 (DMAC 或 NMP), 使用复合溶剂体系增加了反应速率, 降低了对溶剂纯度的要求, 有利于制取更高分子量的 PPTA 树脂。复合溶剂 (DMAC-NMP) 中 NMP 体积分数与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系如图 4 所示。

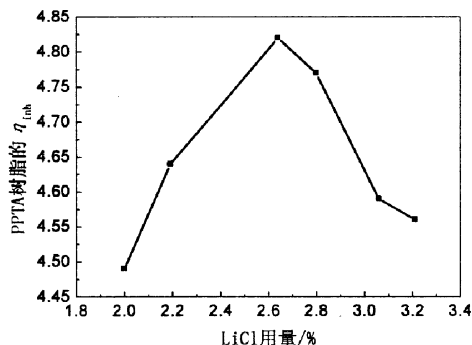
图4 复合溶剂 (DMAC-NMP) 中 NMP 体积分数与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系Fig. 4 The relationship between the volume fraction of NMP in mixed solution and η_{inh}

当 N, N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮分子相混时, 混合热效应明显, 此时大大增加了传质速率。随着 NMP 体积分数的增大, 得到的 PPTA 树脂的 η_{inh} 不断增加。当 NMP 的体积分数大于 6% 时, 大分子容易从溶剂中脱出, 不利于分子键的继续增长。所以伴随着 NMP 体积分数的增大, 反应产物 PPTA 树脂的 η_{inh} 呈下降趋势。由图 4 可以看出, NMP 的用量在 6%—10% (NMP 占主溶剂的质量分数) 范围内, 所得的 PPTA 树脂的 η_{inh} 较高。

2.4 LiCl 用量对 PPTA 的 η_{inh} 影响

随着 PPTA 分子键不断增长, 其在溶剂中的溶解度不断降低。助溶剂能与酰胺型溶剂形成极性络合物, 此极性络合物又能与 PPTA 分子键上的

羰基氧和氨基作用, 从而弱化了 PPTA 分子键间的氢键, 改善了 PPTA 在溶剂中的溶解程度, 有利于分子质量的提高^[9]。相对于其它碱土金属氯化物, LiCl 的用量小, 产品的灰分小^[10], 本实验选用 LiCl 作为助溶剂。LiCl 用量与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系如图 5 所示。

图5 LiCl 用量与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系Fig. 5 The relationship between the amount of LiCl and η_{inh}

由图 5 可以看出, LiCl 用量在 2.6%—2.8% 范围内, 所得的 PPTA 树脂的 η_{inh} 较高。此时, LiCl 与 $-NH_2$ 的物质的量比为 1.2—1.4。这可能是因为酰胺类溶剂吸附了一定量的 Li^+ , 使部分 LiCl 失去助溶作用。多余的 Li^+ 会破坏溶剂复合物体系, 不利于聚合物的溶解^[11]。

2.5 缚酸剂 Py 用量对 PPTA 的 η_{inh} 影响

叔胺类缚酸剂可吸收反应中放出的 HCl, 这样保证端氨基的活性。因此, 加入缚酸剂可以提高聚合物的分子质量。与其他叔胺类缚酸剂相比, 吡啶降低了对溶剂纯度的要求。本实验选用吡啶作为缚酸剂, Py 用量与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系如图 6 所示。

由图 6 可以看出, Py 用量在 6.20%—6.68% 范围内, 所得 PPTA 树脂的 η_{inh} 较高。Py 按与氨基等物质的量比 (用量为 4.34%) 加入时并不是最佳, 其原因可能是因为 Py 吸附了溶剂中的 Li^+ , 这需要更多量的 Py。但当 Py 过量时会有多种负效应, 因而造成聚合物 η_{inh} 的下降。

3 结 论

(1) 本文对在复合溶剂 (DMAC-NMP) 体系中 PPDA 与 TPC 低温溶液缩聚合成高分子 PPTA 作了系统的研究, 讨论了单体的浓度、单体的物质的量比、复合溶剂 (DMAC-NMP) 中 NMP 体积分数、LiCl 用量和吡啶 (Py) 用量与 PPTA

树脂 η_{inh} 的关系。在适宜的工艺条件下，本反应采用的复合溶剂体系相比于传统的单一溶剂体系增加了反应速率，降低了对溶剂纯度的要求，更有利于制取高 η_{inh} 的 PPTA 树脂。

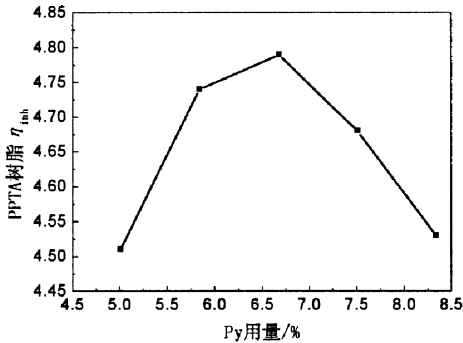


图 6 Py 用量与 PPTA 树脂 η_{inh} 的关系

Fig. 6 The relationship between the amount of Py and η_{inh}

(2) 本文通过考察了 PPTA 树脂合成的工艺条件，得出较优的工艺参数为：LiCl 用量为 2.6%—2.8%，Py 用量为 6.20%—6.68%，单体的浓度为 0.26—0.28mol/L，单体的物质的量比为 1.024—1.030 和复合溶剂（DMAC—NMP）中 NMP 体积分数为 6% 时，所得的 PPTA 树脂的 η_{inh} 为 4.7—4.9。

参考文献：

[1] 刘雄军, 余万能, 何晓东. PPTA 及改性 PPTA 的合成与性能表征 [J]. 当代化工, 2006, 35 (4): 287—232.

[2] 刘克杰, 王凤德, 彭涛. 芳纶 1414 浆粕制备技术研究 [J]. 合成纤维, 2010, 7: 9—13.

[3] 杨拯, 潘婉莲, 曹煜彤, 等. 芳纶 1414 的聚合研究 [J]. 材料导报网刊, 2006, 5 (3): 10—13.

[4] Park Ho J. Process for Preparing Aromatic Polyamide Fibre and Film: EP, 0246732 [P]. 1986—05—15.

[5] 刘德山, 范奎城, 李金峰, 等. TPC 溶液加料低温溶液缩聚合成 PPTA 的研究 [J]. 合成纤维工业, 1989, 12 (2): 27—30.

[6] 冀国龙, 王嘉骏, 冯连芳, 等. NMP—CaCl₂ 体系中低温缩聚合成 PPTA 研究 [J]. 合成技术及应用, 2008, 23 (4): 1—4.

[7] 尤秀兰, 傅群, 刘兆峰, 等. 低温溶液缩聚法直接制备 PPTA 浆粕基本规律的研究 [J]. 东华大学学报, 2005, 31 (2): 9—12.

[8] 邢晓东, 丁健, 李杨, 等. 直纺型改性聚对苯二甲酰对苯二胺的研制 [J]. 合成树脂及塑料, 1999, 16 (6): 11—14.

[9] 肖改丽, 韩卿. 用 LiCl/极性溶剂制备芳纶浆粕纤维溶液 [J]. 技术进步, 2008, 24: 55—58.

[10] 朱国辉. DMAC—LiCl 体系低温溶液缩聚合成聚对苯撑对苯二胺的研究 [J]. 漳州师院学报, 1994, 8 (4): 93—98.

[11] Yoon J S, Son T W. Highly Oriented Aramid Short Fiber and its Preparation: EP, 0104410 [P]. 1982—08—30.