



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109666144 B

(45) 授权公告日 2021.10.01

(21) 申请号 201710965060.0

(22) 申请日 2017.10.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109666144 A

(43) 申请公布日 2019.04.23

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 孙旭阳 崔晶 陈雪 刘京妮
陈大为

(51) Int.Cl.
C08G 73/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105622936 A, 2016.06.01

CN 106589370 A, 2017.04.26

EP 0053927 A1, 1982.06.16

审查员 杨欣

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

聚酰胺酸溶液的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚酰胺酸溶液的制备方法,属于聚酰胺酸溶液的制备领域,主要解决现有技术聚酰胺酸制备中聚酰胺酸溶液粘度不可控,易形成聚酰胺酸团块或均匀性差的问题。本发明通过采取一种聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于,将二酐单体以匀速的方式加入到二胺溶液中,然后再加入的四酸单体,制备得到聚酰胺酸溶液;其中,二酐单体的物质的量小于等于二胺单体物质的量;二酐单体和四酸单体的物质的量之和与二胺单体的物质的量相等的技术方案,较好地解决了该问题,可用于聚酰胺酸制备的工业应用中。

1. 一种聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于包括如下步骤,
 - (1) 将二胺单体溶于非质子极性溶剂中;
 - (2) 以匀速向步骤(1)中获得的二胺溶液中加入所需量的二酐单体进行聚合,二酐单体的物质的量小于等于二胺单体物质的量;
 - (3) 待步骤(2)中二酐单体溶解后,加入四酸单体,使二酐单体与四酸单体总物质的量与二胺单体物质的量相等;
 - (4) 步骤(3)中的四酸单体溶解后,得到聚酰胺酸溶液;步骤(3)中所述四酸单体为均苯四酸、联苯四酸、二苯酮四酸中的一种或两种以上。
2. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的二胺单体为二苯醚二胺、对苯二胺中的一种或两种以上。
3. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的非质子极性溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的匀速的速度为0.1g/min~100g/min。
5. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述二酐单体为均苯二酐、联苯二酐、二苯酮二酐、二苯醚二酐中的一种或两种以上。
6. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述二酐单体与二胺单体物质的量的比为95%~100%。
7. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于聚合初始温度控制在-10~40°C,并在二酐单体加入和溶解过程中保持温度恒定。
8. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于聚合搅拌速度控制在30~400r/min。

聚酰胺酸溶液的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备聚酰胺酸溶液的新方法,通过该方法可制备均匀且黏度可控的聚酰胺酸溶液。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺以其优异的耐高温、耐低温、耐腐蚀、耐辐照、高强度、高模量、高尺寸稳定、低介电、无毒以及离火自熄等性能,在航空航天、电缆包装、柔性线路板、锂电池隔膜、分离膜、高温过滤、微电子器件以及医用领域有着不可替代的作用。

[0003] 制备聚酰亚胺最主要的方法是将聚酰胺酸溶液亚胺化,所以制备出高品质的聚酰胺酸溶液是得到高质量聚酰亚胺材料的先决条件。聚酰胺酸通常由二酐和二胺在非质子极性溶剂中于低温下反应制得。常用的聚合方法是先将二胺单体溶于非质子极性溶剂中,再通过一次性投料或者分次间歇式投料加入二酐单体,并通过多加或少加二酐单体或者采用含水溶剂水解掉一部分二酐的方法来调节相对分子质量。

[0004] 采用上述聚合方法制备聚酰胺酸溶液存在以下几点不足:

[0005] 1、采用一次性投料或者分次间歇式投料加入二酐单体会使溶液在短时间内表观黏度迅速增大,经常发生在二酐溶解完之前体系就变得十分粘稠,造成传质困难反应难以充分,或形成聚酰胺酸团块,影响加工性能;

[0006] 2、采用多加或少加二酐单体的方法来调节相对分子质量会造成二酐和二胺物质的量不等比,导致聚酰亚胺相对分子质量的降低,从而影响产品性能;

[0007] 3、由于均苯二酐等二酐单体活性很强,采用含水溶剂水解掉一部分二酐的方法操作较为困难,经常会造成水解过度导致溶液黏度过低,造成产品性能下降且难以加工。

发明内容

[0008] 基于以上背景技术内容,本发明所要解决的技术问题就是现有技术中聚酰胺酸溶液制备方法中的上述不足,提供一种聚酰胺酸溶液的制备方法,该方法可有效解决上述问题,并得到均匀且黏度可控的聚酰胺酸溶液,具有溶液均匀性好、粘度可控、品质高的优点。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种聚酰胺酸溶液的制备方法,其特征在于,将二酐单体以匀速的方式加入到二胺溶液中,然后再加入四酸单体,制备得到聚酰胺酸溶液;其中,二酐单体的物质的量小于等于二胺单体物质的量;二酐单体和四酸单体的物质的量之和与二胺单体的物质的量相等。

[0010] 上述技术方案中,所述的聚酰胺酸溶液的制备方法,优选具体包括如下步骤:

[0011] (1) 将二胺单体溶于非质子极性溶剂中;

[0012] (2) 以匀速向步骤(1)中获得的二胺溶液中加入所需量的二酐单体;

[0013] (3) 待步骤(2)中二酐单体溶解后,加入四酸单体,使二酐单体与四酸单体总物质的量与二胺单体物质的量相等;

[0014] (4) 步骤(3)中的四酸单体溶解后,进行聚合反应,得到聚酰胺酸溶液。

[0015] 上述技术方案中,步骤(1)中所述的二胺单体优选为二苯醚二胺、对苯二胺中的一种或两种以上。

[0016] 上述技术方案中,步骤(1)中所述的非质子极性溶剂优选为N,N二甲基甲酰胺、N,N二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷中的至少一种。

[0017] 上述技术方案中,步骤(2)中所述的匀速的速度为0.1g/min~100g/min,且有进一步优选二酐单体的加料时间不少于0.5小时。

[0018] 上述技术方案中,步骤(2)中所述二酐单体为均苯二酐、联苯二酐、二苯酮二酐、二苯醚二酐中的一种或两种以上。

[0019] 上述技术方案中,步骤(2)中所述二酐单体与二胺单体物质的量的比为95%~100%。

[0020] 上述技术方案中,步骤(3)中所述四酸单体为均苯四酸、联苯四酸、二苯酮四酸中的一种或两种以上。

[0021] 上述技术方案中,所述聚合反应初始温度控制在-10~40℃,并在聚合过程(即二酐单体加入和溶解过程)中保持温度恒定。

[0022] 上述技术方案中,所述聚合反应搅拌速度控制在30~400r/min。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下的目的及效果:

[0024] 1、本发明采用连续匀速的加料方式加入二酐单体,溶液不会出现短时间内表观黏度迅速增大的现象,改善了传质效果使反应得以充分进行,提高了溶液的均匀性利于后续加工;

[0025] 2、本发明采用补加四酸单体的方法,既保持二酐与二胺的等当量又不至于使黏度过高,也就既保证了溶液的加工性能又保证了产品的性能;

[0026] 3、本发明提供的制备聚酰胺酸溶液的工艺简单可操作性强,可制备所需黏度的均匀性好的高品质聚酰胺酸溶液。

[0027] 该方法通过控制二酐单体的加料速度,使反应更加充分,从而获得均匀高品质的聚酰胺酸溶液。另外,该方法既可以通过控制二酐单体的量来控制聚酰胺酸溶液的相对分子质量,又可以通过四酸单体保持二酐与二胺的等当量,从而获得理想黏度的聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸溶液一方面体系均匀且黏度适中易于加工,另一方面由于二酐和二胺等当量,不会造成最终产物聚酰亚胺相对分子质量的降低,从而影响其性能。该方法制备的聚酰胺酸溶液在聚酰亚胺薄膜及聚酰亚胺纤维制造等领域具有广泛的应用前景。

[0028] 采用本发明的技术方案,聚酰胺酸溶液粘度可控,均匀性好,没有聚酰胺酸团块形成,将聚酰胺酸溶液通过2 μ m的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生,取得了较好的技术效果。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但以下实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。

[0030] 【实施例1】

[0031] 将24.0288g (120mmol) 二苯醚二胺(ODA) 溶解于304ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc) 中,在25℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以0.5g/min的速度加入26.0174g (119.28mmol) 均

苯二酐 (PMDA),待PMDA全部溶解后向体系内加入0.1830g (0.72mmol) 均苯四甲酸,加料完毕后继续在25℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度250rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为290Pa·s,特性粘度为2.18dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0032] 【实施例2】

[0033] 将20.024g (100mmol) 二苯醚二胺 (ODA) 溶解于253ml N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,在0℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以0.1g/min的速度加入21.5939g (99mmol) 均苯二酐 (PMDA),待PMDA全部溶解后向体系内加入0.2542g (1mmol) 均苯四甲酸,加料完毕后继续在0℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度200rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为210Pa·s,特性粘度为2.04dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0034] 【实施例3】

[0035] 将24.0288g (120mmol) 二苯醚二胺 (ODA) 溶解于302ml N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中,在20℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以1g/min的速度加入26.0174g (119.28mmol) 均苯二酐 (PMDA),待PMDA全部溶解后向体系内加入0.1830g (0.72mmol) 均苯四甲酸,加料完毕后继续在20℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度400rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为70Pa·s,特性粘度为1.90dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0036] 【实施例4】

[0037] 将24.0288g (120mmol) 二苯醚二胺 (ODA) 溶解于277ml N-甲基吡咯烷酮 (DMF) 中,在-10℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以1g/min的速度加入26.0174g (119.28mmol) 均苯二酐 (PMDA),待PMDA全部溶解后向体系内加入0.1830g (0.72mmol) 均苯四甲酸,加料完毕后继续在-10℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度200rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为68Pa·s,特性粘度为1.91dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0038] 【实施例5】

[0039] 将2002.4g (10mol) 二苯醚二胺 (ODA) 溶解于23.75kg N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,在40℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以100g/min的速度加入2137.6g (9.8mol) 均苯二酐 (PMDA),待PMDA全部溶解后向体系内加入50.83g (0.2mol) 均苯四甲酸,加料完毕后继续在40℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度50rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为88Pa·s,特性粘度为1.94dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0040] 【实施例6】

[0041] 将12.0144g (60mmol) 二苯醚二胺 (ODA) 和6.4884g (60mmol) 对苯二胺 (p-PDA) 溶解

于306g二甲基亚砷(DMSO)中,在20℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以2g/min的速度加入34.2472g(116.4mmol)联苯二酐(BPDA),待BPDA全部溶解后向体系内加入1.1889g(3.6mmol)联苯四酸,加料完毕后继续在20℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度250rpm,即获得均匀的褐色聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为16.1Pa·s,特性粘度为0.71dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0042] 【实施例7】

[0043] 将20.024g(100mmol)二苯醚二胺(ODA)溶解于316ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,在10℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以0.5g/min的速度加入31.9008g(99mmol)二苯酮二酐(BTDA),待BTDA全部溶解后向体系内加入0.3583g(1mmol)二苯酮四酸,加料完毕后继续在10℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度250rpm,即获得均匀的浅黄色透明聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为62Pa·s,特性粘度为1.54dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0044] 【实施例8】

[0045] 将20.024g(100mmol)二苯醚二胺(ODA)溶解于254ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,在0℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以1g/min的速度加入20.7214g(95mmol)均苯二酐(PMDA),待PMDA全部溶解后向体系内加入1.2710g(5mmol)均苯四甲酸,加料完毕后继续在0℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度200rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为110Pa·s,特性粘度为1.12dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0046] 【实施例9】

[0047] 将20.024g(100mmol)二苯醚二胺(ODA)溶解于253ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,在0℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以1g/min的速度加入20.9395g(96mmol)均苯二酐(PMDA),待PMDA全部溶解后向体系内加入1.0168g(4mmol)均苯四甲酸,加料完毕后继续在0℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度30rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为102Pa·s,特性粘度为1.05dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0048] 【实施例10】

[0049] 将20.024g(100mmol)二苯醚二胺(ODA)溶解于309ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,在0℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,以0.5g/min的速度加入31.021g(100mmol)二苯醚二酐(ODPA),加料完毕后继续在0℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度200rpm,即获得均匀的浅黄色透明粘稠状聚酰胺酸溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为115Pa·s,特性粘度为1.54dL/g;将聚酰胺酸溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤膜在紫外线荧光灯照射下无异物产生。

[0050] 【比较例1】

[0051] 将24.0288g(120mmol)二苯醚二胺(ODA)溶解于304ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)

中,在25℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,一次性加入26.0174g (119.28mmol) 均苯二酐(PMDA)在25℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,再一次加入0.1830g (0.72mmol) 均苯四甲酸,加料完毕后继续在25℃ N₂保护下搅拌1h,搅拌速度250rpm,溶液传质效果不理想所得聚酰胺酸溶液不均匀。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为183Pa·s,特性粘度为1.58dL/g。

[0052] 【比较例2】

[0053] 将20.024g (100mmol) 二苯醚二胺(ODA)溶解于253ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,在0℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,一次性加入21.812g (100mmol) 均苯二酐(PMDA),加料完毕后继续在0℃ N₂保护下搅拌2h,搅拌速度200rpm,溶液放热剧烈黏度失控,传质效果很不理想,所得聚酰胺酸溶液呈不均匀凝胶状。该溶液呈凝胶状其表观黏度难以测量,特性粘度为3.12dL/g,由于黏度过大导致后续加工成型难以进行。

[0054] 【比较例3】

[0055] 将20.024g (100mmol) 二苯醚二胺(ODA)溶解于309ml N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,在0℃ N₂保护下搅拌,完全溶解后,分四次加入31.021g (100mmol) 二苯醚二酐(ODPA),加料时间间隔为20min,加料完毕后继续在0℃ N₂保护下搅拌2h,搅拌速度200rpm,其中最后一次加料后传质效果不理想,所得聚酰胺酸溶液不均匀。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,剪切速度为1s⁻¹条件下的表观黏度为97Pa·s,特性粘度为1.29dL/g。

[0056] 【比较例4】

[0057] 将30.04kg (150mol) 二苯醚二胺(ODA)溶解于328.00kg N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中,在30℃N₂保护下搅拌,完全溶解后,加入31.74kg (145.5mol) 均苯四酸二酐(PMDA),搅拌3h后,即获得聚酰胺酸预聚体溶液。将0.98kg (4.5mol) 均苯四酸二酐溶解于27.00kg的二甲基亚砷(DMSO)中,制得二酐溶液。将聚酰胺酸预聚体溶液和二酐溶液以一定的速度加入釜中进行混合搅拌,最终得到的聚酰胺酸溶液呈不透明的粘稠状溶液。经测试,该聚酰胺酸溶液在25℃,表观黏度为289Pa·s,数均分子量为186000,分子量分布为1.79,将溶液通过2μm的玻纤滤膜后,将滤网在紫外线荧光灯照射下有白色异物。