



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111363151 A

(43)申请公布日 2020.07.03

(21)申请号 202010323925.5

(22)申请日 2020.04.22

(71)申请人 江苏奥神新材料股份有限公司

地址 222000 江苏省连云港市连云港经济  
技术开发区大浦工业区大浦路20号

(72)发明人 王士华 陈桃 郭涛 武迪  
刘小念 苗岭 张清华 董杰

(74)专利代理机构 连云港润知专利代理事务所  
32255

代理人 刘喜莲

(51)Int.Cl.

C08G 73/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法

(57)摘要

本发明是一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,属于轻化工领域和材料合成领域。该方法包括:先制备二胺溶液;然后制备3种不同浓度的二酐溶液;最后3种不同浓度的二酐溶液分3次加入,将反应控制为3次,最终反应得到聚合粘度控制在5000-20000 P。本发明方法通过控制单体浓度和溶解前后加料顺序,不同配比阶段反应温度和反应时间,反应搅拌的速度和添加速率等方法,来实现最终聚合原液的粘度均匀性和重复性,可用于工业化连续生产。

1. 一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其特征在于,其步骤如下:

(1) 二胺溶液制备:将二胺单体加入溶剂中,搅拌溶解后,控制温度在 $-10-30^{\circ}\text{C}$ ,质量浓度 $5\%-30\%$ ;

(2) 二酐溶液制备:分别将二酐单体加入溶剂中,在 $-10-30^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌分散得到3种质量浓度的二酐溶液,分别是质量浓度为 $22\%-30\%$ 、 $8\%-15\%$ 、 $3\%-7\%$ 的二酐溶液;

(3) 一次反应:将二胺溶液降温至 $-10--5^{\circ}\text{C}$ , $50-80\text{rpm}$ 搅拌,将质量浓度为 $22\%-30\%$ 的二酐溶液在一定的速率下加入到二胺溶液中,控制二胺和二酐的摩尔比在 $0.5-0.7:1$ ,控制温度在 $10-20^{\circ}\text{C}$ ,搅拌反应 $2-6\text{h}$ ;

(4) 二次反应:将搅拌转速降至 $30-50\text{rpm}$ ,将质量浓度为 $8\%-15\%$ 的二酐溶液在一定的速率下加入到一次反应后的反应物料中,控制二胺和二酐的摩尔比在 $0.7-0.9:1$ ,控制温度在 $20-30^{\circ}\text{C}$ ,搅拌反应 $2-4\text{h}$ ;

(5) 三次反应:将搅拌转速降至 $10-20\text{rpm}$ ,将质量浓度为 $3\%-7\%$ 的二酐溶液以适当速率加入到二次反应所得的聚合原液中,控制温度在 $30-60^{\circ}\text{C}$ ,二胺和二酐的摩尔比 $0.9-0.998:1$ ,搅拌反应 $2-8\text{h}$ ,最终聚合粘度控制在 $5000-20000\text{ P}$ 。

2. 根据权利要求1所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其特征在于:步骤(1)中所述的二胺单体选自 $4,4$ -二氨基二苯醚ODA,对苯二胺PDA, $4,4$ -二氨基对苯甲烷MDA中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其特征在于,步骤(2)中所述的二酐单体选自均苯四甲酸二酐PMDA或联苯四甲酸二酐BPDA。

4. 根据权利要求1所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其特征在于,所述的溶剂为二甲基乙酰胺DMAc。

5. 根据权利要求1-4中任何一项所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其特征在于,步骤(1)二胺溶液制备中控制温度在 $20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$ ,二胺溶液的质量浓度为 $22\%$ 。

6. 根据权利要求1-4中任何一项所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其特征在于,步骤(2)二酐溶液制备中:搅拌分散条件为 $20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$ ,得到的3种质量浓度的二酐溶液分别是质量浓度为 $25\%$ 、 $10\%$ 和 $5\%$ 。

## 一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及轻化工领域和材料合成领域,特别是涉及一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法。

### 技术背景

[0002] 聚酰胺酸作为聚酰亚胺的前驱体溶液,其分子量的大小和均匀稳定性直接影响后续聚酰亚胺材料的各项指标。聚合的加料顺序,反应温度,添加速率和搅拌速度,以及反应时间和溶液的浓度,对最终聚合的分子量大小和均匀性都有很大的影响。而控制聚合过程中的粘度和均匀性,对工业化生产尤为重要。因此,研发工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制具有重要的工业意义。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法;该方法可以实现有效实现最终聚合原液的粘度均匀性和重复性,可用于工业化连续生产。

[0004] 本发明所要解决的技术问题是通过以下的技术方案来实现的。本发明是一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其特点是,其步骤如下:

(1) 二胺溶液制备:将二胺单体加入溶剂中,搅拌溶解后,控制温度在 $-10-30^{\circ}\text{C}$ ,质量浓度 $5\%-30\%$ ;

(2) 二酐溶液制备:分别将二酐单体加入溶剂中,在 $-10-30^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌分散得到3种质量浓度的二酐溶液,分别是质量浓度为 $22\%-30\%$ 、 $8\%-15\%$ 、 $3\%-7\%$ 的二酐溶液;

(3) 一次反应:将二胺溶液降温至 $-10-5^{\circ}\text{C}$ , $50-80\text{rpm}$ 搅拌,将质量浓度为 $22\%-30\%$ 的二酐溶液在一定的速率下加入到二胺溶液中,控制二胺和二酐的摩尔比在 $0.5-0.7:1$ ,控制温度在 $10-20^{\circ}\text{C}$ ,搅拌反应 $2-6\text{h}$ ;

(4) 二次反应:将搅拌转速降至 $30-50\text{rpm}$ ,将质量浓度为 $8\%-15\%$ 的二酐溶液在一定的速率下加入到一次反应后的反应物料中,控制二胺和二酐的摩尔比在 $0.7-0.9:1$ ,控制温度在 $20-30^{\circ}\text{C}$ ,搅拌反应 $2-4\text{h}$ ;

(5) 三次反应:将搅拌转速降至 $10-20\text{rpm}$ ,将质量浓度为 $3\%-7\%$ 的二酐溶液以适当速率加入到二次反应所得的聚合原液中,控制温度在 $30-60^{\circ}\text{C}$ ,二胺和二酐的摩尔比 $0.9-0.998:1$ ,搅拌反应 $2-8\text{h}$ ,最终聚合粘度控制在 $5000-20000\text{ P}$ 。

[0005] 本发明所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其进一步优选的技术方案是:步骤(1)中所述的二胺单体选自4,4-二氨基二苯醚ODA,对苯二胺PDA,4,4-二氨基对苯甲烷MDA中的一种或几种。

[0006] 本发明所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其进一步优选的技术方案是:步骤(2)中所述的二酐单体选自均苯四甲酸二酐PMDA或联苯四甲酸二酐BPDA。

[0007] 本发明所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其进一步优选的技术方案

是:所述的溶剂为常用溶剂,优选为二甲基乙酰胺DMAc。

[0008] 本发明所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其进一步优选的技术方案是:步骤(1)二胺溶液制备中控制温度在20℃-25℃,二胺溶液的质量浓度为22%。

[0009] 本发明所述的工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其进一步优选的技术方案是:步骤(2)二酐溶液制备中:搅拌分散条件为20℃-25℃,得到的3种质量浓度的二酐溶液分别是质量浓度为25%、10%和5%。

[0010] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明方法通过控制单体浓度和溶解前后加料顺序,不同配比阶段反应温度和反应时间,反应搅拌的速度和添加速率等方法,来实现最终聚合原液的粘度均匀性和重复性,可用于工业化连续生产。

[0011] 具体实施方式

下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明的一部分实例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0012] 实施例1,一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其步骤如下:

(1)二胺溶液制备:将二胺单体加入溶剂中,搅拌溶解后,控制温度在-10℃,质量浓度5%;

(2)二酐溶液制备:分别将二酐单体加入溶剂中,在-10℃条件下搅拌分散得到3种质量浓度的二酐溶液,分别是质量浓度为22%、8%、3%的二酐溶液;

(3)一次反应:将二胺溶液温度控制在-10℃,50rpm搅拌,将质量浓度为22%的二酐溶液在一定的速率下加入到二胺溶液中,控制二胺和二酐的摩尔比在0.5:1,控制温度在10℃,搅拌反应2h;

(4)二次反应:将搅拌转速降至30rpm,将质量浓度为8%的二酐溶液在一定的速率下加入到一次反应后的反应物料中,控制二胺和二酐的摩尔比在0.7:1,控制温度在20℃,搅拌反应2h;

(5)三次反应:将搅拌转速降至10rpm,将质量浓度为3%的二酐溶液以适当速率加入到二次反应所得的聚合原液中,控制温度在30℃,二胺和二酐的摩尔比0.9:1,搅拌反应2h,最终聚合粘度控制在5000-20000 P。

[0013] 步骤(1)中所述的二胺单体为4,4-二氨基二苯醚ODA。步骤(2)中所述的二酐单体为均苯四甲酸二酐PMDA。所述的溶剂为二甲基乙酰胺DMAc。

[0014] 实施例2,一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其步骤如下:

(1)二胺溶液制备:将二胺单体加入溶剂中,搅拌溶解后,控制温度在30℃,质量浓度30%;

(2)二酐溶液制备:分别将二酐单体加入溶剂中,在30℃条件下搅拌分散得到3种质量浓度的二酐溶液,分别是质量浓度为30%、15%、7%的二酐溶液;

(3)一次反应:将二胺溶液降温至-5℃,80rpm搅拌,将质量浓度为30%的二酐溶液在一定的速率下加入到二胺溶液中,控制二胺和二酐的摩尔比在0.7:1,控制温度在20℃,搅拌反应6h;

(4)二次反应:将搅拌转速降至50rpm,将质量浓度为15%的二酐溶液在一定的速率下加入到一次反应后的反应物料中,控制二胺和二酐的摩尔比在0.9:1,控制温度在30℃,搅拌

反应4h;

(5) 三次反应:将搅拌转速降至20rpm,将质量浓度为7%的二酐溶液以适当速率加入到二次反应所得的聚合原液中,控制温度在60℃,二胺和二酐的摩尔比0.998:1,搅拌反应8h,最终聚合粘度控制在5000-20000 P。

[0015] 步骤(1)中所述的二胺单体为4,4-二氨基对苯甲烷MDA。步骤(2)中所述的二酐单体为联苯四甲酸二酐BPDA。所述的溶剂为二甲基乙酰胺DMAc。

[0016] 实施例3,一种工业化聚酰胺酸聚合粘度的控制方法,其步骤如下:

(1) 二胺溶液制备:将二胺单体加入溶剂中,搅拌溶解后,控制温度在20℃,质量浓度22%;

(2) 二酐溶液制备:分别将二酐单体加入溶剂中,在20℃条件下搅拌分散得到3种质量浓度的二酐溶液,分别是质量浓度为25%、10%和5%的二酐溶液;

(3) 一次反应:将二胺溶液降温至-8℃,65rpm搅拌,将质量浓度为25%的二酐溶液在一定的速率下加入到二胺溶液中,控制二胺和二酐的摩尔比在0.6:1,控制温度在15℃,搅拌反应4h;

(4) 二次反应:将搅拌转速降至30-50rpm,将质量浓度为10%的二酐溶液在一定的速率下加入到一次反应后的反应物料中,控制二胺和二酐的摩尔比在0.8:1,控制温度在25℃,搅拌反应3h;

(5) 三次反应:将搅拌转速降至15rpm,将质量浓度为5%的二酐溶液以适当速率加入到二次反应所得的聚合原液中,控制温度在50℃,二胺和二酐的摩尔比0.998:1,搅拌反应5h,最终聚合粘度控制在5000-20000 P。

[0017] 步骤(1)中所述的二胺单体为4,4-二氨基二苯醚ODA,对苯二胺PDA或者4,4-二氨基对苯甲烷MDA。步骤(2)中所述的二酐单体为均苯四甲酸二酐PMDA或联苯四甲酸二酐BPDA。所述的溶剂为二甲基乙酰胺DMAc。