

PVP 存在下直接缩聚法制备 PPTA 浆粕

尤秀兰 刘兆峰 傅群 胡祖明

(东华大学化学纤维与材料改性国家重点实验室,上海,200051)

摘要:低温溶液缩聚直接制备对位芳纶浆粕(PPTA PULP)工艺中,加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)高分子添加剂,并控制有关工艺因素,可以提高对位芳纶浆粕的分子量,改善其表面毛羽化程度,提高浆粕的长径比。

关键词:聚对苯二甲酰对苯二胺浆粕 聚乙烯吡咯烷酮 低温溶液缩聚 特性粘度

中图法分类号:TS 102.527.5 文献标识码:A

对位芳纶浆粕(PPTA PULP)是PPTA(P-Phenylene Terephthalamid)的差别化、原纤化产品^[1,2]。传统的对位芳纶浆粕的制备方法是PPTA的硫酸液晶溶液纺丝法,该工艺方法以浓H₂SO₄作溶剂,对设备腐蚀严重且过程复杂,需特殊设备,成本昂贵^[3-5]。1984年韩国科研工作者YOON^[6,7]等人发表了高聚的PPTA低温溶液缩聚法直接制备对位芳纶浆粕的专利,由于低温溶液缩聚法制备PPTA PULP技术不用高腐蚀性的浓H₂SO₄作为溶剂,且工艺简单,从而引起该领域的科研工作者的极大兴趣。

在研究低温溶液缩聚法直接制备对位芳纶浆粕的过程中,发现加入较低分子量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),如PVP K30可以加快反应速率,提高浆粕的特性粘度和长径比,且浆粕的表面毛羽丰富。同时红外光谱图和X光衍射谱图还证明PVP的加入不影响对位浆粕的化学结构。

1 实验

1.1 原料

单体:对苯二胺(PPDA),CP级,纯度大于98.5%,江苏宜兴化工厂生产;对苯二甲酰氯(TPC),CP级,纯度大于98.5%,南昌农药厂生产。溶剂:N-甲基吡咯烷酮,CP级,BASF公司生产。助溶剂:氯化钙,AR级,江苏宜兴化工厂生产。高分子添加剂:聚乙烯吡咯烷酮,K-30,AR级,进口分装。本实验原

料中单体需精制,溶剂需脱水,助溶剂需高温活化。

1.2 对位芳纶浆粕的合成实例

在220 mL不锈钢反应容器中,加入100 mL含有8%CaCl₂的NMP溶液,通干燥氮气,在搅拌状态加入3.78 g精制过的对苯二胺粉末,待其完全溶解后,用冰-盐水浴冷却至5℃,加入粉状对苯二甲酰氯7.105 g,调至相应搅拌速度,反应迅速进行,体系逐渐变粘,1.5 min加入0.6 g PVP K30粉末,体系很快出现凝胶化现象,此时停止搅拌,取出凝胶体,高温孵化5 h,打浆,冷水洗涤数次至中性,用热水煮洗,除去残留溶剂、氯化钙和PVP。在120℃下干燥5 h,得到淡黄色浆粕状纤维。

1.3 对位芳纶浆粕的性能测试方法

特性粘度的测定:将完全干燥的0.125 g试样溶解于25 mL AR级的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。按下式计算:

$$I.V. = \ln(t/t_0) / C$$

式中, t 为芳纶浆粕聚合体溶液流出时间; t_0 为纯溶剂流出时间; C 为100 mL溶液中芳纶浆粕的克数。

长径比(L/D)的测定是在烘干的聚合产品中随机取样20根,在显微镜下测得其长度与直径,计算并取其平均值。

表面形貌的观察:采用英国产 Camscan Series 4

型扫描电子显微镜对喷金样品进行扫描拍摄照片观察分析;广角 X 射线衍射:在日本理学 Rigaku D/MAX RB 型 X 射线衍射上进行,采用 CuK α 射线, Ni 滤波,粉末法,在 2θ 为 $10 \sim 30^\circ$ 进行扫描,经计算机分峰处理后用称重法求得样品的结晶度;红外光谱:在法国 Nicolet 公司产 NEXUS-670 型红外-拉曼光谱仪进行,利用 KBr 粉末制备样品。

2 结果与讨论

特性粘度、表面原纤化程度和长径比是衡量对位芳纶浆粕的三个重要性能指标,特性粘度反应了浆粕的分子量的高低,高特性粘度是浆粕具有高强度高模的必备条件,而对于具有一定分子量的芳纶浆粕,高度原纤化使其具有良好的分散性能,一定的长径比则提供基体足够的强度。以下主要讨论在低温溶液缩聚法直接制备对位芳纶浆粕工艺中,PVP K30 的加入对以上三个指标的影响。

2.1 PVP K30 用量对对位芳纶浆粕特性粘度的影响

PVP K30 的用量以每 100 mL 的溶剂体系中的加入量来衡量。其用量与对位芳纶浆粕的特性粘度 $I.V.$ 的关系如图 1 所示。

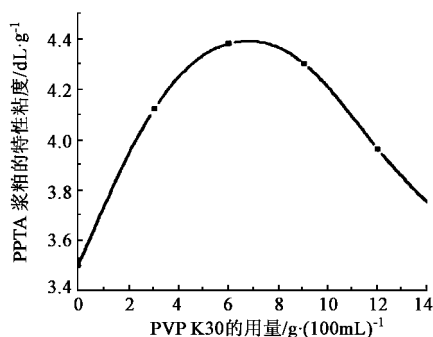


图 1 PVP K30 的用量对 PPTA 浆粕特性粘度的影响

从图 1 看出,随着高分子添加剂 PVP 用量的增加,对位芳纶浆粕的特性粘度也相应提高,从没有加添加剂时的 3.5 dL/g 到加入 6.2 g/100 mL PVP 时的 4.3 dL/g, $I.V.$ 提高了 23%。认为聚乙烯吡咯烷酮的加入能够加速缩聚反应速率,提高产物特性的主要原因如下:PVP 的分子结构式^[8]中含有大量易形成氢键的酰胺基团。在该缩聚反应体系中,PVP 的加入,也易与对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)分子链之间形成氢键,而降低了 PPTA 分子链之间的氢键形成的几率,从而降低了 PPTA 分子链之间的相互聚集。从反应体系中沉淀出来而终止聚合反应的可能性,即 PVP 的加入,相对地提高了 PPTA 在聚合溶剂体系中的溶解性能,加速了缩聚反应的进行,提高了

对位芳纶浆粕的分子量。从实验现象也可以看出,加入 PVP 后,反应速率加快,有促进主反应进行的作用。但其用量如果太大, $I.V.$ 反而会下降,过量的高分子添加剂可能使聚合体系中固含量太高而阻碍了反应官能团之间的接触,降低了浆粕的分子量。

2.2 PVP K30 的加料方式对芳纶浆粕特性粘度的影响

对 PVP K30 以粉末直接加料和配成 15% 的 NMP 溶液进行溶液加料进行了研究,实验结果如图 2 所示。

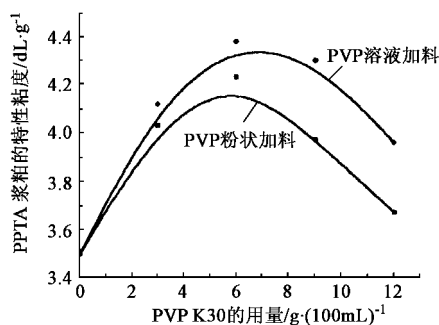


图 2 PVP K30 的加料方式对 PPTA 浆粕特性粘度的影响

从图 2 可以明显地看出 PVP K30 作为高分子添加剂以溶液加料方式更有利于提高芳纶浆粕的特性粘度,特别是加入量较大时,加料方式的影响更为明显。PPDA 和 TPC 进行的缩聚反应后期,体系的粘度上升很快,反应为扩散控制过程,若 PVP 以粉末加入体系,则其扩散较困难,与 PPTA 分子链之间形成氢键也变得较为困难,所以对降低 PPTA 分子链间氢键形成的作用不如相对于容易扩散的溶液方式,因此,溶液加料方式更有利于提高缩聚反应速率,提高产物的特性粘度。

2.3 PVP K30 的加料时间对芳纶浆粕特性粘度的影响

PVP K30 相对于 TPC 的加料顺序以及加料时间对芳纶浆粕的特性粘度的影响较大,加入时间与芳纶浆粕特性粘度的关系如图 3 所示。

由图 3 可见,PVP K30 在 TPC 加料后 1~2 min 内加入体系较好。在 TPC 后加入到体系中可以防止其与 TPC 发生副反应,而在 TPC 加料后 1~2 min 内,缩聚反应体系出现各向异性液晶状态,流动性较好,有利于加入的 PVP 迅速扩散。而超过 3 min,由于体系变得十分粘稠,不利于高分子添加剂发挥作用。

2.4 PVP K30 对芳纶浆粕外貌的影响

不同的缩聚反应体系制得的芳纶浆粕的外观扫描电镜照片如图 4 所示。

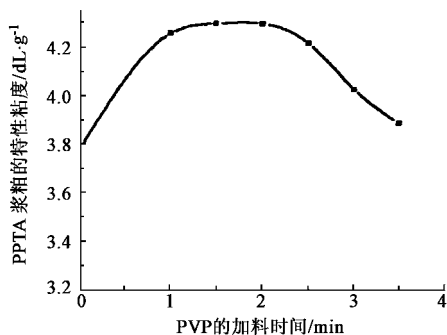


图 3 PVP K30 的加料时间对 PPTA 浆粕特性粘度的影响

由图 4(a) 和(b) 可见,通过低温溶液缩聚法直接制备的对位芳纶浆粕的原纤具有很多分支,表面很粗糙,特别是在聚合体系中加入少量的聚乙烯吡咯烷酮所制得的芳纶浆粕的表面的原纤化程度更高。直接缩聚法制备的浆粕是由聚合物凝胶块内聚合物被高速撕裂而得到的,所以其表面具有丰富的毛羽,PVP 的加入,因与 PPTA 大分子链之间形成了氢键而降低了 PPTA 大分子链间的相互作用,从而使聚合物在高剪切速率作用下更容易沿着纤维的轴向断裂而使其被撕裂程度更高,即所制得的聚合物的表面原纤化程度更高。

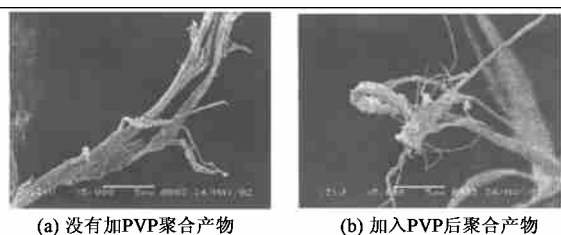


图 4 PPTA 浆粕的扫描电镜照片

2.5 PVP K30 对芳纶浆粕的长径比的影响

在低温溶液缩聚法直接制备芳纶浆粕的过程中,加入 PVP K30 对产物的长径比 (L/D) 的影响如图 5 所示。

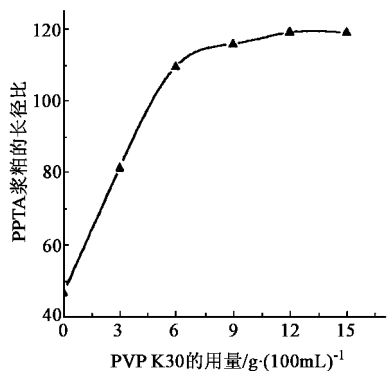


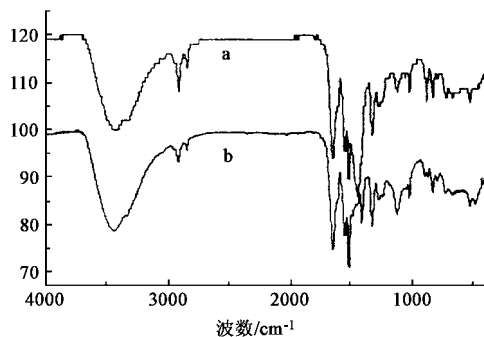
图 5 PVP K30 对 PPTA 浆粕的长径比的影响

由图 5 可见,加入 PVP K30 后,所制得的 PPTA 浆粕的长径比达 120 左右,比没有加入添加剂时的

48 高得多,这可能是由于 PVP 的加入,相对提高 PPTA 在聚合体系中的溶解性能,使其在聚合后期仍具有良好的流动性,在高剪切力作用下,分子链更易取向,同时聚合物分子量的提高,与有利于大分子在凝胶中的取向,其成纤性能好,因而可以制备出具有较大的长径比的芳纶浆粕。实验结果还表明 PVP 的加料方式及加料时间对直接法制备的芳纶浆粕的长径比影响很小。

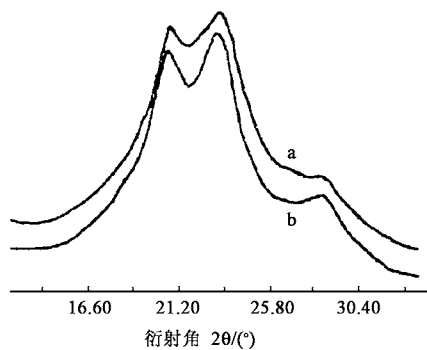
2.6 PVP K30 对芳纶浆粕的化学结构的影响

图 6 和图 7 为不同聚合体系所制备的 PPTA 浆粕的红外光谱和 X 光衍射谱图。



(a) 没有加 PVP;(b) 加了 PVP

图 6 聚合物 PPTA 浆粕的红外光谱图



(a) 没有加 PVP;(b) 加了 PVP

图 7 聚合物 PPTA 浆粕的 X 光衍射谱图

从图 6 和图 7 清楚看出,从两种体系中制备得到的对位芳纶浆粕的红外光谱和 X 光衍射谱图案完全一致。在图 7 中,1 645 cm^{-1} 和 1 540 cm^{-1} 分别为酰胺基团的第一和第二特征吸收峰;3 440 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 伸缩振动峰;1 515 cm^{-1} 附近有苯环的特征吸收峰。在它们的 X 光衍射谱图中,从两体系中制得的浆粕在 20.5° 和 23.5° 处都有强的衍射峰^[8],通过称重法计算得到两者的结晶度分别为 47% 和 47.5%,相当接近。

PVP K30 的加入没有改变芳纶浆粕的化学结构,即它没有进入 PPTA 大分子链。PVP K30 的粘均

分子量较低,在水中和在 NMP 中的溶解性能都非常好,在聚合反应体系中能够较好地扩散而与 PPTA 分子链形成氢键而加速聚合反应,提高 PPTA 的分子量,而在有大量的水清洗聚合物时,它又非常容易进入到水相中,而不影响对位芳纶浆粕的化学结构。

3 结 论

在低温溶液缩聚法直接制备对位芳纶浆粕工艺中,加入较低分子量的聚乙烯吡咯烷酮,如 PVP K30 有加速聚合反应速率、提高产物特性粘度、提高浆粕

的长径比、改善浆粕的表面原纤化等作用。

参 考 文 献

- 1 Merriaman E. A. TAPPI Journal, 1984(8) :66 ~ 68 .
- 2 王曙中等 .材料工程 ,1989(3) :45 .
- 3 Smith H. et al .1971 ,US 3627737 .
- 4 Kodama H .1971 ,JP 60-135515 .
- 5 Yang H. H .1988 ,EP 3032247 .
- 6 Yoon J. S .et al .(Korea) .1983 ,EP 01044410 .
- 7 Yoon H. S. . Nature ,1987(69) :580 ~ 582 .
- 8 Panar M. et al . Morphology of PPTA Fibers . Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition ,1983 :1959 ~ 1963 .