



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101323664 B

(45) 授权公告日 2011.04.13

(21) 申请号 200810040907.5

(22) 申请日 2008.07.24

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

专利权人 东华大学

北京特斯頓新材料技术发展有限
公司

(72) 发明人 史子兴 印杰 朱子康 徐纪平

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C08G 73/22 (2006.01)

审查员 唐勇

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

聚苯并噁唑的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚苯并噁唑的制备方法，将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐加在含有一定量的五氧化二磷的多聚磷酸溶剂中，在惰性气体保护下，在 30-80℃ 下，直接进行充分混合溶解，配制出 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸溶液，然后通过双螺杆进行反应性挤出聚合，制备得到聚苯并噁唑。本发明直接将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸和五氧化二磷，多聚磷酸混合配制溶液后进行双螺杆聚合，无需进行预聚合，使得聚合时间大大缩短，节约了时间，提高了生产效率。

1. 一种聚苯并噁唑的制备方法，其特征在于按如下步骤进行：

1) 将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐加入到含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂中，在惰性气体保护下，在 30-80℃下，混合溶解 0.5-4 小时，形成 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸混合溶液；其中：4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐与含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂的重量比为 0.14 ~ 0.18 : 1；含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂中，多聚磷酸和五氧化二磷的重量比为 2.0 ~ 2.6 : 1；

2) 将配制好的 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸的多聚磷酸混合溶液通过自重流入双螺杆进行聚合反应，双螺杆设定的温度在 120-200℃，反应时间为 30-60 分钟；将反应结束后得到的混合溶液洗涤，得到聚苯并噁唑。

聚苯并噁唑的制备方法

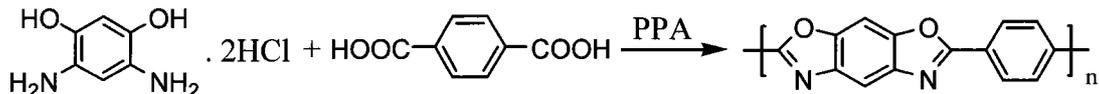
技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚苯并噁唑的制备方法，制备的这种聚合物在高性能复合材料、防弹衣、阻燃材料等领域中有着广泛的应用前景。属于高性能纤维材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 聚苯并噁唑 (PBO) 纤维——顺式聚对苯撑苯并二噁唑 (Cis-Polyparaphenylene benzobisoxazole, 缩写 PBO) 纤维的简称。该纤维所具有的 $575\text{kg}/\text{cm}^2$ 抗拉强度和 $28000\text{kg}/\text{cm}^2$ 初始模量、68 的极限氧指数 LOI 值以及 650°C 的分解温度等主要性能指标，均属目前有机和无机纤维之最，其比强度约为钢的 12-14 倍，比模量为钢的 1.4 倍，而比重为 $1.52\text{-}1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 只有钢的 1/5。由于其优越的性能，自一问世即被视为航空航天及军事等先进结构复合材料的新一代超级纤维。PBO 是采用 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐和对苯二甲酸 (TA)，以多聚磷酸 (PPA) 和五氧化二磷 (P_2O_5) 为溶剂进行溶液缩聚而制得。其中 PPA 既是溶剂，也是缩聚催化剂。合成路线：

[0003]



[0004] 整个聚合过程分为两个阶段，首先是 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐单体脱除 HCl，然后与对苯二甲酸在 $70\text{-}150^\circ\text{C}$ 下通过预缩聚反应制备出具有一定粘度的 PBO 浆液，接着在 $150\text{-}200^\circ\text{C}$ 进行后聚合反应，最后通过干喷湿纺，制备出 PBO 纤维。该方法中存在着以下几个方面的不足：第一：4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐脱除盐酸的过程中要放出大量的氯化氢气体，这些气体会在粘稠的反应液中产生大量泡沫，从而降低了反应体系的搅拌效率。第二：氯化氢是强腐蚀性气体，这使得反应对于设备材料的要求甚高，而脱气工艺占用了大量的时间，通常要 10-20 小时左右。第三：在脱氯化氢气体的过程中，产生的大量泡沫使得 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐粘附在反应器壁上，破坏了两单体的等摩尔比，严重的影响了聚合物的最终分子量。第四，现有技术中完全脱除盐酸是很困难的，因此五氧化二磷通常采用的是分布加入的方式，为了易于脱气，须使反应体系的温度升高，然而，在高温条件下会导致副反应增多，不利于分子量的增加。

[0005] 经对现有技术的文献检索发现，美国专利 US5276128 报道了一种克服上述问题的办法，即将对苯二甲酸配制成对苯二甲酸钠盐的水溶液，4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐配制成水溶液，通过酸碱中和反应，过滤、洗涤和干燥制备出 4, 6-二氨基间苯二酚/对苯二甲酸盐，然后进行聚合反应，这样省略了脱除氯化氢气体的步骤，简化了工艺步骤，而且节省了时间，提高了生产效率，同时也保证了单体的等当量比，保证了不会因为某一单体过量而导致聚合度下降，中国专利 CN1709942 进一步对上述专利的方法进行优化，提出了以 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐以固体形式进行制备 4, 6-二氨基间苯二酚/对苯二甲酸盐，克服了 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐水溶液容易氧化不稳定的缺点。

US5089591、US5219981 报道了将 PBO 聚合反应分为两个阶段，第一阶段是在聚合反应釜中的预聚合反应，温度在 70-150℃ 之间，时间在 20 小时左右，第二阶段是通过齿轮泵将预聚合产物输送到双螺杆中的后聚合反应，该方法的缺点在于：第一、预聚合反应需要 15-20 小时，聚合时间仍然很长；第二、预聚合反应产物的粘度很大，需要齿轮泵输送到双螺杆进行后聚合反应，这样对聚合反应的自动连续化进行不利。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足，提供一种聚苯并噁唑的制备方法，以简单易行的工艺，快速制备聚苯并噁唑，提高生产效率。

[0007] 为实现这一目的，本发明将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐加在含有一定量的五氧化二磷的多聚磷酸溶剂中，在惰性气体保护下，在 30-80℃ 下，直接进行充分混合溶解，配制出 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸溶液，然后通过双螺杆进行反应性挤出聚合，制备得到聚苯并噁唑。

[0008] 本发明的具体步骤如下：

[0009] 1、将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐加入到含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂中，在惰性气体保护下，在 30-80℃ 下，混合溶解 0.5-4 小时，形成 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸混合溶液。其中：4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐与含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂的重量比为 0.14 ~ 0.18 : 1；含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂中，多聚磷酸和五氧化二磷的重量比为 2.0 ~ 2.6 : 1。

[0010] 2、将配制好的 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸的多聚磷酸混合溶液通过自重流入双螺杆进行聚合反应，双螺杆设定的温度在 120-200℃，反应时间为 30-60 分钟。将反应结束后得到的混合溶液洗涤，得到聚苯并噁唑。

[0011] 本发明以 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐为原料，通过缩聚反应，制备得到聚苯并噁唑。其特点有：(1) 无需进行预聚合反应，而是首先将反应溶液充分混合配制为溶液后，直接通过双螺杆的挤出反应功能，将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸溶液进行挤出反应聚合，大大节约时间，将两步反应变为一步反应。(2) 多聚磷酸溶液无需通过齿轮泵传输到双螺杆中，而是通过自重进入双螺杆中，实现自动化连续进料方式。

[0012] 本发明将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐和多聚磷酸、五氧化二磷的混合溶液直接输送进入双螺杆，无需通过预聚合和后聚合两反应步骤，实现了聚合一体化，简化了反应工艺，大大缩短了聚合反应时间，提高了生产效率。

[0013] 具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的描述。以下实施例不构成对本发明的限定。

[0015] 实施例 1

[0016] 将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐 5.2 千克，加入到含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂（其中：多聚磷酸 16.5 千克，五氧化二磷 6.7 千克）中，在惰性气体保护下，在 60℃ 下，混合溶解 3 小时，形成 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸混合溶液；将该混合溶液直接进入双螺杆，螺杆的设定温度为 120-190℃，停留

时间为 50 分钟，得到了具有搅拌荧光的黄绿色聚苯并噁唑纺丝用浆液，将此纺丝浆液用水洗涤，除去多聚磷酸，得到聚苯并噁唑。取少量此聚合物溶于甲基磺酸配制成浓度为 0.02-0.05g/dl 的溶液并测定其在 30℃ 下的特性粘度是 30.2dL/g。

[0017] 实施例 2

[0018] 将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐 6.8 千克，加入到含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂（其中：多聚磷酸 21.4 千克，五氧化二磷 8.9 千克）中，在惰性气体保护下，在 80℃ 下，混合溶解 2 小时，形成 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸混合溶液；将该混合溶液直接进入双螺杆，螺杆的设定温度为 150-200℃，停留时间为 30 分钟，得到了具有搅拌荧光的黄绿色聚苯并噁唑纺丝用浆液，将此纺丝浆液用水洗涤，除去多聚磷酸，得到聚苯并噁唑。取少量此聚合物溶于甲基磺酸配制成浓度为 0.02-0.05g/dl 的溶液并测定其在 30℃ 下的特性粘度是 32.5dL/g。

[0019] 实施例 3

[0020] 将 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐 4.4 千克，加入到含有五氧化二磷的多聚磷酸溶剂（其中：多聚磷酸 13.7 千克，五氧化二磷 6 千克）中，在惰性气体保护下，在 80℃ 下，混合溶解 4 小时，形成 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐的多聚磷酸混合溶液；将该混合溶液直接进入双螺杆，螺杆的设定温度为 150-190℃，停留时间为 50 分钟，得到了具有搅拌荧光的黄绿色聚苯并噁唑纺丝用浆液，将此纺丝浆液用水洗涤，除去多聚磷酸，得到聚苯并噁唑。取少量此聚合物溶于甲基磺酸配制成浓度为 0.02-0.05g/dl 的溶液并测定其在 30℃ 下的特性粘度是 34.5dL/g。

[0021] 将聚合得到的 PBO 浆液作为纺丝原液（聚合物的浓度为 14.0%），直接通过双螺杆和齿轮泵将它送入纺丝头中，在纺丝头处通过由无机物质组成的层厚约为 20 毫米的颗粒填充层后到达喷丝板（166 孔，孔径为 0.22 毫米）中，以 120 米 / 分钟的速度对纺出的 PBO 丝条进行拉伸后，引入凝固浴中，在凝固浴中洗去多聚磷酸，通过卷绕机，将 PBO 丝条进行卷绕，并进行进一步水洗和干燥。其纤维纤度是 3.39dtex，强度是 32.05CN/dtex，模量为 824CN/dtex。

[0022] 对比实施例：

[0023] 两步法制备聚苯并噁唑

[0024] 将 40 克合成的 TA 盐，133.77 克多聚磷酸和 44 克五氧化二磷放入聚合反应釜中，强烈搅拌，在 100℃ -180℃ 下反应 23 小时，得到了具有搅拌荧光的黄绿色 PBO 浆液，然后用水洗涤除去多聚磷酸，取少量此聚合物溶于甲基磺酸配制成浓度为 0.02-0.05g/dl 的溶液并测定其在 30℃ 下的特性粘度是 32.5dL/g。

[0025] 由以上对比可以看出：本发明直接将固体 4, 6-二氨基间苯二酚 / 对苯二甲酸复合盐通过双螺杆一步聚合反应，在 5 小时左右就可以完成聚合，其中混合时间为 4 小时，50 分钟的聚合时间；无需通过预聚合和后聚合反应两步反应工艺，大大缩短了聚合反应时间，省时省力。