



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105699255 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201610147338. 9

(22) 申请日 2016. 03. 15

(71) 申请人 山东万圣博科技股份有限公司

地址 257300 山东省东营市广饶滨海新区

申请人 清华大学

(72) 发明人 庾新林 崔庆海

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公

司 37205

代理人 苗峻 杨婷

(51) Int. Cl.

G01N 11/06(2006. 01)

G01N 21/359(2014. 01)

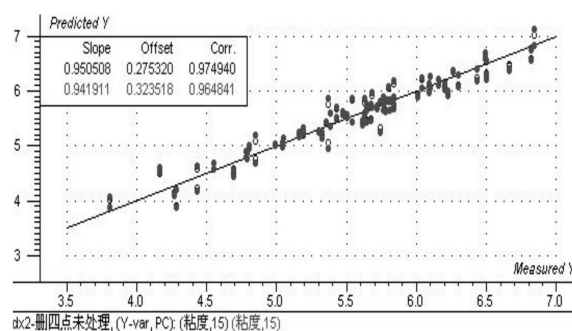
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

### (54) 发明名称

一种快速检测聚对苯二甲酰对苯二胺树脂分子量的方法

### (57) 摘要

本发明属于分析技术领域,具体涉及一种快速检测聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)树脂分子量的方法。PPTA是刚性液晶高分子,在普通溶剂中难以溶解,在生产PPTA树脂的过程中,PPTA分子量的快速检测是其中一个关键难题。而PPTA分子量的快速检测是PPTA聚合稳定生产和分子量控制的关键。本发明使用近红外光谱法,利用近红外光谱检测胺基上N-H键聚合前后电子跃迁状态的微弱差异,实现了PPTA树脂分子量的快速检测。该方法检测速度快,离线检测在5分钟内得到结果,也可以实现在线连续检测。而且检测结果误差较低,有效解决了PPTA分子量快速检测的难题。



1. 一种快速检测PPTA树脂分子量的方法,其特征在于:其具体步骤为:

(1)生产分子量不同的PPTA树脂样品;所述的PPTA树脂样品比浓对数粘度在1-9之间;PPTA树脂样品个数为60-90个;

(2)将每一个PPTA树脂样品分别用浓硫酸溶解,用乌氏粘度计法检测其比浓对数粘度;

(3)用近红外光谱法分别检测每一个PPTA树脂样品,得到不同分子量PPTA树脂样品的近红外光谱;同一PPTA树脂样品检测1-10次,光谱数据取平均值;

(4)将步骤(2)得到的PPTA树脂样品粘度数据输入到近红外分析软件中,通过数据分析得到PPTA树脂样品粘度和光谱数据关系的对照表;

(5)取未知粘度数据的待测PPTA树脂,检测其近红外光谱,通过PPTA树脂样品粘度和光谱数据对照表,得出待测PPTA树脂的粘度数据。

## 一种快速检测聚对苯二甲酰对苯二胺树脂分子量的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属分析技术领域,特别涉及一种快速检测聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)树脂分子量的方法,具体指用近红外光谱法快速准确检测PPTA分子量。

### 背景技术

[0002] 对位芳纶纤维是一种具有高强高模、耐高温、耐酸碱以及重量轻等优异性能的高性能材料,在民用和国防领域都有广泛的应用。生产分子量稳定的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)树脂是生产对位芳纶纤维的前提条件和基础。在生产PPTA树脂的过程中,PPTA分子量的快速检测是其中一个关键难题。

[0003] PPTA是刚性液晶高分子,在普通溶剂中难以溶解,通常只能溶解于强酸中,如浓硫酸,硝酸,氯磺酸等,以此难以用凝胶渗透色谱检测其分子量。目前常用的检测方法是硫酸法。即将PPTA缓慢溶解到浓硫酸中,然后用乌氏粘度计测定PPTA硫酸溶液的流出时间,然后和浓硫酸流出时间进行比较,最终得出比浓对数粘度 $\eta_{inh}$ ,以此表示PPTA分子量。但是该方法中PPTA溶解非常缓慢,耗时非常多。比如用于纺丝的PPTA树脂一般 $\eta_{inh}$ 在6.0-6.5dL/g,在98%浓硫酸中通常要溶解48h以上,这对于PPTA连续聚合生产的质量监测是一个巨大的挑战。为此,有许多研究尝试解决这一难题。比如碱溶解法利用强碱(如氢氧化钠,氢氧化钾)来加速PPTA的溶解,可以将PPTA的溶解时间缩短到5小时左右。但是这一方法也难以满足PPTA分子量快速检测的要求。再比如混合溶剂溶解法,将N-甲基吡咯烷酮(NMP)加入到浓硫酸中来加速PPTA的溶解,可以将PPTA的溶解时间缩短到3小时左右,但是该方法误差较大,操作要求高,而且还是没有实现实时监测。

### 发明内容

[0004] 针对PPTA树脂难以溶解导致分子量难以快速检测的问题,本发明提出一种新的快速检测PPTA分子量的方法--近红外光谱法。利用近红外光谱检测胺基上N-H键聚合前后电子跃迁状态的微弱差异,实现对PPTA分子量的快速实时检测。

[0005] 本发明所述的一种快速检测PPTA树脂分子量的方法,其具体步骤为:

[0006] (1)生产分子量不同的PPTA树脂样品;所述的PPTA树脂样品比浓对数粘度在1-9之间;PPTA树脂样品个数为60-90个;

[0007] (2)将每一个PPTA树脂样品分别用浓硫酸溶解,用乌氏粘度计法检测其比浓对数粘度;

[0008] (3)用近红外光谱法分别检测每一个PPTA树脂样品,得到不同分子量PPTA树脂样品的近红外光谱;同一PPTA树脂样品检测1-10次,光谱数据取平均值;

[0009] (4)将步骤(2)得到的PPTA树脂样品粘度数据输入到近红外分析软件中,通过数据分析得到PPTA树脂样品粘度和光谱数据关系的对照表;

[0010] (5)取未知粘度数据的待测PPTA树脂,检测其近红外光谱,通过PPTA树脂样品粘度和光谱数据对照表,得出待测PPTA树脂的粘度数据。

[0011] 本发明中,PPTA树脂的生产以及酸法测定比浓对数粘度均采用的现有技术,可以参照中国专利ZL201210485817.3。

[0012] 近红外光谱区与有机分子中含氢基团(O-H、N-H、C-H)振动的合频和各级倍频的吸收区一致,通过扫描样品的近红外光谱,可以得到样品中有机分子含氢基团的特征信息,而且利用近红外光谱技术分析样品具有方便、快速、高效、准确和成本较低,不破坏样品,不消耗化学试剂,不污染环境等优点。具体到PPTA树脂来说,其分子中只含有C-H及N-H键,其中C-H键受聚合的影响很小,而N-H键则变化非常大,聚合前是-NH<sub>2</sub>,而聚合后成为-CONH-,因此从原理上来说利用近红外是可以检测PPTA分子量的。但是因为近红外区的光谱吸收带是有机物质中能量较高的化学键(主要是CH、OH、NH)在中红外光谱区基频吸收的倍频、合频和差频吸收带叠加而成的。由于近红外谱区光谱的严重重叠性和不连续性,物质近红外光谱中的与成份含量相关的信息很难直接提取出来并给予合理的光谱解析。而有机物在中红外谱区的吸收带较多、谱带窄、吸收强度大及有显著的特征吸收性,传统的光谱分析很难明确指认其具体的特征峰,因此需要大量样本进行建模处理。而本发明通过大量样本检测及验证证明近红外可以用于PPTA分子量快速检测。

[0013] 由于近红外光谱检测的特点是需要大量的样本做统计,最终建模做预测,所以样本数要足够多,而且最好在检测范围内均匀分布,所以本发明合成了大量的不同分子量的PPTA树脂样品,目的是为了保证近红外建模的准确性。常规生产所需树脂比浓对数黏度范围在5-7之间,最好在6-6.5之间,所以本发明中PPTA树脂样品比浓对数粘度在1-9之间;PPTA树脂样品个数为60-90个。建立的模型主要是为了解决树脂聚合生产分子量的快速检测难题。

[0014] 将步骤(2)得到的PPTA树脂样品粘度数据输入到近红外分析软件中,通过数据分析得到PPTA树脂样品粘度和光谱数据关系的对照表;本发明采用仪器型号为Luminar5030型近红外光谱仪,使用SNAP2.03光谱采集处理软件对光谱数据进行处理。

[0015] 进一步的,在具体的生产过程中,将近红外检测探头安装到生产线上,保证干燥后的待测PPTA树脂连续通过探头区域,即可实现PPTA树脂分子量的连续在线检测。

[0016] 综上所述,本发明具有以下优点:

[0017] (1)检测速度快,离线检测在5分钟内得到结果,也可以实现在线连续检测。

[0018] (2)检测结果误差较低,有效解决了PPTA分子量快速检测的难题。

## 附图说明

[0019] 图1为PPTA树脂原始光谱数据;

[0020] 图2为经过软件处理后的PPTA树脂预测的粘度数据与真实数据比较,其中,空心圆为实际粘度,实心圆为光谱预测粘度。

## 具体实施方式

[0021] 下面通过实例对本发明进行进一步说明,但并不因此而限制本发明的内容。

[0022] 本发明中,PPTA树脂的具体生产工艺参照中国专利ZL201210485817.3,在PPTA树脂聚合生产配方中,调整助溶盐和水含量,同时其他工艺参数不变(包括单体配比,聚合温度,洗涤干燥条件等)得到分子量不同的PPTA树脂;

[0023] 实施例1:

[0024] 一种快速检测PPTA树脂分子量的方法,其具体步骤为:

[0025] (1)生产分子量不同的PPTA树脂样品;所述的PPTA树脂样品比浓对数粘度在1-9之间;PPTA树脂样品个数为60个;

[0026] (2)将每一个PPTA树脂样品分别用浓硫酸溶解,用乌氏粘度计法检测其比浓对数粘度;

[0027] (3)用近红外光谱法分别检测每一个PPTA树脂样品,得到不同分子量PPTA树脂样品的近红外光谱;同一PPTA树脂样品检测6次,光谱数据取平均值;

[0028] (4)将步骤(2)得到的PPTA树脂样品粘度数据输入到近红外分析软件中,通过数据分析得到PPTA树脂样品粘度和光谱数据关系的对照表;

[0029] (5)取未知粘度数据的待测PPTA树脂,检测其近红外光谱,并通过PPTA树脂样品粘度和光谱数据对照表,得出待测PPTA树脂的粘度数据。

[0030] 实施例2:

[0031] 一种快速检测PPTA树脂分子量的方法,其具体步骤为:

[0032] (1)生产分子量不同的PPTA树脂样品;所述的PPTA树脂样品比浓对数粘度在1-9之间;PPTA树脂样品个数为90个;

[0033] (2)将每一个PPTA树脂样品分别用浓硫酸溶解,用乌氏粘度计法检测其比浓对数粘度;

[0034] (3)用近红外光谱法分别检测每一个PPTA树脂样品,得到不同分子量PPTA树脂样品的近红外光谱;同一PPTA树脂样品检测10次,光谱数据取平均值;

[0035] (4)将步骤(2)得到的PPTA树脂样品粘度数据输入到近红外分析软件中,通过数据分析得到PPTA树脂样品粘度和光谱数据关系的对照表;

[0036] (5)取未知粘度数据的待测PPTA树脂,检测其近红外光谱,并通过PPTA树脂样品粘度和光谱数据对照表,得出待测PPTA树脂的粘度数据。

[0037] 实施例3:

[0038] 一种快速检测PPTA树脂分子量的方法,其具体步骤为:

[0039] (1)生产分子量不同的PPTA树脂样品;所述的PPTA树脂样品比浓对数粘度在1-9之间;PPTA树脂样品个数为70个;

[0040] (2)将每一个PPTA树脂样品分别用浓硫酸溶解,用乌氏粘度计法检测其比浓对数粘度;

[0041] (3)用近红外光谱法分别检测每一个PPTA树脂样品,得到不同分子量PPTA树脂样品的近红外光谱;同一PPTA树脂样品检测7次,光谱数据取平均值;

[0042] (4)将步骤(2)得到的PPTA树脂样品粘度数据输入到近红外分析软件中,通过数据分析得到PPTA树脂样品粘度和光谱数据关系的对照表;

[0043] (5)取未知粘度数据的待测PPTA树脂,检测其近红外光谱,并通过PPTA树脂样品粘度和光谱数据对照表,得出待测PPTA树脂的粘度数据。

[0044] 实施例4:

[0045] 一种快速检测PPTA树脂分子量的方法,其具体步骤为:

[0046] (1)生产分子量不同的PPTA树脂样品;所述的PPTA树脂样品比浓对数粘度在1-9之

间;PPTA树脂样品个数为80个;

[0047] (2)将每一个PPTA树脂样品分别用浓硫酸溶解,用乌氏粘度计法检测其比浓对数粘度;

[0048] (3)用近红外光谱法分别检测每一个PPTA树脂样品,得到不同分子量PPTA树脂样品的近红外光谱;同一PPTA树脂样品检测8次,光谱数据取平均值;

[0049] (4)将步骤(2)得到的PPTA树脂样品粘度数据输入到近红外分析软件中,通过数据分析得到PPTA树脂样品粘度和光谱数据关系的对照表;

[0050] (5)取未知粘度数据的待测PPTA树脂,检测其近红外光谱,并通过PPTA树脂样品粘度和光谱数据对照表,得出待测PPTA树脂的粘度数据。

[0051] 采用本发明实施例1所述的方法对四组PPTA树脂进行了测定,并且与传统的检测方法进行对比,具体如下表所示:

[0052]

| 编号      | 近红外粘度预测值 | 硫酸法粘度化验值 | 相对偏差% |
|---------|----------|----------|-------|
| 1       | 3.94     | 3.81     | 3.35  |
| 2       | 4.83     | 4.79     | 0.73  |
| 3       | 5.94     | 5.8      | 2.37  |
| 4       | 6.92     | 6.84     | 1.18  |
| 相对平均偏差% | 1.91     |          |       |

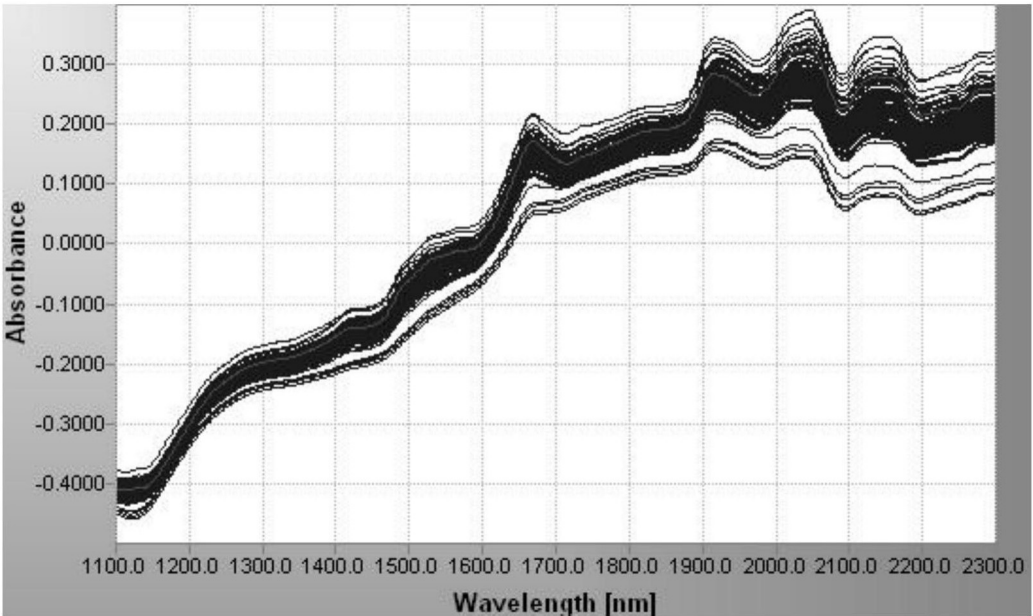


图1

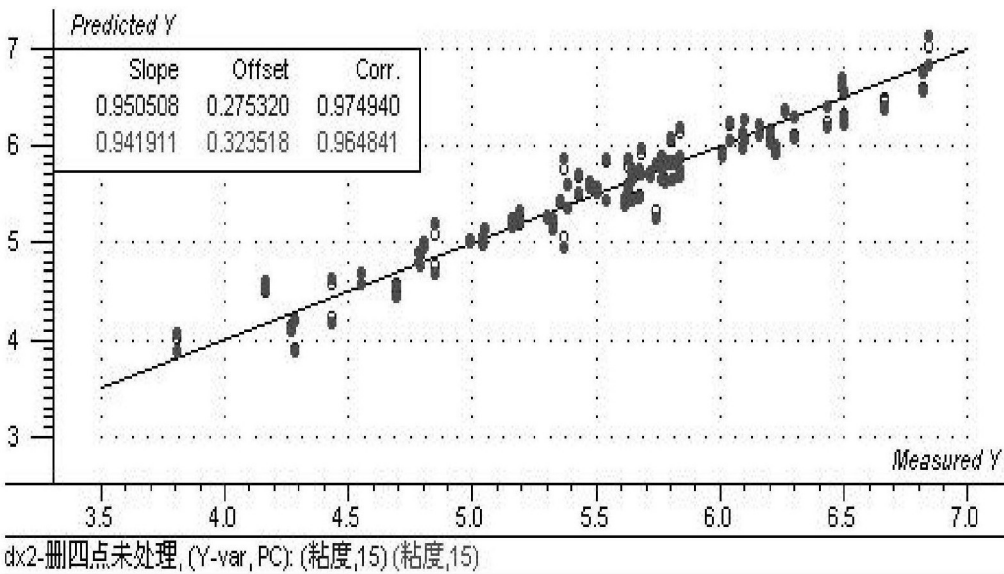


图2