

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

D01F 6/74

D01D 5/06

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02112048. X

[43] 公开日 2002 年 12 月 4 日

[11] 公开号 CN 1382847A

[22] 申请日 2002. 6. 13 [21] 申请号 02112048. X

[71] 申请人 东华大学

地址 200051 上海市长宁区延安西路 1882 号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 张清华 丁孟贤 罗伟强

张春华 陈大俊 高连勋

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

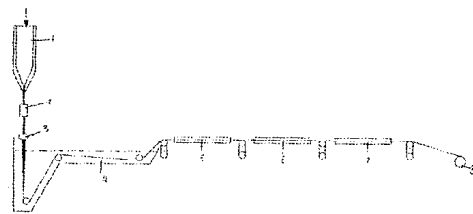
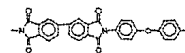
代理人 王 巍

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 聚酰亚胺纤维及其制备方法

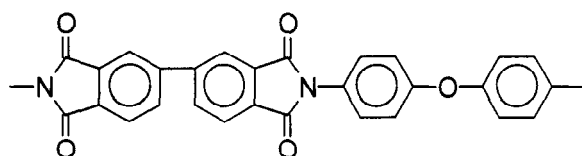
[57] 摘要

本发明属高分子纤维技术领域。本发明提供了一种聚酰亚胺纤维及其制备方法。制备该纤维所使用的聚酰亚胺的结构式(见上式),该纤维的制备方法采用干湿法纺丝工艺,将聚酰亚胺纺丝浆液通过附图所示的喷丝孔挤出,经过一段空气进入凝固浴后,再经三道热管进行热处理和热拉伸,即制得聚酰亚胺纤维。该纤维具有较高的断裂强度,可耐受 300℃ 以上的温度。



ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种聚酰亚胺纤维，其特征在于它所使用的聚酰亚胺的结构如下式表示：



2.一种如权利要求1所述的聚酰亚胺纤维的制备方法，其特征在于该方法是将所使用的纺丝浆液在酚溶剂中，采用干湿法纺丝工艺，经过一段空气层和凝固浴后，再经三道热管热处理和热拉伸制备得到聚酰亚胺纤维。

3.根据权利要求2所述的聚酰亚胺纤维的制备方法，其特征在于所使用的纺丝浆液浓度为6%—20%或6%—15%，溶剂为对氯苯酚和间甲酚的混合物，对氯苯酚与间甲酚的比例为100—20或100—50。

4.根据权利要求2所述的聚酰亚胺纤维的制备方法，其特征在于采用干湿法纺丝工艺制备时，其中所述喷丝孔数为1—1000孔，喷丝孔直径为0.02—1.0mm，纺丝温度50—145℃，喷丝速率2—50m/min，纤维通过的空气层高度为5mm—50mm，所使用的凝固浴为甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇、丙酮、丁酮，或以上化合物与水的混合物，混合物的比例为10—90。

5.根据权利要求2所述的聚酰亚胺纤维的制备方法，其特征在于喷丝孔直径为0.05—0.5mm，空气层高度为5—20mm，凝固浴为乙醇、乙二醇和丁酮及其与水的混合物，比例为30—70。

6.根据权利要求2所述的聚酰亚胺纤维的制备方法，其特征在于该纤维要经过

三道热管的热处理和热拉伸，温度分别为 130—180℃，200—280℃及 300—400℃，拉伸倍数为 0.2—8.5 倍。

## 聚酰亚胺纤维及其制备方法

### 技术领域：

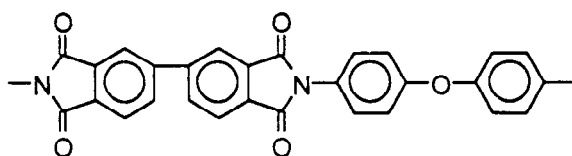
本发明属于高分子纤维技术领域。具体涉及一种聚酰亚胺纤维及其制备方法。

聚酰亚胺纤维是一种新型的特种纤维，具有高强度、高模量、耐高温、耐燃、耐辐射、耐化学腐蚀等许多优越的性能。聚酰亚胺纤维的生产路线主要有两种：一是以聚酰胺酸为原料纺丝，之后再酰亚胺化使聚酰胺酸纤维转变为聚酰亚胺纤维；二是将聚酰亚胺作为原料直接纺丝，省略了酰亚胺化工序。对于前一种纺丝方法，国外已经有大量的报道和专利，本发明属于后一种纺丝方法。美国专利 US 4,370,290 和 US 5,378,420 都公开了采用干湿法纺制聚酰亚胺纤维，通过凝固浴后再经热拉伸后制得，但采用来回缠绕的办法来增加洗涤长度从而达到去除残余溶剂作用，既不利于操作，也不容易将溶剂去除干净，影响了后期的热处理。

本发明所要解决的技术问题是克服上述不足之处，设计一种用干湿法纺制聚酰亚胺纤维。

本发明提供了一种聚酰亚胺纤维。

本发明提供的聚酰亚胺纤维，其聚酰亚胺的结构如下：



本发明使用的聚酰亚胺纺丝浆液的浓度为6%—20%或6%—15%。溶剂为对氯苯酚和间甲酚的混合物，对氯苯酚与间甲酚的比例为100—20或100—50。

本发明提供的聚酰亚胺纤维的制备方法是干湿法纺丝工艺路线（参见附图）。图一工艺路线，其中1—贮料桶、2—计量泵、3—喷丝头、4—凝固浴、5—热管1、6—热管2、7—热管3、8—卷绕。喷丝孔数为1—1000孔，喷丝孔直径为0.02—1.0mm，纺丝温度为50—145℃，喷丝速率为2—50m/min，纤维通过的空气层高度为5mm~50mm。所使用的凝固浴为甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇、丙酮、丁酮，或以上化合物与水的混合物，混合物的比例为10—90。

优选方案，本发明提供的聚酰亚胺纤维的制备方法中，最佳喷丝孔直径为0.05—0.5mm，最佳空气层高度为5—20mm，最佳凝固浴为乙醇、乙二醇和丁酮及其与水的混合物，最佳比例为30—70。

本发明提供的聚酰亚胺纤维的制备方法中，纤维要经过三道热管的热处理和热拉伸，温度分别为130—180℃，220—280℃和320—480℃；拉伸倍数为0.2—8.5倍。

本发明制备的聚酰亚胺纤维的特点是具有较高的强度和模量，耐高温（可在300℃以上的高温中使用），耐化学腐蚀性较好（如硫酸，盐酸，氢氧化钠，二甲基甲酰胺等），具有较高的极限氧指数（超过45%），而且制备过程采用多道热管处理和拉伸，有利于去除纤维中残余的溶剂和凝固剂，有利于纤维的连续生产。本发明制备的聚酰亚胺纤维可广泛应用于复合材料增强纤维，电缆的增强芯，车船的缆绳，高温或放射性物质的过滤材质等。

### 实施例 1

将 294g 联苯二酐和 200g 二苯醚二胺在 4500ml 对氯苯酚中在氮气气氛中加热，搅拌，当温度升至 150℃时将反应所产生的水通过冷凝器排出，反应在 200℃继续 4 小时，得到对数比浓粘度为 2.10dL/g 的粘稠溶液，该溶液经过过滤就可以直接用作纺丝浆液。

### 实施例 2-5

反应过程与实施例 1 相同，其他条件见表 1

实施例	联苯二酐/二苯醚二胺, g	对氯苯酚/间甲酚	浓度, %	对数比浓粘度, dL/g
2	147/100	50/50	18	1.83
3	294/200	70/30	10	2.03
4	147/100	30/70	12	1.75
5	147/100	20/80	6	1.23

### 实施例 6

将实施例 1 中得到的聚酰亚胺浆液，采用如附图所示的干湿法技术路线纺丝成型，用计量泵将温度为 90℃的纺丝浆液精确计量后，经喷丝头进入凝固浴甲醇中。喷丝头为 12 孔，孔径 0.08 mm，调节计量泵转速使喷丝速率为 25 m/min，并保持空气层高度 25 mm。初生纤维经三道热管热处理和热拉伸，三道热管的温度分别保持 160℃，275℃和 425℃，拉伸 5.5 倍，即可得到聚酰亚胺纤维。所得聚酰亚胺纤维的断裂强度为 13.5 g/d，初始模量为 382g/d，延伸率为 7%。

### 实施例 7-13

纺丝过程与实施例 6 相同，其它条件见表 7-13

实施例	纺丝浆液	喷丝孔数	喷丝孔直径, mm	纺丝温度, °C	喷丝速率 m/min	空气层高度, mm	凝固浴配比	热管温度, °C			拉伸倍数	纤维强度, g/d	初始模量 g/d	延伸率
								1	2	3				
7	实施例 1	50	0.1	110	10	10	乙醇/水=1:1	135	225	330	0.5	5	55	20%
8	实施例 1	500	0.02	55	2.7	5	丙酮/水=2:1	145	230	335	2.5	6.5	84	9%
9	实施例 2	30	1.0	142	2	10	乙醇/水=1:2	150	245	420	6	12	273	6.5%
10	实施例 3	6	0.6	115	40	30	甲醇	150	245	450	8	15	510	2.5%
11	实施例 4	1	0.05	77	12	45	乙二醇/水=2.5:1	145	230	335	3	6.5	72	7%
12	实施例 5	50	0.1	110	8	20	乙二醇	160	243	385	3.8	7.5	135	6.5%

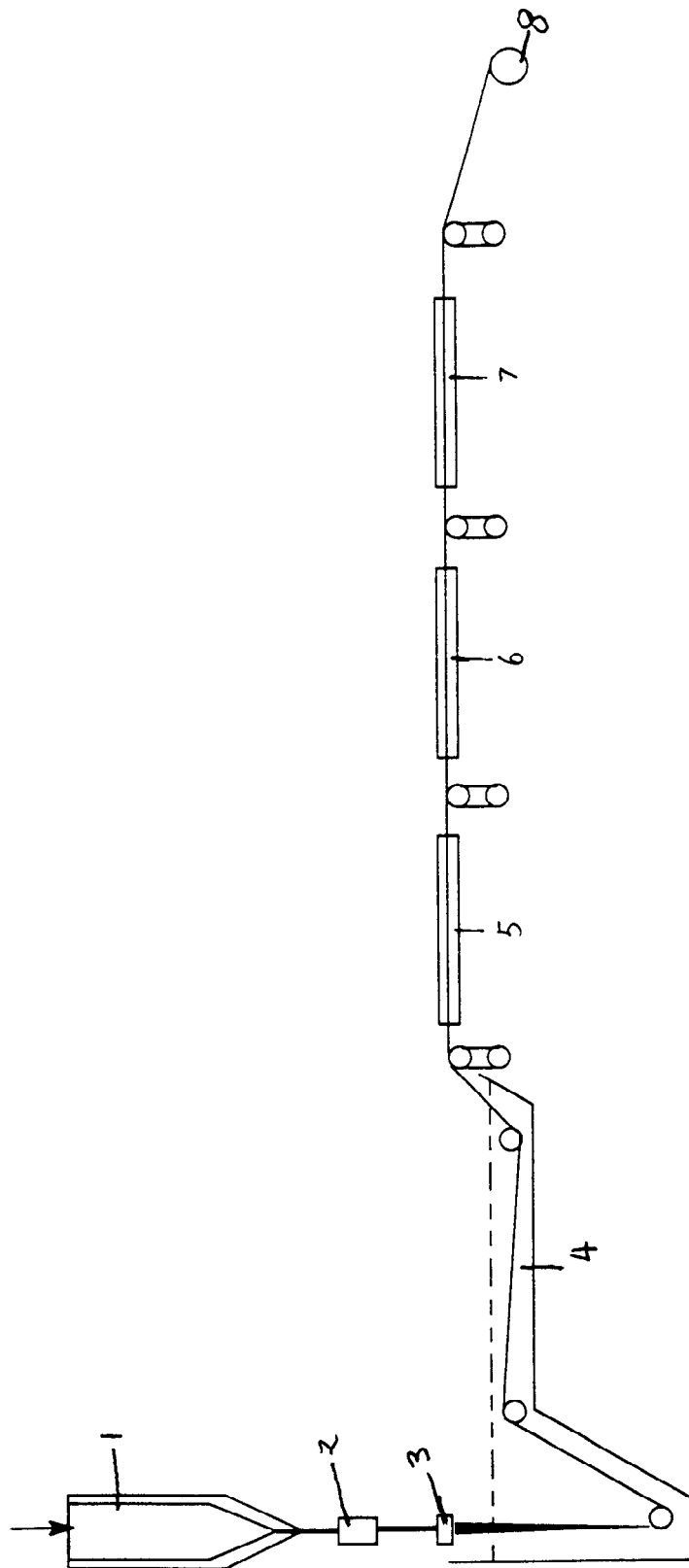


图 1