

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051095.4

[51] Int. Cl.
D01F 6/74 (2006.01)
D01F 6/60 (2006.01)
D01F 11/08 (2006.01)

[43] 公开日 2009年1月7日

[11] 公开号 CN 101338462A

[22] 申请日 2008.8.20

[21] 申请号 200810051095.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 邱雪鹏 高连勋 丁孟贤 刘芳芳

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种聚酰亚胺纤维的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种聚酰亚胺纤维的制备方法。其步骤和条件如下：(1) 纺丝所使用的前驱体聚酰胺酸溶液由二胺和二酐单体缩聚而成；(2) 聚酰胺酸纤维的制备采用干-湿法纺丝工艺；(3) 聚酰胺酸纤维的热亚胺化；(4) 聚酰亚胺纤维的热牵伸：温度 300-550℃，牵伸倍数 1-7 倍。酰亚胺化过程采用梯度升温热处理炉，克服了以往两段热炉技术温度控制不精确和不利于操作的缺点。工艺简单易于连续化生产。制备的聚酰亚胺纤维具有较高的强度和模量，可在 300℃ 以上的高温中使用，具有抗紫外辐照性能和较高的极限氧指数，耐化学腐蚀性。可广泛用于复合材料的增强纤维，电缆护套，电缆增强芯，车船的缆绳，高温或放射物质的过滤材料等。

1. 一种聚酰亚胺纤维的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

1) 纺丝所使用的前驱体聚酰胺酸溶液的制备

由总摩尔比为 1: 0.95~1.05 的二胺和二酐单体，在-10~50℃聚合制得前驱体聚酰胺酸溶液作为纺丝浆液；所用的溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮或其混合物，前驱体聚酰胺酸的浓度为 10~35 wt%；

2) 聚酰胺酸纤维的制备

将步骤 1 制备的聚酰胺酸溶液过滤，真空脱泡，通过喷丝孔挤出，经过空气层进入凝固浴溶剂后，再经过洗涤槽，经热辊干燥，最后收卷；所使用的凝固浴为有机溶剂和水的任意一种，或有机溶剂的任意一种或两种与水的混合物，所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇、丙酮、丁酮、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷或 N-甲基吡咯烷酮，所述的任意一种有机溶剂：水的体积比为 1: 1~6；所述的有机溶剂为任意二种，则其中的任意一种有机溶剂：其中的任意一种有机溶剂：水的体积比为 1: 1~6: 1~6；所述的空气层的高度为 3mm~100mm；喷丝板为 $\Phi 0.08 \sim \Phi 0.2 \times 30-150$ 孔；喷拉比为 1.0~7.0 倍；速度 30~100m/min，得到聚酰胺酸纤维；

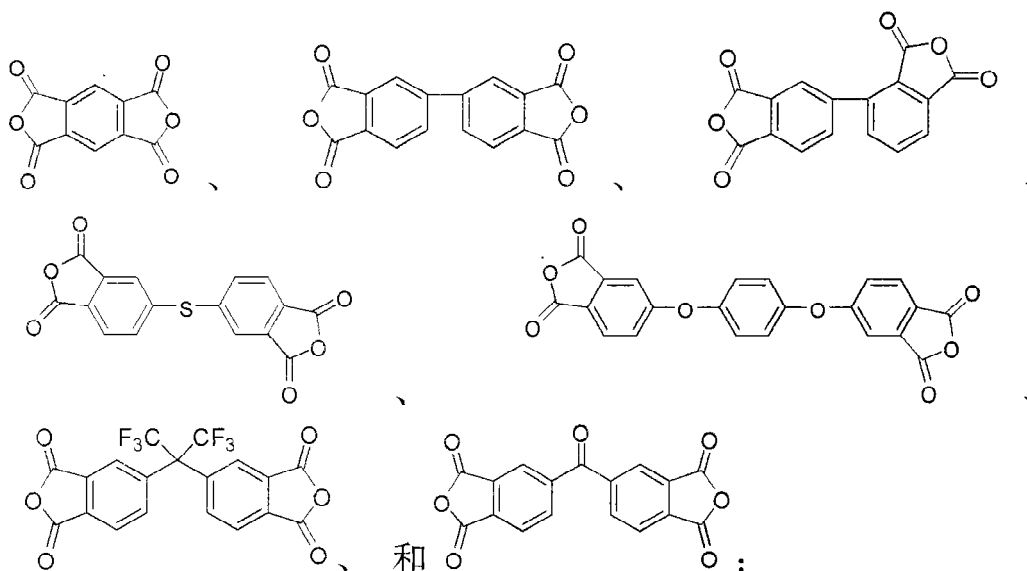
3) 聚酰胺酸纤维的酰亚胺化

聚酰胺酸纤维进行热亚胺化，采用梯度升温热处理炉，热处理温度 50~500℃，时间 1~10 小时，升温速度 1℃/分~10℃/分，亚胺化环境为氮气，得到聚酰亚胺初生纤维；

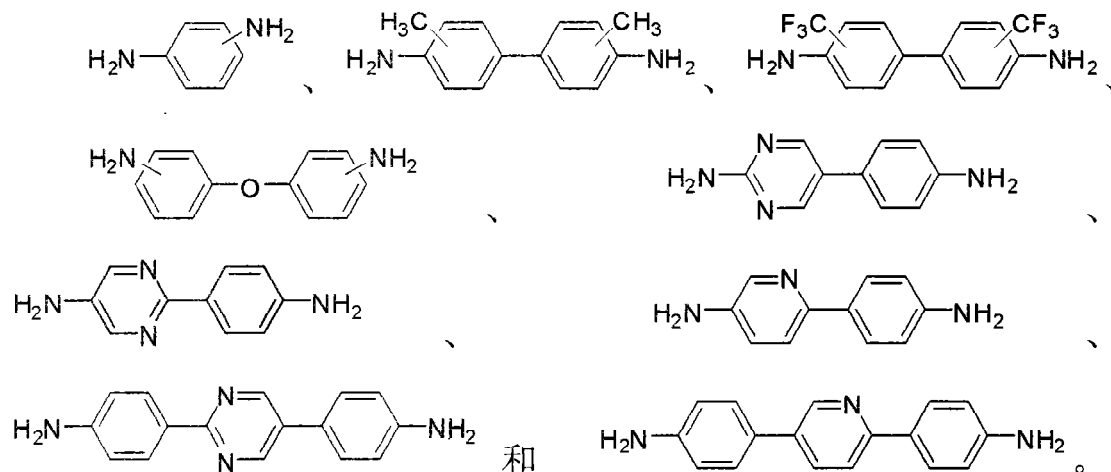
4) 聚酰亚胺纤维的热牵伸

将步骤 3) 得到的聚酰亚胺初生纤维热牵伸, 牵伸温度 350~550 °C, 牵伸倍率为 1~7 倍, 牵伸环境为氮气, 得到聚酰亚胺纤维;

所使用的二酐的结构式为下列结构的任何一种或几种:



所使用的二胺的结构式为下列结构的任何一种或几种:



一种聚酰亚胺纤维的制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚酰亚胺纤维的制备方法。

背景技术

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、阻燃、防辐射、耐化学腐蚀等许多优异的性能。聚酰亚胺纤维的制备路线一般有两种：一种是将聚酰亚胺作为原料直接纺丝，经热牵伸后得到聚酰亚胺纤维，该法工艺简单，但溶剂的选择困难，溶剂的毒性较高，聚酰亚胺的结构受限较大。美国专利 US 4370290 和 US 5378420 都公开了此方法制备聚酰亚胺纤维。另一种方法是先以聚酰胺酸为原料经湿法纺丝制得聚酰胺酸纤维，之后再经过酰亚胺化和热牵伸得到聚酰亚胺纤维。利用后一种方法可以制备多种聚酰亚胺纤维。但酰亚胺化过程一般采用两段热炉技术，温度控制不精确，也不利于操作。日本专利 JP03287815、JP04018115 都公开了此方法制备聚酰亚胺纤维。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服上述不足之处，提供一种制备聚酰亚胺纤维的方法。

本发明提供的一种聚酰亚胺纤维的制备方法，采用干喷湿法纺丝工艺，将聚酰胺酸溶液纺制成聚酰胺酸纤维，再经过一个梯度升温热处理炉完成酰亚胺化，最后热牵伸得到聚酰亚胺纤维。具体步骤和条

件如下：

1) 纺丝所使用的前驱体聚酰胺酸溶液的制备

由总摩尔比为 1: 0.95~1.05 的二胺和二酐单体，在-10~50℃ 聚合制得前驱体聚酰胺酸溶液作为纺丝浆液；所用的溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮或其混合物，前驱体聚酰胺酸的浓度为 10~35 wt%；

2) 聚酰胺酸纤维的制备

将步骤 1 制备的聚酰胺酸溶液过滤，真空脱泡，通过喷丝孔挤出，经过空气层进入凝固浴溶剂后，再经过洗涤槽，经热辊干燥，最后收卷；所使用的凝固浴为有机溶剂和水的任意一种，或有机溶剂的任意一种或两种与水的混合物，所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、乙二醇、丁醇、丙酮、丁酮、N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷或 N-甲基吡咯烷酮，所述的任意一种有机溶剂：水的体积比为 1: 1~6；所述的有机溶剂为任意二种，则其中的任意一种有机溶剂：其中的其余的任意一种有机溶剂：水的体积比为 1: 1~6: 1~6；所述的空气层的高度为 3mm~100mm；喷丝板为 $\Phi 0.08 \sim \Phi 0.2 \times 30 \sim 150$ 孔；喷拉比为 1.0~7.0 倍；速度 30~100m/min，得到聚酰胺酸纤维；

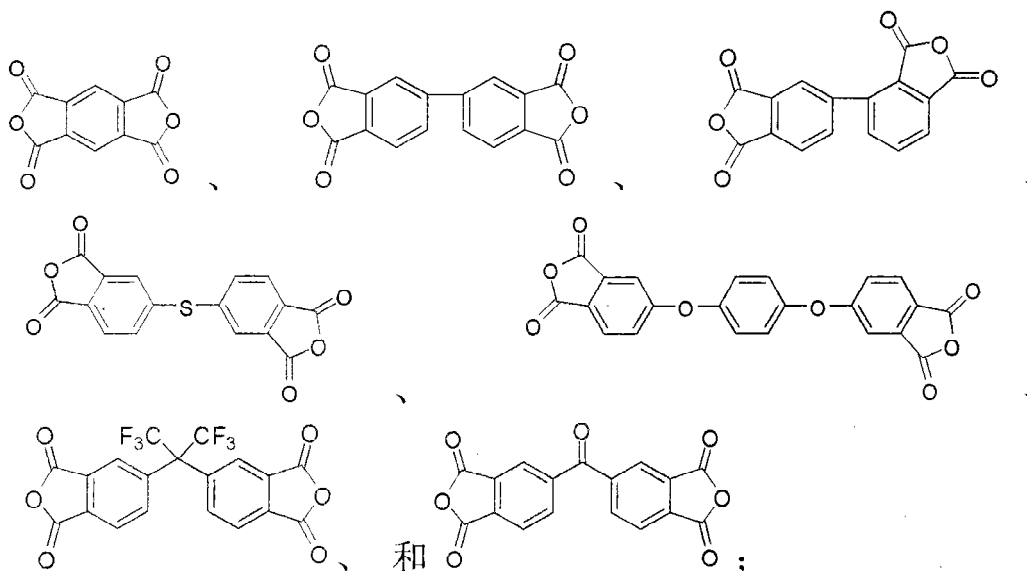
3) 聚酰胺酸纤维的酰亚胺化

聚酰胺酸纤维进行热亚胺化，采用梯度升温热处理炉，热处理温度 50~500℃，时间 1~10 小时，升温速度 1℃ / 分~10℃ / 分，亚胺化环境为氮气，得到聚酰亚胺初生纤维；

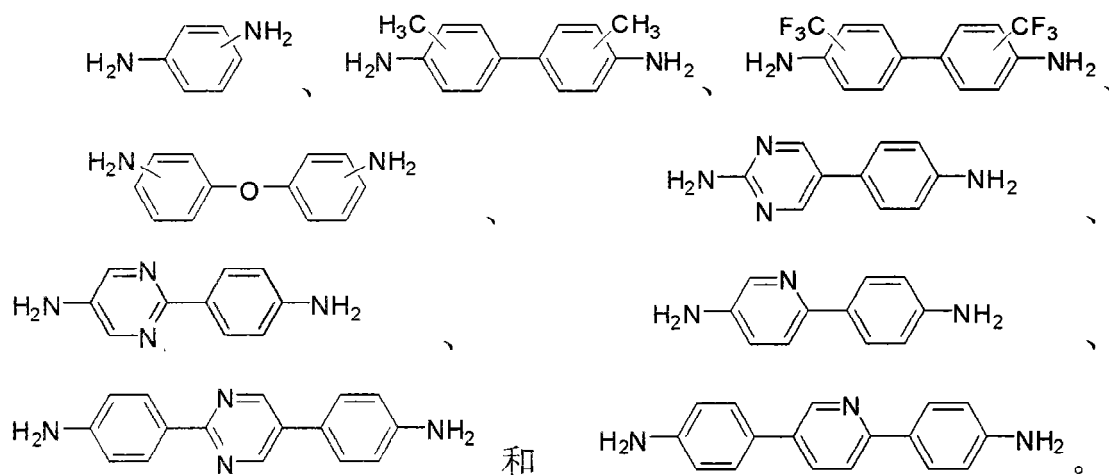
4) 聚酰亚胺纤维的热牵伸

把步骤3)得到的聚酰亚胺初生纤维热牵伸,牵伸温度 350~550 °C,牵伸倍率为 1~7 倍,牵伸环境为氮气,得到聚酰亚胺纤维;

所使用的二酐的结构式为下列结构的任何一种或几种:



所使用的二胺的结构式为下列结构的任何一种或几种:



本发明的有益效果和特点: 1. 本发明制备的聚酰亚胺纤维具有较高的强度和模量,可在 300°C 以上的高温中使用,具有抗紫外辐照性能和较高的极限氧指数,耐化学腐蚀性。可广泛应用于复合材料的增强纤维,电缆护套,电缆增强芯,车船的缆绳,高温或放射物质的

过滤材料等。 2. 本发明酰亚胺化过程采用梯度升温热处理炉, 克服了以往两段热炉技术温度控制不精确和不利于操作的缺点。工艺的步骤简单, 易于连续化生产。

具体实施方式

实施例 1: 将 35.14 g (0.325 mol) 对苯二胺和 352.32 g (1.100 mol) 2,2'-二(三氟甲基)4,4'-联苯二胺溶于 4470 ml N,N-二甲基乙酰胺中, 搅拌状态下加入 327.18 g (1.500 mol) 均苯四酸二酐, 室温反应 10 小时得到淡黄色粘稠的聚酰胺酸纺丝溶液。溶液过滤后直接用作纺丝浆液。

将上述的聚酰胺酸浆液采用干喷湿纺法技术路线纺丝成型, 用计量泵将常温的纺丝浆液精确计量后, 由喷丝头挤出后经过空气层进入 N,N-二甲基乙酰胺和水 (1:1 体积比) 的凝固浴中。喷丝板为 100 孔, 孔径 $\Phi 0.08$ mm, 喷拉比为 3.0 倍, 喷丝速率为 60 m/min, 空气层高度为 30 mm。初生聚酰胺酸纤维在氮气环境下经梯度升温热处理炉处理得聚酰亚胺初生纤维。热处理温度从 50~500°C, 升温速度 1°C/分。得到的聚酰亚胺初生纤维在 500°C 牵伸 1 倍得聚酰亚胺纤维。纤维断裂强度 0.6 GPa, 模量 14.6 GPa, 断裂伸长率 6.3%。

实施例 2: 将 300.36 g (1.500 mol) 4,4'-二氨基二苯醚溶于 3707 ml N,N-二甲基甲酰胺中, 搅拌状态下加入 218.12 g (1.000 mol) 均苯四酸二酐和 147.11 g (0.500 mol) 3,4'-联苯二酐, -5°C 反应 10 小时得到淡黄色粘稠的聚酰胺酸纺丝溶液。溶液过滤后直接用作纺丝浆液。

将上述的聚酰胺酸浆液采用干湿法技术路线纺丝成型,用计量泵将常温的纺丝浆液精确计量后,由喷丝头挤出后经过空气层进入乙醇和水(1:2体积比)的凝固浴中。喷丝板为150孔,孔径 $\Phi 0.10$ mm,喷丝速率为100 m/min,喷拉比为7.0倍,空气层高度为50 mm。初生聚酰胺酸纤维在氮气环境下经梯度升温热处理炉处理得聚酰亚胺初生纤维。热处理温度从100~500 $^{\circ}\text{C}$,升温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。得到的聚酰亚胺初生纤维在450 $^{\circ}\text{C}$ 牵伸4.5倍得聚酰亚胺纤维。纤维断裂强度1.3 GPa,模量20.6 GPa,断裂伸长率8.3%。

实施例 3: 将315.38 g (1.575 mol) 3,4'-二氨基二苯醚溶于1264 ml N-甲基吡咯烷酮中,搅拌状态下加入218.12 g (1.000 mol) 均苯四酸二酐和147.11 g (0.500 mol) 3,4'-联苯二酐,-10 $^{\circ}\text{C}$ 反应10小时得到淡黄色粘稠的聚酰胺酸纺丝溶液。溶液过滤后直接用作纺丝浆液。

将上述的聚酰胺酸浆液采用干喷湿纺法技术路线纺丝成型,用计量泵将常温的纺丝浆液精确计量后,由喷丝头挤出后经过空气层进入N-甲基吡咯烷酮、乙醇和水(1:1:6体积比)的凝固浴中。喷丝板为30孔,孔径 $\Phi 0.20$ mm,喷拉比为1倍,喷丝速率为30 m/min,空气层高度为70 mm。初生聚酰胺酸纤维在氮气环境下经梯度升温热处理炉处理得聚酰亚胺初生纤维。热处理温度从150~500 $^{\circ}\text{C}$,升温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。得到的聚酰亚胺初生纤维在550 $^{\circ}\text{C}$ 牵伸6倍得聚酰亚胺纤维。纤维断裂强度3.2 GPa,模量40 GPa,断裂伸长率3.6%。

实施例 4: 将300.36 g (1.500 mol) 3,4'-二氨基二苯醚溶

于 4285 ml N,N-二甲基乙酰胺中, 搅拌状态下加入 281.62 g (0.700 mol) 3,3',4,4'-三苯二醚二酐和 261.02 g (0.800 mol) 4,4'-二苯硫醚二酐, 室温反应 10 小时得到淡黄色粘稠的聚酰胺酸纺丝溶液。溶液过滤后直接用作纺丝浆液。

将上述的聚酰胺酸浆液采用干湿法技术路线纺丝成型, 用计量泵将常温的纺丝浆液精确计量后, 由喷丝头挤出后经过空气层进入水的凝固浴中。喷丝板为 100 孔, 孔径 $\Phi 0.12$ mm, 喷拉比为 1.0 倍, 喷丝速率为 100 m/min, 空气层高度为 3 mm。初生聚酰胺酸纤维在氮气环境下经梯度升温热处理炉处理得聚酰亚胺初生纤维。热处理温度从 50~500℃。在 500℃ 牵伸 4 倍得聚酰亚胺纤维。纤维断裂强度 1.3 GPa, 模量 39.2 GPa, 断裂伸长率 4.9%。

实施例 5: 将 348.48 g (1.740 mol) 4,4'-二氨基二苯醚溶于 4687 ml N,N-二甲基乙酰胺中, 搅拌状态下加入 222.12 g (0.725 mol) 六氟二酐和 322.23 g (1.000 mol) 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐, 25℃ 反应 10 小时得到淡黄色粘稠的聚酰胺酸纺丝溶液。溶液过滤后直接用作纺丝浆液。

将上述的聚酰胺酸浆液采用干湿法技术路线纺丝成型, 用计量泵将常温的纺丝浆液精确计量后, 由喷丝头挤出后经过空气层进入 N,N-二甲基乙酰胺和水 (1:6 体积比) 的凝固浴中。喷丝板为 100 孔, 孔径 $\Phi 0.12$ mm, 喷拉比为 3.5 倍, 喷丝速率为 30 m/min, 空气层高度为 100 mm。初生聚酰胺酸纤维在氮气环境下经梯度升温热处理炉处理得聚酰亚胺初生纤维。热处理温度从 120~450℃, 升温速度 8

°C/分。得到的聚酰亚胺初生纤维在 350°C 牵伸 5 倍得聚酰亚胺纤维。纤维断裂强度 2.6 GPa，模量 44.1 GPa，断裂伸长率 5.6%。

实施例 6：将 165.80 g (0.828 mol) 3,4'-二氨基二苯醚和 175.75g (0.670 mol) 2,5-二(4-氨基苯基)嘧啶溶于 3010 ml N-甲基吡咯烷酮中，搅拌状态下加入 218.12 g (1.000 mol) 均苯四酸二酐和 147.11 g (0.500 mol) 3,4'-联苯二酐，50°C 反应 5 小时得到淡黄色粘稠的聚酰胺酸纺丝溶液。溶液过滤后直接用作纺丝浆液。

将上述的聚酰胺酸浆液采用干喷湿纺法技术路线纺丝成型，用计量泵将常温的纺丝浆液精确计量后，由喷丝头挤出后经过空气层进入乙醇的凝固浴中。喷丝板为 100 孔，孔径 $\Phi 0.16$ mm，喷拉比为 1 倍，喷丝速率为 50 m/min，空气层高度为 60 mm。初生聚酰胺酸纤维在氮气环境下经梯度升温热处理炉处理得聚酰亚胺初生纤维。热处理温度从 150~500°C，升温速度 5°C/分。得到的聚酰亚胺初生纤维在 550°C 牵伸 6 倍得聚酰亚胺纤维。纤维断裂强度 4.2 GPa，模量 110 GPa，断裂伸长率 3.2%。