

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 6/74

D01F 6/94



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817477.1

[43] 公开日 2004年12月1日

[11] 公开号 CN 1551934A

[22] 申请日 2002.10.11 [21] 申请号 02817477.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.12 [33] JP [31] 315784/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/010570 2002.10.11

[87] 国际公布 WO2003/033785 日 2003.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.5

[71] 申请人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府大阪市

[72] 发明人 北河亨

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王维玉 武玉琴

权利要求书1页 说明书9页

[54] 发明名称 聚吡啶纤维

[57] 摘要

由纤维内以重量百分比含有1~15%的外径为20nm以下,长度为0.5 μ m~10 μ m的碳纳米管,制备成压缩强度在0.5GPa以上的聚吡啶纤维。这样的聚吡啶纤维由于兼具以往从未得到的高强度和弹性率以及特殊的纤维微细结构,所以是适合于作为各种产业中使用材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

-
1. 一种聚吡啶纤维，其特征在于，纤维内部含有碳纳米管。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述的聚吡啶纤维，其特征在于，碳纳米管的含量以重量百分比为 1~1.5%。
3. 根据权利要求 1 所述的聚吡啶纤维，其特征在于，碳纳米管的外径为 20nm 以下，长度为 0.5 μ m~10 μ m。
- 10 4. 根据权利要求 1 所述的聚吡啶纤维，其特征在于，归属于碳纳米管的 A_{1g} 的拉曼位移因子是-0.5 cm^{-1}/Gpa 以下。
5. 根据权利要求 1 所述的聚吡啶纤维，其特征在于，压缩强度
- 15 为 0.5GPa 以上。

聚吡啶纤维

5 技术领域

本发明涉及具有适合作为工业材料的显著的压缩强度的聚吡啶纤维。

背景技术

10 聚吡啶纤维具有现在市售的优质纤维的代表聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的 2 倍以上的强度和弹性率，有望成为下世纪的优质纤维。

可是，一直以来公知由聚吡啶聚合物的聚磷酸溶液制造纤维。例如已有关于纺丝条件的美国专利 5296185 号、美国专利 5385702 号，
15 关于水洗干燥法的 WO94/04726 号，关于热处理方法的美国专利 5296185 号多种提案。

可是，通过上述以往的制造方法的高强度的聚吡啶纤维的压缩强度大概只能达到 0.4GPa。因此，将聚吡啶纤维应用到飞机等使用的复合材料中成为障碍。
20

为此，本发明者们，潜心研究开发了作为有机纤维材料具有极端弹性率的易于制造的聚吡啶纤维。

25 作为实现纤维的极端物性的方法，考虑了所谓的梯形聚合物等刚性聚合物，这样的刚性聚合物没有挠性，为了使之具有作为有机纤维的柔软性和加工性，则条件为必须是直线形的聚合物。

如 S.G.Wierschke 等在 Material Research Society Symposium Proceedings Vol.134, p.313 (1989 年) 中所指出，直线上的聚合物具
30

有最高的理论弹性率的是顺式的聚对亚苯基苯并双噁唑。这个结果也被田代等证实 (Macromolecules. Vol.24, p.3706(1991 年)), 可以认为即使在聚吡啶中, 顺式的聚对亚苯基苯并双噁唑也具有 475GPa 的结晶弹性率 (P. Galen 等 Mateial Research Society Symposium Proceedings Vol. 134, p. 329(1989 年))、极端的一次性构造。因此, 为得到极端的弹性率, 理论总结出将聚对亚苯基苯并双噁唑作为聚合物的材料。

该聚合物的纤维化采用美国专利 5296185 号、美国专利 5385702 号中所记载的方法, 热处理方法采用美国专利 5296185 号中提出的方法, 但是利用这些方法得到的纱线的压缩强度最高达到 0.4 GPa。因此, 有必要对此方法进行改良, 提出了按以下的方法在工业上很容易得到所期望的物性。

发明内容

即本发明由如下方面构成。

1. 以纤维内部含有碳纳米管为特征的聚吡啶纤维。
2. 以碳纳米管的含量以重量百分比是 1~1.5%为特征的上述 1 中记载的聚吡啶纤维。
3. 以碳纳米管的外径为 20nm 以下, 长度为 0.5 μ m~10 μ m 为特征的上述 1 中记载的聚吡啶纤维。
4. 以归属于碳纳米管的 A_{1g} 的拉曼位移因子是 -0.5 cm^{-1}/Gpa 以下为特征的上述 1 中记载的聚吡啶纤维。
5. 以压缩强度在 0.5GPa 以上为特征的上述 1 中记载的聚吡啶纤维。

25

如下, 详细叙述本发明:

因为明确上述结构性特征, 所以本发明的要点是通过如下比较简单的方法就能实现。即, 在纤维中均匀分散配合碳纳米管的聚对亚苯基苯并双噁唑构成的聚合物原液, 从喷丝头向非凝固性的气体中被挤出而得到的纺出线, 导入到萃取(凝固)浴中, 萃取出线条中含有的

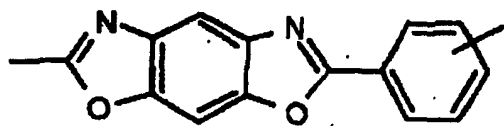
30

磷酸后，进行干燥、卷取。在有必要提高纤维的弹性率时，进一步在 500℃以上的高温下，在张力下热处理就能够实现。

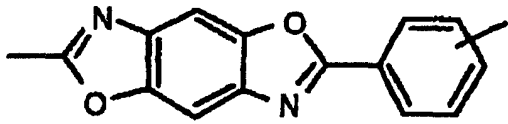
5 本发明中所说的聚吡啶纤维，是指聚苯并噻唑（PBO）均聚物，
及实际上含有 85%以上 PBO 成分的聚吡啶（PBZ）类的无规、有序或
嵌段共聚物等。这里的聚吡啶（PBZ）聚合物，例如，Wolf 等的[Liquid
Crystalline Polymer Compositions, Process and Products] 美国专利第
4703103 号（1987 年 10 月 27 日）、[Liquid Crystalline Polymer
10 Compositions, Process and Products] 美国专利第 4533692 号（1985 年
8 月 6 日）、[Liquid Crystalline Poly(2,6-Benzothiazole) Compositions,
Process and Products] 美国专利第 4533724 号（1985 年 8 月 6 日）、
[Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products] 美国专
利第 4533693 号（1985 年 8 月 6 日）、以前的[Thermooxidatively Stable
Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobisoxazole Polymers]美国专
15 利第 4539567 号（1982 年 11 月 16 日）、Tsai 等的[Method for making
Heterocyclic Block Copolymer]美国专利第 4578432 号（1986 年 3 月 25
日）等中都有记载。

20 这里所述的碳纳米管实质是由碳组成的管状化合物，不管是单层
还是多层。作为制造方法，已知的有电弧放电法、气相成长法等（特
开 2001-80913 号公报），可以使用利用任一种方法得到的碳纳米管。
外径为 20nm 以下，长度为 0.5μm 以上 10μm 以下，优选 1μm 以上 5μm
以下。由于外径为 20nm 或长度为 10μm 时，如同后面所说的那样，
由于很难在纤维中均匀地分散，导致成品丝的强度下降。长度为 0.5μm
25 时，纺丝工序中碳纳米管不能充分地沿着纤维轴方向取向，所以导致
不能促进压缩强度的提高。

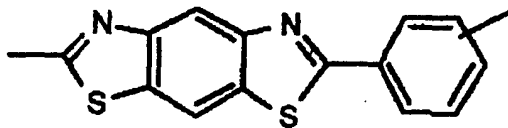
作为含于 PBZ 聚合物中的构成单元，优选从溶致液晶聚合物选
择。单体单元由结构式（a）～（h）所记载的单体单元组成，优选由
30 选自结构式（a）～（d）的单体单元构成。



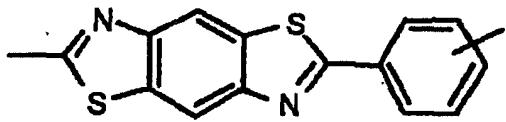
(a)



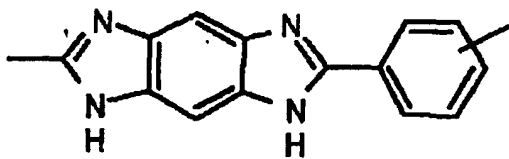
(b)



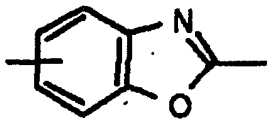
(c)



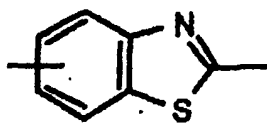
(d)



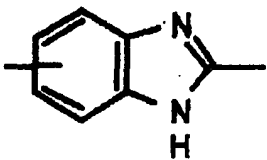
(e)



(f)



(g)



(h)

作为适合形成实质上由 PBO 组成的聚合物原液的溶剂，含有能溶解甲酚或其聚合物的非氧化性的酸。作为适合的酸溶剂，可以例举聚磷酸、甲二磺酸及高浓度的硫酸或其等的混合物。更适合的溶剂是聚磷酸和甲二磺酸。最为适合的溶剂是聚磷酸。

溶剂中的聚合物浓度优选至少含约 7 重量%，更加优选至少 10 重量%，最好是 14 重量%。最大浓度受到如聚合物的溶解性或原液粘度的实际操作性的限制。由于这些限制因素，聚合物的浓度不会超过 20 重量%。

适合的聚合物、共聚物或原液是通过公知的方法合成的。例如，利用 Wolfe 等的美国专利第 4533693 号（1985 年 8 月 6 号）、Sybert 等的美国专利第 4772678 号（1988 年 9 月 20 日）、Harris 的美国专利第 4847350 号（1989 年 7 月 11 日）中记载的方法合成。实质上由 PBO 组成的聚合物，根据 Gregory 等的美国专利第 5089591 号（1992 年 2 月 18 日），在脱水性酸性溶剂中，比较高的高温，高剪切条件下可以实现高反应速度下的高分子量化。

添加的碳纳米管在合成原液的时候，和原液原料同时配合。为了能具有良好的纤维力学物性，有必要将碳纳米管均匀地混合分散到原液中。在原液聚合之前，投入原料之后，在 80℃以下的温度，搅拌混合所有原料后根据状况调制原液为好。添加量相对于单体装入量以重量百分比为 1~15%，优选 3%以上 10%以下。若比这个量少，在成品丝中含有的碳纳米管的量变少，不能改善压缩强度。与此相反，若加的量过多，碳纳米管在纤维中的分散状态变差，会导致成品丝强度降低。

如此聚合的原液供给于纺丝部分，通常在 100℃以上的温度从喷丝头喷出。喷丝头细孔的配列通常为圆周状、格子状的多个配列，但也可以是其他配列。喷丝头的细孔数没有特别的限制，可是在喷丝头表面的喷丝头细孔的配列，有必要保持孔密度，防止发生喷出的丝条间的融合等。

为了使纺出的丝条具有充分的延伸比（SDR），如美国专利地

5296185 号中记载，需要充分长的拉伸带，且优选利用具有较高温度（在原液的固化温度以上，纺丝温度以下）的被整理的冷却风均匀冷却。拉伸带的长度（L）需要非凝固性的气体中完全固化的长度，大概由单孔喷出量（Q）决定。为了得到良好的纤维的物性，所得拉伸带的取出应力，用聚合物换算（设定只对聚合物施加应力），需要在 2g/d 以上。

通过拉伸带延伸的丝条接着被导入萃取（凝固）浴中。由于纺丝的张力高，所以不用考虑萃取浴的紊流等，可以使用任何形式的萃取浴，例如可以使用漏斗型、水槽型、吸丝器型或瀑布型等。萃取液优选磷酸水溶液或水。最终在萃取浴中萃取出丝条含有的磷酸 99.0% 以上，优选 99.5% 以上。本发明中作为萃取溶剂使用的液体没有特别的限制，但优选和聚苯并噁唑实质上没有相溶性的水、甲醇、乙醇、丙酮等。还可以将萃取（凝固）浴分成多段，依次降低磷酸水溶液的浓度，最后用水清洗。进而优选用氢氧化钠水溶液等中和该纤维后进行水洗。

为提高压缩强度，纤维中的碳纳米管的长轴有必要沿着纤维轴的方向取向，而且均匀分散。因为只有这样取向，碳纳米管才能发挥出作为支撑体的作用。经过深入探讨总结出，通常的结构是碳纳米管能均匀分散在原液中时，通过通常的纺丝工序就能自发地显现出来。无论碳纳米管是否起到力学支撑体的作用，都能通过拉曼散射法检测到。

即经过深入探讨总结出，归属于碳纳米管的 A_{1g} 的拉曼位移因子小于 $-0.5\text{cm}^{-1}/\text{Gpa}$ 以下，优选 $-1.0\text{cm}^{-1}/\text{Gpa}$ 以下时，显示出良好的压缩特性。 A_{1g} 的拉曼带，也称做 D 带，在 2610cm^{-1} 附近能够检测到。在这里所谓拉曼位移因子，是指纤维上施加 1GPa 的应力时变化的拉曼带的位移。

30

一般分子由于应力作用而变形时，由于键之间结合力的大小是固定的，所以发生拉曼位移。实际上检测的拉曼位移是可以认为是加在纤维上的宏观的应力对微观的碳纳米管起作用的证据。

5 碳纳米管的长轴不是完全沿着纤维轴的方向取向，或在纤维中不是均匀分散时，由于施加在纤维上的宏观的应力不能均匀加在纤维中的碳纳米管上，所以不能观测到充分的拉曼位移。这是因为，关于压缩方向也一样，沿着压缩方向施加的力，在微观上不能充分加到碳纳米管上，结果不能显示高的压缩特性。

10

（拉曼位移的测定方法）

拉曼散射光谱用如下方法测定。拉曼测定装置（分光器）是使用雷尼绍（レニショー）公司的系统 1000 测定。光源使用的是氦氖激光（波长 633nm），将纤维轴设置成纤维轴与偏光方向平行而进行测定。从纱线中分出单纤维（モノフィラメント），贴成矩形（纵 50mm，横 10mm）的孔在空着的厚纸孔的中心线上，且长轴和纤维轴一致，两端用环氧类的粘着剂（环氧树脂）固定并放置 2 天以上。然后在通过测微计能调节长度的夹具上安装该纤维，将保持单纤维的厚纸小心切下，按规定的倾斜角度，放到该拉曼散射装置的显微镜载物台上，测定拉曼光谱。此时，同时利用测力传感器测定作用于纤维的应力。

20

（压缩强度的测定方法）

利用上述的拉曼散射测定压缩强度。测定的详细方法为 Young 等的方法，例如以 Polymer 40, 3421(1999)为标准实施。通过检测 PBO 的苯环的伸缩引起的 1619cm^{-1} 带的变化确定压缩强度。

25

以下，进一步示出实施例，但本发明并不限于这些实施例。

具体实施方式

30

（比较例 1~7）

通过美国专利第 4533693 号所示的方法得到的，用 30℃的甲二磺酸溶液测定的固有粘度为 24.4dl/g 的聚对亚苯基苯并双噁唑 14.0(重量)%和五氧化二磷含量为 83.17%的聚磷酸组成的纺丝原液用于纺丝。原液通过金属网状滤材，接着在由双轴构成的混炼装置中进行混炼和脱泡后，使其升压，聚合物溶液保持 170℃，在具有 166 个孔数的喷丝头以 170℃纺出，使用温度 60℃的冷却风冷却喷出的丝条后，在轧辊（ゴゼットロール）上施加卷绕纺丝条速度，导入到保持温度在 20±2℃的由 20%的磷酸水溶液组成的萃取（凝固）浴中。接着在第二萃取浴中用离子交换水洗净丝条后，浸到 0.1 规定的氢氧化钠溶液中，进行中和处理。进而在水洗浴中进行水洗后，卷取，在 80℃的干燥烘箱中干燥。必要时在温度为 600℃、张力为 7.0g/d 的条件下对干燥纤维进行 1.4 秒钟的热处理。结果如表 1 所示。

表 1

	有无 热处理	碳纳米管			纤维特性		
		配合量	外径	长度	纤维 强度	弹性率	压缩 强度
		%	nm	μm	GPa	GPa	GPa
比较例 1	无	0.0	14.1	4.2	5.8	178	0.35
比较例 2	有	0.0	14.1	4.2	5.8	283	0.34
实施例 1	无	5.1	14.1	4.2	5.7	177	0.71
实施例 2	无	9.2	14.1	4.2	5.4	176	0.98
实施例 3	无	13.8	14.1	4.2	5.5	183	0.75
比较例 3	无	17.9	14.1	4.2	5.6	184	0.41
比较例 4	无	9.2	0.3	4.2	5.3	175	0.38
实施例 6	无	9.2	9.4	4.2	5.4	178	1.34
实施例 7	无	9.2	17.3	4.2	5.9	189	0.96
比较例 5	无	9.2	24.4	4.2	5.7	187	0.35
比较例 6	无	9.2	14.1	0.41	5.8	183	0.39
实施例 8	无	9.2	14.1	8.1	5.3	185	1.24
比较例 7	无	9.2	14.1	12.3	5.4	180	0.42
实施例 9	有	9.2	9.4	4.2	5.4	281	1.64

实施例（1~9）

将碳纳米管投加到聚吡咯纤维原料中，预先使之均匀混合后，聚合原液以外，用和比较例 1 相同的方法制作纤维而得到纤维。关于混合的均匀性用目视方法判断。即搅拌至碳纳米管的黑色均匀为止。为使弹性率上升，根据需要在温度为 600℃、张力为 7.0g/d 的条件下处理干燥的纤维 1.4 秒钟。结果如表 1 所示。

根据上述表 1 可以看出，本发明的纤维和以往的纤维相比，强度和压缩强度都有显著的提高，在物性上是极其优良的。同时，可以看出具有特殊的微细结构。

工业实用性

根据本发明，具有以往从未得到的高强度和弹性率的且具有特殊的纤维微细结构的聚吡咯纤维可以在工业上容易制造出来，作为产业用材料，具有很大的提高实用性，扩大利用领域的功效。特别是着眼于其高的压缩特性，可以期待作为飞机材料用及宇宙开发用的复合材料得以应用。再有，电缆、电线或光纤等受拉杆件；件绳等紧张材料为基础，在火箭绝缘材料、火箭密封材料、压力容器、宇宙服的股绳、行星探测气球等航空、宇宙材料；耐弹材料等耐冲击用的部件；手套等耐创用材料部件；消防服、耐热毛毡、设备用的垫片、耐热织物、各种密封材料、耐热座垫、过滤器等耐热耐炎部件；皮带、轮胎、鞋底、绳索、软管等橡胶加强剂；钓鱼线、钓鱼杆、网球球拍、乒乓球拍、羽毛球球拍、高尔夫球杆、高尔夫棒头、丝、弦、竞技（走）用鞋、钉鞋、竞技（走）用自行车及其车轮、把手、闸线、变速机线、竞技（走）用轮椅及其车轮、滑雪板、滑雪杖、头盔等运动相关的材料，耐磨皮带、离合器衬片等耐磨材料；各种建筑材料用加强剂及其它的赛车服、扬声器纸盆、轻型母婴车、轻型轮椅、轻型看护用床、救生艇、救生衣等很广的用途中都可以使用。

30