

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2013 年 2 月 7 日 (07.02.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/016892 A1

- (51) 国际专利分类号:
D01F 6/78 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
D01F 11/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/080401
- (22) 国际申请日: 2011 年 9 月 30 日 (30.09.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110222300.0 2011 年 8 月 4 日 (04.08.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 信箱, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **武德珍 (WU, Dezhen)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。 **牛鸿庆 (NIU, Hongqing)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。 **齐胜利 (QI, Shengli)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。 **韩恩林 (HAN, Enlin)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。 **闫晓娜 (YAN, Xiaona)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。 **田国峰 (TIAN, Guofeng)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。 **吴战鹏 (WU, Zhanpeng)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。

区北三环东路 15 号 206 号信箱, Beijing 100029 (CN)。

- (74) 代理人: **北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTCTUAL PORPERTY AGENT LTD.)**; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号知新园 429 室, Beijing 100124 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: HIGH-STRENGTH AND HIGH-MODULUS POLYIMIDE FIBER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高强高模聚酰亚胺纤维及其制备方法

(57) Abstract: A high-strength and high-modulus polyimide fiber and a preparation method therefor, which are in the technical field of high-performance organic fibers. The fiber comprises a polyimide fiber prepared from biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPM), p-phenylenediamine (PPM) and 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole (BIA), wherein the molar ratio of PPDA and BIA is 1:10 to 3:1; during the synthesis, other diamine monomer or dianhydride monomers can be added, and during the preparation, a gradient temperature reaction process and a one-step continuous preparation process are adopted, thereby overcoming the difficulties in synthesis and processing caused by increase of the content of 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole, and solving the problem of poor homogeneity and stability of the fiber performance. As a result, a high-strength and high-modulus polyimide fiber is obtained. The strength can be up to 4.5 GPa, and the modulus can be up to 201 GPa. Moreover, the sources of the raw materials are wide, the spinning process is continuous, the cost is low, and the efficiency is high, thereby achieving industrial production.

(57) 摘要: 一种高强高模聚酰亚胺纤维及其制备方法, 属于高性能有机纤维技术领域。该纤维包括由联苯二酐(BPDA)、对苯二胺(pPDA)、2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑(BIA)制备的聚酰亚胺纤维, 其中 PPDA 与 BIA 的摩尔比为 1:10-3:1, 在合成过程中还可加入其它二胺和二酐单体, 在制备过程中采用梯度温度式反应法和一步连续制备法, 突破了 2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑含量增加带来的合成及加工上的困难, 解决了纤维性能均一性和稳定性差的问题, 获得了具有高强高模特性的聚酰亚胺纤维, 其强度可达 4.5GPa, 模量可达 201GPa, 而且原料来源广泛, 纺丝过程连续化进行, 成本低, 效率高, 可以实现工业化生产。

WO 2013/016892 A1

一种高强高模聚酰亚胺纤维及其制备方法

技术领域

本发明属于高性能有机纤维技术领域，具体涉及一种高强高模聚酰亚胺纤维及其制备方法。

背景技术

聚酰亚胺（PI）纤维作为高性能纤维的一个品种，具有高强高模、耐高温、耐低温和耐辐射等高性能，并且还具有良好的生物相容性和介电性能，可望在原子能工业、空间环境、抢险需要、航空航天、国防建设、新型建筑、高速交通工具、海洋开发、体育器械、新能源、环境产业及防护用具等领域中得到广泛的应用。

目前聚酰亚胺纤维的制备主要包括一步法和两步法。其中一步法技术路线为：以聚酰亚胺溶液为纺丝浆液，通过湿法或干湿法纺制聚酰亚胺纤维，纤维经初步拉伸后有一定的强度，去除溶剂后，进行热拉伸和热处理（300℃—500℃），可得到高强高模的聚酰亚胺纤维。该方法纺丝工艺简单，但从目前聚酰亚胺的合成来看，普遍使用的溶剂是酚类，酚类溶剂（如甲酚、对氯苯酚）不仅毒性较大，而且在纤维中的残余量较大，很难去除干净，不利于环保，工业化很困难，另外，一步法技术对聚酰亚胺的可溶性有很高的要求，这就大大降低了聚酰亚胺纤维的耐腐蚀性能和耐热性能。；国家发明专利 ZL 02112048. X, 美国专利 US 4,370,290 和 US 5,378,420 都公开了采用一步法制备聚酰亚胺纤维方法。另一种是两步法技术路线：首先将聚酰胺酸的浓溶液经湿法或干湿法喷丝得到聚酰胺酸纤维，然后将第一步纺制的聚酰胺酸纤维经化学环化或热环化得到的聚酰亚胺纤维。如日本公开特许公报 JP3287815、JP4018115 均采用该法制备聚酰亚胺纤维。该方法的优点是：解决了聚酰亚胺纤维不熔不溶带来的加工性难

题, 合成原料及溶剂种类多、毒性小, 纤维中溶剂残余量低, 适宜于工业化生产。其缺点是该方法制备的聚酰亚胺纤维一般力学性能较低。

申请号为 200710050651.1 的中国专利申请公开了一种含有苯并咪唑结构的聚酰亚胺纤维及其制备方法, 该方法是将 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑和二酐按摩尔比 1:1 的配比制备聚酰胺酸纺丝溶液, 再将聚酰胺酸纺丝溶液进行纺丝制备出聚酰胺酸原丝, 最终将聚酰胺酸原丝进行热亚胺化得到聚酰亚胺纤维, 其拉伸强度为 0.73 ~ 1.53GPa, 初始模量为 45.2 ~ 220GPa; 申请号为 201010572496.1 的中国专利申请公开了一种以联苯四酸二酐、对苯二胺和 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑为原料制备的聚酰亚胺纤维及其制备方法, 具体为将摩尔比为 0.8 ~ 0.95: 0.05 ~ 0.2 的对苯二胺和 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑与联苯四酸二酐溶于溶剂中制备聚酰胺酸纺丝溶液, 然后将聚酰胺酸纺丝溶液进行纺丝制备得到聚酰胺酸纤维, 再将聚酰胺酸纤维进行干燥、热环化和热牵伸制备得到聚酰亚胺纤维, 其强度为 2.5GPa。以上两种方法均通过加入 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑来改善聚酰亚胺纤维的力学性能, 并使其力学性能有了较大的提高, 但还没有达到高强高模聚酰亚胺纤维的性能要求, 在合成方法和制备工艺上都需要有较大的突破和改变。

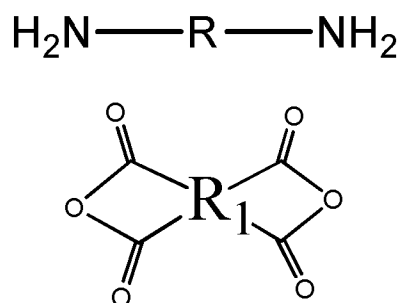
发明内容

本发明所要解决的问题是克服上述制备方法中的不足, 进一步提高聚酰亚胺纤维的力学性能, 使其达到高强高模聚酰亚胺纤维的性能要求。

本发明提供了一种由联苯二酐(BPDA)、对苯二胺(pPDA)和 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(BIA)无规共聚得到的聚酰亚胺纤维, 其中对苯二胺与 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑的摩尔比为 1:10 ~ 3:1, 制备得到的聚酰亚胺纤维拉伸强度为 3.0 ~ 4.5GPa, 初始模量为 110 ~ 201GPa。

在上述的聚酰亚胺纤维中还包括与其它二胺或/和二酐单体的共聚，其它二胺加入量与对苯二胺、2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑总加入量的摩尔比为 1: 10~1: 4；其它二酐与联苯二酐的摩尔比为：1: 10~3: 7。

这些二胺和二酐为本领域人员用于合成聚酰亚胺的各种二胺和二酐单体，其通式如下：



其中R和R₁代表本领域二胺和二酐单体中常规的结构基团，例如芳香族基团及杂环结构等。

本发明还提供了一种上述聚酰亚胺纤维的制备方法，包括以下步骤：

A：将对苯二胺、2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑、联苯二酐，按二胺与二酐总摩尔比 1: 0.95~1: 1.05 进行配比，其中对苯二胺与 2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑的摩尔比为 1:10~3: 1；

B：在N₂保护下将步骤A的二胺加入计量溶剂溶解，然后加入二酐，使溶液的固含量为 5~35wt%，充分反应后获得聚酰胺酸纺丝溶液；

C：将聚酰胺酸纺丝溶液按照湿法或干湿法纺丝工艺进行纺丝，采用一步连续制备法，即纺丝溶液经过喷丝板喷出后，连续经过凝固浴凝固、水洗、不同温度的热炉处理和收丝，得到高强高模聚酰亚胺纤维。

在上述方法中，步骤A中还加入其它二胺，其它二胺加入量与对苯二胺、2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑总加入量的摩尔比为 1: 10~1: 4；步骤A中还加入其它二酐，其它二酐与联苯二酐的摩尔比为：1: 10~3: 7。

在该方法中，步骤 B 中所用的溶剂为二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAc）或 N-甲基吡咯烷酮，聚酰胺酸溶液的合成采用梯度温度式反应，温度段为 2~5 段，每段温度为 75℃ ~ -10℃，每个温度段反应时间不等，总计 2~20 小时。梯度温度优选依次降低。

在上述方法中，步骤 C 中所用喷丝板孔径为 $\Phi 0.045\text{mm} \sim 0.75\text{mm}$ ，孔数为 50~2000 孔，所采用的湿法或干湿法工艺时凝固浴和清洗浴均分别为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙酮、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷（DMSO）中的一种或几种的混合溶剂，所采用的一步连续制备方法中，至少包括四段热炉，各热炉温度为 80℃ ~ 550℃，牵伸比为 1~2，过炉总时间为 5~30min，炉内气氛为空气或者氮气，当温度高于 400℃ 时进行高倍牵伸，牵伸比为 3~7，炉内气氛为氮气。四段热炉的温度优选依次升高。

与现有技术相比较，本发明具有以下创新性及优良效果：

1、 本发明采用联苯二酐（BPDA）、对苯二胺（pPDA）、2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑（BIA）及其它二胺和二酐合成制备出多元共聚体系聚酰亚胺纤维，从聚酰亚胺纤维结构与性能关系出发，通过改变聚酰胺酸分子结构，增加分子间及分子内的作用力，确定了最佳的单体配比范围，在该范围内所制备出的聚酰亚胺纤维具有更加合理的分子结构和分子间作用力，从而大大提高了聚酰亚胺纤维的性能。

2、 本发明采用氮气保护和梯度温度式反应方法，克服了反应中随着 2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑量的增加，反应活性下降，所得聚酰胺酸分子量低不易于纺丝的困难，在大大提高了 2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑含量的同时保证了聚酰胺酸的分子量及其可纺性能，使聚酰亚胺纤维的力学性

能大幅度提升，强度可达 4.5GPa，模量可达 201GPa（与其它技术 PI 纤维性能对比如表 1），使其具有很高的性价比，并且随着原料的普及和价格的下降，该纤维的性价比会得到进一步提高。

3、 本发明采用一步连续制备方法，从聚酰胺酸纺丝溶液开始经喷丝、凝固、水洗、热环化、热牵伸到最终绕丝收卷均为一步连续化过程，并且在每个阶段对纤维进行不同程度的牵伸，有利于分子链的重排与取向，亚胺化程度高，缺陷少，确保了纤维获得高性能的同时也解决了纤维性能均一性和稳定性差的问题，该方法极大地提高了生产效率，降低了生产成本，提高了纤维性能，非常有利于工业化生产。

表 1 为本技术 PI 纤维与其它现有技术 PI 纤维的性能对比：

性能 PI 纤维类型	强度 (GPa)	模量 (GPa)
现有技术 1PI 纤维	0.73-1.53	45.2-220
现有技术 2PI 纤维	2.5	—
本技术 PI 纤维	3.0-4.5	110-201

其中现有技术 1PI 纤维为申请号 200710050651.1 的中国专利得到的纤维，现有技术 2PI 纤维为申请号 201010572496.1 的中国专利得到的纤维。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 中 PI 纤维的表面扫描电镜图；

图 2 为本发明实施例 2 中 PI 纤维的热重分析图；

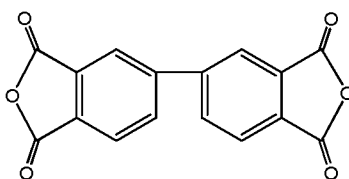
图 3 为本发明实施例 2 中 PI 纤维的动态热机械分析图。

具体实施方式

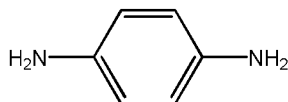
应说明的是：以下实施例仅用以说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案；因此，尽管本说明书参照下述的实施例对本发明已进行了详细的说明，但是，本领域的普通技术人员应当理解，仍然可以对本发明进行修改或等同替

换；而一切不脱离发明的精神和范围的技术方案及其改进，其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

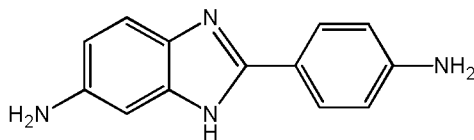
另外，需要说明的是，以下实施例所用的联苯二酐(BPDA)、对苯二胺(pPDA)和2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑(BIA)的结构式如下：



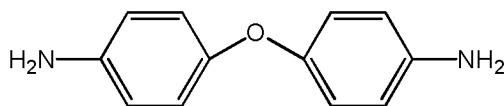
联苯二酐 (BPDA)



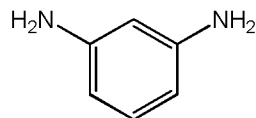
对苯二胺 (pPDA)



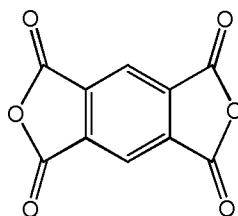
2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑 (BIA)



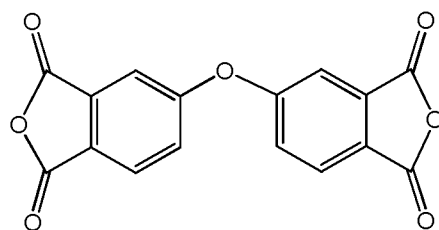
4,4'-二氨基二苯醚 (ODA)



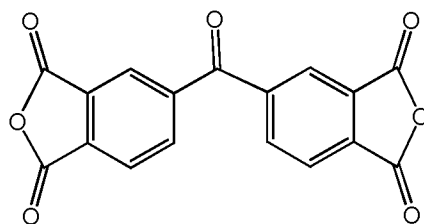
间苯二胺 (mPDA)



均苯四甲酸二酐 (PMDA)



二苯醚四甲酸二酐 (ODPA)



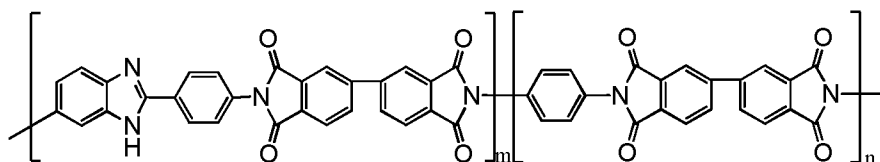
3, 3', 4, 4' - 二苯甲酮四酸二酐 (BTDA)

实施例 1

聚酰胺酸溶液的合成：按 BPDA: pPDA: BIA=4.2: 3: 1 的摩尔配比，先将 PPDA 和 BIA 两种二胺单体置于三口瓶中，加入计量的溶剂二甲基甲酰胺 (DMF)，在氮气保护下，50℃搅拌使 PPDA 和 BIA 完全溶解，然后分批加入 BPDA 并搅拌，使其固含量为 10%，之后在氮气的保护下，50℃搅拌 2 小时，10℃搅拌 1 小时，-5℃搅拌 2 小时得到粘稠聚酰胺酸溶液，其特性粘度为 3.0dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备：将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后，采用干湿法工艺进行纺丝，纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板（孔数：100 孔，孔径：0.15mm）经空气层（长度：50mm）后进入凝固浴（组成为水和乙醇，体积比为 1:1）形成聚酰胺酸纤维，再经清洗浴（组成为水）洗涤后直接依次进入四段热炉，热炉温度为 200℃、260℃、300℃、400℃，牵伸比为 1.5、1.2、1.1、3.5，最后绕丝成卷获得聚酰亚胺纤维。

所得纤维的结构式如下：



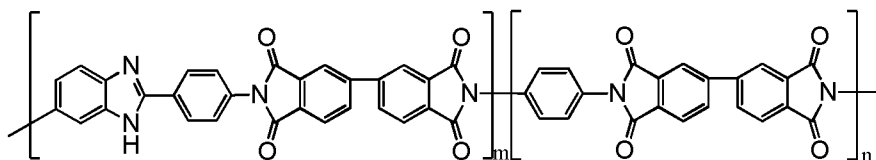
式中 $m:n=1:3$, 其拉伸强度为 3.4GPa, 初始模量为 153.5GPa。从图 1 中可以看出, 本方法制备出的 PI 纤维表面具有规则的沟槽结构, 可以与树脂基体产生更强的结合作用, 能够广泛的应用于复合材料领域。

实施例 2

聚酰胺酸溶液的合成: 按 BPDA:pPDA:BIA=21:13:7 的摩尔配比, 先将 PPDA 和 BIA 两种二胺单体置于三口瓶中, 加入计量的溶剂二甲基乙酰胺 (DMAc), 在氮气保护下, 70℃ 搅拌使 PPDA 和 BIA 完全溶解, 然后分批加入 BPDA 并搅拌, 使其固含量为 15%, 之后在氮气的保护下, 70℃ 搅拌 5 小时, 20℃ 搅拌 2 小时, 0℃ 搅拌 3 小时得到粘稠聚酰胺酸溶液。其特性粘度为 2.5dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备: 将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后, 采用湿法工艺进行纺丝, 纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板 (孔数: 50 孔, 孔径: 0.075mm) 进入凝固浴 (组成为水) 形成聚酰胺酸纤维, 再经清洗浴 (组成为水) 洗涤后直接依次进入四段热炉, 热炉温度为 200℃、280℃、350℃、450℃, 牵伸比为 1.5、1.3、1.2、3.5, 最后绕丝成卷获得聚酰亚胺纤维。

所得纤维的结构式如下:



式中 $m:n=7:13$, 其拉伸强度为 4.5GPa, 初始模量为 201.3GPa。从图 1 中可以看出, 本方法制备出的 PI 纤维表面具有规则的沟槽结构, 可以与树脂基体产生更强的结合作用, 可广泛应用于复合材料的制备。从图 2、图 3 可看出, 本实施例制备的 PI 纤维的玻璃化转变温度达到了 341.7℃, 在氮气和空气中质量损失 10% 的热失重温度分别为 573.1℃和 564.1℃, 说明本技术 PI 纤维在具有高强高模

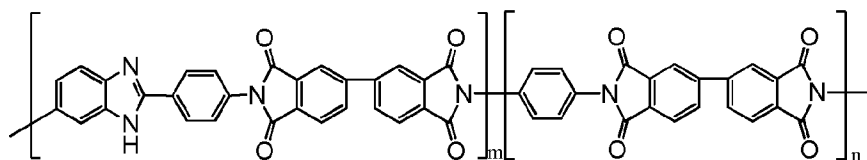
性能的同时,还具有非常优异的热性能。

实施例 3

聚酰胺酸溶液的合成:按 BPDA: pPDA: BIA=4.75: 2: 3 的摩尔配比,先将 PPDA 和 BIA 两种二胺单体置于三口瓶中,加入计量的溶剂二甲基乙酰胺 (DMAc),在氮气保护下,75℃搅拌使 PPDA 和 BIA 完全溶解,然后分批加入 BPDA 并搅拌,使其固含量为 20%,之后在氮气的保护下,75℃搅拌 2 小时,30℃搅拌 3 小时,0℃搅拌 10 小时得到粘稠聚酰胺酸溶液。其特性粘度为 2.3dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备:将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后,采用湿法工艺进行纺丝,纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板(孔数:500 孔,孔径:0.045mm)进入凝固浴(组成为水和 DMAc,体积比为 7:3)形成聚酰胺酸纤维,再经清洗浴(组成为水和乙醇,体积比为 1:1)洗涤后直接依次进入四段热炉,热炉温度为 180℃、280℃、300℃、400℃,牵伸比为 1、1、1、5,最后绕丝成卷获得聚酰亚胺纤维。

所得纤维的结构式如下:



式中 $m:n=3:2$, 其拉伸强度为 3.1GPa, 初始模量为 165.2GPa。

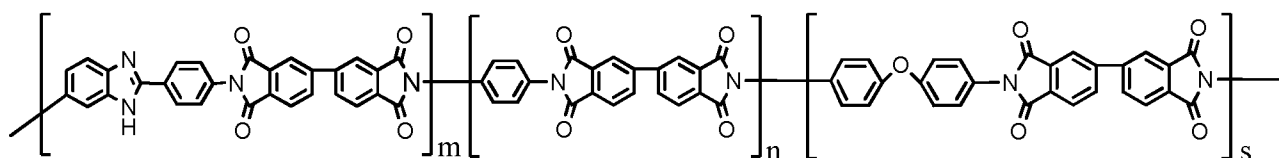
实施例 4

聚酰胺酸溶液的合成:按 BPDA: ODA: pPDA: BIA=6: 1: 3: 2 的摩尔配比,先将 ODA、PPDA 和 BIA 三种二胺单体置于三口瓶中,加入计量的溶剂二甲基乙酰胺 (DMAc),氮气保护下,50℃机械搅拌使 ODA、PPDA 和 BIA 完全溶解,然后分批加入 BPDA 并搅拌,使其固含量为 25%,50℃搅拌 10 小时,-10℃搅拌 5 小时得

到粘稠聚酰胺酸溶液。其特性粘度为 3.1dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备：将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后，采用湿法工艺进行纺丝，纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板（孔数：500 孔，孔径：0.55mm）进入凝固浴（组成为水和 DMAc，体积比为 1:1）形成聚酰胺酸纤维，再经清洗浴（组成为水和乙醇，体积比为 3:1）洗涤后直接依次进入四段热炉，热炉温度为 160℃、270℃、350℃、500℃，牵伸比为 2、1.5、1.1、5.5，最后绕丝成卷获得聚酰亚胺纤维。

所得纤维的结构式如下：



式中 $m:n:s=2:3:1$ ，其拉伸强度为 3.7GPa，初始模量为 146.2GPa。

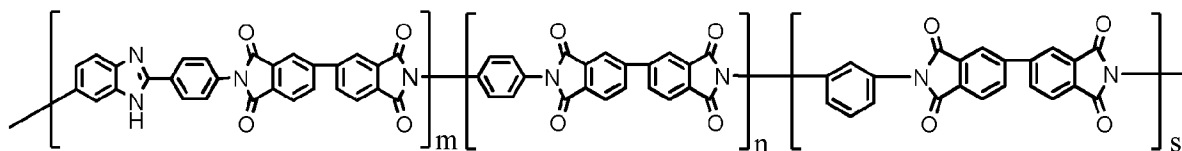
实施例 5

聚酰胺酸溶液的合成：按 BPDA: mPDA: pPDA: BIA=14.7: 2: 5: 7 的摩尔配比，先将 PPDA、MPDA 和 BIA 三种二胺单体置于三口瓶中，加入计量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮，在氮气保护下，75℃搅拌使 PPDA、MPDA 和 BIA 完全溶解，然后分批加入 BPDA 并搅拌，使其固含量为 20%，之后在氮气的保护下，75℃搅拌 8 小时，15℃搅拌 3 小时，-10℃搅拌 9 小时后得到粘稠聚酰胺酸溶液。其特性粘度为 2.8dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备：将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后，采用湿法工艺进行纺丝，纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板（孔数：1000 孔，孔径：0.065mm）进入凝固浴（组成为水和 N-甲基吡咯烷酮，体积比为 3:1）形成聚酰胺酸纤维，再经清洗浴（组成为水）洗涤后直接依次进入四段热炉，热炉温度为 180℃、240℃、300℃、550℃，牵伸比为 1.8、1.5、1.3、6，最后绕丝成卷获得聚酰亚胺

纤维。

所得纤维的结构式如下:



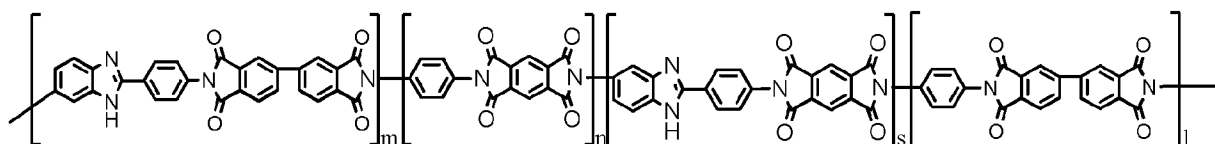
式中 $m:n:s=7:5:2$, 其拉伸强度为 3.6GPa, 初始模量为 178.1GPa。

实施例 6

聚酰胺酸溶液的合成: 按 BPDA: PMDA: pPDA: BIA=7.4: 1: 1: 7 的摩尔配比, 先将 PPDA 和 BIA 两种二胺单体置于三口瓶中, 加入计量的溶剂二甲基甲酰胺 (DMF), 在氮气保护下 40℃ 搅拌使 PPDA 和 BIA 完全溶解, 然后分批加入 BPDA 和 PMDA 并搅拌, 使其固含量为 15%, 之后在氮气的保护下, 40℃ 搅拌 8 小时, 0℃ 搅拌 4 小时得到粘稠聚酰胺酸溶液。其特性粘度为 2.60dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备: 将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后, 采用湿法工艺进行纺丝, 纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板 (孔数: 2000 孔, 孔径: 0.055mm) 进入凝固浴 (组成为水和 DMF, 体积比为 5: 3) 形成聚酰胺酸纤维, 再经清洗浴 (组成为水和乙醇, 体积比为 2: 1) 洗涤后直接依次进入四段热炉, 热炉温度为 180℃、260℃、300℃、500℃, 牵伸比为 1.5、1.3、1.1、5, 最后绕丝成卷获得聚酰亚胺纤维。

所得纤维的结构式如下:



其拉伸强度为 3.3GPa, 初始模量为 126.4GPa。

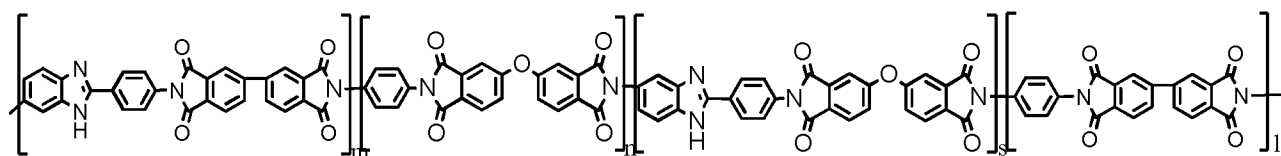
实施例 7

聚酰胺酸溶液的合成: 按 BPDA: ODPA: pPDA: BIA=6: 2.4: 6: 2 的摩尔配比, 先

将 PPDA 和 BIA 两种二胺单体置于三口瓶中, 加入计量的溶剂二甲基乙酰胺 (DMAc) 在氮气保护下 25℃ 搅拌使 PPDA 和 BIA 分散均匀, 然后分批加入 BPDA 和 ODPA 并搅拌, 使其固含量为 5%, 之后在氮气保护下 25℃ 搅拌 5 小时, -10℃ 搅拌 5 小时, 10℃ 搅拌 2 小时, 0℃ 搅拌 2 小时后得到粘稠聚酰胺酸溶液。其特性粘度为 2.78dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备: 将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后, 采用干湿法工艺进行纺丝, 纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板 (孔数: 1000 孔, 孔径: 0.1mm) 经空气层 (长度: 30mm) 进入凝固浴 (组成为水和甲醇, 体积比为 1:1) 形成聚酰胺酸纤维, 再经清洗浴 (组成为水和乙醇, 体积比为 2:1) 洗涤后直接依次进入四段热炉, 热炉温度为 180℃、280℃、350℃、480℃, 牵伸比为 1.4、1.2、1、5, 最后绕丝成卷获得聚酰亚胺纤维。

所得纤维的结构式如下:



其拉伸强度为 3.5GPa, 初始模量为 141.7GPa。

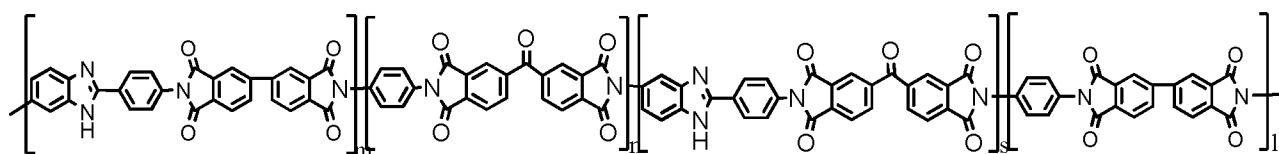
实施例 8

聚酰胺酸溶液的合成: 按 BPDA: BTDA: pPDA: BIA=8.55: 3: 2: 9 的摩尔配比, 先将 PPDA 和 BIA 两种二胺单体置于三口瓶中, 加入计量的溶剂二甲基甲酰胺 (DMF) 在氮气保护下, 50℃ 搅拌使 PPDA 和 BIA 完全溶解, 然后分批加入 BPDA 和 BTDA 并搅拌, 使其固含量为 10%, 之后在氮气保护下 50℃ 搅拌 3 小时, 10℃ 搅拌 3 小时, 0℃ 搅拌 5 小时后得到粘稠聚酰胺酸溶液。其特性粘度为

2.56dl/g。

聚酰亚胺纤维的制备：将聚酰胺酸溶液通过过滤消泡后，采用湿法工艺进行纺丝，纺丝溶液经计量泵打出后通过喷丝板（孔数：2000 孔，孔径：0.045mm）进入凝固浴（组成为水和 DMF，体积比为 5:3）形成聚酰胺酸纤维，再经清洗浴（组成为水和乙醇，体积比为 2:1）洗涤后直接依次进入四段热炉，热炉温度为 180℃、280℃、350℃、510℃，牵伸比为 1.9、1.3、1.1、5.5，最后绕丝成卷获得聚酰亚胺纤维。

所得纤维的结构式如下：



其拉伸强度为 3.6GPa，初始模量为 152.1GPa。

权 利 要 求 书

- 1、 一种高强高模聚酰亚胺纤维，其特征在于，包括由联苯二酐（BPDA）、对苯二胺（pPDA）和 2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑（BIA）无规共聚得到的聚酰亚胺纤维，其中对苯二胺与 2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑的摩尔比为 1:10~3:1。
- 2、 按照权利要求 1 的一种高强高模聚酰亚胺纤维，其特征在于，聚酰亚胺纤维中还包括与其它二胺或/和二酐单体的共聚，其它二胺加入量与对苯二胺、2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑总加入量的摩尔比为 1:10~1:4；其它二酐与联苯二酐的摩尔比为：1:10~3:7。
- 3、 权利要求 1 所述的一种高强高模聚酰亚胺纤维的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

A：将对苯二胺、2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑、联苯二酐，按二胺与二酐总摩尔比 1:0.95~1:1.05 进行配比，其中对苯二胺与 2-（4-氨基苯）-5-氨基苯并咪唑的摩尔比为 1:10~3:1；

B：在 N_2 保护下将步骤A的二胺加入计量溶剂溶解，然后加入二酐，使溶液的固含量为 5~35wt%，充分反应后获得聚酰胺酸纺丝溶液；

C：将聚酰胺酸纺丝溶液按照湿法或干湿法纺丝工艺进行纺丝，采用一步连续制备法，即纺丝溶液经过喷丝板喷出后，连续经过凝固浴凝固、水洗、不同温度的热炉处理和收丝，得到高强高模聚酰亚胺纤维；

聚酰胺酸溶液的合成采用梯度温度式反应，温度段为 2~5 段，每段温度为 75℃~-10℃，每个温度段反应时间不等，总计 2~20 小时；

所采用的一步连续制备方法中，至少包括四段热炉，各热炉温度为 80℃~550℃，牵伸比为 1~2，过炉总时间为 5~30min，炉内气氛为空气或者氮气，当温度高于 400℃时进行高倍牵伸，牵伸比为 3~7，炉内气氛为氮气。

权 利 要 求 书

- 4、按照权利要求 3 的方法，其特征在于，步骤 A 中还包括其它二胺或/和其它二酐，其它二胺加入量与对苯二胺、2-(4-氨基苯)-5-氨基苯并咪唑总加入量的摩尔比为 1: 10~1: 4；其它二酐与联苯二酐的摩尔比为：1: 10~3: 7。
- 5、按照权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于，步骤 B 中所用的溶剂为二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAc) 或 N-甲基吡咯烷酮。
- 6、按照权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于，步骤 C 中所用喷丝板孔径为 Φ 0.045mm~0.75mm，孔数为 50~2000 孔。
- 7、按照权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于，步骤 C 中所采用的湿法或干湿法工艺时凝固浴和清洗浴均分别为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙酮、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷 (DMSO) 中的一种或几种的混合溶剂。
- 8、按照权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于，步骤 B 的梯度温度依次降低。
- 9、按照权利要求 3 或 4 的方法，其特征在于，步骤 C 四段热炉的温度依次升高。

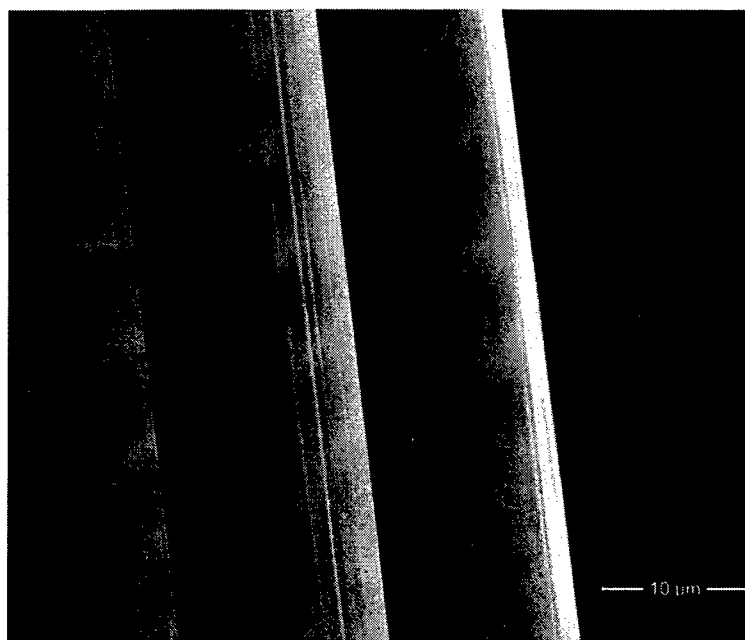


图 1

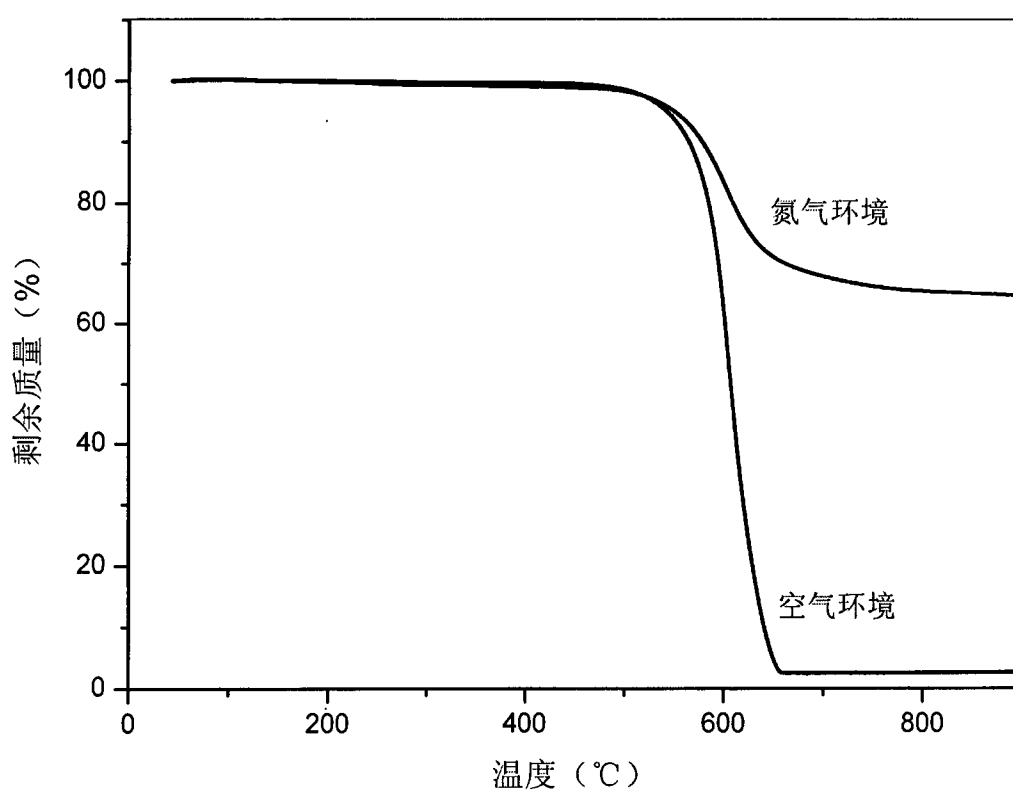


图 2

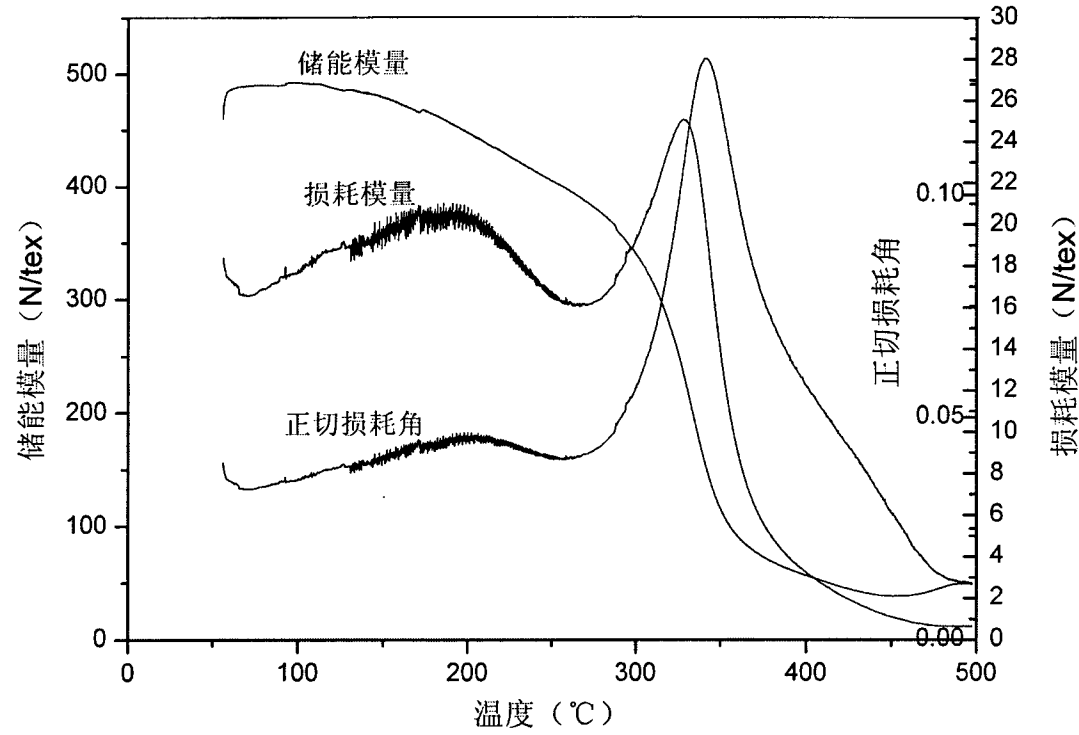


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/080401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: polyamic acid, p-phenylenediamine, PDA, benzimidazole, polyimide, phenylenediamine, aminobenzimidazole, polyamic, acid, amic, PI, PPDA, PDA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102041576 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 04 May 2011 (04.05.2011), description, page 4, line 14 to page 5, line 18, and page 7, lines 14-34, and claims 1 and 2	1-2
A	CN 101984157 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 09 March 2011 (09.03.2011), the whole document	1-9
A	CN 102041577 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 04 May 2011 (04.05.2011), the whole document	1-9
A	CN 101200822 A (SICHUAN UNIVERSITY), 18 June 2008 (18.06.2008), the whole document	1-9
A	CN 101611182 A (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LIMITED), 23 December 2009 (23.12.2009), the whole document	1-9
A	JP 2006176907 A (DU PONT TORAY CO., LTD.), 06 July 2006 (06.07.2006), the whole document	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 April 2012 (12.04.2012)	Date of mailing of the international search report 10 May 2012 (10.05.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Chenhong Telephone No.: (86-10) 62084566

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/080401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3287815 A (ASAHI CHEM IND CO., LTD.), 18 December 1991 (18.12.1991), the whole document	1-9
A	WO 2011018893 A1 (KANEKA CORP.), 17 February 2011 (17.02.2011), the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/080401

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102041576 A	04.05.2011	CN 102041576 B	18.04.2012
CN 101984157 A	09.03.2011	None	
CN 102041577 A	04.05.2011	None	
CN 101200822 A	18.06.2008	CN 101200822 B	01.09.2010
CN 101611182 A	23.12.2009	WO 2008075751 A1	26.06.2008
		EP 2096199 A1	02.09.2009
		KR 20090089902 A	24.08.2009
		US 2010029159 A1	04.02.2010
		JP 2008550191 T2	15.04.2010
		RU 2009127106 A	20.01.2011
JP 2006176907 A	06.07.2006	None	
JP 3287815 A	18.12.1991	None	
WO 2011018893 A1	17.02.2011	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/080401

CONTINUATION OF SECOND SHEET:

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

D01F 6/78 (2006.01) i

D01F 11/08 (2006.01) i

C08G 73/10 (2006.01) i

A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC:D01F		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNABS,CNTXT,CNKI,VEN; 聚酰亚胺, 聚酰胺酸, 对苯二胺, PDA, 苯并咪唑, polyimide, phenylenediamine, aminobenzimidazole, polyamic, acid, amic, PI, PPDA, PDA,		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN102041576 A(中国科学院长春应用化学研究所), 04.5 月 2011 (04.05.2011), 说明书第 4 页 14 行-第 5 页 18 行,第 7 页 14-34 行, 权利要求 1, 2	1-2
A	CN101984157A(中国科学院长春应用化学研究所), 09.3 月 2011 (09.03.2011), 全文	1-9
A	CN102041577A(中国科学院长春应用化学研究所), 04.5 月 2011 (04.05.2011), 全文	1-9
A	CN101200822 A (四川大学), 18. 6 月 2008 (18.06.2008), 全文	1-9
A	CN101611182 A (帝人高科技产品株式会社), 23. 12 月 2009 (23.12.2009), 全文	1-9
A	JP2006176907A(DU PONT TORAY CO LTD), 06. 7 月 2006 (06.07.2006), 全文	1-9
☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 12. 4 月 2012 (12.04.2012)		国际检索报告邮寄日期 10.5 月 2012 (10.05.2012)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 王趁红 电话号码: (86-10) 62084566

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP3287815 A(ASAHI CHEM IND CO LTD), 18. 12 月 1991 (18.12.1991), 全文	1-9
A	WO2011018893 A1(KANEKA CORP), 17. 2 月 2011 (17.02.2011), 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/080401

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102041576 A	04.05.2011	CN102041576B	18.04.2012
CN101984157A	09.03.2011	无	
CN102041577A	04.05.2011	无	
CN101200822 A	18.06.2008	CN101200822B	01.09.2010
CN101611182 A	23.12.2009	WO2008075751A1	26.06.2008
		EP2096199A1	02.09.2009
		KR20090089902A	24.08.2009
		US2010029159A1	04.02.2010
		JP2008550191T2	15.04.2010
		RU2009127106A	20.01.2011
JP2006176907A	06.07.2006	无	
JP3287815 A	18.12.1991	无	
WO2011018893A1	17.02.2011	无	

续第 2 页:

主题的分类:

D01F 6/78 (2006.01) i

D01F 11/08 (2006.01) i

C08G 73/10 (2006.01) i