



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110685030 B

(45) 授权公告日 2021.03.26

(21) 申请号 201810733837.5

D01D 10/02 (2006.01)

(22) 申请日 2018.07.06

D01F 9/22 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110685030 A

(56) 对比文件

CN 105088379 A, 2015.11.25

CN 105525378 A, 2016.04.27

(43) 申请公布日 2020.01.14

CN 102037022 A, 2011.04.27

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

SU 1608520 A1, 1990.11.23

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

US 2008290549 A1, 2008.11.27

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

审查员 常杰

(72) 发明人 王贺团 沈志刚 陈辉 赵微微

(51) Int. Cl.

D01D 13/00 (2006.01)

D01D 1/02 (2006.01)

D01D 5/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

窄分子量分布纺丝原液的纺丝方法

(57) 摘要

本发明涉及一种窄分子量分布纺丝原液的纺丝方法,主要解决现有技术中凝固浴断丝多和纤维CV值大的问题。通过采用包括以下步骤:将聚合原料丙烯腈、共聚单体1和/或共聚单体2、溶剂、引发剂加入反应器,在与反应物质呈惰性的气体保护下开始恒温反应,控制反应温度为60~65℃;当转化率超过 T_1 以后,将温度升高5~10℃,继续反应;当转化率超过 T_2 以后,将温度升高5~10℃,继续反应;当转化率达到 T_3 时,结束聚合反应,经过脱单、脱泡,得到所述纺丝原液;然后经凝固成型、牵伸及水洗、上油及干燥致密化、蒸汽牵伸、蒸汽热定型及收丝得到聚丙烯腈原丝的技术方案,较好地解决了该问题,可用于聚丙烯腈基碳纤维原丝的工业生产中。

1. 一种窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,采用湿法纺丝,包括以下步骤:

(1) 纺丝原液制备:

1). 将聚合原料丙烯腈、共聚单体1和/或者共聚单体2、溶剂、引发剂加入反应器,在与反应物质呈惰性的气体保护下开始恒温反应,控制反应温度为60~65℃;

2). 当转化率超过 T_1 以后,将温度升高5~10℃,继续反应;

3). 当转化率超过 T_2 以后,将温度升高5~10℃,继续反应;

4). 当转化率达到 T_3 时,结束聚合反应;

5). 经过脱单、脱泡,得到所述纺丝原液;

其中,所述的转化率 T_1 为60~70%;所述的转化率 T_2 为80~90%;所述的转化率 T_3 为大于90%;

(2) 凝固成型:将经过计量的纺丝原液,通过喷丝头挤出,经凝固成型,得到初生纤维;

(3) 牵伸及水洗:将初生纤维经过热水牵伸;再经过水洗,得到纤维I;

(4) 上油及干燥致密化:将纤维I,进行上油和至少2道的干燥致密化,得到纤维II;

(5) 蒸汽牵伸:将纤维II进行蒸汽牵伸,得到纤维III;

(6) 蒸汽热定型及收丝:将纤维III进行蒸汽热定型后收丝,得到聚丙烯腈原丝产品。

2. 根据权利要求1所述的窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,其特征在于所述的共聚单体为衣康酸、丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、异丁基丙烯酸、 β -衣康酸丁酯、丙烯酰胺、丙烯酰胺脒、羟乙基丙烯腈、 α -氯代丙烯腈或双丙酮丙烯酰胺中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,其特征在于所述的纺丝原液分子量为6~12万,分子量分布为2~4,60℃下原液粘度为20~100Pa·s,残单含量为500~1700ppm。

4. 根据权利要求1所述的一种窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,其特征在于所述的聚合原料配比按重量份数计丙烯腈为10~35份,共聚单体1为1~10份,共聚单体2为0.1~10份,溶剂为45~86份,引发剂用量为共聚组分总重量的0.2~1%。

5. 根据权利要求1所述一种窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,其特征在于对反应物质呈惰性的所述气体选自氮气、氩气或氦气中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述一种窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,所述热水牵伸的总倍数为2到8倍;热水牵伸的温度不低于90℃;所述水洗道数为至少3道,水洗总的牵伸倍数为-5%到0,每道水洗温度不高于80℃。

7. 根据权利要求1所述一种窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,其特征在于,所述凝固成型为采用1至3道;所述的上油至少2道。

8. 根据权利要求1所述一种窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,其特征在于,所述步骤(5)中使用的介质为饱和水蒸汽,水蒸汽压力为1到6公斤,牵伸倍数为1到4倍。

9. 根据权利要求1所述一种窄分子量分布纺丝溶液的纺丝方法,其特征在于,所述蒸汽热定型步骤(6)中使用的介质为饱和水蒸汽,水蒸汽压力为1到3公斤,牵伸倍数为-10%到0;所述收丝速度为10m/min到100m/min,收丝的张力为1.0cN/dtex到4.0cN/dtex。

窄分子量分布纺丝原液的纺丝方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种碳纤维用聚丙烯腈原丝的制备方法,具体的说涉及一种窄分子量分布纺丝原液的纺丝方法。

背景技术

[0002] 从上个世纪50年代开始,发达国家为研发大型火箭和人造卫星以及全面提高飞机性能,急需新型结构材料及耐腐蚀材料,使碳纤维重新出现在新材料的舞台上,并逐步形成了PAN基碳纤维、黏胶基碳纤维和沥青基碳纤维的三大原料体系。由于PAN基碳纤维生产工艺较其他方法简单,产品的力学性能良好,因此得到了迅速发展,成为当前生产碳纤维的主流。

[0003] PAN基碳纤维具有高强度、高模量、耐高温和耐腐蚀等优异性能,被广泛应用于航空航天、国防军事等领域。此外,在飞机工业、汽车行业、船舶制造、医疗器械、体育运动器材和新型建材等领域亦有广阔的应用前景。制备PAN基碳纤维主要包括以下环节:聚合纺丝、PAN原丝的热稳定化以及PAN稳定化纤维的碳化或进一步的石墨化。聚合纺丝过程主要包括单体聚合、脱单脱跑和纺丝。纺丝工艺有湿法、干湿法和熔融法三种,湿法纺丝是目前应用最广泛的工艺。湿法纺丝中容易控制原丝质量,得到原丝纤度离散较小、溶剂残留较少,其工艺相对较为成熟。

[0004] 优质PAN原丝是制造高性能碳纤维的首要必备条件,也是影响碳纤维质量最关键的因素之一。所制备的原丝要实现高纯化、高强度、细旦化和致密化;单丝之间分线性好,原丝表面不能有明显缺陷。制备高品质碳纤维的前提条件是必须使用优质的聚丙烯腈原丝,这是多年经验的总结,只有好的纺丝原液才能纺制出优质的聚丙烯腈原丝。好的纺丝原液,除了要求聚丙烯腈分子链结构规整、无支化无交联且共聚单体在主链上分布均匀外,还必须具有适中的粘度、高分子量和适当的分子量分布。

[0005] 纺丝溶液的粘度与固含量、转化率、聚丙烯腈的分子量及其分布有关。聚丙烯腈的分子量越高、分子量分布越窄、固含量越高、聚合反应的转化率越大,纺丝溶液的粘度就越高。运用高粘度高分子量的纺丝溶液纺丝,可以得到力学性能好的聚丙烯腈原丝。高粘度高分子量的纺丝溶液,由于其流动性较差,可纺性不好,容易引起喷丝孔堵塞、纺丝液在喷丝板表面漫流等现象,造成毛丝、断丝以及纤维表面的缺陷,严重降低聚丙烯腈原丝的品质。因此为了打通从高粘度高分子量高粘度纺丝溶液到力学性能好的聚丙烯腈原丝之间的通道,有必要寻找与原料、产品相匹配的高效经济的纺丝方法及纺丝工艺。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的凝固浴断丝多和纤维CV值大的问题,提供了一种窄分子量分布纺丝原液的纺丝方法,该方法具有聚丙烯腈原丝力学性能的离散系数低和凝固浴的断丝质量小等优点。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种窄分子量分布的纺丝溶

液的纺丝方法,采用湿法纺丝,包括以下步骤:

[0008] (1) 纺丝原液制备:1). 将聚合原料丙烯腈、共聚单体1和(或者)共聚单体2、溶剂二甲基亚砜,引发剂加入反应器,在与反应物质呈惰性的气体保护下开始恒温反应,控制反应温度为60~65℃;2). 当转化率超过 T_1 以后,将温度升高5~10℃,继续反应;3). 当转化率超过 T_2 以后,将温度升高5~10℃,继续反应;4). 当转化率达到 T_3 时,结束聚合反应;5). 开始脱单反应,控制温度为70~75℃,压力为50~300Pa;⑥. 静置脱泡,控制温度为70~75℃,控制压力为100~200Pa,最后获得纺丝原液。

[0009] 其中,所述的转化率 T_1 为60~70%。所述的转化率 T_2 为80~90%。所述的转化率 T_3 为不小于90%。所述的纺丝原液分子量为6~12万,分子量分布在2~4,原液粘度(60℃)可以控制在20~100Pa·s,残单含量500~1700ppm。

[0010] (2) 凝固成型:将纺丝原液经过计量泵计量,通过喷丝头挤出,经凝固成型,得到初生纤维;

[0011] (3) 牵伸及水洗:将初生纤维经过热水牵伸;再经过水洗,得到纤维I;

[0012] (4) 上油及干燥致密化:将纤维I,进行至上油和至少2道的干燥致密化,得到纤维II;

[0013] (5) 蒸汽牵伸:将纤维II进行蒸汽牵伸,得到纤维III;

[0014] (6) 蒸汽热定型及收丝:将纤维III进行蒸汽热定型后收丝,得到聚丙烯腈原丝产品;

[0015] 上述技术方案中,所述的共聚单体1和(或者)共聚单体2优选为衣康酸、丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、异丁基丙烯酸、 β -衣康酸丁酯、丙烯酰胺、丙烯酰胺肟、羟乙基丙烯腈、 α -氯代丙烯腈或双丙酮丙烯酰胺中的至少一种。

[0016] 上述技术方案中,所述的纺丝原液分子量优选为6~12万,分子量分布优选为2~4,原液粘度(60℃)优选为20~100Pa·s,残单含量优选为500~1700ppm。

[0017] 上述技术方案中,所述的转化率 T_1 优选为60~70%。

[0018] 上述技术方案中,所述的转化率 T_2 优选为80~90%。

[0019] 上述技术方案中,所述的转化率 T_3 优选为不小于90%。

[0020] 上述技术方案中,所述的聚合原料配比按重量份数计丙烯腈优选为10~35份,共聚单体1优选为1~10份,共聚单体2优选为0.1~10份,溶剂优选为45~86份,引发剂用量优选为共聚组分总重量的0.2~1%。

[0021] 上述技术方案中,进一步的优选方案为,所述的聚合原料配比按重量份数计丙烯腈为20~30份,共聚单体1为1~4份,共聚单体2为0.1~2份,溶剂为64~79份,引发剂用量为共聚组分总重量的0.2~1%。

[0022] 上述技术方案中,所述的反应物质呈惰性的气体优选为选自氮气、氩气或氦气中的至少一种。

[0023] 上述技术方案中,所述的原液粘度的测试方法优选为使用旋转流变仪,剪切速率优选为 $0.1s^{-1}$ ~ $10s^{-1}$,采用 $8s^{-1}$ 时的粘度作为纺丝原液的最终粘度,测试条件包括加预剪切或不加预剪切两种。

[0024] 上述技术方案中,所述凝固成型优选为采用1至3道。

[0025] 上述技术方案中,所述热水牵伸的总倍数优选为2到8倍,热水牵伸的总倍数为热

水牵伸工序后传动辊的速度和热水牵伸工序前传动辊的速度的比值;热水牵伸的温度优选为不低于90℃。

[0026] 上述技术方案中,所述的水洗道数优选为至少3道,水洗总的牵伸倍数优选为-5%到0,水洗总的牵伸倍数为水洗工序后传动辊的速度和水洗工序前传动辊的速度的比值的百分数;每道水洗温度优选为不高于80℃。

[0027] 上述技术方案中,所述的上油优选为至少2道。

[0028] 上述技术方案中,所述蒸汽牵伸步骤使用的介质采用饱和水蒸气,水蒸气压力优选为1到6公斤,牵伸倍数优选为1到4,牵伸倍数为饱和蒸汽牵伸工序后传动辊的速度和饱和蒸汽牵伸工序前传动辊的速度的比值。

[0029] 上述技术方案中,所述热定型步骤使用的介质采用饱和水蒸气,水蒸气压力优选为1到3公斤,牵伸倍数优选为-10%到0,热定型倍数为热定型工序后传动辊的速度和热定型工序前传动辊的速度的比值。

[0030] 上述技术方案中,所述收丝速度优选为10m/min到100m/min,收丝张力优选为1.0cN/dtex到4.0cN/dtex。

[0031] 上述技术方案中,所述步骤(2)中将经过计量的纺丝原液减压脱除残余单体和气泡后进行过滤,然后通过喷丝头挤出。

[0032] 上述技术方案中,所述的聚丙烯腈原丝断裂强度优选为5cN/dtex到8cN/dtex,断裂强度的CV值优选为不大于6%,断裂伸长率优选为8%到16%,断裂伸长率的CV值优选为不大于6%,100小时凝固浴的断丝质量优选为小于1g。

[0033] 本发明通过在聚合反应过程中根据转化率的变化来梯度调节反应温度的方法,提高了反应物的传质和传热效率,降低了引发剂的半衰期,减少了引发剂在纺丝原液中的残留,运用得到的纺丝方法纺制聚丙烯腈原丝,原丝的力学性能离散系数小和凝固浴断丝少。

[0034] 采用本发明的技术方案,得到100小时内凝固浴断丝质量小于1g,聚丙烯腈纤维断裂强度为5cN/dtex到8cN/dtex,断裂强度的CV值不大于6%,断裂伸长率为8%到16%,断裂伸长率的CV值不大于6%。取得了较好的技术效果。

[0035] 以下是本发明的具体实施方法,同时举出比较例进行具体地说明。

具体实施方式

[0036] 【实施例1】

[0037] (1) 纺丝原液制备:将经蒸馏的99kg丙烯腈(AN)、0.5kg衣康酸(IA)、0.25kg甲基丙烯磺酸钠、0.5kg偶氮二异丁腈(AIBN)和390kg二甲基亚砷(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氮气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度60℃。当转化率达到70%时,升高温度5℃到65℃,继续反应;当转化率达到90%时,升高温度5℃到70℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间22小时。开始脱单8小时,控制温度70℃,压力200Pa;静置脱泡12小时,控制温度75℃,压力150Pa。

[0038] 纺丝原液分子量7万,分子量分布3.3,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)70Pa·s,残单丙烯腈含量1000ppm。

[0039] (2) 凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为60℃,通过喷丝头挤出后经过2道

凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为55wt%,温度为45℃;第二道凝固的浓度为35wt%,温度为30℃;第三道凝固的浓度为20wt%,温度为25℃。

[0040] (3) 牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为4,温度95℃的热水牵伸;再经过4道,60℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-3%。

[0041] (4) 上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为1wt%;第二道上油的浓度为2wt%。

[0042] (5) 蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为3公斤,牵伸倍数为3。

[0043] (6) 蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2公斤,牵伸倍数为-5%,收丝速度为20m/min,收丝的张力为2cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度5.86cN/dtex,CV值5.30%;断裂伸长率15.34%,CV值5.82%,100小时内凝固浴断丝质量为0.9g。

[0044] 【实施例2】

[0045] (1) 将经121kg蒸馏的丙烯腈(AN)、2.75kg甲基丙烯酸甲酯、0.2kg丙烯磺酸钠、0.75kg偶氮二异丁腈(AIBN)和376kg二甲基亚砷(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氩气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度65℃。当转化率达到65%时,升高温度5℃到70℃,继续反应;当转化率达到85%时,升高温度10℃到80℃,继续反应;当转化率达到90%时停止聚合,聚合总时间20小时。开始脱单8小时,控制温度75℃,压力300Pa;静置脱泡12小时,控制温度75℃,压力200Pa。

[0046] 纺丝原液分子量6万,分子量分布2.6,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)80Pa·s,残单丙烯腈含量1200ppm。

[0047] (2) 凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为65℃,通过喷丝头挤出后经过3道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为79wt%,温度为68℃;第二道凝固的浓度为58wt%,温度为59℃;第三道凝固的浓度为13wt%,温度为69℃。

[0048] (3) 牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为7,温度98℃的热水牵伸;再经过9道,78℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-3%。

[0049] (4) 上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为1.3wt%;第二道上油的浓度为2.4wt%。

[0050] (5) 蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为5公斤,牵伸倍数为2.5。

[0051] (6) 蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为3.5公斤,牵伸倍数为-5%,收丝速度为70m/min,收丝的张力为3.5cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度6.62cN/dtex,CV值5.80%;断裂伸长率12.65%,CV值5.62%,100小时内凝固浴断丝质量为0.7g。

[0052] 【实施例3】

[0053] (1) 纺丝原液制备:将146kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、3kg丙烯酰胺、1.5kg甲基丙烯磺酸钠、0.9kg偶氮二异丁腈(AIBN)和350kg二甲基亚砷(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氩气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度62℃。当转化率达到60%时,升高

温度10℃到72℃,继续反应;当转化率达到80%时,升高温度5℃到77℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间22小时。开始脱单8小时,控制温度70℃,压力100Pa;静置脱泡12小时,控制温度75℃,压力100Pa。

[0054] 纺丝原液分子量8万,分子量分布3.7,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)90Pa·s,残单丙烯腈含量1700ppm。

[0055] (2)凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为70℃,通过喷丝头挤出后经过1道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为50wt%,温度为43℃;第二道凝固的浓度为34wt%,温度为33℃;第三道凝固的浓度为16wt%,温度为30℃。

[0056] (3)牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为8,温度93℃的热水牵伸;再经过7道,60℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-2%。

[0057] (4)上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为0.8wt%;第二道上油的浓度为1.6wt%。

[0058] (5)蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为4公斤,牵伸倍数为1.8。

[0059] (6)蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2.5公斤,牵伸倍数为-4%,收丝速度为35m/min,收丝的张力为3.5cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度7.56cN/dtex,CV值5.69%;断裂伸长率16.66%,CV值5.36%,100小时内凝固浴断丝质量为0.3g。

[0060] 【实施例4】

[0061] (1)纺丝原液制备:将146kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、2kg丙烯酰胺脒、0.2kg甲基丙烯磺酸钠、0.9kg偶氮二异丁腈(AIBN)和350kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氮气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度60℃。当转化率达到70%时,升高温度5℃到65℃,继续反应;当转化率达到90%时,升高温度5℃到70℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间20小时。开始脱单8小时,控制温度70℃,压力50Pa;静置脱泡12小时,控制温度75℃,压力200Pa。

[0062] 纺丝原液分子量9万,分子量分布4.0,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)100Pa·s,残单丙烯腈含量800ppm。

[0063] (2)凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为63℃,通过喷丝头挤出后经过3道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为73wt%,温度为60℃;第二道凝固的浓度为53wt%,温度为50℃;第三道凝固的浓度为27wt%,温度为66℃。

[0064] (3)牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为4,温度91℃的热水牵伸;再经过9道,65℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-3%。

[0065] (4)上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和3道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为0.9wt%;第二道上油的浓度为1.8wt%。

[0066] (5)蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2.5公斤,牵伸倍数为2.8。

[0067] (6)蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸

工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2公斤,牵伸倍数为-5%,收丝速度为19m/min,收丝的张力为2.8cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度6.17cN/dtex,CV值5.56%;断裂伸长率13.58%,CV值5.59%,100小时内凝固浴断丝质量为0.5g。

[0068] 【实施例5】

[0069] (1) 纺丝原液制备:将120kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、1kg衣康酸、0.5kg甲基丙烯磺酸钠、0.5kg偶氮二异丁腈(AIBN)和375kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氩气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度60℃。当转化率达到70%时,升高温度5℃到65℃,继续反应;当转化率达到90%时,升高温度5℃到70℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间22小时。开始脱单8小时,控制温度75℃,压力300Pa;静置脱泡12小时,控制温度75℃,压力200Pa。

[0070] 纺丝原液分子量8万,分子量分布2.9,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)70Pa·s,残单丙烯腈含量1200ppm。

[0071] (2) 凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为60℃,通过喷丝头挤出后经过3道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为66wt%,温度为58℃;第二道凝固的浓度为37wt%,温度为60℃;第三道凝固的浓度为24wt%,温度为70℃。

[0072] (3) 牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为5,温度93℃的热水牵伸;再经过9道,66℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-2%。

[0073] (4) 上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为0.7wt%;第二道上油的浓度为1.4wt%。

[0074] (5) 蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为3.6公斤,牵伸倍数为2.0。

[0075] (6) 蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2公斤,牵伸倍数为-4%,收丝速度为30m/min,收丝的张力为3.5cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度7.86cN/dtex,CV值4.64%;断裂伸长率13.98%,CV值4.67%,100小时内凝固浴断丝质量为0.6g。

[0076] 【实施例6】

[0077] (1) 纺丝原液制备:将120kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、3.5kg羟乙基丙烯腈、1.5kg甲基丙烯磺酸钠、0.5kg偶氮二异丁腈(AIBN)和375kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氩气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度60℃。当转化率达到70%时,升高温度5℃到65℃,继续反应;当转化率达到80%时,升高温度5℃到70℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间22小时。开始脱单6小时,控制温度72℃,压力300Pa;静置脱泡10小时,控制温度74℃,压力100Pa。

[0078] 纺丝原液分子量6.5万,分子量分布3.6,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)68Pa·s,残单丙烯腈含量1500ppm。

[0079] (2) 凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为60℃,通过喷丝头挤出后经过3道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为77wt%,温度为42℃;第二道凝固的浓度为55wt%,温度为65℃;第三道凝固的浓度为15wt%,温度为60℃。

[0080] (3) 牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为6,温度97℃的热水牵伸;再经过9道,70℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-5%。

[0081] (4) 上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为1.0wt%;第二道上油的浓度为2.0wt%。

[0082] (5) 蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为3公斤,牵伸倍数为1.8。

[0083] (6) 蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2公斤,牵伸倍数为-4%,收丝速度为32m/min,收丝的张力为3.5cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度6.35cN/dtex,CV值5.88%;断裂伸长率15.67%,CV值5.83%,100小时内凝固浴断丝质量为0.8g。

[0084] 【实施例7】

[0085] (1) 纺丝原液制备:将113kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、0.2kg衣康酸、0.3kg丙烯磺酸钠、0.5kg偶氮二异丁腈(AIBN)和385kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氮气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度63℃。当转化率达到70%时,升高温度5℃到68℃,继续反应;当转化率达到90%时,升高温度5℃到73℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间18小时。开始脱单6小时,控制温度73℃,压力300Pa;静置脱泡12小时,控制温度75℃,压力200Pa。

[0086] 纺丝原液分子量8万,分子量分布3.5,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)65Pa·s,残单丙烯腈含量600ppm。

[0087] (2) 凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为61℃,通过喷丝头挤出后经过3道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为63wt%,温度为58℃;第二道凝固的浓度为34wt%,温度为63℃;第三道凝固的浓度为22wt%,温度为68℃。

[0088] (3) 牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为3,温度96℃的热水牵伸;再经过9道,68℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-3%。

[0089] (4) 上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为1.0wt%;第二道上油的浓度为2.2wt%。

[0090] (5) 蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2.5公斤,牵伸倍数为3.5。

[0091] (6) 蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2.5公斤,牵伸倍数为-5%,收丝速度为48m/min,收丝的张力为3.5cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度6.95cN/dtex,CV值5.30%;断裂伸长率16.35%,CV值5.08%,100小时内凝固浴断丝质量为0.7g。

[0092] 【实施例8】

[0093] (1) 纺丝原液制备:将113kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、0.3kg衣康酸、0.1kg甲基丙烯磺酸钠、0.8kg偶氮二异丁腈(AIBN)和385kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氮气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度60℃。当转化率达到70%时,升高温度5℃到65℃,继续反应;当转化率达到90%时,升高温度5℃到70℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间20小时。开始脱单8小时,控制温度70℃,压力300Pa;静置

脱泡12小时,控制温度75℃,压力200Pa。

[0094] 纺丝原液分子量8万,分子量分布3.5,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)70Pa·s,残单丙烯腈含量1700ppm。

[0095] (2)凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为65℃,通过喷丝头挤出后经过3道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为78wt%,温度为64℃;第二道凝固的浓度为39wt%,温度为57℃;第三道凝固的浓度为15wt%,温度为69℃。

[0096] (3)牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为7,温度98℃的热水牵伸;再经过9道,79℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-3%。

[0097] (4)上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为0.9wt%;第二道上油的浓度为1.6wt%。

[0098] (5)蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2.5公斤,牵伸倍数为1.8。

[0099] (6)蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2公斤,牵伸倍数为-4%,收丝速度为66m/min,收丝的张力为3.0cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度7.02cN/dtex,CV值5.08%;断裂伸长率9.54%,CV值4.39%,100小时内凝固浴断丝质量为0.5g。

[0100] 【实施例9】

[0101] (1)纺丝原液制备:将113kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、1.3kg衣康酸、0.8kg甲基丙烯磺酸钠、0.92kg偶氮二异丁腈(AIBN)和385kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器,搅拌均匀,封闭反应器,氩气保护微正压下开始恒温反应,控制反应温度60℃。当转化率达到70%时,升高温度5℃到65℃,继续反应;当转化率达到90%时,升高温度5℃到70℃,继续反应;当转化率达到95%时停止聚合,聚合总时间18小时。开始脱单8小时,控制温度70℃,压力300Pa;静置脱泡12小时,控制温度75℃,压力200Pa。

[0102] 纺丝原液分子量6.5万,分子量分布3.2,原液粘度(@8s⁻¹@60℃)75Pa·s,残单丙烯腈含量1600ppm。

[0103] (2)凝固成型:本发明采用湿法纺丝的方法进行制备,纺丝原液经过计量泵计量,过滤后,纺丝溶液管道,过滤器和纺丝组件的保温温度为60℃,通过喷丝头挤出后经过3道凝固,得到初生纤维;第一道凝固的浓度为68wt%,温度为60℃;第二道凝固的浓度为35wt%,温度为63℃;第三道凝固的浓度为22wt%,温度为68℃。

[0104] (3)牵伸及水洗:初生纤维经过总倍数为6,温度95℃的热水牵伸;再经过9道,80℃的水洗,水洗采用阶梯升温的方式,水洗的牵伸倍数为-5%。

[0105] (4)上油及干燥致密化:将步骤(3)得到的纤维,进行2道上油和4道的干燥致密化,2道上油;第一道上油的浓度为1.1wt%;第二道上油的浓度为2.3wt%。

[0106] (5)蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2.5公斤,牵伸倍数为2.2。

[0107] (6)蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2公斤,牵伸倍数为-3%,收丝速度为55m/min,收丝的张力为3.0cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度5.75cN/dtex,CV值5.28%;断

裂伸长率14.25%，CV值5.36%，100小时内凝固浴断丝质量为0.8g。

[0108] 【比较例1】

[0109] (1) 纺丝原液制备：将99kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、0.5kg衣康酸(IA)、0.25kg甲基丙烯酸磺酸钠、0.5kg偶氮二异丁腈(AIBN)和390kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器，搅拌均匀，封闭反应器，氮气保护微正压下开始恒温反应，控制反应温度60℃。当转化率达到95%时停止聚合，聚合总时间28小时。开始脱单8小时，控制温度70℃，压力200Pa；静置脱泡12小时，控制温度75℃，压力150Pa。

[0110] 纺丝原液分子量5.7万，分子量分布6.0，原液粘度(@8s⁻¹@60℃)85Pa·s，残单丙烯腈含量8000ppm。

[0111] (2) 凝固成型：本发明采用湿法纺丝的方法进行制备，纺丝原液经过计量泵计量，过滤后，纺丝溶液管道，过滤器和纺丝组件的保温温度为60℃，通过喷丝头挤出后经过2道凝固，得到初生纤维；第一道凝固的浓度为55wt%，温度为45℃；第二道凝固的浓度为35wt%，温度为30℃；第三道凝固的浓度为20wt%，温度为25℃。

[0112] (3) 牵伸及水洗：初生纤维经过总倍数为4，温度95℃的热水牵伸；再经过4道，60℃的水洗，水洗采用阶梯升温的方式，水洗的牵伸倍数为-3%。

[0113] (4) 上油及干燥致密化：将步骤(3)得到的纤维，进行2道上油和4道的干燥致密化，2道上油；第一道上油的浓度为1wt%；第二道上油的浓度为2wt%。

[0114] (5) 蒸汽牵伸：将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸，蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气，水蒸气压力为3公斤，牵伸倍数为3。

[0115] (6) 蒸汽热定型及收丝：将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝，蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气，水蒸气压力为2公斤，牵伸倍数为-5%，收丝速度为20m/min，收丝的张力为2cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度5.25cN/dtex，CV值16.60%；断裂伸长率12.65%，CV值16.32%，100小时内凝固浴断丝质量为5.5g。

[0116] 【比较例2】

[0117] (1) 纺丝原液制备：将99kg经蒸馏的丙烯腈(AN)、0.5kg衣康酸(IA)、0.25kg甲基丙烯酸磺酸钠、0.5kg偶氮二异丁腈(AIBN)和390kg二甲基亚砜(DMSO)加入到反应器，搅拌均匀，封闭反应器，氮气保护微正压下开始恒温反应，控制反应温度60℃。当转化率达到70%时，升高温度5℃到65℃，继续反应，当转化率达到95%时停止聚合，聚合总时间24小时。开始脱单8小时，控制温度70℃，压力200Pa；静置脱泡12小时，控制温度75℃，压力150Pa。

[0118] 纺丝原液分子量6.4万，分子量分布5.2，原液粘度(@8s⁻¹@60℃)78Pa·s，残单丙烯腈含量5600ppm。

[0119] (2) 凝固成型：本发明采用湿法纺丝的方法进行制备，纺丝原液经过计量泵计量，过滤后，纺丝溶液管道，过滤器和纺丝组件的保温温度为60℃，通过喷丝头挤出后经过2道凝固，得到初生纤维；第一道凝固的浓度为55wt%，温度为45℃；第二道凝固的浓度为35wt%，温度为30℃；第三道凝固的浓度为20wt%，温度为25℃。

[0120] (3) 牵伸及水洗：初生纤维经过总倍数为4，温度95℃的热水牵伸；再经过4道，60℃的水洗，水洗采用阶梯升温的方式，水洗的牵伸倍数为-3%。

[0121] (4) 上油及干燥致密化：将步骤(3)得到的纤维，进行2道上油和4道的干燥致密化，2道上油；第一道上油的浓度为1wt%；第二道上油的浓度为2wt%。

[0122] (5) 蒸汽牵伸:将步骤(4)得到的纤维进行蒸汽牵伸,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为3公斤,牵伸倍数为3。

[0123] (6) 蒸汽热定型及收丝:将步骤(5)得到的纤维进行蒸汽热定型后收丝,蒸汽牵伸工段使用的介质为饱和水蒸气,水蒸气压力为2公斤,牵伸倍数为-5%,收丝速度为20m/min,收丝的张力为2cN/dtex。最终产品聚丙烯腈原丝强度4.48cN/dtex,CV值15.10%;断裂伸长率13.5%,CV值15.25%,100小时内凝固浴断丝质量为4.5g。

[0124] 由比较例1、比较例2和实施例1可以看出,采用梯度升温的聚合方式制备的纺丝溶液进行纺丝,可以缩短聚合反应的时间,降低纺丝原液的分子量分布和残单含量;减少凝固浴中的断丝,降低聚丙烯腈原丝力学性能的离散系数。