



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103314035 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201280005113.X

(22)申请日 2012.01.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103314035 A

(43)申请公布日 2013.09.18

(30)优先权数据

61/432350 2011.01.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/021220 2012.01.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/097236 EN 2012.07.19

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 K-S.李 F.K.马尔朗 C.W.纽顿

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08G 69/32(2006.01)

C08L 77/10(2006.01)

D01F 6/60(2006.01)

(56)对比文件

CN 101542026 A, 2009.09.23,

CN 101611182 A, 2009.12.23,

CN 101542026 A, 2009.09.23,

CN 1882635 A, 2006.12.20,

审查员 涂赤枫

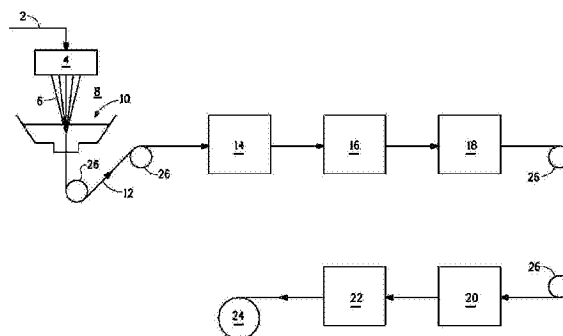
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

经中和的共聚物屑粒及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种共聚物屑粒,其衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚,所述共聚物屑粒具有至少3dl/g的特性粘度具有小于0.4mol/Kg的可滴定酸。此外,本发明还涉及由此类聚合物屑粒形成的长丝和纱线以及用于形成所述长丝和纱线的方法。



1. 共聚物屑粒, 所述共聚物屑粒衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚, 所述共聚物屑粒具有在5-9范围内的pH、至少3dl/g的特性粘度并且具有小于0.4mol/Kg的可滴定酸。

2. 根据权利要求1所述的共聚物屑粒, 所述共聚物屑粒具有小于0.1mol/Kg的可滴定酸。

3. 根据权利要求1所述的共聚物屑粒, 所述共聚物屑粒具有小于0.05mol/Kg的可滴定酸。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的共聚物屑粒, 其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑与对苯二胺的摩尔比率为30/70至85/15。

5. 根据权利要求4所述的共聚物屑粒, 其中所述比率为45/55至85/15。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的共聚物屑粒, 其中所述共聚物屑粒在25℃下具有至少4dl/g的特性粘度。

7. 根据权利要求6所述的共聚物屑粒, 其中所述共聚物屑粒在25℃下具有至少5dl/g的特性粘度。

8. 方法, 包括以下步骤:

a) 提供衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚的共聚物屑粒, 所述共聚物屑粒包含酸副产物或杂质;

b) 使所述共聚物屑粒与碱接触以与所述酸形成盐; 以及

c) 除去所述盐的至少一部分以形成经中和的共聚物颗粒,

其中使所述碱与所述共聚物屑粒接触一段足以提供具有小于0.4mol/Kg的可滴定酸的共聚物的时间; 并且

其中所述经中和的共聚物颗粒具有在5-9范围内的pH和至少3dl/g的特性粘度。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中在步骤b)之前, 用含水介质预洗涤所述共聚物屑粒。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述含水介质是水。

11. 根据权利要求8-10中任一项所述的方法, 还包括:

d) 形成所述经中和的共聚物颗粒在酸溶剂中的可纺丝溶液。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述酸溶剂为硫酸。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述硫酸为至少96%的。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述硫酸为至少98%的。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述硫酸为至少100%的。

16. 根据权利要求11所述的方法, 还包括:

e) 由所述溶液纺丝长丝。

17. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述共聚物在25℃下具有至少5dl/g的特性粘度。

18. 形成芳族聚酰胺纱线的方法, 包括将衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚的共聚物溶解在硫酸中以形成纺丝溶液, 其中所述共聚物在形成所述纺丝溶液之前被中和; 所述共聚物具有在5-9范围内的pH、至少3dl/g的特性粘度并且具有小于0.4mol/Kg的可滴定酸。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑与对苯二

胺的摩尔比率为30/70至85/15。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述比率为45/55至85/15。

21. 根据权利要求18-20中任一项所述的方法, 其中所述硫酸为至少96%的。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述硫酸为至少98%的。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述硫酸为至少100%的。

24. 根据权利要求18-20中任一项所述的方法, 还包括通过喷丝头纺丝所述纺丝溶液以形成一根或多根长丝。

25. 根据权利要求18-20中任一项所述的方法, 其中所述共聚物在25℃下具有至少5dl/g的特性粘度。

26. 根据权利要求24所述的方法, 还包括合并多根长丝以形成纱线。

27. 根据权利要求25所述的方法, 还包括合并多根长丝以形成纱线。

28. 通过权利要求18-27中任一项所述的方法制成的纱线。

经中和的共聚物屑粒及其制备方法

技术领域

[0001] 本专利申请涉及聚合物中酸的中和,所述聚合物衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚。

背景技术

[0002] 在过去几十年中聚合物化学和技术的发展启动了高性能聚合纤维的发展。例如,刚性棒状和半刚性棒状聚合物的液晶聚合物溶液可通过将液晶聚合物溶液纺丝成纺液长丝,从纺液长丝去除溶剂,洗涤和干燥纤维;并且如果需要进一步加热处理干燥的纤维而形成高强度纤维。高性能聚合物纤维的一个例子是对位芳族聚酰胺纤维例如聚(对苯二甲酰对苯二胺)(“PPD-T”或“PPTA”)。

[0003] 纤维强度通常与一种或多种聚合物参数相关,包括组成、分子量、分子间相互作用、主链、残余溶剂或水、大分子取向和处理过程。例如,纤维强度通常随着聚合物长度(即,分子量)、聚合物取向、以及强分子间相互吸引作用的存在而增加。由于高分子量刚性棒状聚合物用于形成由其可纺丝纤维的聚合物溶液(“纺液”),从而增加分子量通常导致增加的纤维强度。

[0004] 衍生自5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二甲酰氯的纤维是本领域已知的。盐酸作为聚合反应的副产物产生。大多数由此种共聚物制成的纤维通常直接由聚合溶液纺丝而无需进一步处理。此种共聚物是俄国制造的高强度纤维(例如以商品名Armos[®]和Rusar[®])的基础。参见俄国专利申请2,045,586。然而,可从聚合溶液中分离所述共聚物,然后将其再溶解在另一种溶剂中,通常为硫酸,从而纺丝纤维。用该方法,有时用水洗涤所述共聚物试图除去来自聚合反应的HCl酸副产物。然而,简单的水洗不能从共聚物除去足够量的HCl。一旦将共聚物再溶解于硫酸中,则该残余的HCl就会挥发,在共聚物纺丝溶液中形成气泡,据信该气泡影响长丝的最终质量和机械强度。

[0005] 由聚合溶液直接制备共聚物纤维而产生用于弹道和其它芳族聚酰胺最终用途的合格产品的已知方法非常昂贵并具有非常低的投资经济性。因而,本领域需要制造方法,其中共聚物被溶解在普通溶剂中,例如硫酸,其与本领域的已知方法相比具有改善的经济性并且提供了具有优异物理特性的共聚物纤维。

发明内容

[0006] 本发明涉及衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚的共聚物屑粒,所述共聚物屑粒具有至少3dl/g的特性粘度度和小于0.4mol/Kg的可滴定酸。在一些实施例中,所述共聚物屑粒具有小于0.1mol/Kg的可滴定酸或小于0.05mol/Kg的可滴定酸。所述共聚物具有30/70至85/15的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑与对苯二胺的摩尔比率。在一些优选的实施例中,所述共聚物具有的摩尔比率为45/55至85/15。

[0007] 优选的共聚物的特性粘度为至少4dl/g。本发明还涉及由此类聚合物屑粒形成的

长丝和纱线以及用于形成所述长丝和纱线的方法。

[0008] 在一些方面,本发明还涉及方法,所述方法包括以下步骤:a)提供衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚的共聚物屑粒,所述共聚物屑粒具有酸副产物或杂质;b)使所述共聚物屑粒与碱接触以与副产物或杂质形成盐;和c)除去盐的至少一部分以形成经中和的共聚物屑粒,其中使所述碱与所述共聚物屑粒接触一段足以提供具有小于0.4mol/Kg的可滴定酸的共聚物屑粒的一段时间;并且其中所述经中和的共聚物屑粒具有至少3dl/g的特性粘度。在一些实施例中,在步骤b)之前,用含水介质预洗涤所述共聚物屑粒。在某些实施例中,所述含水介质是水。

[0009] 某些方法还包括附加步骤d)形成经中和的共聚物颗粒在酸溶剂中的可纺丝溶液。一些酸溶剂包括硫酸。在一些实施例中,所述酸溶剂为至少96%、98%、或100%的硫酸。

[0010] 一些方法还包括附加步骤e)由所述溶液纺丝长丝。

[0011] 本发明的一些共聚物在25℃下具有至少约5dl/g的特性粘度。

[0012] 在其它方面,本发明还涉及用于形成纱线的方法,其包括将衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚的共聚物溶解在硫酸中以形成纺丝溶液的步骤,其中所述共聚物在形成所述纺丝溶液之前被中和;所述共聚物具有至少3dl/g的特性粘度并且具有小于0.4mol/Kg的可滴定酸。

[0013] 此外,本发明涉及由长丝制成的纱线,所述长丝通过本文所述的方法制成。

附图说明

[0014] 当结合附图阅读时,可进一步理解上述发明内容以及以下具体实施方式。为了举例说明本发明的目的,在附图中示出了本发明的示例性实施例;然而本发明并不限于所公开的具体方法、组合物及装置。在附图中:

[0015] 图1是纤维制备方法的示意图。

具体实施方式

[0016] 通过参见与附图及实例相关的以下具体实施方式可更易于理解本发明,所述附图及实例形成本公开的一部分。应当理解,本发明并不限于本文所述和/或所示的具体装置、方法、条件或参数,并且本文所用的术语仅为了以举例的方式描述具体实施例的目的,并不旨在限制受权利要求书保护的本发明。

[0017] 如包括所附权利要求的说明书中所用,单数形式“一种”、“一个”和“该/所述”包括复数,并且参考的特定数值包括至少该特定值,除非上下文清楚地另外指明。当表述数值的范围时,另一个实施例包括从一个具体值和/或到另一个具体值。类似地,当数值被表示为近似值时,应当理解,通过利用先行词“大约”,特定值形成另一个实施例。所有范围均包括或结合端值在内。当任何组分或任何公式中的任何变量不止一次出现时,其每次出现的定义与每次在其它地方出现的定义无关。仅在取代基和/或变量的组合形成稳定化合物时,才允许此类组合。

[0018] 本发明涉及一种方法,其高固体份(7%或更高)下在NMP/CaCl₂或DMAC/CaCl₂中进行5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二甲酰氯的聚合,分离共聚物屑粒,将分离的共聚物屑粒溶解在浓硫酸中以形成液晶溶液,并且将溶液纺丝成纤维。所谓

“固体份”意指共聚物的质量与溶液的总质量(即共聚物加溶剂的质量)的比率。

[0019] 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二甲酰氯的共聚反应可通过本领域已知的方法来完成。参见,例如PCT专利申请2005/054337和美国专利申请2010/0029159。通常,一种或多种酰基氯和一种或多种芳族二胺可在酰胺极性溶剂例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基咪唑烷酮等中进行反应。在一些实施例中,N-甲基-2-吡咯烷酮是优选的。

[0020] 在一些实施例中,在共聚之前或期间,以适宜的量加入无机盐溶解剂例如氯化锂或氯化钙等,从而提高所得共聚酰胺在酰胺极性溶剂中的溶解度。通常,加入相对于酰胺极性溶剂3至10重量%。在获得期望的聚合度之后,所述共聚物以未经中和屑粒的形式存在。所谓“屑粒”是指所述共聚物为易碎材料或凝胶的形式,当剪切或切割时其容易分离成可识别的分离块状体。所述未经中和的屑粒包括共聚物、聚合溶剂、溶解剂和副产物水以及来自缩合反应的酸,通常为盐酸(HCl)。

[0021] 在聚合反应完成之后,然后使未经中和的屑粒与碱接触,所述碱可为碱性无机化合物,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化钙、氢氧化铵等,通常以含水的形式,加入所述碱以进行HCl副产物的中和反应。如果需要,所述碱性化合物可为有机碱,例如二乙胺或三丁胺或者其它胺。通常,未经中和的共聚物屑粒通过洗涤与含水碱接触,其将酸性副产物转化成盐(通常如果氢氧化钠是所述碱并且HCl是所述酸性副产物则为氯化钠)并且还去除了某些聚合溶剂。如果需要,可将未经中和的共聚物屑粒任选地用水在与碱性无机化合物接触之前先洗涤一次或多次以去除过量的聚合溶剂。一旦将共聚物屑粒中的酸性副产物中和,可采用附加的水洗以除去盐和聚合溶剂并降低屑粒的pH,如果需要。

[0022] 本发明还涉及形成芳族聚酰胺纱线的方法,其包括将衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二甲酰氯的共聚的共聚物屑粒溶解在硫酸中以形成纺丝溶液,其中所述共聚物屑粒在形成所述纺丝溶液之前被中和;所述共聚物具有至少3d1/g的特性粘度并且具有小于0.4mol/Kg的可滴定酸。在一个优选的实施例中,所述共聚物屑粒通过用含水碱洗涤而中和。对苯二甲酰氯还称为对苯二甲酰氯(terephthaloyl chloride)。

[0023] 所述共聚物优选使用溶液纺丝纺丝成纤维。通常,这包括将经中和的共聚物屑粒在适宜的溶剂中溶液化以形成纺丝溶液(还称为纺丝纺液),优选的溶剂是硫酸。发明人已经发现,当将此种经中和的屑粒与硫酸在溶液化步骤中混合时,使用本文所述的已经中和的共聚物屑粒显著降低了纺丝纺液中气泡的形成。如果共聚物屑粒是没有被中和的,则共聚物中的盐酸副产物将会在与硫酸接触时挥发并且在纺丝纺液中形成气泡。由于纺丝纺液的溶液粘度相对较高,在溶液化期间形成的任何此类气泡趋于保留在纺丝纺液中,并且纺成长丝。当在硫酸中溶液化时,经中和的共聚物屑粒提供了基本上无气泡并且因此更均匀的纺丝溶液,据信它提供更均匀的优异的共聚物长丝和纤维。

[0024] 含有本文所述的共聚物的纺丝纺液可使用任意数目的方法纺成纺液长丝;然而,湿法纺丝和“气隙”纺丝是最有名的。用于这些纺丝方法中的喷丝头和浴的一般构造是本领域熟知的,美国专利3,227,793;3,414,645;3,767,756;和5,667,743中的附图说明了对于高强度聚合物的此类纺丝方法。在“气隙”纺丝中,喷丝头通常先将纤维挤出进入气体例如空气中,并且是形成长丝的一种优选方法。

[0025] 据信除了用经中和的共聚物屑粒制备纺丝纺液以外,为了最佳的纤维特性,由酸溶剂纺丝纤维的制造方法不仅附加包括从纺液长丝中萃取酸溶剂的步骤,而且还包括进一步除去和/或中和与纤维中的共聚物相关联或者附着在其上的任何残余的酸。据信如果此操作失效可导致纤维中的共聚物更多潜在的降解并且接着随着时间推移降低纤维的机械性能。

[0026] 图1中显示了制备共聚物长丝或纱线的一种方法。纺液2,包含共聚物和硫酸,通常含有对于聚合物而言足够高的聚合物浓度,从而在挤出和凝固之后形成可接受的长丝6。当所述聚合物是溶致液晶时,纺液2中的聚合物浓度优选足够高以提供液晶纺液。聚合物的浓度优选为至少约7重量%,更优选至少约10重量%并且最优选至少约14重量%。

[0027] 聚合物纺液溶液2可含有添加剂例如抗氧化剂、润滑剂、紫外线遮蔽剂、着色剂等,其通常可被掺入。

[0028] 聚合物纺液溶液2通常通过模头或喷丝头4挤出或纺丝以制备或形成纺液长丝6。喷丝头4优选含有多个孔。喷丝头中孔的数目以及它们的排列并不是至关重要的,但是由于经济原因,期望最大化孔的数目。喷丝头4可含有多达100或1000个或者更多个孔,它们可布置成圆形或网格,或者任何其它期望的布置方式。喷丝头4可使用不被纺液溶液2严重降解的任何材料构成。

[0029] 图1的纺丝方法采用了“气隙”纺丝(有时还称为“干喷”湿纺丝)。纺液2排出喷丝头4并且在非常短的持续时间内进入喷丝头4和凝固浴10之间的间隙8(通常称作“气隙”,虽然它不需要包含空气)。间隙8可包含不引起凝固或不与纺液发生不利反应的任何流体,例如空气、氮气、氩气、氦气或二氧化碳。纺液长丝6横跨气隙8前进,并且被立即引入液体凝固浴中。作为另外一种选择,所述纤维可被“湿纺丝”(未示出)。在湿纺中,喷丝头通常将纤维直接挤出进入凝固浴的液体,并且通常将喷丝头浸没或定位在凝固浴表面的下面。任一纺丝方法都可用于提供用于本发明方法的纤维。在本发明的一些实施例中,气隙纺丝是优选的。

[0030] 长丝6是在含有水或水和硫酸的混合物的凝固浴10中“凝固的”。如果同时挤出多根长丝,它们可在凝固步骤之前、期间或之后被结合成复丝。如本文所用,术语“凝固”并不一定意味着纺液长丝6是流动的液体并且转变成固相。可将纺液长丝6置于足够低的温度下,使得其在进入凝固浴10之前基本上不流动。然而,凝固浴10确实能保证或完成长丝的凝固,即聚合物从纺液溶液2转化为基本上固态的聚合物长丝12。凝固步骤期间去除的溶剂(即硫酸)的量将取决于凝固浴中长丝6的停留时间、浴10的温度以及其中溶剂的浓度。例如,在约23℃的温度下使用18重量%共聚物/硫酸溶液,约一秒的停留时间将去除存在于长丝6中约30%的溶剂。

[0031] 凝固浴之后,可使所述纤维与一个或多个洗涤浴或箱14接触。洗涤可通过将所述纤维浸入浴中或者通过用水溶液喷雾所述纤维来完成。洗涤箱通常包括含有一个或多个辊的封闭箱,其中长丝在退出箱之前多次环绕并穿越该辊行进。当长丝或纱线12环绕辊行进时,会对其喷射洗涤流体。洗涤流体连续收集在箱的底部,并从此处排出。

[0032] 一种或多种洗涤流体的温度优选地大于30℃。也可以蒸气形式(蒸汽)来施用洗涤流体,但以液体形式使用更为方便。优选地,使用多个洗涤浴或箱。纱线12在任何一个洗涤浴或箱14中的停留时间将取决于期望的纱线12中的残留的硫浓度。在连续方法中,在优选的多个洗涤浴和/或箱中的整个洗涤方法的持续时间优选地不大于约10分钟,更优选地大

于约5秒钟。在一些实施例中,整个洗涤方法的持续时间为20秒或更长;在一些实施例中,整个洗涤在400秒或更短的时间内完成。在间歇方法中,整个洗涤方法的持续时间可以大约小时计,多达12至24小时或更长。

[0033] 纱线中硫酸的中和可在浴或箱16中进行。在一些实施例中,中和浴或箱可跟随一个或多个洗涤浴或箱。洗涤可通过将所述纤维浸入浴中或者通过用水溶液喷雾所述纤维来完成。中和可在一个浴或箱或者在多个浴或箱中进行。在一些实施例中,优选用于中和硫酸杂质的碱包括NaOH;KOH;Na₂CO₃;NH₄OH;Ca(OH)₂;NaHCO₃;K₂CO₃;KHCO₃;或三烷基胺(优选三丁胺);其它胺;或它们的混合物。在一个实施例中,碱是水溶性的。在一些优选的实例中,中和溶液是含有0.01至1.25摩尔碱/升,优选0.01至0.5摩尔碱/升的含水碱。阳离子的量也取决于暴露于碱的时间和温度以及洗涤方法。在一些优选的实施例中,所述碱是NaOH或Ca(OH)₂。

[0034] 用碱处理纤维后,所述方法可任选地包括以下步骤:使长丝与含有水或酸的洗涤溶液接触以去除所有或基本上所有过量的碱。这种洗涤溶液可被施用于一个或多个洗涤浴或箱18中。

[0035] 洗涤和中和之后,纤维或纱线12可在干燥器20中干燥以除去水和其它液体。可使用一个或多个干燥器。在某些实施例中,所述干燥器可为烘箱,其使用加热的空气干燥所述纤维。在其它实施例中,可使用加热辊来加热所述纤维。在干燥器中将所述纤维加热到至少约20℃但小于约100℃的温度直到纤维的含水量为20重量%或更低。在一些实施例中,将所述纤维加热到85℃或更低。在一些实施例中,在那些条件下将所述纤维加热直到纤维的含水量为所述纤维的14重量%或更低。发明人已经发现低温干燥是改善纤维强度的优选途径。具体地,发明人已经发现,当不干纱线经历的第一干燥步骤是在温和的温度下进行(即,加热辊、烘箱中的加热气氛等)而不是在商业规模上干燥高强度纤维的连续方法中所使用的通常温度下进行,可获得最佳的纤维强度特性。据信,共聚物纤维比PPD-T均聚物具有更强的对水的亲和力;这种亲和力降低了干燥期间水扩散出聚合物的速率,并且接着如果将不干纱线直接暴露于典型的高的干燥温度下(通常用于产生大的热驱动力并且降低干燥时间),则将会对纤维造成不可挽回的损伤,导致纤维强度降低。在一些实施例中,将所述纤维至少加热到约30℃;在一些实施例中,将所述纤维至少加热到约40℃。

[0036] 干燥器停留时间少于十分钟并且优选少于180秒。所述干燥器可提供氮气或其它非反应性气氛。所述干燥步骤通常在大气压下进行。然而,如果需要,所述步骤可在减压下进行。在一个实施例中,所述纱线或长丝在至少0.1gpd的张力下,优选在2gpd或更大的张力下干燥。

[0037] 干燥步骤之后,将所述纤维优选进一步加热到至少350℃的温度,例如在热定型装置22中进行。可使用一种或多种装置。例如,此类方法可在氮气吹扫的管炉22中进行以增加韧度和/或减少长丝中分子的机械应变。在一些实施例中,将所述纤维或纱线加热到至少400℃的温度。在一个实施例中,将所述长丝进一步地在1gpd或更小的张力下,使用仅足够牵引纱线通过加热装置的张力加热。

[0038] 在一些实施例中,所述加热是多步方法。例如,在第一步中,将所述纤维或纱线在200至360℃的温度下在至少0.2cN/dtex的张力下加热,接着进行第二加热步骤,其中将所述纤维或纱线在370至500℃的温度下在小于1cN/dtex的张力下加热。

[0039] 最后,将长丝或纱线12在卷绕装置24上缠绕包装。辊、插脚、导引和/或机械化装置26被适宜地定位以将所述长丝或纱线通过所述方法传输。此类装置是本领域熟知的并且可使用任何适宜的装置。

[0040] 聚合物的分子量通常根据一种或多种稀释溶液粘度测量而监测或者与其相关联。因此,相对粘度(V_{rel} 或 η_{rel} 或 n_{rel})和特性粘度(V_{inh} 或 η_{inh} 或 n_{inh})的稀释溶液测量通常用于监测聚合物的分子量。根据以下表达式,稀释聚合物溶液的相对粘度和特性粘度是相关联的

$$[0041] \quad V_{inh} = \ln(V_{rel})/C,$$

[0042] 其中, $\ln$ 是自然对数函数并且C是聚合物溶液的浓度。 V_{rel} 是无单位比值,因此 V_{inh} 以浓度倒数单位表达,通常作为分升/克("dl/g")。

[0043] 本发明还进一步部分地涉及纱线,其包含多根本发明的长丝,包含本发明的长丝或纱线的织物,以及制品,其包括本发明的织物。为了本文的目的,"织物"意指任何机织、针织或非织造结构。所谓"机织"意指任何织物编织,例如平织、四经破缎纹织、方平织、缎纹编织、斜纹编织等。所谓"针织"意指通过将一个或多个经线、纤维或复丝纱线相互环连或相互交叉而制备的结构。所谓"非织造"意指纤维网络,包括单向纤维(如果在基质树脂中含有),毡等。

[0044] "纤维"是指相对柔韧的、具有高的长宽比的物质单元,其中所述宽度跨越垂直于其长度的横截面区域。在本文中,术语"纤维"与术语"长丝"互换使用。本文所述的长丝横截面可为任何形状,但是通常为圆形或菜豆形。纺丝到卷装中线轴上的纤维称作连续纤维。纤维可被切割成短长度,称作短纤维。纤维可被切割成更小的长度,称作絮状物。本文使用的术语"纱线"包括长丝的丝束,还称为复丝纱线;或包括多根纤维的绳;或纺丝的短纤纱。纱线可被缠结和/或加捻。

[0045] 测试方法

[0046] 根据ASTM D885确定纱线韧度,其是纱线的最大或者断裂应力,表达为每单元横截面积上的力,以giga-Pascals(GPa)的形式,或者为每单位质量每长度上的力,以克/丹尼尔或克/分特的形式。

[0047] 使用溶液在0.5g/dl的聚合物浓度(C)下并且在25℃的温度下确定特性粘度,在所述溶液中聚合物被溶解在浓硫酸中,浓度为96重量%。然后以 $\ln(t_{poly}/t_{solv})/C$ 计算特性粘度,其中 t_{poly} 是聚合物溶液的滴落时间,并且 t_{solv} 是纯溶剂的滴落时间。

[0048] 根据ASTM D4239方法B确定硫的百分比。

[0049] 通过以下方法获得纤维的含水量,即将纤维样品第一次称重,将样品在300℃的烘箱中放置20分钟,然后立即对样品再次称重。然后通过从初始样品重量中减去干燥样品重量然后除以干燥样品重量乘以100来计算含水量。

[0050] 可滴定酸的量通过以下方法确定:将2克共聚物样品在90g水和10.00g的0.5M氢氧化钠中浆液化。使浆液沸腾一小时后,用0.5M HCl滴定液体至中性。在这样做时,获得中和所述聚合物所需的净碱(NaOH的摩尔-HCl的摩尔)。

[0051] 给出了许多以下实例以示出本发明的多种实施例,并且其不应被理解为以任何方式进行限制。所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。

[0052] 实例

[0053] 两个实例由相同的聚合物制备。将1.7289g的对苯二胺,8.0043g的5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和10.5257g的对苯二甲酰氯在n-甲基吡咯烷酮中与2.8%的氯化钙(CaCl_2)反应。反应时间为40分钟。回收的共聚物屑粒在瓦林混碎机(Waring Blender)中与400ml的水短切90秒。接着测量该屑粒的pH并且报道于表中作为洗涤1。过滤短切的共聚物屑粒被分为相等的两部分,在实例中标记为第一部分和第二部分。

[0054] 比较例A

[0055] 然后将第一部分共聚物屑粒再用蒸馏水洗涤九次,使得用水总共洗涤十次。每次洗涤由以下步骤组成:向先前洗涤的滤饼中加入蒸馏水直至总质量达到260g,进一步在瓦林混碎机中短切三分钟,测量浆液的pH,然后过滤。每次洗涤(2-10)后的pH示于表中。如由表中的洗涤数据可看出,未获得pH在5-9范围内的聚合物;要获得此类pH显然需要非常多(并且不经济)次数的洗涤。

[0056] 在最终的洗涤之后,将回收的共聚物在真空下在120℃用氮气吹扫干燥。测量的该共聚物样品的特性粘度为6.5dl/g。

[0057] 然后对干燥的共聚物样品通过将2g共聚物在90g水和10.00g的0.5M氢氧化钠中浆液化来分析残余酸。使浆液沸腾一小时后,用0.5M HCl滴定液体至中性。在这样做时,中和所述聚合物所需的净碱(NaOH的摩尔-HCl的摩尔)发现为0.44mol/kg。这产生0.44mol/kg的滴定酸。在该实例中的总体离子浓度为大约0.88mol/kg,因为存在各0.44摩尔的H和Cl与少量其它离子。

[0058] 然后将干燥的共聚物样品溶解于19.6%固体的硫酸中以形成纺液溶液。将所述纺液溶液也置于真空炉中,检测到HCl的特有气味。纺液溶液具有大量的难以提取的气泡。所述溶液可用于制备纤维;然而,这些纤维将具有很多空隙且具有低劣品质,导致强度很差的纱线。

[0059] 实例1

[0060] 第二部分共聚物屑粒具有不同的洗涤序列。洗涤2由以下步骤组成:用4.2g的50%的苛性碱和足量的水至共计260g洗涤此前单一洗涤的共聚物屑粒。共混机运行三分钟后测量pH并过滤所述材料。然后仅用蒸馏水再洗涤共聚物八次。每次洗涤由以下步骤组成:向此前洗涤的滤饼中加入蒸馏水直至总质量达到260g,进一步在瓦林混碎机中短切三分钟,测量浆液的pH并且过滤。每次洗涤(2-10)后的pH示于表中。如由表中的洗涤数据可看出,仅用几次洗涤就很容易地获得了pH在5-9范围内的聚合物。

[0061] 在最终的洗涤之后,将回收的共聚物在真空下在120℃下用氮气吹扫干燥。测量的该共聚物样品的特性粘度为6.8dl/g。据信该数值高于比较例中的树脂是由于当称量聚合物以测量特性粘度时缺少HCl。

[0062] 然后对干燥的共聚物样品通过将2g共聚物在90g水和10.00g的0.5M氢氧化钠中浆液化来分析残余酸。使浆液沸腾一小时后,用0.5M HCl滴定液体至中性。在这样做时,中和所述聚合物所需的净碱(NaOH的摩尔-HCl的摩尔)发现为0.031mol/kg。这产生0.031mol/kg的滴定酸。由于在沸腾期间出现了碱性溶液的少量损失,该结果与零不具有明显的不同。在该实例中的总体离子浓度小于0.10mol/kg,因为存在各0.03摩尔的H和Cl。

[0063] 然后将干燥的共聚物样品溶解于19.6%固体的硫酸中以形成纺液溶液。纺液溶液具有很少的气泡。也将溶液置于真空炉中。没有检测到HCl的气味。所述溶液可用于制备具

有很少空隙的均匀纤维。可收集这些纤维以制备具有良好强度的纱线。

[0064]

表		
洗涤#	比较例 A (pH)	实例 1 (pH)
1	1.5	1.5
2	1.7	12.2
3	2.5	11.7

[0065]

4	2.7	10.4
5	3.0	9.0
6	3.0	8.6
7	2.9	8.5
8	3.0	8.1
9	3.3	8.0
10	3.3	7.5

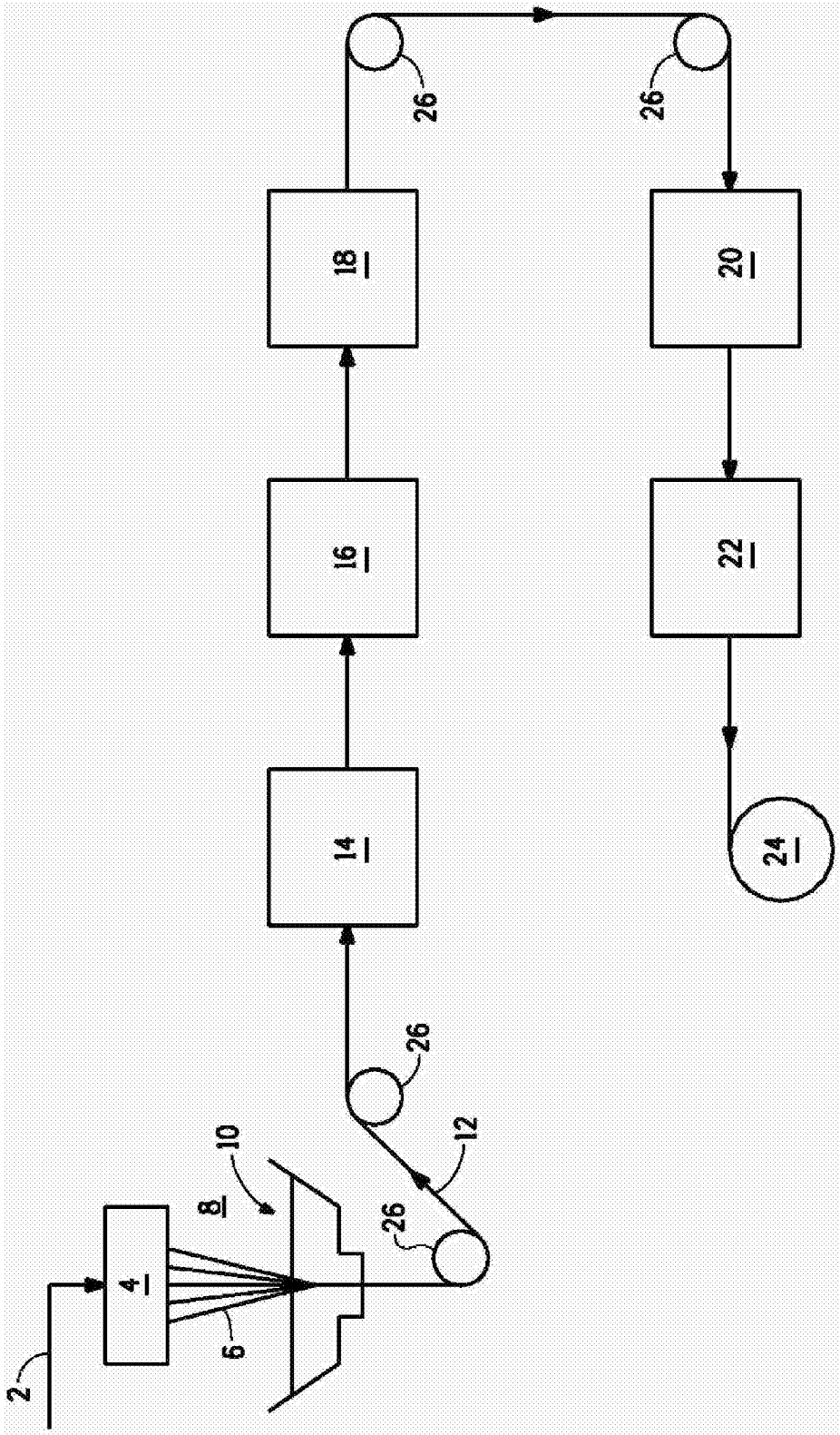


图1