



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101568571 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 200780028438.9

D01D 5/26 (2006.01)

(22) 申请日 2007.07.26

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/834,426 2006.07.31 US

US 5976447 A, 1999.11.02,

US 5273703 A, 1993.12.28,

WO 03080905 A1, 2003.10.02,

US 5674969 A, 1997.10.07,

CN 101203547 A, 2008.06.18,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.01.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/074465 2007.07.26

审查员 吴进高

(87) PCT申请的公布数据

W02008/016825 EN 2008.02.07

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 W·D·贝特斯 J·B·霍瓦内克

V·加巴拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘元金 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08G 73/00 (2006.01)

C08G 73/18 (2006.01)

C08G 73/22 (2006.01)

D01D 5/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

聚芳唑微纤及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供平均直径约 20 ~ 5000nm 的聚合物长丝,该长丝包含特性粘数大于约 20g/dl 的聚芳唑 (polyarenazole)。还提供包含这种长丝的纱线。其它方面涉及包含这类长丝和 / 或纱线的织物和服装。

1. 平均直径 20 ~ 800nm 的聚合物长丝, 该长丝包含特性粘数大于 20dl/g 的聚吡啶并吡咯、聚苯并噻唑 (PBO) 或聚苯并噻唑 (PBZ) 聚合物, 其中所述特性粘数 V_{inh} 按下式与相对粘度关联

$$V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$$

式中, $\ln$ 是自然对数函数, C 是聚合物溶液的浓度, V_{rel} 是聚合物溶液的粘度与不含聚合物的溶剂的粘度之无量纲比, 其中所述特性粘数由聚合物在甲磺酸中浓度为 0.05g/dl 和 30℃ 下测量。

2. 权利要求 1 的聚合物长丝, 其中平均直径为 100 ~ 500nm。

3. 权利要求 1 的聚合物长丝, 其中聚合物的特性粘数大于 25dl/g, 其中所述特性粘数由聚合物在甲磺酸中浓度为 0.05g/dl 和 30℃ 下测量。

4. 权利要求 1 的聚合物长丝, 其中聚吡啶并吡咯聚合物是聚 [2,6-二咪唑并 [4,5-b : 4,5-e]-亚吡啶基-1,4-(2,5-二羟基)苯撑]。

5. 包含权利要求 1 的、长丝强度大于 10g/d 的长丝的纱线。

6. 权利要求 5 的纱线, 其中长丝包含聚 [2,6-二咪唑并-[4,5-b : 4,5-e]-亚吡啶基-1,4-(2,5-二羟基)苯撑]。

7. 包含权利要求 1 的长丝的织物。

8. 包含权利要求 7 的织物的服装。

9. 生产聚吡啶并吡咯、聚苯并噻唑 (PBO) 或聚苯并噻唑 (PBZ) 聚合物长丝的方法, 包含:

把包含特性粘数大于 20dl/g 的聚吡啶并吡咯、PBO 或 PBZ 聚合物的溶液从具有第一所施电压的喷丝板中挤出; 和

把挤出的聚吡啶并吡咯、PBO 或 PBZ 聚合物收集在任选地具有与第一所施电压极性相反的第二所施电压的收集表面上,

其中所述特性粘数 V_{inh} 按下式与相对粘度关联

$$V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$$

式中, $\ln$ 是自然对数函数, C 是聚合物溶液的浓度, V_{rel} 是聚合物溶液的粘度与不含聚合物的溶剂的粘度之无量纲比, 其中所述特性粘数由聚合物在甲磺酸中浓度为 0.05g/dl 和 30℃ 下测量。

10. 权利要求 9 的方法, 其中包含聚吡啶并吡咯、PBO 或 PBZ 聚合物的溶液包含多磷酸作为溶剂。

11. 权利要求 9 的方法, 其中第一所施电压为 1kV ~ 300kV。

12. 权利要求 9 的方法, 其中第二所施电压为 0 ~ 10kV。

13. 权利要求 9 的方法, 其中聚合物是聚 [2,6-二咪唑并 [4,5-b : 4,5-e]-亚吡啶基-1,4-(2,5-二羟基)苯撑]。

14. 权利要求 9 的方法, 其中该方法还包含如下步骤: 使挤出的聚吡啶并吡咯、PBO 或 PBZ 聚合物溶液通过空气间隙。

15. 权利要求 14 的方法, 其中该方法还包含如下步骤: 通过提供沿喷丝板与收集表面之间的方向上的空气流, 使空气间隙内的被挤出聚合物溶液加速。

16. 权利要求 15 的方法, 其中第二所施电压为 0。

聚芳唑微纤及其制造方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 7/31/06 提交的 U. S. 临时专利申请 60/834, 426 的权益, 其公开内容全引于此供参考。

发明领域

[0003] 本申请涉及聚芳唑 (polyarenazole) 微纤及其制造方法。

发明背景

[0004] 某些低旦数纤维已表现出适用于很多最终应用, 如过滤介质、细胞和组织培养基、药物传输系统和专用织物。

[0005] U. S. 专利号 4, 263, 245 描述了某些直径为 20 ~ 200 μm 的低旦数高强度聚双苯并咪唑长丝。

[0006] 含亚微观和大于亚微观纤维的混合物的过滤介质、细粒擦除介质和吸收介质已公开在 U. S. 专利号 6, 315, 806 中。据文献所述, 优选的纤维由聚丙烯聚合物制成。已出版 U. S. 申请号 20050026526 公开了含有粗纤维和直径小于 1 μm 的细纤维的混合物的过滤介质。

[0007] PCT 专利申请号 W0 03/080905 公开了用电-气纺丝法制造纳米纤网。PCT 专利申请号 W0 05/026398 描述了用反应性电纺法生产纳米纤维。

[0008] 生产纤网状原纤材料的方法已公开在已出版 U. S. 申请号 20050048274 中。该方法使聚合物通过电场射向荷电靶。

[0009] 目前仍需要含性能更好的纳米纤维的纤网。

发明概述

[0010] 提供平均直径约 20 ~ 5000nm 的聚合物长丝, 该长丝包含特性粘数大于约 20dl/g 的聚芳唑。在有些实施方案中, 平均直径为约 20 ~ 1000nm。在某些实施方案中, 平均直径为约 20 ~ 800nm。在其它实施方案中, 平均直径为约 100 ~ 500nm。

[0011] 在有些实施方案中, 聚芳唑聚合物的特性粘度大于约 25 dl/g。在另一些实施方案中, 特性粘数大于约 28dl/g。适用的聚芳唑聚合物包括聚吡啶并吡咯聚合物。一种适用的聚吡啶并吡咯聚合物是聚 [2, 6-二咪唑并-[4, 5-b : 4, 5-e]-亚吡啶基-1, 4-(2, 5-二羟基) 苯撑]。

[0012] 还提供包含本文所述长丝的纱线。在有些实施方案中, 纱线的纤维强度大于约 10g/d。

[0013] 本发明还涉及包含本文所述长丝和 / 或纱线的织物和服装。

[0014] 本发明还提供 (制造) 聚芳唑聚合物长丝 (的方法), 包含:

[0015] - 把包含聚芳唑聚合物的溶液从具有第一所施电压的喷丝板中挤出; 和

[0016] - 把挤出的聚芳唑聚合物收集在任选地具有与第一所施电压极性相反的第二所施

电压的收集表面上。

[0017] 在有些实施方案中,包含聚芳唑聚合物的溶液包含多磷酸作为溶剂。

[0018] 在有些实施方案中,第一所施电压为 $\pm 1\text{kV} \sim \pm 300\text{kV}$ 。在有些方法中,第二所施电压与第一所施电压极性相反而且为 $0 \sim \pm 10\text{kV}$ 。

[0019] 在有些实施方案中,本方法还包含使被挤出聚芳唑聚合物溶液通过空气间隙这一步。通过提供沿喷丝板与收集表面之间的方向的空气流,能加速空气间隙内的被挤出聚合物。在有些实施方案中,第二所施电压为 0。

典型实施方案详述

[0020] 提供平均直径约 $20 \sim 5000\text{nm}$ 的聚合物长丝,该长丝包含特性粘数大于约 20dl/g 的聚芳唑聚合物。还提供包含这种长丝的纱线。其它方面涉及包含这种长丝和 / 或纱线的织物和服装。

[0021] 本发明的长丝和纱线利用聚芳唑微纤。聚芳唑聚合物可以通过使干组分混合物与多磷酸 (PPA) 溶液反应而成。干组分可包含吡咯 - 形成单体和金属粉。通过采用本发明的至少一些优选实施方案,能获得这些干组分的精确称量批次。

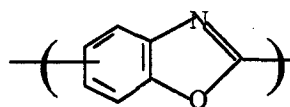
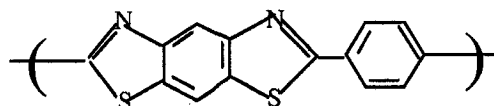
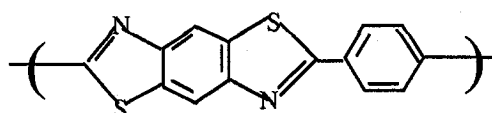
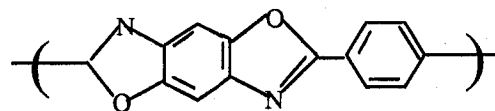
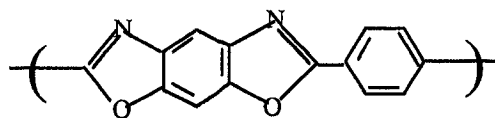
[0022] 吡咯 - 形成单体的实例包括 2,5- 二巯基 - 对苯二胺、对苯二甲酸、双 - (4- 苯甲酸)、含氧双 - (4- 苯甲酸)、2,5- 二羟基对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5- 吡啶并二羧酸、2,6- 萘二羧酸、2,6- 喹啉二羧酸、2,6- 双 (4- 羧基苯基) 吡啶并双咪唑、2,3,5,6- 四氨基吡啶、4,6- 二氨基间苯二酚、2,5- 二氨基氢醌、1,4- 二氨基 - 2,5- 二硫苯,或它们的任意组合。优选吡咯形成单体包括 2,3,5,6- 四氨基吡啶和 2,5- 二羟基对苯二甲酸。在有些实施方案中,优选吡咯 - 形成单体已经过多磷酸化。优选多磷酸化吡咯 - 形成单体在多磷酸和金属催化剂存在下进行聚合。

[0023] 能用金属粉来有助于提高最终聚合物的分子量。金属粉一般包括铁粉、锡粉、钒粉、铬粉和它们的任意组合。

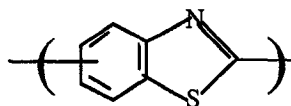
[0024] 混合吡咯 - 形成单体和金属粉,然后使该混合物与多磷酸反应,以形成聚芳唑聚合物溶液。如果需要,能在聚合物溶液中加入额外的多磷酸。

[0025] 聚苯并噁唑 (PBO) 和聚苯并噻唑 (PBZ) 是 2 种适用的聚合物。这些聚合物已描述在 PCT 申请号 WO 93/20400 中。聚苯并噁唑和聚苯并噻唑优选由如下结构的重复单元构成:

[0026]



[0027]



[0028] 聚双苯并咪唑聚合物适用于制造本发明中所用的纤维。这类产物可以用 U. S. 专利 2,895,948 和 U. S. 再版 26,065 中所公开的方法制造。聚双苯并咪唑纤维可以用已知方法,例如公开在 U. S. 专利 3,441,640 和 U. S. 专利 4,263,245 中的那些方法制成。

[0029] 在有些实施方案中,聚苯并咪唑 (PBI) 纤维包含聚双苯并咪唑聚合物。一种有用的聚双苯并咪唑聚合物是聚 (2,2'-(间-苯撑)-5,5'-双苯并咪唑) 聚合物。一种商品 PBI 聚合物是从四氨基联苯和间苯二甲酸二苯酯制成的。

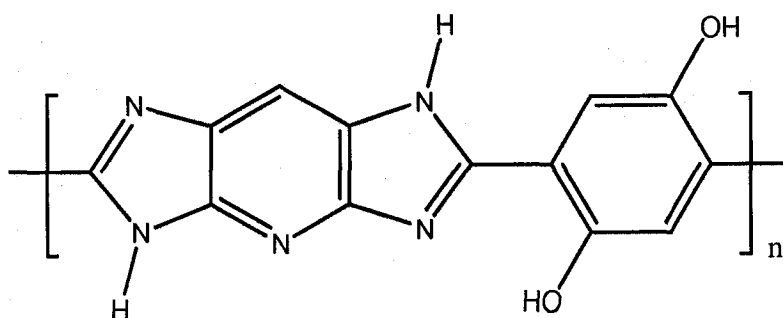
[0030] 虽然所示连接在氮原子上的芳基可以是杂环,但优选它们是碳环;虽然它们可以是稠合或未稠合多环体系,但优选它们是单个 6 元环。虽然示于双吡咯主链上的基团是优选的对苯基,但该基团可以被任何不会干扰聚合物制造的二价有机基团所取代或根本无基团。例如,该基团可以是最多含 12 个碳原子的脂肪基、亚甲代苯基、亚联苯基、双苯基醚,和类似物。

[0031] 用来制造本发明纤维的聚苯并咪唑和聚苯并噻唑应含至少 25 个,优选至少 100 个重复单元。聚合物的制造和这类聚合物的纺丝已公开在前述 PCT 申请 WO 93/20400 中。

[0032] 聚吡啶并双咪唑纤维特别适用于本发明。这类纤维由具有高强度的刚性棒聚合物制成。聚吡啶并双咪唑纤维的特性粘度为至少 20dl/g 或至少 25dl/g 或至少 28dl/g。这类

纤维包含 PIPD 纤维（也称做 **M5[®]** 纤维，而且由聚 [2,6-二咪唑并 [4,5-b:4,5-e]-亚吡啶基 -1,4-(2,5-二羟基) 苯撑] 制成）。PIP 纤维基于如下结构：

[0033]



[0034] 聚吡啶并双咪唑纤维与周知的商品 PBI 纤维或聚苯并咪唑纤维可区分如下：聚苯并咪唑纤维是聚双苯并咪唑纤维。聚双苯并咪唑纤维不是刚性棒聚合物，而且，与聚吡啶并双咪唑相比，具有低纤维强度和低拉伸模量。

[0035] 已报告 PIPD 纤维具有平均模量为约 310GPa (2100g/d) 和平均强度高达约 5.8GPa (39.6g/d) 的潜力。这类纤维已描述在 Brew 等, Composites Science and Technology 1999, 59, 1109; Van der Jagt 和 Beukers, Polymer 1999, 40, 1035; Sikkema, Polymer 1998, 39, 5981; Klop 和 Lammers, Polymer 1999, 39, 5987; Hageman 等, Polymer 1999, 40, 1313 中。

[0036] 制造刚性棒聚吡啶并咪唑聚合物的一种方法已详细公开在授予 Sikkema 等的 U. S. 专利 5,674,969 中。聚吡啶并咪唑聚合物可以通过使干组分混合物与多磷酸 (PPA) 溶液反应而成。干组分可包含吡啶并双咪唑 - 形成单体和金属粉。用来制造本发明织物中所用刚性棒纤维的聚吡啶并双咪唑聚合物应含有至少 25 个，优选至少 100 个重复单元。

[0037] 为本发明的目的，聚吡啶并咪唑聚合物的相对分子量宜表征如下：用合适的溶剂，如甲磺酸，把聚合物产物稀释到聚合物的浓度为 0.05g/dl 并在 30℃ 测量一个或多个稀溶液粘度值。本发明的聚吡啶并咪唑聚合物的分子量增长宜用一个和多个稀溶液粘度测量进行监控和关联。因此，一般都用稀溶液的相对粘度（“ V_{rel} ”或“ η_{rel} ”或“ n_{rel} ”）和特性粘数（“ V_{inh} ”或“ η_{inh} ”或“ n_{inh} ”）测量来监控聚合物的分子量。聚合物稀溶液的相对粘度和特性粘数按下式关联

[0038]
$$V_{inh} = \ln(V_{rel})/C$$

[0039] 式中， $\ln$ 是自然对数函数， C 是聚合物溶液的浓度。 V_{rel} 是聚合物溶液的粘度与不含聚合物的溶剂的粘度之无量纲比，因此 V_{inh} 的单位是浓度的倒数，一般以分升每 g（“dl/g”）表示。

[0040] 因此，在本发明的某些发明点中，生成的聚吡啶并咪唑聚合物，在以聚合物在甲磺酸中浓度为 0.05g/dl 和 30℃ 下表征时，得到聚合物溶液的特性粘数为至少约 20dl/g。由于从本文所公开的本发明生成的较高分子量聚合物产生粘性聚合物溶液，所以聚合物在甲磺酸内约 0.05g/dl 的浓度适合于在合理的时间内测量特性粘数。

[0041] 本领域内周知，超细纤维能用闪蒸纺丝、静电纺丝和熔喷纺丝法制成。超细纤维，如微纤或非织造纤网能通过利用电 - 气纺丝法的方法来生产。在该方法中，使聚合物溶液

从施有高电压的喷丝孔中排出。把纺自喷丝孔的纤维收集在接地的抽吸收集器上。压缩空气一般在喷丝孔的下端注入。这种制造微纤的方法和含有这种纤维的纤网可见诸于 PCT 专利申请 WO 03/080905 中,其公开内容全引于此。

[0042] 如本文所用,术语“纤维”定义为长度与垂直于长度的截面的宽度之比高的较柔软的宏观均匀体。纤维的截面可以呈任意形状,但一般是圆形。本文中,术语“长丝”或“连续纤维”与术语“纤维”可互换地使用。

[0043] 如本文所用,“基础重量”可按 ASTM D-3776 测定,单位为 g/m² 该标准引于此供参考。

[0044] 如本文所用,“纤维直径”可测定如下。对每个微纤层样品摄取 10 张 5000 倍放大的扫描电镜 (SEM) 图象。从每张 SEM 图象上测定 11 根可明显区分的微纤的直径并记录。不包括缺陷 (即微纤团、聚合物滴、微纤交叉点) 在内。计算每个样品的平均纤维直径。

[0045] 术语“强度”和“拉伸强度”是指纤维、纱线或织物的强度 (ISO 5081),按 ASTM D638 测定。非织造纤网的拉伸性能按“纸和板一拉伸性能的测定” (ISO 1924) 测定。

[0046] 参考以下对构成本公开一部分的典型和优选实施方案的详述,可更易理解本发明。应理解,权利要求的范围不限于本文所述和 / 或所示的具体设备、方法、条件或参数,而且本文所用的术语仅为举例说明具体实施方案而无意限定要求权利的发明。此外,如包括所附权利要求在内的本说明书所用,单数形式“一”或“这”包括复数在内,而且,提到的具体数值至少包括那个具体数值,除非上下文另有清楚说明。当表示数值范围时,另一个实施方案包括从一个具体值和 / 或到另一个具体值。同理,当用先行词“约”把数值表示为近似值时,应理解,具体值形成另一个实施方案。所有范围都包括两端在内,而且可组合。

实施例

[0047] 本发明用以下实施例来说明,但无意限制本发明。

[0048] 实施例 1

[0049] 聚合物工艺

[0050] 把 11,580g 120℃ 的多磷酸 (PPA) (84.7% P₂O₅) 从称量罐喂进 1 大气压氮气氛下的 10CV DIT Helicone 混合器 (混合器叶片停转,以免挡住加料口)。在 PPA 已装进混合器后,使叶片以 40rpm 旋转,并启动夹套冷却水,以把 PPA 冷却到 70℃。当 PPA 已冷却时,停止水流并停止混合器叶片以免挡住加料口。

[0051] 在干燥氮 (N₂) 下的称量室内把 3400g P₂O₅ 称进转移仓。使混合器内的 1 大气压 (绝对) 氮压与 N₂- 保护称量室内的 1 大气压相平衡。把 P₂O₅ 转移进 10CV 混合器,然后关闭转移阀。启动混合器叶片并使其逐渐加速到 40rpm。重新启动水冷,并慢慢施加真空,以在 P₂O₅ 混合进 PPA 时使混合物脱气。控制水冷作用,保持混合器内容物在 75(+/-5)℃。把混合器内的压力减到 50mm Hg 并继续混合又 10min。然后停止水流并停止混合器叶片以免挡住加料口。供进 N₂,使压力上升到 1 大气压 (绝对)。

[0052] 在干燥 N₂ 称量室内把 10174g 单体-复合物称进转移仓。此外,在同一称量室内,把 51g 锡粉 (约 325 目) 和 25g 苯甲酸称进另一个 N₂ 保护转移容器。

[0053] 使混合器内的 1 大气压 (绝对) 与 N₂ 保护称量室内的 1 大气压平衡。把单体复合物、锡和苯甲酸转移到 10CV 混合器内,然后关闭转移阀。启动混合器叶片,并逐渐加速到

40rpm。在起动搅拌器时,重新启动水冷,并在混合器叶片已达到 40rpm 速率后,把单体复合物、锡和苯甲酸共混进 PPA 混合物 10min。然后在继续混合时,慢慢施加真空,使混合物脱气。控制水冷作用,保持混合器内容物在 75(+/-5)℃。把混合器内的压力减到 50mm Hg 并继续混合又 10min。然后把混合器叶片速度减到 12rpm 并减小水冷作用,以允许混合器的内容物升温到 85(+/-5)℃。然后,停止混合器叶片,并通进 N₂,使压力上升到 1 大气压,然后把混合器的内容物转移至带有 2 个搅拌器的喂料罐 (DIT 10SC 混合器)。

[0054] 把喂料罐内的反应混合物保持在 110℃ 的温度和 50mm Hg 绝对压力下。2 个搅拌器都以 40rpm 转动。把反应混合物以 10,050g/h 的速度从该罐泵过热交换器,使混合物升温到 137℃,并进入 3 个串联的静态混合反应器,允许 3h 滞留时间以形成齐聚体。在排出静态混合反应器时,把过磷酸 (SPA) (76% P₂O₅) 以 1079g/h 的平均速率注进齐聚体混合物。

[0055] 然后通过静态混合器使齐聚体混合物与 SPA 良好混合并转移到搅拌的缓冲罐内,靠真空除去所有的挥发性物质。搅拌缓冲罐是 DIT 5SC 混合器,温度保持为 137℃。在缓冲罐内的平均滞留时间为 11/4h。

[0056] 混合物的聚合

[0057] 然后在 180℃ 的温度下把齐聚体混合物进一步聚合到所要求的分子量。泵汲齐聚体混合物,使之先通过热交换器,使混合物升温到 180℃,然后通过由静态混合器和对聚合溶液施加 5s⁻¹ 的剪切速率的旋转 Couette 型剪切反应器构成的反应器系统。该反应器系统被保持在 180℃ (+/-5℃),以及在反应器内的滞留时间为 4h。得到含特性粘数为 25dl/g 的聚合物的溶液。

[0058] 纺丝工艺

[0059] 成纤和淬火

[0060] 电-气纺丝法:

[0061] 把 25IV 聚合物在 PPA 中浓度为 20wt% 的溶液 (P₂O₅ 当量浓度为 81.5%) 推进带有荷电喷丝孔的喷丝板组件。喷丝孔的直径为约 0.25mm,长径比为约 10,DCD 为 300mm,纺丝压力为约 6kg/cm²,所施电压为约 50kV。喷丝板组件内喷丝孔数为 51。

[0062] 喷丝孔周围是为电-气纺丝提供高压空气的空气孔。空气速度为约 3000m/min,以及空气温度为约 100℃。

[0063] 用抽吸法把纺出的长丝收集在移动带上,形成纤网。喷丝孔和抽吸收集带之间的距离为 30cm。

[0064] 水解、清洗和干燥

[0065] 用 40℃ 水喷洗纤网 20s。然后使该纤网以 60s 驻留时间通过在 300℃ 下操作的烘箱。然后用水喷法清洗该纤网。水温为 40℃。然后通过让纤网以 40s 驻留时间通过在 150℃ 操作的烘箱使之干燥。

[0066] 实施例 2

[0067] 重复实施例 1 的方法,但空气速度为 0m/min。

[0068] 实施例 3

[0069] [0050] 重复实施例 1 的方法,但在纺丝孔上不施电压。

[0070] 实施例 4

[0071] [0050] 该实施例说明对上述实施例中所制纤网的任选热处理。重复上述实施例的

工艺,但于干燥后,在纤网上涂布抗静电整理剂而非织物整理剂,而且把该纤网立即输送至烘箱而不是卷绕在筒子上。

[0072] 热处理

[0073] 把已干燥纤网输送到电加热带,使纤网升温到 400℃。然后把该纤网输送进 N₂-保护管式烘箱,使纱线升温到 500℃。在排出 N₂ 气氛之前,先让纤网在室温氮气氛内冷却 2s,然后涂布整理剂。然后收集该纤网。