



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103328699 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201280005318. 8

(22) 申请日 2012. 01. 13

(30) 优先权数据

61/432346 2011. 01. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/021267 2012. 01. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/097266 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 W. F. 克诺夫 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.

D01D 5/06(2006. 01)

D01F 6/74(2006. 01)

D02G 3/02(2006. 01)

D01F 6/82(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4018735 A, 1977. 04. 19,

RU 2045586 C1, 1995. 10. 10,

US 2010/0029159 A1, 2010. 02. 04,

CN 101821438 A, 2010. 09. 01,

CN 101611182 A, 2009. 12. 23,

CN 101542026 A, 2009. 09. 23,

WO 2008/061668 A1, 2008. 05. 29,

审查员 陈宁

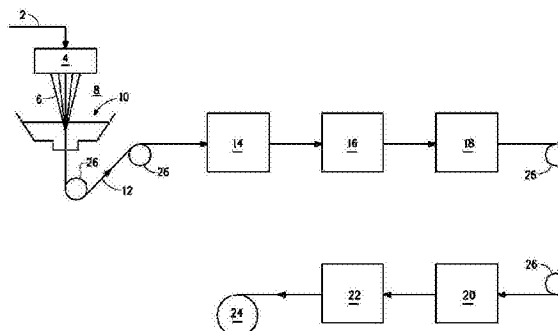
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

共聚物纤维以及制备其的方法

(57) 摘要

本发明涉及纱线,所述纱线衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物,其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与对苯二胺的摩尔的比率为30/70至85/15;其中所述纱线具有大于0.1%的含硫量;并且所述纱线的水解强度保持大于60%。本发明还涉及制备此种纱线的方法。



1. 纱线,所述纱线包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物,其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与所述对苯二胺的摩尔的比率为30/70至85/15;

所述纱线具有大于0.1%的含硫量;并且

所述纱线的水解强度保持大于60%。

2. 根据权利要求1所述的纱线,其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与所述对苯二胺的摩尔的比率为45/55至85/15。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的纱线,其中所述纱线的水解强度保持大于70%。

4. 根据权利要求3所述的纱线,其中所述纱线的水解强度保持大于80%。

5. 根据权利要求1-2中任一项所述的纱线,其中至少20%的咪唑氮处于游离碱状态。

6. 制备纱线的方法,所述纱线衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚,其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与所述对苯二胺的摩尔的比率为30/70至85/15;所述纱线具有大于0.1%的含硫量,所述方法包括:

a) 通过纺丝形成所述纱线并从无机酸溶剂收集所述纱线;以及

b) 用碱性水溶液洗涤所述纱线至少5秒钟;

其中所述纱线的水解强度保持大于60%。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与所述对苯二胺的摩尔的比率为45/55至85/15。

8. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,其中所述纱线的水解强度保持大于70%。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述纱线的水解强度保持大于80%。

10. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,其中所述对苯二胺和5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑与对苯二酰二氯的摩尔比为0.9至1.1。

11. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,还包括:

c) 将所述纱线加热到至少380°C的温度。

12. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,其中至少20%的咪唑环处于游离碱状态。

13. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,还包括在使所述纱线与所述碱性水溶液接触之前和之后用水洗涤所述纱线。

14. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,其中所述碱性水溶液包含氢氧化钠。

15. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,其中所述碱性溶液具有0.01至1.25摩尔碱/升水的浓度。

16. 由长丝制备纱线的方法,所述长丝包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物,所述纱线具有大于0.1%的含硫量,所述方法包括以下步骤:

a) 纺丝并收集载酸纱线;以及

b) 在单独步骤中,首先用碱性溶液洗涤所述载酸纱线以形成中和的纱线,接着热处理所述纱线;

其中所述纱线的水解强度保持大于60%。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述碱性溶液包含氢氧化钠。

18. 根据权利要求16-17中任一项所述的方法,还包括:

c) 将所述纱线加热到至少 380℃ 的温度。

19. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中在用氢氧化钠溶液洗涤前, 在步骤 b) 中的所述纱线首先用含水介质洗涤。

20. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中用所述氢氧化钠溶液和含水介质洗涤在步骤 b) 中的所述纱线共计大于 5 秒钟的时间。

21. 根据权利要求 16-17 中任一项所述的方法, 其中所述洗涤和热处理为连续工序。

共聚物纤维以及制备其的方法

技术领域

[0001] 本专利申请涉及由共聚物组成的纤维和纱线,所述共聚物含有显著量的具有咪唑官能团具有长期水解稳定性的单体以及制备此种纤维和纱线的方法。

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物纤维的发展。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、对苯二胺和对苯二酰二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。

[0005] 此前,衍生自5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二酰二氯的共聚物的纤维,当从硫酸溶液纺丝时极难有效中和是不欣赏的;这些纤维以比其它芳族聚酰胺均聚物高得多的程度保持所述硫酸。存在大量的技术教导表明,由芳族聚酰胺均聚物聚(对苯二甲酰对苯二胺)的硫酸溶液制成的纤维可被快速的中和/洗涤,因为均聚物不具有连接至硫酸的可估位点。5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二酰二氯的共聚物,由于咪唑官能团,据信具有多个位点实际地将硫酸连接至聚合物链。因此先前的用于通常均聚物纤维加工的中和/洗涤技术对这些共聚物纤维来说是不够的。

[0006] 进一步相信,共聚物纤维必须被充分地洗涤和中和以除去基本上所有的硫酸以提供具有长期水解稳定性的纤维和/或纱线。因此,需要新的方法来洗涤和中和这些共聚物纤维。

[0007] 由聚合溶液直接制备共聚物纤维而制备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长效物理特性的共聚物纤维。

发明内容

[0008] 在一些实施例中,本发明涉及纱线,所述纱线包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物,其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与对苯二胺的摩尔的比率为30/70至85/15;其中所述纱线具有大于0.1%的含硫量;并且所述纱线的水解强度保持大于60%。在某些实施例中,所述纱线的水解强度保持大于70%或大于80%。在一些纱线中,至少95%的共聚物中的咪唑氮被中和。在一些实施例中,5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与对苯二胺的摩尔的比率为45/55至85/15。

[0009] 本发明还涉及制备纱线的方法,所述纱线衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚,其中5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与对苯二胺的摩尔的比率为30/70至85/15;所述纱线具有大于0.1%的含硫量,所述方法包括:

[0010] a) 通过纺丝形成纱线并从无机酸溶剂收集所述纱线;以及

[0011] b) 用碱性水溶液洗涤所述纱线至少60秒钟;

[0012] 其中所述纱线的水解强度保持大于60%、70%或80%。在一些实施例中,(a)对苯二胺和5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑与(b)对苯二酰二氯的摩尔比为0.9至1.1。在某些实施例中,至少20%的咪唑环处于游离碱状态。在一些实施例中,至少50%的咪唑环处于游离碱状态。在一些其它实施例中,至少75%的咪唑环处于游离碱状态。在一些实施例中,5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑的摩尔与对苯二胺的摩尔的比率为45/55至85/15。

[0013] 所谓“游离碱”意指咪唑环上的氮并非全质子化的;即,咪唑环不以盐的形式存在。

[0014] 一种优选的无机酸溶剂是硫酸。在一些实施例中,硫酸为至少96%、98%或100%。

[0015] 在一些实施例中,所述方法包含c)将所述纱线加热到至少380℃的温度的附加步骤。

[0016] 在一些实施例中,在使所述纱线与所述碱性水溶液接触之前和之后用水洗涤所述纱线。在一些实施例中,所述碱性水溶液包含氢氧化钠。在一些实例中,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/升的水溶液。

[0017] 本发明的另一方面还涉及由长丝制备纱线的方法,所述长丝包含衍生自对苯二胺、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑和对苯二酰二氯的共聚的共聚物,所述纱线具有大于0.1%的含硫量,所述方法包括以下步骤:

[0018] a) 纺丝并收集载酸(acid-laden)纱线;以及

[0019] b) 在单独步骤中,首先用碱性溶液洗涤载酸纱线以形成中和的纱线,接着热处理所述纱线;

[0020] 其中所述纱线的水解强度保持大于60%。

[0021] 在某些方法中,用碱性水溶液洗涤在步骤b)中的所述纱线大于60秒钟的一段时间。一些方法还包括步骤:c)将所述纱线加热到至少380℃的温度。

[0022] 在一些方法中,所述碱性溶液包含氢氧化钠。

[0023] 可任选地在用氢氧化钠溶液洗涤前,在步骤b)中的所述纱线首先用含水介质洗涤。

[0024] 在某些方法中,一种或多种洗涤和热处理是连续工序。

附图说明

[0025] 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:

[0026] 图 1 是纤维制备方法的示意图。

[0027] 图 2 呈现了纤维在水解条件下的强度保持%对有效阳离子与含硫量的摩尔比 $([Na]+2[Ca]+[K]-[Cl])/[S]$ 的曲线图。

具体实施方式

[0028] 通过参见与附图以及实例相关的以下具体实施方式可更易于理解本发明,所述附图以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。

[0029] 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”包括复数形式,并且提及的具体数值至少包括该具体值,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。

[0030] 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、对苯二胺和对苯二酰二氯的聚合,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。

[0031] 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑、对苯二胺和对苯二酰二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。

[0032] 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,当剪切时其容易分离成可识别的分离块状体。所述未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)。

[0033] 在聚合反应完成后,然后将未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,未中和的共聚物屑粒通过洗涤与碱的水溶液接触,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)并且还去除了一些聚合溶剂。如果需要,可将未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。

[0034] 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)苯并咪唑和对苯二酰二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 3dl/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。对苯二酰二氯还称为对苯二甲酰氯。

[0035] 所述共聚物优选使用溶液纺丝纺成纤维。通常,这包括将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被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,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。

[0036] 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丝成纺液长丝;然而,湿法纺丝和“气隙”纺丝是最有名的。这些纺丝方法的喷丝头和浴的一般结构是本领域熟知的,美国专利 3,227,793 ;3,414,645 ;3,767,756 ;和 5,667,743 中的附图说明了用于高强度聚合物的此种纺丝方法。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。

[0037] 据信除了用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,从酸溶剂中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。

[0038] 图 1 中显示了制备共聚物纱线的一种方法。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%。

[0039] 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,其是通常可被掺入。

[0040] 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。

[0041] 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 并且以非常短的持续时间进入喷丝头 4 和凝固浴 10 之间的间隙 8（通常被称作“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。

[0042] 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，则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。

[0043] 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，其中纱线在退出所述箱之前多次环绕并穿越所述辊行进。当纱线 12 环绕辊行进时，会对其喷雾洗涤流体。洗涤流体连续收集在箱的底部，并从此处排出。

[0044] 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。在连续工序中，在优选的多个洗涤浴和 / 或箱中的整个洗涤工序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，整个洗涤工序的持续时间为 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。在间歇工序中，整个洗涤工序的持续时间可以大约小时计，多达 12 至 24 小时或更长。

[0045] 中和纱线中的硫酸可在浴或箱 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；NaHCO₃；NH₄OH；Ca(OH)₂；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。

[0046] 用碱处理纤维之后，所述方法可任选地包括以下步骤：使纱线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。

[0047] 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,当未干燥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工序中所使用的通常温度下进行时,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,并且接着如果将未干燥纱线直接暴露于典型的高干燥温度下(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℃。

[0048] 干燥器停留时间少于 10 分钟并且优选少于 180 秒钟。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,所述纱线在至少 0.1gpd 的张力下,优选在 2gpd 或更大的张力下干燥。

[0049] 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,将所述纱线进一步地在 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。

[0050] 在一些实施例中,所述加热是多步工序。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。

[0051] 最后,将纱线 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纱线传输通过所述工序。此类装置是本领域熟知的并且可使用任何适宜的装置。

[0052] 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

$$[0053] \quad V_{inh} = \ln(V_{rel})/C,$$

[0054] 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”)。

[0055] 本发明还进一步部分地涉及织物,其包括本发明的长丝或纱线,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。

[0056] “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。

[0057] 测试方法

[0058] 如通过强度保持测量的促进水解稳定性使用以下方法进行。制备待评价样品的两个 25 米绞丝。一个绞丝吊挂于高压釜中并用饱和蒸汽在 150℃ 下处理 24 小时。然后将两个绞丝在 75 °F (23.0℃) 和 55% 相对湿度的条件下调理最少 24 小时。将各绞丝的样品在手动加捻机上加捻至 33.7 捻度系数(捻度系数=转/米 x 平方根(分特)/100)并根据描述于 ASTM D885 中的方法测量断裂强度。百分比强度保持是通过蒸汽处理纱线的强度除以未处理纱线的强度并乘以 100 计算的。

[0059] 根据 ASTM D885 确定纱线初度,其是纤维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。

[0060] 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 $\ln(t_{\text{poly}}/t_{\text{solv}})/C$ 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。

[0061] 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。

[0062] 硫、钙、钠、钾和氯的 XRF 分析如下进行确定。

[0063] 样品制备:将所述芳族聚酰胺材料通过 SPEX X- 按压机在 10T 的压力下用 1 分钟压成 13mm 直径的片剂。

[0064] XRF 测量:该测量用 Panalytical Axios Advanced X- 射线荧光光度计和用于 13mm 片剂的不锈钢样品夹持器进行。

[0065] 施用以下装置设置:

[0066]

X-射线管:	铯
检测器:	Ca、K、Cl、Na、S 的流通式计数器
过滤器:	无
准直器掩模	10mm
介质:	真空

[0067] 所述装置的设置如下:

[0068]

品系	电压 (kV)	电流 (mA)	2 θ 角(°)	背景偏移 量(°)	T _p (s)	T _b (s)	结晶	准直器 (μ m)	PHD (LL/UL)
Ca-K α	30	133	113.1612	-1.500	50	20	LiF 200	300	31/62
K-K α	25	160	136.7514	-1.7102	50	20	LiF 200	300	34/57
Cl-K α	25	160	92.9500	+/-1.500	50	10	Ge111	300	25/75
S-K α	25	160	110.7828	-1.4124	50	20	Ge111	300	34/58
Na-K α	25	160	28.2010	+/-1.500	50	10	PX1	300	25/75

[0069] 定量的原则是基于 Na-K α -、S-K α -、Cl-K α -、K-K α - 和 Ca-K α - 荧光强度与给出校准线的已知浓度的线性关系,其中所述校准线用于确定未知浓度。

[0070] 经由滴定的纱线中的所述浓度如下确定。称出约 10 克的纱线样品。将 250ml 的蒸馏水和纱线加入不锈钢烧杯中。将 150ml 的 1 当量浓度 NaOH 溶液加入烧杯中。(加入的 NaOH 溶液 (ml) = A) (NaOH 溶液的当量 = B)。覆盖烧杯并置于罩内的热板上,使其沸腾 15 分钟。然后使液体和纱线冷却至室温。将纱线从液体中移除并置于配衡铝盘中,立即一起称量纱线样品和铝盘的重量。(湿纱线 + 锅重量 (g) = C) (锅重量 (g) = D) 然后称量烧杯中剩余液体的重量。(液体重量 = E) 然后将湿纱线样品在真空炉中干燥过夜,然后将干燥的纱线与锅一起称重。(干燥纱线 + 锅重量 = F)

[0071] 然后将烧杯中的 10 克剩余液体置于具有搅拌棒的烧瓶中搅拌。然后向烧瓶中加入三滴溴百里酚蓝指示剂。然后用 0.05 当量浓度的 HCl 滴定样品。向样品中缓慢加入 HCl 直到指示剂颜色由蓝变绿/黄。(0.05N HCl 滴定剂的量 = G) (HCl 溶液的当量浓度 = H) 然后由以下等式计算纱线中酸的百分比:

[0072]

$$\text{纱线中的酸}\% = \left[\frac{A \times B}{1000} - \frac{G \times H}{1000} \times \frac{(E + C - F)}{10} \right] / 2 \times 98 / (F - D) \times 100$$

[0073] 实例

[0074] 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对本发明进行限制。所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。

[0075] 总述

[0076] 共聚物通过将单体对苯二胺 (PPD)、5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑 (DAPBI) 和对苯二甲酰氯 (TCL) 共聚而制备。DAPBI/PPD/TCL 共聚物具有 70/30 的 DAPBI/PPD 摩尔比并以 20% 固体溶解于硫酸中,用类似于对位芳族聚酰胺均聚物使用的干喷湿纺丝工序纺丝。参见美国专利 3,767,756。纱线由九根长丝组成,每根长丝具有约 3 丹尼尔的标称线密度,长丝共聚物的特性粘度为约 4.25dl/g。未洗涤纱线的硫酸含量为如通过滴定测量的约 50%。然后将多个 50 米的样品缠绕在单个管上以进行进一步的测试。

[0077] 实例 1

[0078] 在 ~ 20°C 下将在管上的一个未洗涤纱线样品置于连续补充溢流的去离子水浴中 12 小时。然后将管上的纱线样品与 1 升在水中的 2.0 重量%氢氧化钠 (0.5 摩尔 NaOH/升) 接触放置 1 小时。然后在 ~ 20°C 下将纱线样品置于连续补充溢流的去离子水浴中 1 小时。然后从纱线除去多余的液体并将其在管式烘箱中在 160°C 下干燥。然后在氮气下在第一烘箱中于 300°C 和 4.5cN/分特下热处理所述纱线,然后在第二烘箱中在 450°C 和 0.15cN/分特下处理。关于阳离子的大约量及其计算浓度的数据在表 1 中。有效聚合物阳离子与含硫量

的摩尔比为约 1, 并且预期水解强度保持为约 70%。在表中, 重量 - 百分比、份数 - 每 - 百万份, 和摩尔 - 每 - 千克均为纱线中的元素的。

[0079] 比较例 A 和 B

[0080] 对于比较例 A, 在另一个管上的未洗涤纱线样品上重复实例 1; 然而, 用 0.8 重量% 的氢氧化钠水溶液 (0.2 摩尔 NaOH/ 升) 替代 2.0 重量% 的氢氧化钠水溶液。该降低的碱的浓度提供了对纱线的较小中和力。关于阳离子的大约量及其计算浓度的数据在表 1 中。有效聚合物阳离子与含硫量的摩尔比为约 0.1, 并且预期水解强度保持仅为约 40%。

[0081] 对于比较例 B, 重复实例 A, 然而, 在用 0.8 重量% 的氢氧化钠水溶液洗涤后, 第二次水洗涤从 1 小时洗涤增加至 8 小时洗涤。关于阳离子的大约量及其计算浓度的数据在表 1 中。有效聚合物阳离子与含硫量的摩尔比小于比较例 A (小于约 0.1), 并且预期水解强度保持仅为约 30%。据信 0.8 重量% 氢氧化钠溶液不提供足够的中和力, 处理后的附加洗涤仅简单地除去了氢氧化钠, 这表明了共聚物中和的缓慢动力学。

[0082] 表 1

[0083]

	实例		
	1	A	B
S (重量%)	1	1.8	1.8
Na (重量%)	0.7	0.2	0.1
Ca (ppm)	35	35	35
K (ppm)	20	20	10
Cl (ppm)	100	100	100
S (mol/kg)	0.3	0.6	0.6
Na (mol/kg)	0.3	0.1	0.04
Ca (mol/kg)	痕量	痕量	痕量
K (mol/kg)	痕量	痕量	痕量
Cl (mol/kg)	痕量	痕量	痕量
$[Na]+2[Ca]+[K]-[Cl]/[S]$	~1.0	~0.1	< 0.1
预期的水解 强度保持(%)	70	40	30

[0084] 实例 2

[0085] 重复实例 1, 然而初始水洗涤从 12 小时减少至 8 小时。有效聚合物阳离子与含硫量的摩尔比为约 0.5, 并且预期水解强度保持为约 55%, 小于实例 1, 这反应了第一次水洗涤的影响。

[0086] 实例 3

[0087] 重复实例 1, 然而初始水洗涤从 12 小时增加至 16 小时。有效聚合物阳离子与含硫量的摩尔比为约 2, 并且预期水解强度保持为约 80%, 大于实例 1, 这反应了第一次水洗涤的影响。

[0088] 实例 4

[0089] 重复实例 1, 然而初始水洗涤从 12 小时增加至 48 小时并且使纱线与 1.0 重量% 氢氧化钠水溶液接触 2 小时, 相对于实例 1 中的与 2.0 重量% 氢氧化钠水溶液接触 1 小时。有效聚合物阳离子与含硫量的摩尔比为约 2, 并且预期水解强度保持为约 80%, 大于实例 1,

这进一步反应了时间和浓度对最终结果的影响。表 1 和 2 中的结果图示于图 2 中。

[0090] 表 2

	实例		
	2	3	4
S (重量%)	1.8	0.5	0.2
Na (重量%)	0.7	0.7	0.28
Ca (ppm)	35	35	35
K (ppm)	20	20	15
Cl (ppm)	100	100	100
[0091] S (mol/kg)	0.6	0.2	0.1
Na (mol/kg)	0.3	0.3	0.1
Ca (mol/kg)	痕量	痕量	痕量
K (mol/kg)	痕量	痕量	痕量
Cl (mol/kg)	痕量	痕量	痕量
$[\text{Na}] + 2[\text{Ca}] + [\text{K}] - [\text{Cl}]/[\text{S}]$	0.5	1.9	1.9
预期的水解			
强度保持(%)	55	80	80

[0092] 实例 5

[0093] 在连续工序中如上所述制备纱线,然而每根纱线具有 270 条长丝,每根长丝具有 3 旦尼尔的线密度。凝固的纱线连续地在 10 个顺序洗涤模块中洗涤,每个洗涤模块具有一组两个具有螺旋推进套的辊,每个模块具有 20 个套。除了模块 8 外,所有模块用 ~ 60℃ 的水洗涤所述纱线。模块 8 用 2.0 重量%的 NaOH 水溶液洗涤所述纱线。在每个洗涤模块中的停留时间为约 35 秒钟,总洗涤时间为约 350 秒钟。然后用销轴脱水器从纱线去除过量的液体并将纱线在烘箱中的干燥辊中于 160℃ 下干燥。然后在氮气下在第一烘箱中于 300℃ 和 4.5cN/分特下热处理所述纱线,然后在第二烘箱中在 450℃ 和 0.15cN/分特下处理。有效聚合物阳离子与含硫量的摩尔比为约 1,并且预期水解强度保持为约 70%。

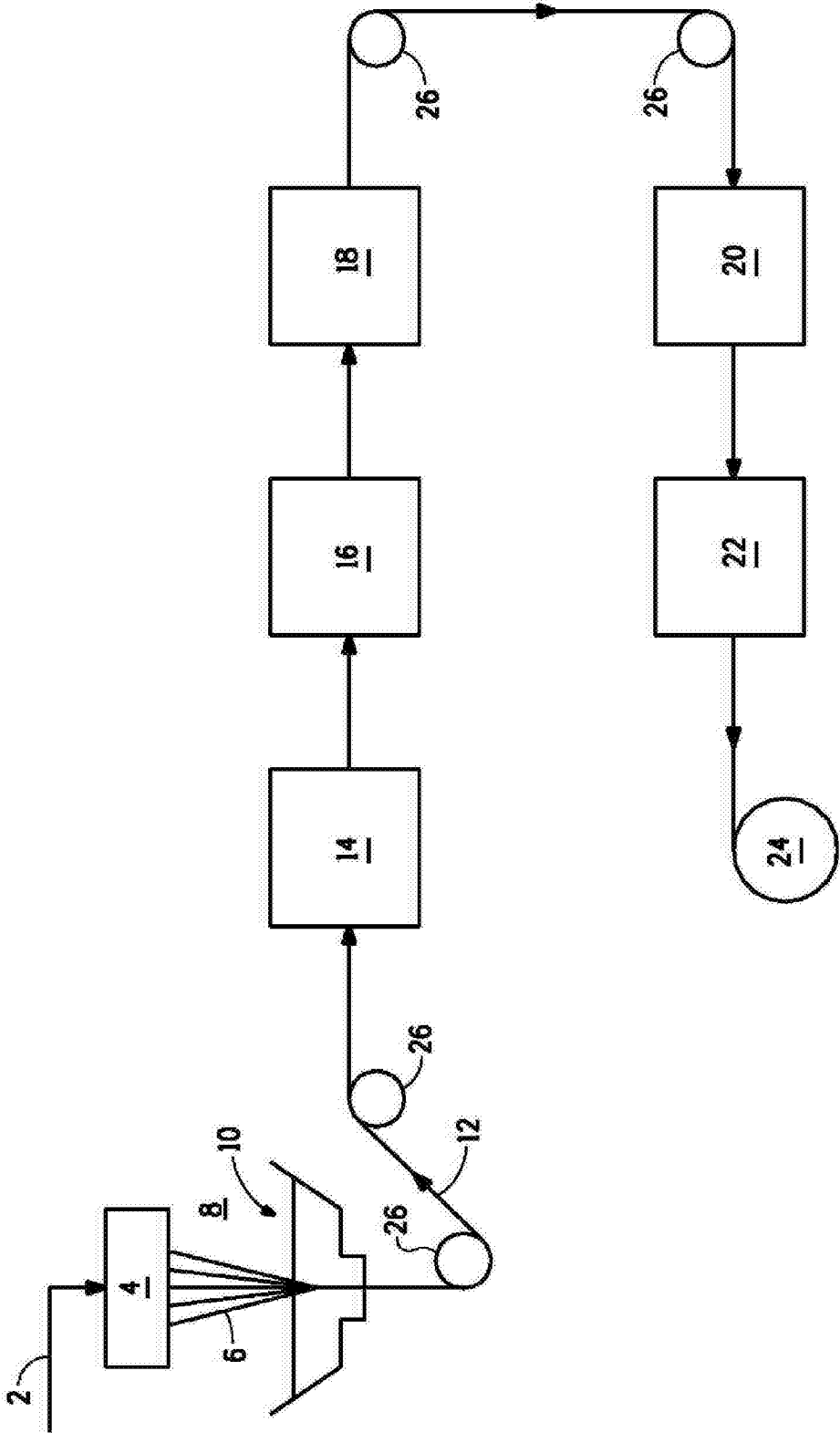


图 1

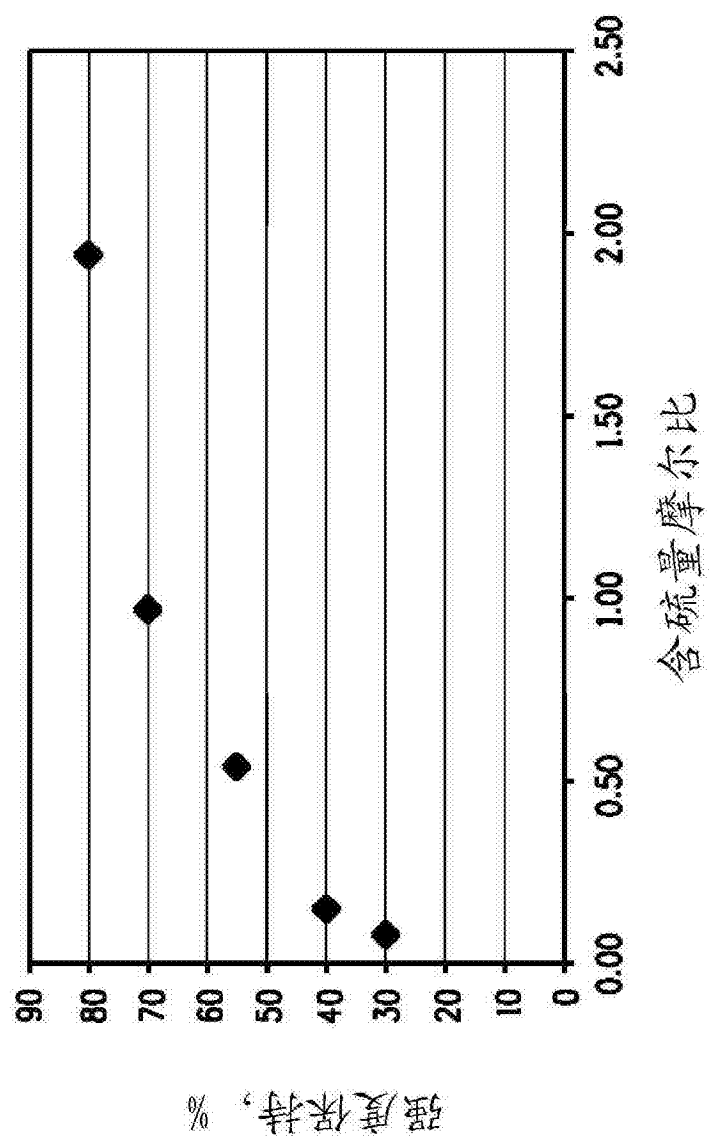


图 2