



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109642354 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 02

(21) 申请号 201780053820.9

(22) 申请日 2017.08.11

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109642354 A

(43) 申请公布日 2019.04.16

(30) 优先权数据  
62/382572 2016.09.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.03.01

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2017/046594 2017.08.11

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/044532 EN 2018.03.08

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M.W.安德森 M.T.阿伦森  
C.W.牛顿 T.W.斯泰鲁克  
B.L.维斯曼 R.朱

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

专利代理师 王伦伟 周齐宏

(51) Int.Cl.  
D02G 3/44 (2006.01)  
D01F 1/04 (2006.01)  
D01F 1/09 (2006.01)  
D01F 8/08 (2006.01)  
D01F 8/12 (2006.01)

审查员 王涵

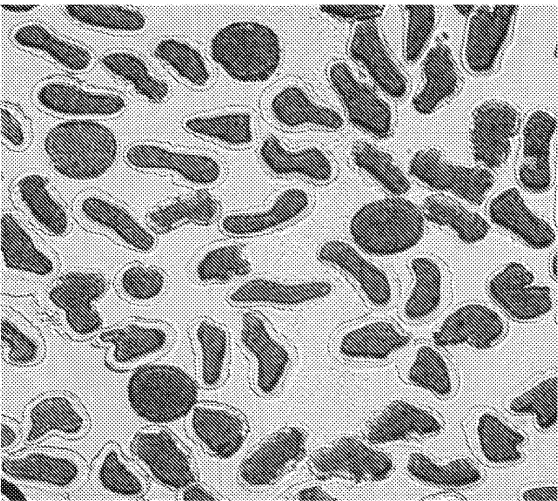
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

含碳的改性聚丙烯腈和芳族聚酰胺双组分  
长丝纱线及其制备方法、以及包含其的织物和热  
防护服制品

(57) 摘要

一种包含多根双组分长丝的纱线,这些双组  
分长丝具有包含第一聚合物组合物的第一区域  
和包含第二聚合物组合物的第二区域,该第一和  
第二区域中的每一个在这些双组分长丝中是单  
独的;每根双组分长丝包含5至60重量百分比的  
该第一聚合物组合物和95至40重量百分比的该  
第二聚合物组合物;其中,该第一聚合物组合物  
包含含有0.5至20重量百分比的均匀分散的碳  
颗粒的芳族聚酰胺聚合物,并且该第二聚合物组  
合物包含不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物;该  
纱线具有0.1至5重量百分比的碳颗粒的总含量。



1. 一种包含多根双组分长丝的纱线，

这些双组分长丝具有包含第一聚合物组合物的第一区域和包含第二聚合物组合物的第二区域，该第一和第二区域中的每一个在这些双组分长丝中是单独的；

每根双组分长丝包含5至60重量百分比的该第一聚合物组合物和95至40重量百分比的该第二聚合物组合物；

其中该第一聚合物组合物包含含有基于该第一组合物中碳颗粒的量的0.5至20重量百分比的、均匀分散在该长丝的第一区域中的离散碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物；并且

其中该第二聚合物组合物包含不含离散碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物；

该纱线具有0.1至5重量百分比的离散碳颗粒的总含量。

2. 如权利要求1所述的纱线，其中每根双组分长丝包含30至60重量百分比的该第一聚合物组合物和70至40重量百分比的该第二聚合物组合物。

3. 如权利要求1或2所述的纱线，其中该第一聚合物组合物包含含有0.5至10重量百分比的离散碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物。

4. 如权利要求1或2中任一项所述的纱线，其中该第二聚合物组合物进一步包含至少一种掩蔽颜料。

5. 如权利要求4所述的纱线，其中该至少一种掩蔽颜料以5至25重量百分比的量存在于该第二聚合物组合物中。

6. 如权利要求5所述的纱线，其中该至少一种掩蔽颜料以10至20重量百分比的量存在于该第二聚合物组合物中。

7. 如权利要求4所述的纱线，其中该至少一种掩蔽颜料以2.5至22.5重量百分比的量存在于这些双组分长丝中。

8. 如权利要求1或2所述的纱线，其中这些双组分长丝具有皮-芯结构，其中该第一区域是芯并且该第二区域是皮。

9. 如权利要求1或2所述的纱线，其中这些双组分长丝具有并排结构，其中该第一区域是该长丝的第一侧并且该第二区域是该长丝的第二侧。

10. 如权利要求1或2所述的纱线，其中该纱线具有0.1至3重量百分比的离散碳颗粒的总含量。

11. 一种织物，其包含如权利要求1至10中任一项所述的纱线。

12. 一种热防护服制品，其包含如权利要求11所述的织物。

13. 一种热防护服制品，其包含如权利要求1至10中任一项所述的纱线。

14. 一种用于形成包含双组分长丝的纱线的方法，每根长丝包含不含离散碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的单独的皮以及包含均匀分散在其中的离散碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的单独的芯，该皮围绕该芯；该方法包括以下步骤：

a) 在溶剂中形成含有该芳族聚酰胺聚合物的第一聚合物溶液，该芳族聚酰胺聚合物溶液进一步包含离散碳颗粒，并且在相同或不同的溶剂中形成不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的第二聚合物溶液；

b) 提供喷丝板组合件，该喷丝板组合件具有用于该第一聚合物溶液和该第二聚合物溶液的分开的入口以及用于使纺丝原液长丝纺丝的多个出口毛细管；

c) 通过将该第一和该第二溶液的多个联合流通过这些出口毛细管挤出到纺丝室中来

形成具有该第二聚合物溶液的皮和该第一聚合物溶液的芯的多根纺丝原液长丝,并且

d) 从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成聚合物长丝的纱线。

15. 如权利要求14所述的方法,其中从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成纱线的步骤d) 包括以下步骤:

i) 将这些纺丝原液长丝与加热的气体在该纺丝室中接触以从这些纺丝原液长丝中去除溶剂从而形成溶剂减少的长丝;

ii) 用水性液体淬灭这些溶剂减少的长丝以冷却这些长丝,形成聚合物长丝的纱线;并且

iii) 通过洗涤和加热该聚合物长丝的纱线从该纱线中进一步提取溶剂。

16. 如权利要求14或15所述的方法,其中该第二聚合物溶液组合物进一步包含至少一种掩蔽颜料。

17. 如权利要求14或15所述的方法,其中该芳族聚酰胺聚合物是聚(间苯二甲酰间苯二胺)。

18. 一种用于形成包含具有并排结构的双组分长丝的纱线的方法,每根长丝包含含有均匀分散在其中的离散碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的单独的第一侧和不含离散碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的单独的第二侧;该方法包括以下步骤:

a) 在溶剂中形成含有该芳族聚酰胺聚合物的第一聚合物溶液,该芳族聚酰胺聚合物溶液进一步包含离散碳颗粒,并且在相同或不同的溶剂中形成不含离散碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的第二聚合物溶液;

b) 提供喷丝板组合件,该喷丝板组合件具有用于该第一聚合物溶液和该第二聚合物溶液的分开的入口以及用于使纺丝原液长丝纺丝的多个出口毛细管;

c) 通过将该第一和该第二溶液的多个联合流通过这些出口毛细管挤出到纺丝室中来形成具有并排取向的该第一聚合物溶液的第一侧和该第二聚合物溶液的第二侧的多根纺丝原液长丝,并且

d) 从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成聚合物长丝的纱线。

19. 如权利要求18所述的方法,其中从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成纱线的步骤d) 包括以下步骤:

i) 将这些纺丝原液长丝与加热的气体在该纺丝室中接触以从这些纺丝原液长丝中去除溶剂从而形成溶剂减少的长丝;

ii) 用水性液体淬灭这些溶剂减少的长丝以冷却这些长丝,形成聚合物长丝的纱线;并且

iii) 通过洗涤和加热该聚合物长丝的纱线从该纱线中进一步提取溶剂。

20. 如权利要求18或19所述的方法,其中该第二聚合物溶液组合物进一步包含至少一种掩蔽颜料。

21. 如权利要求18或19所述的方法,其中该芳族聚酰胺聚合物是聚(间苯二甲酰间苯二胺)。

## 含碳的改性聚丙烯腈和芳族聚酰胺双组分长丝纱线及其制备方法、以及包含其的织物和热防护服制品

### 背景技术

[0001] 技术领域. 本发明涉及适用于电弧保护的双组分长丝纱线, 其中每根长丝具有带有均匀分散在其中的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的单独区域以及不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的单独区域。

[0002] 相关技术的说明. 授予Hu11的美国专利号4,803,453公开了具有抗静电特性的熔纺长丝, 其包含围绕导电聚合物芯的合成热塑性纤维形成聚合物的连续非导电皮, 该导电聚合物芯由分散在热塑性合成聚合物中的导电炭黑构成。

[0003] 授予Nakamura等人的美国专利号4,309,476公开了由单一芳香族聚酰胺材料制成的具有令人满意的染色特性的皮包芯类型的芳香族聚酰胺纤维。当该皮包芯纤维用酸性染料进行染色时, 仅仅皮部分被着色。授予Sasaki等人的美国专利号4,398,995公开了Nakamura的纤维在纸中的用途。

[0004] 授予Moulds的美国专利号3,038,239公开了具有卷曲可逆性的改进的复合长丝。这些长丝具有至少两种呈偏心关系的疏水聚合物, 其中这些疏水聚合物中的一种进一步含有与其混合的少量的具有高吸水率的聚合物。

[0005] 授予Zhu等人的美国专利号7,065,950和7,348,059公开了用于电弧和火焰保护的含有改性聚丙烯腈、对位芳族聚酰胺、和间位芳族聚酰胺纤维的纱线、织物、和服装。当已经发现这些纤维共混物在电弧保护中是非常有用的时候, 电弧保护的任何改进都是受欢迎的, 因为它可以潜在地挽救生命。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及一种包含多根双组分长丝的纱线, 这些双组分长丝具有包含第一聚合物组合物的第一区域和包含第二聚合物组合物的第二区域, 该第一和第二区域中的每一个在这些双组分长丝中是单独的; 每根双组分长丝包含5至60重量百分比的该第一聚合物组合物和95至40重量百分比的该第二聚合物组合物; 其中该第一聚合物组合物包含含有基于该第一组合物中碳颗粒的量的0.5至20重量百分比的、均匀分散在该长丝的第一区域中的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物; 并且其中该第二聚合物组合物包含不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物; 该纱线具有0.1至5重量百分比的碳颗粒的总含量。

[0007] 本发明进一步涉及一种用于形成包含双组分长丝的纱线的方法, 每根长丝包含不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的单独的皮以及包含均匀分散在其中的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的单独的芯, 该皮围绕该芯; 该方法包括以下步骤:

[0008] a) 在溶剂中形成含有该芳族聚酰胺聚合物的第一聚合物溶液, 该芳族聚酰胺聚合物溶液进一步包含碳颗粒, 并且在相同或不同的溶剂中形成不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的第二聚合物溶液;

[0009] b) 提供喷丝板组合件, 该喷丝板组合件具有用于该第一聚合物溶液和该第二聚合物溶液的分开的入口以及用于使纺丝原液长丝纺丝的多个出口毛细管;

[0010] c) 通过将该第一和该第二溶液的多个联合流通过这些出口毛细管挤出到纺丝室中来形成具有该第二聚合物溶液的皮和该第一聚合物溶液的芯的多根纺丝原液长丝,并且

[0011] d) 从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成聚合物长丝的纱线。

[0012] 本发明还涉及一种用于形成包含具有并排结构的双组分长丝的纱线的方法,每根长丝包含含有均匀分散在其中的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的单独的第一侧和不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的单独的第二侧,该方法包括以下步骤:

[0013] a) 在溶剂中形成含有该芳族聚酰胺聚合物的第一聚合物溶液,该芳族聚酰胺聚合物溶液进一步包含碳颗粒,并且在相同或不同的溶剂中形成不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的第二聚合物溶液;

[0014] b) 提供喷丝板组合件,该喷丝板组合件具有用于该第一聚合物溶液和该第二聚合物溶液的分开的入口以及用于使纺丝原液长丝纺丝的多个出口毛细管;

[0015] c) 通过将该第一和该第二溶液的多个联合流通过这些出口毛细管挤出到纺丝室中来形成具有并排取向的该第一聚合物溶液的第一侧和该第二聚合物溶液的第二侧的多根纺丝原液长丝,并且

[0016] d) 从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成聚合物长丝的纱线。

## 附图说明

[0017] 图1是具有不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的皮和包含碳颗粒的聚(间苯二甲酰间苯二胺)聚合物的芯的皮-芯双组分长丝的横截面的光学显微图像。

## 具体实施方式

[0018] 本发明涉及在制造为工人和其他人员提供电弧保护的制品中有用的纱线。电弧闪光是由电弧引起的爆炸性能量释放。电弧典型地涉及数千伏特和数千安培的电流,从而使服装暴露于强烈的入射热和辐射能量。为了给穿着者提供保护,防护衣制品必须抵抗这种入射能量直到穿着者的传递。人们一直认为,当防护衣制品吸收一部分入射能量同时抵抗所谓的“破裂(break-open)”时,这种情况最好。在“破裂”期间,在制品中形成洞。因此,已经设计了用于电弧保护的防护制品或服装,以避免或最小化服装中任何织物层的破裂。

[0019] 已经发现,通过在耐火(即,具有大于21的极限氧指数)且热稳定的纤维的聚合物中添加碳颗粒,可以将织物和服装的电弧性能提高约几乎两倍。如本文使用的,术语“热稳定的”意指当以每分钟10 摄氏度的速率加热至425摄氏度时,聚合物或纤维保持其重量的至少 90%。

[0020] 在织物重量的基础上,当织物中碳颗粒的总量为基于织物中纤维总量的0.1至3重量百分比时,已发现显著的改进。即使在非常低的负载下,这些碳颗粒的存在也可以对如通过ATPV测量的织物电弧性能具有显著影响。对于织物中大于约0.5重量百分比的碳颗粒量发现最佳性能,对于具有约0.75重量百分比或更高碳颗粒的织物,存在  $12\text{cal}/\text{cm}^2$  或更高的优选的性能,特别希望的范围是织物中0.75至2 重量百分比的碳颗粒。

[0021] 特别地,本发明涉及一种包含多根双组分长丝的纱线,这些双组分长丝具有包含第一聚合物组合物的第一区域和包含第二聚合物组合物的第二区域;这些区域在双组分长丝中是单独的并且优选是密度均匀的。优选地,这些区域呈皮-芯结构的形式,其中第一区

域是芯并且第二区域是皮。可替代地,这些区域是并排双组分结构的形式。该第一聚合物组合物包含含有基于该第一组合物中碳颗粒的量的0.5至 20重量百分比的、均匀分散在该长丝的第一区域中的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物。该第二聚合物组合物包含不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物。基于纱线中所有双组分长丝中的碳颗粒的量,纱线具有0.1至 5重量百分比的碳颗粒的总含量。

[0022] 因此,本发明涉及具有碳颗粒的双组分长丝的纱线,其与如在美国专利号7,065,950和7,348,059中公开的改性聚丙烯腈和芳族聚酰胺纤维的共混物相比显著改进了电弧性能。在一些实施例中,长丝可以以纱线、织物或制品的形式进一步着色,以帮助掩蔽纤维中黑色碳颗粒的存在。在一些实施例中,这些双组分长丝进一步包括该改性聚丙烯腈聚合物皮中的纺入颜料,以掩蔽纱线、织物或制品中黑色含碳纤维的存在。

[0023] 纱线包含多根双组分长丝。“双组分”意指长丝由至少两种在某种程度上不同的聚合物组合物形成。由于在制备双组分长丝时需要至少两种不同的聚合物组合物,这意指制备两种不同的聚合物溶液;然而,两种不同的聚合物溶液可以使用相同或不同的溶剂。优选地,用于两种不同的聚合物溶液的溶剂是相同的。

[0024] 这些双组分长丝具有包含第一聚合物组合物的第一区域和包含第二聚合物组合物的第二区域。这些区域在皮-芯结构或并排结构中是单独的并且优选是密度均匀的。皮-芯结构的一个代表性区域是皮,而另一个代表性区域是芯。并排结构可以在横截面上具有更椭圆的形状或狗骨形状,或者可以在横截面上是更加豆形或圆形的,因此代表性区域是长丝的一侧或另一侧。此外,如果两种聚合物的相对量相似,则可以制成并排结构,其中两个侧面或区域尺寸相似并且基本对称;或者可以制成并排结构,其中一侧或一个区域与另一侧或另一个区域重叠;即,一侧或一个区域覆盖另一侧或另一个区域的超过50%的圆周。这可以是当两种聚合物的相对量非常不同时情况,并且一侧或一个区域可以覆盖另一侧或另一个区域的75%或更多的圆周。

[0025] “单独的”意指,该第一聚合物组合物和第二聚合物组合物明显地在长丝中不混合,并且在这两种聚合物区域之间存在清楚的可见边界,该边界可以使用光学或电子显微镜在合适的放大倍数下通过目视检查而看到。在皮-芯结构中,优选皮是连续的。“连续的”意指,在该皮-芯长丝的皮的情况下,皮聚合物完全径向地围绕芯聚合物,并且芯聚合物被皮聚合物覆盖沿着该长丝的长度基本上是线性地连续的。优选地,芯是连续的或半连续的。当提到皮-芯长丝的芯时,“连续”意指芯聚合物沿着长丝的长度基本上线性连续,并且“半连续”意指芯可以具有沿着长丝的微小的线性不连续性,这不明显影响芯中的碳颗粒如所希望的在长丝中起作用的能力。在并排结构中,优选每侧是“连续的”,这意指双组分长丝每侧上的聚合物区域沿其长度基本上是线性连续的。然而,在一些实施例中,含有碳颗粒的区域或侧面可以是连续的或半连续的,其中半连续的意指含有碳颗粒的区域可以具有沿着长丝的微小的线性不连续性,这不明显地影响长丝中的碳颗粒如所希望的在长丝中起作用的能力。关于皮的短语“密度均匀”意指,使用光学或电子显微镜在合适的放大倍数下通过目视检查,该长丝横截面示出了该皮总体上是实心的并且没有讨厌的孔隙率。在优选的实施例中,在该长丝中还存在密度均匀的芯。关于芯并且关于并排结构中每侧的“密度均匀”意指,使用光学或电子显微镜在合适的放大倍数下通过目视检查,大部分长丝横截面显示出这些长丝具有实心的致密的中心或特征,并且相对没有令人讨厌的孔隙率和空隙。换言之,

在一些优选的实施例中,该芯具有基本上实心的横截面和均匀的密度。此外,在一些实施例中,这些皮-芯长丝是卵形、椭圆形、豆形、茧形、狗骨形、或这些的混合物。

[0026] 不存在该芯居中的在该皮中,或者该皮或芯的厚度对于每根长丝是绝对相同的要求,因为每根长丝在形状上可具有微小的差异(由于无能力在形成期间控制这些长丝上的所有力)。然而,使用的这些聚合物或聚合物溶液的相对量可以提供最终的平均尺寸。

[0027] 第一聚合物组合物包含含有0.5至20重量百分比碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物,并且这些碳颗粒均匀地分散在该长丝的第一区域中。当双组分结构是皮芯时,该第一区域是长丝的芯;当双组分结构是并排时,该第一区域是长丝的一侧。短语“均匀分散”意指碳颗粒可以在纤维中希望的区域轴向和径向上都均匀分布的区域中找到。在一些实施例中,该第一聚合物组合物包含含有0.5至15重量百分比的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物;并且在一些其他实施例中,该第一聚合物组合物包含含有0.5至10重量百分比的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物。在一些实施例中,该第一聚合物组合物包含含有0.5至6重量百分比的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物。在一些实施例中,希望该第一聚合物组合物包含含有5至10重量百分比的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物。在一些实施例中,基于每根双组分长丝的总重量,每根长丝具有0.5至3重量百分比的碳颗粒的总含量。

[0028] 该第一聚合物组合物包含芳族聚酰胺聚合物,其优选具有高于空气中氧浓度的极限氧指数(LOI)(即,大于21并且优选大于25)。这意指纤维或仅由该纤维制成的织物在空气中的正常氧浓度下将不支持火焰,并且被认为是耐火的。当以10摄氏度/分钟的速率加热至425摄氏度时,第一聚合物进一步优选保持其重量的至少90%,这意指此聚合物具有高的热稳定性。据信这种耐火且热稳定聚合物与碳颗粒的组合协同地提供了改进的电弧性能。

[0029] 如纤维中存在的,碳颗粒具有10微米或更小、优选平均0.1至5微米的平均粒度;在一些实施例中,优选0.5至3微米的平均粒度。在一些实施例中,0.1至2微米的平均粒度是希望的;并且在一些实施例中,优选0.5至1.5微米的平均粒度。碳颗粒包括诸如由重质石油产品和植物油的不完全燃烧产生的炭黑等的物质。炭黑是具有比烟灰更高但比活性碳更低的表面积与体积比的次晶碳的形式。这些颗粒典型地可以通过在经由纺丝形成纤维之前将碳颗粒添加到纺丝原液中而掺入纤维中。在皮-芯长丝的情况下,含有碳颗粒的第一聚合物组合物优选存在于长丝的芯中。

[0030] 基本上任何可商购的炭黑都可用于将碳颗粒供应到芳族聚酰胺聚合物组合物中。在一个优选的实践中,首先制备炭黑在聚合物溶液、优选芳族聚酰胺聚合物溶液中的分开的稳定分散体,并且然后研磨分散体以获得均匀的颗粒分布。优选在纺丝之前将此分散体注入芳族聚酰胺聚合物溶液中以形成第一聚合物组合物。

[0031] 第二聚合物组合物包含改性聚丙烯腈聚合物,但不含碳颗粒,这意味着含有该组合物的长丝区域不含有如本文所定义的碳颗粒。

[0032] 改性聚丙烯腈聚合物意指,优选地该聚合物是包含30至70重量百分比的丙烯腈以及70至30重量百分比的含卤素的乙烯基单体的共聚物。该含卤素的乙烯基单体是至少一种选自例如氯乙烯、偏二氯乙烯、溴乙烯、偏二溴乙烯等中的单体。

[0033] 在一些实施例中,该改性聚丙烯腈共聚物是与偏二氯乙烯组合的丙烯腈的那些。在一些实施例中,该改性聚丙烯腈共聚物此外具有一种或多种铈氧化物。在一些优选的实施例中,该改性聚丙烯腈共聚物具有小于1.5重量百分比的一种或多种铈氧化物,或者该共



聚物完全没有铈。非常低的铈含量的聚合物和无铈的聚合物可以通过限制在制造期间加入到该共聚物中的任何铈化合物的量或完全消除任何铈化合物来制造。用于改性聚丙烯腈聚合物(包括可以以这种方式改性的那些)的代表性方法公开于美国专利号3,193,602(具有2重量百分比的三氧化铈);美国专利号3,748,302(用以至少2重量百分比并且优选地不大于8重量百分比的量存在的各种铈氧化物制造);以及美国专利号5,208,105和5,506,042(具有8至40重量百分比的铈化合物)中。

[0034] 在一些实施例中,该改性聚丙烯腈聚合物具有至少26的LOI。在一个优选的实施例中,该改性聚丙烯腈聚合物具有至少26的LOI,同时还是无铈的。

[0035] 在一个替代实施例中,该第二聚合物组合物(即,该改性聚丙烯腈聚合物组合物)还具有至少一种均匀分散在其中的颜料,以帮助使其中存在此第二聚合物组合物的区域能够优选掩蔽该长丝的另一区域中碳颗粒的存在。在一些实施例中,该至少一种掩蔽颜料以5至25重量百分比的量存在于该改性聚丙烯腈聚合物组合物中。在一些其他实施例中,该至少一种掩蔽颜料以10至20重量百分比的量存在于该改性聚丙烯腈聚合物组合物中。在一些实施例中,基于双组分长丝总重量,该至少一种掩蔽颜料以2.5至22.5重量百分比的量存在于双组分长丝中。一种特别优选的颜料是二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )。

[0036] 如本文使用的,“芳族聚酰胺”意指其中酰胺( $-\text{CONH}-$ )键联的至少85%被直接附接到两个芳环上的聚酰胺。实际上,添加剂可以与该芳族聚酰胺一起使用,并且已经发现,可以将最高按重量计多达10%的其他聚合物材料与该芳族聚酰胺共混,或者可以使用共聚物,这些共聚物具有多达10%的替代该芳族聚酰胺的二胺的其他二胺或多达10%的替代该芳族聚酰胺的二酰氯的其他二酰氯。合适的芳族聚酰胺纤维被描述于Man-Made Fibers--Science and Technology, Volume 2, Section titled Fiber-Forming Aromatic Polyamides, page 297, W. Black et al., Interscience Publishers[人造纤维-科学与技术,第2卷,标题为形成纤维的芳香族聚酰胺的部分,第297页,W. Black等人,国际科学出版商],1968年中。芳族聚酰胺纤维还公开于美国专利号4,172,938; 3,869,429; 3,819,587; 3,673,143; 3,354,127; 以及3,094,511中。

[0037] 在一些优选的实施例中,该芳族聚酰胺聚合物是间位芳族聚酰胺。间位芳族聚酰胺是其中酰胺键相对于彼此处于间位的芳族聚酰胺。优选地,间位芳族聚酰胺聚合物具有典型地至少约25的LOI。一种优选的间位芳族聚酰胺是聚(间苯二甲酰间苯二胺)。

[0038] 这些双组分长丝包含5至60重量百分比的作为芳族聚酰胺聚合物组合物的第一聚合物组合物和95至40重量百分比的作为改性聚丙烯腈聚合物组合物的第二聚合物组合物。换言之,在皮/芯长丝的情况下,皮/芯重量比是在从95:5至40:60的范围内。在一些实施例中,这些双组分长丝包含5至50重量百分比的该第一聚合物组合物和95至50重量百分比的该第二聚合物组合物,或者从95:5至50:50的范围内的皮/芯重量比。在一些实施例中,这些双组分长丝包含30至60重量百分比的该第一聚合物组合物和70至40重量百分比的该第二聚合物组合物,或者从70:30至40:60的范围内的皮/芯重量比。

[0039] 在一个实施例中,本发明进一步涉及一种用于形成包含双组分长丝的纱线的方法,每根长丝包含不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的单独的、优选密度均匀的皮以及包含均匀分散在其中的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的单独的芯,该皮围绕该芯;该方法包括以下步骤:



[0040] a) 在溶剂中形成含有该芳族聚酰胺聚合物的第一聚合物溶液,该芳族聚酰胺聚合物溶液进一步包含碳颗粒,并且在相同或不同的溶剂中形成含有不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的第二聚合物溶液;

[0041] b) 提供喷丝板组合件,该喷丝板组合件具有用于该第一聚合物溶液和该第二聚合物溶液的分开的入口以及用于使纺丝原液长丝纺丝的多个出口毛细管;

[0042] c) 通过将该第一和该第二溶液的多个联合流通过这些出口毛细管挤出到纺丝室中来形成具有该第二聚合物溶液的皮和该第一聚合物溶液的芯的多根纺丝原液长丝,并且

[0043] d) 从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成聚合物长丝的纱线。

[0044] 如果希望,该第二聚合物溶液组合物进一步包含至少一种掩蔽颜料。

[0045] 在一些实施例中,使用干纺完成该方法。在此实施例中,从多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成纱线包括以下步骤:

[0046] i) 将这些纺丝原液长丝与加热的气体在该纺丝室中接触以从这些纺丝原液长丝中去除溶剂从而形成溶剂减少的长丝;

[0047] ii) 用水性液体淬灭这些溶剂减少的长丝以冷却这些长丝,形成聚合物长丝的纱线;并且

[0048] iii) 通过洗涤和加热该聚合物长丝的纱线从该纱线中进一步提取溶剂。

[0049] 在一个实施例中,本发明涉及一种用于形成包含具有并排结构的双组分长丝的纱线的方法,每根长丝包含含有均匀分散在其中的碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的单独的第一侧和不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的单独的、优选密度均匀的第二侧,该方法包括以下步骤:

[0050] a) 在溶剂中形成含有该芳族聚酰胺聚合物的第一聚合物溶液,该芳族聚酰胺聚合物溶液进一步包含碳颗粒,并且在相同或不同的溶剂中形成不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的第二聚合物溶液;

[0051] b) 提供喷丝板组合件,该喷丝板组合件具有用于该第一聚合物溶液和该第二聚合物溶液的分开的入口以及用于使纺丝原液长丝纺丝的多个出口毛细管;

[0052] c) 通过将该第一和该第二溶液的多个联合流通过这些出口毛细管挤出到纺丝室中来形成具有并排取向的该第一聚合物溶液的第一侧和该第二聚合物溶液的第二侧的多根纺丝原液长丝,并且

[0053] d) 从该多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成聚合物长丝的纱线。

[0054] 如果希望,该第二聚合物溶液组合物进一步包含至少一种掩蔽颜料。

[0055] 在一些实施例中,使用干纺完成用于形成并排结构的方法。在此实施例中,从多根纺丝原液长丝中提取溶剂以制成纱线包括以下步骤:

[0056] i) 将这些纺丝原液长丝与加热的气体在该纺丝室中接触以从这些纺丝原液长丝中去除溶剂从而形成溶剂减少的长丝;

[0057] ii) 用水性液体淬灭这些溶剂减少的长丝以冷却这些长丝,形成聚合物长丝的纱线;并且

[0058] iii) 通过洗涤和加热该聚合物长丝的纱线从该纱线中进一步提取溶剂。

[0059] 在一些实施例中,本发明进一步涉及一种用于形成包含皮-芯双组分长丝的纱线的方法,这些长丝具有包含均匀分散在其中的碳颗粒的芯,其中该纱线还包含在双组分长

丝的皮中用于掩蔽含碳芯的存在的颜料、优选二氧化钛颜料。可替代地,本发明进一步涉及一种用于形成包含双组分长丝的纱线的方法,这些双组分长丝具有并列结构,该结构具有包含均匀分散在其中的碳颗粒的第一侧,其中该纱线还包含在这些双组分长丝的第二侧中用于掩蔽含碳侧的存在的颜料、优选二氧化钛颜料。

[0060] 在一个实施例中,该方法包括干纺这些皮-芯长丝的纱线。总体上,术语“干纺”意指用于通过将聚合物溶液以连续流通过喷丝板孔挤出成纺丝原液长丝到加热室(被称为具有加热的气态气氛的纺丝室)中来制造长丝的方法。该加热的气态气氛从这些纺丝原液长丝中去除很大一部分(总体上40%或更大)的该溶剂,留下半固体长丝,这些半固体长丝具有足够的物理完整性以至于它们可以被进一步加工。这种“干纺”不同于“湿纺”或“气隙湿纺”(还被称为气隙纺丝),其中将该聚合物溶液在液体浴中挤出或直接挤出到凝固介质中以再生这些聚合物长丝。换言之,在干纺中,气体是主要的初始溶剂提取介质,并且在湿纺(以及气隙湿纺)中,液体是主要的初始溶剂提取介质。在干纺中,在从纺丝原液长丝中充分去除溶剂并形成半固体长丝之后,然后可以用附加的液体处理这些长丝以冷却这些长丝并且可能地从它们中提取附加的溶剂。随后的洗涤、拉伸和热处理可以进一步从纱线中的长丝中提取溶剂。

[0061] 在优选的实施例中,在该加热的纺丝室中,使纺丝原液长丝与含有基本上仅惰性加热的气体的环境接触或暴露于该环境,并且从这些纺丝原液长丝中去除一定量的溶剂。优选的惰性气体是在室温下是气体的那些。

[0062] 该方法包括在不同溶液中形成至少两种不同的聚合物组合物,一种聚合物溶液在溶剂中含有改性聚丙烯腈聚合物并且不含碳颗粒,但是任选地进一步包含非炭黑的掩蔽颜料;并且另一种聚合物溶液在优选相同的溶剂中含有芳族聚酰胺聚合物并且含有碳颗粒。

[0063] 该溶剂优选地选自自由还起质子受体作用的那些溶剂组成的组,例如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。二甲亚砜(DMSO)也可以用作溶剂。二甲基乙酰胺(DMAc)是一种优选的溶剂。

[0064] 任何具体聚合物在任何具体溶剂中的溶解度取决于各种参数,包括聚合物和溶剂的相对量、聚合物的分子量或特性粘度、体系的温度。此外,虽然聚合物可能最初可溶于溶剂中,但随着时间推移,该聚合物可能从该溶剂中沉淀出来,意味着该溶液不是稳定的溶液。

[0065] 在优选的实施例中,该方法使用至少两种聚合物溶液,其是稳定的聚合物纺丝溶液。“稳定的聚合物纺丝溶液”意指,该聚合物以适用于纺丝纤维的浓度和温度可溶于该溶剂或溶剂体系中,并且该聚合物保持无限地可溶于该溶剂中。术语“溶剂体系”意指包括溶剂和溶解性/稳定性助剂如无机盐。

[0066] 在一些实施例中,只有存在增溶/稳定盐时,芳族聚酰胺聚合物形成有用稳定的聚合物纺丝溶液。因此,如果希望并且需要,该芳族聚酰胺聚合物溶液包括基于该溶液中的无机盐、该聚合物以及该溶剂的量的按重量计至少4%的盐以将该聚合物保持在溶液中。在一些实施例中,该溶液包括至少7重量百分比的无机盐。

[0067] 可以使用的无机盐包括具有选自钙、锂、镁或铝组成的组的阳离子的氯化物或溴化物。优选氯化钙或氯化锂盐。如本文使用的,词语“盐”意指包括增加该聚合物在选择的溶剂中的溶解度或帮助提供稳定的纺丝溶液的化合物,并排除可能是盐但仅被加入以增加

该聚合物的极限氧指数的任何添加剂(尤其是阻燃剂添加剂)。同样地,术语“无盐的”并不意味着这些增加LOI的添加剂不存在,仅仅意指先前提及的无机盐不存在。

[0068] 在一些实施例中,改性聚丙烯腈聚合物将形成有用的稳定的聚合物纺丝溶液而没有增溶/稳定盐存在。此类溶液被认为是 不含盐并且优选的。

[0069] 有用的聚合物溶液是可以被挤出、优选地被干纺成有用的纺丝原液长丝的那些。可以被平衡以形成有用的聚合物溶液的参数包括聚合物分子量和该聚合物在该溶剂中的浓度。显然地,特定参数取决于所选择的聚合物和溶剂。然而,已知的是一定粘度的某些聚合物溶液易于制造有用的长丝。所有可能影响粘度的变量(例如温度、浓度、聚合物和溶剂类型、聚合物分子量等)都可以用来产生有用的聚合物溶液。总体上,此类溶液具有约10至1000帕斯卡秒(Pa·sec)并且优选地约50至500Pa·sec的所谓的零剪切速率粘度或牛顿粘度。

[0070] 在至少形成该第一和该第二组合物和溶液之后,该干纺方法包括提供喷丝板组合件,该喷丝板组合件具有用于该第一溶液和该第二溶液的分开入口以及用于挤出(纺丝)纺丝原液长丝的多个出口毛细管。对于纺丝这些纺丝原液长丝有用的一种优选的喷丝板组合件公开于授予Davies的美国专利号5,505,889中。然而,其他喷丝板组合件是潜在地有用的,并且可以具有许多不同的特征,如在美国专利号2,936,482;以及3,541,198中示出的喷丝板组合件,这些仅仅是可以使用的一些可能的喷丝板组合件。

[0071] 该方法可以进一步包括形成优选具有不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的连续皮以及含有碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的连续芯的多根纺丝原液长丝。芯不需要严格连续以提供足够的碳颗粒以使双组分长丝如所希望的表现。可替代地,将具有不含碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物连续区域的多根纺丝原液长丝与含有碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的连续区域以并排双组分长丝结构一起纺丝。这些长丝结构都通过将第一和第二溶液的多个联合流通过该喷丝板组合件中的出口毛细管挤出到纺丝室中来制造。出于本文的目的,“纺丝室”意指包括可以从纺丝原液长丝中去除溶剂的任何类型的腔室或浴槽。

[0072] 在优选的实施例中,该第一溶液和该第二溶液经由分开的入口被供应到其中它们被组合的喷丝板组合件中。在一些实施例中,该喷丝板组合件将这两种溶液分配成使得这两种溶液两者都被供应到该喷丝板组合件中的每个出口毛细管,其形成通过将该第一和第二聚合物溶液在喷丝板的每个出口毛细管中联合来制成的双组分纺丝原液长丝,该双组分纺丝原液长丝优选具有改性聚丙烯腈聚合物溶液的连续皮和芳族聚酰胺聚合物溶液的半连续或连续芯。即,将这些溶液以适合于提供皮-芯长丝结构的方式供应并且然后通过同一出口毛细管挤出,每个出口毛细管是该喷丝板组合件中的多个出口毛细管之一。虽然这是优选的实施例,但是可以使用任何其他的出口毛细管或孔口或方法的安排(将该第一和第二聚合物溶液联合成具有所希望的结构、如合适的替代性并排结构的双组分纺丝原液长丝)。

[0073] 该优选方法继续使这些纺丝原液长丝与加热的气体在纺丝室中接触以从该多根纺丝原液长丝中去除溶剂以形成溶剂减少的长丝。该加热的气体通常是惰性气体像氮气。在一些实施例中,使这些纺丝原液长丝仅与该加热的气体在该纺丝室中接触。

[0074] 在一些实施例中,在多根纺丝原液长丝中的总溶剂中,从纺丝室中的纺丝原液长丝中去除多达50至85百分比的该溶剂。因此,将纺丝原液长丝在纺丝室中转化为减少溶剂

的长丝。然后用水性液体淬灭这些减少溶剂的长丝以冷却这些长丝,形成聚合物长丝的纱线。该淬灭还用于从这些长丝中去除一些表面粘性用于更有效的下游加工。此外,该淬灭可以去除一些附加的溶剂,并且一旦淬灭,可能的是已经去除了这些纺丝原液长丝中的总原始溶剂的75%或更高。然后进行从该聚合物长丝的纱线中进一步提取溶剂的附加步骤。如所希望,这些步骤可以包括附加的洗涤、拉延和/或加热或热处理。

[0075] “纱线”意指纺成或捻合在一起形成连续股线的纤维集合。如本文使用的,纱线总体是指纺成的双组分长丝的集合,其被称为连续复丝纱线。然而,可以将本文纺成的长丝切割成短纤维并且转化为本领域已知的单纱,其是适合于诸如编织和针织等操作的最简单的纺织材料股线。例如,短纤维纱线可以由短纤维形式的双组分纤维形成,该纱线具有或多或少的捻度。当捻度存在于单纱中时,它都在相同的方向上。如本文使用的,短语“合股纱线”和“股纱”可以互换使用,并且是指加捻或合股在一起的两根或更多根纱线,即单纱。

[0076] 出于本文的目的,术语“纤维”和“长丝”可互换使用,并且被定义为在垂直于其长度的横截面上具有高的长宽比的相对柔性、宏观上均匀的主体。而且,此类纤维优选具有通常实心的横截面,以在纺织品用途中具有足够的强度;即,这些纤维优选地没有明显空隙或没有大量令人讨厌的空隙。

[0077] 如果希望,这些纱线可以包含与其他纤维以连续复丝或短纤维形式共混的本文描述的双组分纤维。而且,双组分长丝的纱线可以被切成短纤维。如本文使用的,术语“短纤维”是指切割成希望长度或拉伸断裂的纤维,或被制成具有当与连续长丝相比时在垂直于其长度的横截面上具有低的长宽比的纤维。将人造短纤维切割或制成适合于在例如棉、羊毛或精纺纱线纺纱设备上加工的长度。短纤维可以具有(a)基本上均匀的长度、(b)可变长度或随机长度、或(c)短纤维的子集具有基本上均匀的长度,并且其他子集中的短纤维具有不同的长度,其中混合在一起的子集中的短纤维形成基本上均匀的分布。

[0078] 在一些实施例中,合适的短纤维具有从1至30厘米(0.39至12英寸)的切割长度。在一些实施例中,合适的短纤维具有2.5至20cm(1至8英寸)的长度。在一些优选的实施例中,通过短纤维工艺制成的短纤维具有6cm(2.4英寸)或更小的切割长度。在一些优选的实施例中,通过纤维工艺制成的短纤维具有1.9至5.7cm(0.75至2.25英寸)的短纤维长度,特别优选3.8至5.1cm(1.5至2.0英寸)的纤维长度。对于长纤维、精纺或毛纺系统纺丝,优选具有高达16.5cm(6.5英寸)长度的纤维。

[0079] 这些短纤维可以通过任何方法制成。例如,这些短纤维可以使用旋转切割机或闸刀切割机从连续的直纤维上切割,得到直的(即,非卷曲的)短纤维,或者另外从沿着短纤维的长度具有锯齿形卷曲的卷曲连续纤维切割,卷曲(或重复弯曲)频率优选不超过8个卷曲/厘米。优选地,短纤维具有卷曲。

[0080] 这些短纤维也可以通过拉伸断裂连续纤维而形成,从而得到具有起到卷曲作用的变形部分的短纤维。拉伸断裂的短纤维可以通过在拉伸断裂操作期间断开连续长丝的丝束或束来制成,这些连续长丝具有一个或多个规定距离的断裂区,产生随机可变质量的纤维,这些纤维具有由断裂区调节控制的平均切割长度。

[0081] 纺成短纤纱可以使用本领域公知的传统长短绒环锭纺纱工艺由短纤维制成。然而,这并不旨在限制环锭纺纱,因为纱线也可以使用喷气式纺纱、开端式纺纱以及将短纤维转化为可用纱线的许多其他类型的纺纱来纺纱。纺成短纤纱也可以通过使用拉伸断裂丝束

成条短纤维工艺直接拉伸制成。通过传统的拉伸断裂工艺形成的纱线中的短纤维典型地具有高达18cm(7英寸)长的长度;然而,通过拉伸断裂制成的纺成短纤纱也可以通过例如PCT专利申请号W0 0077283中所述的方法具有高达约50cm(20英寸)的最大长度的短纤维。拉伸断裂的短纤维通常不需要卷曲,因为拉伸断裂过程赋予纤维一定程度的卷曲。

[0082] 如果希望,由双组分长丝制成的短纤维或双组分长丝本身可以进一步用于纤维共混物中。纤维共混物意指两种或更多种短纤维类型、或两种或更多种连续长丝以任何方式的组合。优选地,短纤维共混物是“均匀共混物”,意味着共混物中的各种短纤维形成相对均匀的纤维混合物。在一些实施例中,在短纤维纱线纺丝之前或与之同时将两种或更多种短纤维类型共混,使得各种短纤维均匀地分布在短纤纱线束中。

[0083] 该共混物任选含有抗静电纤维。一种合适的纤维是熔纺的热塑性抗静电纤维,其量为1至3重量百分比,如授予De Howitt的美国专利号4,612,150和/或授予Hull的美国专利号3,803,453中所述的那些。虽然这些纤维含有炭黑,但这些纤维对电弧性能的影响可以忽略不计,因为纤维聚合物不具有阻燃性和热稳定性的组合;即,纤维聚合物没有组合地具有大于21的LOI,并且当以每分钟10摄氏度的速率加热到425摄氏度时,它不保持其重量的至少90%。事实上,当以每分钟10摄氏度的速率加热到425摄氏度时,这种热塑性抗静电纤维损失超过35重量百分比。出于本文的目的,并且为了避免任何混淆,以重量百分比计的碳颗粒的总含量基于纤维共混物的总重量,不包括任何少量的抗静电纤维。

[0084] 织物可以由纱线制成,并且在一些实施例中,优选的织物可以包括但不限于编织或针织织物。一般的织物设计和构造是本领域技术人员所熟知的。“编织”织物意指通常通过将经纱或纵向纱线与纬纱或横向纱线相互交织而在织机上形成的织物,以产生任何织物组织,如平纹组织、破斜纹组织(crowfoot weave)、方平组织、缎纹组织、斜纹组织等。平纹和斜纹组织被认为是在行业内使用的最常见的织物,并且在许多实施例中是优选的。

[0085] “针织”织物意指通常通过使用针互相串套纱线圈而形成的织物。在许多情况下,为了制造针织织物,将纺成短纤纱进料到针织机中,该针织机将纱线转化为织物。如果希望,可以向针织机供应合股或未合股的多个末端或纱线;即,可以使用常规技术将一束纱线或一束合股纱线共同进料到针织机并针织成织物,或直接针织成成衣制品如手套。可以调节针织物的紧密度以满足任何特定需要。在例如单面针织和毛圈(terry)针织图案中已经发现了用于防护衣的非常有效的特性组合。

[0086] 在一些特别有用的实施例中,纺成短纤纱可以用于制造耐电弧和阻燃的服装。在一些实施例中,服装可以具有基本上一层由纺成短纤纱制成的防护织物。这种类型的服装包括在诸如在其中可能发生极端热事件的化学加工工业或工业或电气设施的情况下可以穿着的连身衣、工作服、裤子、衬衫、手套、袖子等。在一个优选的实施例中,服装由包含本文所述纱线的织物制成。

[0087] 这种类型的防护制品或服装包括工业人员(例如电工和过程控制专家以及可能在电弧潜在环境中工作的其他人)使用的防护性外套、夹克、连身衣、工作服、兜帽等。在优选实施例中,防护服是外套或夹克,包括在需要在电气面板或变电站上工作时通常在衣服和其他防护装备上使用的四分之三长度的外套。

[0088] 在优选实施例中,单个织物层中的防护制品或服装具有大于 $2 \text{ cal/cm}^2/\text{oz}$ 的ATPV,其是如通过电弧评级的两种常见类别评级系统中的任一种测量的至少为1或2级电弧

等级或更高。国家消防协会 (NFPA) 有4个不同的级别,其中第1级具有最低性能并且第4级具有最高性能。在NFPA 70E系统下,级别1、2、3和4分别对应于织物通过每平方厘米4、8、25和40卡路里的最小阈值热通量。国家电气安全法规 (NEC) 还有具有3个不同级别的评级系统,其中第1 级具有最低性能并且第3级具有最高性能。在NEC系统下,级别1、2和3分别对应于通过织物每平方厘米4、8和12卡路里的最小阈值热通量。因此,如根据标准设定方法 ASTM F1959或NFPA 70E测量的,具有2级电弧等级的织物或服装可以承受8卡路里/平方厘米的热通量。

[0089] 在一些实施例中,这些织物和制品优选具有从30至70范围的“L\*”值。

#### [0090] 测试方法

[0091] 耐电弧性。本发明织物的耐电弧性是根据ASTM F-1959-99“用于确定衣服材料的电弧热性能值的标准试验方法”确定的。优选地,本发明的织物具有至少0.8卡路里并且更优选至少2卡路里/平方厘米 /盎司/平方码的耐电弧性 (ATPV)。

[0092] 热重分析 (TGA)。当以每分钟10摄氏度的速率加热到425摄氏度时,保持其重量的至少90%的纤维可以使用自特拉华州纽瓦克市的TA仪器公司 (TA Instruments) (沃特世公司 (Waters Corporation) 的一个部门) 的Model 2950热重分析仪 (TGA) 来测定。TGA给出了样品重量损失与升高的温度的扫描。使用TA通用分析程序,可以在任何记录的温度下测量重量损失百分比。程序曲线由以下各项组成:在50℃下平衡样品;将温度以从10℃/分钟从50℃升温至1000℃;使用空气作为气体,以10ml/分钟进行供应;并且使用500微升陶瓷杯 (PN 952018.910) 样品容器。具体的测试程序如下。使用TA Systems 2900控制器上的TGA屏幕对TGA进行编程。输入样品ID并选择每分钟20度的计划升温程序。使用仪器的去皮重功能对空样品杯进行去皮。将纤维样品切成约1/16英寸 (0.16cm) 长度,并用样品松散地填充样品盘。样品重量应在10至50mg的范围内。TGA具有平衡,因此不必预先确定精确的重量。没有样品应该在盘外。将填充的样品盘装载到平衡线上,确保热电偶靠近盘的顶部边缘但不接触它。将炉子升高到盘上方并开始TGA。程序完成后,TGA将自动降低炉子,移出样品盘,并且进入冷却模式。然后使用TA Systems 2900通用分析程序来分析并生成温度范围内的重量损失百分比的TGA扫描。

[0093] 极限氧指数。本发明织物的极限氧指数 (LOI) 根据ASTM G-125-00“用于测量气体氧化剂中液体和固体材料火焰限值的标准测试方法”来测定。

[0094] 颜色测量。用于测量颜色和光谱反射的系统是1976 CIELAB色标 (由国际照明委员会 (Commission Internationale de l'Eclairage) 开发的L\*-a\*-b\*系统)。在CIE“L\*-a\*-b\*”系统中,颜色被看作是三维空间中的点。“L\*”值是明度坐标,其中高值是最亮的,“a\*”值是红色/绿色坐标,其中“+a\*”指示红色色调并且“-a\*”指示绿色色调,并且“b\*”值是黄色/蓝色坐标,其中“+b\*”指示黄色色调并且“-b\*”指示蓝色色调。分光光度计用于测量呈如所指示的纤维胀泡 (puff) 或织物或服装形式的样品的颜色。特别地,使用Hunter Lab UltraScan® PRO分光光度计,包括10度观察器和D65光源的工业标准。这里使用的色标使用带有星号的CIE (“L\*-a\*-b\*”) 色标的坐标,与被指定的没有星号的 (“L-a-b”) 旧的亨特色标的坐标截然不同。

[0095] 碳颗粒的重量百分比。在制造纤维时,纤维中的标称炭黑量由成分的简单质量平衡确定。制造纤维后,纤维中存在的炭黑量可以通过以下来确定:测量纤维样品的重量,通

过将聚合物溶解在不影响炭黑颗粒的合适溶剂中来去除纤维,洗涤剩余的固体以去除任何非碳的无机盐,并称量剩余的固体。一种具体方法包括称量约1克待测试的纤维、纱线或织物,并将该样品在105℃的烘箱中加热60分钟以去除任何水分,然后将样品放入干燥器中以冷却至室温,然后称量样品以得到精度为0.0001克的初始重量。然后将样品置于带有搅拌器的250 ml平底烧瓶中,并加入150ml的合适溶剂,例如96%硫酸。然后将烧瓶置于具有冷水冷凝器的组合搅拌器/加热器上,该冷水冷凝器以足够的流量操作以防止任何烟雾离开冷凝器顶部。然后在搅拌的同时施加热量,直到纱线完全溶解在溶剂中。然后将烧瓶从加热器中移出并使其冷却至室温。然后使用Millipore真空过滤单元和去皮的0.2微米PTFE滤纸对烧瓶内含物进行真空过滤。去除真空,并且然后用25ml 另外的溶剂冲洗烧瓶,该溶剂也通过该过滤器。然后将Millipore单元从真空烧瓶中取出并在新的干净玻璃真空烧瓶上重置。通过真空,滤纸上的残余物用水洗涤,直到滤液上的pH纸检查表明洗涤水为中性。然后最后用甲醇洗涤残余物。将带有残余物样品的滤纸移出,放入碟中,并在105℃的烘箱中加热以干燥20分钟。将其中带有残余物样品的滤纸放入干燥器中以冷却至室温,然后称量带有残余物样品的滤纸,以得到精确度为0.0001克的最终重量。从带有残余物样品的滤纸的重量中减去过滤器的重量。然后将该重量除以纱线或纤维或织物的初始重量并乘以100。这将给出纤维、纱线或织物中炭黑的重量百分比。

[0096] 粒度。碳粒度可以使用ASTM B822-10—“用于通过光散射的金属粉末和相关化合物的粒度分布的标准测试方法”的通用规定进行测量。

[0097] 颜料的重量百分比。在制造纤维时,纤维中非炭黑的标称颜料量由成分的简单质量平衡确定。在制造纤维之后,纤维中存在的颜料的量可以通过测量纤维样品的重量、灰化样品并称量剩余固体以计算重量百分比的通用方法来确定。用于确定纤维样品中 $\text{TiO}_2$ 量的一种具体方法包括称取约5克待测纤维,并将样品在105℃的烘箱中加热60 分钟以去除任何水分,然后将样品放入干燥器约15分钟以冷却至室温。然后将合成石英坩埚放入在800℃下操作15分钟的马弗炉中,此后将其取出并使其在干燥器中冷却15分钟。然后将坩埚称重至 0.0001克的精度。还将干燥的纱线样品称重至0.0001克的精度以获得其初始重量。将干燥的纱线样品放入坩埚中,并且然后将带有样品的坩埚放入在800℃下操作的马弗炉中持续60分钟。然后取出坩埚并置于干燥器中以冷却15分钟,此后将最终样品加坩埚称重至0.0001 克的精度。然后通过首先从最终样品加坩埚的重量中减去坩埚的重量并且然后将该量除以纤维样品的初始重量、然后乘以100来计算 $\text{TiO}_2$ 的量。这提供了以重量百分比计的 $\text{TiO}_2$ 的量。

[0098] 收缩率。为了测试在高温下的纤维收缩率,待测试的复丝丝线样品的两端用紧结系在一起,使得圈的总内部长度约为1米长。然后将圈拉紧直至绷紧,并将圈的加倍长度测量到最接近0.1cm。然后将纱线圈在185摄氏度的烘箱中悬挂30分钟。然后使纱线圈冷却,将其重新拉紧并重新测量加倍的长度。然后由圈的线性长度的变化计算收缩率百分比。

[0099] 实例1

[0100] 在此实例中,用40%的改性聚丙烯腈聚合物的皮和60%的在芯中具有2.5重量百分比的炭黑负载的聚(间苯二甲酰间苯二胺)(MPD-I) 的芯纺成皮/芯双组分纤维,而在该皮中没有任何颜料(在该纤维中 1.5重量百分比的炭黑负载)。

[0101] 通过将合适量的由改性聚丙烯腈聚合物制成的纤维溶解在DMAc中来制备DMAc中



改性聚丙烯腈聚合物的30重量百分比的溶液。还通过在该溶剂中聚合该聚合物来获得MPD-I聚合物在DMAc中的19.3重量百分比的溶液。

[0102] 然后将改性聚丙烯腈聚合物溶液和MPD-I聚合物溶液的独立控制的流进料到纺丝室以便在MPD-I聚合物的芯上干纺改性聚丙烯腈聚合物的皮。该纺丝室配备有喷丝板组合件,以便在进入纺丝室的顶部之前产生皮/芯长丝。喷丝板组件(如在美国专利号5,505,889的图1-3中详细描述)包括计量板和喷丝板以便由这两种溶液产生希望的皮-芯结构。该喷丝板具有791个孔,每个孔具有0.005英寸的直径以及0.01英寸的长度。该喷丝板组合件进一步包含蒸汽通道,使得当溶液行进通过计量板和喷丝板时,将这些溶液的温度控制在100°C与150°C之间。

[0103] 用两个不同的计量泵独立地控制流中的改性聚丙烯腈和MPD-I聚合物溶液的流速。通过混合一定量的炭黑与MPD-I溶液并且然后研磨该分散体以实现均匀的颗粒分布来制备分开的含有炭黑的添加剂分散体。然后在喷丝板之前以适合于获得在此流中的2.5重量百分比的炭黑负载的流速将此分散体注入MPD-I聚合物溶液的芯流中。

[0104] 使离开喷丝板组合件的单独的改性聚丙烯腈/MPD-I皮/具有炭黑的芯长丝的束经受加热的氮气,以便从这些长丝中移除一些DMAc;这些长丝进一步用水性液体在纺丝室的出口处进行淬灭。

[0105] 取出淬灭后由该方法生产的丝条束的样品,并且拍摄这些皮-芯双组分长丝的横截面的光学显微镜图像并且将其示于图1中。纤维的皮芯结构与黑色芯一起是明显的。

[0106] 在洗涤/拉伸机上进一步加工具有炭黑的淬灭的改性聚丙烯腈/MPD-I皮/芯纤维以便将这些长丝进一步拉伸3.6倍,并且萃取另外的DMAc溶剂,以使得残余浓度是小于1重量百分比。然后使用蒸汽干燥器和电加热的滚筒使纤维干燥并进一步热处理,随后在卷绕在线筒上之前施用纺丝油剂。

#### [0107] 实例2

[0108] 重复实例1,但使用提供并排的双组分长丝结构的喷丝板,其中含有碳颗粒的芳族聚酰胺聚合物的第一侧与没有碳颗粒的改性聚丙烯腈聚合物的第二侧的重量比为如在该实例中的60:40。由于第一侧的附加质量,该侧包围第二侧的超过50%的圆周,制成起到类似于皮-芯作用的并排的双组分长丝。

#### [0109] 实例3

[0110] 重复实例1和2中示出的程序,然而,此外,该改性聚丙烯腈流含有金红石二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )颜料在DMAc中的分散体。此稳定的分散体在DMAc中含有聚合物以及约30重量百分比的 $\text{TiO}_2$ ,将其研磨以实现 $\text{TiO}_2$ 在分散体中的均匀分布。然后将此研磨的分散体加入改性聚丙烯腈聚合物流中,其量等于改性聚丙烯腈聚合物中15重量百分比 $\text{TiO}_2$ 的最终浓度。在这件事上,制成在皮中具有 $\text{TiO}_2$ 颜料的皮-芯长丝以及在一侧中具有 $\text{TiO}_2$ 颜料的并排长丝。

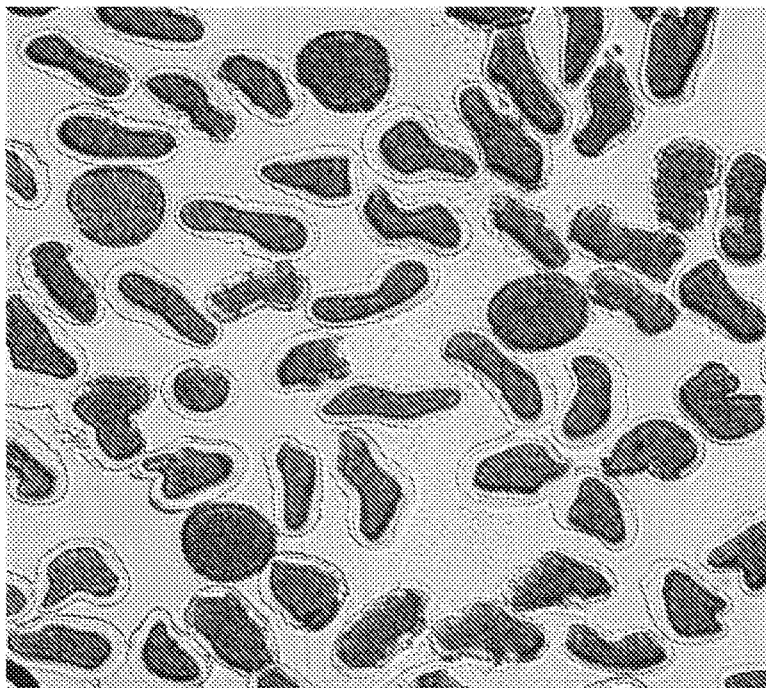


图 1