



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104508007 B

(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201380039624.8

S.R.威廉斯

(22)申请日 2013.06.11

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 邹雪梅 李炳爱

申请公布号 CN 104508007 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08G 73/08(2006.01)

61/660095 2012.06.15 US

C08G 75/20(2016.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.26

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/045084 2013.06.11

CN 101437871 A, 2009.05.20,

CN 101595161 A, 2009.12.02,

CN 101432339 A, 2009.05.13,

JP 昭53-1300, 1978.01.09,

US 4487921, 1984.12.11,

US 2003/0023029 A1, 2003.01.30,

CN 1419575 A, 2003.05.21,

CN 101333291 A, 2008.12.31,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/188339 EN 2013.12.19

审查员 谢恺君

(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 P.A.布朗 J.W.陈 M.W.科布

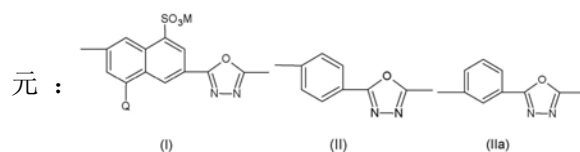
权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

磺化萘聚噁二唑聚合物

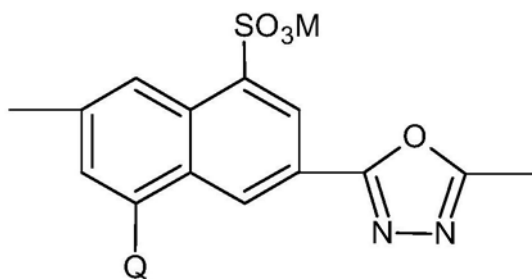
(57)摘要

本发明提供具有高磺化度和良好的易燃性特性的磺化萘聚噁二唑聚合物。所述聚合物具有式(II)和(IIa)之一或二者以及式(I)的重复单元：

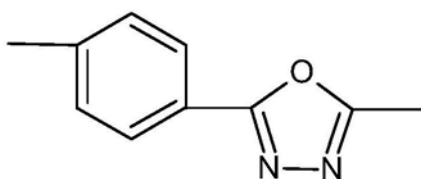


其中Q为SO₃M并且M为阳离子。所述聚合物可用于制品诸如纤维。

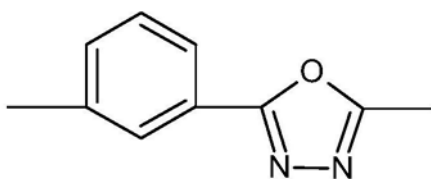
1. 聚合物,所述聚合物包含式 (II) 以及式 (I) 的重复单元或者包含式 (II) 和 (IIa) 以及式 (I) 的重复单元:



(I)



(II)



(IIa)

其中Q为SO₃M,并且M为一种或多种阳离子,

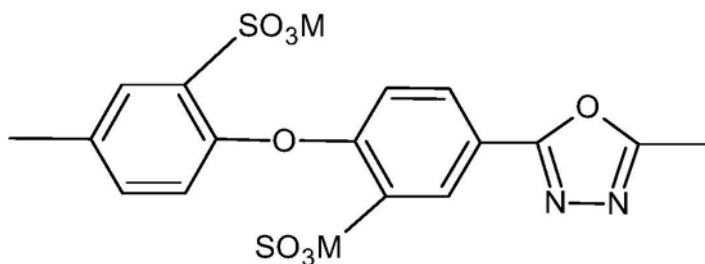
并且其中式 (I) 以5摩尔%至50摩尔%存在,并且式 (II) 或者式 (II) 和 (IIa) 二者以50摩尔%至95摩尔%存在,

并且其中所述聚合物具有基于所述聚合物的重量至少2重量%的硫含量,并且所述聚合物具有26或更高的极限氧指数。

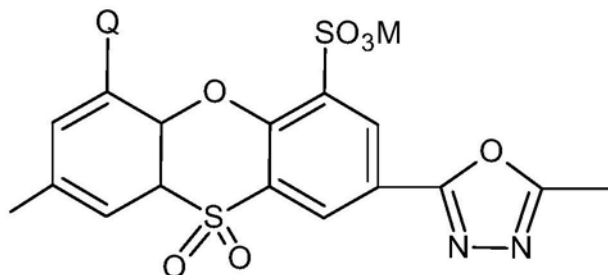
2. 根据权利要求1所述的聚合物,其中M为H、Li、Na、K、或NH₄、或它们的混合物。

3. 根据权利要求1所述的聚合物,其中式 (I) 以10摩尔%至30摩尔%存在,并且式 (II) 或者式 (II) 和 (IIa) 二者以70摩尔%至90摩尔%存在。

4. 根据权利要求1所述的聚合物,所述聚合物还包含式 (III) 和式 (IIIa) 的重复单元:



(III)



(IIIa)

其中M为一种或多种阳离子。

5. 根据权利要求4所述的聚合物, 其中式 (I) 以5摩尔%至50摩尔%存在, 式 (II) 或者式 (II) 和 (IIa) 二者以50摩尔%至95摩尔%存在, 并且式 (III) 以1摩尔%至50摩尔%存在, 其中所有式的总含量不超过100摩尔%。

6. 根据权利要求4所述的聚合物, 其中式 (I) 以10摩尔%至30摩尔%存在, 式 (II) 或者式 (II) 和 (IIa) 二者以70摩尔%至90摩尔%存在, 并且式 (III) 以5摩尔%至20摩尔%存在, 其中所有式的总含量不超过100摩尔%。

磺化萘聚噁二唑聚合物

[0001] 本申请要求于2012年6月15日提交的美国临时申请61/660095的优先权权益,所述临时申请全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0002] 本发明涉及磺化萘聚噁二唑聚合物以及制备所述聚合物的方法。

背景技术

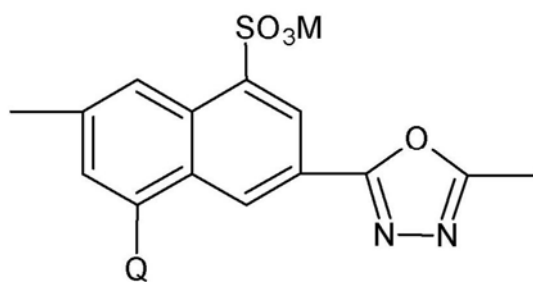
[0003] 可暴露在火焰、高温和/或电弧等中的工作者需要穿着由耐热纤维制成的防护服和制品。这些防护制品功效的任何增加,或这些制品在保持防护性能的同时舒适性、耐久性和可染性的任何增加,均是受欢迎的。

[0004] 聚噁二唑聚合物具有独特的性能,并且可用于许多领域中,例如高性能纤维诸如阻燃纤维。改善可燃性的一种方法是制备磺化聚噁二唑聚合物。这些方法已经包括使用磺化单体和后磺化。Gomes等人(US20098/0318109、US2008/0193652、US2009/0203870)使硫酸联氨与芳族二羧酸在磷酸中反应以形成一磺化聚噁二唑共聚物,随后将所述聚合物后磺化。另一种方法是在聚合期间使用发烟硫酸以磺化所制得的聚合物。Lee等人(US 7,528,216和US 7,582,721)通过在有限量发烟硫酸下使芳族二羧酸与硫酸联氨反应,并且使用磺化单体(US 7,528,217)制备磺化无规聚噁二唑共聚物,制得无规聚噁二唑共聚物。

[0005] 需要一种容易的方法来制备具有高磺化度的聚噁二唑聚合物,产生具有改善性能的诸如阻燃性、UV稳定性和可染性的聚合物。

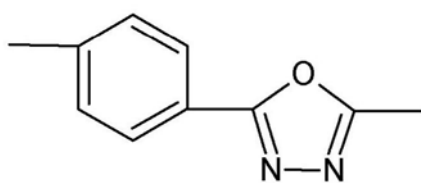
发明内容

[0006] 本发明的一个方面为一种聚合物,所述聚合物包含式(II)和(IIa)之一或二者以及式(I)的重复单元:

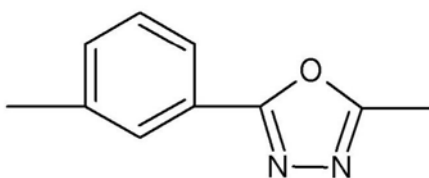


(I)

[0007]



(II)



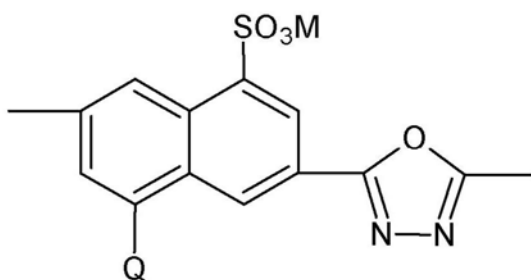
(IIa)

[0008] 其中Q为H或SO₃M并且M为阳离子。

[0009] 所述聚合物可具有约24或更高的极限氧指数。

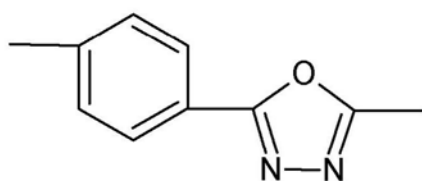
具体实施方式

[0010] 本发明公开了一种包含式 (II) 和 (IIa) 之一或二者以及式 (I) 的重复单元的聚合物：

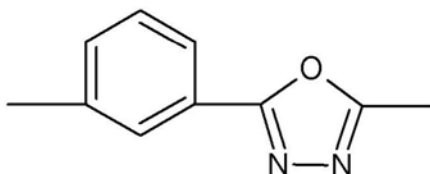


(I)

[0011]



(II)



(IIa)

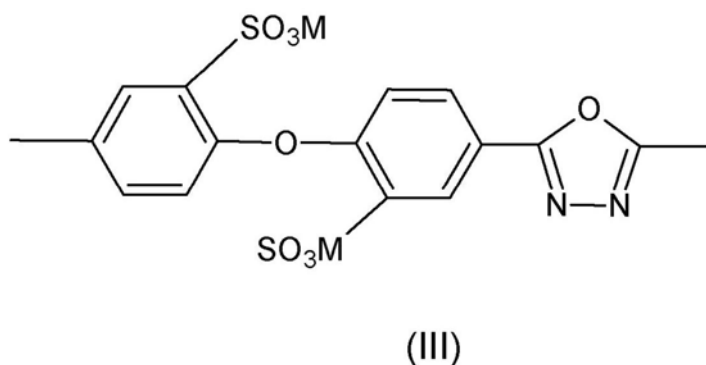
[0012] 其中Q为H或SO₃M并且M为阳离子。

[0013] M通常为一价阳离子,诸如H、Li、Na、K、或NH₄。式(I)以约1摩尔%至小于约100摩尔%,或约5摩尔%至约50摩尔%,或约5摩尔%至约35摩尔%的量存在,并且式(II)和(IIa)之一或二者以大于约0摩尔%至约95摩尔%,或约50摩尔%至约95摩尔%,或约65摩尔%至约95摩尔%的量存在。在另一个实施例中,使用约60摩尔%至约95摩尔%,或约70摩尔%至约90摩尔%的式(II);并且使用大于约0摩尔%至约30摩尔%,或大于约0摩尔%至约20摩尔%的式(IIa)。在另一个实施例中,式(II)不存在,或式(IIa)不存在。

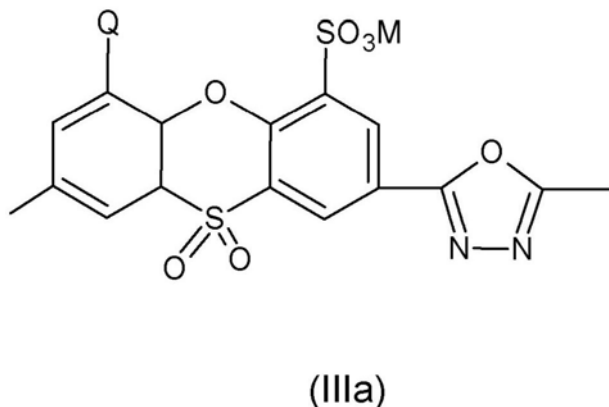
[0014] Q可为H或SO₃M、或混合物。当Q为混合物时,通常在约50%至多达约99%,更通常约70%至约95%或者约85%至约95%的重复单元中Q为SO₃M。在一个实施例中,在多于约90%的重复单元中,Q为SO₃M。

[0015] M可在纺丝或形成成型制品之前或之后,随时转变成另一个M。当M为H时,聚合物可通过与盐接触而中和,所述盐诸如但不限于碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化铯、氢氧化锂、氢氧化钾、或碳酸钾。可由本领域中已知的任何方法来进行离子交换和/或中和。

[0016] 所述聚合物还可在聚合物链中包含其它部分的重复单元。这些重复单元可包含式(III)和式(IIIa)之一或二者:



[0017]



[0018] 其中Q为H或SO₃M;并且M为一种或多种阳离子。

[0019] 该实施例的特征在于其闭环结构。在一个实施例中,式(I)以约5摩尔%至约50摩尔%,或约5摩尔%至约40摩尔%,或约10摩尔%至约30摩尔%的量存在,并且式(II)和(IIa)之一或二者以约50摩尔%至约95摩尔%,或约60摩尔%至约95摩尔%,或约70摩尔%至约90摩尔%的量存在,并且式(III)和式(IIIa)之一或二者以约1摩尔%至约50摩尔%,或约5摩尔%至约30摩尔%,或约5摩尔%至约20摩尔%的量存在。在另一个实施例中,式(IIIa)以小于约5%的量存在。在另一个实施例中,式(II)不存在,或式(IIa)不存在。

[0020] 本发明所公开的聚合物可具有至少约2重量%,4重量%,或6重量%的含硫量。硫含量可通过在聚合反应之前磺化单体,或磺化聚合物来提高。

[0021] 本文所公开的聚合物可由本领域中已知的任何方法或工艺来制备。一种合适的方法包括以下步骤:

[0022] a. 将肼、发烟硫酸、2,6-萘二羧酸(NDA)、任选地4,4'-氧基双(苯甲酸)(OBBA)以及对苯二甲酸和间苯二甲酸之一或二者混合以形成反应混合物,其中发烟硫酸的添加量基于肼摩尔数计为至少约5摩尔当量SO₃;以及

[0023] b. 将反应混合物加热至约100℃至约180℃的温度,直至制得磺化共聚噁二唑聚合物。

[0024] 其它单体也可存在于所述反应混合物中。

[0025] 本文所述方法可制备磺化共聚噁二唑共聚物,所述共聚物包含至少约2重量%,4重量%,或6重量%的含硫量。可通过其中将NDA和/或OBBA,或对苯二甲酸和间苯二甲酸之一或二者在聚合反应之前进一步磺化的附加工艺步骤,和/或通过其中将共聚噁二唑共聚物产物磺化的工艺步骤提高硫含量。此磺化可通过本领域已知的不会不利于最终产物的任何方

法进行,诸如与发烟硫酸、硫酸、或其它磺化试剂接触。

[0026] 胍可直接使用,或以固体胍盐形式使用。一种合适的固体盐为硫酸联氨、 $[\text{N}_2\text{H}_5]^+\text{HSO}_4^-$,其还被称为硫酸胍。

[0027] 发烟硫酸 (Oleum) 还被称为发烟硫酸 (fuming sulfuric acid)、一缩二硫酸或焦硫酸,是指具有各种三氧化硫 (SO_3) 组成的硫酸溶液。通常使用约15%或18%,至约30%、或约22%发烟硫酸,这是指 SO_3 在硫酸中的重量%。发烟硫酸的添加量基于胍摩尔数计为至少约4摩尔当量,或至少约5摩尔当量的 SO_3 。

[0028] 试剂用量取决于最终聚合物中所期望的重复单元百分比。基于二元羧酸的总用量计,2,6-萘二羧酸的用量为约1摩尔%至小于约100摩尔%,或约5摩尔%至约50摩尔%,或约5摩尔%至约30摩尔%,并且对苯二甲酸和间苯二甲酸之一或二者的用量为约1摩尔%或小于约100摩尔%,或约50摩尔%至约99摩尔%,或约70摩尔%至约95摩尔%。在另一个实施例中,OBBA的含量为约1摩尔%至约30摩尔%,或约2摩尔%至约20摩尔%。在另一个实施例中,使用约50摩尔%至约95摩尔%,或约80摩尔%至约90摩尔%的对苯二甲酸;并且使用约0摩尔%至约30摩尔%,或约0摩尔%至约20摩尔%的间苯二甲酸。在另一个实施例中,对苯二甲酸不存在,或间苯二甲酸不存在。可使用各种比率的胍,但是通常使用约1:1摩尔比的二元羧酸:胍。

[0029] 成分可以任何顺序混合,但是通常首先将固体成分充分混合在一起,然后与发烟硫酸混合。在一个实施例中,一步加入发烟硫酸;即以一个等分试样加入。在另一个实施例中,可在添加其它二元羧酸和胍之前,将发烟硫酸和NDA以及任选地OBBA混合在一起。然后通过搅拌或其它搅拌装置将混合物充分混合,直至充分溶解,通常至少五分钟。此溶解可在室温至多达约100℃下进行。

[0030] 在一个实施例中,所述方法包括以下步骤:

[0031] 1) 将胍或其盐、NDA和任选地OBBA、以及对苯二甲酸和间苯二甲酸之一或二者混合以形成预混合物;

[0032] 2) 将预混合物搅拌至少5分钟;以及

[0033] 3) 将含量基于胍摩尔数计为至少约4摩尔当量 SO_3 的发烟硫酸添加到预混合物中,以形成反应混合物。

[0034] 溶解后,使混合物反应直至形成足够的聚合物。通常在约100℃至约180℃,或约120℃至约140℃的温度下将聚合反应进行至少约0.5小时。反应期间可保持或升高或阶升所述温度。温度可用于控制磺化量以及最终聚合物中磺化重复单元的类型。例如,如果期望更多的磺化和/或闭环重复单元,则应升高温度,通常至大于约120℃。如果期望较少的磺化和/或闭环重复单元,则温度应较低,通常小于约100℃。

[0035] 本发明还公开了由本文所述方法制得的磺化共聚噁二唑聚合物,以及由其制得的成型制品和纤维。

[0036] 本文所述聚合物可形成成型制品,诸如膜、沉析纤维、絮凝物纤维、和纺织物用途的纤维。它可经由溶液纺丝,使用聚合物在聚合溶剂中的溶液,或在另一种聚合物溶剂中的溶液,纺成纤维。可经由干纺丝、湿纺丝或干喷湿纺丝(还被称为气隙纺丝),通过多孔喷丝头实现纤维纺丝,以生成本领域已知的复丝或丝束。

[0037] 如本文所述的成型制品包括挤出或吹塑模型或膜、模塑制品等。膜可由任何已知

技术制得,诸如将纺液浇注到平坦表面上,将纺液挤出通过挤出机以形成膜,或挤出并且吹塑纺液膜以形成挤出吹塑膜。纺液膜挤出的典型工艺包括与用于纤维的那些类似的方法,其中溶液通过喷丝头或模具进入气隙,随后进入凝固浴。描述纺液膜挤出和取向的更多详情可见于Pierini等人(美国专利5,367,042);Chenevey(4,898,924);Harvey等人(4,939,235);和Harvey等人(4,963,428)中。通常制得的纺液膜优选不超过约250密耳(6.35mm)厚,并且它更优选最多约100密耳(2.54mm)厚。

[0038] “纤维”定义为在垂直于其长度的横截面积上具有较高长宽比的相对柔韧的物质单元。本文中,术语“纤维”与术语“长丝”或“纱线”或“连续长丝”互换使用。本文所述长丝的横截面可为任何形状,如圆形或豆形,但是通常一般是圆形,并且通常基本上是实心且非中空的。纺丝到包装内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,称作絮凝物。纱线、复丝或丝束包含多根纤维。纱线可被缠结和/或合股。

[0039] “絮凝物”定义为具有2至25毫米、优选地3至7毫米的长度以及3至20微米、优选地5至14微米的直径的纤维。如果絮凝物长度小于3毫米,则由所述絮凝物制得的纸材强度被严重削弱,而如果絮凝物长度大于25毫米,则难以通过典型的湿法成网方法形成均匀的纸幅。如果絮凝物直径小于5微米,则难以以足够的均匀度和再现性进行商业化生产,而如果絮凝物直径大于20微米,则难以形成轻至中等基重的均匀纸材。一般通过将连续的卷绕长丝切割成特定长度的段来制备絮凝物。

[0040] 本文所用术语“沉析纤维”是指小的薄膜状的基本上为二维颗粒的极细分的聚合物产品,颗粒已知具有约100至1000微米的长度和宽度以及仅约0.1至1微米的厚度。沉析纤维通过使聚合物溶液流动至与该溶液的溶剂不混溶的液体的凝固浴中来制得。聚合物溶液流在聚合物凝聚时经受剧烈剪切力和紊流。

[0041] 由本文所述聚合物制得的沉析纤维和絮凝物可用于形成纸材,尤其是热稳定的纸材,或可比其它高性能纸更易接受油墨或颜色的纸材。如本文所用,术语纸材以其标准含义使用,并且它可通过采用常规的造纸工艺和设备以及方法制得。纤维材料即沉析纤维和絮凝物可一起浆化形成混合物,在如长网造纸机上,或在包含成型筛网的手抄纸模具上手动将所述混合物转变成纸材。纤维形成纸材的方法,可参见Gross的USP 3,756,908和Hesler等人的USP 5,026,456。如果需要,在纸材形成后,可将其在两个热压延辊间压延,在所述辊的高温 and 高压下,所述纸材的粘结强度增加。压延还使纸材具有供印刷的光滑表面。在成形和/或压延期间,可将具有相同或不同组成的若干层片一起组合成最终纸材结构。在一个实施例中,所述纸材具有的沉析纤维与絮凝物在纸材组合物中的重量比为95:5至10:90。在一个优选的实施例中,所述纸材具有的沉析纤维与絮凝物在纸材组合物中的重量比为60:40至10:90。

[0042] 所述纸材可用作高温标牌、标签和证券纸的印刷材料。所述纸材还可用作材料如印刷线路板中的组分;或在介电性能有效的情况下,可用作如用于马达、变压器以及其它电力设备中的电绝缘材料。在这些应用中,可按需要使用纸材自身,或以含有或不含有填充性树脂的层合体结构形式使用。在另一个实施例中,所述纸材可用作线材和导体的电绝缘包裹物。所述线材或导体可被完全包裹,如线材或导体的螺旋式重叠包裹,或就方形导体而言,可仅包裹导体的一部分或一个或多个面。包裹物的量由应用来决定,并且如果需要,可

在包裹时使用多层纸材。在另一个实施例中,所述纸材还可用作结构材料如芯结构或蜂窝结构中的组分。例如,一层或多层纸材可用作形成蜂窝结构单元的主要材料。另选地,一层或多层纸材可用于覆盖或面向蜂窝结构单元或其它芯材料的片材中。优选树脂诸如酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂或其它树脂浸渍这些纸材和/或结构。然而,在某些情况下,可使用所述纸材,而无需任何树脂浸渍。

[0043] 可采用任何方法,由溶液纺制纤维,然而,湿纺和气隙纺丝是最熟知的。在湿纺丝中,喷丝头将纤维直接挤出到凝固浴的液体中,并且通常将喷丝头浸没或放置在凝固浴表面下方。在气隙纺丝(有时还称为“干喷”湿纺丝)中,喷丝头首先在非常短的持续时间内将纤维挤出到气体如空气中,然后立即将纤维引入到液体凝固浴中。通常,喷丝头位于凝固浴表面上方,在喷丝头面与凝固浴表面之间产生“气隙”。喷丝头与浴的一般布置是本领域熟知的,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。

[0044] “干纺丝”是指通过将溶液挤入到具有气体氛的热室中,以去除溶剂,留下固体长丝,而制备长丝的方法。所述溶液包含在溶剂中形成纤维的聚合物,以连续流挤出通过一个或多个喷丝孔以使聚合物分子取向。这不同于“湿纺丝”或“气隙纺丝”,其中聚合物溶液被挤出到液体沉淀或凝结介质中以再生聚合物长丝。换句话讲,在干纺丝中,气体为主要的溶剂提取介质,而在湿纺丝中,液体为主要的溶剂提取介质。在干纺丝中,在固体长丝形成后,可随后用液体处理长丝,以冷却长丝或洗涤长丝,以进一步提取剩余的溶剂。

[0045] 然后按需要,采用常规技术处理纺丝后复丝或丝束中的纤维,以将所述纤维中和、洗涤、干燥或热处理,制得稳定且可用的纤维。由本文所述聚合物形成的纤维可用于多种应用中。它们是无色的,或无色至白色的,然而杂质可能造成变色,并且尤其可用作阻燃纤维,因为所述聚合物具有约24或更高,或约26或更高,或约28或更高的极限氧指数(LOI)。

[0046] 在一个实施例中,可使用具有5-50个孔的喷丝头,由3重量%至25重量%聚合物浓度范围内的硫酸溶液纺制纤维,所述孔具有0.003"或0.008"的直径。纺丝溶液的体积流量通常为0.3-2mL/min。然后将纤维直接挤出到凝固浴中,所述凝固浴填充室温或高温或低于环境温度的溶液,所述溶液包含0-70重量%的硫酸、饱和盐溶液、或碱性水溶液。

[0047] 孔的数目、尺寸、形状和构型可变化,以获得所期望的纤维产品。无论先前是否通过非凝固流体层,将挤出的纺液进料到凝固浴中。非凝固流体层一般为空气,但是可为任何其它惰性气体或不是纺液凝固剂的液体。

[0048] 纤维和/或膜可包含常见添加剂,诸如染料、颜料、抗氧化剂、去光剂、抗静电剂和紫外线稳定剂,所述添加剂被添加到纺丝溶液、纺液或凝固浴中,或在纺丝工艺期间或之后被涂覆在纤维上。纤维将表现出良好的可染性,尤其是阳离子染料。

[0049] 碱性或阳离子染料是水溶性的并且解离成阴离子和着色阳离子。阳离子对聚合物母料中的磺酸基团具有强亲和力,并且形成盐。

[0050] 由上文公开方法制得的磺化聚噁二唑共聚物可在形成成型制品之前或之后中和,使得H⁺阳离子被另一种阳离子替代,通常为一价阳离子诸如Li、Na、K或NH₄。这通过使磺化聚噁二唑共聚物接触中和剂或其它离子交换剂来进行,所述中和剂通常为碱性盐诸如碳酸氢钠。

[0051] 当与长丝比较时,如本文所用,术语“短纤维”是指切成所需长度或被拉断的纤维,

或天然存在的纤维或制得的纤维,所述纤维具有低比率的长度与垂直于该长度的横截面的宽度的比率。将人工制得的短纤维切割成或制成适于在棉、羊毛或精纺纱纺丝设备上加工的长度。所述短纤维可具有(a)基本上均匀的长度,(b)变化的或无规的长度,或(c)一部分短纤维具有大体上均匀的长度,而其它部分中的短纤维具有不同的长度,将所述部分中的短纤维混合在一起形成基本上均匀的分布。

[0052] 在一些实施例中,合适的短纤维具有约0.25厘米(0.1英寸)至约30厘米(12英寸)的长度。在一些实施例中,短纤维的长度为约1cm(0.39in)至约20cm(8in)。在一些优选的实施例中,由短纤维工艺制得的短纤维具有约1cm(0.39in)至约6cm(2.4in)的短纤维长度。

[0053] 所述短纤维可由任何方法制得。例如,短纤维可采用转刀或剪断机由连续直纤维切割而得,获得直的(即不卷曲的)短纤维,或还可沿着短纤维长度由具有锯齿形卷曲的卷曲连续纤维切割而得,卷曲(或重复弯曲)频率优选不超过8个卷曲/厘米。

[0054] 短纤维还可通过将连续纤维拉断而形成,从而获得具有变形部分的短纤维,所述变形部分用作卷曲。拉断式短纤维可通过在拉断操作期间使一丝束或一束连续长丝断裂来制得,所述拉断操作具有一个或多个指定距离的断裂区,从而形成无规变化的纤维团,所述纤维团具有可经由断裂区调节来控制的平均切断长度。

[0055] 可使用本领域熟知的传统长纤维和短纤维环锭纺纱工艺由短纤维制得短纤纱。就短纤维而言,通常采用约1.9至5.7cm(0.75in至2.25in)的棉纺系统纺纱纤维长度。就长纤维而言,通常采用至多约16.5cm(6.5in)的精纺或毛纺系统纤维。然而,这不旨在限于环锭纺纱,因为还可采用气流喷射纺纱、自由端纺纱以及将短纤维转变成可用纱线的许多其它类型的纺制方法来纺制所述纱线。

[0056] 还可采用拉断丝束直接成条方法通过拉断直接制得短纤纱。由传统拉断方法形成的纱线中的短纤维通常具有至多约18cm(7in)长的长度。然而通过例如PCT专利申请WO 0077283中所述的方法,由拉断方法制得的短纤纱还可具有最大长度为至多约50cm(20in)的短纤维。拉断式短纤维通常不需要卷曲,因为拉断方法向所述纤维赋予了一定程度的卷曲。

[0057] 短纤维还可通过将连续纤维拉断而形成,从而获得具有变形部分的短纤维,所述变形部分用作卷曲。拉断式短纤维可通过在拉断操作期间使一丝束或一束连续长丝断裂来制得,所述拉断操作具有一个或多个指定距离的断裂区,从而形成无规变化的纤维团,所述纤维团具有可经由断裂区调节来控制的平均切断长度。

[0058] 术语连续长丝是指具有较小直径并且其长度比短纤维所指定的那些长度长的柔韧纤维。连续长丝纤维和连续长丝的复丝可通过本领域的技术人员熟知的方法制得。

[0059] 可使用多种不同的纤维作为纺织用短纤维。在一些实施例中,芳族聚酰胺纤维可在所述共混物中用作纺织用短纤维。在一些优选的实施例中,间位芳族聚酰胺纤维可在所述共混物中用作纺织用短纤维。所谓芳族聚酰胺是指其中至少85%的酰胺(-CONH-)连接基直接与两个芳环相连的聚酰胺。间位芳族聚酰胺是在聚合物链中包含间位构型或间位取向连接基的一类聚酰胺。目前,间位芳族聚酰胺纤维可以商品名 **Nomex[®]** 购自E.I. du Pont de Nemours (Wilmington, Delaware)。可将添加剂与芳族聚酰胺一起使用,并且实际上已发现,可将多达10重量%的其它聚合材料与芳族聚酰胺共混,或者可使用共聚物,所述共聚物具有多达10%的替代芳族聚酰胺的二胺的其它二胺,或多达10%的替代芳族聚酰胺的二酰

氯的其它二酰氯。在一些实施例中,优选的间位芳族聚酰胺纤维是聚(间苯二甲酰间苯二胺)(MPD-I)。可使用任何方法,由干纺或湿纺纺制该纤维;美国专利3,063,966和5,667,743是可用方法的例证。

[0060] 在一些实施例中,对位芳族聚酰胺纤维可在所述共混物中用作纺织用短纤维,以增加耐火焰强度并且降低热收缩性。目前,对位芳族聚酰胺纤维可以商品名 **Kevlar®** 购自 E.I. du Pont de Nemours (Wilmington, Delaware), 以及可以商品名 **Twaron®** 购自 Teijin Ltd. (Tokyo, Japan)。就本发明的目的而言,可购自 Teijin Ltd. (Tokyo, Japan), 由共聚(对苯/3,4'-二苯酯对苯二甲酰)制成的 **Technora®** 纤维被视为对位芳族聚酰胺纤维。

[0061] 在一些实施例中,聚唑型纤维可在所述共混物中用作纺织用纤维。例如,合适的聚唑包括聚吡唑、聚吡啶并唑等,并且可以为均聚物或共聚物。添加剂可与聚唑一起使用,并且按重量计,最多多达10%的其它聚合材料可与聚唑共混。还可使用的共聚物具有多达10%或更多的替代聚唑单体的其它单体。合适的聚唑均聚物和共聚物可由已知的方法制得,诸如美国专利4,533,693(授予Wolfe等人,1985年8月6日)、4,703,103(授予Wolfe等人,1987年10月27日)、5,089,591(授予Gregory等人,1992年2月18日)、4,772,678(授予Sybert等人,1988年9月20日)、4,847,350(授予Harris等人,1992年8月11日)和5,276,128(授予Rosenberg等人,1994年1月4日)中所述的那些。

[0062] 在一些实施例中,优选的聚吡唑为聚苯并咪唑、聚苯并噻唑和聚苯并𫔪唑。如果所述聚吡唑是聚苯并咪唑,则其优选为聚([5,5'-双-1H-苯并咪唑]-2,2'-二基-1,3-亚苯基),其称为PBI。如果所述聚吡唑为聚苯并噻唑,则其优选为聚苯并双噻唑,并且其更优选为聚(苯并[1,2-d:4,5-d']双噻唑-2,6-二基-1,4-苯,其称为PBT。如果所述聚吡唑为聚苯并𫔪唑,则其优选为聚苯并二𫔪唑,并且其更优选为聚(苯并[1,2-d:4,5-d']二𫔪唑-2,6-二基-1,4-亚苯基),其称为PB0。在一些实施例中,优选的聚吡啶并唑为刚性棒状聚吡啶并二唑,包括聚(吡啶并二咪唑)、聚(吡啶并二噻唑)和聚(吡啶并二𫔪唑)。优选的聚(吡啶并二𫔪唑)为聚(1,4-(2,5-二羟基)亚苯基-2,6-吡啶并[2,3-d:5,6-d']双咪唑,其称为PIPD。合适的聚吡啶并二唑可由已知的方法制得,诸如美国专利5,674,969中所述的那些。

[0063] 在一些实施例中,可使用变性聚丙烯腈纤维。优选用于本发明中的变性聚丙烯腈纤维是丙烯腈与偏二氯乙烯组合的共聚物。此外,所述共聚物还可包含一种或多种氧化锑以改善防火性。此类可用的变性聚丙烯腈纤维包括但不限于如美国专利3,193,602中所公开的具有2重量%三氧化锑的纤维,如美国专利3,748,302中所公开的由含量为至少2重量%并且优选不大于8重量%的各种氧化锑制得的纤维,以及如美国专利5,208,105&5,506,042中所公开的具有8至40重量%锑化合物的纤维。优选的变性聚丙烯腈纤维可以多种形式从Kaneka Corporation (Japan) 商购获得,某些不包含氧化锑,并且其它诸如Protex C 据称包含10至15重量%的那些化合物。

[0064] 在一些优选的实施例中,多种类型的短纤维可作为短纤维共混物存在。所谓纤维共混物是指两种或更多种短纤维类型以任何方式的组合。优选地,短纤维共混物为“紧密共混物”,这是指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,两种或更多种类型的短纤维在纺制纱线之前或纺制纱线时被共混,使得各种短纤维均匀地分布

在短纱束中。

[0065] 织物可由短纤维制得,并且可包括但不限于织造织物或针织织物。一般的织物设计和构造是本领域的技术人员熟知的。所谓“织造”织物是指通常在织机上形成的通过彼此交织经纱或纵向纱线与纬纱或横向纱线而产生任何织物编织(诸如平织、四经破缎纹织、方平织、缎纹编织、斜纹组织等等)的织物。据信,平织和斜纹织是商业中最常使用的编织物,并且是许多实施例中优选的。

[0066] 所谓“针织”织物是指通常通过使用针将纱线圈互连而形成的织物。在许多情况下,为制得针织物,将短纤维喂入将纱线转变成织物的针织机中。如果需要,可向针织机中提供合股或未合股的多条经纱或纱线;即,使用常规技术将一束纱线或一束合股纱线同时送入针织机中并且针织成织物,或直接针织成衣着制品诸如手套。在一些实施例中,希望通过将一种或多种其它短纱或连续长丝纱线与具有纤维紧密共混物的一种或多种短纤维同时送入,从而将功能性添加到针织织物中。可调节针织紧密度以满足任何具体的需要。已在例如单面针织物和毛圈针织物花纹中发现了防护服装的性能的非常有效的组合。

[0067] 在某些尤其可用的实施例中,所述短纤维可用于制备阻燃性服装。在一些实施例中,所述服装基本上具有一层由短纤维制成的防护织物。示例性的此类服装包括消防人员或军事人员的连裤衫和连衣工作服。此类套装通常用于罩在消防人员服装之外,并且用于跳伞进入到某个区域以扑灭森林火灾。其它服装可包括在可能发生极度热事件的诸如化学处理工业或工业电气/电力环境下可穿着的裤子、衬衫、手套、袖套等。在一些优选的实施例中,所述织物具有至少0.8卡每平方厘米每盎司每平方米的耐电弧性。

[0068] 在一个实施例中,通过制得所述聚合物短纤维和所述纺织用短纤维的紧密共混物来形成所述纤维的纤维混合物。如果需要,可使其它短纤维与此相对均匀的短纤维混合物组合。共混可通过本领域已知的许多方法来实现,包括将许多连续长丝线筒放在线轴架上,并且同时切割两种或更多种类型的长丝以形成切割短纤维共混物的方法;或涉及开松不同短纤维捆,然后在开棉机、共混机和梳理机中开松和共混各种纤维的方法;或形成各种短纤维条,然后将其进一步加工以形成混合物,如在梳理机中形成纤维混合物条的方法。制备紧密纤维共混物的其它方法也是可能的,只要各种类型的不同纤维相对均匀地分布在整个共混物中。如果由共混物形成纱线,那么纱线也具有相对均匀的短纤维混合物。一般来讲,在最优选的实施例中,将单独的短纤维开松或分离至在纤维加工中制得可用织物的正常程度,使得由于短纤维不良开松造成的纤维结或纤维节以及其它主要缺陷以不会损害最终织物品质的量存在。

[0069] 在优选的方法中,如下制得人造短纤维紧密共混物:首先将得自开捆的短纤维与任何其它短纤维(如果期望获得附加功能的话)混合在一起。然后使用梳理机将纤维共混物成型为长条。通常在纤维工业中使用梳理机来分离纤维,调整纤维,并且将纤维递送到松散组合纤维的连续股线中而无显著加捻,其通常被称为生条。通常通过但不限于两步拉伸法,将生条加工成熟条。

[0070] 然后采用技术由熟条形成短纤维,所述技术包括常规的棉纺系统或诸如自由端纺纱和环锭纺纱的短纤维纺纱工艺;或高速气纺技术诸如Murata气流喷射纺纱,其中使用空气来将短纤维捻合成纱线。还可通过使用常规的毛纺系统,或诸如精梳或半精梳环锭纺的长绒工艺,或拉扯纺纱工艺来实现短纤维的形成。无论采用何种加工系统,环锭纺纱一般是制

备短纤纱的优选方法。

[0071] 实例

[0072] 除非另外指明,实例均采用下列方法制备。试剂比率以摩尔比形式给出。发烟硫酸可购自E.I.duPont de Nemours and Company (Wilmington,DE)。对苯二甲酸(TA)、间苯二甲酸(IA)、4,4'-氧基双(苯甲酸)(OBBA)、2,6-萘二羧酸(NDA)、甲磺酸、多磷酸、以及d6-二甲基亚砷可购自Sigma-Aldrich®。硫酸联氨可购自Acros Organics。硫酸和碳酸氢钠可购自EMD Chemicals,Inc.。2,6-萘二羧酸(NDA)可购自Novolyte Technologies。

[0073] 常规聚合方法

[0074] 除非另外指明,每个实例使用下列一般聚合方法,但是按所指定的改变单体比率。向配备有玻璃机械搅拌器、氮气入口和试剂加入口的100mL干燥玻璃反应器中添加固体硫酸联氨(0.015mol,1摩尔当量)和一种或多种共1摩尔当量的二元羧酸。除非另外指明,二元羧酸:硫酸联氨的摩尔比为1:1。每种二元羧酸的具体摩尔比在实例中指定。在氮气中,将固体成分在一起充分共混15分钟。除非另外指明,在搅拌的同时在室温下向此共混的固体混合物中添加28.5g的18.7%发烟硫酸(oleum)(发烟硫酸(fuming sulfuric acid),18.7重量%游离SO₃含量)(4.4摩尔比)。反应釜完全密封并且无裂漏(包括搅拌器轴),以防止汽相成分逸出釜。将混合物在室温下机械搅拌(250RPM)若干分钟。接着经~30分钟时间段将混合物加热至130℃。使典型的聚合反应在130℃下进行4小时。在聚合反应期间,如果聚合反应溶液的粘度变得过高,通常降低搅拌速率或停止搅拌。

[0075] 在一些实例中,使用经过预反应的NDA。将2,6-NDA溶于18.7%发烟硫酸中,并且使反应在130℃下进行6.5小时。向反应器加入与上文相同比率的硫酸联氨和其它二羧酸。接着添加磺化2,6-NDA的混合物。混合物包含许多不掺入到反应混合物中的固体块。使聚合反应在130℃下进行4小时。

[0076] 常规纤维形成方法

[0077] 采用两种方法制备纤维。

[0078] 用硫酸(95-98%)稀释聚合物反应混合物。添加足量的硫酸,使得溶液粘度足够高,以致能够将稀薄连续流滴加到包含水的共混机中,所述共混机同时以一定速率旋转,以确保凝固的纤维不被拉开。对每个聚合反应,确定该方法的优化条件。为了凝固纤维,将橡胶垫片加在共混机桨叶顶部,这使得纤维能被缠绕和收集。然后通常手工将纤维重新绕在玻璃小瓶上,用水洗涤,然后浸泡于稀释的碳酸氢钠中,直至完全中和。然后将纤维用水洗涤和浸泡,以去除任何残余的碳酸氢钠。使纤维在环境条件下干燥。在一些实例中,将纤维样本在室温下高真空干燥,以在甲磺酸中经由尺寸排阻色谱法(SEC)测定分子量。

[0079] 由6-9重量%聚合物浓度范围内的硫酸溶液纺制纤维。通过齿轮泵将溶液递送通过具有5-20个孔的喷丝头,所述孔具有0.003"或0.008"的直径。纺丝溶液的体积流量为0.2-2mL/min。将纤维直接挤出到凝固浴中,所述凝固浴填充有室温溶液,所述溶液为0-70重量%的硫酸。离开凝固浴的纤维经由陶瓷导纱器进入室温水的洗涤浴。在洗涤浴中,纤维围绕两速受控驱动辊卷绕,然后拉伸50-600%。围绕这些辊中的每一个,通常制得三卷。纤维缠绕在酚醛树脂芯上。然后在一系列间歇步骤中,使卷绕的纤维线轴在0.5重量%碳酸氢钠或氢氧化钠溶液中中和,在去离子水中洗涤,并且在室温下风干。

[0080] 常规流延膜制备方法

[0081] 聚合反应溶液用硫酸(95-98%)稀释,直至所得粘度能够倒在玻璃板上获得均匀的膜。该粘度通常小于凝固纤维所需的粘度。将聚合物和玻璃板浸没于水浴中以使膜凝固。用水洗涤凝固的膜,然后浸泡于稀释的碳酸氢钠中,直至完全中和。然后将膜用水洗涤和浸泡,以去除任何残余的碳酸氢钠。使膜在纸巾之间以不同程度的压力反复压制,直至摸起来基本干燥。然后将膜放置在铝箔片之间,并且在10,000lb下压制5分钟。将所得膜在室温下高真空干燥24小时。

[0082] LOI测量

[0083] 极限氧指数(LOI)是以体积百分比表示的氧和氮的混合物中的最低氧浓度,所述混合物在ASTM G125/D2863的条件下刚好可维持初始室温下材料的有焰燃烧。采用修改的ASTM方法(ASTM D 2863)测定LOI,以能够快速筛选样本。将膜安装在样本夹持器上,将所述样本夹持器插入到LOI设备中,并且用玻璃罩覆盖。数字控制玻璃罩内的氧气含量。使薄膜暴露于火焰,并且增加玻璃罩内的氧气含量,直至样本燃烧。在可维持烛状燃烧的时点,测定任何指定样本的LOI。

[0084] 实例1-23

[0085]

实例	TA	NDA	OBBA	Mn	Mw	Mw/Mn	LOI	发烟硫酸浓度	注释
1	80	10	10	31800	52800	1.66	32	18.7%	Aldrich NDA
2	80	10	10	30700	56200	1.83	32	18.7%	Aldrich NDA
3	90	10	0	30900	61500	1.99	<27	18.7%	Aldrich NDA
4	85	15	0	32500	56900	1.75	27	18.7%	Aldrich NDA
5	90	5	5	32700	60800	1.86	27	18.7%	Aldrich NDA
6	80	20	0	31000	54600	1.76	29	18.7%	Aldrich NDA
7	70	30	0	21900	45300	2.07	33	18.7%	Aldrich NDA
8	84	16	0	-	-	-	26.5	22%	Aldrich NDA
9	83	17	0	-	-	-	26.5	22%	Aldrich NDA

[0086]

10	82	18	0	-	-	-	29	22%	Aldrich NDA
11	81	19	0	-	-	-	28	22%	Aldrich NDA
12	85	15	0	28300	56800	2.01	25.5	22%	Aldrich NDA
13	80	20	0	-	-	-	28	22%	Novolyte NDA
14	79	21	0	-	-	-	29	22%	Novolyte NDA
⁽¹⁾ 15	75	25	0	14946	44537	2.98	25	--	Novolyte NDA PPA/P ₂ O ₅
16	81.5	18.5	0	28895	55094	1.91	27.5	22%	Novolyte NDA
⁽²⁾ 17	81.5	18.5	0	32027	62591	1.95	27.5	22%	Novolyte NDA
⁽³⁾ 18	81.5	18.5	0	23653	47218	2	27.5	22%	Novolyte NDA
⁽⁴⁾ 19	81.5	18.5	0	23530	40585	1.72	27.5	22%	Novolyte NDA
20	80	20	0	23398	48472	2.07	-	22%	Novolyte NDA
21	80	20	0	24501	44644	1.82	-	22%	Novolyte NDA
⁽⁵⁾ 22	85	15	0	-	-	-	-	18.7%	粘度没有变化, 单体不完全溶解
⁽⁶⁾ 23	80	10	10 (IA)	22900	53400	2.34	25.5	30%	

[0087] (1) 比较例。发烟硫酸替换为多磷酸, 并且硫酸替换为磷酸

[0088] (2) 比较例。反应温度增加至140℃, 而不是如常规方法中所述的130℃。所有其它规范是相同的。

[0089] (3) 比较例。反应温度增加至150℃, 而不是如常规方法中所述的130℃。所有其它规范是相同的。

[0090] (4) 比较例。反应温度增加至160℃, 而不是如常规方法中所述的130℃。所有其它规范是相同的。

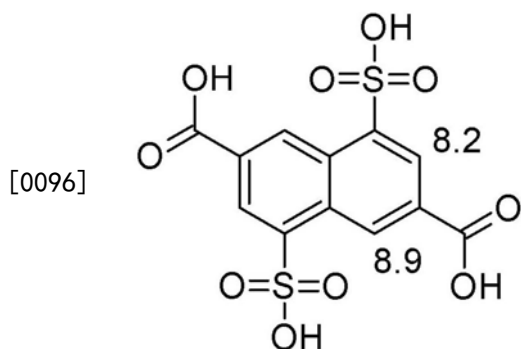
[0091] (5) 使用经过预反应的(磺化)2,6-NDA。

[0092] (6) 间苯二甲酸:IA。使用5摩尔当量发烟硫酸。

[0093] 实例24

[0094] 2,6-萘二羧酸的磺化的验证

[0095] 将2,6-萘二羧酸(0.5053g, Aldrich 99%)添加到27.9g的18.7%发烟硫酸中。将材料加热至130℃并且使其在通过磁棒搅拌的情况下反应30分钟。将反应物从热源移开并使其冷却至室温。进行¹H NMR光谱和LC/MS, 并且表明形成了所期望的磺化产物。在包含痕量3-三甲基甲硅烷基丙酸钠-d₄作为化学位移指示剂的水-d₂中制备一磺化产物物的饱和溶液。将NMR探头插入溶液中。文献比较允许初级二磺化产物的¹H共振的归属。¹H归属(以相对于0.00ppm处化学位移指示剂的ppm为单位)示于下文中。



[0097] 在由实例12制得的样品上进行元素性分析并且发现55.56%C、2.95%H、14.88%N、17.71%O和2.21%S。全部结果示于下文中：

[0098]

	% C	% H	% N	% O	% S
POD-NDA (85:15)	55.56	2.95	14.88	17.71	2.21
POD-NDA (85:15 假定二磺化& 93%元素性回收)	51.84	2.75	13.88	16.53	2.06
POD-NDA (85:15 假定一磺化& 93%元素性回收)	48.37	2.57	12.96	15.42	1.92

[0099] 实例25

[0100] 纤维形成

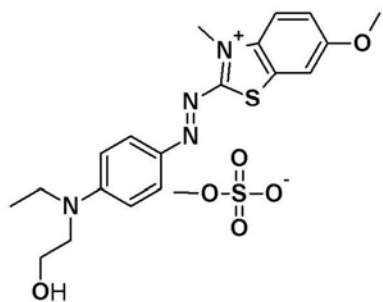
[0101] 使用以下方法，由实例1的聚合物制得纤维。由浓度为7.2重量% (15mol %NDA) POD共聚物的硫酸溶液纺制纤维。经由齿轮泵将溶液递送通过具有10个孔的喷丝头，所述孔具有0.005"的直径。纺丝溶液的体积流量为1.8mL/min。将纤维直接挤出到凝固浴中，所述凝固浴填充有室温溶液，所述溶液为56重量%的硫酸。离开凝固浴的纤维经由陶瓷导纱器进入维持在pH~12.0下的室温NaOH水溶液的洗涤浴。在洗涤浴中，纤维围绕两速受控驱动辊卷绕，然后拉伸400%。围绕每个辊通常制得三卷。纤维缠绕在酚醛树脂芯上。然后在一系列间隙步骤中，将卷绕的纤维线轴在去离子水中洗涤并且在室温下风干。

[0102] 使用以下方法，由实例2的聚合物制得纤维。由浓度为7.8重量% (20mol %NDA) POD共聚物的硫酸溶液纺制纤维。经由齿轮泵将溶液递送通过具有20个孔的喷丝头，所述孔具有0.005"的直径。纺丝溶液的体积流量为1.8mL/min。将纤维直接挤出到凝固浴中，所述凝固浴填充有室温溶液，所述溶液为58重量%的硫酸。离开凝固浴的纤维经由陶瓷导纱器进入维持在pH~12.0下的室温NaOH水溶液的洗涤浴。在洗涤浴中，纤维围绕两速受控驱动辊卷绕，然后拉伸340%。围绕每个辊通常制得三卷。纤维缠绕在酚醛树脂芯上。然后在一系列间隙步骤中，将卷绕的纤维线轴在去离子水中洗涤并且在室温下风干。

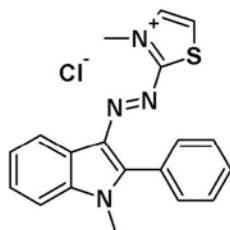
[0103] 使用载体进行的染料测试

[0104] 使用以下方法单独地测试以下染料：

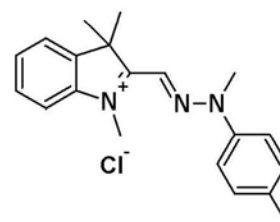
[0105]



碱性蓝#41



碱性红#29



碱性黄#29

[0106] 在配备有回流冷凝器的250-ml圆底烧瓶中添加POD-NDA纱线(30-50mg)以及MERPOL[®]HCS(1滴0.1重量%溶液,~0.03g)、苣醇(165g)和去离子水(53.39g)的溶液。将混合物在46℃铝圆底加热块上加热15分钟。接着,将碱性染料(0.003-0.005g)、苣醇(0.301g)和去离子水(9.80g)的溶液添加到烧瓶中。将混合物在46℃下加热10分钟,之后添加乙酸(0.85重量%,1滴)。将混合物进一步加热至70℃,持续15分钟,接着加热至100-130℃,持续60分钟,增加热耗费~5-10分钟。接着,将溶液去除,将纤维留在烧瓶中。然后用热的去离子水(~70℃)洗涤纤维,并且再用室温去离子水洗涤。向烧瓶中添加MERPOL[®]HCS(0.061g的0.1重量%溶液)和去离子水(50g)的溶液;接着将烧瓶在70℃下加热20分钟。然后依次用热的去离子水(~70℃)和室温去离子水洗涤纤维。将纤维包裹在Sontara[®]SPS[™]毛巾中至干燥。通过横截面对纤维进行分析。图像表明各染料分布至纤维芯。(在较低染料浓度下染色的纤维显示出染料渗透至芯,但是外皮周围不存在染料;在较高染料浓度下染色的纤维显示出均匀的染料渗透。)

[0107] 不使用载体进行的染料测试

[0108] 在配备有回流冷凝器的250-ml圆底烧瓶中添加POD-NDA纱线(30-50mg)以及MERPOL[®]HCS(1滴0.1重量%溶液,~0.03g)、苣醇(1.65g)和去离子水(53.39g)的溶液。将混合物在46℃铝圆底加热块上加热15分钟。接着,将碱性染料(0.003-0.005g)和去离子水(9.80g)的溶液添加到烧瓶中。将混合物在46℃下加热10分钟,之后添加乙酸(0.85重量%,1滴)。将混合物进一步加热至70℃,持续15分钟,接着加热至100-130℃,持续60分钟,增加热耗费~5-10分钟。接着,将溶液去除,将纤维留在烧瓶中。然后用热的去离子水(~70℃)洗涤纤维,并且再用室温去离子水洗涤。向烧瓶中添加MERPOL[®]HCS(0.061g的0.1重量%溶液)和去离子水(50g)的溶液;接着将烧瓶在70℃下加热20分钟。然后依次用热的去离子水(~70℃)和室温去离子水洗涤纤维。将纤维包裹在Sontara[®]SPS[™]毛巾中至干燥。通过横截面对纤维进行分析。图像表明各染料分布至纤维芯。(在较低染料浓度下染色的纤维显示出染料渗透至芯,但是外皮周围不存在染料;在较高染料浓度下染色的纤维显示出均匀的染料渗透。)

[0109] 不使用载体在减温下进行的染料测试

[0110] 在配备有回流冷凝器的250-ml圆底烧瓶中添加POD-NDA纱线(30-50mg)以及MERPOL[®]HCS(1滴0.1重量%溶液,~0.03g)、苣醇(1.65g)和去离子水(53.39g)的溶液。将混合物在46℃铝圆底加热块上加热15分钟。接着,将碱性染料(0.003-0.005g)和去离子

水 (9.80g) 的溶液添加到烧瓶中。将混合物在 46℃ 下加热 10 分钟, 之后加入乙酸 (0.85 重量%, 1 滴)。将混合物进一步加热至 70℃, 持续 15 分钟, 接着加热至 25–100℃, 持续 60 分钟, 增加热耗费 ~5–10 分钟。接着, 将溶液去除, 将纤维留在烧瓶中。然后用热的去离子水 (~70℃) 洗涤纤维, 并且再用室温去离子水洗涤。向烧瓶中添加 **MERPOL[®]** HCS (0.061g 的 0.1 重量% 溶液) 和去离子水 (50g) 的溶液; 接着将烧瓶在 70℃ 下加热 20 分钟。然后依次用热的去离子水 (~70℃) 和室温去离子水洗涤纤维。将纤维包裹在 **Sontara[®]** SPS™ 毛巾中至干燥。通过横截面对纤维进行分析。图像表明各染料分布至纤维芯。(在较低染料浓度下染色的纤维显示出染料渗透至芯, 但是外皮周围不存在染料; 在较高染料浓度下染色的纤维显示出均匀的染料渗透。)

[0111] 纤维UV稳定性

[0112] 然后将 POD-NDA 纱线分成单根长丝并且安放至硬纸板框架以完全暴露于光照。将硬纸板框架放置到 Xe 弧室中并且根据 AATCC 16E: 耐光色牢度标准测试持续 96 小时进行测试。将长丝在 70F 60% 湿度下调理 18 小时。

[0113] 纤维特性分析

[0114] 使用 TEXTTECHNO Vibromat 测量旦尼尔。将样品切割成 9cm 片段并且在适当时候通过重量计算近似旦尼尔 (1den = 1g/9000m)。将该近似旦尼尔编程到 Vibromat 中以确定适当的平衡重量。通过 TEXTTECHNO vibromat 软件确定旦尼尔, 并且重复分析 5–6 次。

[0115] 然后使用 ASTM 测试 D3822-07 测定物理测量; 以获得韧度和断裂伸长率 (最大值)。使用 ASTM 测试 D3822-07, 接着使用 1 英寸标距针对断裂伸长率 (最大值) 和韧度对纤维进行分析。使用 0.1 或 0.6 in/min 夹头速度和 500g 元件对样品进行分析。夹头速度通过 %EB 来测定 (<8–10%, 则使用 0.1 in/min, >10%, 则使用 0.6 in/min)。使用 Bluehill 软件对数据进行分析, 并且重复分析 5–6 次。

[0116] 结果在下文示出:

[0117]

实例	旦尼尔	之后的旦 尼尔	韧度(gf/d)	之后的韧 度(gf/d)	伸长率(%)	之后的伸 长率(%)
⁽¹⁾ Nomex Bright	1.6	1.7	3.5	1.2	43.7	7.7
1	2.8	2.7	3.4	1.6	14.8	5.1
2	2.1	2.3	2.8	1.04	17.3	3.7

[0118] (1) 比较例。