



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103764719 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201280037398. 5

C08G 73/18(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/513053 2011. 07. 29 US

61/513056 2011. 07. 29 US

US 2011046340 A1, 2011. 02. 24,

CN 1882635 A, 2006. 12. 20,

审查员 宋镇宇

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/048429 2012. 07. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/019569 EN 2013. 02. 07

(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

(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)

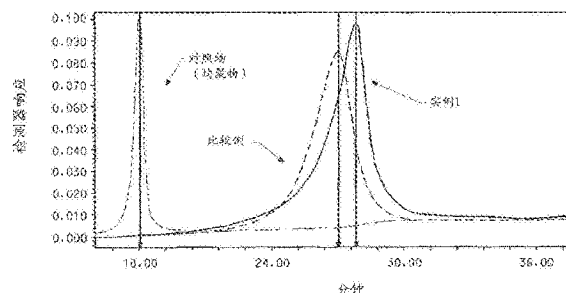
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

芳族聚酰胺共聚物

(57) 摘要

本发明涉及聚合物粉末,所述聚合物粉末包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)氨基苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺和对苯二甲酰二氯,所述聚合物粉末能够溶解在包含(i)N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺(DMAC)和(ii)无机盐的溶剂体系中;其中在已将所述聚合物从所述溶剂体系中除去之后,所述聚合物能够重新溶解在所述溶剂体系中。



1. 聚合物粉末, 包含 2-(4-氨基苯基)-5(6) 氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺和对苯二甲酰二氯, 所述聚合物粉末能够溶解在溶剂体系中, 所述溶剂体系包含 (i) N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC) 和 (ii) 无机盐; 其中在已将所述聚合物从所述溶剂体系中除去之后, 所述聚合物能够重新溶解在所述溶剂体系中,

其中所述聚合物由包括以下步骤的方法形成: (a) 在包含有机溶剂和无机盐的溶剂体系中形成 DAPBI 的浆液; (b) 向所述浆液中加入相对于 DAPBI 的量计小于化学计算量的对苯二甲酰二氯; (c) 搅拌浆料以使 DAPBI 与对苯二甲酰二氯反应, 以形成低聚溶液; (d) 将 PPD 加入所述低聚溶液中, 并且搅拌直至基本上所有的 PPD 溶解, 随后加入对苯二甲酰二氯以形成预聚物溶液; 以及 (e) 允许所述预聚物溶液形成聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物粉末, 其具有大于 2dl/g 的特性粘度。

3. 根据权利要求 2 所述的聚合物粉末, 其具有 4dl/g 或更大的特性粘度。

芳族聚酰胺共聚物

技术领域

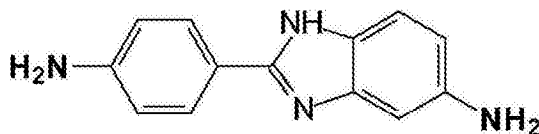
[0001] 本专利申请涉及制备芳族聚酰胺聚合物的方法,所述芳族聚酰胺聚合物衍生自 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯(TC1),能够形成具有优异物理性能的纤维。

背景技术

[0002] 衍生自 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯(TC1 或 T,还通常称为对苯二甲酰氯)的纤维是本领域已知的。此类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。

[0003] DAPBI 上的两个胺在反应和位置因素方面差异很大。示于下文结构右侧的胺(唑胺)的反应性比该结构左侧的胺(苯基胺)高一个数量级。

[0004]



[0005] 因此,由常规聚合方法,在 NMP/CaCl₂ 溶剂体系中制得的 DAPBI/PPD 共聚物趋于不具有对单体组分的位置的控制。据信,由 DAPBI/PPD 共聚物形成更高强度纤维的因素是共聚单体沿聚合物链的排列。具体地,据信,控制 PPD 和 DAPBI 共聚单体的分布有助于防止在硫酸溶液中形成结晶溶剂化物,并且有助于由所述共聚物制得的纤维的热处理期间聚合物链的排列,获得具有更好机械性能的纤维。

发明内容

[0006] 在一些方面,本发明涉及聚合物粉末,所述聚合物粉末包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)-氨基苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺和对苯二甲酰二氯,所述聚合物粉末能够溶解在包含 (i) N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺(DMAC)和(ii)无机盐的溶剂体系中;其中在已将所述聚合物从所述溶剂体系中除去之后,所述聚合物能够重新溶解在所述溶剂体系中。在一些实施例中,所述聚合物粉末具有大于 2dl/g 的特性粘度。在一些优选的实施例中,所述聚合物具有 4dl/g 或更大的特性粘度。在一些实施例中,当在下文详述的 IPC 测试描述中论述的条件下测试时,所述聚合物的特征在于 1.52-1.59,优选 1.53-1.55 的 IPC 值(样品/DAPBI-T 均聚物的相对洗脱时间)。

[0007] 本发明还涉及形成包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)-氨基苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯残基的聚合物的方法,包括以下步骤:(a) 在包含有机溶剂和无机盐的溶剂体系中形成 DAPBI 的浆液;(b) 向所述浆液中加入相对于 DAPBI 的量计小于化学计算量的对苯二甲酰二氯;(c) 搅拌浆料以使 DAPBI 与对苯二甲酰二氯反应,以形成低聚溶液;(d) 将 PPD 加入所述低聚溶液中,并且搅拌直至基本上所有的 PPD 溶解,随后加入对苯

二甲酰二氯以形成预聚物溶液；以及 (e) 允许所述预聚物溶液形成聚合物。在一些实施例中，过程期间加入的对苯二甲酰二氯的总量为相对于包括 DAPBI 和 PPD 的总二胺计的化学计算量。

[0008] 在一些实施例中，有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC)。适宜的无机盐包括 LiCl 和 CaCl_2 。在一个优选的实施例中，溶剂体系为 NMP/ CaCl_2 。在某些实施例中，NMP/ CaCl_2 溶剂具有 1 至 10% 范围内的 CaCl_2 重量百分比。

[0009] 在一些实施例中，步骤 e) 在搅拌下进行。在一些实施例中，聚合物可被分离。可用一个或多个洗涤步骤、中和步骤或二者来处理所述聚合物。这些洗涤和 / 或中和步骤可在粉碎所述聚合物之前或之后进行。

[0010] 在一些方面，本发明还涉及将所述聚合物溶解在包含硫酸的溶剂中以形成适于纺丝纤维的溶液的步骤。待溶解的聚合物包括可经过洗涤和 / 或中和的或可未洗涤和 / 或中和的分离出的聚合物以及可经过粉碎或可未粉碎的聚合物。作为另外一种选择，可使用有机溶剂（任选包含无机盐）来形成适于纺丝纤维的溶液。虽然可使用任何适宜的溶剂来溶解所述聚合物，但是在一些实施例中，所述溶剂包含 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC) 以及无机盐，以形成适于纺丝纤维的溶液。适宜无机盐的例子为 LiCl 和 CaCl_2 。

[0011] 在一些方法中，DAPBI 与苯二胺的摩尔比在 0.25 至 4.0 的范围内。在一些方法中，步骤 (a) 中为 DAPBI 的浆液的量在 0.5 至 10 重量% 的范围内。对于某些方法，步骤 (d) 中为对苯二胺的低聚物溶液的量在 0.2 至 6.0 重量% 的范围内。

附图说明

[0012] 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，本发明不限于所公开的具体方法、组合物和装置。在附图中：

[0013] 图 1 示出例子相对于 DAPBI-T 均聚物的 IPC 结果。

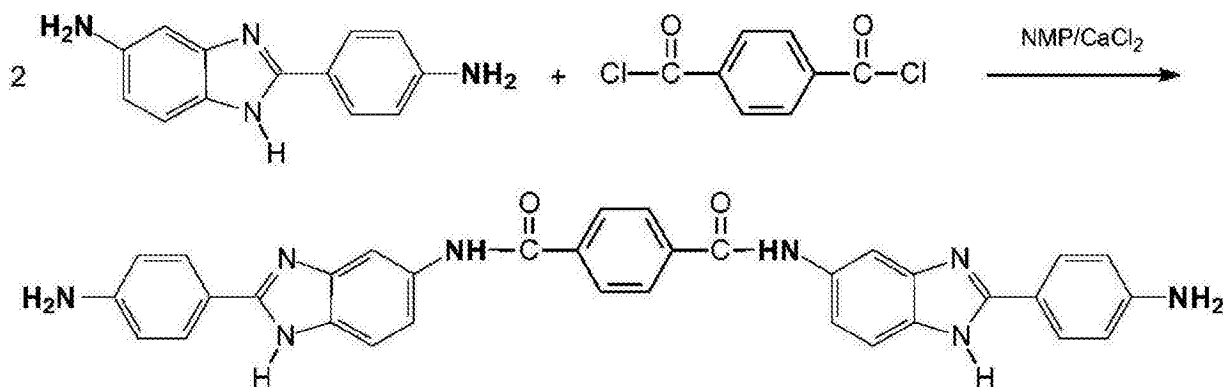
具体实施方式

[0014] 通过参见与附图及例子相关的以下具体实施方式可更易于理解本发明，所述附图及例子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。

[0015] 在一些方面，本发明涉及聚合物粉末，所述聚合物粉末包含 2-(4-氨基苯基)-5(6) 氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺和对苯二甲酰二氯，所述聚合物粉末能够溶解在包含 (i) N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC) 和 (ii) 无机盐的溶剂体系中；其中在已将所述聚合物从所述溶剂体系中除去之后，所述聚合物能够重新溶解在所述溶剂体系中。在一些实施例中，所述聚合物粉末具有大于 2dL/g 的特性粘度。在一些优选的实施例中，所述聚合物具有 4dL/g 或更大的特性粘度。在一些实施例中，当在下文详述的 IPC 测试描述中论述的条件下测试时，所述聚合物的特征在于 1.52-1.59，优选 1.53-1.55 的 IPC 值（样品 / DAPBI-T 均聚物的相对洗脱时间）。

[0016] 在一些方面,本发明涉及形成包含 2-(4-氨基苯基)-5(6) 氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺 (PPD) 和对苯二甲酰二氯残基的聚合物的方法,包括以下步骤:(a) 在包含有机溶剂和无机盐的溶剂体系中形成 DAPBI 的浆液;(b) 向所述浆液中加入相对于 DAPBI 的量计小于化学计算量的对苯二甲酰二氯;(c) 搅拌浆料以使 DAPBI 与对苯二甲酰二氯反应,以形成低聚溶液;(d) 将 PPD 加入所述低聚溶液中,并且搅拌直至基本上所有的 PPD 溶解,随后加入对苯二甲酰二氯以形成预聚物溶液;以及(e) 允许所述预聚物溶液形成聚合物;即由各种单体和低聚物在预聚物溶液中的反应形成聚合物。本发明方法允许两摩尔 DAPBI 先与一摩尔对苯二甲酰二氯反应。据信,反应较快的胺(咪唑胺)与对苯二甲酰二氯(TC1) 分子上的两个酰氯反应,形成一定分布的低聚物,主要包含以作为末端基团的反应较慢的胺(苯基胺)封端的“三聚物”。在这些所得三聚物中,两个末端胺基具有等同的反应性。

[0017]



[0018] 向该三聚物中加入对苯二胺 (PPD) 并且溶解,并且加入另外的对苯二甲酰二氯 (TC1) 单体,制得 DAPBI/PPD-T 共聚物,其具有可控的头尾相接 DAPBI 单元排列。作为另外的有益效果,所得聚合物可溶于有机溶剂体系如 DMAc/LiCl 以及硫酸中。

[0019] 可用于制备聚合物的容器、以及可用于制备聚合物的温度和其它条件,包括例如公开于以下专利中的细节:诸如授予 Kwolek 等人的美国专利 3,063,966;授予 Kwolek 的美国专利 3,600,350;授予 Nakagawa 等人的美国专利 4,018,735;以及授予 Jung 等人的美国专利 5,646,234。

[0020] 在一些实施例中,有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC)。适宜的无机盐包括 LiCl 和 CaCl₂。在一个优选的实施例中,溶剂体系为 NMP/CaCl₂。在某些实施例中,NMP/CaCl₂ 溶剂具有 1 至 10% 范围内的 CaCl₂ 重量百分比。应该指出的是,CaCl₂ 在 NMP 中的溶解度为约 8%。因此,当使用大于 8% 的 CaCl₂ 时,溶剂体系中存在一部分不溶解的 CaCl₂。所述溶剂和盐可得自商业来源,并且如果需要,由本领域技术人员已知的方法纯化。

[0021] 在一些方法中,DAPBI 与对苯二胺的摩尔比在 0.25 至 4.0 范围内。该比率相当于 20/80 至 80/20 的 DAPBI/PPD 比率。在一些方法中,步骤 (a) 中为 DAPBI 的浆液在 0.5 至 10 重量% 的范围内。

[0022] 对于某些方法,步骤 (d) 中加入的对苯二胺的量以低聚物溶液中所有组分计在 0.2 至 6.0 重量% 的范围内。

[0023] 在一些实施例中,步骤 d) 或 e) 或步骤 d) 和 e) 在搅拌下进行。在一些实施例中,聚合物可被分离。可将分离出的聚合物粉碎成所期望的粒度,以有助于加工和储存。可用

一个或多个洗涤步骤、中和步骤或二者来处理所述聚合物。这些洗涤和 / 或中和步骤可在粉碎所述聚合物之前或之后进行。适用于搅拌反应混合物、洗涤和中和步骤、以及粉碎聚合物的设备是本领域技术人员已知的。

[0024] 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被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

$$[0025] \quad V_{inh} = \ln(V_{rel})/C,$$

[0026] 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”)。

[0027] 聚合物的中和可在一个或多个步骤中,通过使所述聚合物与碱接触来进行。适宜的碱包括 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 NH_4OH 、 $Ca(OH)_2$ 、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、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。在一些优选的例子中,中和溶液为碱的水溶液。

[0028] 无论在中和步骤之前和 / 或之后,所述聚合物也可用水洗涤。

[0029] 在一些方面,本发明还涉及将所述聚合物溶解在包含硫酸的溶剂中以形成适于纺丝纤维的溶液 (还称为“纺丝纺液”) 的步骤。待溶解的聚合物包括可经过洗涤和 / 或中和的或可未洗涤和 / 或中和的分离出的聚合物以及可经过粉碎或可未粉碎的聚合物。虽然可使用任何适宜的溶剂来溶解所述聚合物,但是在一些实施例中,所述溶剂包含 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC) 以及无机盐,以形成适于纺丝纤维的溶液。溶解的聚合物可由本领域技术人员已知的常规技术纺成纤维。

[0030] 可使用任何数目的方法将包含本文所述共聚物的纺丝纺液纺成纺液细丝;然而,湿纺和“气隙”纺丝是最熟知的。用于这些纺丝方法的喷丝头和浴的总体布置在本领域中是熟知的,其中美国专利 3,227,793、3,414,645、3,767,756 和 5,667,743 中的图示出了此类用于高强度聚合物的纺丝方法。在“气隙”纺丝中,喷丝头通常先将纤维挤出到气体例如空气中,并且是形成细丝的一种优选方法。

[0031] 如本文所用,术语细丝和纤维互换使用。

[0032] 纤维可与一种或多种洗涤浴或洗涤箱接触。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。

[0033] 一种或多种洗涤流体的温度优选地大于 30°C 。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。纱线在任何一个洗涤浴或箱中的停留时间将取决于期望的纱线中的残留的硫浓度。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。

[0034] 如果需要的话,可在浴或箱中进行纱线中酸 (如硫酸溶剂) 的中和。在一些实施

例中,中和浴或箱可在一个或多个洗涤浴或箱之后。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,用于中和硫酸杂质的优选的碱包括 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_4OH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、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。在一些优选的例子中,中和溶液是含有每升 0.01 至 1.25 摩尔碱,优选每升 0.01 至 0.5 摩尔碱的含水碱。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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

[0035] 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除去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中。

[0036] 洗涤和中和之后,纤维或纱线可在干燥器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,其使用热空气干燥所述纤维。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°C 但低于约 100°C 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°C 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方法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。据信共聚物纤维具有比 PPD-T 均聚物更多的对水的亲和力;该亲和力减慢了干燥期间水从聚合物扩散出去的速率,并且因此如果使从未经干燥的纱线直接暴露于一般用于产生大热驱动力并减少干燥时间的典型的高干燥温度时,则发生对纤维的不可修复的损伤,从而导致较低的纤维强度。在一些实施例中,将纤维加热至至少约 30°C;在一些实施例中,将纤维加热至至少约 40°C。

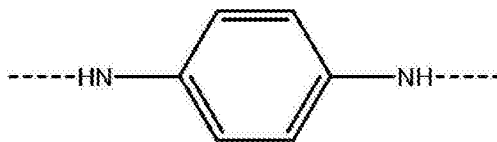
[0037] 烘干机停留时间小于十分钟,并且优选小于 180 秒。烘干机可具有氮气或其他非活性气氛。所述干燥步骤通常在大气压下进行。然而,如果需要,所述步骤可在减压下进行。在一个实施例中,所述细丝在至少 0.1gpd 的张力下,优选在 2gpd 或更大的张力下干燥。

[0038] 本发明还涉及聚合物粉末,所述聚合物粉末包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)-氨基苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺和对苯二甲酰二氯的残基,所述聚合物粉末能够溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺(DMAC)和无机盐中。应该指出的是,由传统方法制得的聚合物在分离出后不具有再溶解在具有 NMP 或 DMAc 和无机盐的溶剂体系中的能力,而是需要溶剂如硫酸来获得纺丝溶液。在一些实施例中,所述聚合物粉末具有大于 2d1/g 的特性粘度。在一些优选的实施例中,所述聚合物具有 4d1/g 或更大的特性粘度。在一些实施例中,当在下文详述的 IPC 测试描述中论述的条件下运行时,所述聚合物通过具有 1.52-1.59,优选 1.53—1.55 的 IPC 峰块比率(peak block ratio)(样品/DAPBI-T 均聚物的相对洗脱时间)来表征。

[0039] 定义

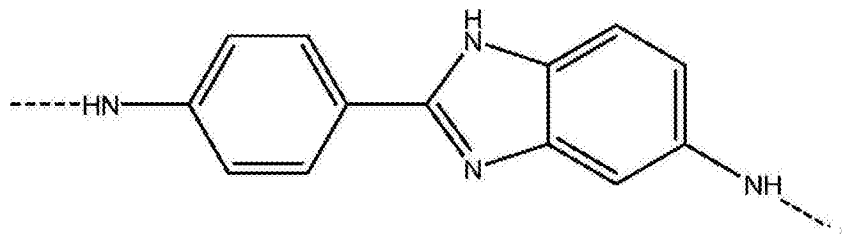
[0040] 如本文所用,术语化学物质的“残基”是指为具体反应方案或后续制剂或化学产品中所述化学物质的所得产物的部分,而与所述部分实际上是否从所述化学物质获得无关。因此,包含对苯二胺残基的共聚物是指具有一个或多个下式的单元的共聚物:

[0041]



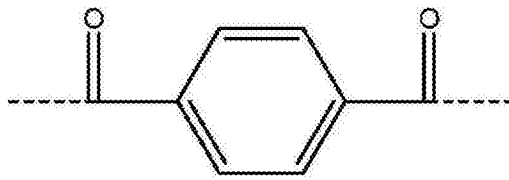
[0042] 类似地, 包含 DAPBI 残基的共聚物包含一个或多个下列结构的单元:

[0043]



[0044] 具有对苯二甲酰二氯残基的共聚物包含一个或多个下式的单元:

[0045]



[0046] 虚线指示键合位置。

[0047] 如本文所用, 术语“聚合物”是指由相同或不同类型的聚合单体制得的聚合化合物。术语“共聚物”(是指由两种不同单体制得的聚合物)、术语“三元共聚物”(是指由三种不同类型的单体制得的聚合物)和术语“四元共聚物”(是指由四种不同类型的单体制得的聚合物)包括在聚合物的定义中。

[0048] 当涉及聚合物时, 术语“粉末”是指既不具有纤维品质如纤维或纸浆, 也不具有纤维膜类品质如沉析纤维的共聚物的颗粒。各个颗粒趋于不含纤丝, 具有无规形状和 840 微米或更小的有效粒径。美国专利 5, 474, 842 和 5, 811, 042 是示例。

[0049] 如本文所用, “化学计算量”是指理论上与第二组分的所有反应性基团反应所需的组分量。例如, “化学计算量”是指与胺组分(对苯二胺和 DAPBI)的基本上所有胺基反应所需的对苯二甲酰二氯的摩尔数。本领域的技术人员应当理解, 术语“化学计算量”是指通常在理论量 10% 范围内的含量范围。例如, 用于聚合反应的对苯二甲酰二氯的化学计算量可为理论上与所有对苯二胺和 DPABI 胺基反应所需的对苯二甲酸量的 90—110%。

[0050] “纤维”是指相对柔韧的、宏观上均匀的主体, 所述主体在其垂直于其长度的横截面积上具有高长宽比。在优选的实施例中, 经过检查, 纤维在横截面上基本上是实心的, 几乎不具有被认为是纤维中缺陷的无规空隙或开放区域。

[0051] 术语“有机溶剂”在本文中理解为包括单组分有机溶剂或两种或更多种有机溶剂的混合物。在一些实施例中, 有机溶剂为二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺 (DMAC)、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、或二甲基亚砜。在一些优选的实施例中, 有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙酰胺。

[0052] 术语“无机盐”是指单一无机盐或两种或更多种无机盐的混合物。在一些实施例中, 无机盐充分溶解在溶剂中, 并且在溶剂中释放出具有原子序数的卤素原子的离子。在一

些实施例中,优选的无机盐为 KCl、ZnCl₂、LiCl 或 CaCl₂。在某些优选的实施例中,无机盐为 LiCl 或 CaCl₂。

[0053] 所谓“未干燥的”意思是纤维的含水量为纤维的至少 75 重量%。

[0054] 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,当数值被表示为近似值时,应当理解,通过利用先行词“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。

[0055] 测试方法

[0056] 可使用如下溶液,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溶解在浓度为 96 重量%的浓硫酸中。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。

[0057] 采用相互作用聚合物色谱法 (IPC) 来分析对位芳族聚酰胺共聚物的微观结构。在得自 Waters Technologies (Milford, MA, USA) 的具有 60℃ 柱加热器的 Alliance2695™ 分离模块上,实施色谱分离。所述模块提供低压四元梯度泵送体系,具有距柱出口 0.6ml 的滞后体积、在线溶剂脱气和自 2ml 小瓶自动样品注射。采用 320nm 波长的 Waters UV/Vis487™ 光度计作为在线检测器。所用移动相的两种组分为水 (组分 A) 和具有 4% 氯化锂 (LiCl) 的 N,N' - 二甲基甲酰胺 (DMAc) (组分 B)。采用 20 分钟线性梯度,以 0.5ml/min 流量从 70% B 增至 100% B,以进行分离。使用得自 Waters 的具有 60A 孔尺寸的 Silica NovaPak™ 150×3.9mm 作为固定相。在 120℃ 下将每种样品以 0.2mg/ml 的浓度溶解在具有 4% LiCl 的 DMAc 中,并且适度搅拌 12 小时,并且使用 10ml 注射回路注入。

[0058] 采用得自 Waters 的 Empower™ 第 2 版软件进行数据采集和还原。然后通过分析包括 DAPBI-T 均聚物对照物和待评定共聚物的数据集,确定 IPC 峰块比率。所述图为均聚物和待评定共聚物的峰的典型图示,其中垂直箭头表示峰值。然后由下式计算 IPC 峰块比率:

[0059] $\text{IPC 峰块比率} = \text{共聚物峰时间} / \text{均聚物峰时间}$ 。

[0060] 本发明由下列例子示出,所述例子实际上不旨在进行限制。

[0061] 实例

[0062] 该实例示出具有可控“头尾相接”DAPBI 排列的 DAPBI/PPD-T 共聚物的制备。DAPBI[5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑]具有反应性非常不同的两个胺基,所谓的不对称二胺。连接至具有稠合咪唑环的苯环的氨基的反应比分子相对侧单独苯环上的氨基快一个数量级。在该实例中,头部和尾部分别代表反应更快 / 更慢的胺;即“头部”为苄基胺,并且“尾部”为唑胺。

[0063] NMP、DMAc、LiCl、CaCl₂、DAPBI、PPD 和 TC1 得自商业来源。

[0064] 实例 1

[0065] 聚合物制备:

[0066] 向配备有框式搅拌器和氮气入口 / 出口的 1 升反应釜中加入 83.75 克 NMP/CaCl₂ 预混物 (8.3 重量% (盐重量 / 盐和溶剂的总重量))、163.30g NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮)、

和 12.288g (0.055 摩尔) DAPBI, 并搅拌 10 分钟。此时 DAPBI 没有完全溶解在溶剂体系中。在冰水浴中搅拌内容物, 以使混合物冷却至低于 10°C。一次性加入 5.562 克 (0.027 摩尔) TC1 (对苯二甲酰二氯) 并搅拌 5 分钟。此时溶液变澄清, 因为 DAPBI 与 TC1 反应。移除冰水浴, 并且加入 2.539 克 (0.023 摩尔) PPD (对苯二胺), 并且搅拌直至所有的 PPD 都溶解在溶液中。一次性加入 10.340 克 (0.051 摩尔) TC1 并搅拌。溶液在约 4 分钟内变得非常粘稠并胶凝。然后将高度粘稠的反应混合物再搅拌 25 分钟。将所得聚合物转移到 Waring® 共混机中并研磨成小颗粒, 然后用水洗涤若干次以移除溶剂 (NMP/CaCl₂) 和由反应产生的多余 HCl。接着用碳酸氢钠中和所述聚合物, 最后用水洗涤几次以获得中性聚合物。将所述聚合物转移到浅盘中并在氮气吹扫的真空炉中于 120°C 下干燥过夜。聚合物的特性粘度为 8.15。

[0067] 聚合物在有机溶剂 (DMAc/LiCl (4 重量% (盐重量 / 盐和溶剂的总重量))) 中的溶解度:

[0068] 将 0.125 克上述聚合物加入玻璃小瓶内的 25ml (DMAc/LiCl, 4 重量% (盐重量 / 盐和溶剂总重量)) 溶剂中, 并在室温下在摇动器中搅拌。聚合物完全溶解并提供澄清的溶液。

[0069] 比较例

[0070] 该实例示出, 经由常规方法, 将 TC1 加入 DAPBI 和 PPD 在 NMP/CaCl₂ 溶剂的溶液中, 在所述溶剂中制备 DAPBI/PPD-T 共聚物。

[0071] 向配备有框式搅拌器和氮气入口 / 出口的 1 升反应釜中加入 83.71g NMP/CaCl₂ 预混物 (8.3 重量% (盐重量 / 盐和溶剂的总重量))、163.32g NMP、和 2.538g [0.023 摩尔] PPD。将所述混合物在室温下搅拌, 直至所有的 PPD 完全溶解在溶剂中, 然后加入 12.282g (0.055 摩尔) DAPBI, 并在室温下再搅拌 15 分钟。由于未溶解的 DAPBI, 溶液看上去混浊。通过放入冰水浴中并且搅拌 15 分钟, 使混合物冷却至低于 10°C。然后加入第一部分 5.573g (0.027 摩尔) TC1, 并搅拌 5 分钟。移除冰水浴, 然后一次性加入第二部分 10.351g TC1, 并搅拌。溶液在 4 分钟内变得非常粘稠并胶凝, 并且再持续搅拌 25 分钟。将高度粘稠的聚合物团块转移到 Waring® 共混机中并且研磨成小颗粒, 然后洗涤若干次以移除溶剂 (NMP/CaCl₂) 和由反应产生的多余 HCl。接着用碳酸氢钠中和所述聚合物, 最后用水洗涤几次以获得中性聚合物。将所述聚合物转移到浅盘中并在氮气吹扫的真空炉中于 120°C 下干燥过夜。所测得的聚合物特性粘度为 5.47dl / g。

[0072] 聚合物在有机溶剂 (DMAc/LiCl (4 重量% (盐重量 / 盐和溶剂的总重量))) 中的溶解度:

[0073] 将 0.125 克比较例聚合物加入玻璃小瓶内的 25ml (DMAc/LiCl, 4 重量% (盐重量 / 盐和溶剂的总重量)) 中, 并在室温下在摇动器中搅拌。聚合物根本不溶解, 并且没有溶胀迹象。

[0074] IPC 值的确定

[0075] 由上文所述测试方法, 确定实例 1 和比较例的聚合物的 IPC 峰块比率。结果示于下文中。

		峰值	峰值比率
[0076]	均聚物 (对照物)	18.09 分钟	NA
	实例 1	27.94 分钟	1.54
	比较	27.09 分钟	1.50

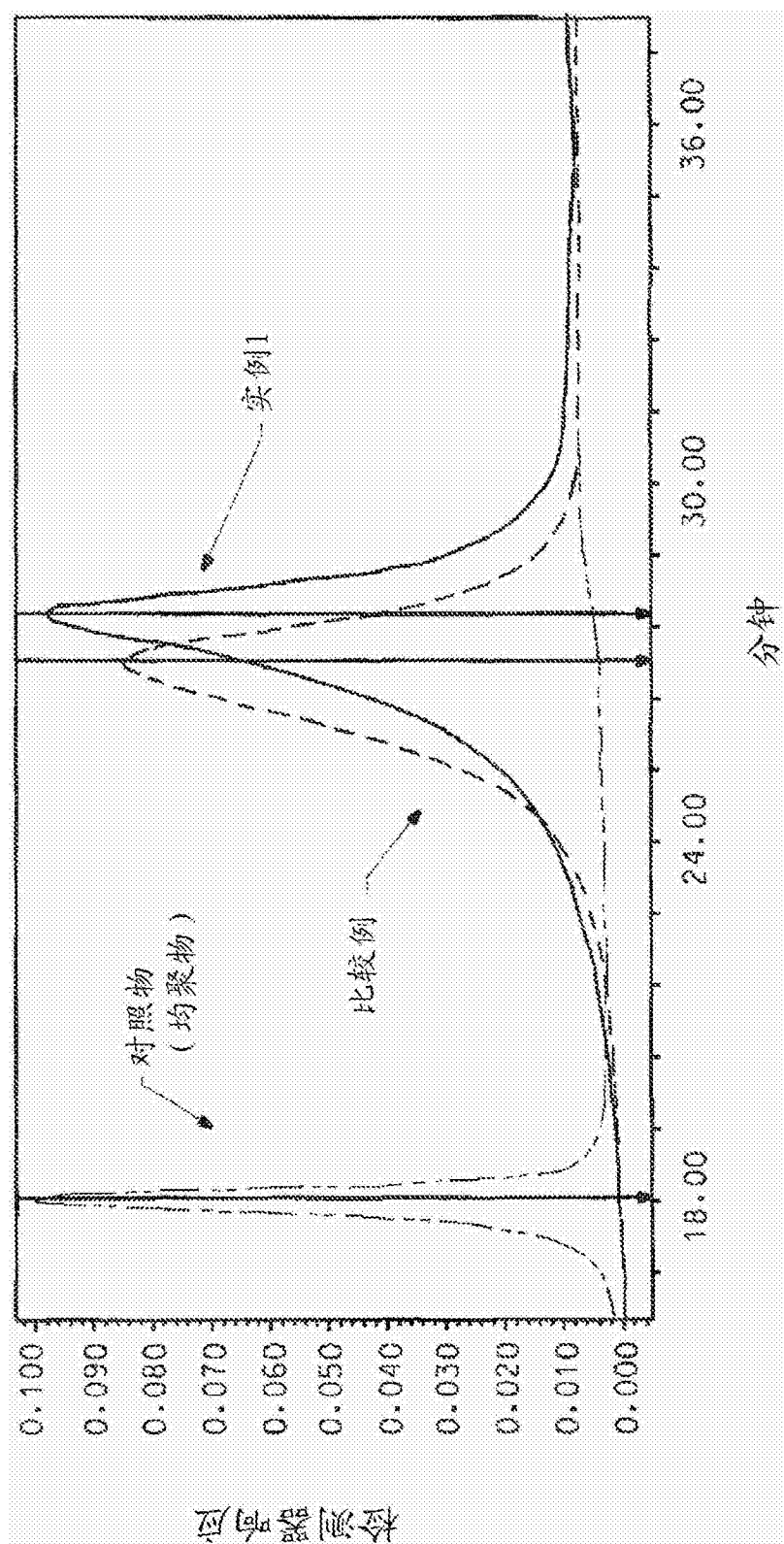


图 1