



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90109867.1

[51]Int.Cl⁵

D01F 6/74

[45]授权公告日 1995 年 5 月 24 日

[24]颁证日 95.3.3

[21]申请号 90109867.1

[22]申请日 90.11.9

[30]优先权

[32]89.11.9 [33]US[31]435,829

[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 邱明雄

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 磺化聚(对亚苯基对苯二酰胺)纤维

[57]摘要

本发明为用带有 0.5 至 3.0% 的硫作为结合磺酸或磺酸盐基团的 PPD-T 制备的纤维。纤维的比浓对数粘度大于 4.5, 纱强力大于 20 克每旦, 热老化保留强度大于 90%, 浸渍帘线强度大于 18 克每旦。制备纤维的方法包括在纺丝原液中在精确控制的温度和时间条件下, 暴露到高浓度硫酸下磺化 PPD-T。

权利要求书

1.一种由磺化的 PPD-T 制备的初纺纤维，其中制备纤维的 PPD-T 的比浓对数粘度大于 4.5，作为结合磺酸或磺酸根基团的硫含量为 0.5 至 3% (重量)，其中纤维的纱强力大于 20 克每旦，以及热老化保留强度大于 90%。

2.一种用权利要求 1 的纤维制备的帘线，其中该帘线的浸渍帘线强力大于 18 克每旦。

3.一种用磺化的 PPD-T 制备纤维的方法，包括以下步骤：

a) 在温度 70 至 80℃ 在浓度为 100.5-102.5% 的硫酸中，将比浓对数粘度大于 6 的基本未磺化的 PPD-T 搅拌 1 至 3 小时，其中 PPD-T 在硫酸中为 17 至 20% (重量)，以溶解并磺化该 PPD-T；

b) 用喷丝板把得到的溶液挤压通过惰性非凝固流体层并进到纺丝浴中，使得到的纤维凝固；

c) 在高达 150℃ 干燥该纤维，得到比浓对数粘度大于 4.5、含有作为结合磺酸或磺酸根基团为 0.5-3.0% 的硫的干的初纺纤维。

本发明涉及从磺化的聚(对亚苯基对苯二酰胺)(PPD-T)制备的具有高比浓对数粘度的纤维及制备这种纤维的方法。本发明的纤维在高温热处理前和热处理后都具有意料不到的高强力。本发明的方法生产的 PPD-T 在热老化后具有非常高的保留强度并且由于磺化条件而获得了意料不到的高比浓对数粘度。

由 R.S.Jones 等人申请，1978 年 2 月 21 日和 1979 年 7 月 24 日公布的美国专利 4075269 和 4162346 揭示了用低比浓对数粘度和低强力的磺化 PPD-T 纤维纺纱。揭示了用或浓硫酸或发烟硫酸在特定时间和温度条件下磺化 PPD-T 的方法。该发明的初纺纤维的单丝强力仅约为 10-15 克每旦，在最佳热处理后，单丝强力约为 15-25 克每旦。

由 H.Blades 申请，1973 年 10 月 23 日公布的美国专利 3767756 揭示了发烟硫酸可被用作 PPD-T 的纺丝液溶剂；但应注意，必须保持低温并且暴露时间必须最短。这是因为已知发烟硫酸降解聚合物及导致降低比浓对数粘度和降低纤维的强

力，没有提到 PPD-T 的磺化。

由 Kwolek 申请，1972 年 6 月 20 日公布的美国专利 3671542 揭示了浓度稍高于 100% 的硫酸可用作 PPD-T 纺丝原液的溶剂。但溶液温度约为室温，以及对溶液的有效时间为几天。没有提到 PPD-T 的磺化。

1975 年 2 月 21 日公开的日本公开特许 (Kokai) 第 50-16762 号 (1975) 揭示了在 75-80℃ 下把 PPD-T 在 99.1% 的硫酸中溶解 17-20 小时，在 90-100℃ 下溶解 14 小时。聚合物被降解，并说到从聚合物制备的纤维的强力约 15 克每旦。没有提到磺化。

本发明提供了从磺化 PPD-T 制备的纤维，其中聚合物具有高比浓对数粘度，并包括 0.5-3.0% (重量) 的硫作为结合磺酸或磺酸盐基团，基中纤维的纱强力大于 20 克每旦，浸渍帘线强度大于 18 克每旦，热老化保留强度大于 90%，纱比浓对数粘度大于 4.5。

本发明也提供了从磺化 PPD-T 制备纤维的方法：把在浓度为 100.5 至 102.5% 的硫酸中的基本上未磺化的 PPD-T 在 70 至 80℃ 搅拌 1 至 3 小时以使 PPD-T 溶解并磺化；经喷丝板通过惰性非凝固流体层挤压得到的溶液使之进入纺丝浴，以凝固得到的纤维；以及干燥纤维以制备具有高比浓对数粘度、高强力和好的热老化保留强度的磺化 PPD-T 纤维。

附图是本发明的磺化 PPD-T 的条件和已在现有技术中公开的条件进行对比的三维坐标图示。

众所周知，用 PPD-T 制造的纤维具有极高强度和高模数。当然需要强度更高的纤维，以及，前面已经说过，还需要在暴露高温之前具有高强度并且在暴露高温后保留较多的初始高强度特点的纤维。

在纤维于以后的加工中暴露在高温下的应用中，例如在轮胎制造中的橡胶硫化阶段，具有在硫化步骤中不损失其基本强度的帘线是非常重要的。现在已经发现由磺化 PPD-T 制造的纤维具有所需的高初始强度，并且也具有在暴露高温后的高保留强度。本发明的方法同时获得了令人惊奇的高度磺化和相对低的降解度。

所谓 PPD-T 是指从对苯二胺和对苯二酰氯的摩尔对摩尔的聚合所制备的均聚物，也指从掺有少

量其它二胺的对苯二胺及掺有少量其它二酰氯的对苯二酰氯制备的共聚物。按照常规, 其它二胺和其它二酰氯的用量最高为对苯二胺和对苯二酰氯的约 10% 摩尔, 或许稍高些, 只要其它二胺和二酰氯不带有影响聚合反应的反应基即可。PPD-T 也指从掺入其它芳族二胺和其它芳族二酰氯, 例如 2, 6-萘二酰氯或者氯或二氯对苯二酰氯制备的共聚物, 只要其它芳族二胺和芳族二酰氯的量能进行各向异性纺丝原液的制备即可。美国专利 3869429、4308374 和 4698414 叙述了 PPD-T 的制备。

实施本发明时, PPD-T 用一定浓度的发烟硫酸处理以引起 PPD-T 分子的磺化。小心控制反应条件, 以使 PPD-T 的降解比预料的小得多, 并同时达到所需的磺化度。欲被磺化的 PPD-T 在磺化前具有高比浓对数粘度并且在磺化后保留高的比浓对数粘度。

实施本发明时, 用于磺化的硫酸必须是超过 100% 的硫酸; 但不能高到引起 PPD-T 的不适当的降解。已经发现磺化度和降解度形成了平衡, 此平衡由硫酸浓度、PPD-T 暴露在该酸中的时间和暴露期间酸的温度所控制。已经看到, 硫酸浓度约为 100% 至最高达约 100.5% 产生的磺化与聚合物的降解度或严重程度相比是非常小的; 并且发现, 甚至在相对高温下持续长时间后亦是如此; 并且在低于约 60℃ 的温度下, 实际上没有磺化。与在任何合理温度任何时间的磺化度相比, 硫酸浓度高于约 103% 就引起不能接受的 PPD-T 的严重降解。本发明的令人惊奇的要素, 以及认为是可获得专利保护的发现在于, 尽管现有技术中对这些条件的每一方面均进行了描述, 但是经在温度 70-80℃ 下, 在浓度从 100.5 至 102.5% 的硫酸中暴露 1 至 3 小时, PPD-T 被磺化并且没有出现不可接受的降解。

PPD-T 的比浓对数粘度是聚合物分子量的度量, 并可用于表示从聚合物制造的纤维所期望的强度, 以及用于表示聚合物可能在磺化过程中发生的降解的严重程度。

本发明的方法通常用比浓对数粘度约为 6.3 至 6.5 的 PPD-T 开始, 按本发明的磺化方法制造的纤维的比浓对数粘度大于约 4.5。

已经证实, 实施本发明时产生的约从 6.3 或 6.5 至约 4.5 的降解度比现有技术方法产生的降解

度小得多。例如, 当使用 US4162346 中的发烟硫酸磺化的条件 (如图中“现有技术 A”表示的空间) 对比浓对数粘度约为 6.5 的 PPD-T 进行溶解并喷丝时, 得到的纤维中的聚合物的比浓对数粘度约为 2.9。使用 US4162346 中的浓硫酸磺化的条件 (如图中“现有技术 B”表示的空间) 制成的纤维中的聚合物的比浓对数粘度约为 3.2。如上所述, 本发明的方法制备的 PPD-T 纤维的比浓对数粘度大于 4.5; 这显然是意料不到的高比浓对数粘度, 表明意料不到的低降解度。

在从 PPD-T 溶液喷丝制备纤维的方法中, PPD-T 的溶剂为硫酸。经把 PPD-T 以所需要的浓度溶解在浓度至少为 98% 的硫酸中来制备 PPD-T 的纺丝溶液。PPD-T 的浓度必须使在硫酸中形成 PPD-T 的各向异性溶液。用于本发明的 PPD-T 的浓度通常是 17 至约 20% (重量)。溶解在硫酸中的 PPD-T 可预先磺化, 或者是在它溶解的同时磺化它。无论哪一种情况, 为实施本发明, 磺化条件必须是上述叙述的条件。纺丝溶液可使用本发明的磺化所必需的浓度的硫酸制备, 用于磺化的磺化温度和时间范围也与纺丝溶液的制备和使用相一致。

参考附图, 图中给出了一些现有技术描述的 PPD-T 的磺化范围。用“现有技术 A”表示的空间代表美国专利 4162346 中描述的允许使用发烟硫酸的条件。用“现有技术 B”表示的空间代表同一专利描述的允许用浓硫酸制备 PPD-T 纤维的条件, 这些条件在日本公开特许 (Kokai) 第 50-16762 中也进行了描述。用“本发明”表示的空间代表本发明的相对较小降解的生产磺化 PPD-T 的条件。

本发明的磺化条件导致作为结合在 PPD-T 上的磺酸或磺酸盐基团的硫含量为 0.5-3% (重量)。可得出结论, 硫含量少于 0.5% 可促进本发明的改善, 但这种改善不大, 从实用观点看, 这种努力是不值得的。PPD-T 纤维中的硫含量的实用上限确定为大约 3%。精确测定硫含量是困难的。上述提到的 US4162346 揭示的那种工艺磺化的 PPD-T 含硫量约为 0.5 至 3%, 但是该专利的产品实际磺化程度似乎超过大约 0 至 0.9%, 这可由后面的实施例中看到。

本发明的纤维可以用 US3767756 中具体叙述的纺丝条件纺丝。一旦制成各向异性的纺丝原液,

并已经满足 PPD-T 的磺化条件, PPD-T 溶液就可从喷丝板中挤压出, 喷丝板的小孔直径约 0.025–0.25 毫米, 或许稍大些或许稍小些。小孔的数目、尺寸、形状和构型不是关键的。挤压出的原液通过非凝固流体层引入纺丝浴中。当在流体层时, 挤压的原液被拉伸到小为 1 倍至多至 15 倍其被始长度 (喷丝拉伸率)。流体层通常是空气, 但可以是任何其它惰性气体或者甚至是对原液为非凝固剂的液体。非凝固流体层的厚度通常为 0.1 至 10 厘米。

纺丝浴是水溶液并包括从纯水、或海水到多达 70% 的硫酸。为获得最高起始强度的纤维, 浴的温度范围从低于冰点到约 28℃, 或许稍高些, 纺丝浴的温度较好是保持在低于大约 10℃, 更好是低于 5℃。

在挤压的纺丝原液被引导通过纺丝浴后, 纺丝原液就凝固成水膨润纤维。在纤维制造过程中的这一阶段, 纤维包含以干纤维材料计约 50 至 100% 的含水凝固介质, 并且必须彻底洗涤, 以便从膨润纤维内部除去盐和酸和游离硫酸盐。纤维洗涤溶液可以是水, 或者稍微带有碱性。湿的膨润纤维被从洗涤和中和引导到纤维干燥步骤。纤维可以在最高达 150℃ 或稍高的温度下, 在有张力或无张力下干燥, 以适应最终纤维质量的要求。在张力存在下干燥纤维通常使拉伸减少断裂并增加模数和强力。

本发明的磺化纤维可在使用前进行热处理, 或者在一些情况下, 热处理可在纤维最终使用时进行。如果对纤维进行热处理, 热处理可以在, 例如温度范围从大约 150 至 550℃, 或许稍高些; 张力从大约 0.2 至 12 克每旦和时间大约 1 至 60 秒, 或许稍长些下完成。在较低热处理温度下, 可以进行较长时间, 而在较高温度下, 可以进行较短时间。常规是, 热处理大大降低了纤维的强力; 但是本发明的磺化的 PPD-T 纤维的强力在大多数热处理条件下不出现明显变化。未干燥的纤维可以仅由增加暴露在热处理操作期间的时间来同时进行干燥和热处理, 正如对从不干燥的纤维一样。

在轮胎的制造中以及在把纤维作为轮胎结构中的加强件的应用中, 在已经浸入可硫化的底层涂料中后, 硫化轮胎帘线的最后步骤包括在至少 240℃ 的温度下热处理约 60 秒。在这样的温度下加热这样长时间相当于加强纤维的热处理条件。本发明的

由于热处理而改善了性能的磺化纤维可用于轮胎制造中, 并可在轮胎硫化过程中得以改进。

已经发现, 与过去的 PPD-T 纤维相比, 本发明的磺化的 PPD-T 纤维的强力、浸渍帘线强度和热老化保留强度均大大改善了。

测试方法

比浓对数粘度

比浓对数粘度 (IV) 用下面的方程式定义:

$$IV = \ln(\eta_{rel}) / c$$

其中 c 是聚合物溶液的浓度 (100 毫升溶剂中有 0.5 克聚合物), η_{rel} (相对浓度) 是在 30℃ 下用毛细管粘度计测量的聚合物溶液与溶剂流动时间的比率。在此记录和规定的比浓对数粘度值是用浓硫酸 (96% H_2SO_4) 测定的。

张力性质

张力是用线性密度标度的断裂强度表示的。模数是用转化为与强力相同单位的初始应力 / 应变曲线的斜率表示的。伸长率是断裂时长度增加的百分比。强力和模数两者均首先用克 / 旦为单位计算, 当乘以 0.8838 时, 得到 dN / 特克斯单位。每个记录的测量结果是 10 次断裂的平均值。

在实验条件下调节最少 14 小时后, 在 24℃ 和相对湿度 55% 下测试纱的张力性质。测试前, 每根纱加捻到 1.1 捻度系数 (例如额定 1500 旦的纱加捻到约 0.8 捻数 / 厘米)。每个加捻样品的测试长度为 25.4 厘米并应用典型记录应力 / 应变装置使之每分钟伸长 50% (以原始未伸长长度计)。

纱的捻度系数 (TM) 按下式定义:

$$TM = \frac{tpi \sqrt{\text{旦}}}{73} = \frac{tpc \sqrt{\text{分特}}}{30.3}$$

其中 tpi = 每英寸捻数, 及

tpc = 每厘米捻数

热老化保留强度 (HASR)

HASR 是确定在热老化后纤维保留的初始强度的量的试验。HASR 用在经受控制加热之后的保留的断裂强度的百分比表示。

为了进行测试, 新的纤维样品在 55% 相对湿度和 24℃ 下调节 14 小时。一部分样品在 240℃ 下干热 3 小时, 然后测试抗拉强度 (断裂强度_{热老化})。作为对比, 一部分没有热处理的样品也进行抗拉强度测试 (断裂强度_{未老化})。

7

$$\text{HASR} = \frac{\text{断裂强度}_{\text{热老化}}}{\text{断裂强度}_{\text{未老化}}} \times 100$$

浸渍帘线强力

为了制备本测试的样品,纱在一个方向加捻 6.5 捻度系数,然后它们在相反方向以 6.5 捻度系数成 2-3 股以形成 1500/1/2 或 1500/1/3 帘线。得到的帘线以 1.0gpd (每旦克数) 的张力浸在环氧涂料中并在 245℃ 下硫化约 1 分钟;随后在 0.3gpd 下浸在标准 RFL 乳胶配方中并在约 235℃ 下干燥约 1 分钟。然后测试此帘线的抗拉强度。

硫含量

少量纱样品 (约 0.5 克) 溶解在 96% 硫酸中,然后加水使聚合物沉淀。不断加入水,之后充分地洗涤聚合物以便从聚合物中除去任何游离硫酸盐,例如硫酸钠。在放入 Schoniger 烧瓶中以便与纯氧燃烧之前,进一步干燥得到的聚合物样品并仔细称重。用水吸收由水燃烧产生的 SO_2 和 SO_3 以形成硫酸。用氯化钡滴定该酸以测量原始纱样品中作为结合的磺酸或磺酸盐基团的硫含量。

实施例 1

把比浓对数粘度为 6.3dl/g 的 PPD-T 溶解在 101% 硫酸中以形成 19.4% (重量) 的聚合物浓度,并在连续混合器中保持约 30 分钟的停留时间。得到的溶液直接用作纺丝原液,并在纺丝原液存储槽中维持在约 75℃,停留时间约为 3 小时。

纺丝原液通过 1000 个孔的喷丝板,在喷丝拉伸率 6.3 下通过 0.6 厘米的空隙,然后进入装有浓度约 8% 的稀硫酸的纺丝浴中。纺丝浴的温度维持在 3℃。制成的纤维用水洗涤,并用稀苛性碱溶液中和同时保持在约 0.6gpd 张力下。然后把纤维在约 150℃ 温度及约 0.6gpd 张力下在热滚上干燥。纱以 650ypm 速度前进。

纱中的硫含量用上述得到的方法分析。纱也按上述方法热老化并加工成 2 股浸渍的帘线。纱和帘线的性质列在表 1 中。

表 1

纱比浓对数粘度:	4.9dl/g
旦:	1540
强力,gpd:	24.3
断裂强度,磅:	82.4
热老化断裂强度,磅:	77.4

8

HASR,%:	94
浸渍帘线强力,gpd:	20.1
硫含量,重量%	0.93

对比实例 A

在本实例中,纺丝原液用实施例 1 描述的方法制备,但是使用的硫酸为 100.1%,在连续混合器中使用的温度为约 105℃,在纺丝原液存储槽中使用的温度为 80℃。以与实施例 1 中叙述的同样的方法纺丝并测试;制成的纤维的性质列在表 A 中。

表 A

纱比浓对数粘度:	5.3dl/g
旦:	1482
强力,gpd:	24.5
断裂强度,磅:	79.9
热老化断裂强度,磅:	63.8
HASR,%:	80
浸渍帘线强力,gpd:	18.5
硫含量,重量%	0.24

由本发明的方法处理的材料的硫含量比该对比实例中材料的硫含量高得多。很明显地,本发明材料的热老化保留强度和浸渍帘线强力比该对比实例中材料的强力高得多,尽管纱的强力大约相同。

实施例 2 和对比实例 B-E

在实施例 2 和对比实例 B-E 中,纺丝原液在单混合器中用分批法制备。比浓对数粘度为 6.3dl/g 的 PPD-T 聚合物在各种时间、温度和聚合物浓度下溶解在各种浓度的硫酸中,如表 2 所示。纺丝原液通过 267 个孔的喷丝板和 0.6 厘米的空隙压出,然后进入带水的纺丝浴中。纺丝浴的温度维持在 3℃ 左右。得到的纤维用软水洗涤,并用苛性碱溶液中和,同时保持在约 0.6gpd 的张力下。然后在约 150℃ 的温度下在热滚上干燥,同时保持在约 0.6gpd 的张力下。纱以 850ypm 速度前进。得到的纱的性能列在表 2 中。(表 2 见文中)。

实施例 2 的纤维呈高度磺化和相对低度的降解,而这些对比实例的纤维或呈不充分的磺化,或过分降解,或两者都发生。

	表 2				
	对比实例				
	实施例 2	B	C	D	E
硫酸浓度, %	101.00	100.07	100.07	99.60	99.60
聚合物浓度, 重量 %	19.4	19.4	20.0	20.0	20.0
溶解条件:					
—温度(℃)	75	80	*	90	90
—时间(小时)	2	2	*	28.5	22.5
纱的性能:					
—比浓对数粘度, dl / g	4.7	5.9	2.4	3.2	3.6
—旦	420	395	428	396	403
—强力, gpd	21.9	23.5	11.6	14.3	14.0
—硫含量, 重量 %	0.85	0.22	0.87	0.03	0.00

* 聚合物经受到两种不同的条件: 在 90℃ 下 10.5 小时, 其后在 95℃ 下 5.25 小时。

说明书附图

