



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903569 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200880121444. 3

D01F 6/60 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/004435 2007. 12. 19 US

EP 0662534 A1, 1995. 07. 12, 全文.

WO 0022208 A1, 2000. 04. 20, 全文.

CN 1769568 A, 2006. 05. 10, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

US 5871680 58, 1999. 02. 16, 全文.

US 5667743 A, 1997. 09. 16, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/087373 2008. 12. 18

审查员 王国宇

(87) PCT申请的公布数据

W02009/079620 EN 2009. 06. 25

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 E·N·鲁迪西尔 D·W·卢基

M·H·赫丁格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

D01D 5/04 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 9 页

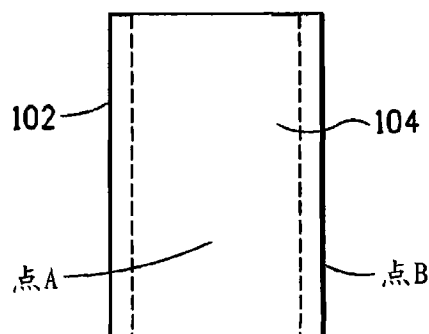
(54) 发明名称

骤冷纱线的快速增塑作用

(57) 摘要

本发明涉及用于由具有聚合物、盐、溶剂和水浓度的聚合物溶液制备纤维的连续干纺丝方法。在纤维被挤出并骤冷之后,使所述纤维接触包含溶剂、盐和水浓度的调理溶液。调理溶液作用于纤维以在拉伸之前塑化纤维。调理溶液具有一定浓度的溶剂、盐和水,以便纤维被塑化至拉伸所必需的程度但是不会塑化纤维至使得纤维再次溶解于聚合物溶液中的程度。由该方法制造的热处理纤维具有改善的收缩性并且可被染色成较暗色调。

100



1. 连续干纺丝方法,所述方法依次包括以下步骤:

将纤维由溶液挤出到气体介质中,其中所述溶液包含聚合物、溶剂、水和盐,其中所述聚合物包括聚间苯二甲酰间苯二胺;

除去所述气体介质中纤维上至少 25 重量%的溶剂;

在具有第一浓度的溶剂和盐的水性骤冷溶液中骤冷所述纤维,其中所述水性骤冷溶液处于第一温度下;

用具有第二浓度的溶剂和盐的水性调理溶液接触所述纤维,其中所述水性调理溶液处于第二温度下,其中所述第二浓度的溶剂高于所述第一浓度,其中所述第二温度高于所述第一温度,其中所述纤维接触所述水性调理溶液小于 2 分钟;和

拉伸所述纤维。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述盐在所述溶液中的重量百分比按所述溶液的总重量计为至少 3 重量%。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述纤维以超过 150 码 / 分钟的速率被骤冷。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述气体介质保持在至少 250℃的温度下。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述第一浓度的溶剂和盐包括使得溶剂以按所述水性骤冷溶液的总重量计在 2%至 20%范围内的重量百分比存在于所述水性骤冷溶液中,和使得盐以按所述水性骤冷溶液的总重量计在 0.5%至 10%范围内的重量百分比存在于所述水性骤冷溶液中。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述第一温度在 0℃至 20℃的范围内。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述第二浓度的溶剂和盐包括使得溶剂以按所述水性调理溶液的总重量计在 5%至 40%范围内的重量百分比存在于所述水性调理溶液中,和使得盐以按所述水性调理溶液的总重量计在 1%至 10%范围内的重量百分比存在于所述水性调理溶液中。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述第二温度在 30℃至 100℃的范围内。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述纤维在多个辊上被拉伸。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述丝束在拉伸后的速度为至少 450 码 / 分钟。

11. 权利要求 1 的方法,所述方法还包括热处理所述纤维,所述热处理通过在从所述纤维聚合物的玻璃化转变温度以下 30℃到所述纤维聚合物的玻璃化转变温度以上 120℃的温度范围内加热所述纤维。

12. 连续干纺丝方法,所述方法依次包括以下步骤:

将纤维由溶液挤出到气体介质中,其中所述溶液包含聚合物、溶剂、水和盐,其中所述聚合物包括聚间苯二甲酰间苯二胺;

除去所述气体介质中纤维上至少 25 重量%的溶剂;

在具有第一浓度的溶剂和盐的水性骤冷溶液中骤冷所述纤维,其中所述水性骤冷溶液处于第一温度下;

用具有第二浓度的溶剂和盐的水性调理溶液接触所述纤维,其中所述水性调理溶液处于第二温度下,其中所述第二浓度的溶剂高于所述第一浓度,其中所述第二温度高于所述第一温度,其中所述纤维接触所述水性调理溶液小于 2 分钟;

拉伸所述纤维;

用水洗涤所述纤维 ;和
干燥所述纤维。

13. 权利要求 11 的方法,所述方法还包括热处理所述纤维,所述热处理通过在从所述纤维聚合物的玻璃化转变温度以下 30℃至所述纤维聚合物的玻璃化转变温度以上 120℃的温度范围内加热所述纤维。

14. 连续干纺丝方法,所述方法包括:

在 110℃至 140℃的温度下通过成型孔口将间位芳族聚酰胺溶液挤出成纤维,其中所述溶液被挤出到气体介质中,其中所得挤出纤维包含聚合物、盐、溶剂和水,其中所述聚合物包括聚间苯二甲酰间苯二胺,其中所述气体介质蒸发掉所述纤维中溶剂的至少 25% ;

在包含盐和溶剂的水性骤冷溶液中骤冷所述纤维,其中所述溶剂以按所述水性骤冷溶液的总重量计在 2%至 20%范围内的重量百分比存在于所述水性骤冷溶液中,并且所述盐以按所述水性骤冷溶液的总重量计在 0.5%至 10%范围内的重量百分比存在于所述水性骤冷溶液中,其中所述水性骤冷溶液处于 0℃至 15℃的温度下;

从所述骤冷溶液中移除所述纤维并用包含盐和溶剂的水性调理溶液接触所述纤维,其中所述溶剂以按所述水性调理溶液的总重量计在 5%至 40%范围内的重量百分比存在于所述水性调理溶液中,并且所述盐以按所述水性调理溶液的总重量计在 1%至 10%范围内的重量百分比存在于所述水性调理溶液中,其中所述水性调理溶液处于 30℃至 100℃的温度下,其中所述纤维接触所述水性调理溶液小于 2 分钟;

拉伸所述纤维 ;
用水洗涤所述纤维 ;和
干燥所述纤维。

15. 权利要求 14 的方法,所述方法还包括热处理所述纤维,所述热处理通过在从 260℃至 390℃的温度范围内加热所述纤维来进行。

骤冷纱线的快速增塑作用

发明领域

[0001] 本发明涉及间位芳族聚酰胺及其它高性能纤维的生产。

[0002] 发明背景

[0003] 用于纺纱纤维的间位芳族聚酰胺聚合物可通过二胺诸如间苯二胺与二甲酰氯诸如间苯二甲酰氯的溶液基反应获得。该反应生成盐酸副产物,所述酸性副产物可通过加入碱性化合物以生成盐来中和。纤维随后由这种聚合物、盐及溶剂的溶液纺成,并且这样做使得相当大一部分的溶剂在纤维初始形成期间从纤维上除去。接着采用随后的步骤以从纤维上除去尽可能多的溶剂并拉伸纤维以得到改善的纤维物理特性。遗憾的是,从由聚合物、溶剂和盐的组合纺成的纤维上除去溶剂由于据信化学络合物而复杂化,所述化学络合物在纤维中的盐和溶剂之间形成。据信需要长的加工时间以有足够的时间用于溶剂从纤维的传质并拉伸纤维。因此,用于纤维制造的方法已被物理分离或解耦成两个分离的步骤,一个用于纺丝纤维,在高速率或速度下操作;随后为缓慢速率或速度的洗涤和拉伸过程。因此,需要将可使两个过程耦合在一起的纺丝后快速除去纤维上的溶剂的方法。

[0004] 发明概述

[0005] 在一个实施方案中,本发明涉及其中聚合物、水和盐的溶液被挤出到气体介质中的连续干纺丝方法。气体介质除去该气体介质中纤维上至少 25 重量%的溶剂。纤维随后在具有第一浓度的溶剂和盐的水溶液中骤冷,其中所述水溶液处于第一温度下。接下来使纤维接触第二浓度的盐和溶剂下的水性调理溶液,其中所述水性调理溶液处于第二温度下。在纤维被调理之后,随后对纤维进行拉伸。

[0006] 在一些实施方案中,在纤维被拉伸之后,纤维可用水进行洗涤并干燥。在另外一些实施方案中,还可通过加热纤维超过所述纤维的玻璃化转变温度对纤维进行热处理。

[0007] 附图简述

[0008] 当结合附图阅读时,可进一步理解发明内容以及以下发明详述。为了举例说明本发明,在附图中示出了本发明的示例性实施方案;然而,本发明并不限于所公开的具体方法、组合物及装置。此外,附图未必按比例绘制。在附图中:

[0009] 图 1 示出了挤出纤维的横截面,其显示出内部和外皮;

[0010] 图 2 示出了图 1 中挤出纤维横截面的热线图;

[0011] 图 3 示出了可用于本发明实施中的工序及工艺的图表;

[0012] 图 4 为显示纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像,所述图像示出红色染料在纤维表面附近浓缩;

[0013] 图 5 为示出图 4 中纱线为具有晶体结构的间位芳族聚酰胺的拉曼光谱,所述晶体结构为高温下具有低收缩性的间位芳族聚酰胺纤维的属性;

[0014] 图 6 为示出与图 4 中所示纱线相比利用改进方法制备的纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像;

[0015] 图 7 为示出与图 4 中所示纱线相比利用改进方法制备的纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像;

[0016] 图 8 为显示图 7 纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像,所述图像示出红色染料浓缩在纤维表面附近;

[0017] 图 9 为示出与图 4 中所示纱线相比利用改进方法制备的纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像;

[0018] 图 10 为示出与图 4 中所示纱线相比利用改进方法制备的纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像;并且

[0019] 图 11 为示出与图 4 中所示纱线相比利用改进方法制备的纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像。

[0020] 例证性的实施方案的发明详述

[0021] 通过参见与附图及实施例相关的以下发明详述可更易于理解本发明,所述附图及实施例形成本发明公开的一部分。应当了解本发明并不限于本文所述、所示(或所述且所示)的具体装置、方法、应用、条件或参数,并且本文所用术语仅仅为了以举例的方式描述特定实施方案而不旨在限制受权利要求书保护的本发明。此外,除非在上下文中以另外方式清楚表明,如包括所附权利要求的说明书中所用,单数形式“一个”或“这个”包括复数,并且参考的特定数值包括至少该特定值,如本文所用,术语“多个”是指一个以上。当表达数值范围时,另一个实施方案包括由一个特定值,或者至另一特定值,或者两者均包括。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“大约”,特定值形成另一个实施方案。所有均包括或结合端值在内。

[0022] 应当理解,为清楚起见本文描述在不同实施方案中的本发明的某些特征也可组合在单个实施方案中被提供。相反,为简便起见描述在单个实施方案上下文中的本发明的多个特征也可单独或以任何子组合提供。此外,指定在范围内的参考值包括该范围内的每个值。

[0023] 术语“干纺丝”是指用于制备长丝的方法,所述方法通过将溶液挤出到具有气体气氛的加热腔室中以除去大部分溶剂,留下具有足够物理完整性的固体或半固体长丝以至于其可被进一步加工。溶液包含溶剂中形成纤维的聚合物,所述溶液以连续流股挤出通过一个或多个喷丝孔以形成长丝。这不同于“湿纺丝”或“气隙湿纺丝”(也已知为气隙纺丝),其中聚合物溶液被挤出到液体沉淀或骤冷介质中以再生聚合物长丝。换句话讲,在干纺丝中,气体为主要的初始溶剂提取介质,而在湿纺丝中,液体为主要的初始溶剂提取介质。在干纺丝中,在去除聚合物上的大量溶剂并形成固体或半固体长丝之后,长丝可随后用另外的液体处理以冷却并进一步凝结长丝,接下来洗涤长丝以进一步提取剩余的溶剂。

[0024] 术语“间位芳族聚酰胺纤维”包括间位取向的合成芳族聚酰胺聚合物。所述聚合物可包括主要为芳族的聚酰胺均聚物、共聚物、或它们的混合物,其中至少 85% 的酰胺(-CONH-)连接基与两个芳环直接相连。所述环可以是未取代的或取代的。当两个环或基团沿着分子链相对于彼此间位取向时,所述聚合物为间位芳族聚酰胺。共聚物优选具有不超过 10% 的其他二胺替代用于形成所述聚合物的原有二胺,或具有不超过 10% 的其他二甲酰氯替代用于形成所述聚合物的原有二甲酰氯。添加剂可与芳族聚酰胺一起使用。并且已发现,按重量计最多达 13% 的其他聚合材料可与芳族聚酰胺共混或键合。

[0025] 优选的间位芳族聚酰胺是聚间苯二甲酰间苯二胺(MPD-I)及其共聚物。一种此类间位芳族聚酰胺纤维为 **Nomex[®]** 芳族聚酰胺纤维,得自 E. I. du Pont de Nemours

and Company (Wilmington, DE), 然而间位芳族聚酰胺纤维还可以多种形式获得, 以商品名 **Conex**[®] 得自 Teijin Ltd. (Tokyo, Japan); 以商品名 **Apyeil**[®] 得自 Unitika, Ltd., (Osaka, Japan); 以商品名 **New Star**[®] 间位芳族聚酰胺得自 Yantai Spandex Co. Ltd (Shandong Province, China); 以及以商品名 **Chinfunex**[®] 芳族聚酰胺 1313 得自 Guangdong Charming Chemical Co. Ltd. (Xinhui, Guangdong, China)。间位芳族聚酰胺纤维本性是阻燃的, 并且可使用多种方法通过干纺或湿纺纺丝。然而美国专利公开 3, 063, 966、3, 227, 793、3, 287, 324、3, 414, 645 和 5, 667, 743 是用于制备可用芳族聚酰胺纤维的可用方法例证。

[0026] 术语“纤维”是指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。在本文中, 术语“纤维”与术语“长丝”或“末端”可互换使用。本文所述的长丝横截面可为任何形状, 但是通常为圆形或莱豆形。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。纱线、复丝或丝束包括多根纤维。纱线可被缠绕、加捻或两者均包括。

[0027] 如本文所用, 术语“晶体纤维”是指热稳定的纤维, 换句话讲, 其在经受至多接近聚合物玻璃化转变温度的温度时不会有一点收缩。该术语具有一般性; 换句话讲, 本文所涉及的“晶体”纤维并不总是全部晶体且“非晶形”纤维并不总是全部非晶形。更确切地说, 初生纤维被认为是非晶形纤维并且基于其已暴露的温度和处理具有较小的结晶度; 而晶体纤维基于在聚合物的玻璃化转变温度附近或之上被热处理具有较大的结晶度。此外, 为了更完全, 需要第二条途径来结晶纤维; 纤维可利用某些含有或不含染料的染料载体借助化学方式“结晶”纤维。

[0028] 聚(间苯二甲酰间苯二胺)(MPD-I)及其它间位芳族聚酰胺可通过常规方法聚合。由这些方法形成的聚合物溶液可富含盐、不含盐或者包含少量盐。描述为含有少量盐的聚合物溶液为包含按重量计小于 3% 的盐的那些溶液。纺丝溶液中的盐含量一般来自于聚合反应中形成的副产物酸的中和作用; 但是盐也可被添加到另外不含盐的聚合物溶液中以提供本发明方法必需的盐浓度。

[0029] 可用于本发明方法中的盐包括含有阳离子的氯化物或溴化物, 所述阳离子选自钙、锂、镁或铝。优选氯化钙或氯化锂盐。所述盐可作为氯化物或溴化物添加, 或者由来自芳族聚酰胺的聚合反应的副产物酸的中和作用生成, 所述中和作用通过将副产物酸添加到钙、锂、镁或铝的聚合溶液氧化物或氢氧化物中。所需的盐浓度也可通过将卤化物添加到中和溶液中来实现, 以增加由中和作用所得的盐含量至纺丝所需含量。有可能的是利用本发明中盐的混合物。

[0030] 溶剂选自也用作质子受体的那些溶剂, 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。二甲基亚砜 (DMSO) 也可用作溶剂。

[0031] 本发明涉及用于纤维生产的方法, 所述纤维由包含至少 25 摩尔% (针对聚合物) 的具有下式的重复结构单元的芳族聚酰胺制成:

[0032] $[-CO-R^1-CO-NH-R^2-NH-]$ (I)

[0033] R^1 、 R^2 或两者在一个分子中可具有一个且相同的含义, 但是它们也可在分子内于给出定义的范围不同。

[0034] 如果 R^1 、 R^2 或两者代表其价键相对于彼此处于间位或类似角度位置的任何二价芳基, 则它们为单环或多环芳烃基或者可为单环或多环的杂环芳基。在杂环芳基情况下, 它们

在芳香环中尤其具有一个或两个氧原子、氮原子或硫原子。

[0035] 多环芳基可彼此缩合或者可借助 C-C 键或借助桥基彼此连接, 所述桥基如 -O-、-CH₂-、-S-、-CO- 或 SO₂-。

[0036] 其价键相对于彼此处于间位或类似角度位置的多环芳基的实例为 1,6- 亚萘基、2,7- 亚萘基或 3,4' - 二联苯基。这种类型的单环芳基的优选实例为 1,3- 亚苯基。

[0037] 具体地讲, 优选的是制备可直接纺丝的聚合物溶液, 所述聚合物溶液作为纤维成形物质包含具有至少 25 摩尔% (针对聚合物) 的以上定义的具有式 I 重复结构单元的聚合物。可直接纺丝的聚合物溶液通过使具有式 II 的二胺与具有式 III 的二羧酸二氯化物在溶剂中反应来制备:



[0040] 优选的间位芳族聚酰胺聚合物为聚间苯二甲酰间苯二胺或包含至少 25 摩尔% (针对聚合物) 聚间苯二甲酰间苯二胺的共聚物。

[0041] 尽管盐和溶剂的众多组合可成功地用于本发明方法的聚合物纺丝溶液中, 但是最优选氯化钙与二甲基乙酰胺的组合。

[0042] 在当前领域方法中, 借助高速干纺丝方法将包含盐的间位芳族聚酰胺聚合物溶液高温挤出成纤维。挤出纤维通过具有气体介质的圆柱向下传递以蒸发溶剂的一部分, 所述气体介质也处于高温下。不受操作理论的任何限制的约束, 据信尽管有可能在干纺丝中提取全部溶剂, 但是一般对于间位芳族聚酰胺由于在溶剂和盐之间形成的化学络合物而不太可能, 这就需要随后的工序来移除该溶剂。

[0043] 纤维由圆柱底部离开并随后在含有某种溶剂和盐含量的水溶液中骤冷。骤冷溶液降低长丝温度并且还在长丝表面上形成富含聚合物的相。

[0044] 在令人满意且充分的骤冷之后, 纤维将具有薄的、半柔性的、可渗透的、富含聚合物的外皮以及液体或凝胶内部, 所述内部含有较少的聚合物而富含较多的溶剂, 如图 1 所示出的。例如可由间位芳族聚酰胺聚合物溶液挤出的纤维 100 可形成可渗透的外皮 102 (未按比例绘制) 和内部 104。尽管由于外皮直接接触热气体介质并骤冷, 外皮 102 可具有比内部 104 较少的溶剂, 但是外皮 102 与内部 104 两者具有相对相同的化学组分。纤维 100 形成外皮 102 和内部 104 部分是由于纤维通过纺丝和溶剂萃取的各种加工条件的快速运动; 纤维没有时间达到平衡状态。

[0045] 此时, 如果纤维立即经受高速拉伸过程, 则单根长丝极易断裂, 所述高速拉伸过程可拉伸纤维长度为其单元长度的许多倍至所需直径。为了防止该现象, 在当前实践中, 将仍由骤冷过程润湿的纤维置于盆中一段时间, 所述时间段可为几小时至几天。随后将纤维从盆中取出并同时水洗以除去溶剂并在处于许多水浴中的系列辊上拉伸至所需程度。

[0046] 为了制备用于有效拉伸的纤维而需要将润湿挤出纤维放置一段时间会将高速干纺丝方法由连续方法转化成间歇方法。因此, 用于间位芳族聚酰胺纤维的高速干纺丝方法的预期有益效果 (例如, 较高的生产能力及减少的环境影响) 在当前领域中不能令人满意地获得。

[0047] 本发明方法可用作高速、干纺丝、连续方法以由间位芳族聚酰胺聚合物溶液制备纤维。在一个实施方案中, 聚合物溶液包括 16 至 20 重量% 的间位芳族聚酰胺聚合物; 然

而,精确的可用聚合物浓度通过具有用于纺纱纤维的合适的溶液粘度来确定。当聚合物为聚(间苯二胺)时,溶液具有约 20 重量%的上限,盐与聚合物的组合产生具有难以纺丝成纤维的高粘度的溶液。据信小于约 16 重量%的聚合物浓度不能提供制备有用纤维的足够溶液粘度。在一些实施方案中,聚合物溶液包含 3 至 10 重量%的盐;低于 3 重量%难以得到稳定的聚合物溶液而超过 10 重量%时溶液粘度变得难以纺丝成纤维。在一个优选的实施方案中,聚合物溶液包括大约 19 重量%的间位芳族聚酰胺固体、大约 70 重量%的二甲基乙酰胺溶剂和 8 重量%的氯化钙盐。

[0048] 连续方法的一个实例示于图 3 的示意图中。聚合物纺丝溶液通过给料泵 302 由聚合器 300 泵送通过过滤器 304 并进入和通过喷丝头 304 以制备纤维。一般处于超过 100°C 的温度下且在一些优选的实施方案中处于 110°C 至 140°C 的温度范围下的聚合物溶液通常通过多孔喷丝头 304 纺丝到腔室 306 的顶部,形成被凝结成单根长丝的聚合物溶液流股,收集单根长丝形成一束长丝。腔室 306 通常为具有连续泵送通过的热气体介质的中空圆柱。热气体介质蒸发溶剂的一部分脱离纤维,一般至少 25 重量%,并且优选至少 50 重量%的纤维初始溶剂含量离开喷丝头。

[0049] 尽管可存在若干类所用气体,但是用气体输入流 308 和 310 表示的氮气通常为最普遍的。气体输入流 308 和 310 通常超过约 250°C,并且在一些优选的实施方案中,腔室中的气体为大约 300°C 或更大。离开腔室 306 之后,纤维或丝束随后立即进入骤冷步骤,其中纤维或丝束接触具有溶剂和盐浓度的骤冷溶液 312。在一些优选的实施方案中,溶液具有 0.5% 至 10% 的盐浓度和按重量计 2% 至 20% 的溶剂。一般来讲,骤冷溶液的温度远远小于由圆柱 306 离开的纤维温度。在一些优选的实施方案中,骤冷溶液的温度为 1 至 15°C。在一些优选的实施方案中,骤冷步骤中的长丝速度为至少 150 码 / 分钟。

[0050] 纤维或丝束随后立即进入调理步骤,其中纤维在随后的拉伸步骤 316 之前被调理以防止单根长丝在该连续方法中破损。不受任何操作理论或原理的约束,据信附加的调理步骤塑化丝束,使得长丝被牵拉并拉伸而无单根长丝的显著破损。因此,在这种具有创造性的方法中,纤维随后经受调理溶液,最常见的是通过将溶液喷洒到连续移动的纤维上。

[0051] 调理溶液优选包含高温下的溶剂和盐浓度。具体地讲,调理溶液具有比骤冷溶液更高的溶剂浓度并且具有比骤冷溶液温度更高的温度。一种优选的调理溶液包含溶剂和盐,所述溶剂以按水性调理溶液的总重量计 5% 至 40% 溶剂的重量百分比存在于水性调理溶液中,所述盐以按水性调理溶液的总重量计 1% 至 10% 盐的重量百分比存在于水性调理溶液中。在一些优选的实施方案中,调理溶液具有 30 至 100°C 的温度。

[0052] 不受任何具体操作理论的约束,据信调理溶液塑化制备用于即将进行的拉伸步骤的纤维。调理溶液用于稳定或平衡丝束中的溶剂浓度,该溶剂浓度由于溶剂移除和骤冷阶段中的非均匀性而可沿着长丝变化。还据信调理溶液可塑化单根长丝的外皮,以及增加单根长丝中的溶剂含量,这有助于平衡沿着单根长丝直径的长丝物理特性。为了防止溶剂溶解纤维并将纤维变回到液体聚合物溶液中,调理溶液中的溶剂浓度应保持在一定水平下使得纤维为塑化状态但是不会变成液体状态。溶剂和盐在水溶液中的以上浓度已示出可保持纤维为足以用于拉伸的塑化状态。调理溶液的组成和温度使得其快速塑化丝束中的长丝,仅仅需要几秒钟的接触时间。在一个优选的实施方案中,纤维接触水性调理溶液的时间对于整个纤维制造过程总计小于 2 分钟。据信调理溶液如此有效,其需要在整个过程中仅仅

高速接触丝束少至总计五秒钟的时间。

[0053] 尽管存在若干种向纤维施加调理溶液的方式,但优选方法为将调理溶液喷洒到纤维上以保持方法的连续性并避免塑性长丝上的不当应力。在一种优选方法中,该调理步骤通过在丝束围绕以基本相同的旋转速度操作的一对或多对辊螺旋卷绕多次时用调理溶液喷洒丝束来实现,尽管用液体接触丝束的其它方法也是可能的。在一些实施方案中,调理溶液在调理步骤期间接触丝束约 5 至 30 秒钟。在一些优选实施方案中,调理溶液在调理步骤期间接触丝束约 10 至 25 秒钟。

[0054] 在纤维被调理溶液 314 调理之后,纤维随后立即进入拉伸步骤,其中纤维在拉伸步骤 316 中再次以连续方法被拉伸以改善纤维的机械特性。

[0055] 拉伸可以多种方式实现。在一个实施方案中,丝束螺旋卷绕以逐渐升高的旋转速度操作的多组辊。所谓的“螺旋卷绕”是指丝束用单次卷绕来包裹每个辊,接触辊(或者在辊表面上具有的包角)一般超过 180 度。在所有拉伸方法中辊存在若干种变型,实际包角、辊数以及它们的相对速度高度取决于所需的拉伸量及纤维束与辊表面之间的相对摩擦特性。在一些优选实施方案中,期望使这些辊以三个一组操作;换句话讲,丝束螺旋卷绕在均以相同速度操作的三个辊周围,随后丝束螺旋卷绕在均以相同的第二速度操作的第二组三个辊周围,该第二速度高于第一组三个辊的速度。

[0056] 就本文关于螺旋拉伸方法的目的而言,以一种速度操作的第一组辊与以较高第二速度操作的第二组辊的组合被认为是一个拉伸阶段。在该具体方法的一个优选的实施方案中,利用仅仅两组辊且控制两组辊之间的速度使得两组辊之间丝束上的张力保持为 2 克/旦尼尔或更小的张力,下限为约 0.25 克/旦尼尔。然而,如果需要,附加的辊组可按需添加以另外拉伸纤维,但是对于每个附加拉伸阶段,长丝破损的可能性增加。还优选在拉伸步骤期间保持丝束润湿,所述润湿通过一般在整个拉伸阶段用与调理步骤中所用相同的水溶液喷洒丝束进行。在一些优选实施方案中,调理溶液在拉伸步骤期间接触丝束的时间少于调理步骤期间。在一些实施方案中,调理溶液在拉伸步骤期间接触丝束 1 至 20 秒钟。

[0057] 在一个优选的实施方案中,利用单一拉伸步骤实现拉伸,所述单一拉伸步骤使用两对被丝束螺旋卷绕的辊。在该实施方案中,丝束围绕一对均以相同速度操作的空间上隔开的辊螺旋卷绕多次。丝束随后进入第二对空间上隔开的辊;其接下来螺旋卷绕该第二对空间上隔开的辊多次。第二对中的两个辊以相同的速度操作,并且该速度高于第一组辊的速度。丝束上的拉伸随后在两对辊之间发生。与螺旋拉伸方法中一样,丝束与辊表面之间的接触提供摩擦以分离丝束并在两对辊之间拉伸丝束。优选地,调节两对辊的速度以保持介于两对辊之间的丝束上的张力为 2 克/旦尼尔或更小,下限为约 0.25 克/旦尼尔。还优选在拉伸步骤期间保持丝束润湿,所述润湿通过在每个拉伸阶段用与调理步骤中所用相同的水溶液喷洒丝束进行,其中喷洒优选在组成每对的两个辊之间发生。

[0058] 在另一个实施方案中,拉伸利用多个拉伸阶段实现,其中每个拉伸阶段之间的停留时间为至少一秒钟。在该实施方案的一种优选操作中,第一拉伸阶段利用两对螺旋卷绕的辊操作,每对辊在不同的速度下操作,如刚刚描述过的,其中第二对具有比第一对更高的旋转速度。丝束离开该第二对辊并进入第三对螺旋卷绕的辊。第二对辊与第三对辊形成第二拉伸阶段。丝束随后离开第三对辊并进入第四对螺旋卷绕的辊。第三与第四对辊形成第三拉伸阶段。在该排列中,第四对辊在比第二对辊的旋转速度更高的速度下操作。拉伸阶

段之间一秒钟的停留时间通过使第一拉伸阶段中第二对辊的速度与第二拉伸阶段中第三对辊的速度匹配来实现,使得在两个拉伸阶段之间的丝束上不存在显著拉伸,但是在第二与第三阶段(第三对与第四对螺旋卷绕的辊)之间存在拉伸。第一与第三拉伸阶段之间的停留时间随后可基于在第三对辊上的卷绕数目改变。

[0059] 拉伸发生在两对辊之间,并且在第一阶段与第三阶段两者中两对辊之间的张力优选保持为 2 克/旦尼尔或更小,下限为约 0.25 克/旦尼尔。在一个实施方案中,第一阶段比第三阶段具有更多拉伸。同前面一样,还优选在整个拉伸步骤期间保持丝束润湿,所述润湿通过在每个拉伸阶段用与调理步骤中所用相同的水溶液喷洒丝束进行,其中喷洒优选在组成每对的两个辊之间发生。在一种优选的方法中,仅仅利用两个拉伸阶段;然而,如果需要,附加的拉伸阶段可按需添加以另外拉伸纤维,其中以相同方式操作这些附加拉伸阶段;但是对于每个附加拉伸阶段,丝束破损的可能性增加。

[0060] 在一个优选的实施方案中,长丝在拉伸步骤被拉伸为其线性长度的至少三倍。连续方法在拉伸步骤之后具有至少 450 码/分钟的速度。

[0061] 拉伸后,丝束随后立即进入洗涤步骤 318 以除去丝束上的溶剂和盐。通常该步骤中的洗涤液体为水,尽管如果需要也可使用其他液体。在一种优选方法中,该洗涤通过在丝束围绕以基本相同的旋转速度操作的一对或多对辊螺旋卷绕多次时用水喷洒丝束来实现,尽管用液体接触丝束的其它方法也是可能的。

[0062] 洗涤后,纤维随后立即进入干燥步骤 320,并且任选地如果需要在干燥之后,立即进入热处理步骤 322。在一个实施方案中,通过使纤维在一个或多个于 150 至 250℃ 的温度下操作的烘干机转筒、加热辊或两者之上通过来实现干燥以驱除长丝上的水分,同时纤维的热处理通过随后使干燥纤维在一个或多个辊上通过而发生,所述一个或多个辊通常在接近或超过聚合物的玻璃化转变温度(对于间位芳族聚酰胺一般为约 260 至 390℃)的范围内。较高的热处理温度增加纤维内分子水平上的结构度。所述温度下的时间也会影响该分子结构形成。

[0063] 尽管描述为两个单独步骤,但是也可设想所述步骤可通过用越来越多的热量逐渐接触长丝以首先干燥并随后热处理纤维而组合在一起。此外,如果需要,纤维可在干燥或热处理期间被拉伸,但是在本发明方法的一个优选的实施方案中,很少或没有拉伸在干燥或热处理步骤中被有意地赋予丝束。然而,在某些其它实施方案中,这些方法中丝束上的张力可超过 0.25 克/旦尼尔且至多约 1 克/旦尼尔。在某些其它实施方案中,丝束上的张力可至多 2 克/旦尼尔,其被认为是用于制备有用长丝的实际上限。

[0064] 热处理优选用于某些间位芳族聚酰胺纤维,这是由于当利用干纺丝由间位芳族聚酰胺聚合物溶液制备纤维时,所得初生纤维通常具有较低结晶度,意味着所述纤维具有较高的热收缩度。尽管该方法可降低热收缩度,但是纤维变得不太接受染料;或者换句话讲,在与未结晶的初生纤维进行比较时,所述纤维不能够吸取着色染料。

[0065] 在另一个实施方案中,本发明提供了其中富含盐的间位芳族聚酰胺聚合物溶液可被干纺、调理、拉伸、洗涤、干燥及热处理的方法,所有步骤均在连续的不间断方法中,以得到既具有有用的机械特性又更易于用染料着色至暗色相的纤维。此类间位芳族聚酰胺纤维具有在 285℃ 下 1/2 小时后 0.4% 或更小的热收缩性以及小于 50 的“L”值。优选的结晶间位芳族聚酰胺纤维聚合物为聚间苯二甲酰间苯二胺。

[0066] 纤维和织物的颜色可利用分光光度计（也称作色度计）测量，所述分光光度计提供代表所测项目的各种颜色特性的三种刻度值“L”、“a”和“b”。在比色刻度尺上，较低的“L”值一般指示较暗的颜色，其中白色具有约 100 的值而黑色具有约 0 的值。初生（非晶形）和热处理（结晶）的间位芳族聚酰胺纤维具有的白色在利用色度计测量时具有一般超过约 85 的“L”值。通过运行本文所述的连续干纺丝工艺（包括低温下纤维的轻微热处理），可生产结晶的间位芳族聚酰胺纤维，所述纤维在染色时具有比着色之前的纤维低至少 40 单位的“L”值。这意味着纤维在着色后的“L”值为约 45 或更小。

[0067] 用于测量该“L”值差值的优选染料为红色染料，具体地讲为得自 BASFWyandotte Corp., Charlotte, N. C. 的阳离子红 2GL 染料。在一个实施方案中，用于为纤维着色的溶液以下列方式制备。将 2 克阳离子红 2GL 染料与 2mL 99.7% 的乙酸混合。随后边搅拌边将 200mL 的热水（150+/-10° F）添加到乙酸中以形成染料浓缩液。随后将 50mL 的该染料浓缩液与 16mL 的 C-45（芳基醚）染料载体（得自 Stockhausen, Greensboro, N. C.）在烧杯中混合在一起。随后另外添加热水（150+/-10° F）以得到 450mL 的溶液体积。接着通过添加 10% 的焦磷酸四钠（也称作焦磷酸钠）将溶液的 pH 调节成 2.8 至 3.2。然后将该染料溶液倾倒入 Ahiba Multiprecise TC 染料器的染料腔中。接着利用另外的 50mL 热水冲洗烧杯并添加到染料腔中。

[0068] 仍可接受显著着色的该热稳定纤维可利用本发明的干纺丝方法制备。在该实施方案中，如下制备热处理过但可着色的纤维：在至多并包括 250°C（优选介于 150 和 250°C 之间）的温度下干燥纤维，接着在至多并包括 300°C（优选约 260 至 300°C）的较高温度下热处理纤维 0.5 至 5 秒钟。在一种优选方法中，纤维在辊上被拉伸，所述辊具有该范围内的表面温度并且其中辊速被控制使得辊之间的速度比为 1.1 至 1.5。在一个实施方案中，所得纤维接受染料至比现有技术更大的程度，热稳定的间位芳族聚酰胺纤维由染色水溶液中汲取超量 50% 的染料。在一个实施方案中，染料在纤维表面附近浓缩。

[0069] 尽管该方法用于间位芳族聚酰胺纤维的干纺丝，但据信其他纤维也可利用任何数目的溶剂以类似方式由其他聚合物干纺丝；换句话说讲，通过由聚合物溶液纺丝到热气氛中以除去长丝上的大部分溶剂，立即用包含骤冷溶液的溶剂骤冷那些长丝，接着立即通过用比骤冷溶液具有较高溶剂浓度的调理溶液接触长丝对长丝进行调理，接下来立即依次拉伸、洗涤、干燥及任选地热处理长丝。

[0070] 测试方法

[0071] 颜色测量。用于测量颜色的体系为 1976CIELAB 比色刻度尺（由国际照明委员会研发的 L-a-b 体系）。在 CIE “L-a-b”体系中，颜色被看作三维空间内的点。“L”值为明度坐标，其中高的值为最亮的，“a”值为红 / 绿坐标，其中“+a”指示红色调而“-a”指示绿色调，并且“b”值为黄 / 蓝坐标，其中“+b”指示黄色调而“-b”指示蓝色调。利用 10 度观察仪和 D65 照明体的工业标准的分光光度计用来测量实施例中的纤维颜色。

[0072] 纤维收缩性。为了测试纤维在高温下的收缩性，将要测试复丝丝线样本的两端用活节系在一起，使得套环的总内部长度大约 1 米长。随后拉伸套环直至拉紧且测量到套环的双倍长度，精确度为 0.1cm。随后将纱线套环悬挂在 285°C 下的烘箱中 30 分钟。接着使纱线套环冷却，其被再次拉伸并再次测量双倍长度。然后由套环线性长度的改变计算收缩百分比。

[0073] 以下实施例被提供以显示出可用于利用本发明方法制备纤维的各种工序。

[0074] 实施例 1

[0075] 该实施例示出了复丝间位芳族聚酰胺连续纤维的高速连续生产,所述生产利用单步拉伸阶段将富含聚间苯二甲酰间苯二胺(MPD-I)聚合物的溶剂干纺丝成复丝纤维纱线。

[0076] 将由 19 重量%的聚间苯二甲酰间苯二胺固体、70 重量%的二甲基乙酰胺溶剂和 8 重量%的氯化钙盐组成的聚间苯二甲酰间苯二胺聚合物溶液以基于干燥基每小时 17 磅聚间苯二甲酰间苯二胺的速度挤出通过 600 个直径为 0.01 英寸的小孔口形毛细管并进入纺丝仓,所述纺丝仓为具有 300℃下的流动热惰性氮气的长加热管。这种将聚合物挤出到加热管内的干燥气体中可借助由挤出聚物流股闪蒸溶剂而除去聚合物溶液中大约 50%的溶剂。

[0077] 在纺丝仓末端,利用水基液体以 280 码 / 分钟骤冷包含聚间苯二甲酰间苯二胺聚合物、盐以及溶剂的纺丝纤维长丝以在纤维表面上形成表皮。骤冷液的温度为 10℃,并且其包含 10 重量%的溶剂和 1 重量%的盐。骤冷后,具有表面液体的由聚间苯二甲酰间苯二胺聚合物、溶剂、盐和水组成的纤维接下来通过在 10℃下提供的骤冷液的两步附加且连续的施用进行处理。

[0078] 骤冷后,骤冷过的复丝纤维立即进入调理步骤,其中纤维组合物在制备用于拉伸中被调理,所述调理通过在纤维于辊之上经过时将 65℃的液体(25 重量%的溶剂、5 重量%的盐、余量水)喷洒到纤维表面上而进行。

[0079] 调理十二秒钟之后,含有表面液体的纤维立即进入以较快速度旋转的辊的拉伸步骤,当润湿纤维转移到以调理步骤中辊速的 3.85 倍的速度旋转的辊上时对其进行拉伸。随着润湿纤维以较高速度趋近拉伸辊,在纤维于拉伸辊之上经过时将 65℃的液体(25 重量%的溶剂、5 重量%的盐、余量水)喷洒到纤维表面上。当润湿纤维以较高速度(大于 1,000 码 / 分钟)在辊之上经过时,设置拉伸辊的速度以拉伸润湿纤维另外 3.85X 倍,以便获得最终 1,200 旦尼尔的纱线。采用三个顺序排列的拉伸辊的拉伸阶段,然而仅仅一个阶段赋予润湿纤维拉伸。第一阶段赋予 3.85X 倍的总拉伸,而第二和第三阶段以与第一阶段相同的速度操作时未赋予附加拉伸。离开拉伸步骤的纱线速度超过 1,000 码 / 分钟。

[0080] 拉伸后,由聚间苯二甲酰间苯二胺聚合物、溶剂、盐和水组成的润湿纤维立即进入洗涤过程,其中在纤维于辊之上经过时将 90℃的水喷洒到拉伸纤维表面上以将残余溶剂和盐从长丝上洗涤并除去。洗涤四秒钟之后,洗涤过的润湿纤维离开洗涤过程并立即进入干燥步骤。在干燥步骤之前,利用销轴导向的接触表面除去洗涤纤维上的过量洗涤水。

[0081] 在干燥步骤中,润湿纤维与 250℃下的辊表面接触以除去剩余的表面液体(水分)并干燥纤维。以超过 1,000rpm 干燥纤维三秒钟以干燥纤维。干燥纤维接着立即进入热处理步骤。随后使干燥纤维在两个 375℃(超过聚合物的玻璃化转变温度)下的热辊上经过进行纤维的热处理。这种在 375℃下持续三秒钟的纤维热处理增强长丝中的分子结构,从而增加纤维强度。

[0082] 热处理步骤之后,随后通过使热纤维在室温辊之上经过冷却复丝纤维,施用 1 重量%的减摩织物整理剂,并将纱线卷绕到管子上。

[0083] 随后测试由卷绕纱线的线轴上取下的纱线样本的物理特性,结果为:

[0084] 长丝:600 旦尼尔:1,148

[0085] 韧度 :4.87 克 / 旦尼尔,

[0086] 断裂强度 :12.3 磅力

[0087] 断裂伸长率 :28.5

[0088] 在 285℃ 下于空气中 1/2 小时后的收缩率 :1.8%

[0089] 实施例 2

[0090] 该实施例示出了复丝间位芳族聚酰胺连续纤维的高速连续生产,所述生产利用多步拉伸阶段将富含间苯二胺 (MPD) 聚合物的溶剂干纺丝成复丝纤维纱线。重复实施例 1 中的方法,不同的是,以基于干燥基每小时 19 磅聚间苯二甲酰间苯二胺的速度挤出通过并以 290 码 / 分钟骤冷长丝。

[0091] 当润湿纤维以较高速度在辊之上经过时,设置拉伸辊的速度以拉伸润湿纤维另外 3.7X 倍,以便获得最终 1,500 旦尼尔的纱线。采用三个顺序排列的拉伸辊的拉伸阶段以在三个连续的步骤中拉伸润湿纤维。第一阶段赋予 2.6 倍的拉伸,第二阶段提供 1.3 倍的拉伸,并且第三阶段提供 1.1 倍的拉伸。离开拉伸步骤的纱线速度超过 1,000 码 / 分钟。

[0092] 拉伸后,由聚间苯二甲酰间苯二胺聚合物、溶剂、盐和水组成的润湿纤维立即进入洗涤过程,其中在纤维于辊之上经过时将 90℃ 的水喷洒到拉伸纤维表面上以将残余溶剂和盐从长丝上洗涤并除去。洗涤四秒钟之后,洗涤过的润湿纤维离开洗涤过程并立即进入干燥步骤。在干燥步骤之前,利用销轴导向的接触表面除去洗涤纤维上的过量洗涤水。

[0093] 在干燥步骤中,润湿纤维与 225℃ 下的辊表面接触以除去剩余的表面液体 (水分) 并干燥纤维。以超过 1,000 ypm 干燥纤维三秒钟以干燥纤维。干燥纤维接着立即进入热处理步骤。随后使干燥纤维在两个 360℃ (超过聚合物的玻璃化转变温度) 下的热辊上经过进行纤维的热处理。这种在 360℃ 下持续一秒钟的纤维热处理增强长丝中的分子结构,从而增加纤维强度。

[0094] 热处理步骤之后,随后通过使热纤维在室温辊之上经过冷却复丝纤维,施用 1 重量%的减摩整理剂,并将纱线卷绕到管子上。

[0095] 随后测试由卷绕纱线的线轴上取下的纱线样本的物理特性,结果为:

[0096] 长丝 :600

[0097] 旦尼尔 :1,524

[0098] 韧度 :4.37 克 / 旦尼尔,

[0099] 断裂强度 :15.2 磅力

[0100] 断裂伸长率 :27.9

[0101] 实施例 3

[0102] 该实施例示出了复丝间位芳族聚酰胺连续纤维的高速连续生产,所述生产将富含间苯二甲酰间苯二胺 (MPD-I) 聚合物的溶剂干纺丝成复丝纤维纱线,所述复丝纤维纱线具有优良着色和低收缩的特征。重复实施例 1 的方法,不同之处如下。

[0103] 骤冷后,骤冷过的复丝纤维立即进入调理步骤,其中纤维组合物在制备用于拉伸中被调理,所述调理通过在纤维于辊之上经过时将 90℃ 的液体 (25 重量%的溶剂、5 重量%的盐、余量水) 喷洒到纤维表面上而进行。

[0104] 调理十二秒钟之后,含有表面液体的纤维立即进入以较快速度旋转的辊的拉伸步骤,当润湿纤维转移到以调理步骤中辊速的 3.9 倍的速度旋转的辊上时对其进行拉伸。随

着润湿纤维以较高速度趋近拉伸辊,在纤维于拉伸辊之上经过时将 90℃ 的液体(25 重量%的溶剂、5 重量%的盐、余量水)喷洒到纤维表面上。当润湿纤维以较高速度(大于 1,000 码/分钟)在辊之上经过时,设置拉伸辊的速度以拉伸润湿纤维另外 3.9X 倍,以便获得最终 1,200 旦尼尔的纱线。采用三个顺序排列的拉伸辊的拉伸阶段,然而仅仅一个阶段赋予润湿纤维拉伸。第一阶段赋予 3.9X 倍的总拉伸,而以与第一阶段相同的速度操作的第二和第三阶段未赋予附加拉伸。离开拉伸步骤的纱线速度超过 1,000 码/分钟。

[0105] 拉伸后,由间苯二胺聚合物、溶剂、盐和水组成的润湿纤维立即进入洗涤过程,其中在纤维于辊之上经过时将 85℃ 的水喷洒到拉伸纤维表面上以将残余溶剂和盐从长丝上洗涤并除去。洗涤三秒钟之后,洗涤过的润湿纤维离开洗涤过程并立即进入干燥步骤。在干燥步骤之前,利用销轴导向的接触表面除去洗涤纤维上的过量表面液体(洗涤水)。

[0106] 随后与实施例 1 中相同干燥纤维。干燥纤维接着立即进入热处理步骤。随后使干燥纤维在两个 280℃(超过聚合物的玻璃化转变温度)下的热辊上经过进行纤维的热处理。这种在 280℃ 下持续三秒钟的纤维热处理增强长丝中的分子结构,从而增加纤维强度。

[0107] 热处理步骤之后,随后通过使热纤维在室温辊之上经过冷却复丝纤维,施用 1 重量%的减摩织物整理剂,并将纱线卷绕到管子上。

[0108] 随后测试从卷绕纱线的线轴上取下的纱线样本的物理特性,并接下来通过将具有红色染料的纱线样本浸在 120℃ 下的含水浴中 1 小时测试从卷绕纱线的线轴上取下的纱线样本的染料汲取。通过计算被纤维汲取的红色染料以及测量染色过程之后样本的 L、A 和 B 颜色参数来评价可染性。染色之前,纱线颜色为具有这些颜色坐标值的白色:L:88;A:-1.1;和 B:4.8。较高的染料汲取百分比表明较好的着色,较高的 A 颜色结果表明较“红”的纱线,较低的 L 颜色结果表明较暗的纱线,证实红色染料吸收到纤维中。图 4 为显示纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像,所述图像示出红色染料浓缩在纤维表面附近。

[0109] 对来自该线轴的纱线进行测试以产生图 5 中所示的拉曼光谱响应,其示出该纱线为具有晶体结构的间位芳族聚酰胺,所述晶体结构为在高温(285℃)下具有低收缩性的间位芳族聚酰胺纤维的属性。如图 5 所示,在大约 $1,650\text{cm}^{-1}$ 的波长处所示的羰基伸缩峰表明测试纱线内晶体结构的存在。测试附加纤维并且与图 4 中纱线的拉曼光谱一致。

[0110] 纱线表现出以下特性:

[0111] 长丝:600 旦尼尔,1,244

[0112] 韧度:4.29 克/旦尼尔,

[0113] 断裂强度:11.6 磅力

[0114] 断裂伸长率:25.5%

[0115] 在 285℃ 下于空气中 1/2 小时后的收缩率:0.2%

[0116] 染色前的颜色:L:88;A:-1.1;B:4.8

[0117] 红染料汲取:66%

[0118] 染色后的颜色:L:42;A:43.7;B:1.8

[0119] 实施例 4

[0120] 重复实施例 3,不同的是:

[0121] • 润湿拉伸比率为 3.83x

[0122] • 调理步骤中的液体为 20 重量%的二甲基乙酰胺、1 重量%的盐、余量水

- [0123] • 拉伸步骤中的液体为 20 重量%的二甲基乙酰胺、1 重量%的盐、余量水
- [0124] • 热处理步骤中的辊温度为：第 1 热辊为 360℃，并且第 2 热辊也为 360℃
- [0125] 纱线表现出以下特性：
- [0126] 长丝：600 旦尼尔：1, 206
- [0127] 韧度：4.92 克 / 旦尼尔，
- [0128] 断裂强度：13.1 磅力
- [0129] 断裂伸长率：26.2%
- [0130] 在 285℃ 下于空气中 1/2 小时后的收缩率：0.7%
- [0131] 染色前的颜色：L：88；A：-1.1；B：4.8
- [0132] 红染料汲取：23%
- [0133] 染色后的颜色：L：57；A：31.9；B：-0.4
- [0134] 该样本具有低收缩性但具有依据低染料汲取和低的红色染料吸收性的“差”着色性，如较高的 L 值 57 和较低的 A 颜色 31.9 所表明的。图 6 为显示纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像，其示出纤维中或纤维表面上较少的红色染料。

[0135] 实施例 5

- [0136] 重复实施例 3，不同的是：
- [0137] • 润湿拉伸比率为 2.78x
- [0138] • 在热处理步骤中调节纱线速度以赋予纱线 1.4 倍的拉伸。
- [0139] 纱线表现出以下特性：
- [0140] 长丝：600 旦尼尔：1, 271
- [0141] 韧度：4.2 克 / 旦尼尔，
- [0142] 断裂强度：11.6 磅力
- [0143] 断裂伸长率：22.9%
- [0144] 在 285℃ 下于空气中 1/2 小时后的收缩率：0.4%
- [0145] 红染料汲取：86%
- [0146] 染色后的颜色：L：38；A：45.5；B：3.9
- [0147] 图 7 为显示纱线中长丝横截面的显微照片的扫描图像，所述图像示出红色染料浓缩在纤维表面附近。
- [0148] 图 8 为显示纱线中长丝横截面的显微照片的另一个扫描图像，所述图像示出红色染料浓缩在纤维表面附近。图 8 中所示的标度表明染料浓缩在纤维的外表面上。

[0149] 实施例 6

- [0150] 重复实施例 3，不同的是：
- [0151] • 润湿拉伸比率为 3.54x
- [0152] • 在热处理步骤中调节纱线速度以赋予纱线 1.1 倍的拉伸。
- [0153] 图 9 为示出这种纱线长丝的横截面的显微照片的扫描图像。纱线表现出以下特性：
- [0154] 长丝：600 旦尼尔：1, 267
- [0155] 韧度：4.2 克 / 旦尼尔，
- [0156] 断裂强度：11.8 磅力

- [0157] 断裂伸长率 :23.8%
- [0158] 在 285℃ 下于空气中 1/2 小时后的收缩率 :0.2%
- [0159] 红染料汲取 :71%
- [0160] 染色后的颜色 :L :41 ;A :43.5 ;B :1.6
- [0161] 实施例 7
- [0162] 重复实施例 3,不同的是 :
- [0163] • 润湿拉伸比率为 3.56x
- [0164] • 热处理步骤中辊的温度为 :第 1 热辊为 290℃ 且第 2 热辊也为 290℃。在热处理步骤中调节纱线速度以赋予纱线 1.1 倍的拉伸。
- [0165] 图 10 为示出这种纱线长丝的横截面的显微照片的扫描图像。纱线表现出以下特性 :
- [0166] 长丝 :600 旦尼尔 :1,250
- [0167] 韧度 :4.4 克 / 旦尼尔,
- [0168] 断裂强度 :12.1 磅力
- [0169] 断裂伸长率 :24.3
- [0170] 在 285℃ 下于空气中 1/2 小时后的收缩率 :0.7%
- [0171] 红染料汲取 :72%
- [0172] 染色后的颜色 :L :40 ;A :44.9 ;B :2.2
- [0173] 实施例 8
- [0174] 重复实施例 3,不同的是 :
- [0175] • 在纺丝步骤中将 200 根长丝分成一束
- [0176] • 润湿拉伸比率为 3.9X
- [0177] • 热处理步骤中辊的温度为 :第 1 热辊为 270℃ 并且第 2 热辊也为 270℃ (低于聚合物的玻璃化转变温度)。
- [0178] 图 11 为示出这种纱线长丝的横截面的显微照片的扫描图像。纱线表现出以下特性 :
- [0179] 长丝 :200 旦尼尔 :405
- [0180] 韧度 :4.6 克 / 旦尼尔,
- [0181] 断裂强度 :4.1 磅力
- [0182] 断裂伸长率 :22%
- [0183] 在 285℃ 下于空气中 1/2 小时后的收缩率 :0.7%
- [0184] 红染料汲取 :82%
- [0185] 染色后的颜色 :L :37 ;A :45.6 ;B :3.4

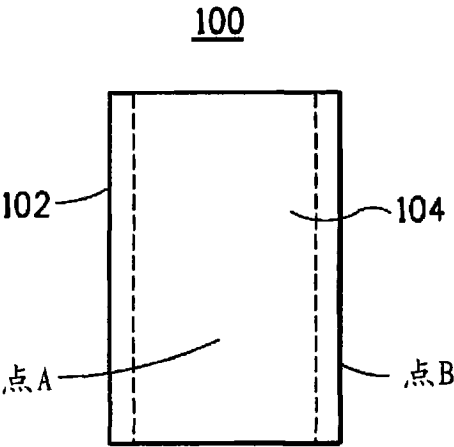


图 1

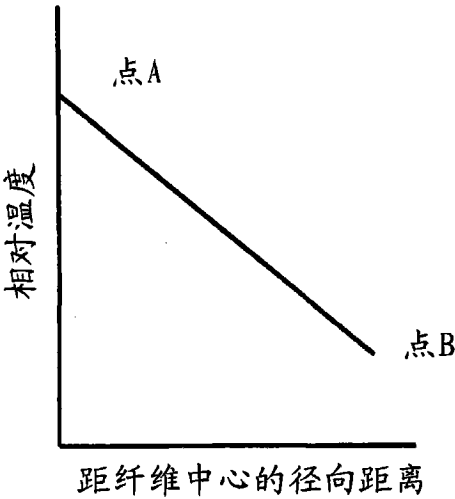


图 2

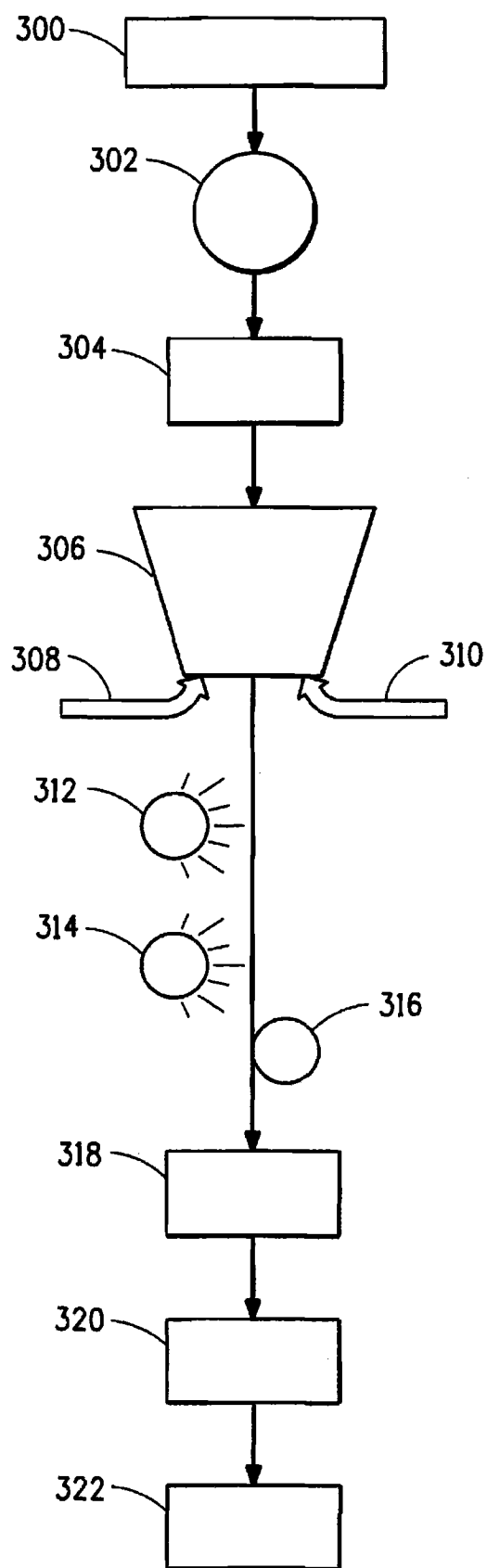


图 3

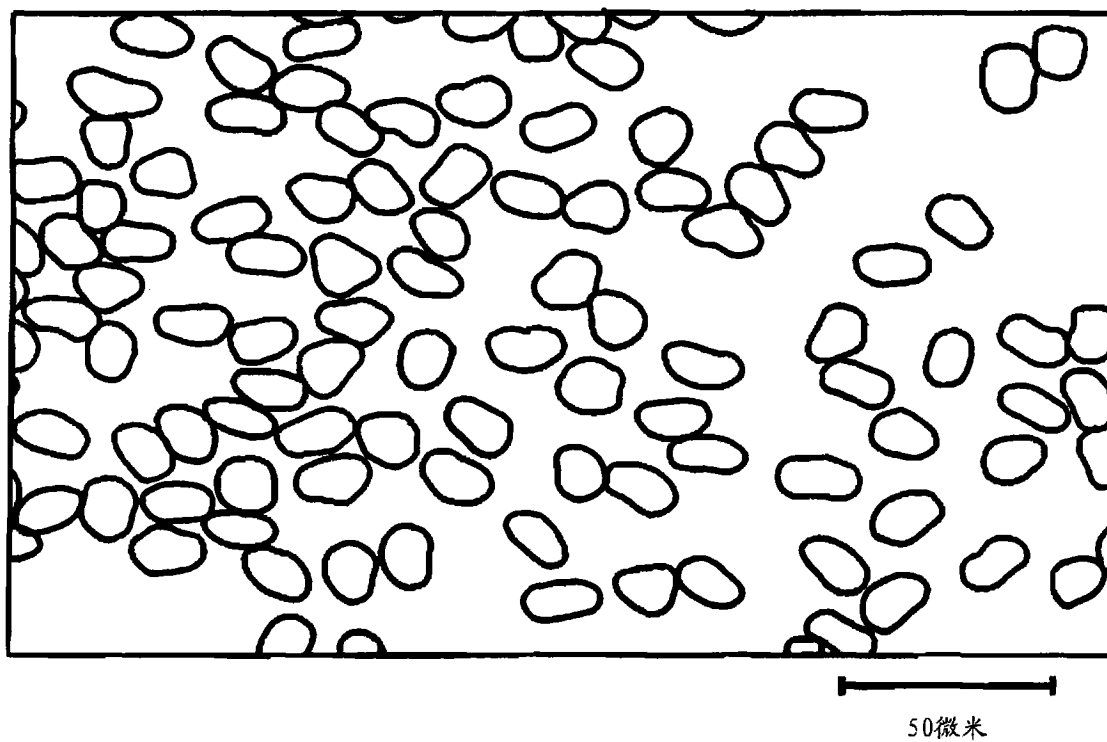


图 4

满刻度拉曼光谱
1,650 cm^{-1} 处的羰基伸缩表示晶级

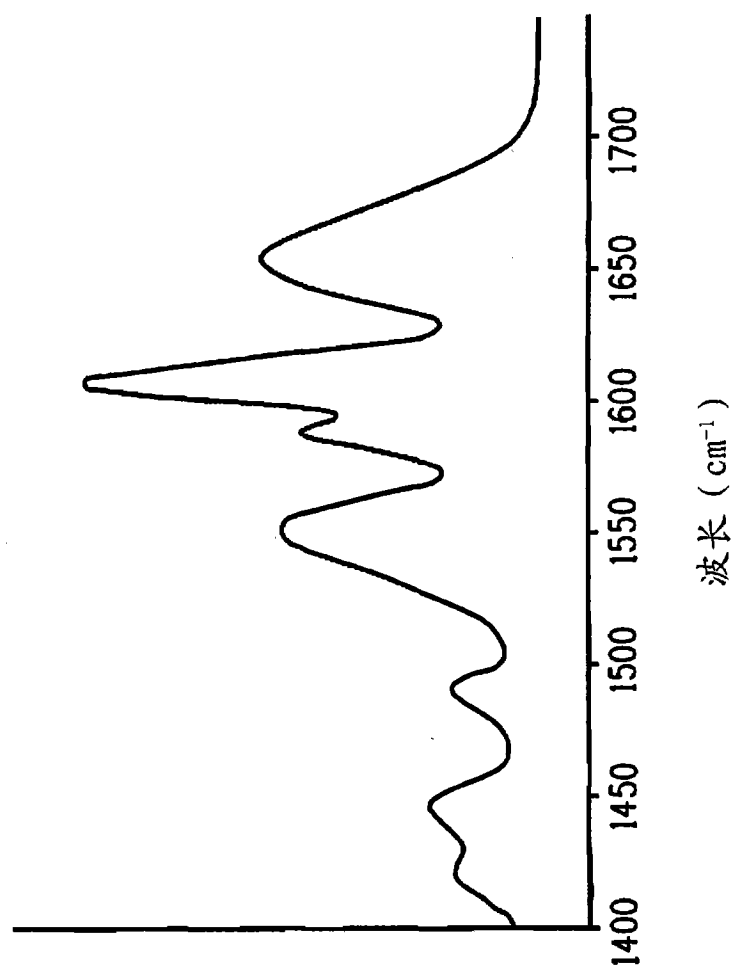


图 5

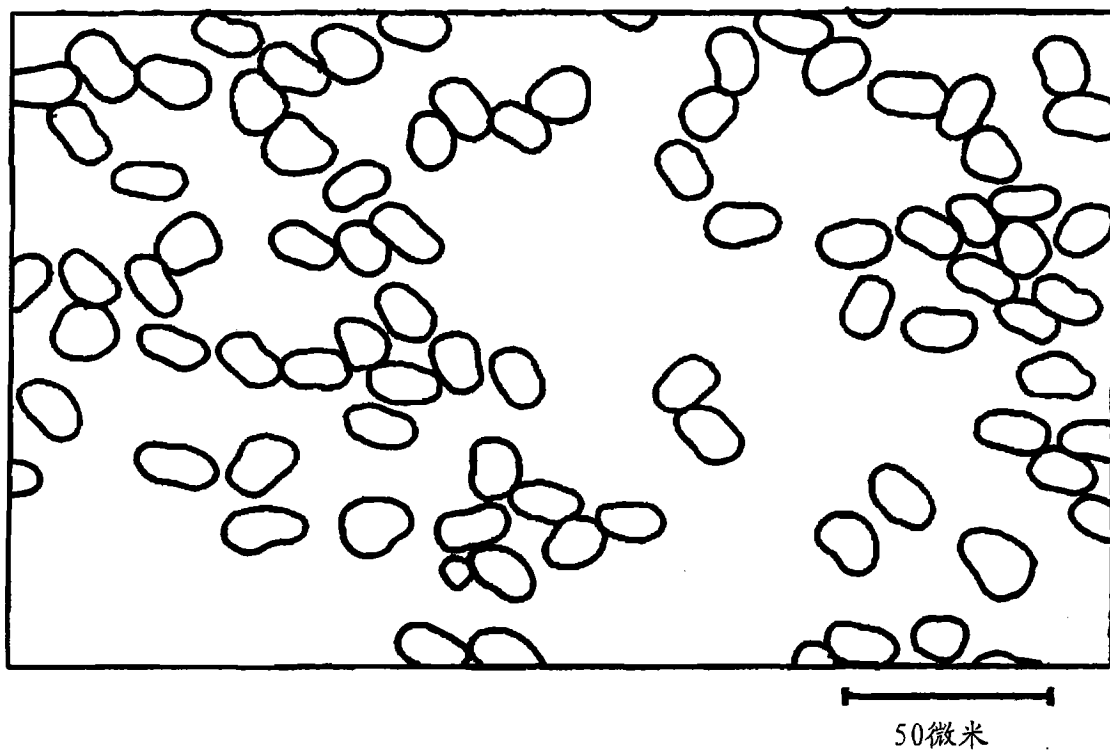


图 6

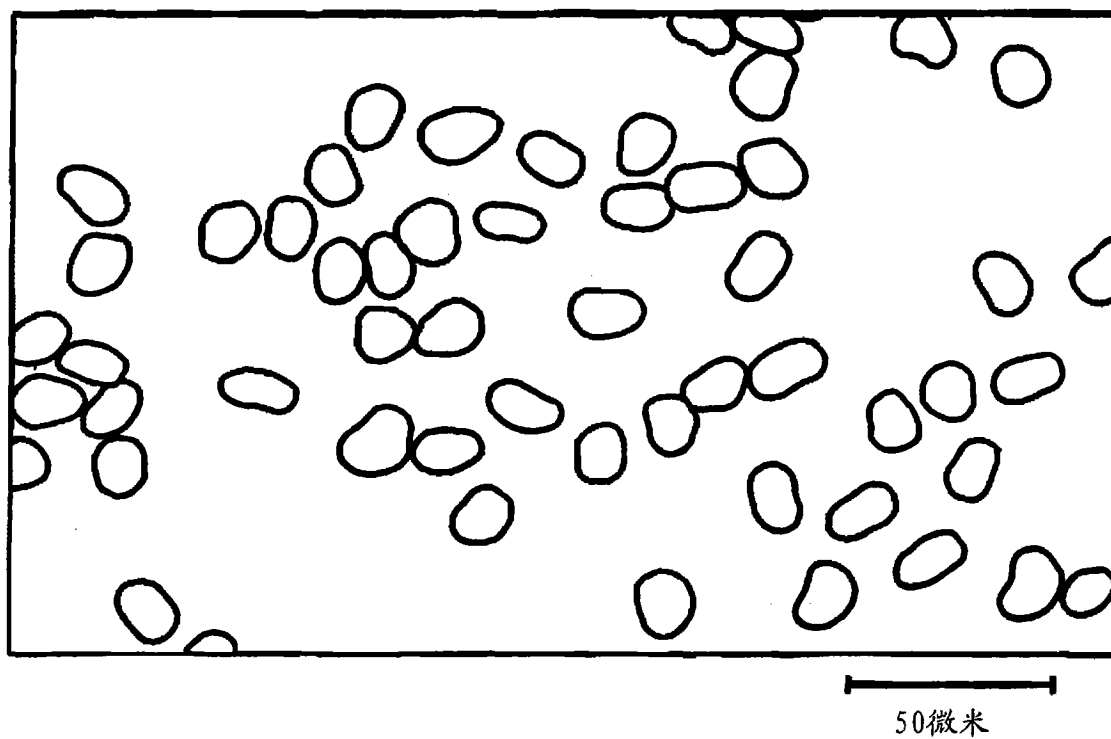


图 7

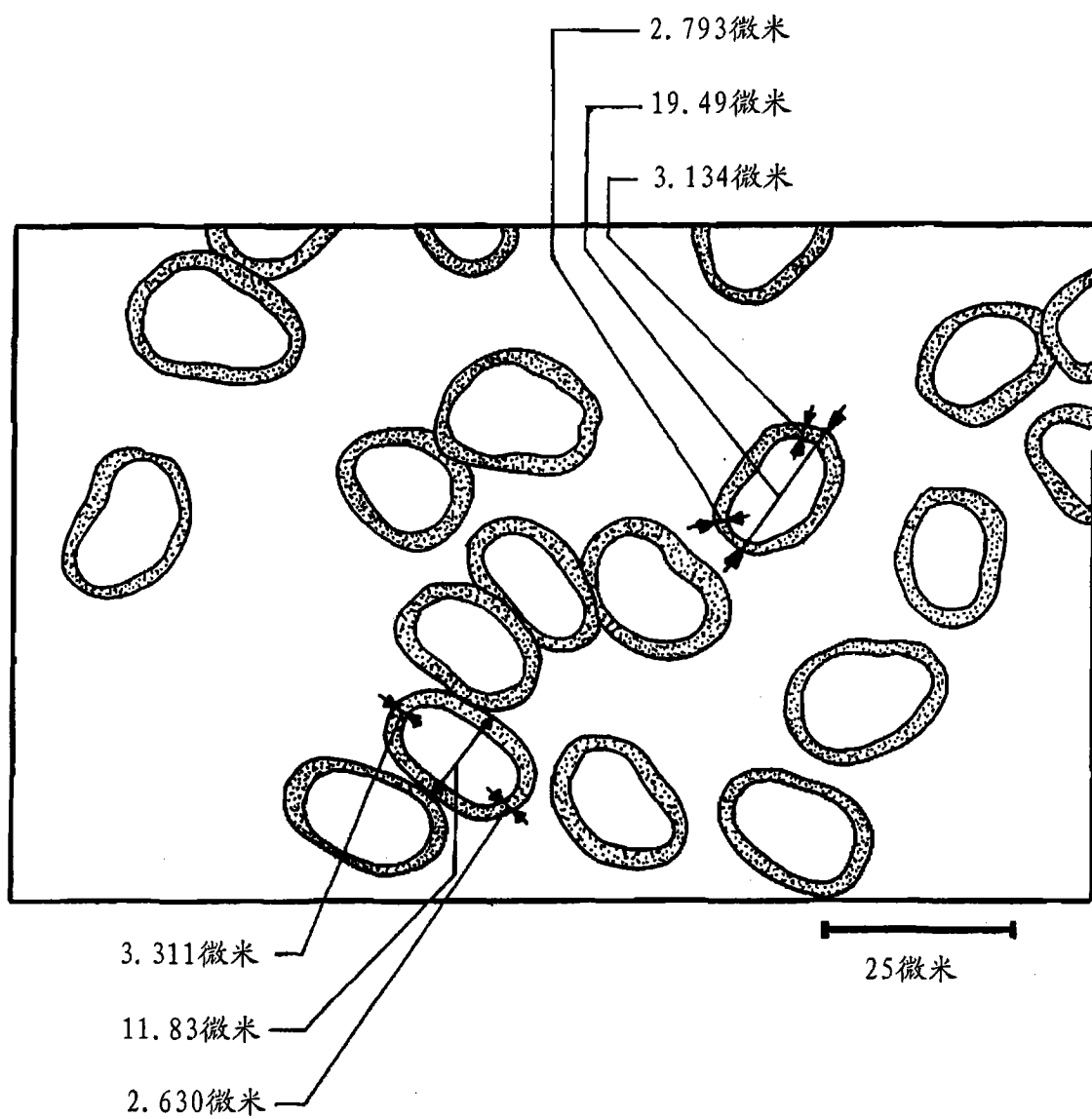


图 8

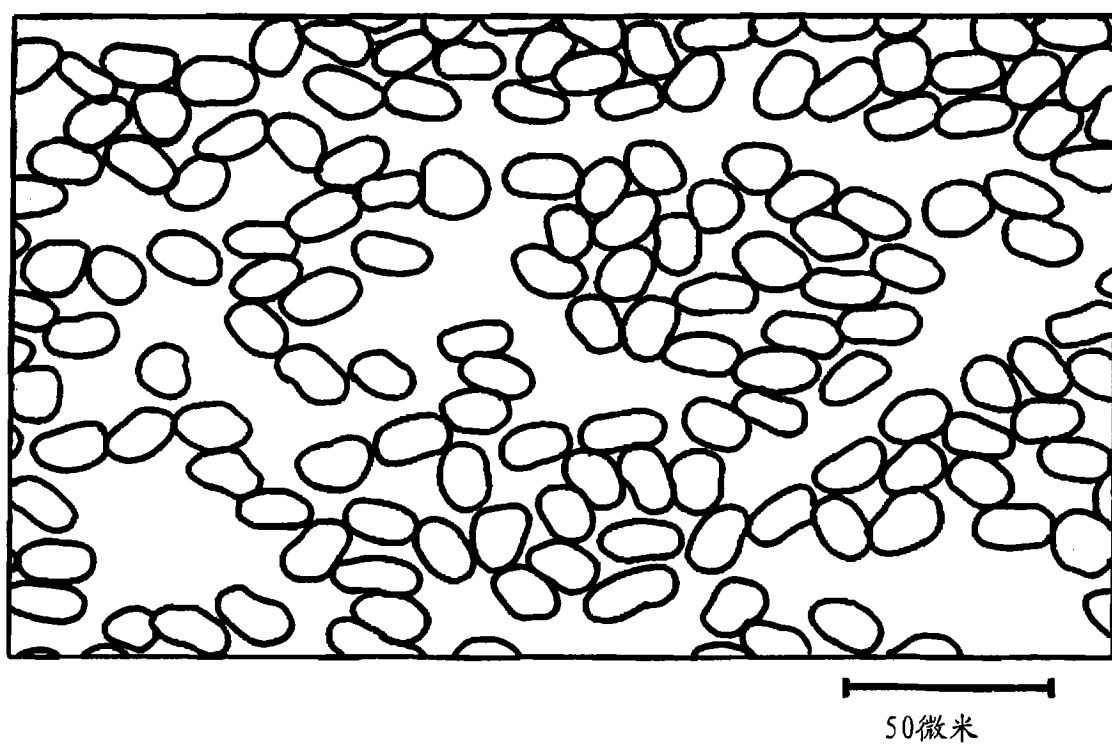


图 9

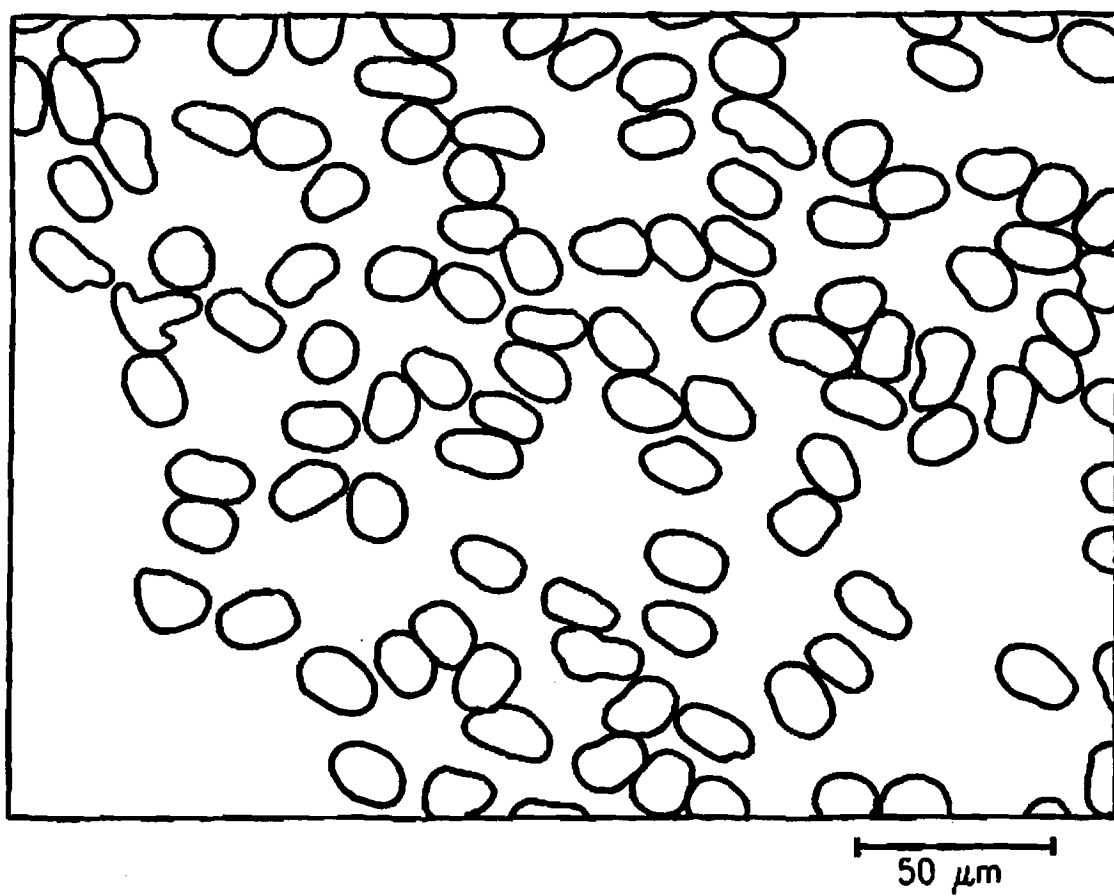


图 10

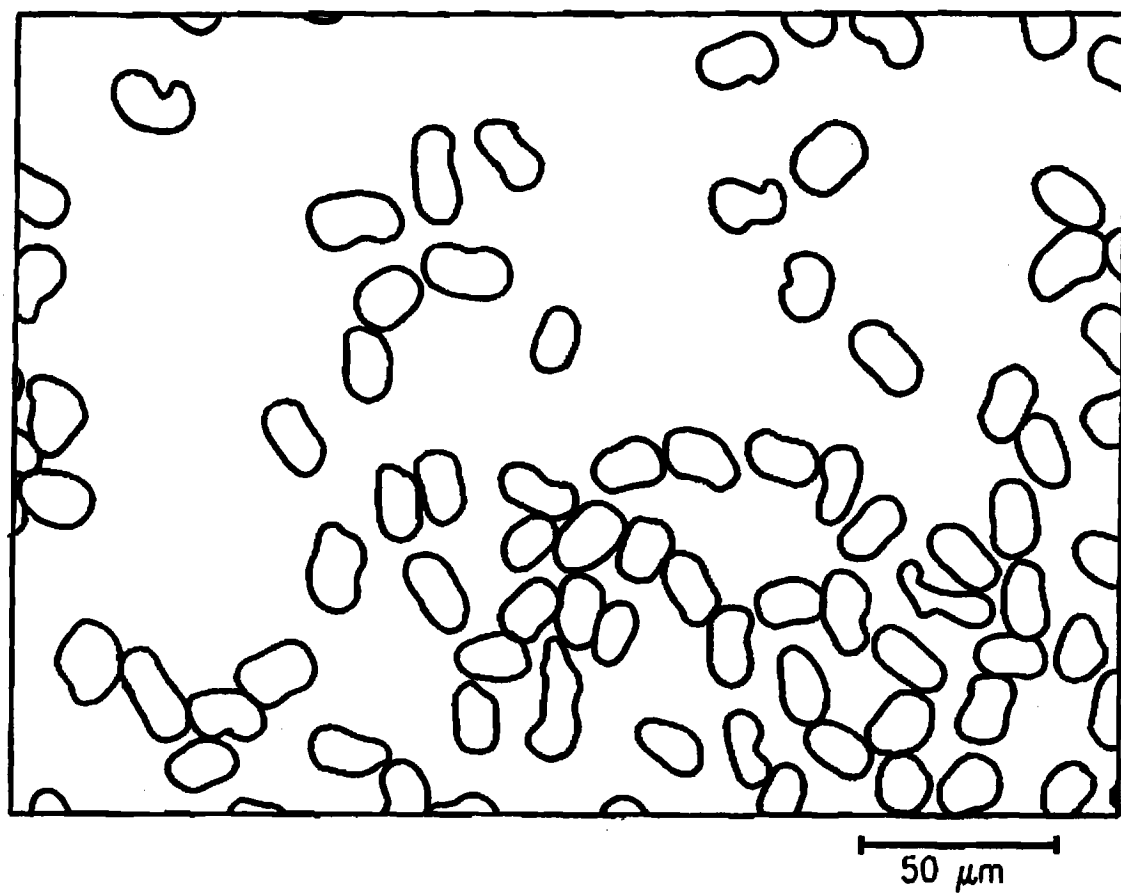


图 11