



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89107393.0

[51]Int.Cl⁶

D01F 6/04

[45]授权公告日 1996年2月21日

[24]颁证日 95.10.29

[21]申请号 89107393.0

[22]申请日 89.9.20

[30]优先权

[32]88.9.22 [33]GB[31]8822349.0

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 安得瑞安·沃特·冯巴恩

约瑟夫斯·胡伯吐斯·冯得里森

弗郎西斯科·伊格内修斯玛丽亚

·韦斯特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙令华

权利要求书 0.5 页 说明书 4.5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热塑性纤维的制备方法

[57]摘要

一种制备热塑性聚合物纤维的方法，其中包括：

a)通过纺丝头将数均分子量为至少 5000 的一种烷属不饱和化合物和一氧化碳的交替共聚物的溶液纺成纤维。溶液的聚合物含量为 0.1~50%mb)将这样得到纤维进行溶剂去除处理以除去基本上所有的溶剂。c)将得到的基本上无溶剂的纤维在温度为从玻璃化温度到 (T+20)℃ 的环境下进行拉伸。其中 T 为聚合物的晶体熔点。

权利要求书

1.一种制备含一氧化碳单体的热塑性聚合物纤维的方法,其中包括:

a)通过纺丝头将数均分子量为至少 5000 的一种烯属不饱和化合物和一氧化碳的交替共聚物的溶液纺成纤维,溶液的聚合物含量为 0.1-50%*m*,

b)将这样得到的纤维进行溶剂去除处理以除去基本上所有的溶剂,

c)将得到的基本上无溶剂的纤维在温度为从玻璃化温度到 $(T+20)^{\circ}\text{C}$ 的环境下进行拉伸,其中 *T* 为聚合物的晶体熔点。

2.权利要求 1 的方法,其中聚合物为乙烯/一氧化碳共聚物。

3.权利要求 1 或 2 的方法,其中的共聚物的数均分子量为至少 10^4 。

4.权利要求 2 或 3 的方法,其中乙烯/一氧化碳共聚物的数均分子量大于 10^6 。

5.权利要求 1-4 中任何一项的方法,其中聚合物溶液中的溶剂是六氟代异丙醇、间-甲酚或其混合物。

6.权利要求 1-5 中任何一项的方法,其中聚合物溶液的溶剂组分包括少量的选自芳烃、低级脂肪醇、脂肪烃、酮和酸的非溶剂。

7.权利要求 1-6 中任意一项的方法,其中聚合物溶液的聚合物量为 0.25-20%*m*。

8.权利要求 1-7 中任意一项的方法,其中溶剂去除是通过将含溶剂的纤维通过一个含有一种可抽提该纤维中的溶剂的液体的浴器来实现的,其中所述的液体选自芳烃、低级脂肪醇、脂肪烃、酮和酸。

本发明涉及热塑性纤维的制备方法,以及由此而制备的组合物。

热塑性纤维由于其潜在的高强度和低重量的有趣组合,受到了广泛的注意。因此,它作为加强材在汽车轮胎及建筑物件上有广泛的用途。

一般认为,对于给定的聚合物,由其制造的纤维的操作性能与其他因素相比与拉伸程度(以后称作拉伸比)最为有关。纤维性能的提高可以通过对纤维进行拉伸而达到。拉伸率可以通过聚合物分子

的高松开率而得到加强。

通常使用的制备具有上述性能的热塑性聚合物纤维的方法是溶液或气相纺丝法。这些方法与熔融纺丝法的不同之处在于其中在纺丝之前聚合物溶解于适当的溶剂或溶剂混合物中。这种溶解可以促进聚合物分子的解开。另一个与熔融纺丝法的不同在于该方法可以加工相当高分子量的聚合物。这对纤维的制备是一个优点。因为众所周知,高分子量对产品的机械性能是很有利的。

在 1987 年 4 月 26~30 日在荷兰召开的“Poster Presentation at the Roldut Abbey Polymer”会议上 J.Smook 等人的报告指出,与对超高分子量的聚乙烯进行气相纺丝能得到优良的效果(如最大拉伸比为 80)相反,如对极性聚合物,如聚酰胺和聚酯进行类似的实验,只能得到与在熔融纺丝中所得到的结果相类似的结果,即拉伸比为 6~7。这说明,与由非极性聚合物制备的纤维相比,以极性聚合物为原料制备热塑性纤维的方法还许要改进。特别是对通常表现出优越的粘合性的极性聚合物纤维更是如此。

通过继续研究和实验,本申请人令人吃惊地发现了一种极性热塑性聚合物。它非常适于通过溶液纺丝来加工。而且由它制得的纤维的拉伸比比上述提及的极性热塑性聚合物制得的纤维的拉伸比(10~30)高得多。

因此,本发明提供了一种制备热塑性聚合物纤维的方法,其中包括:

a)将数均分子量至少为 5000 的烯属不饱和化合物和一氧化碳的交替共聚物的溶液通过纺丝口纺成纤维,所述溶液的聚合物含量为 0.1~50%*m*。

b)将得到的纤维进行脱溶液处理,以除去几乎是所有的溶剂。

c)将如此得到的基本上没有溶剂的纤维在温度处在该纤维玻璃化温度和 $(T+20^{\circ}\text{C})$ 之间的环境下拉伸,其中 *T* 为聚合物的晶体熔点。

在本说明书中,所谓溶液是指其中可能发生聚合物分子同相互作用的聚合物溶液,该作用现象与浓度有关。“%*m*”指质量百分比。

在本说明书中所用的“纤维”一词包括单或复丝纤维。名词“交替聚合物”指这样的聚合物,其中的大分子中的 CO 单元相对于从烯烃衍生来的单元来说是交替出现的。因此,在大分子链中,每一个

CO 单元都连结着一个烯烃单元。即乙烯单元。该共聚物可以是一氧化碳和一种具体烯烃。特别是乙烯的二元共聚物。也可以是一氧化碳和多种烯烃。如乙烯和丙烯的多元共聚物。在后者的情况下。最好将乙烯作为主导烯烃。有关交替共聚物是已知的。例如，EP-A 121965，EP-A 213671，EP-A 229408 及 US-A 3914391 等所述。从这些文献也可以得到它们的催化共聚制备方法。适当的聚合催化剂是以钨 / 磷为基的催化剂。

特别适宜的应用于本发明的方法的热塑性聚合物为乙烯和一氧化碳共聚物。乙烯、丙烯和一氧化碳三聚物（特别是聚合物链中乙烯 / 丙烯摩尔比至少为 3:1 者）。其他合适的三聚物为乙烯和一氧化碳与丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯、苯乙烯丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、十一碳烯酸、十一碳烯醇、6-氯己烯、N-乙烯基吡咯酮或乙烯基膦酸的二乙基酯的三元共聚物。但是在聚合物大分子中乙烯与其他不饱和的比例应至少为 3:1，最好至少为 8:1。

较好的此种交替共聚物的数均分子量应至少为 10^4 。上述所述的交替共聚物中特别好的是数均分子量为大于 10^6 的乙烯和一氧化碳基共聚物。这些高分子量聚合物的制备方法是 EP-A 89200566.1 的主题。

在本发明中不宜采用没有交替结构。并使用例如过氧化物自由基催化剂制备的乙烯 / 一氧化碳共聚物。

采用溶液或胶体纺丝法而从纺丝口抽出的纤维由于其高溶剂含量一般不具有易于处理的足够强度。有时，这种含溶剂的纤维的易处理性可通过冷却来得到加强。这种方法可以，例如当纺丝在高温下进行采用。如果在制备聚合物溶液时采用合适的溶剂，则冷却可以引起溶液的胶体化。由此而提高纤维的易处理性，这种胶体化的纤维在拉伸之前的某些阶段需要进行除溶剂处理。以便将纤维转变成使用形式。经常可以通过溶剂去除处理使易处理性得以达到。在一个这样的方法中，溶剂的去除是使含溶剂纤维通过一个柱，柱中吹扫例如热空气，从而使全部或部分溶剂蒸发。

另一个并且在本发明的方法中较好的去除溶剂的方法是使含有溶剂的纤维通过一个容器，其中含

有一种能将溶剂从含溶剂纤维中抽出。但不溶解聚合物的液体。

尽管原则上，任何化合物都可以用作聚合物溶液的溶剂。但是该化合物和上述聚合物的组合所形成的聚合物溶液应能通过溶液或胶体纺丝来加工。本领域的技术人员知道在选择制备聚合物溶液的溶剂时，纺丝的条件也应加以考虑。

除了使用基于单个溶剂的聚合物溶液外，也可以使用溶剂混合物其中各溶剂的沸点和 / 或溶解能力可以相同或不同。

宜于用来制备用于本发明方法的聚合物溶液的溶剂包括六氟代异丙醇、m-甲酚以及其混合物。有很多认为是上述交替共聚物的非溶剂的溶剂偶然也可少量地以与上述溶剂的混合形式使用。这种化合物包括芳香烷如甲苯；低级脂族醇如甲醇、乙醇和丙醇；脂族烃如正己烷和异辛烷；酮类如丙酮、甲乙酮；以及酸如甲酸和乙酸。乙醇是较好的非溶剂。

根据在纤维的制备中使用的聚合物的性质。上述的绝大部分非溶剂可用作通过抽提过程而进行的纤维的溶剂去除处理中的抽提剂，且丙酮较好。

溶液的聚合物量较好为 0.25~20% m，最好为 0.5~10% m。

虽然在原则上，本发明制备的基本上不含溶剂的纤维可以在稍高于聚合物玻璃化温度的环境下进行拉伸。但是很难想象这是一个在经济上可行的方法。因此，在实际中，拉伸在相当高的温度下进行。该环境温度较好为 $(T-100)^\circ\text{C} \sim (T+10)^\circ\text{C}$ ，最好为 $(T-50)^\circ\text{C} \sim T^\circ\text{C}$ 。拉伸纤维的环境可以是液体环境。如有机或无机油或者油状物质。或者气体环境如氧、氮、空气、二氧化碳或一种惰性气体。最好环境对于聚合物纤维是惰性的。氮气是较好的进行拉伸操作的环境。

拉伸可以是一个的步骤中进行。也可以在多个步骤中进行。在后者的情况下，前一步的温度通常比后一步的温度低。

如果需要，上述的以交替组合物为基础的纤维可以含有适当数量的一种或多种辅助化合物。如抗氧化剂、稳定剂、加工助剂、颜料等。如需要增加这些辅助化合物，将它的在制备聚合物溶液之中或之后加入。

本发明制备的纤维可在很多应用中用作加强或

结构材料, 如可应用在由非硬质或较便宜材料制成的。根据需要予先成型的片材中。本发明的优点特别是与已知方法如熔融纺丝法相比可以将具有更高熔点, 更高粘度的聚合物加工成纤维。

被加强的基础材料宜为另一种聚合物。该聚合物必须和纤维相容并能使其很好地粘合基上。根据本发明的另一方面, 提供了一种用热塑性材料纤维加强的热塑性基体材料的组合体。其特征在于纤维是用本发明的方法制备的。且热塑性基体材料包括一氧化碳和一种烯属不饱和化合物的交替共聚物, 该共聚物的数均分子量低于制造纤维的共聚物的数均分子量。

较好的情况是纤维由乙烯/一氧化碳共聚物制成, 基体材料包括一种晶体熔点为至少 15°C 且低于纤维共聚物的熔点的乙烯/丙烯/一氧化碳共聚物。另一种适宜的基体材料聚丙烯, 其熔点约为 220°C 。

这种组合体适于通过压塑来制备, 其中要控制温度, 但不需严格控制纤维尺寸。该产品在加强纤维和基体之间表现出良好的浸润性。且比纯聚合物具有更高的抗张强度和模量。可以由用另一种纺丝技术如熔体纺丝制备的纤维来制备一种类似的组合体。但不能用由具有良好加强特性的高熔点/粘度/分子量的材料制造的纤维来加强。组合体的纤维含量宜为至少 5% m, 最好 10~20% m (以基体材料的质量为基准)。

本发明将通过下列实施例来进一步说明这些实施例中的一些数据如下:

溶液的制备

在约 20°C 下, 在一个旋转台上的一个缸或瓶中将合适数量的聚合物溶在所需溶剂中。制备粘度为 $10^4 \sim 10^5 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的聚合物溶液。

纤维纺丝

用一个与 20ml 注射器结合在一起的自动注射器将各种聚合物溶液进行纺丝。注射器与一个内径为 1.75mm 长为 300mm 的聚四氟乙烯毛细管相连。毛细管的自由端的直径为 1.3 或 1.75mm。它起纺丝头的作用。该毛细管放置在抽提浴的上方, 且开孔与浴的表面平行。我们在下文中将聚合物从毛细管射入抽提浴的速度叫作线纺丝速度, 该速度可以通过改变喷射器和设置而加以改变。纤维在含有抽提剂丙酮的抽提浴中的运动距离约为 1.20m,

浴器和卷线机之间的距离为 1.5m。由此基本上不含溶剂的纤维被收集起来。

纤维拉伸

在一个拉伸室或炉中拉伸纤维。拉伸室的长度为 20cm 并含有温度为下述的氮气。拉伸以一步或二步操作进行。在后一种情况下, 拉伸在两个相同的炉子中进行。但中间进行纤维冷却。通过调整滚筒的速度来调节拉伸的程度。对于单步操作, 将卷线速度固定在 2 m/min ; 对于两步拉伸操作, 纤维是以 0.16 m/min 的速度送入炉子的。

纤维测定

通过测定纤维的模量和抗张强度来评价纤维的潜在操作性能。测定是借助于一个装有最大容量为 2000g 的装载器的台型抗张测定器进行的。模量测定时十字头的速度为 1 mm/min ; 测定强度时十字头的速度为 5 mm/min 。在测试前, 试样在 23°C , 50% 的相对湿度下放置至少 24 小时。

聚合物测定

下列聚合物用来制备纤维。

A. 乙烯/CO 共聚物, 熔点 (T_M) 约 260°C , $M_n > 10^6$;

B. 乙烯/CO 共聚物, 熔点 (T_M) 约 260°C , $M_n = 1.3 \times 10^5$;

C. 乙烯/丙烯/CO 三聚物, T_M 约 218°C , $M_n = 4.6 \times 10^4$;

实施例 I—VII

在约 20°C 下将下面表 1 中的组合物的聚合物溶液纺丝。然后使其通过一个抽提槽。将基本上无溶剂的纤维在表 1 所列条件下拉伸。表 1 也指明了纤维的测定结果。

实施例 I—III 表明了溶剂组合物对纤维纺丝和纤维性质的影响。

实施例 III 和 IV 表明了聚合物组合物的影响。其中聚合物 C 的 M_n 也比聚合物 A 低。

实施例 II 和 V 表明了分子量的可能影响。

实施例 V 表明了与单步操作相比, 两步操作的正面效果。

实施例 V、IV 和 VII 表明了含有非溶剂的溶剂混和物的影响。

在几乎所有的实施例中, 都表示出了拉伸温度的影响。

对比实施例

通过熔融纺丝法由聚合物 B 和 C 制备纤维，但看来无法从聚合物 A 制备纤维。溶液纺丝的纤维一般比熔融纺线纤维的直径 ($100\mu\text{m}$) 要小 ($30\mu\text{m}$)。

实施例 VII

将用在实施例 IV 中的共聚物 C 与 15% (以共聚物 C 的质量为基准) 的由与上述实施例中的 B 相同的乙烯 1CO 共聚物制成的。切断的纤维干混。该纤维的直径为 $30\mu\text{m}$ 。其长度为约 0.5~1.0cm。将该混合物压塑成片。操作温度为 233°C ，操作时间在是先 3 巴下压 1 分钟，然后在 45 巴下压 2 分钟。

该 3.0mm 厚的片的抗张强度为 68MPa。且抗张模量为 1.9GPa (按 ASTM638M-81 测定 (die M1)) 在同样的条件下压塑和测定类似的，但是不进行纤维加强的片材，其抗张强度仅为 58MPa。抗张模量仅为 1.6GPa。

表 1

实施例	溶剂 (混合物 %V)	聚合物类 型浓度 %m	纺丝头 直径 mm	线纺丝速 度 m / h	拉伸炉温℃		拉伸 率	直径 um	纤维性质	
					第一炉	第二炉			模量 GPa	抗张强度 GPa
I	HFIPA*	A1	1.75	10	250	—	14	40	9.0	0.6
					255	—	16	33	12.2	0.9
					260	—	19	31	14.9	0.9
II	HFIPA75* m-甲酚 25	A1	1.75	10	250	—	24	30	22.6	1.0
					255	—	20	30	20.2	1.3
					265	—	26	30	16.9	1.0
III	HFIPA50* m-甲酚 50	A1	1.75	10	250	—	13	32	10.6	1.0
					255	—	17	30	12.4	0.9
					260	—	19	26	20.8	1.0
					265	—	26	23	20.6	1.1
IV	HFIPA50* m-甲酚 50	C8	1.75	10	215	—	15	62	9.9	0.7
V	HFIPA75* m-甲酚 25	B3.5	1.30	16	250	—	18	40	6.8	1.0
					250	255	10 / 1.9***	35	14.1	1.3
					250	260	10 / 2.1	34	15.2	1.4
					250	265	10 / 2.1	32	13.7	1.2
VI	HFIPA80* 乙醇 20	B3.5	1.30	16	245	255	10 / 1.9	30	18.2	1.4
					245	265	10 / 2.5	27	25.1	1.5
VII	HFIPA62.6* m-甲酚 20.9 乙醇 16.5	B3.5	1.30	16	245	255	10 / 2.1	23	25.0	1.7
						265	10 / 2.5	24	26.9	1.6