

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D01F 6/58

D01F 1/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02136060. X

[43] 公开日 2003 年 1 月 8 日

[11] 公开号 CN 1389604A

[22] 申请日 2002. 7. 16 [21] 申请号 02136060. X

[71] 申请人 上海纺织控股(集团)公司
地址 200335 上海市虹桥路 1488 号

共同申请人 上海市纺织科学研究院
上海市合成纤维研究所

[72] 发明人 汪晓峰 管宝琼 汪海峰
张金成 杨 昕

[74] 专利代理机构 上海东亚专利代理有限公司
代理人 沈天培

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 芳香族聚砜酰胺纤维的制造方法

[57] 摘要

化学纤维制造业中芳香族聚砜酰胺纤维的制造方法,包括纺丝浆液制备、湿法纺丝、后处理三个步骤。浆液制备过程为:将 4,4'-二氨基二苯砜和 3,3'-二氨基二苯砜溶解于二甲基乙酰胺中,冷却至 -20 ~ -5℃ 后加入与二氨基二苯砜等摩尔的对苯二甲酰氯,制成聚合体含量为 10% ~ 20% 的纺丝浆液。制备中产生的氯化氢用无机碱中和。湿法纺丝的凝固浴组成和拉伸浴组成为二甲基乙酰胺、CaCl₂ 和水;拉伸浴 30 ~ 100℃ 条件下拉伸 1 ~ 3 倍,50 ~ 70℃ 水洗,200 ~ 250℃ 干燥,250 ~ 450℃ 热管拉伸 1 ~ 2 倍,阳离子型油剂上油并卷绕成形。优点为工艺合理,符合环保要求,纤维质量指标高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 芳香族聚砜酰胺纤维的制造方法，包括纺丝浆液制备、湿法纺丝、后处理三个步骤，其特征在于将4, 4'-二氨基二苯砜(4, 4'-DDS) 50%~95%和3, 3'-二氨基二苯砜(3, 3'-DDS) 5%~50% (均为质量百分比)，溶解于二甲基乙酰胺(DMAc)中，冷却至-20~-5℃，再加入与二氨基二苯砜等摩尔的对苯二甲酰氯(TPC)，制成聚合物含量为10%~20%的纺丝浆液。
2. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于加入TPC的速度应控制在使反应温度不超过50℃。
3. 如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于在TPC加完并继续反应0.5~1h后加入与二氨基二苯砜等摩尔的无机碱。
4. 如权利要求3所述的制造方法，其特征在于所述无机碱为氢氧化钙和氧化钙。
5. 如权利要求1所述的制造方法，将所述制成的纺丝浆液经计量、过滤、从喷丝头喷入凝固浴槽，其特征在于凝固浴组成为DMAc40%~70%，CaCl₂0%~10%，加水至100% (均为质量百分比)。
6. 如权利要求5所述的制造方法，经凝固成丝后丝束进入拉伸浴槽，其特征在于所述拉伸浴的组成为DMAc40%~60%，CaCl₂0%~10%，加水至100% (均为质量百分比)。
7. 如权利要求6所述的制造方法，其特征在于在所述拉伸浴的温度为30~100℃条件下拉伸1~3倍。
8. 如权利要求7所述的制造方法，其特征在于拉伸1~3倍后的丝束在50~70℃条件下水洗，并在200~250℃条件下干燥，再经250~450℃热管拉伸1~2倍。
9. 如权利要求8所述的制造方法，其特征在于热管拉伸1~2倍后丝束用阳离子型油剂上油并卷绕成形。
10. 如权利要求9所述的制造方法，其特征在于阳离子型油剂的上油率为0.2%~0.8%。

芳香族聚砒酰胺纤维的制造方法

①技术领域

本发明涉及化学纤维制造业中一种耐高温合纤—芳香族聚砒酰胺纤维的制造方法。

②背景技术

芳香族聚砒酰胺纤维商品名芳砒纶，是一种以产业用为主的耐热纤维。耐热纤维通常是指可以在 180℃以上长期使用，或在更高温度下可瞬间使用的纤维。耐热纤维代表品种有芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚砒酰胺纤维、芳香族聚酰胺酰亚胺纤维、芳香族聚酰亚胺纤维、聚苯硫醚纤维、聚醚醚酮纤维、喹胺纤维等。目前以美国 DuPont 公司的芳香族聚酰胺纤维 Nomex 最具代表性。Nomex 的聚合体原料为间苯二甲酰氯和间苯二胺。

Nomex 和芳砒纶相比，有以下不足。(1) 耐热性和热稳定性较低。Nomex 在 250℃和 300℃的强力保持率分别为 60%~65%和 40%~45%，在 350℃遭破坏；而芳砒纶在 250℃和 300℃时的强力保持率达 70%和 50%，350℃仍保持 38%的强力。Nomex 在 250℃和 300℃热空气中处理 100h 后强力保持率为 78%和 60%；芳砒纶则为 90%和 80%。(2) 高温下尺寸稳定性差，其沸水收缩率为 3%，在 300℃热空气中的收缩率达 8%；而芳砒纶在上述两种条件下的收缩率则分别为 0.5%~1%和 2%。(3) 阻燃性低于芳砒纶。Nomex 的 LOI 值为 28，而芳砒纶则为 33。

芳砒纶生产方法的公开报导不多，目前我们发现报导较多的只有前苏联的相关文献。

前苏联公开报导的芳砒纶的制造方法主要有以下两篇。

(1) 前苏联《化学纤维》杂志(1966, 1, 22~25 题为《聚砒酰胺纤维的溶液纺丝成形过程》)的文章中提到芳香族聚砒酰胺纤维的制备。

原料：芳族聚砒酰胺

$(-[-NH- \text{C}_6\text{H}_4 -SO_2-\text{C}_6\text{H}_4 -NHCO-\text{C}_6\text{H}_4 -CO-]_n-)$ ，用实验室微型装置制备。

工艺：聚合溶剂为二甲基甲酰胺 (DMF)；

溶液浓度 22%；

凝固浴温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ；

纺丝速度 1.0m/min;

喷丝板孔数×孔径 100×0.08mm;

喷丝头拉伸 20%;

纺出新丝在凝固浴逗留时间 30s;

凝固浴采用水、一元醇、二元醇和三元醇，以及它们与二甲基甲酰胺的混合物。

(2) 前苏联《化学纤维》杂志(1971, 6, 38~40 题为《以芳香族聚砒酰胺为基的纤维的制取》) 文章中提到芳香族聚砒酰胺纤维的制备: 采用低温缩聚方法制备聚合物, 聚合溶剂采用二甲基乙酰胺(DMAc), 纺丝液聚合物的含量为 15%, 通过湿法纺丝制备纤维, 纺丝凝固浴采用二甲基甲酰胺和 5%LiCl。

未发现有关工业化生产芳砒纶的报导。

③发明内容

本发明的目的是建立一种工艺合理、生产过程符合环保要求、能制取高质量产品的芳香族聚砒酰胺纤维的制造方法。

本发明提出的芳香族聚砒酰胺纤维的制造方法包括纺丝浆液制备、湿法纺丝、后处理三个步骤, 即以对苯二甲酰氯和二氨基二苯砒(4, 4'-二氨基二苯砒及 3, 3'-二氨基二苯砒) 为原料, 使它们在极性酰胺溶剂—二甲基乙酰胺中进行缩聚反应, 并加入无机碱中和副产物氯化氢, 制成聚合体含量为 10%~20%的纺丝浆液, 将制得的浆液进行湿法纺丝, 随之水洗、干燥、热拉伸制成芳香族聚砒酰胺纤维。

纺丝浆液制备过程的特征如下: 将 4, 4'-二氨基二苯砒(4, 4'-DDS) 50%~95%和 3, 3'-二氨基二苯砒(3, 3'-DDS) 5%~50%(均为质量百分比), 溶解于二甲基乙酰胺(DMAc)中, 冷却至-20~-5℃, 再加入与二氨基二苯砒等摩尔的对苯二甲酰氯(TPC), 制成聚合体含量为 10%~20%的纺丝浆液。加入 TPC 时, 应控制加入速度, 使反应温度不超过 50℃。聚合反应中会产生副产物氯化氢, 可加入与二氨基二苯砒等摩尔的无机碱将氯化氢中和, 生成中性的无机盐和水。上述无机碱为氢氧化钙或氧化钙, 加入的时间是: 在 TPC 全部加完继续反应 0.5~1h 后。

湿法纺丝和后处理过程如下。在传统湿法纺丝设备上将上述纺丝浆液经计量泵计量、过滤器过滤、从喷丝头喷入凝固浴槽。凝固浴组成为: DMAc40%~70%, CaCl₂0~10%, 加水至 100%(均为质量百分比)。凝固成丝后

进入拉伸浴槽，拉伸浴组成为：DMAc40%~60%，CaCl₂0%~10%，加水至100%（均为质量百分比）；在拉伸浴中30~100℃条件下拉伸1~3倍；随后在50~70℃条件下水洗，并在200~250℃条件下干燥处理，再经250~450℃的热管拉伸1~2倍，最后用阳离子型油剂上油并卷绕成形，上油率为0.2%~0.8%。

本发明的优点是工艺相对合理，可利用现有纺丝设备，生产中产生的氯化氢及时被中和，符合环保要求，制得的芳砜纶纤维许多质量优于Nomex。

④具体实施方式

取3, 3'-DDS 7.542 kg, 4, 4'-DDS 22.624 kg, 放入装有375L DMAc的聚合釜中，搅拌至完全溶解。溶解后用冷冻水将釜内溶液冷却至-5℃，缓慢加入TPC24.664 kg，加入时使釜内温度不超过50℃。TPC加完后撤去冷冻水，继续反应0.5h，再加入6.813 kgCaO，以中和缩聚反应中生成的副产物HCl，搅拌使HCl和CaO完全中和生成CaCl₂和水。CaCl₂不必析出，它可溶解于DMAc中，并能改善聚合体的溶解性能，得到聚二氨基二苯砜对苯二甲酰胺含量为13%的纺丝浆液。

在传统湿法纺丝设备上纺丝。将上述浆液真空脱泡，并升温至70℃，经计量泵计量，过滤器过滤后，浆液由孔径为0.07mm、孔数为1000孔的喷丝头挤出，进入凝固浴。凝固浴组成为：DMAc60%，CaCl₂3%，H₂O37%（均为质量百分比）；凝固浴温度为10~15℃，丝条以3m/min的速度引出。然后丝条在90℃塑化拉伸浴中拉伸2.5倍。塑化拉伸浴的组成为：DMAc40%，CaCl₂2%，H₂O58%（均为质量百分比）。然后在60℃下水洗，250℃条件下干燥，再用400℃热管拉伸1.1倍。最后用阳离子型油剂上油，上油率0.5%，随后卷绕成形。

制得芳砜纶纤维主要性能与Nomex的性能对比见下表。

指标名称	单位	芳砜纶	Nomex
密度	g/cm ³	1.42	1.38
断裂强度	cN/dtex	2.8~3.0	5.0
伸长	%	20-25	15-17
抗拉模量	kg/mm ²	760	1680-1850
回潮率 (RH65%20℃)	%	6.28	4.5-5.0
软化温度	℃	367	370
熔点	℃	不熔	不熔
起始分解温度	℃	422	415

高温 强度 保持 率	200℃	%	83	90
	250℃	%	70	70
	300℃	%	50	40
	350℃	%	38	-
在热空 气中的 强度保 持率	200℃100h	%	90	78
	250℃100h	%	80	50-60
	300℃50h	%	55	-
	350℃50h	%	15	-
热收缩 率	沸水	%	0.5-1.0	3.0
	300℃空气	%	2.0	8.0
LOI值		%	33	28
燃烧性能			难燃，具自熄 性	难燃，具自熄 性
电绝缘 性能	体积电阻系数	$\Omega \cdot \text{cm}$	2.6×10^{16}	
	介电常数		1.79	
	电压击穿强度	kV/mm	15-22	20
耐辐射性能（丙种射线） $1 \times 10^7 \text{red}$			无明显变化	无明显变化
耐化学性能			良好	良好

芳腈纶用途广泛，凡用 Nomex 纤维的领域均可用芳腈纶取代，某些耐热性和阻燃性要求更高而 Nomex 无法满足的领域也可用芳腈纶。

主要用途：

1. 防护制品：宇航服、飞行通风服、特种军服、军用篷布、消防服、消防战斗服、炉前工作服、电焊工作服、森林工作服、均压服、防辐射工作服、化学防护服、高压屏蔽服、宾馆用纺织品及救生通道、防火帘、儿童睡衣及床上用品等。
2. 过滤材料：烟道除尘过滤袋、化工滤布、稀有金属回收袋、热气体过滤软管等。
3. 电绝缘材料：电极绝缘材料、变压器绝缘材料、防电晕绝缘板、绝缘无纺布、絮片和毡、印刷电路板等。
4. 蜂窝结构材料：飞机夹层材料、赛艇夹层材料、隔音隔热和自熄材料、护墙

材料、复合材料等。

5. 代石棉制品：摩擦材料、垫片盘根等密封材料。

其它工业织物：耐热输送带、造纸和印染用衬布和毛毯、缆绳、熨烫台布装饰材料、体育用品、扬声器、复印机清洁毡、涂层织物等。