

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102206882 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201110085784. 9

(22) 申请日 2011. 03. 31

(73) 专利权人 舒均锋

地址 419300 湖南省溆浦县卢峰镇幸福街溆浦县化纤制品厂

(72) 发明人 舒均锋

(51) Int. Cl.

D01F 6/60(2006. 01)

C08G 69/42(2006. 01)

D01D 1/02(2006. 01)

D01D 1/06(2006. 01)

D01D 1/10(2006. 01)

D01D 5/06(2006. 01)

D01D 5/40(2006. 01)

D01D 13/02(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2001-114889 A, 2001. 04. 24, 全文.

CN 101798385 A, 2010. 08. 11, 说明书第 3 页第 1-2 行, 实施例 1.

US 4971744, 1990. 11. 20, 全文.

CN 1363001 A, 2002. 08. 07, 全文.

CN 1341169 A, 2002. 03. 20, 全文.

CN 1631941 A, 2005. 06. 29, 说明书第 3 页第 8-11 行, 实施例 1.

CN 1048710 A, 1991. 01. 23, 说明书第 6 页第 12-14 行.

CN 101275308 A, 2008. 10. 01, 全文.

审查员 马琳

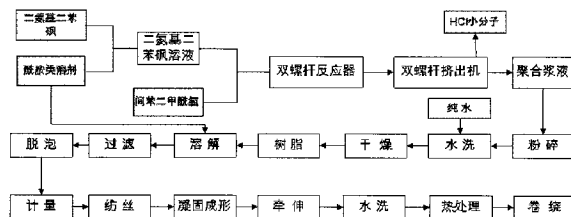
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法及设备

(57) 摘要

本发明公开了聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法及设备, 该方法具体包括: 连续低温聚合、高纯度纺丝浆液制备、湿法纺丝等步骤。将 3,3'-二氨基二苯砜 (3,3'-DDS) 溶解于二甲基乙酰胺 (DMAc), 冷却至 -10°C -10°C, 与等摩尔量的间苯二甲基酰氯 (IPC) 在双螺杆反应器中进行连续低温聚合反应, 制成浓度为 12% -30% 的聚合浆液; 将制成的浆液经过沉析、粉碎、水洗、干燥以除去浆液中的杂质, 然后溶解到极性酰胺溶剂中, 经过高剪切作用下, 制成浓度为 12% -30% 高纯度的纺丝原液; 纺丝原液经过计量、过滤喷丝组件, 在凝固浴中凝固成形, 凝固的丝束经过多段拉伸、水洗、干燥、干热拉伸和热处理后, 进行卷曲、切断成所要求的纤维长度, 得到成品纤维。



1. 聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,包括以下步骤:

(1) 聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜的连续低温聚合

将 3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)溶解于酰胺类极性溶剂中,冷却至 -10°C 至 10°C ,加入等摩尔量的间苯二甲基酰氯(IPC)在两台或以上双螺杆反应器中进行连续缩聚反应,其中自第二台螺杆反应器开始在螺杆后端开孔抽真空以脱出小分子,最终制成浓度为12%~30%的聚合浆液;

(2) 高纯度纺丝原液制备

a) 将步骤(1)的聚合浆液经过沉析、水洗、干燥工序处理,除去聚合浆液中的杂质和低分子聚合物,得到高质量均一的聚合物;

b) 将干燥后的聚合物,预溶解在定量酰胺类极性溶剂中,在预溶解釜中配制成不同固含量的浆液;

c) 将配制后的浆液在双螺杆挤出机高剪切的作用下,充分混合、溶解,得到完全溶解的纺丝浆液;

d) 将溶解的纺丝浆液经过过滤、脱泡处理,除去纺丝浆液中的未溶解粒子和微小气泡,最终得到均一高纯度的无盐纺丝原液;

(3) 湿法纺制纤维

e) 无盐纺丝原液经过纺丝计量泵、过滤,通过喷丝头喷入以水作为凝固剂的凝固浴中凝固成形;

f) 将步骤e)所制得的丝束经过多段拉伸和水洗,以除去丝束上的溶剂;

g) 将步骤f)的水洗后丝束经过干燥、热拉伸和热定型后,进行卷曲、切断成所要求的纤维长度,得到成品纤维。

2. 根据权利要求1所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(1)所述的酰胺类极性溶剂为二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮。

3. 根据权利要求1或2所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:酰胺类极性溶剂中水分含量低于200ppm。

4. 根据权利要求1所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(1)中聚合浆液的聚合物浓度为12%~30%,第一台双螺杆反应器缩聚温度为 -10°C 至 10°C ,自第二台双螺杆反应器起温度控制为 30°C 至 80°C 。

5. 根据权利要求1所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的制造方法,其特征在于:步骤(2)高纯度纺丝原液制备的聚合物比浓对数粘度为1.8~2.4dl/g。

6. 根据权利要求1所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(2)-a)所述高纯度纺丝原液制备中沉析出的树脂需经过水洗,至少经过4~5道反复水洗,水洗量是树脂质量的20~50倍,水洗后聚合物呈现中性,pH控制在6~8。

7. 根据权利要求1所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(2)-a)所述高纯度纺丝原液制备中水洗后树脂还需经过干燥处理,经 100°C ~ 150°C 的氮气干燥处理2~10小时,干燥后聚合物含水 $\leq 1000\text{ppm}$ 。

8. 根据权利要求1所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(2)中聚合物预溶解在定量酰胺类极性溶剂中,所述极性溶剂为DMAc,预溶解温度为 10°C 至 20°C ,制得含固量为15~30%的浆液。

9. 根据权利要求 1 所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(2)中混合、溶解在双螺杆挤出机中进行,经过双螺杆的高速剪切、高混合制备均一的纺丝浆液,挤出机温度控制为 30-80℃ 范围内。

10. 根据权利要求 1 所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(3)中湿法纺丝的喷丝孔的直径 0.05 ~ 0.2mm,喷丝速度为 3 ~ 10m/min。

11. 根据权利要求 1 所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(3)-e) 凝固浴溶液的组成为 DMAc40% ~ 60%,水 60% ~ 40%,凝固浴温度为 20 ~ 80℃。

12. 根据权利要求 1 所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(3)凝固浴拉伸倍数为 -20% ~ 10%。

13. 根据权利要求 1 所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(3)-f) 多段拉伸浴温度为 30 ~ 80℃。

14. 根据权利要求 1 所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(3)-f) 多段拉伸倍数为 1.5 ~ 4 倍。

15. 根据权利要求 1 所述的聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法,其特征在于:步骤(3)-g) 丝束在 100 ~ 200℃ 条件下干燥,再经过 200 ~ 400℃ 干热拉伸机以 1.5 ~ 3 倍进行拉伸,步骤 f) 和 g) 中的总拉伸倍数为 4 ~ 6 倍。

聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法及设备

技术领域

[0001] 本发明属于高性能材料制造领域,涉及了一种耐高温材料的制造,具体是聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜纤维的连续化制造方法及设备。

背景技术

[0002] 聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维,是一种综合性能优良的高科技纤维,具有良好的物理机械性能,在电绝缘纸、高温过滤材料、防护服装、蜂窝和结构材料等方面有着广泛的用途。是航空航天、电子、通讯、环保、石油化工、海洋开发和特种服装等领域的重要基础材料。

[0003] 聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维最突出的特点是在高温下的耐老化性能好,居世界耐高温纤维中首位。在 240℃下加热 1000 小时,仍保持原纤维强度的 65%,其极限氧指数 L01 值达 33,是一种难燃纤维,具有自熄性,高温燃烧表面炭化,从而使这种纤维不易燃烧。燃烧时只放出少量无毒烟气,不产生熔滴。

[0004] 聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维纤维还具有良好的耐腐蚀性,良好的防辐射性、绝热性与电绝缘性能等。长期以来,我国耐高温纤维一直依赖进口,国内市场被美、日、俄等国所垄断,其技术对我国不转让,实行封锁。

[0005] 目前国内制备聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维高聚物采用间歇式低温聚合,具体是将间位二氨基二苯砜溶解于二甲乙酰胺中,低温下与等摩尔间苯二甲酰氯在带搅拌的反应釜中聚合反应制备芳香族聚砜酰胺。该方法存在非连续、反应热量不易及时耗散,极易造成反应局部过热,以及反应不均,导致反应聚合度不一,分子量分布大,聚合物粘度不稳定。同时聚合物未经过水洗等操作,聚合物中杂质比较多,严重影响后序加工中成品的物理机械性能和电绝缘性能。如公开号 CN163191A 中国专利中,聚合制备中需要经过氢氧化钙中和,产生氯化钙盐提高聚合物中盐分,影响后序产品的物理机械性能和电绝缘性能。另外,也尝试用不同种类中和剂,如中国专利 1341169A 中所述,采用一种与氯化氢反应产生不溶于聚合溶剂的盐,但此方法在聚合物分子量较高的情况下,过滤效果不佳损耗大,同时纺丝溶液中仍含有盐份影响产品质量。目前制备聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维采用湿法纺丝和干法纺丝。

发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种连续化制备聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维的方法。

[0007] 本发明的另一目的是提供了该方法所采用的设备。

[0008] 本发明的目的是这样实现的:一种连续化制备聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维树脂的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 聚间苯二甲酰间二氨基二苯砜的连续低温聚合

[0010] 将 33'-二氨基二苯砜(33'-DDS)溶解于酰胺类极性溶剂中,冷却至 -10℃ -10℃,加入等摩尔量的间苯二甲基酰氯(IPC)在两台或以上双螺杆反应器中进行连续缩聚反

应,其中自第二台螺杆反应器开始在螺杆后端开孔抽真空以脱出小分子,最终制成浓度为12%–30%的聚合浆液;

[0011] (2) 高纯度纺丝原液制备

[0012] a) 将步骤(1)的聚合浆液经过沉析、水洗、干燥工序处理,除去聚合浆液中的杂质和低分子聚合物,得到高质量均一的聚合物;

[0013] b) 将干燥后的聚合物,预溶解在定量酰胺类极性溶剂中,考虑成本可以采用二甲基乙酰胺溶剂,在预溶解釜中配制成不同固含量的浆液;

[0014] c) 将配制后的浆液在双螺杆挤出机高剪切的作用下,充分混合、溶解,得到完全溶解的纺丝浆液;

[0015] d) 将溶解的纺丝浆液经过过滤、脱泡处理,除去纺丝浆液中的未溶解粒子和微小气泡,最终得到均一高纯度的无盐纺丝原液;

[0016] (3) 湿法纺制纤维

[0017] e) 纺丝溶液经过纺丝计量泵、过滤,通过喷丝头喷入以水作为凝固剂的凝固浴中凝固成形;

[0018] f) 将步骤e)所制得的丝束经过多段拉伸和水洗,以除去丝束上的溶剂;

[0019] g) 将步骤f)的水洗后丝束经过干燥、热拉伸和热定型后,进行卷曲、切断成所要求的纤维长度,得到成品纤维。

[0020] 在本发明中,步骤(1)中极性酰胺溶剂可以选择二甲基乙酰胺(DMAC)或N-甲基吡咯烷酮(NMP),酰胺类极性溶剂中水分含量低于200ppm,优选100ppm以内。

[0021] 步骤(1)中聚合反应采用两台或以上双螺杆反应器,双螺杆采用自清式双轴混合器的两根互相啮合的螺杆,由多段、单头或多头的正(或反)向深槽螺纹块组成,螺杆的长径比为28:1–70:1,转速40–400rpm,聚合物停留时间为5–35分钟。其中自第二台螺杆反应器开始在螺杆后端开孔抽真空以脱出小分子,双螺杆反应器后段开孔,通过抽真空的方式可以脱除高粘度聚合物中副产物氯化氢小分子。

[0022] 步骤(1)中聚合体系中的单体浓度为6–20%,第一台双螺杆反应器缩聚温度为–10–10℃,优选–5–5℃,自第二台双螺杆反应器起,温度控制为30–80℃范围内。

[0023] 步骤(2)–a)中的水洗,一般需经过4–5道反复水洗,水洗量是树脂质量的20–50倍,水洗后聚合物呈现中性,PH控制在6–8。

[0024] 步骤(2)–a)水洗后树脂还需经过干燥处理,经100–150℃的氮气干燥处理2–10小时,干燥后聚合物含水≤1000ppm。

[0025] 步骤(2)–b)预溶解在定量酰胺类极性溶剂中,所述极性溶剂为DMAc,预溶解温度为10–20℃,制备含固量为15–30%的浆液。

[0026] 步骤(2)–c)混合、溶解,在双螺杆反应器中经高速剪切、高混合制备成均一的浓度为15~30%的纺丝浆液,温度为30–80℃。

[0027] 溶解采用的双螺杆反应器具有输送、混合和捏合元件,且双螺杆为自清式,由两根互相啮合的螺杆组成,螺杆上含有反向螺纹槽,螺杆的长径比在40:1至60:1。

[0028] 步骤(2)中聚合体的比浓对数粘度为1.8–2.4dl/g,对数比浓粘度测试是以浓硫酸为溶剂,配成0.5g/100ml的溶液,采用乌氏粘度计,在25℃中测定,按下式计算:

[0029] $\eta = T_1/T_0$ (1)

$$[0030] \quad \eta_{inh} = \frac{\ln \eta}{C} \quad (2)$$

[0031] 式中： η_{inh} 为比浓对数粘度，dl/g； T_1 为溶液流出时间； T_0 为溶剂流出时间；C 为聚合物溶液浓度，单位 g/dl。

[0032] 步骤 (3) 中纺丝采用湿法纺丝，喷丝孔的直径 0.05 ~ 0.2mm，喷丝速度为 3 ~ 10m/min，丝束在凝固浴中凝固成形，凝固浴拉伸倍数为 -20% ~ 10%，凝固浴液含有 40% ~ 60% DMAc 和 60% ~ 40% 水，凝固浴温度为 20 ~ 80°C。

[0033] 步骤 (3) 中在拉伸溶液中进行多段拉伸，拉伸倍数为 1.5 ~ 4 倍，拉伸溶液温度为 30 ~ 80°C，此时纤维取向度大大提高，纤维细旦化。

[0034] 步骤 (3) 中丝束在 100 ~ 200°C 条件下干燥，再在经过 200 ~ 400°C 干热拉伸机以 1.5 ~ 3 倍进行拉伸，步骤 f) 和 g) 中的总拉伸倍数为 4 ~ 6 倍。

[0035] 所述成品纤维的纤维强度 2.5cN/dtex ~ 4.5cN/dtex，断裂伸长为 20 ~ 55%。

[0036] 本发明采用双螺杆反应器为主反应器，使得聚间苯二甲酰二氨基二苯砜聚合反应过程中，反应液单体浓度均匀、反应热及时散热、反应条件稳定，同时在反应过程中脱除副产物氯化氢小分子。本发明提供的这种制备高纯度树脂的方法，可以提高树脂在后道加工中的物理机械性能、电绝缘性能和可纺性能。

[0037] 本发明的优点：

[0038] 1) 采用自清式双螺杆反应器由两根相互啮合的螺杆组成，正向螺纹含有反向螺纹槽，因此物料在短时间内达到充分混合，从而制得高粘度聚合物；

[0039] 2) 由于螺杆挤压及在适当位置安装排气装置，通过抽真空不断脱除聚合物中氯化氢小分子，进一步提高聚合物粘度；

[0040] 3) 聚合物经过粉碎、水洗、干燥处理后，聚合物中酰胺溶剂、氯化氢小分子和其他物质等杂质基本除尽，提高聚合物树脂纯度，大大改善后道纤维成品的物理机械和电绝缘等性能。

附图说明

[0041] 图 1 为本发明连续制备聚间苯二甲酰二氨基二苯砜纤维流程图。

具体实施方式

[0042] 一、聚合物制备

[0043] 实施例 1

[0044] 在氮气保护下进行如下操作：将 1 份精制的间位二氨基二苯砜 (33'-DDS) 溶解在 6.65 份 DMAc 溶剂体系中，DMAc 溶剂含水为 176ppm，将溶液温度降至 -5°C，与 0.8 份间苯二甲酰氯 (IPC) 加入直径 35mm，长径比 28，转速 150rpm 的双螺杆反应器，控制双螺杆反应器温度在 0°C，停留 3 分钟，挤出无色透明聚合体，再进入螺杆直径 65mm，长径比 60，转速 60rpm 的双螺杆反应器，温度为 50°C，真空度保持在 15KPa，停留时间约 10 分钟，挤出聚合物经过沉析粉碎、水洗、烘干后制得树脂。测试树脂比浓对数粘度为 1.9g/dl。

[0045] 实施例 2

[0046] 在氮气保护下进行如下操作：将 1 份精制的 33'-DDS 溶解在 6.65 份 DMAc 溶剂体

系中, DMAc 溶剂含水为 85ppm, 将溶液温度降至 -5°C , 与 0.8 份间苯二甲酰氯 IPC 加入直径 35mm, 长径比 47, 转速 250rpm 的双螺杆反应器, 控制双螺杆反应器温度在 0°C , 停留 5 分钟, 挤出无色透明聚合体, 再进入螺杆直径 65mm, 长径比 60, 转速 60rpm 的双螺杆反应器, 温度为 55°C , 真空度保持在 15KPa, 停留时间约 10 分钟, 挤出聚合物经过粉碎、水洗、烘干后制得树脂。测试树脂比浓对数粘度为 2.2g/dl。

[0047] 二、纺丝原液制备

[0048] 实施例 1

[0049] 将聚合物制备实施例 1 中制备的树脂, 通过计量设备称取 1 份重量与 5.25 份重量干燥的 DMAc 溶剂, 在 10°C 条件下进行混合预溶解 2 小时, 将浆液挤入螺杆直径 65mm, 长径比 60, 转速 150rpm, 温度为 60°C 的双螺杆中进行循环高剪切、高混合溶解, 停留时间约为 20min, 得到聚合物含量为 16.5% 的纺丝溶液, 纺丝浆液经过过滤、脱泡, 进入下一步纺丝。

[0050] 实施例 2

[0051] 将聚合物制备实施例 2 中制备的树脂, 通过计量设备称取 1 份重量与 4.56 份重量干燥的 DMAc 溶剂, 在 10°C 条件下进行混合预溶解 2 小时, 将浆液挤入螺杆直径 65mm, 长径比 60, 转速 150rpm, 温度为 60°C 的双螺杆中进行循环高剪切、高混合溶解, 停留时间约为 20min, 得到聚合物含量为 16.5% 的纺丝溶液, 纺丝浆液经过过滤、脱泡, 进入下一步纺丝。

[0052] 三、纤维制备

[0053] 实施例 1

[0054] 将纺丝原液制备实施例 1 的纺丝原液, 通过计量泵和喷丝组件进入 1000 孔喷丝帽, 直径为 0.075mm, 喷丝速度为 5m/min, 凝固浴溶液中极性酰胺类溶剂 DMAc 浓度为 50%, 温度 20°C , 并经过 60°C 的热水拉伸 2.2 倍, 经拉伸的纤维在 80°C 热水中水洗后, 经过 120°C 干燥后, 进入 320°C 的热管中拉伸 1.5 倍, 最后经过卷绕机卷绕, 取得成品纤维, 纤维测得: 纤维强度为 3.1cN/dtex, 断裂伸长为 32%。

[0055] 实施例 2

[0056] 将纺丝原液制备实施例 2 的纺丝原液, 通过计量泵和喷丝组件进入 1000 孔喷丝帽, 直径为 0.075mm, 喷丝速度为 5m/min, 凝固浴溶液中极性酰胺类溶剂 DMAc 浓度为 55%, 温度 20°C , 并经过 60°C 的热水拉伸 2.5 倍, 经拉伸的纤维在 80°C 热水中水洗后, 经过 120°C 干燥后, 进入 320°C 的热管中拉伸 1.5 倍, 最后经过卷绕机卷绕, 取得成品纤维, 纤维测得: 纤维强度为 3.5cN/dtex, 断裂伸长为 28%。

[0057] 本发明中均为质量百分比或质量比。

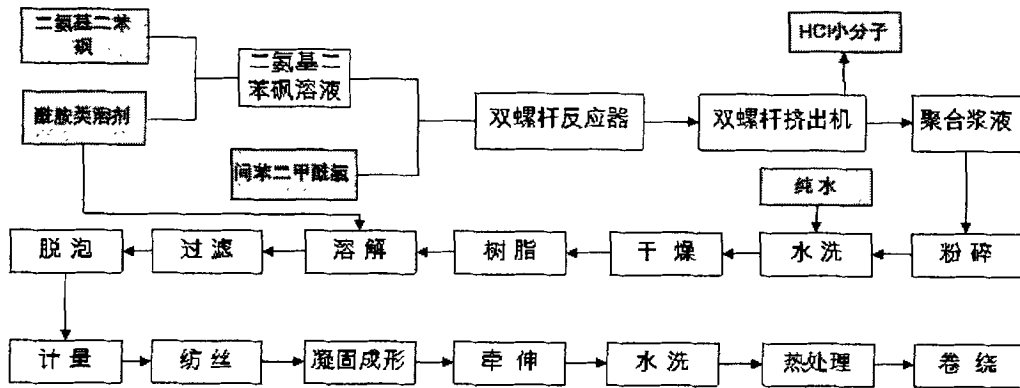


图 1