

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

D01F 6/60

D02G 3/02 D02G 3/24



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99108479.9

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161504C

[22] 申请日 1990.7.10 [21] 申请号 99108479.9  
分案原申请号 90107068.8

[30] 优先权

[32] 1989.7.10 [33] GB [31] 89/015736.6

[32] 1990.6.21 [33] US [31] 540132

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 本杰文·休斯·诺斯

弗兰克·赫德森·奥弗顿

小弗朗西斯·约瑟夫·马隆

罗纳德·爱德华·斯蒂尔

加里·道格拉斯·米洛索维奇

保罗·格雷戈里·兹米克

审查员 姚文

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 94 页 附图 9 页

[54] 发明名称 尼龙 66 变形复丝的制备方法及其制得的复丝

[57] 摘要

本发明涉及一种相对粘度为 50 ~ 80 的尼龙 66 变形复丝的制备方法, 其特征在于变形速度至少每分钟 900 米, 并且喂入纱是一种含有少量双官能团的聚酰胺共聚用单体或少量能以氢键和尼龙 66 聚合物相结合的不参加反应的添加剂的尼龙 66 聚合物, 而且这种纱的牵伸张力(于 185° ±DT 33%) 至少为 0.8g/d 且小于 1.2g/d。 本发明也涉及该方法制得的尼龙 66 复丝。

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

- 5 1.一种相对粘度为 50~80 的变形尼龙 66 复丝纱的制备方法, 包括在 200~240℃下伸长率( $E_b$ )为 70~100%, 15~250 旦尼尔的牵伸变形喂入纱, 以提供一种伸长率小于 35%的变形纱, 其特征在于:  
变形速至少每分钟 900 米, 并且喂入纱是一种含有少量双官能团的聚酰胺共聚用单体或少量能以氢键和尼龙 66 聚合物相结合的不参加反应的添加剂的尼龙 66 聚合物; 还在于  
10 这种喂入纱的牵伸张力, 于  $185^\circ \pm 2^\circ\text{C}$  测量的 DT 33%, 至少为 0.8 g/d 且小于 1.2 g/d。
- 2.根据权利要求 1 的牵伸变形方法, 其特征在于变形速度至少 1 km/min。
- 3.根据权利要求 1 或 2 的牵伸变形方法, 其特征在于喂入纱被牵伸变形以使变形纱伸长率小于 30%。
- 15 4.根据权利要求 1 的牵伸变形方法, 其特征在于喂入纱是伸长率( $E_b$ )70~100%的 15~250 旦尼尔的部分取向的纱。
- 5.根据权利要求 1 的牵伸变形方法, 其特征在于先制备旦尼尔数为 15 至 250 的尼龙 66 聚合物的复丝纺丝取向纱, 然后被用作牵伸变形加工中的喂入纱。
- 20 6.一种变形的尼龙 66 复丝纱, 该复丝纱具有小于 35%的伸长率, 相对粘度为 50 至 80, 其特征在于所述纱基本由尼龙 66 聚合物组成, 其含有少量双官能团的聚酰胺共聚用单体或少量能以氢键与尼龙 66 聚合物结合的不参加反应的添加剂, 所说纱是在变形速度至少每分钟 900 米通过牵伸变形获得的。
- 25 7.根据权利要求 6 的变形纱, 其特征在于所述聚合物含有少量的  $\epsilon$ -氨基己酰基的单体单元作用为双官能团的添加剂共聚用单体。
- 8.根据权利要求 6 的变形纱, 其特征在于所述聚合物含有少量 2-甲基-1, 5-亚戊基己二酰二胺单元作为双官能团的添加剂共聚

用单体。

9.根据权利要求7的变形纱,其特征在于所述聚合物含有2至8%重量比的 $\epsilon$ -氨基己酰基单体单元作为双官能团的添加剂共聚用单体。

5 10.根据权利要求8的变形纱,其特征在于所述聚合物含有2至20%重量比的2-甲基-1,5-亚戊基己二酰二胺单元作为双官能团的添加剂共聚用单体。

10 11.根据权利要求8的变形纱,其特征在于聚合物含有20至40%重量比的2-甲基-1,5-亚戊基己二酰二胺单元作为双官能团的添加剂共聚用单体,并且纱具有大于8%的沸水收缩率。

12.根据权利要求7-11中任一项的变形纱,其特征在于相对粘度为60至70。

13.根据权利要求8、10或11的变形纱,其特征在于相对粘度为50至60。

15 14.根据权利要求8-11中任一项的变形纱,其特征在于具有小于30%的伸长率。

15.根据权利要求8-11中任一项的变形纱,其特征在于按照权利要求1的方法制备。

20 16.根据权利要求11的变形纱,其是一种伸长率小于35%,相对粘度为50至80的尼龙66复丝纱,其特征在于:所述纱的至少部分纱丝是基本上由尼龙66聚合物组成的,其具有小于6%的沸水收缩率,所述纱具有的其它纱丝是基本上由含有20至40%重量比的2-甲基-1,5-亚戊基己二酰二胺单元的尼龙66聚合物组成的,所述纱丝在%收缩率上的差值至少4%。

25

## 尼龙66变形复丝的制备方法及其制得的复丝

本专利申请是CN90107068.8的分案申请。原申请的申请日为1990年7月10日；原申请的发明名称为“改进的尼龙复丝服装纱线”。

本发明是有关改进的尼龙66复丝服装纱线，特别涉及变形尼龙丝，可适用于针织品，涉及部分取向尼龙（有时指部分取向丝POY或PON）拉伸变形喂入丝（即由该中间丝制备服装纱线），还涉及制备此服装纱线的方法，以及制备部分取向丝（POY）（通过聚合作用和高速熔融纺丝）的方法，应用POY的方法，如通过拉伸一卷曲和其它方法来应用POY，亦涉及从上述纱线制造的产品。

合成线型己二酰己二胺聚酰胺丝（通常指尼龙66）问世已有五十年了。这类丝的重要用途是作为变形复丝纱线，如用于生产针织品之类的服装。为满足各种目的，需要变形丝具有高度膨松性。多年来，这种膨体纱在商业上用两个步骤制备：第一步，尼龙聚合物熔融纺制成单丝，该单丝在高速（每分钟3000米（m p m），即所谓高速纺）下卷绕为长丝卷，它作为部分取向丝（有时指作为POY），用作拉伸一卷曲变形的喂入丝（或中间体）（因此，有时指用于拉伸一卷曲变形喂入丝DTFY）；然后在一个独立步骤中，该喂入丝在工业纤维拉伸变形机上进行拉伸卷曲变形。这些方法在几种出版物上已有描述，如Adams . US 3, 994, 121, 1976年授权。各种类型的拉伸一卷曲的POY实现大规模商用已有十多年，由此促进了变形机的改进。速度超过1000 m p m的变形机已使用了很长时间。但事实证明在此高速度下很难获得所需的膨体尼龙66纱；这主要由商购尼龙POY存在的局限性所限制。所以在美国，为了制备所需的膨松尼龙纱，尼龙POY商业生产中其变形速度完全低于1000 m p m，即，完全低于能在极高速度下操作的变形机能力。

最近, Chamberlin 等的 US 4, 583, 357 和 4, 646, 514 描述了此类丝及其通过部分取向尼龙 (Chamberlin 称为 P O N) 进行的生产。“Chamberlin”在此专利所公开的内容引入 作为本发明背景参考。

Chamberlin 披露了借助将尼龙聚合物的分子量增加至大大超过从前惯用于服装成品的尼龙聚合物的分子量值, 来改进 (P O N) 的纺丝产品和方法。尼龙纱的分子量利用 90% 甲酸, 借助 ASTM D 789-81, 通过测量相对粘度 (RV) 来进行计算。作服装纱线的尼龙 66 的旦尼尔数 (denier) 为 15~250。用于服装纱线的旦数范围与用于尼龙地毯纱线相对照, 二者制造和加工都不同, 而且有不同的 (较高的) 旦数值, 某些此类地毯纱线以前比服装尼龙纱有高的相对粘度 (RV) 值, Chamberlin 提到当制造服装纱线时, 使用比常规较高的 RV 存在成本高和一些其它困难。

Chamberlin 专利的较高 RV 一般大于 46, 优选大于 53, 最优大于 60, 可达到 80 (对尼龙 66)。Chamberlin 比较了这类纱线胜过公称聚合物 RV 为 38~40 的纱线之优点。

Chamberlin 揭示在速度 2200 mpm 以上, 甚至高至 5000 mpm 纺丝制备 P O N。Chamberlin 描述了他的高 RV 高速纺 P O N 喂入丝如何在 Barmag FK 6-L 900 变形机上以 750 或 800 mpm 进行拉伸一卷曲变形, 即变形机有 2 ½ 米主加热器 (在 225℃), 与 Kgoceva 陶瓷盘联合的 Barmag 多益, D/Y 之比为大约 1.95。正如其名称所示 Barmag FK 6-L 900 变形机能在 900 米/分下操作, 即比 Chamberlin 披露的速度要高, 能在更高速度操作的变形机商品化也已有数年。

Chamberlin 获得了比 40 RV 常规丝更高的卷曲展现值，而且在这些条件下不会有过多的断裂长丝（磨损碎片）或丝线断裂。

Chamberlin 解释在可操作变形张力范围内，拉伸比率通过调节喂入辊速度而改变（在给定的拉伸辊速度下），拉伸一卷曲变形应力或张力随之也改变，它们应高到足以在假捻区域保持稳定（避免“滑脱”），低到足以避免（过多的）断丝。因此，于该可操作张力范围内通过“最大变形张力”的操作进行调节以便得到最大卷曲展现值，即使喂入丝能在特定速度和其它指定条件下满意地变形，但可操作变形张力范围仍十分窄，窄的变形范围（或“窗户”）由于限制了变形机而在工业上是不利的。

还可参考图 1 进一步了解，其中该图以变形张力与变形速度相对绘制，当在变形速度  $V_L$  下操作时，捻转插入前的平均张力（指作为前盘张力  $T_1$ ）用大圆点表示，而精确的沿丝张力  $T$ ，是借助张力分布来更精确地代表，即  $T_1 \pm \Delta T_1$ ， $\Delta T_1$  代表标准张力偏差的 3 倍左右。因此，稳定的变形工艺要求最小的张力（ $T_1 - \Delta T_1$ ），而不是平均前盘张力（ $T_1$ ）必须足够高以制止滑脱。例如，为了增加从  $V_L \sim V_H$  的变形速度，通过调节增大变形速度（由路径 A 表示），在这种条件下，得到的结果，尽管平均变形张力似乎可以接受，但每当  $T_1$  下降时加工将不稳定，从而发生滑脱。故在实际中，变形速度的增加是借助增加平均  $T_1$ （见路径 B）和增加变形拉伸比率来共同完成。这种高拉伸比率可避免滑脱，也就提供了稳定的变形加工，但得到的变形丝膨松性低，甚至也会在穿越捻转设备时由于变形张力的增加而发生断丝。后盘张力（ $T_2$ ）通常大于前盘张力（ $T_1$ ）；图 1 中较高张力值用  $2'$  表示。为增加膨松并消除断丝，变形丝必须

将张力  $T_2$  从  $2'$  降低到表示为  $2$  的低点, 通常通过增加盘与丝相对速度比率 ( $D/Y$ ) 来实现, 即稍微增加前盘张力 ( $T_1$ ), 大大减小后盘张力 ( $T_2$ ), 从而降低  $T_2/T_1$  之比。考虑到较高的  $D/Y$  比率会加大盘的损耗和丝磨擦, 另一种选择是增加变形温度, 因为当温度上升时, 后盘张力 ( $T_2$ ) 一般比前盘张力 ( $T_1$ ) 减少更多。这种选择也不理想, 它将在捻转插入期间减少“热”丝的拉伸强度并增加了断丝倾向。

这种平衡的变形拉伸比率, 盘/丝速度比率以及加热板温度经常被称作“变形窗户”, 对给定具有增加了变形速度的变形机器, “窗户”是一条窄缝, 可见于图 1。存在张力上限值, 超过该值则发生断丝, 并且甚至使加工中断。但低于张力下限值, 则发生滑脱而且沿纱的变形均匀性很差。

按照本发明, 发现在常规尼龙 66 二酸和二胺单体中掺入少量双官能团聚酰胺共聚单体, 可以提供进一步改善上面提及的高  $R/V$  尼龙 66 复丝拉伸一卷曲变形喂入丝的变形性能。优选的双官能团共聚单体是  $\epsilon$ -己内酰胺和从 2-甲基-戊撑二胺与己二酸形成的单体单元, 后者更优, 这将在后面叙及。 $\epsilon$ -己内酰胺是制备尼龙 6 均聚物的单体, Chamberlin 认为该原料对适于其目的的尼龙 66 来说是劣等的。可以确信从 2-甲基-戊撑二胺和己二酸形成的单体单元未用于过纤维。然而, 本发明的纤维情况与尼龙 66 均聚物纤维相比具有意想不到的优越性, 这将在本文讨论。为方便起见, 尽管知道来自  $\epsilon$ -己内酰胺的少量  $\epsilon$ -氨基己酸单体单元将沿尼龙 66 聚合物链随机分布 (包含来自 6 个二酸的单体单元和来自 6 个二胺的单体), 但有时  $\epsilon$ -己内酰胺添加剂的使用指的是掺入到尼龙 6 中。其它单体单元也

可随机分布。同样为方便起见，在比较纤维性能中，特别是实施例和图示中，掺入 $\epsilon$ -氨基己酸单体单元的本发明纤维被称为是N 6, 6 6, 以示与N 6 6的共聚物区别。类似地，掺入来自2-甲基-戊撑二胺(M P M D)和己二酸的单体单元的本发明纤维称为M e 5-6, 6 6, 而从二胺和己二酸(2-甲基-戊撑己二酰二胺)形成的单体单元称为M e 5-6。尽管本发明不受任何理论的限制，但我们推测少量单体添加剂如尼龙6或M e 5-6之所以能够改进性能是因为它们与尼龙6 6单体稍有不同，但却类似能达到形成氢键的程度；因此可以相信改进均聚物N 6 6可采用类似能形成氢键的少量其它共聚用单体，如双官能聚酰胺共聚单体，其它二酸共聚用单体，二胺共聚用单体，氨基酸共聚用单体，或内酰胺共聚用单体之类，甚至可使用能与尼龙6 6聚合物形成氢键的非反应性添加剂，如1-萘并三嗪基-3-苯基香豆素。

根据本发明，其一方面，提供了制备变形尼龙6 6复丝纱线的方法，该纱相对粘度大约50~80，包括拉伸-卷曲变形，旦尼尔值大约为15~250的喂入丝。温度为大约200~240℃时，其延伸率( $E_b$ )大约70~100%，为了提供延伸率小于35%左右，最好小于30%左右的变形丝，其特征在于：变形速度至少大约900 m P m，最好至少为大约1000 m P m，喂入丝是尼龙6 6聚合物，其中含有少量此类双官能的聚酰胺共聚用单体或能与尼龙6 6聚合物形成氢键的非反应性添加剂，最好是本文指出的那些。

根据本发明的另一方面，提供了部分取向尼龙6 6聚合物复丝纱线，其旦尼尔大约为15~250，延伸率( $E_b$ )大约为70~100%，最好大约为75~95%，聚合物相对粘度为大约50~

80，其特征在于聚合物含有少量，最好是大约2~8%（重量）的双官能聚酰胺共聚用单体或能与尼龙66聚合物形成氢键的非反应添加剂，特征还在于丝的拉伸张力（DT）是大约0.8~1.2（g/d）之间，最好是大约（140/Ed-0.8）至大约1.2，优选丝特征为拉伸模量（MD）大约是3.5~6.5（g/d），拉伸应力（σD）大约是1.0~1.9（g/d），测量温度75℃，拉伸比1.35x，表观拉伸能量（ED）a为大约0.2~0.5。优选丝的特征还在于TMA最大动态伸长率（ΔL/ΔT）max。在大约100~150℃，300毫克前盘拉力下为大约0.05~0.15%/℃，（ΔL/ΔT）max与应力（σ）之敏感度，d（ΔL/ΔT）max/dσ于300毫克/分米下测量为大约 $3 \times 10^{-4}$ 至 $7 \times 10^{-4}$ （%/℃）/（mg/d）。

依据本发明使用的N6，66聚合物，优选部分取向尼龙66聚合物复丝纱线，其RV最好为60~70。当使用Me5-6，66聚合物时，RV最好为50-60。

根据本发明的另一方面，提供了旦数大约是15~250的尼龙66复丝纺丝取向纱线的制备方法，它是借助对相对粘度至少大约50~80的尼龙进行熔融纺丝来实现的。且该纺丝卷绕速度至少为大约4500米/分，最好为5000mpm以上，但不超过大约6500mpm，其特征在于尼龙聚合物含少量此类双官能聚酰胺共聚用单体或能与尼龙66聚合物形成氢键的非反应性添加剂。优选纺丝条件是聚合物挤出温度（TP）比聚合物熔点（Tm）高20~60℃，最好是20~40℃纺丝板毛细孔尺寸的直径（D）大约为0.15~0.30mm，最好为大约0.15~0.23mm，长

度与直径比 ( $L/D$ ) 至少为 1.75, 最好至少为 2, 特优为至少 3, 由此挤压值  $L/D^4$  至少大约是  $100 \text{ mm}^{-3}$ , 最好至少大约  $150 \text{ mm}^{-3}$ , 特优为至少  $200 \text{ mm}^{-3}$ , 熔融拉细的范围用  $D^2/dpf$  比率给出, 大约为 0.010—0.045, 新熔融纺制的单丝用空气骤冷, 空气流的相对湿度大大约 50% 以上, 特优为至少大约 70% RH, 温度为大约  $10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ , 速度为大约  $10 \sim 50 \text{ mpm}$ , 最好大约  $10 \sim 30 \text{ mpm}$ , 在大约  $75 \sim 150 \text{ cm}$ , 最好为大约  $75 \sim 125 \text{ cm}$  处, 接单丝集束从纺丝板正面计。

根据本发明进一步内容, 提供了一种变形尼龙 66 复丝纱线, 其延伸率 ( $E_b$ ) 小于大约 35%, 最好小于大约 30%, 相对粘度为大约  $50 \sim 80$ , 其特征在于该丝基本上由尼龙 66 组成, 但也含有少量, 最好大约 2~8% (重量) 的此类官能聚酰胺共聚用单体或能与尼龙 66 聚合物形成氢键的非反应性添加剂。

按照本发明使用的 N6, 66 聚合物, 优选变形尼龙 66 聚合物复丝线的 RV。最好为  $60 \sim 70$ , 当使用 Me5—6, 66 聚合物时, RV 最好为  $50 \sim 60$ 。

本发明还发表了其它方面的内容, 即应用新丝的进一步如工方法及其生产的产品。

图 1 (已提及) 是绘制变形张力相对变形速度之图示。

图 2 是按本发明制备尼龙 POY 方法的图解说明。

图 3 是穿过一个纺丝板正面的放大截面, 由此说明用于纺制 POY 单丝的纺丝板喷丝孔。

图 4 至 22 用以说明本发明丝线 (N6, 66 和 Me5—6, 66) 均聚物尼龙 66 丝线 (N66) 和均聚物尼龙 6 丝线 (N6)

之间性能的不同，在后面会更具体地描述。

拉伸卷曲变形喂入丝通过下述方法生产，参考图 2 和 3 进行描述，大家知道精确的条件和变化对形成的丝及其性能有重要的影响，这可从实施例中了解，由此提供了控制的可能，某些发现是十分意想不到的。

含有能与尼龙 66 聚合物形成氢键的双官能共聚酰胺共聚用单体的尼龙 66 可以这样制备，即在含有适当比例单体的“盐”水溶液中进行缩聚。适宜于生产均聚物尼龙 66 的步骤可以应用到盐溶液中加入  $\epsilon$ -己内酰胺生产 N6, 66。制造 Me5-6, 66，己二酸与六亚甲基二胺 (HMD) 和 2-甲基戊撑二胺 (MPMD) 的摩尔比必须满足生产所需重量百分比的 2-甲基-戊撑己二酰二胺 (Me5-6)，上述成份用于制备盐溶液，对于 Me5-6, 66，通常必须改变普通尼龙 66 步骤，以便确信易挥发的 MPMD 停留在溶液中有充分时间进行反应。2-甲基-戊撑二胺可以向购，由 E. I du Pont de Nemours & Co. 销售，Wilmington, Delaware 商标为 DYTEKA<sup>®</sup>。

起始聚合物，一般是 25~50 RV (相对粘度) 的薄片形式，将其导入容器 1，经过常规固相聚合来提高 RV 值 (于控制温度和惰性气体条件下移去水)。形成的聚合物转入挤压机 2，在此该聚合物熔化后其熔融体推经一个热输送系统 3 送至一单个纺丝的组合单元 4 (为方便，只表示出一个)，如果需要，放出更多的水或从固相聚合物中导出薄片，该固相聚合物于特定熔融温度下低于平衡湿度 (水份)，则聚合物 RV 挤压前能再增加 5~15 RV 单位，这样可取得良好效果。聚合物熔融体用挤压组件 5 过滤，典型条件为总压力

( $\Delta P_T$ ) 200~600 Kg/cm<sup>2</sup>, 过滤压力 ( $\Delta P_F$ ) 100~300 Kg/cm<sup>2</sup>, 流速 0.6~2.2 g/cm<sup>2</sup>/min, 聚合物挤压温度 ( $T_p$ ) 比聚合物熔点 ( $T_m$ ) 高大约 20~60 °C, 最好大约 20~40 °C。对于 N6, 66 共聚物, 聚合物挤压温度 ( $T_p$ ) 大约是 280~300 °C, 尤以大约 285~295 °C 具良好效果。对于 Me5-6, 66 共聚物, 聚合物挤出温度 ( $T_p$ ) 是大约 275~295 °C, 尤以大约 275~285 °C 具良好效果。

参考图 3, 新过滤的聚合物通过很小的纺丝板喷丝孔挤出, 其中一个在图 3 中如图解示意, 在此, 聚合物按质量流速  $W$  (gms/min) [ $=$  (每丝旦尼尔/9000 米)  $\times$  纺丝速度  $m_p m$ , 即与  $d_p f \times V$  成比例] 进入细孔 21, 通过一大型毛细管计量孔 22, 再通过长度为  $L, mm$ , 直径为  $D, mm$  的纺丝板喷丝孔 23。此纺丝板喷丝孔尺寸影响到挤出速度 ( $V_{omp m}$ ) [ $V_o$  与  $(d_p f \times V) / D^2$  成比例], 熔体拉细速率 ( $V/V_o$ ) [ $V/V_o$  与  $D^2 / d_p f$  成比例], 熔体剪切速率 ( $\gamma$ ) [ $\gamma$  与  $(d_p f \times V) / D^3$  成比例], 以及喷丝孔压降 ( $\Delta P_c$ ) [ $\Delta P_c$  与  $(d_p f \times V) (L/D^4) (\eta_m)$  成比例], 因此断言对纺丝性能, 沿丝均匀性, 最终纤维结构和纺丝的物理性能都有影响, 必须仔细选择纺丝速度 ( $V$ ), 丝旦尼尔和新挤出丝的冷却速率。

纺丝板的外表面 24 需防止单体沉积和氧化, 它借助低流速过热蒸汽直接通下并环绕在挤压件周围。然后通过一排气系统除去来实现的。除去单体蒸汽期间, 为保持新挤出丝的稳定, 特别要控制侧向骤冷空气来平衡排气速率, 因此在头 5~15 cm 中没有明显的单丝净移动。如果需要, 新挤出的丝可利用固体或多孔延迟管进一步防

止湍流。

单丝在距离大约为75~150 cm, 最好为75~125 cm 之上冷却至低于其玻璃化转变温度 $T_g$ 。通常湿冷空气 $T$ 在10~30℃ 典型为20℃时相对湿度(RH)至少大约50%, 更典型地为70%左右, 典型(侧向)速度是10~50 mpm, 最好是10~30 mpm, 用一屏6防止零散的室内空气流。单丝可选择性地通过径向骤冷单元进行冷却, 必须选择骤冷空气流速使之能象侧向骤冷一样获得所需的沿丝均匀性和丝的物理性能。

冷却丝进行集束, 具体是在骤冷室8的底部于大约75~150 cm, 最好75~125 cm借助计量末端上油盘从纺丝板正面集束; 如果需要, 也可应用其它集束手段, 如陶瓷或金属导丝构成空气喷射。沿丝的均匀性和丝的性能受集束长度(Lc)影响。典型地选择其距离为75~150 cm以上以及骤冷空气温度和流速, 从而得到所期望的平衡性能。

最好通过计量末端上油盘, 将纺丝油剂涂覆到集中的丝束(称为纱线)上, 也可应用辊上油盘。选择纺丝油剂(通常大约为0.2~1%; 更典型为大约0.4—0.7%, 以丝重量为基准)以便在高纺丝速度(V)4500~6500 mpm下卷绕纺丝卷装(捆)时提供必要的丝与丝间的磨擦, 然后在高速变形中从丝卷装中移出均匀丝, 最终于高速变形期间对合适的加捻插入提供必须的丝间的磨擦。丝线束直接传输到4500~6500米/分的卷绕机11(这里指无导丝盘纺丝)上。丝束亦可经过一台驱动导丝盘10传送至卷绕机。如9所示, 卷绕前进行丝线交叉以获得充分的丝间延伸率和丝线总内聚性, 从而改善卷绕和丝线移出; 但交叉程度不能高到在变形中妨碍

均匀加捻插入。对高速变形机25—55旦数的喂入丝而言，丝交叉值以10~15cm合适。需要取得丝线内聚性和适于加捻插入的丝间迁移之间必要的平衡，此丝交叉程度还受所用纺丝油剂的类型和数量以及加捻插入，如软或硬性摩擦加捻盘的影响。

本发明的丝在大约0.2~0.6 gms/den 张力下卷绕，不需要任何中间或后热处理来满足稳定性。丝可以经过热处理，如 Adams, U. S. 3, 994, 121公开的蒸汽热处理，或采用现有技术中其它方法在卷绕前进行处理以改善物理性能；这种处理对卷装稳定性或高速丝移出并不必需，但适合于较低速纺丝取向(POY或PON)丝，符合卷装形成和丝移走的卷绕张力可由公知的方式获得。

在如本发明4500~6500米/分的高纺丝速度下，骤冷室内存在一狭窄区域，此处丝直径于短距离急剧减小，同时丝拉细速度迅速上升。该现象经常称作“颈缩”地区。在颈缩区域随后便出现聚合物链取向排列和结晶。挤出点到颈缩( $L_n$ )之距离通常是75~150cm，并取决于加工参数，如纺丝速度，丝旦数，聚合物粘度，聚合物温度，挤出速度，骤冷空气温度，骤冷空气的速度等等。

集束长度( $L_c$ )比 $L_n$ 稍大是较理想的。但最好小于 $1.25 \times L_n$ 。沿距离 $L_n$ 平均拉细速率可用 $((V - V_0) / L_n)$ 近似表示。通常，正如较高的拉伸张力(DT)和较低的断裂延伸率(伸长率)(EB)所表明，较高的拉细速率增强了聚合物链的取向性。熔体拉细的程度可通过最终纺丝速度(V)和初始挤出速度( $V_0$ )之比率给出，而且与 $D^2 / d p r$ 成比例，平均程度和拉细速率的合适选择必须加以考虑以便获得沿丝均匀性和本发明纱线物理性质之间

的协调平衡。

本发明聚合物熔体粘度 ( $\eta_m$ ) 在某种程度上由聚合物相对粘度 ( $R_V$ ) 决定,  $R_V$  与  $MW^{3.4}$  近似成比例, 其中  $MW$  是聚合物平均分子量, 它与聚合物温度 ( $T_p$ ) 成反比,  $\eta_m$  与阿雷尼厄斯 (Arrhenius) 表达式  $\exp(A/T)$  成比例, 对某特定聚合物类型  $A$  是一常数,  $\eta_m$  还与通过纺丝板喷丝孔的聚合物熔体剪切速率 ( $\gamma$ ) 成比例。在高纺丝速度超过大约 4000~4500 米/分, 聚合物相对粘度 ( $R_V$ ) 大约 40~45 条件下, 加大  $R_V$  使熔体粘度  $\eta_m$  上升从而增加结晶作用并将非结晶区域取向性减少到令人吃惊的程度, 即出人意料地只在所选择的纺丝速度  $V$  和  $R_V$  之范围内。然而已经发现, 采用其它方式增加熔体粘度 ( $\eta_m$ ), 例如较低的聚合物温度和剪切速率, 则增加了聚合物链取向, 这可由较高的拉伸张力 ( $DT$ ) 和较低的断裂伸长率 ( $E_b$ ) 表明。因此, 理想的情况是不仅要选择聚合物的  $R_V$ , 还应该选择聚合物温度和剪切速率, 以便聚合物链取向和所需结晶化达成平衡; 即本发明纱线的拉伸张力与断裂伸长率之间的平衡。

本发明一个重要的优点是它提供了使总生产率达最大的工业可行途径, 不仅纤维产生器的纺丝生产能力 ( $P_s$ ) ( $P_s = V \times RDR$ , 其中  $RDR = 1 + \% E_b / 100$ ), 而且捻丝机的变形生产能力 ( $P_t$ ) ( $P_t$  与  $V_t$  成比例) 都达到最大, 目的的实现依靠改进的纺丝方法来得到改善的纱线, 从而增加了捻丝机生产能力。加快纺丝速度通常是增加纺丝生产能力的关键因素, 但这常会减少形成的喂入丝之延伸率, 也就降低了变形机的生产能力, 后面将会解释。

为了制造随后被拉成低旦尼尔的喂入丝, 如在高速度拉伸变形时,

喂入丝旦尼尔( Denier )<sub>f</sub> 取决于所用成品拉伸变形旦尼尔, ( Denier )<sub>t</sub> 和遗留于拉伸丝的剩余断裂伸长率。变形丝旦尼尔 ( Denier )<sub>t</sub> 由捻丝机的用户决定, 而且由于造形和功能原因有所不同。变形丝的成品丝性能, 如模量、断裂强度, 某种程度上其膨松性均由变形丝断裂伸长率 (  $E_b$  )<sub>t</sub> 决定, (  $E_b$  )<sub>t</sub> 一般量为 25~35%, 最好为 28~32%, 考虑作为产品说明, 纤维产生器应提供适合的喂入丝, 因此, 从捻丝机生产能力的立场看, 可以理解为什么增加本发明喂入丝的断裂伸长率 (  $E_b$  )<sub>f</sub> 是有利的。

实施例 1 将表明, 聚合物中含有一定量的尼龙 6 共聚用单体 ( 能同尼龙 6 6 聚合物形成氢键, 如己内酰胺 ) 具有出乎意料的优点, 即它不仅能增加尼龙 6 6 喂入丝的断裂伸长率, 而且对特定的断裂伸长率 (  $E_b$  )<sub>f</sub>, 还能减小拉伸张力 (  $DT$  ), 于是在高变形速度下较容易将喂入丝完全拉成所需的 25~35% 成品延伸率, 而不会失去膨松性或招致断丝, 基于相应尼龙 6 和尼龙 6 6 均聚物各自的特点, 这些效果是预想不到的。可以推测, 无规则掺入到高分子量尼龙 6 6 聚合物链中的尼龙 6 己内酰胺是作为亚稳氢键场所的来源, 它不同于那些尼龙 6 6 均聚物, 并能按增加网络拉伸能力和降低所需用于拉伸的力量之方式选择晶粒间的聚合物链网络。

拉伸一卷曲变形丝, 是通过尼龙 6 6 中用 2-甲基戊撑二胺 (  $MPOD$  ) 改善得到  $Me5-6$ , 6 6 共聚酰胺纤维而制备。它在特定纺丝速度下与单独获得的尼龙 6 6 均聚物对照, 减小了拉伸张力 (  $DT$  ), 与  $N6$ , 6 6 共聚酰胺对照, 也减小了拉伸张力 (  $DT$  ), 如果从低  $RV$  纺丝可较理想地降低储藏期低聚物沉积速率, 尤其优选的是  $Me5-6$  浓度为 10% 左右, 聚合物较低相对粘度 (  $RV$  ) 为

大约50~60。因为发现聚合物中存在较少的低分子聚合物（低聚物）相信如此是因为M P M D能与己二酸聚合得很完全，在纺丝期间没有单体排出困难，按照有尼龙6的情况，当需要低收缩变形丝时，允许 $M_e 5-6$ 大于10%，直至大约20%，当需要高收缩变形丝时，可达到大约35~40%，以上是相对N6改进的尼龙66丝的优选极限2~8%而言。不同于N6, 66，对特定拉伸张力， $M_e 5-6$ , 66丝的延伸率没有明显增加，具有的纺丝能力介于N6, 66与N66之间（比较图6和14），可以相信，与尼龙6一样，N66聚合物中掺入 $M_e 5-6$ ，相对尼龙66和尼龙6均聚物，它破坏了形成氢键位置并在同样纺丝条件下降低了拉伸张力。N6和 $M_e 5-6$ 改进的尼龙66丝都增强了染色性，这被认为与更易接近的晶粒间区域有关，该区域在速度高于1000 m p m条件下增大了拉伸能力并改进了变形能力。

新的结构更适于高速拉伸一卷曲变形，为其形成，优选控制纺丝加工条件，即控制和提供拉细程度和速率与颈缩前长丝旦尼尔减少期间骤冷速率之间恰当的协调（平衡）。

此外，单独增大喂入丝延伸率（ $E_b$ ） $f$ 对增加生产能力是不够的，如果变形机由于需高拉伸力而不能完全拉伸喂入丝，那么喂入丝的较高延伸率不能完全为变形机所利用，因此变形机需要较低的喂入丝旦数从而得到所需成品变形丝旦数，因为喂入丝必须拉伸成具有较高剩余延伸率（ $E_b$ ） $t$ 。

新型的喂入丝的另一个优点是通过提供喂入丝，该丝能在较高变形速度下拉成符合要求的成品旦数值，提供膨体纱来增加变形机的生产能力。

此类优点可从下述实施例中的数据证实，很明显，这些优点是在拉伸加工中获得而不是拉伸一卷曲变形，如径向一拉伸中获得，使用本发明喂入丝也能有利地实现拉伸空气喷射变形。

本发明在下述实施例中进一步说明；所有成份和百分率均用重量值。

### 实施例 I

几种拉伸一卷曲变形喂入丝采用本方法和装置制备。该方法和装置已图解说明并于表 1 给定的条件下在前面叙及，获得了需要的丝性能。即，拉伸力 (DT) 和延伸率 (Eb)。实施例 I—1 至 I—24 和 I—47 至 I—92 说明变形用公称 5.3 旦尼尔 (13 根单丝) 的喂入丝提供针织贴边纱线 (含 0.3% TiO<sub>2</sub>) 实施例 I—25 至 I—46 表明变形用公称 2.5 旦尼尔 (7 根单丝) 提供针织袜统丝 (含 0.08% TiO<sub>2</sub>)。测出的旦尼尔见第 2 栏，纺丝速度 (这里指 V) 见第 3 栏。第 4 栏为“N6%”，即 N6 单体的重量含量。

比较丝 N6 6 均聚物 I—1C 至 I—12C，I—39C 至 I—46C，I—63C 至 I—92C 不属于本发明，第 1 栏用字母 C 表示以同本发明喂入丝区别，即 I—13 至 I—38 和 I—47 至 I—62 大都含 5% N6，而 I—25 至 I—28 仅含 2.5%。款项 I—52C—54C 和 I—59C—60C 含 5% N6 且不属于本发明的优选方案，因为其拉伸力 (DT) 和延伸率 (Eb) 不适于高速变形，但适合低速拉伸卷曲变形，空气喷射变形和其它拉伸纺织品加工，如拉伸轴 (draw beaming)。下三例表示起始聚合物薄片的 RV 值，以及这些 RV 值之间增加值 ( $\Delta RV$ )，而减少值用括号表示。最后两例表示拉伸力 (DT, 克/旦) 和延伸率 (Eb%)，

讨论结果是出乎意料的，所有单丝均有圆截面，使用的纺丝板喷丝孔直径  $D$  为 10 密耳 (mils) ( $=0.254\text{ mm}$ )， $L/D=1.9$  (即长为 19 mils)，只有用于 I—20 和 I—21，其直径为 9 mils ( $=0.229\text{ mm}$ )。温度  $21^\circ\text{C}$  时提供的骤冷空气，相对湿度 (RH) 75%，横向速度  $18\text{ mpm}$ ，经过距离大约  $100\text{ cm}$ ，按逆流方式。单丝借助计量末端上油盘进行集束。集束长度  $L_c=135\text{ cm}$ ，但对 I—18，I—20，I—21，I—52，I—53，I—59，I—71 和 I—77 采用  $122\text{ cm}$ ，I—110，I—19 和 I—38 采用  $140\text{ cm}$ ，纺丝油剂量 (FOY) 为公称值 0.45%。公称交织为大约  $12.5\text{ cm}$ 。

比较用 100% 尼龙 6 (N6) 均聚物拉伸一卷曲变形贴边用喂入丝是这样纺丝的：公称 RV 为 36.4 的起始聚合物 (含 0.3  $\text{TiO}_2$ )，在挤压前经过一台 SPP 将其 RV 提高至 47.7~72.2，聚合物温度  $275^\circ\text{C}$  下，通过直径  $0.254\text{ mm}$ ， $L/D$  之比为 1.9 的喷丝孔纺丝板进行挤出，再用  $18\text{ mpm}$  流速，75% RH 的室温空气骤然冷却，再经计量末端上油盘进行集束，距离为  $135\text{ cm}$ ，以  $4300\sim 5800\text{ mpm}$  纺丝速度纺丝得到公称 52 旦的 13 根单丝纱线。对于 N6 均聚物比较用丝的旦尼尔 纺丝速度、丝相对粘度 RV，拉伸张力 (DT)，都总列于表 III 中。

### 实施例 2

本例基本上类似实施例 I 的工艺，本发明的贴边用纱线采用各种不同的纺丝加工条件制备，其条件在表 II 中总列出，借以说明熔融流变学的丝拉伸张力 (DT) 和拉细工艺中热传递方面预想不到的效果，它揭示出在纤维结构形成期间如何获得所需较低拉伸张力 (具有所需

的延伸率)，也就是控制聚合物链取向、拉伸和结晶化，从而充分利用本发明预想不到的能力。公称5 3旦尼尔的丝（13根单丝、圆截面、含0.3% TiO<sub>2</sub>）在每分钟5300米速度下纺丝，可以观察到，通过升高聚合物温度（ $T_p$ ），减小熔体粘度（ $\eta_m$ ），通过进入很小的纺丝板喷丝孔直径（ $D$ ）增加纺丝板喷丝孔挤出速度（ $v_o$ ），以及加大纺丝板喷丝孔 $L/D^4$ 的比率来增加喷丝孔压降（ $\Delta P_c$ ），都能降低拉伸张力（ $DT$ ）， $DT$ 对聚合物相对粘度（ $RV$ ）降低引起熔体粘度（ $\eta_m$ ）降低而言为相反的响应。与之相对照，通过减小骤冷空气流速来降低新挤出单丝的拉伸粘度（ $\eta_E$ ），升高骤冷空气的温度，如使用延迟骤冷，则会增加拉伸张力（ $DT$ ）。此外，由例II—20和II—21指出，随SPP之后，在熔体挤出系统中部分地增加聚合物 $RV$ ，对特定成品丝 $RV$ 降低了拉伸张力（ $DT$ ）（其中在II—20，增加聚合物 $RV$ 完全通过SPP实现；即提供薄片 $RV$  39.0 → SPP薄片 $RV$ ，在II—21，增加丝 $RV$ 仅部分通过SPP获得，再于熔体传递系统中完成，即，提供薄片 $RV$  39.0 → SPP薄片 $RV$  62.3 → 挤出熔体/丝 $RV$  67.3）。结合这些拉伸张力加工响应的不同，便可与聚合物 $RV$ 和纺丝速度（ $v$ ）独立地减小聚合物拉伸张力，这在Chamberlin等US. 4, 583, 357中并未涉及。

### 实施例3

利用实施例I的方法，本发明丝具有 $d_{pf}$ 范围为1~7，该丝制造见于表III。采用较大聚合物供给速率的设备可获得比本例要高的 $d_{pf}$ 。当丝的 $d_{pf}$ 大于2时丝性能似乎发生改变，此时 $DT$ 较小，丝的延伸率超过 $d_{pf}$ 小于2的丝。

这些丝用含0.3%  $\text{TiO}_2$ ，41.6 RV供料薄片纺制。薄片RV经过SPP上升至丝RV为63.9，293℃下，从L/D=1.9的13孔纺丝板挤出，侧流（吹）风骤冷，温度为21℃，RH75%，速度18.3米/分经过113.7cm距离，通过一合计量末端上油盘于122cm处集束，按5300米/分速度卷绕。

本例中拉伸张力不是在185℃而是在室温下测定，所以表Ⅲ在DT\*列顶部标示有\*号。

#### 实施例4

本例对公称45 RV的尼龙66（N66）均聚物商业低速纺丝针织贴边用喂入丝与本发明的贴边用喂入丝（I-38）进行比较，I-38由公称68 RV的尼龙6,66（N6,66）共聚物按5300米/分速度纺丝，并用Barmag FK6-L10（弯曲结构）在800米/分下变形处理，Barmag FK6-L10配有1-4-1 P101盘状通风装置，加热盘温度210℃，变形拉伸率（TDR）为1.3287，D/Y比为2.04。正如料想一样，对变形丝对照组和本发明变形丝，它们在变形达到稳定膨松度之后储存大约30~45天（见图7），用Lawson-Hemphill测量，发现上述两种变形丝的膨松度均降低。本发明的变形丝膨松度大于变形丝对照组，从而使本发明的丝能在高变形速度（VT）下进行变形，同时提供满意的膨松效果，但均聚物丝对照组则不可能实现。

#### 实施例5

本例对公称45 RV的尼龙66（N66）均聚物低速纺丝针织贴边用喂入丝与本发明的贴边用喂入丝（II-9）进行比较，II-9由公称68 RV的尼龙6,66（N6,66）共聚物按5300米

／分速度纺丝，并用 Barmag FK 6—L 1 0（弯曲结构）在 9 0 0 米／分下变形处理，Barmag FK 6—L 1 0 配有 3—4—1 C P U 盘通风装置，加热盘温度 2 1 0 °C，2 2 0 °C 和 2 3 0 °C，变形拉伸率（T D R）为 1. 3 2 8 7 ~ 1. 4 2 2 8，D / Y 比为 1. 8 7 ~ 2. 6 2，本发明（II—9）的丝与均聚丝对照组比较，在整个 D / Y 比范围内（见图 9，其中变形拉伸应力  $\sigma_1$  于 2 2 0 °C 对 T D R 作图，取 D / Y 值为 1. 8 7，2. 0 4，2. 4 5 以及 2. 6 2），两者具有类似的前盘应力（ $\sigma_1$ ）〔 $\sigma_1 = (T_1, g / d) \times T D R$ 〕，但前者的变形拉伸模量（ $M_{D, T}$ ）稍低〔 $M_{D, T} = \Delta T_1 / \Delta T D R$ 〕。

无论对照组丝还是本发明的丝，变形丝膨松性均随变形拉伸应力（ $\sigma_1$ ），变形温度，以及 D / Y 比而增加；但本发明（II—9）的变形丝膨松性对特定变形拉伸应力（ $\sigma_1$ ），其  $\sigma_1$  值比对照组丝大 0. 4 7 5 G / D 左右（见图 7，其中变形丝膨松性（度）通过 Lawson—Hemphill T Y T 测量，在公称  $\sigma_1 = 0. 4 7 5 G / D$  时，表达形式是给定变形丝的 T Y T 膨松度与变形丝对照物膨松度之比）。本发明丝较高的膨松度使得捻丝机能将变形速度增加到 1 0 0 0 m p m 以上，而且能在 8 0 0 ~ 9 0 0 m p m 较低的变形速度下获得同样的膨松度。这用常规低速纺丝均聚物喂入丝是不能完成的。

### 实施例 6

本例比较针织贴边用喂入丝变形性能，该喂入丝由公称 6 4 R V 聚合物以 5 3 0 0 米／分纺丝，采用配有 1—4—1 P 1 0 1 摩擦盘通风装置的 Barmag FK 6 L—1 0 机器，在 2 1 0 °C 加热器上

900 m p m的速度进行变形处理，其间使用2个不同的D/Y比即2.04和2.62，6个不同的变形拉伸比(TDR)范围为1.2727~1.3962。本发明喂入丝是I-37，将它与表I中均聚物N66喂入丝I-46C比较。每个前盘拉伸应力( $\sigma_1$ )列于表IV，计算方法是前盘张力( $T_1$ ) (克)，除以原喂入丝旦数，再乘以变形拉伸比(TDR)。值得注意，表IV中本发明的喂入丝在较低的前盘拉伸应力下变形。变形拉伸模量( $M_{D,T}$ )随 $\sigma_1$ 和TDR变化也非常小。

#### 实施例7

本例比较以下两种丝：(1)由公称66RV尼龙66(N66)均聚物(I-11C)，按5300米/分纺制的针织贴边用喂入丝；(2)本发明的贴边用喂入丝(II-9)，它由公称68RV尼龙6,66(N6,66)共聚物纺丝。采用配有3-4-1CPU盘通风装置的Barmag FK6-L10(弯曲结构)机器，在220℃加热器上900米/分的速度进行变形处理。变形拉伸比(TDR)从1.333~1.3962变化，D/Y从2.04~2.62变化。无论D/Y值低(2.04)还是高(2.62)，本发明的丝(II-9)比均聚物丝对照品具有较低的前盘应力( $\sigma_1$ )和很低的变形拉伸模量( $M_{D,T}$ )，而且D/Y值改变时， $T_2/T_1$ 值有较大降低，表示为： $\Delta(T_2/T_1)/\Delta(D/Y)$ (见图10，其中 $\sigma_1$ 对TDR作图，取D/Y=2.04、2.62，以及I-11C和II-9丝。

#### 实施例8

5300 m p m纺制的各种针织喂入丝采用 Barmag FK6L

—10变形机，借助弯曲结构于1100 m P m和220℃下加工。将本发明的丝性能与均聚尼龙66丝相比，本发明的丝能在较宽的拉伸比率和D/Y值范围变形。

袜统(L o g)一对袜统丝，喂入丝RV为66，采用具有1—4—1 P 1 0 1盘通风装置的变曲结构的变形机，取两个不同的D/Y值(2.45和2.04)、220℃(1100 m P m)。在拉伸比为1.328 X时，本发明的喂入丝在所有上面提及的条件下都可圆满运行；比较的均聚物于D/Y值=2.45也能进行加工，但当D/Y值=2.04时则加工不稳定。拉伸比率为1.318 X时，本发明在两个D/Y比值下都比对照物均聚物运行更好。在较高拉伸比率为1.396 X时，只有本发明的喂入丝可运行，而对照均聚物则不能满意地加工。

贴边一对贴边丝，对照均聚物的RV较高为66，而本发明丝仅为63 RV，采用弯曲结构和3—4—1 C P U盘通风装置的变形机对丝进行变形处理。所用D/Y值为2.24时，两种丝在拉伸比率为1.298 X和1.3475 X下均能运行，但当拉伸比率增至1.359 X时，本发明喂入丝比均聚物对照丝运行更好。如比率更高(1.378 X和1.396 X)，则只有本发明喂入丝能加工，而均聚物对照丝不能加工，D/Y值为2.45时，(两种丝在1.298 X拉伸比率时都能加工，在1.359 X时，本发明喂入丝较好加工，比率达1.396 X时，只有本发明喂入丝能加工，当D/Y比为2.04时，本发明的丝于拉伸比率1.298 X下比均聚物对照丝更好加工。

### 实施例9

在本例中，本发明袜统喂入丝（I—37）在下述条件下成功地处理变形。完全商业规模变形机，在Barmag FK6—S12（串联结构）上，每分钟1000米速度下公称断裂率为每磅0.06，Barmag FK6—S12配有1—5—1P101盘通风装置，加热盘温度215℃，变形拉伸率（TDR）为1.30，D/Y值2.42， $\sigma_1$ 为0.42 g/d。变形纱线以1500RPM速度织成针织品，该速度为现引高用编织机的极限值，现有技术中的均聚物或共聚物纱线不能获得这种变形性能和编织性能。

对前述进行总结，实施例1—3描述了由三种原料制备拉伸一卷曲变形喂入丝，即均聚尼龙66（N66）对照组，均聚尼龙6（N6）对照组和本发明的丝（N6,66由尼龙66中加入尼龙6单体改进而得），实施例4—9说明了在900和1100mpm下，本发明的某些喂入丝改进的拉伸变形性能，还指出仅用新型喂入丝较宽的变形条件区域，即增大了变形窗；由此使得商用变形机（实际上在太受限的窗内不能操作）有机会应用高速变形处理从而提供所需的膨体纱。后面将讨论新型（N6,66）丝的性能以及与N66丝之差异是非常明显和意想不到的。

Chamberlin认为（实施例6）高RV尼龙6不如尼龙66重要，同时提供了尼龙6RV高达100+的数据。

研究表明，N6,66喂入丝性能与N66存在极大的不同，这可从特性的重要改进来说明（如拉伸一卷曲变形喂入丝，这些改进亦可反应在用于其它目的的较好特性方面，如其它拉伸加工，尤其是径向拉伸，有时相拉伸—径轴或拉伸径向）。

如表 I 所示, 在高纺丝速度下, N 6 6 纤维的延伸率随丝的 R V 增加而增大。同样在表 VII 中, 高纺丝速度下, N 6 纤维的延伸率也随丝的 R V 增加而加大。结合表 I N 6 6 均聚物和表 VII N 6 均聚物的数据, 并不能表明掺入少量尼龙 6 单聚物可以在特定纺丝速度和 R V 下进一步增加 N 6 6 的  $E_D$  值。其性能可期望转向尼龙 6 共聚体的性能, 即较低的  $E_D$  到较高的  $D_T$  (见图 4, 其中拉伸张力  $D_T$  对丝 R V 值作图, 分别取速度 5 3 0 0 米/分。纺成的 N 6, 6 6 以及含 5 % N 6 单体的 N 6, 6 6 丝。见图 5, 其中特定纺丝速度  $T_t$  的最小拉伸张力即  $(D_T)_{min}$  和相应的  $E_D$  对纺丝速度作图, 分别用 N 6, N 6 6 和含 5 % 尼龙 6 单体三种样品。

5 3 0 0 m p m 速度下纺成的 N 6, N 6 6, N 6, 6 6 丝, 它们的拉伸张力 ( $D_T$ ) 与丝 R V 关系表示于图 4 中, 图 4 中应注意几点, 首先, 随聚合物 R V 增加, 拉伸张力 ( $D_T$ ) 减小, 这就必须增加延伸率, 第二、N 6 的拉伸张力高于 N 6 6, 第三、尽管聚合物在低 R V 值 (小于大约 5 0) 时 N 6, 6 6 丝比 N 6 6 具有较高的拉伸张力, 但当 R V 值增大到约 5 0 以上时 (对速度超过大约 4 5 0 0 m p m 纺成的丝而言), N 6, 6 6 的拉伸张力变得比 N 6 和 N 6 6 都要小。虽然由 R V 值为 4 0 ~ 5 0 制得的共聚丝有高的拉伸力, 但对拉伸变形不理想, 同时发现这些拉伸张力大的共聚丝适合于直接作为纱使用, 特别是关键的染成品纱使用。如适于泳装的针织品。低 R V 共聚物丝拉伸张力大于约 1. 4 g/d, 延伸率 ( $E_D$ ) 大约 4 5 ~ 6 5 %, 这种丝适合于直接应用, 即不需要附加的拉伸或热调整。

换句话说, 在 R V 值为 5 0 左右处, 其性质方面存在令人惊奇的

反转，即相对于N66，N6，66低拉伸张力优势是在高速纺成的丝中于此处开始出现的。于特定纺丝速度和聚合物RV条件下，拉伸张力减小的程度随掺入尼龙6单体的量而增大。大于8~10%左右（重量）则不作为进一步减小拉伸张力的实际途径（除常能解决挤出过程除去尼龙6蒸汽的制造难题）。

图5绘制了不同纺丝速度下，低拉伸张力与高延伸率的不同组合。对特定纺丝速度，由N6→N66→N6，66延伸率增大；相应地对特定纺丝速度，由N6→N66→N6，66，RV范围为50~80，其拉伸张力减小。对本发明的N6，66丝，特定纺丝速度下，高延伸率和低拉伸张力的组合改进了纺丝生产能力（PS），用纺丝速度（V）与喂入丝剩余拉伸比率（RDR）之积表示，其中RDR通过由式 $[(100 + E_b) / 100]$ 定义，即 $PS = V \times RDR$ 添加少量尼龙6获得改进的纺丝生产能力（PS），表示为 $PS > 8000$ ，DT为大约 $0.8 \sim 1.2 \text{ g/d}$ ，并大致小于表达式 $[(V \times RDR) / 5000 \sim 0.8]$ （如图6中波折号线ABC表示）。

当图4~6一起考虑时，很清楚N6，66聚合物赋予新型丝拉伸张力（DT）（小于大约 $1.2 \text{ g/d}$ ）和延伸率（Eb）（大于约70%）之间更好的协调性能，优选地，DT下限（g/d） $> (140 / E_b) - 0.8$ ，如图22面积I（ABDE）所示，上述性能是通过以下条件实现；在大于 $4500 \text{ mpm}$ 速度下纺丝，该聚合物的RV值至少为大约50，并含有少量即大约2~8%重量的尼龙6单体。实施例2表明，仔细选择的加工条件之效果，如Tp，纺丝板喷丝孔D，L/D，L/D<sup>4</sup>以及骤冷步骤，对N6和N66

均聚物喂入丝，当考虑到其较高拉伸张力的低值影响时，较高的拉伸张力妨碍了 N 6 和 N 6 6 均聚物喂入丝完全拉伸至所需要的剩余延伸率，即小于大约 35%，最好约 30% 或更小。

正如变形加工比较中（实施例 4—9）所指出本发明的 N 6，6 6 喂入丝通常得到较低的前盘变形拉伸应力（ $\sigma_1$ ）， $\sigma_1$  对变形拉伸率的小变化不太敏感，即，变形拉伸模量（ $M_{D,T}$ ）较低，喂入丝具有类似的热力学行为，将在实施例 1 6 中讨论。

### 实施例 1 0

本例的拉伸卷曲变形喂入丝由经过 2—甲基戊撑二胺（MPMD）改性过的尼龙 6 6 聚合物制备得到共聚酰胺纤维，这里指 M e 5—6，6 6，其中 2—甲基—戊撑己二酰二胺（由 MPMD 与己二酸形成的单元，以后称为 M e 5—6）浓度范围为 5~35%（重量）。与尼龙 6 单体一样，聚合物中的 M e 5—6 能与尼龙 6 6 聚合物形成氢键得到改善氢键结构的尼龙 6 6 共聚酰胺，它可提供较低拉伸张力（ $D_T$ ）的丝，该丝是在速度大于大约 4500 m p m，由 RV 5 0~8 0 的共聚物进行纺丝而成。M e 5—6 使共聚物熔点（ $T_m$ ）降低大约 1°C/每 1% 重量的 M e 5—6；例如，尼龙 6 6 均聚物  $T_m$  大约 262°C，而 10/90 M e 5—6，6 6 共聚物  $T_m$  为大约 253°C，40/60 M e 5—6，6 6 共聚物  $T_m$  大约为 221°C；因此，理想的是降低纺丝温度（ $T_p$ ）来保持纺丝温度（ $T_p$ ）比共聚物  $T_m$  高大约 20°C~60°C，即  $T_p - T_m$ ：20~60°C。当纺 5/95 M e 5—6，6 6 时，所用  $T_p$  为 290°C，当纺 35/65 M e 5—6，6 6 时，所用  $T_p$  为 275°C。

表Ⅳ中，总结了丝的纺丝和性能数据。纺丝采用 5%，10%，

20%和35% Me<sub>5</sub>-6, 纺丝速度范围为4500~5900 m p m, 共聚物含0.3% TiO<sub>2</sub>, RV值是大约40~70。对含有5%, 10%, 20%和35% Me<sub>5</sub>-6的共聚物, 起始聚合物RV大约分别是46.5, 39.3, 33.1和35.0。公称53旦尼尔的13根单丝纱在大约0.45% F O Y和12.5 cm交叉条件下高速拉伸变形进行纺纱。如果这些M P M D P O Y纺丝后准备作为拉伸径向喂入丝, 那么应使用较高的F O Y和交叉水平, 单丝通过直径为0.254 mm, L/D值为1.9的纺丝板喷丝孔挤出, 然后用相对湿度75%的室温空气以18 m p m的速度侧风吹进行骤冷处理, 再借助计量末端上油盘于135 cm处集束。类似N6, 66共聚物, Me<sub>5</sub>-6, 66共聚物比66共聚物获得更低的拉伸张力, 对特(给)定聚合物RV和纺丝速度而言。(图4和5与图11和13比较)。按类似的方式, 当聚合物RV增加到70 RV左右时, Me<sub>5</sub>-6改进的66的拉伸张力减小。当增加Me<sub>5</sub>-6拉伸张力进一步减小(见图11和图13)。然而不同于尼龙6改进的66, Me<sub>5</sub>-6改进的66甚至在聚合物RV小于50时, 也比66均聚物具更低的拉伸张力(比较图4和11)。从图11可以发现在RV范围为大约60~80上, 尼龙6改进的66比5% Me<sub>5</sub>-6改进的66获得较低的拉伸张力。而在RV小于大约60时, 后者的拉伸张力更低。如果Me<sub>5</sub>-6的量增加到大约10%, 则于整个RV研究范围(大约40~70), 其拉伸张力减小到比尼龙6改进的66还要低。

即使对于Me<sub>5</sub>-6在55 RV的拉伸张力高于在65 RV, 但将较高拉伸张力与较低丝RV结合进行变形是有利的。已经发现高

R V均聚物和共聚物丝分别贮存120天和90天之后,出现低聚物型沉积问题。集束架导丝器表面发生低聚物沉积会导致集束架诱导变形张力增加而最终导致变形性质退化(损坏)出现沉积量随丝R V和共聚物含量而增加。在正常喂入丝成为变形丝生产时间中,不会观察到沉积问题,但如果变形前需保存大约60天以上时,与60~70 R V相对照,用稍低的R V丝(大约50~60 R V)纺丝较有利,并按例II讨论的调节加工变量方法以便在较低R V值时使拉伸张力达最小。M e 5—6改进的66共聚物在较低的R V范围50~60能提供较低的拉伸张力,因此比尼龙6改进的66共聚物具优越性,所以当需要较低R V丝时,M e 5—6改进的66共聚物更好。

图12中,延伸率( $E_b$ )对丝R V进行绘图,包括5%,10%,35%的M e 5—6共聚物以及6,66作比较。R V范围为45~70时,5% M e 5—6共聚物的延伸率大于6,66,而含5%以上M e 5—6共聚物的延伸率小于6,66。图13中M e 5—6共聚物的最小拉伸张力( $DT$ )<sub>min</sub>和相应的延伸率( $E_b$ )对纺丝速度作图。从图13可以观察到延伸率( $E_b$ )随M e 5—6增加而减小,相应的( $DT$ )<sub>min</sub>也减小,含量超过10%共聚物的( $DT$ )<sub>min</sub>非常类似。对于M e 5—6,较低拉伸张力和较低延伸率的结合取得了比N6和N66均聚物更大的纺丝生产能力,但等于或稍小于N6,66共聚物(比较图6和14)当R V小于达到最小拉伸张力( $DT$ )<sub>min</sub>的R V时,尽管提供的生产能力较低,但为了减小低聚物沉积趋向,仍利用低拉伸张力和低R V丝之组合。选择适于高速变形的优质喂入丝,必须考虑低拉伸张力,高延伸率,纺丝生产能力以及低聚物沉积之间的组合。优选的组合将取决于,如

变形机导纱器的类型，盘表面以及变形前存放时间等。使用纺丝油剂，它作为湿成份障碍物以阻止（抑制）低聚物沉积发生，可使用油剂以便应用较高RV聚合物优化纺丝生产能力。

### 实施例11

本例中66.4RV的Me5—6，66共聚物含Me5—6 5%，TiO<sub>2</sub> 0.3%，5300mpm下纺丝得到公称旦尼尔51，13根单丝针织贴边用喂入丝，其拉伸张力1.10g/d，煮沸收缩(BOS)大约4%（例Ⅳ—9），该聚合物与公称旦数50，13根单丝针织贴边用喂入丝相应地进行变形比较，后者为含0.3% TiO<sub>2</sub>，65RV的均聚物，在5300mpm下纺丝得到1.28g/d拉伸张力。喂入丝用Barmag FK6—L10（弯曲结构）机器进行变形，该机器配有3—4—1CPU盘通风装置，速度范围（800~1000mpm），温度（200~240℃），D/Y值（2.290~2.620），TDRs（1.318~1.378）。所测前盘变形应力（ $\sigma_1$ ）用克/每拉伸旦尼尔表示（ $T_1$  / 原来拉伸旦数 × TDR），膨松度采用Lawson-Hemphill T Y T在平衡后测量，其对时间为常数。

本发明丝的生产方法和产品数据总列在表ⅥA中。对照喂入丝总结于表ⅥB其中样品用字母C代表对照丝。Me5—6，66喂入丝在整个变形条件范围具有较低 $\sigma_1$ 值，使之能拉伸至较高拉伸比和得到较大变形生产能力。在同样变形速度、温度和类似的 $\sigma_1$ 值下，共聚物和均聚物变形纱具有基本相同的T Y T膨松度；如预料中一样，T Y T膨松度随高 $\sigma_1$ 值、温度而增加，随速度增加而降低；然而，Me5—6，N66丝的膨松度当增加D/Y（即减小 $T_2/T_1$ 值）

比时不发生大的变化。N 6 6 均聚物丝的膨松度随  $D/Y$  值增加而降低，它限制了在较高速率变形中使用 N 6 6 均聚喂入丝。喂入丝和变形丝都煮沸，煮沸后总的干热定型收缩小于 8%，共聚物变形丝与均聚物变形丝相比，前者 BOS 稍高，而 DHS 类似。

### 实施例 1 2

本例中，公称 6 1 RV 的 Me 5—6，6 6 喂入丝含 Me 5—6 3 5%，5 3 0 0 m p m 下纺丝，12.3% 的煮沸收缩率(例 VIII-58)，该丝在配有 3—4—1 CPU 盘通风装置的 Barmag FK 6 L—1 0 机(弯曲结构)上变形，9 0 0 m p m，2 1 0 °C， $D/Y$  值 2.39，TDR 1.328 X，7.5% 过量。变形 Me 5—6，N 6 6 丝具有的 BOS 为 15%，煮沸后总干热定型收缩率为 12.8%(HSS/ABO)。它大大高于用同样条件变形的 N 6 6 均聚物喂入丝(I—1 1 C)，后者煮沸收缩率 4.7%，煮沸后总干热收缩率为 5.7%，有趣的是，这些高 BOS 变形的 Me 5—6，6 6 丝通过 Lawson—Hemphill T Y T 测量，其与变形尼龙 6 6 丝具有等同的 DHS，几乎为 4%。变形 Me 5—6，N 6 6 丝较高的收缩率使其膨体纱特别适合于作有弹性的包芯花色纱线。变形前，多根合并的高和低收缩率的 Me 5—6，6 6 丝(即，例 VIII—9 中用低收缩率示范，例 VIII—5 8 为高收缩率)将能提供混合收缩效能的变形丝。

### 实施例 1 3

本例中，对本发明的 N 6，6 6 共聚物变形丝和 N 6 6 均聚物变形丝对照丝，测定煮沸后(即卷曲展现和卷曲滞留)张力的影响。例 II—9 和 I—1 1 C 中的共聚物和均聚物喂入丝在 Barmag FK 6—L 1 0 上变形，其配有 3—4—1 CPU 通风装置，速度为 9 0 0

m P m, 210°C, TDR为1.333X, D/Y值为2.24。如实施例IV所述,在膨松度于调节期间中不发生变化前,变形丝对变形丝卷装一直稳定。该变形丝然后卷绕成团,在控制50%RH和21°C的条件下无张力松弛24小时,并划分成三组(A, B, C); A组通过描述适于BOS的步骤煮沸; B组在0.5g/d负荷下施以预张力24小时后再煮沸; C组于煮沸后用0.5g/d负荷后处理12小时。B组和C组在变形纱线服装的染色和整理中,膨松显现处理期间的张力影响以及膨松显现作用于膨松滞留之后的张力影响两方面都相似。试验和对照丝最终长度变化(收缩率)为:试验丝; A组—4.0%, B组—4.4%, C组—1.5%; 对照丝: A组—3.0%, B组—1.9%, C组—1.0%。本发明变形丝由于预张力处理而基本上无膨松外观之损失,由于后处理则减少了膨松外观损失。与对照组N66均聚物丝相比而言,按照Chamberlin US. 4,583,357公开的变形尼龙6丝有较大的卷曲损失,对尼龙6,66共聚物丝的上述结果是预想不到的。

#### 实施例14

例1已表明,对N6,66共聚物,当RV低于大约50~50的聚合物RV值减小时,其拉伸张力迅速增加。本例证明少量三官能团胺(0.037%重量的三,2-氨基乙胺)(TREN)在高RV处减小了拉伸张力,但它在低RV范围40~45处减小张力就更有效地获得了在低RV聚合物时拉伸张力的更好协调(平衡),从而降低了低聚物沉积。N6,66共聚物用0.037%三-2-氨基乙胺改进,RV为48.8和60.3,于5300 m P m下,利用L/D=1.9,直径为0.254 mm

纺丝板喷丝孔，于  $290^{\circ}\text{C}$  进行纺丝， $75\% \text{RH}$ ， $21^{\circ}\text{C}$  空气，以  $18 \text{ m p m}$  流速骤冷，再用计量末端上油盘在  $135 \text{ cm}$  处集束，由此制得公称  $50$  旦数  $13$  根单丝织物贴边喂入丝，其拉伸张力分别是  $0.94$  和  $0.98 \text{ g/d}$ ，延伸率分别为  $85.1\%$ ，和  $87.6\%$ 。

### 实施例 15

本例比较  $N6, 66$  共聚物和  $N66$  均聚物（见表 IX 列的方法和性能数据），纺丝密度的影响，即  $\text{FSD}$ （每单位挤出面积上新挤出丝的数量）。相应于每挤出来  $7 \sim 34$  根单丝，长丝纺丝密度范围在  $0.18 \text{ mm}^2 \sim 0.91 / \text{m}^2$  变化，拉伸张力随长丝纺丝密度（ $\text{FSD}$ ）增加而增加。此行为与本发明是一致的，即对这些而言（见表 II 和 X）急骤冷却增加了延伸粘度（ $\eta_E$ ）和降低了拉伸张力。为使拉伸张力达最小，长丝纺丝密度（ $\text{FSD}$ ）优选是少于大约  $0.5 / \text{mm}^2$ 。如果由于机器设备限制而不可能实现，则最好通过较高空气流速，较低骤冷空气温度，以及导入方式，即冷却空气刚好位于新挤出丝下方（从纺丝板表面计少于  $10 \text{ cm}$ ），这些联合方法以增加骤冷速率。

### 实施例 16

例 16 喂入丝的热力学性质以“热”应力—应变性质为特征，表示成拉伸应力  $\sigma_D$ （这里定义为拉伸张力（ $\text{g}$ ）除以原旦数再乘以拉伸比率，即克/拉伸旦数，从室温到  $175^{\circ}\text{C}$  相对于拉伸比率（ $\text{DR}$ ）。和变形比较中所示（例 4~9, 11），本发明的  $N6, 66$  喂入丝一般具有较低的前盘变形拉伸应力（ $\sigma_1$ ）， $\sigma_1$  对变形拉伸比率的小变化不太敏感，即，具有较低的变形拉伸模量，这些喂

入丝的热力学性质类似，由图 1 5 ~ 1 8 说明，三种喂入丝（例 1 1 C，II—9 和商业 4 5 R V P O Y 大约 3 3 0 0 m p m 纺丝而成）总列于表 V 中，分别为款项 V—1，V—2，V—3。

图 1 5 是拉伸应力 ( $\sigma_D$ ) 表示为克/拉伸旦数，对拉伸比率所绘的代表图，取温度 2 0 °C，7 5 °C，1 2 5 °C 和 1 7 5 °C，屈服点（塑变点）以上，拉伸应力 ( $\sigma_D$ ) 随拉伸比率线性增加，斜率称为拉伸模量 ( $M_D$ )，定义为 ( $\Delta M_D / \Delta D_R$ )。拉伸温度 ( $T_D$ ) 上升时，拉伸应力 ( $\sigma_D$ ) 和拉伸模量 ( $M_D$ ) 值减小。

图 1 6 比较在 7 5 °C，对不同喂入丝（A=公称 6 5 R V 尼龙 6 6 共聚物，5 3 0 0 m p m 速度纺丝，例 I—1 1 C；B=公称 6 8 R V 尼龙 6，6 6 共聚物，5 3 0 0 m p m 速度纺丝，例 II—9；C=公称 4 5 R V 尼龙 6 6 共聚物，3 3 0 0 m p m 速度纺丝），拉伸应力 ( $\sigma_D$ ) 对拉伸比率 ( $D_R$ ) 的关系。所需拉伸应力 ( $\sigma_D$ ) 和拉伸模量 ( $M_D$ ) 之值通过喂入丝类型和拉伸温度 ( $T_D$ ) 的选择进行控制。优选拉伸喂入丝的拉伸应力 ( $\sigma_D$ ) 大约是 1. 0 ~ 1. 9 g/d，拉伸模量 ( $M_D$ ) 大约是 3. 5 ~ 6. 5 g/d，测量条件：7 5 °C 拉伸比率 ( $D_R$ ) 为 1. 3 5，选自拉伸应力  $\sigma_D$  对拉伸比率的最合适的线性点。选择 7 5 °C 是因为此时大多数尼龙纺丝取向喂入丝达到最大收缩率但又不会发生明显的重结晶（即，晶格采用重结晶改善前于玻璃化转化温度  $T_g$  之上时，这里更有象征性的“初纺”聚合物链晶格的机械性质）。

图 1 7 为图 1 6 中丝 B，用拉伸模量对数值  $\ln(M_D)$  对 ( $1000 / (T_D, ^\circ C + 273)$ ) 所绘的代表性图。图 2 2 中最合适线性关系的斜率作为表观拉伸能量 ( $E_{D,A}$ )，假定

Arrhenius 类型有赖于  $M_D$  和温度 (即,  $M_D = A \exp(E_D / RT)$ ), 其中  $T$  为开氏温度,  $R$  是通用气体常数,  $A$  是材料常数), 优选的拉伸喂入丝的表现能量 ( $E_{DA}(E_D / R = \Delta(\ln M_D) / \Delta(1000 / T_D)$ ), 其中  $T_D$  为开氏温度), 大约是  $0.2 \sim 0.5 (g/d)^0 K$  之间。

### 实施例 17

从实施例 1、2、3 和 15 发现, 对特定聚合物的  $R_V$  和纺丝速度, 单独仔细地选择和控制在熔体及拉伸粘度可以使拉伸张力达最小, 很明显应在此处将本改进方法应用到 N 66 高  $R_V$  均聚物中, 并比较改进效果。表 X 中, 除纺丝速度固定为  $5300 \text{ mpm}$  外, 拉伸张力 ( $DT$ ) 对不同的加工条件进行测定。和例 2 所示一样, N 66 均聚物的相应  $DT$  类似于 N 6, 66 共聚物, 但在最优加工条件下, N 66 均聚物的拉伸张力 ( $DT$ ) 比 N 6, 66 共聚物高  $10 \sim 15\%$ 。如果因为某些制造局限而不能应用 N 6, 66 共聚物, 那末由 Chamberlin 等改进的 N 66 均聚物喂入丝通过仔细选择和控制在熔体以及拉伸粘度就可使用; 即, 聚合物挤出温度大约  $290 \sim 300^\circ\text{C}$ , 纺丝板喷丝孔直径 ( $D$ ) 小于  $0.30 \text{ mm}$  左右, 最好为小于  $0.23 \text{ mm}$  左右。  $L/D$  大于  $2.0$  左右, 最好大于  $3$  左右, 因此  $L/D^4$  大于  $100 \text{ mm}^{-3}$  左右, 最好大于  $150 \text{ mm}^{-3}$  左右。纺丝板挤出面积的单丝数目小于大约  $0.5$  单丝/ $\text{mm}^2$ , 骤冷湿空气相对湿度 ( $R_H$ ) 至少为  $50\%$ , 温度小于  $30^\circ\text{C}$ , 典型地为  $75\%$   $R_H$  和  $21^\circ\text{C}$ , 流速大于  $10 \text{ mpm}$  左右, 最好大于  $15 \text{ mpm}$  左右, 距离至少为  $75 \text{ cm}$ , 最好为大约  $100 \text{ cm}$ , 经过一个计量末端上油盘导丝器 (以上以下亦可称集束器), 于大约  $75 \sim 150 \text{ cm}$  之

间，最好在75~125cm之间将丝集束。在从起始聚合物到成品丝的步骤中，增加RV可进一步减小丝的拉伸张力；例如部分经SPP增加RV，再通过随后的熔体挤出导流来完成。熔体挤出导流中，RV从5增加到15，拉伸张力减小大约5%。组合这些优选加工条件，可以使N66均聚物喂入丝在纺丝速度大约在5000~6000mpm时，其拉伸张力小于1.2g/d。

此外，对特定纺丝速度，通过提高延伸率( $E_b$ )，将本发明改进的熔体挤出方法应用到高纺丝速度下的高RV尼龙66均聚物，达到了增加纺丝生产能力( $P_s$ )的效果。对现有技术的此项改进见图21，其中线A和B为Chamberlin等US4,583,357实施例II中的比较组和试验组丝。RV分别为40和80，线C为本文所述的改进方法，证明本发明对Chamberlin等有重大改进。

### 实施例18

喂入纱的热物理性质用收缩率和对温度的延伸特性来表示，利用杜邦热物理分析仪(TMA)来测量，而且图18至20阐明了具有代表性的性质。

图18(线A)是在300毫克/初始旦尼尔的恒定的拉力下，使用50°C/min( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )的恒定加热速率，所得到的用经典方法绘制的尼龙喂入纱的长度对温度的百分比变化图。延伸大约在玻璃化温度( $T_g$ )下开始出现，而且在温度 $T_{II}$ 下急剧增加，我们相信， $L$ 与氢键开始断裂允许聚合物链的伸长和晶片的运动温度有关。

图18(线B)是相应于线A的动态延伸率标绘图，在此表示的是线A的每摄氏温度变化引起的长度的瞬时变化( $\Delta$ 长度，%/ $\Delta$ 温

度,  $^{\circ}\text{C}$ )。  $T_g$  和  $T_{II,L}$  之间的动态延伸率是比较恒定的, 并且在温度为  $T_{II,*}$  时 (即在约  $100-150^{\circ}\text{C}$  之间) 增至第一个最大值, 此温度与开始晶化有关。在温度为  $T_{II,*}$  至  $T_{II,U}$  范围内动态延伸率基本上保持在一比较高的水平上, 然后在与纱开始晶体熔化和轻化有关的温度  $T_{II,U}$  下骤然增加, 直到纱在一般低于熔点 ( $T_m$ ) 的温度下断裂为止。  $T_{II,U}$  一般比熔点  $T_m$  小  $20$  至  $40^{\circ}\text{C}$ 。大多数脂肪族聚酰胺显示出线 B 的对温度的动态延伸率特性, 在第一个最大温度  $T_{II,L}$  以后, 动态延伸率有微小的降低, 达到最小温度  $T_{II,**}$ , 此温度对于尼龙 66 聚酰胺来说常常选为布瑞尔 ( Brill ) 温度而且与由热稳定性较小的  $\beta$  晶型到热稳定性较大的  $\alpha$  晶形的转变有关。

图 19 表示的是在一恒定的加热速率  $50^{\circ}\text{C} (\pm 0.1^{\circ}\text{C})$  下改变拉力 (还可选张力  $\sigma$ , 表示每原始旦尼尔的毫克数) 由  $3\text{ mg/denier}$  到  $500\text{ mg/denier}$  所得到的尼龙喂入纱温度与长度变化百分比 ( $\Delta$ 长度, %) 的示意图。纱线在大于约  $50\text{ mg/d}$  (图 19, 上半部) 的拉力下延伸, 并且在小于约  $50\text{ mg/d}$  (图 19, 下半部) 的拉力下收缩。在给定的拉力下相对温度的长度瞬时变化 [ ( $\Delta$ 长度, %) / ( $\Delta$ 温度,  $^{\circ}\text{C}$ ) ] 在收缩条件下作为“动态收缩率”, 在延伸条件下作为“动态延伸率”。本发明所使用的优选喂入纱在起始张力  $5\text{ mg/d}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  至  $135^{\circ}\text{C}$  的温度下收缩, 此温度接近玻璃化温度 ( $T_g$ ) 和开始晶化的温度 ( $T_{II,*}$ ); 并且在同样的条件下具有小于零的动态收缩率 (即, 收缩随温度增加并且在初始收缩后不显示出任何自然的延伸)。

图 19 是尼龙喂入纱在  $50$  至  $500\text{ mg/d}$  的张力下, 相对温

度的动态延伸率示意图。动态延伸率的初始最大值作为主要晶化的开始并且出现温度  $T_{II}, *$ 。

图 20 是初始动态延伸率的最大值  $\{ (\Delta \text{长度}, \%) / (\Delta \text{温度}, ^\circ\text{C}) \}_{\max}$  对初始拉力/每初始旦尼尔 (或张力) 的示意图;  $(\Delta L / \Delta T)_{\max}$  如正斜率  $d(\Delta L / \Delta T)_{\max} / d\sigma$  值还随着应力的增加而增加,  $d(\Delta L / \Delta T) / d\sigma$  值一般随着聚合物相对粘度的增加和纺丝速度的增加 (即  $(RDR)_S$  的减少) 而减小。本发明所使用的优选喂入纱的特征是在应力为  $300 \text{ mg/d}$ ,  $(\Delta L / \Delta T)_{\max}$  值约为  $0.05 \sim 0.15 \%$ , 而且  $d(\Delta L / \Delta T) / d\sigma$  值在张力为  $300 \text{ mg/d}$  时为  $2 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4} (\% / ^\circ\text{C}) / (\text{mg} / \text{d})$ 。

#### 实施例 19

在实施例 19 中, 本发明 (例 XI-1) 的具有代表性的尼龙 6, 66 纱、尼龙 66 均聚物高速纺所制的纱 (例 XI-2), 和低 RV 低速纺所制的纱 (例 XI-3) 在表 XI 中被比较。本发明的纱比相应的尼龙 66 均聚物纱有较少的结晶体和有较小晶粒尺寸。本发明的纱的晶相看来更均匀, 50% 是由于较高的熔解速率 (DSC), 50% 是由于较窄的 NMR 范围。较低的平均分子取向度 (双折射法) 和更为均匀的晶相 (DSC、NMR) 可以解释它们的较低的声波模数。就象所预料到的那样, 本发明的共聚纱比尼龙 66 均聚纱的尺寸热稳定性稍微小一些, 但是在用 TMA 测量时有可比拟的动态收缩和延伸率, 它很可能表明高速纺成的纱具有较大的晶体尺寸。本发明的纱在  $80^\circ\text{C}$  时具有可比较的染色动力性能, 但在  $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  时染色速率出乎意料地缓慢。然而本发明的纱整体染色率 (MBB) 比较

大。上述原因使得本发明的纱可以通过调整染色浴温度与尼龙66均聚纱一起染色。当采用较小的牵伸应力、牵伸系数和拉伸能量测量时，本发明的纱具有较大的伸长能力，结合较低的 $1000 + mpm$ 扭转系数可用来解释本发明的纱与现有技术的纱相比有优良的可纺性。

聚酰胺相对粘度的测量Jennings在U. S. 4702875的1页栏2, 42—51行已经描述。

尼龙66中的尼龙6单体的量(表中以N6%表示)按下列方法确定:称好重量的尼龙样品被水解(通过在6N的HCl中回流接触),然后加入4-氨基丁酸作为一个内在的标准。样品被干燥并且羧酸端基被甲基化(用无水甲醇的3N HCl),并且用1/1体积比的三氯乙醚/ $CH_2Cl_2$ 来三氯酰化胺端基。蒸发掉溶剂和过量的试剂后,残留物被加入甲醇并且用气相色谱如Hewlett Packard 5710A进行色谱分析,可利用Hewlett Packard Co., Palo Alto, CA,带有火焰电离检测器的产品,使用Supelco<sup>R</sup>的柱子,6英尺×4毫米内径,用10%SP2100 on 80/100 Supelcoport<sup>R</sup>,可从Supelco公司, Bellefonte, PA购置。许多气相色谱仪、柱和载体都可用于这种测量。衍生的6-氨基己酸峰值与衍生的4-氨基丁酸峰值的面积比通过校准曲线转换成尼龙6的毫克数,然后计算得尼龙6的重量百分比。

Me 5-6单体的量的确定是通过加热2克薄片状、薄膜状、纤维状或其它形状(表面材料,如整理剂被除掉)的聚合物过夜,加热是在一含有20毫升浓盐酸和5毫升水的溶液中,100℃的条件下进行的。然后将溶液冷却到室温,己二酸沉淀出来而且可以被去除。

(如果存在  $\text{TiO}_2$ ，应该过滤或离心分离。) 1 ml 此溶液和 1 ml 3.3% 的  $\text{NaOH}$  水溶液中和。将 1 ml 乙腈加入到中和后的溶液中，摇动此混合物，形成两相。二元胺 (MPMD 和 HMD) 在上部的相中。用毛细管气相色谱，如具有 30 米 DB-5 柱 (95% 二甲基聚硅氧烷 / 5% 二苯基聚硅氧烷) 来分析 1 毫升的上部相溶液。还可以将其它的柱子和载体用于这种测量。合适的温度程序为  $100^\circ\text{C}$  持续 4 分钟然后在加热速率为  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  下升至  $250^\circ\text{C}$ 。二元胺在约 5 分钟内从柱子中流出，MPMD 首先流出。M 5-6 的百分比由 MPMD 和 HMD 峰下的积分面积的比值来计算，并且在此申请中作为 2-甲基-1,5-亚戊基己二酰二胺在聚合物中所占的重量百分比。

按照 ASTM D 1907-80 测量纱的旦尼尔数。借助于自动切断称重设备测量旦尼尔数，如 Goodrich 等在 U. S. 408434 中描述。

按 Li 在 U. S. 4521484, COL. 2, 1.61 至 COL. 3, 1.6 的描述测量抗张性能 (强度, 伸长 ( $\epsilon_b\%$ ), 模量)。模量 ( $M$ ), 经常称为“初始模量”, 当 Y 轴为拉力, X 轴为伸长负载伸长曲线的第一个适当直的部分的斜率即是。在拉长 5% ( $M_5$ ) 时的正割模量被定义为  $(\text{强度}/0.05) \times 100$  的比值, 这里强度是在拉长 5% 时的测量值。

拉伸试验的同时进行加热测量拉伸强度 ( $DT33\%$ ), 用克/每初始旦尼尔表示。这种测试操作非常方便, 以近似每分钟 180 米的表面速度将纱线从一组罗拉通过, 并通过园形热管, 在  $185 \pm 2^\circ\text{C}$  (高速纺出口的加速温度), 有 1.3 cm 直径 1 米长的纱通道, 然后送到第二组罗拉, 该组罗拉转动比第一组罗拉快以使纱在罗拉间

以 1.33 倍的拉伸比拉伸。将常规张力计放在热管和第一组罗拉之间以测量纱的张力。系数的变化由重复读数统计地确定。刚纺成的新纱需等 24 小时再做这种测量。除了拉长比由 1.05 倍代替 1.33 倍和热管温度由 135℃ 代替 185℃ 外，以同样的方式测量 @ 1.05 拉长比 (DT 5%) 的拉伸强度。利用这些装置，由下式计算平均正割模量 ( $M_5$ )

$$\frac{([M_5] / [\text{旦尼尔}])}{5} \times 100$$

(平均值由括号表示)  $M_5$  的变化百分比也可用此方法得到。

@ 1.00 拉长比 (被称为临界收缩拉长) 的强度也以象 DT 为 5% 的同样的方式被测量，只是将拉长比变为 1.00 倍和热管温度变为 75℃。

剩余拉长比为 @ 1.20 (DT RDR = 1.2) 的拉力以与 DT 5 相同的方式被测得，只是拉长比基于 1.20 倍的剩余拉长比。即：

$$\text{拉长比} = \frac{100 + E_B (\%) }{120}$$

利用此数据还可以计算系数变化的百分比。

利用 KE-2 L 型 Kanabo 张力测定仪测量动态收缩张力 (ST)，该测量仪由日本大阪 Kanabo 工程有限公司以及分设在北卡罗来那的 Charlotte 的 Toyomenka. America 有限公司制造。将 7 厘米的纱样结成纱圈，并在二个纱圈之间予以固定，用来

测量张力 ( $g$ ) 相对温度的值, 条件是初始予加负荷 5 毫克/旦尼尔, 从室温以  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的速率加热到  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。最大的收缩张力 ( $g/d$ ) ( $S_{T_{\max}}$ ) 和在  $S_{T_{\max}}$  处的用  $T_{S_{T_{\max}}}$  表示的温度被记录下来。其它的热变化也可被检测 (见图 10 的详细讨论)。

在一预拉负载下纱由温度的增加 ( $\Delta T$ ) 而引起的动态长度变化 ( $\Delta L$ ) 用杜邦热物理分析仪 (TMA) 来测量, 使用 2940 型, E. I. Du Pont de Nemours 和 Co., Inc. of Wilmington, Delaware。12.5 毫米长的纱被测量它对温度 (摄氏度) 的长度变化, 它: 1) 被小心地置于两个压配合的铝球之间, 同时保持所有的纱伸直和无应力, 纱在球外热熔切割端, 用微型点焊装置固定以避免单丝的滑脱; 2) 以  $5\text{ mg}/\text{旦}$  的初始负载测量收缩, 以  $300\text{ mg}/\text{旦}$  测量延伸; 3) 以  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  的长度作为初始长度, 用每分钟  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  的速度由室温加热到  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。每两秒钟 (即, 每隔  $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 测量一次长度变化 ( $\Delta L, \%$ ) 并且作数字记录, 然后对取样温度作图。由至少 3 个具有代表性的图可以确定平均的关系。优选的径向牵伸喂入纱在  $5\text{ mg}/\text{旦}$ , 温度范围为  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  时具有负的长度变化 (即, 纱的收缩)。

长度对温度的瞬时变化 ( $\Delta L, \%$ ) / ( $\Delta T, \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 在收缩条件下 ( $5\text{ mg}/\text{旦}$ ) 被称为动态收缩率, 在延伸条件下 ( $300\text{ mg}/\text{旦}$ ) 被称为动态延伸率, 可以由原始数据通过浮动平均计算来获得而且重新对取样温度作图。优选的经向拉长喂入纱在  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度范围内具有负的动态收缩率 (即, 纱在初始的收缩后不伸长)。在延伸条件下 ( $300\text{ mg}/\text{旦}$  预加负载) ( $\Delta L/\Delta T$ ) 的值被发现随着温度的增加而增加, 到达中间的最大温度值约为  $110$

至 $140^{\circ}\text{C}$ ，在约 $160-200^{\circ}\text{C}$ 时其值稍微减小，然后在纱熔化以前开始软化时急剧增加（见图7）。出现在约 $110^{\circ}\text{C}-140^{\circ}\text{C}$ 之间的 $(\Delta L/\Delta T)$ 的中间最大值被称为 $(\Delta L/\Delta T)_{\text{max}}$ 并且被用作聚合网状织物在拉力和高温下的流动性的测量。优选的经向拉长喂入纱有一 $(\Delta L/\Delta T)_{\text{max}}$ 值，在 $300\text{mg}/\text{d}$ 下测量，小于约 $0.2(\%/^{\circ}\text{C})$ ，优选的小于约 $0.15(\%/^{\circ}\text{C})$ 和大于约 $0.15\%/^{\circ}\text{C}$ 。

聚合物网状织物的另一个重要特性是它的 $(\Delta L/\Delta T)_{\text{max}}$ 值对张力增加的敏感性，此处张力被定义为 $(\Delta L/\Delta T)_{\text{max}}$ 对 $\sigma_{\text{D}}$ 的图在 $\sigma_{\text{D}}$ 值为 $300\text{mg}/\text{d}$ 处的正切（以 $d(\Delta L/\Delta T)_{\text{max}}/d\sigma_{\text{D}}$ 表示），可对独立的预张力由 $3\text{mg}/\text{d}$ 到 $500\text{mg}/\text{d}$ 的样品测定得应该值（见图5和6）。选择 $300\text{mg}/\text{d}$ 张力值是由于它接近经向牵伸松弛区的适宜张力水平（即，在图2中罗拉17与18之间）。

相对拉伸曲线的热拉伸应力被用于模拟牵伸喂入纱对径向牵伸比（ $WDR$ ）和牵伸温度（ $T_{\text{D}}$ ）增加的响应。牵伸张力（ $\sigma_{\text{D}}$ ）的测量与 $DT33\%$ 的相同，只是纱速减至每分钟50米，测量进行100米长，而且象所描述的那样利用不同的温度和牵伸比。牵伸张力（ $\sigma_{\text{D}}$ ）用克/牵伸旦表示；即， $\sigma_{\text{D}} = DT(\text{g}/\text{d}) \times DR$ ，而且在 $75^{\circ}\text{C}$ 、 $125^{\circ}\text{C}$ 和 $175^{\circ}\text{C}$ 时对牵伸比（ $DR$ ）作图（见图20）。牵伸张力（ $\sigma_{\text{D}}$ ）在 $DR$ 值大于约1.05（即，在此范围点以上）到开始出现应变硬化（即，残留伸长率（ $RDR$ ） $_{\text{D}}$ 约为1.25）这一段范围内随着拉伸比而线性地增加，拉伸应力对拉伸比的最适当的线性图的斜率被称为拉伸系数（ $M_{\text{D}} = \Delta\sigma_{\text{D}}/\Delta DR$ ）。

拉伸应力 ( $\sigma_D$ ) 的值和拉伸系数 ( $M_D$ ) 随着拉伸温度 ( $T_D$ ) 的增加而降低。通过选择喂入纱的类型和拉伸温度 ( $T_D$ ) 可以将拉伸张力 ( $\sigma_D$ ) 和拉伸系数 ( $M_D$ ) 控制在所希望的水平。优选的拉伸喂入纱具有的拉伸张力 ( $\sigma_D$ ) 在约 1.0 和约 20 g/d 之间, 拉伸系数 ( $M_D$ ) 在约 3 到约 7 g/d 之间, 这是在 75 °C 下被测量的, 而且是取自一最适当的拉伸张力  $\sigma_D$  对拉伸比的线性图 (见图 20 和 21) 中在拉伸比 ( $D_R$ ) 为 1.35 处。选 75 °C 是由于我们发现大多数尼龙的适于纺织的喂入纱达到了它们的最大收缩张力而且还没有开始经受重要的再结晶过程 (即, 在网状织物被热再结晶作用变性之前, 这可以更多的表示出纺成的聚合物链网状织物在高于其玻璃化温度 ( $T_g$ ) 时的物理特性)。

表观牵伸能量 ( $E_D$ )<sub>a</sub> 是牵伸模量随着温度 (75 °C、125 °C、175 °C) 的增加而减小的速率, 其定义为牵伸模量的对数  $\ln(M_D)$  与  $\{1000 / (T_D, \text{°C} + 273)\}$  的图的斜率, 假定与温度成阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 型关系 (即,  $M_D = A \exp(E_D / RT)$ , 其中  $T$  是开尔文度数,  $R$  是通用气体常数, “ $A$ ” 是材料常数。优选的牵伸喂入纱具有的表观牵伸能量 ( $E_D$ )<sub>a</sub> ( $= E_D / R = \Delta(\ln M_D) / \Delta(1000 / T_D)$ , 其中  $T_D$  是开尔文度数) 约为 0.2 至约 0.6 (g/d)<sup>0</sup>K。

染料差异方差是用于测量径向牵伸纱的最终染色的均匀性, 定义为在一美州编织软鞋上按照这里描述的 MBB 染色步骤进行染色, 在轴向和径向上分别测量  $K/S$  的方差差异。径向的编织品的  $LMDR$  被发现与径向牵伸纱的染料差异方差成反比 (轴向  $K/S$  方差——径向  $K/S$  方差)。本发明的径向牵伸过程与牵伸温度、牵伸程度、松

弛温度和松弛程度相对比以减小径向牵伸纱产品的染料差异方差 (DDV)。

沸水收缩 (BOS) 的测量是按照 U. S. 3772872 中第 3 栏第 49 行至第三栏第 66 行的方法进行。沸水收缩后的热定型收缩率 (HSS/ABO) 的测量是将一束试验纱浸入沸水中然后将它放入一热炉中并且测得收缩量。更特别地, 在 3000 旦尼尔的试验纱束上悬挂 500 g 的砝码 (6000 旦尼尔圈) 以使作用在纱上的力为 83 mg/denier, 并且测量纱束的长度 (L1)。然后用 30 g 砝码替代 500 g 砝码并且将称重的纱束浸入沸水中 20 分钟, 移出后在空气中干燥 20 分钟。然后将纱束挂在一个 175 °C 的炉中 4 分钟, 移出, 用 500 g 砝码代替 30 g 砝码并且测量纱束的长度 (L2)。“沸水收缩后的热定型收缩率”通过下式计算:

$$\text{沸水收缩后的热定型收缩率}(\%) = \frac{L1 - L2}{L1} \times 100$$

沸水收缩后的热定型收缩率 (HSS/ABO) 大于 BOS, 即, 这种纱在 175 °C ABO, DHS 连续收缩, 较好地实现均匀染色和整理。

静态干热收缩率 (DHS90 和 DHS135) 是通过 U. S. 4134882, 第 11 栏第 11 行, 42—45 中描述的方法来测量的, 所不同的是炉温是 90 °C、135 °C 和 175 °C, 用这些温度分别取代 160 °C。

24 小时回复率是测量纱在过去 24 小时时间后的回复的量。测量条件是 150 cm 长的样品纱在 70 ± 2 °F 和 65 ± 2 % (相对

湿度)下2小时,制成一个由合适的支撑物悬挂着的纱圈,挂一砝码在圈上,此砝码在纱圈上产生一个 $0.1 \text{ mg/denier}$ 的张力,测量纱圈长度( $L_1$ ),移走砝码,让纱经过24小时,于是挂上相同的砝码在圈上并且测量圈的长度( $L_2$ )。

$$24 \text{ 小时回复率}(\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100$$

纱的整理剂(F O Y)的测量是这样的,将含整理剂的纱样置于四氯乙烯中,它可以使从纱上除掉整理剂。从纱上所除掉的整理剂的量是通过红外线技术在 $3.4(2940 \text{ cm}^{-1})$ 对四氯乙烯来确定的。吸收比是在整理剂中的所有可吸收的溶剂化合物的量度。F O Y通过下式来计算:

$$\text{F O Y}(\%) = \frac{\text{从纱中除掉的整理剂重量}}{\text{含整理剂的纱的初始重量}} \times 100$$

对于这种新纱的适合的整理剂是下列整理剂组分的组合物7.5%的水乳液:约43份(所有的整理剂组分的份额都以重量表示)椰子油,约22份含14个碳原子的醇与 $(\text{PO})_x/(\text{EO})_y/(\text{PO})_z$ 的共聚物,其中X可以是5—20(优选10);Y可以是5—20(优选10)和Z可以是(1—10)(优选1.5),约22份混合的含10个碳原子的醇乙氧基化物( $>10 \text{ mol}$ 的氧化乙烯单元),约9份的烷基聚乙二醇酯,约4份脂肪酸钾盐,约0.5份(烷基苯);亚磷酸盐。这种整理剂通过已知的方法用于纱线,其F O Y约为0.5%的水平。

聚酰胺纱的交织水平是通过针刺技术来测量的，此技术主要包括将针插入运动着的纱线中，并且测量纱的两点间长度（cm），一点为针插入处，另一点为预先确定的作用于针上的力能起作用的地方。对于 > 3.9 旦尼尔的纱，预先确定的力是 15 克；对于 ≤ 3.9 旦尼尔的纱，预先确定的力是 9 克。取 20 个读数。对于两点间的每个长度，取整数，舍去小数，舍去数据 0，此整数取以 10 为底的 Log 值并且乘以 10。对于 20 个读数的每一个，其结果取平均值并且做为交织水平记录下来。

变形丝的膨松度（卷曲）和收缩率可以通过下面的 Lawson—Hemphill 变形丝试验装置（TYT）来测量：合适的测试仪是 30 型，由 Lawson—Hemphill 出售，Inc., P. O. Drawer 6388, Spartansburg, SC。四个纱长度尺寸以下列顺序得到：（1）在非常小的张力下的长度（纱卷曲是存在的）（ $L_1$ ）；（2）在刚刚足以拉直纱线的长度（ $L_2$ ）；（3）在非常低的张力下加热使纱进一步弯曲的长度（所测的纱是卷曲的）（ $L_3$ ）；（4）在刚刚足以拉直纱线的最终的纱的长度（ $L_4$ ）。卷曲通过下式计算：

$$\text{卷曲}(\%) = \frac{L_2 - L_3}{L_2} \times 100$$

收缩率通过下式计算

$$\text{收缩率}(\%) = \frac{L_2 - L_4}{L_2} \times 100$$

使用下列测试条件：10米样品长；样品速度每分钟100米；加热器温度120℃；一个400mg的砝码被用于近似40旦尼尔的纱在第一个区域传感器上的校准，一个200mg的砝码被用于近似20旦尼尔的纱，而且第二个区域的喂入罗拉速度被调整为在中间和第二个区域的喂入罗拉之间产生近似2克的线张力，而且一个20克的砝码被用于第一个区域的传感器上。

变形张力前针板 ( $T_1$ ) 和后针板 ( $T_2$ ) 张力，以克/初始喂入纱旦尼尔来表示，可以用 Rothschild 电子张力仪来测量。R-1192A型的操作条件是：0至100克的测量头；量程=25（称量显示0至40克）；用 Lawson-Hemphill 张力仪校正装置校准。Rothschild 张力测定仪和 Lawson-Hemphill 张力仪校准装置是在商业上可购的：Lawson-Hemphill 出售，Inc., P O Drawer 6388, Spartansburg, S C。前针板张力 ( $T_1$ ) 还可以用张力  $\sigma_1$  来表示， $\sigma_1 = T_1 \times$  变形率，( $TDR$ ) 和后针板张力  $\sigma_2 = \sigma_1 \times (T_2 / T_1)$ 。另一个重要的变形参数，变形率模量，( $M_{TD}$ ) 是前针板应力的变化 ( $\Delta \sigma_1$ ) 除以变形率的变化， $\Delta TDR$  (即， $M_{TD} + \Delta \sigma_1 / \Delta TDR$ )。

动态率伸应力 ( $\sigma_{DD}$ )，以〔率伸张力  $\times$  率伸比〕来表示，在加热时，测量正在率伸和加热的纱。将纱通过一组夹持罗拉很方便地进行这种测试，夹持罗拉以每分钟50米表面速度转动，在  $75 \pm 2$ ℃ 时使纱通过一圆柱形的具有1.3cm直径的热管，1米长的纱通道，然后到达第二组夹持罗拉，该罗拉初始速度与第一组相同，然后快于第一组罗拉，以便纱在两组罗拉间被拉长，20秒内，由一初

始拉长比  $1.0 \times$  至最终的  $1.60 \times$ 。动态负载 ( g m s )—牵伸率曲线用一长带记录仪记录。用克/牵伸旦尼尔表示的动态牵伸应力 ( $\sigma_{DD}$ )，用克/初始旦尼尔表示动态牵伸张力 ( D D T ) 乘以牵伸比  $D_R$  ( 即， $\sigma_{DD} = D D T ( g / d ) \times D_R$  )。动态牵伸模量 ( $M_{DD}$ ) 被定义为每牵伸率 ( $D_R$ ) 的改变的牵伸应力的变化 ( $\Delta \sigma_{DD}$ ) ( 即， $M_{DD} = \Delta \sigma_{DD} / \Delta D_R$  )。动态  $\sigma_{DD}$  和  $M_{DD}$  在  $1.35 \times$  牵伸比和  $75^\circ\text{C}$  时被测量。选择  $75^\circ\text{C}$  是由于它接近晶核化之前的最大收缩张力的温度，而且在玻璃化温度之上又在重结晶引起的显著变化之前。

扭转模量 ( $M_T$ )：纤维制品的扭转特性对纤维制品的加捻和变形加工能力有一定的影响。本发明的纱的扭转模量 ( $M_T$ ) 为  $15 + \%$  低于均聚物 N 6 6 纱。这种分析的原理是扭矩平衡法，试样被扭成一定的角度，所产生的力矩与已知粘度的转动着的粘性液体所提供的力矩相平衡。扭转应力/应变曲线的计算是由用 Toray 扭转刚性分析仪 ( 现代工业股份有限公司，Otsu, Shiga 520, 日本 ) 所测定的扭转卷曲曲线来计算，详见 M Okabayashi 等人在纺织研究杂志 46 卷，429 页后，( 1976 ) 中的描述，所用的样品长为  $2.05 \text{ cm}$ ，60 圈，取样频率 2 秒，S-20 粘度标准油，由巴拿马佳能 ( Cannon ) 仪器公司州立技术学校提供。液体粘度随着温度的变化数据被校正，扭转模量的计算方法是按照 W. F. Knoff 在材料科学学问杂志，第 6 卷，12 期，第 1392 页 ( 1987 ) 中所描述的进行。其它的适于这种测量的仪器是 KES-Y-1-X 纤维制品扭转测试仪，由日本京都 Kato 技术公司，股份有限公司制造。

聚酰胺纤维织物的密度的测量是利用标准的密度梯度柱技术来测量，其中使用了四氯化碳和正庚烷液体，温度为25℃。

熔化特性，包括初始熔化速率，的测量是通过微分扫描热量仪(DSC)或差热分析仪(DTA)来进行的。有几种仪器适于这种测量。其中的一种是杜邦热分析仪，由E. I. Du Pont de Nemours and Company of Wilmington, De 制造。3.0 ± 0.2 mg的样品被放入一带盖的铝容器中，并且在一卷曲装置中被卷曲，这些装置全由仪器制造者提供。以每分钟20°的速度加热样品，测量其熔点(T<sub>M</sub>)，每分钟50°的速度用于检测低温转变，由于在加热期间再结晶很快，一般看不见这种转变。加热在氮气环境下进行(进口流速每分钟43毫升)，用由仪器制造者提供的玻璃球罐覆盖。样品熔化以后，在氮气环境下以每分钟10°的冷却样品速度来确定冷却放热。本发明的纱的熔点(T<sub>m</sub>)，就象所预期的共聚物与均聚物的关系那样，对于共聚物中的共聚单体的每一个重量百分比熔点降低约1℃，然而就象由熔化曲线的初始斜率所表明的，由第一个衍生峰值高度所测量的那样，本发明的纱的熔化速率比可比的纱高将近50%，这是出乎意料的。

纤维织物的光学参数的测量是按照Frankfort和Knox在U. S. 4134882中，第9栏第59行至第10栏第65行中所描述的方法进行，只是有下列特例和补充。首先要取代Polaroid T-410胶片和1000X图象放大率，用高速35mm胶片记录示波器扫描，用300X放大率记录光波干涉图案。也可以应用适合的给出同样结果的电子图象分析法。第二，在第10栏，第26行的一单词“than”被“and”代替以改正印刷错误。由于本发明的

纤维织物与 4 1 3 4 8 8 2 中的那些不同，由相同的  $n_{\parallel}$  和  $n_{\perp}$  计算得的附加参数分布在  $\pm 0.05$ 。这里的  $\pm$  考虑为以纤维织物图象为中心的相对的两侧。各向同性的在  $\pm 0.05$  时折射率 (RISO) 由下列关系确定：

$$RISO(0.05) = [(n_{\parallel})(0.05) + 2(n_{\perp})(0.05)] / 3$$

任何光学参数的最终平均值被定义为两值的平均数，例如在  $\pm 0.05$  时：

$$\langle RISO \rangle = (RISO(0.05) + RISO(-0.05)) / 2$$

而且对于双折射也是相似的。

晶化完全指数和表观晶粒尺寸：晶化完全指数和表观晶粒尺寸可由 X 射线衍射扫描得到。这些种组成的纤维织物的衍射图象的特征是显著的赤道 X 射线反射，峰值出现在散射角近似为  $20^{\circ}$  —  $21^{\circ}$  和  $23^{\circ}$  —  $24^{\circ}$  处。

这些种纤维织物的 X 射线衍射图象可以用一反射型 X 射线衍射仪获得 (菲力甫电子仪器, Mahwah, N. J., cat. no. PW 1075/00)，使用一衍射束单色仪和一闪爻检测器。强度数据可以用一个速率计和通过一计算机化的数据收集/分解系统来测量。获得衍射图象所用的仪器调节如下：

扫描速度每分钟  $1^{\circ}$  —  $2^{\circ}$ ；

逐步变化的增量  $0.025^{\circ}$  —  $2^{\circ}$ ；

扫描范围  $6^{\circ}$  至  $38^{\circ}$ ， $2\theta$ ；

脉冲高度分析仪，“微分的”。

对于晶化完全指数和表观晶粒尺寸两者的测量，衍射数据通过一计算机程序来使之变光滑，确定基线和测量峰的位置和高度。

尼龙66, 尼龙6及尼龙66与尼龙6的共聚物结晶度的X射线衍射量就是晶化完全指数(CPI)(按照P. F. Dismore和W. O. Statton, 聚合物科学杂志, C部, 13期, 133—148页, 1966年)。可发现在 $21^\circ$ 和 $23^\circ 2\theta$ 处的两个峰的位置有改变, 并且随着结晶度的增加, 峰值进一步移开并且接近基于Bunn-Garner尼龙66结构的“理想”位置所对应的位置。这种峰位置的移动提供了测量尼龙66的晶化完全指数的基础:

$$CPI = \frac{\{d(\text{表面})/d(\text{内部})\} - 1}{0.189} \times 100$$

其中 $d(\text{表面})$ 和 $d(\text{内部})$ 是Bragg ‘d’间距, 峰值分别在 $23^\circ$ 和 $21^\circ$ 处, 分母0.189是 $d(100)/d(010)$ 的值, 由Bunn和Garner所报导的晶化很好的尼龙66的值(Proc. Royal Soc. (London), A189, 39, 1947)。一个等价的和更有用的关系式, 基于 $2\theta$ 值, 是:

$$CPI = \{2\theta(\text{表面})/2\theta(\text{内部}) - 1\} \times 546.7$$

表观晶粒尺寸: 表观晶粒尺寸的计算是测量赤道衍射峰的半高峰宽度。由于这两个赤道峰相交, 半高峰宽的测量是基于在半高时的半个宽度。对于 $20^\circ - 21^\circ$ 的峰, 半最大峰高度的位置被计算, 并且对于此强度的 $2\theta$ 值根据小角度侧被测量。将在这个 $2\theta$ 值和在最 大峰高处的 $2\theta$ 值之间的差值乘以2给出半高峰(或‘线’)宽度。对于 $23^\circ$ 的峰值, 半最大峰高的位置的计算, 以及对于此强度的 $2\theta$ 值的测量都在大角度侧; 将在此 $2\theta$ 值和在最 大峰高处的 $2\theta$ 值之间的差值乘以2给出半高峰宽度。

在这种测量中，只需校正仪器的谱线变宽误差；所有其它的谱线变宽作用都被认为是晶粒尺寸的结果。如果‘B’是样品的测量线宽，校正的线宽‘β’是

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

其中‘b’是仪器的谱线变宽常数。‘b’可通过测量硅晶粉样品的衍射图象在近似为  $2\theta = 20^\circ$  处的峰线宽度来确定。

表观晶粒尺寸 (ACS) 被给出

$$ACS = (K\lambda) / (\beta \cos\theta),$$

其中 K 被取为 1 (单一)

λ 是 X 射线波长 (在此为  $1.5418 \text{ \AA}$ )；

β 是径向校正线宽；θ 是 Bragg 角的一半 (就象由衍射图象得到的，所选的峰值的  $2\theta$  值的一半)。

X 射线定位角：一束直径约为  $0.5 \text{ mm}$  的丝线被小心地缠在样品架上，保持丝线基本平行。在放满的样品架中的丝线被暴露在由菲力甫 X 射线发生器 (12045 B 型)，所产生的 X 射线束中，这种可用的发生器出自菲力甫电子仪器。样品丝的衍射图象由 Kodak DEF 直接暴露 X 射线胶片 (目录号 154—2463) 来记录，使用 Warhus 针孔摄象机。摄象机中的平行光管直径  $0.64 \text{ mm}$ 。暴露过程接续进行约 15 至 30 分钟 (或一般暴露时间长得足以使在  $\sim 1.0$  的光密度处，要被测量的衍射特性被记录下来)。衍射图象的数字化图象用一视频摄象机来记录。透射射线强度用一黑白基准来标定，灰色度 (0—255) 转换成光学密度。尼龙 66、尼龙 6 及尼龙 66 和尼龙 6 的共聚物的衍射图象在  $2\theta$  近似为  $20^\circ - 21^\circ$  和  $23^\circ$  有两个突出的赤道反射；表面 ( $\sim 23^\circ \text{ C}$ ) 反射被用于测量

定位角。等值排列的方位扫描通过这两个所选的赤道峰值（即，图象的每一侧的表面反射）的数据可用插值法由数字化图象数据库得到；所构造的排列使一个数据点相应于  $1/3$  弧度。

定位角 ( $\theta_A$ ) 是以赤道峰值的半最大光学密度处的弧长度（对应于最大密度的 50% 处的点的角度），校正织物底子。由峰值的每侧的半高点之间的数据点数来计算定位角（使用插值法，此值不是整数）。测量两个峰值，用两个测量值的平均值来得到定位角。

长期间隔和标准化的长期强度：长期间隔 (LPS) 和长期强度 (LPI) 用由 Anton Paar K. G., Graz, Austria 制造的衍射计，以一 Kratky 小角度来测量。衍射计被安装在菲力普 XRG 3100 X 射线发生器的线焦点处，此发生器装备有一长的灵敏的中心 X 射线管，操作在 45 kV 和 40 mA。在 6 度的离开角处观察 X 射线焦点；而且光束宽以 120 微米的狭长入口所确定。来自 X 射线管的铜 K- $\alpha$  辐射线被一个 0.7 mm 的镍过滤器过滤而且用一个装有对称地让 90% 的铜 K- $\alpha$  射线通过的脉冲高度分析仪的 NaI(Tl) 闪烁计数器来检测。

尼龙样品的准备是在一含有 2 cm 直径的孔的支架周围互相平行地缠绕纤维织物。被织物覆盖的面积约为 2 cm 乘 2.5 cm 而且典型的样品含有约 1 克尼龙。样品的实际量是通过测量由遭受强的铜 K- $\alpha$  X 射线信号的样品和调整样品的厚度直到 X 射线束的透射率接近为  $1/e$  或 0.3678 为止所带来的射线强度减弱来确定的。为测量透射率，一种强散射体被放入衍射位置，而且将尼龙样品插在它的前面，于是散射体处在射线束狭缝的另一边。如果所测得的没有减弱的强度是  $I_0$ 。和减弱的强度是  $I$ ，那么透射率  $T$  是  $I/I_0$ 。透射

率为  $1/e$  的样品有一最优的厚度，因为大于或小于这个最优厚度的样品的衍射强度将小于最优厚度的样品。

尼龙样品的安装使织物的轴向与射束的长度方向相垂直（或与检测器的移动方向相平行）。对于 Kratky 衍射计观察水平焦点，纤维织物的轴与桌面相垂直。在  $0.1$  和  $4.0$  度  $2\theta$  之间收集 180 个扫描点，如下所述：在  $0.1$  和  $1.1$  度之间 81 个步长为  $0.0125$  度的点；在  $1.1$  和  $3.1$  度之间 80 个步长为  $0.025$  度的点；在  $3.1$  和  $4.0$  度之间 19 个步长为  $0.05$  的点。每一次扫描时间用 1 小时，并且每个点用 20 秒的时间。结果数据用一抛物线来拟合并且去掉仪器的本底。仪器的本底，即没有样品时获得的扫描，乘以透射率  $T$ ，并且逐步地从样品扫描中去掉。然后扫描数据点对样品厚度作校正，乘以一校正因子  $C_F = -1.0 / (eT \ln(T))$ 。这里  $e$  是自然对数的底， $\ln(T)$  总是负值并且  $C_F$  是正值。还有，如果  $T = 1/e$ ，则对于最优厚度的样品来说  $C_F = 1$ 。然而， $C_F$  总是大于 1 的，而且由不为最优厚度的样品对观察到的具有最优厚度的样品来校正强度值。对于厚度比较接近最优的样品， $C_F$  一般可被保持在小于  $1.01$ ，所以，样品厚度的校正可以保持比一百分比数小，此百分比数是在由计数统计所不确定地强加的范围內。

所测量的强度是由反映物引起的，它们的衍射矢量平行于织物的轴。对于大多数尼龙织物来说，反映物在  $1$  度  $2\theta$  附近被观察。为了确定这种反映物的位置和强度，在峰值下方首先画一底线，此线为在高于和低于峰值自己的角度处的衍射曲线的正切线。然后用一条平行于正切底线的线画出近于它的表观最大值但一般在较高一点的  $2\theta$  值

处的峰值的正切。如果样品底子被去掉， $2\theta$ 值的正切点的位置是最大值的位置，所以取这个值。长期间隔LPS由Bragg定律利用如此得到的峰值位置来计算。对于小角度，归纳为：

$$LPS = \lambda / \sin(2\theta)$$

峰的强度LPI被定义为在曲线的正切点和它下面的底线之间的垂直距离，以每秒计算。

Kratky 衍射计是一个单射线束仪器并且所测得的强度在标准化之前是任意的。所测得的强度可能随着不同仪器而变化，对于给定的同一个仪器，由于X射线管的老化，强度值会随着不同的测量时间而变化，变化发生在发光晶体的定位、偏移和磨损。对于样品间的定量比较，所测得的强度用一个稳定的、标准的参考样品之比来标准化。这种参考物选一种尼龙66样品（T-717纱，由E. I. du Pont Co., Wilmington, De. 制造），在本专利的第一个样品中（喂入纱1）它被用作喂入纱。

声波模数：声波模数的测定就象Pacofsky U. S. 3748844第5栏第17至38行所报道的，这篇专利所公开的内容被具体实施，只是织物的条件改为24小时， $70^{\circ}\text{F}$ （ $21^{\circ}\text{C}$ ），试验前为65%相对湿度并且尼龙织物在每旦尼尔0.1克拉力下试验，而不是所参考的专利的聚酯纤维所报道的0.5—0.7。

低聚物沉淀的加速老化过程：一捆纱被放在控制的温度（ $37.8^{\circ}\text{C}$ ）和湿度（90%RH）环境下168小时，然后在 $20^{\circ}\text{C}$ 和50%RH条件下平衡24小时。经检验后，18000米纱被放到一陶瓷导件上，预应力为 $0.1\text{g}/\text{d}$ 在500mpm下。在导件上形成的沉淀物用甲醇溶解到一个预先称重的铝盘中。使甲醇

汽化，将盘和沉淀物称重。盘重的增加归因于沉淀物。沉淀物的量以每克纤维的沉淀物的克数乘以  $10^6$  来表示。发现沉淀速率一般随着  $R V$  值的增高而增加。在尼龙66聚合物中的M P M D的混合物，在高的纺织速度下许可使用低  $R V$  值的聚合物以提供平衡牵张力小于  $1.2 \text{ g/d}$  并且提供可接受的低的沉淀速率。

交叉极化 Combined with "magic angle spinning" (C P / M A S) 是核磁共振 (N M R) 技术，被用于收集描述共聚物和均聚物在其结构和成份方面的差别的光谱数据。特别是，用C P / M A S 得到的固态的碳13 (C—13) 和氮15 (N—15) N M R 数据可被用于测定聚合物的晶相和非晶相。这种技术由 Schafer 等人在大分子10, 384 (1977) 中和 Schafer 等人在磁共振杂志34, 443 (1979) 中描述，最近由 Veeman 和其合作者们在在大分子22, 706 (1989) 中进行描述。

与聚合物的非晶相有关的结构资料可由上面提及的 Veeman 所描述的技术和 VanderHart 在大分子12, 1232 (1979) 和大分子18, 1663 (1985) 中的描述得到。

影响分子运动的参数可由一种包括C—13 T1 和C—13 T1rho 的技术得到。Torchia 发展了C—13 T1, 并且在磁共振杂志, Vol. 30, 613 (1978) 中描述。C—13 T1rho 的测量由 Schafer 在大分子10, 384 (1977) 中进行描述。

自然丰度 N—15 N M R 数据加上C—13 固态N M R 分析所得到的数据形成了完整的信息。这种分析还可提供由 Mathias 在聚

合物通讯29, 192 (1988)中所阐述的聚合物的晶体结构分布资料。

### M B B染色性

为了M B B染色的测试, 准备一组42个纱样, 每个试样重1克, 制样时最好将纱线喷到一个小盘上。9个试样用于比较; 剩下的用于测试。

然后将全部样品浸到含有140 ml标准缓冲溶液和80 ml 1.22% 蒽醌磨蓝色BL (缩写为M B B) (C. I. 酸兰色122)的54升染色水溶液中进行染色。最终的溶液PH为5.1。溶液以3—10 ~ /min速度由室温增加到T<sub>DYE</sub> (染色转变温度, 在此温度, 染料吸收速率有一突然增加) 并保持温度3—5分钟。染过色的样品被冲洗、干燥而且用反射比色计测量染色深度。

染色值可以通过由反射系数读数计算K/S值来确定。关系式是:

$$\text{M B B 染色性} = \frac{K/S_{\text{样品}}}{K/S_{\text{比较}}} \times 180, \quad K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

其中R为反射系数值。值180是以一个已知的基准来调整和标准化控制样品的染色性。

### A B B染色性

与M B B染色性相同的方式准备一些样品。将所有的样品浸入含有140 ml标准缓冲溶液, 100 ml 10% Merpol LFH (一种液体, 由E. I. Du Pont de Nemours and Co. 生产的非离子型清洁剂) 和80—500 ml 0.56% 茜素菁蓝SAP (缩写为A B B) (C. I. 酸蓝45)的54升染色

溶液中进行染色。最终的溶液  $P_H$  为 5.9。溶液温度以  $3-10 \sim /min$  由室温增加到  $120 \sim C$ ，并且保持在这个温度下 3—5 分钟。染过色的样品被冲洗干燥并且用反射比色计来测量染色深度。

染色值可以通过由反射系数读数计算  $K/S$  值来确定。关系式是：

$$A_{BB} \text{ 染色性} = \frac{K/S \text{ 样品}}{K/S \text{ 比较}} \times 180, \quad K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

其中  $R$  = 反射系数值。值 180 被用于调整和标准化控制样品的对于根据织物提供一个 LMDR 表示所测得的  $K/S$  的 %CV 的染色性。

染色转变温度是染色期间在此温度下织物结构张开足以引起染料的吸收率的突然增加。它与聚合物的玻璃化温度、织物的热物理过程以及与染料分子的尺寸和结构有关。然而，对于特定的染料，染色转变温度可以被看作是织物“孔”尺寸的间接度量。

染色转变温度对于 C. I. 酸蓝 122 染料可以如下法测得：将纱在含有每克纱样 800 克溶液的浴器中预洗。加入  $0.5 g/L$  焦磷酸 4 钠盐和  $0.5 g/L$  Merpol (R) HCS。以  $3 \text{ } ^\circ C/min$  的速率升高浴温，直到浴温为  $60 \text{ } ^\circ C$  为止。在  $60 \text{ } ^\circ C$  时持续 15 分钟，然后漂洗。注意预洗温度不得超过织物的染色转变温度。如果染色转变温度似乎接近于此洗涤温度，这个预洗过程应当在一较低的洗涤温度下进行。调整浴温为  $30 \text{ } ^\circ C$ ，并且加入占织物重量 1% 的 C. I. 酸蓝 122 和  $5 g/L$  磷酸钠。用 M. S. P 和乙酸调节  $P_H$  到 5.0。加入纱样并且以  $3 \text{ } ^\circ C/min$  的速率将浴温升至  $95 \text{ } ^\circ C$ 。

浴温每升高  $5 \text{ } ^\circ C$ ，从染色浴器中取出  $\sim 25 ml$  染色液样。冷却样品至室温并且以水为参照物用分光光度计在最大吸光度约 633

$n$  下测量每个样品的吸光度。计算染料消耗%并且将染料消耗%对染色浴温作图。沿着曲线的两段直线部分的每段做横切线。在横切线处的温度是染色转变温度 ( $T_{DYE}$ )，它是织物结构稀疏性的一种量度，对于径向牵伸纱优选的  $T_{DYE}$  值小于约  $65^{\circ}\text{C}$ ，特别是小于  $60^{\circ}\text{C}$ 。

旦尼尔变化分析器 (DVA) 是一种电容仪器，利用与 Uster 相同的原理，用于测量旦尼尔变化。DVA 测量超过 240 米样品的长度的每 1/2 米的旦尼尔数变化，而且表示出这些测量的 %CV。它还表示出伸展的旦尼尔%，这是对于 8 个 30 米的样品的高的减低的读数的平均值。利用 DVA 得到的表格中的数据报道出了变化系数 (DVA %CV)。

动态机械分析试验是按下列步骤进行的。使用一种装备有一“自动电子振动”计算机化配套元件的“流变电子振动”DDV—IIC 和一种 IMC—1 炉，是由 Imass, Inc., Hingham MA 制造的。还使用标准的不锈钢的样品支座杆和织物夹子，也是由 Imass, Inc. 制造的。适用于自动电子振动的计算机程序已被修改以便在  $-30$  至  $220^{\circ}\text{C}$  的温度范围内对样品的加热速率和静态张力保持恒定和可以选择。还已经修改了打印静态张力、时间和取数据点时的样品长度，以便始终不变的张力和加热速率可以被进一步证实以及可以在恒定的张力下测量对温度的收缩率。这个计算机程序没有包含对根据夹子质量和负载杆来进行的校正，所有的操作和计算，除了上面描述的以外，都按照由 Imass 对自动电子振动器所提供的进行。

本发明对样品的测试，使用相应于每旦尼尔 0.1 克的静态张力

(基于测试前旦尼尔)。所用的加热速率为  $1.4 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测试频率为  $110 \text{ Hz}$ 。计算机化的设备近似每  $1.5$  分钟取一个读数，但这不是不变的，因为调整样品的长度后为保持静态张力不变，计算机所需要的时间是不同的。最初的样品长度为  $2.0 \pm 0.1 \text{ cm}$ 。测试所进行的温度范围是  $-30$  至  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 。通过将纱折迭或分开来使样品的旦尼尔数调整为  $400 \pm 30$ ，以保证热和静力在负载杆范围的中部。

通过下面的方法确定  $\Delta$  的正切和  $E''$  峰值的位置。首先，由一个适当的参数对温度的标绘图来估计峰值的近似位置。峰值的最终位置由最小二乘法来确定，适用一个二次多项式，在所估计的位置的  $\pm 10$ — $15$  度的范围里计算，认定温度为独立变量。峰值温度取为这个多项式的最大值的温度。过渡温度，即弯曲点的温度，可被类似地确定。由一个标绘图来估计近似的弯曲点。然后，覆盖由一个明显的平顶至另一个的过渡区域的足够的数点，适用于一个三项多项式，认定温度为独立变量。过渡温度取为最终多项式的弯曲点。 $100 \text{ }^\circ\text{C}$  附近（见图 1 2） $E''$  峰值温度（ $T_{E'' \text{ max}}$ ）被取为  $\alpha$  过渡温度（ $T_A$ ）的指示值，而且对于均匀染色性来说，重要的是使这个值比较低（即，低于  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，优选为低于  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ，最好为低于  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ）。

染色速率实验方法：

众所周知，尼龙织物的染色速率特别强的依赖于结构。尼龙织物中的染料的径向和轴向扩散系数可以根据普林斯顿纺织研究所，N. J.，在染料传递现象，进展报告 1 5 号及其参考资料所描述的过程来测量。

由染色浴带来的染料减少以及相应的织物对染料的吸收和计算扩

散系数，都可利用按照 H. Kobsa 在纺织研究杂志中的系列文章，第 55 卷，第 10 期，1985 年 10 月，573 页开始所描述的过程进行所得到的数据。Carey, N. C. 的 Hanby 纺织研究所对这个方法所进行的变动是可用的。

在 Kobsa 的技术的修改中，我们按照所能容纳的取 2.5 gm 织物并放入浴器中 ( Ahiba 型 Turbocolor—100 带有一 PC 091 控制器 Ahiba AG, Basel 瑞士 )，浴器中含有 700 ml 染料溶液，溶液中含有 0.125 gm 磨蓝 BL ( C. I. 酸蓝 80, C. I. 酸蓝 122 也给出相似的结果 )。染料溶液的制备是加入 50 ml 含有 2.5 gm 染料 / 升去离子水的常备溶液，0.5 克磷酸二氢钠—水合物和 1 滴 Dow-Corning 消泡剂“B”并且以去离子水补充至 1 升。染色浴 PH 为  $4.5 \pm 0.02$ ，温度控制到  $\pm 2^\circ\text{C}$  由 Guided Wave Inc. ( EL Dorado Hills, Ca. ) 制造的 200 型光波衍射分析仪的探针长期地插入到 Ahiba 染色浴器中去测量吸收率的变化，从而得到浴器中的染料浓度，优选使用染料衍射谱中吸收率最大的波长。用这项技术，我们测量了取决于织物的染色速率的时间和温度。在染色完全以前的不同时间，织物可以从浴器中移出，并且可以测量经过织物的染料浓度分布型，这种测量就象由纺织研究所的出版物所描述的那样作为结构的量度。取决于染色速率的温度和扩散特性也可以被用作结构随温度变化的一个量度。

第二个染色方法包括将织物作为液相层析系统中的固定相来处理，并且染料作为流动相中的吸附材料。由 Hewlett Packard, Palo Alto, Ca. 制造的带有一个 UV 检测器的 Hewlett

Packard 1084 B型液相层析仪被使用，将1克纤维织物放入一个20 cm的不锈钢塔里，内径为1/4英寸。以2 ml/min的流速将去离子水用泵向上送经竖直塔。用一种与上面所述的相似，只是不含消泡剂的染料溶液替代水。将系统温度保持在30 °C，但可以根据效果来改变以确定温度。流出的水中的染料含量可以由检测器测量，测量是在584 nm的波长下进行的，在这个波长下，参考染料吸收率低的450 nm波长的吸收率，染料吸收率接近于最大值。刚开始，流出物的染料含量近似为0，然后染料含量迅速增加，直至一个缓慢增加的曲线平顶。半小时以后，在织物达到染料含量平衡之前，被送入塔中的染料溶液用去离子水来替代。当向前流动的水经过塔时，在前面的染料被织物释放出，在织物中染料的浓度可以超过染料溶液中的浓度。由流出物吸收率与份量曲线下的斜率和面积，我们可确定表面特性和染料的扩散性质的差异。

表 I

项目号	旦尼尔	纺丝速度		N 6	相对粘度		TP	DT	E D
		M P M	%		薄片	纱			
I-1C	53.8	4500	0	40.0	39.6	(0.4)	288	1.10	67.0
I-2C	53.4	4500	0	40.0	44.0	4.0	288	1.06	70.6
I-3C	53.5	4500	0	40.0	50.1	10.1	288	0.93	78.8
I-4C	54.2	4500	0	42.0	58.0	16.0	288	0.87	89.7
I-5C	53.4	4500	0	40.0	68.2	28.2	288	0.93	86.9
I-6C	53.5	4500	0	40.0	72.2	32.2	288	0.96	82.4
I-7C	53.5	5300	0	40.0	39.6	(0.4)	288	1.47	57.3
I-8C	53.6	5300	0	40.0	44.0	4.0	288	1.38	62.9
I-9C	53.5	5300	0	40.0	50.1	10.1	288	1.30	66.1
I-10C	53.4	5300	0	40.0	52.8	12.8	288	1.34	66.1
I-11C	50.5	5300	0	40.0	66.0	26.0	288	1.28	77.0
I-12C	53.3	5300	0	40.0	72.2	32.2	288	1.19	76.2

表 I (续)

项目号	旦尼尔	纺丝速度		N 6	相对粘度		T P	D T	E b
		M P M	%		薄片	纱			
I-13	53.6	5000	5	41.6	64.1	22.5	288	0.96	79.5
I-14	54.0	5000	5	41.6	55.0	13.4	288	1.10	68.0
I-15	53.2	5300	5	41.5	73.9	22.4	288	1.04	80.3
I-16	53.6	5300	5	41.6	64.1	22.5	288	1.05	73.2
I-17	53.0	5300	5	41.6	55.0	13.4	288	1.21	71.2
I-18	54.0	5300	5	41.6	63.9	22.3	288	1.13	74.6
I-19	50.5	5300	5	40.0	63.0	23.0	290	1.23	77.0
I-20	53.4	5300	5	41.6	66.4	24.8	293	1.09	80.9
I-21	53.5	5300	5	40.0	63.9	23.9	293	1.06	79.9
I-220	54.4	5300	5	41.1	40.5	(0.6)	288	1.50	63.5
I-230	54.3	5300	5	42.6	45.6	3.0	288	1.60	61.6
I-24	54.3	5300	5	42.8	47.4	4.6	288	1.15	67.0

表 I (续)

项目号	旦尼尔	纺丝速度 M P M	N 6 %	薄片	相对粘 纱	度 $\Delta R V$	T P °C	D T G/D	E b %
I-25	27.1	5000	2.5	42.0	66.3	14.3	291	0.92	80.7
I-26	27.4	5000	2.5	42.0	70.5	28.5	291	0.97	80.9
I-27	25.8	5300	2.5	42.0	66.3	24.3	291	1.00	79.0
I-28	25.6	5300	2.5	42.0	70.5	28.5	291	1.06	76.9
I-29	27.3	5000	5	48.0	49.6	1.6	291	0.87	77.8
I-30	27.5	5000	5	48.0	51.7	3.7	291	0.89	78.1
I-31	27.5	5000	5	48.0	59.0	11.0	291	0.87	82.7
I-32	26.8	5000	5	48.0	66.6	18.6	291	0.94	81.6
I-33	27.1	5000	5	48.0	72.9	24.9	291	0.93	77.8
I-34	25.9	5300	5	48.0	43.4	(4.6)	291	0.92	72.5
I-35	25.9	5300	5	48.0	51.7	3.7	291	0.98	76.3
I-36	25.9	5300	5	48.0	59.0	11.0	291	0.96	79.5

表 I (续)

项目号	旦尼尔	纺丝速度 M P M	N 6 %	薄片	相对对 粘 度 纱 $\Delta R V$	T p °C	D T G/D	E b %	
I-37	25.0	5300	5	43.0	64.0	21.0	290	1.00	79.0
I-38	25.8	5300	5	48.0	66.6	18.6	291	0.99	78.7
I-39C	25.7	5000	0	42.0	48.0	6.0	288	1.07	71.4
I-40C	26.0	5000	0	42.0	53.0	5.0	288	0.98	76.0
I-41C	25.8	5000	0	42.0	58.0	16.0	288	0.96	78.9
I-42C	25.5	5000	0	42.0	68.0	26.0	288	1.01	80.9
I-43C	25.6	5300	0	42.0	48.0	6.0	288	1.19	67.8
I-44C	25.9	5300	0	42.0	58.0	16.0	288	1.05	72.5
I-45C	25.5	5300	0	42.0	68.0	26.0	288	1.13	73.6
I-46C	25.8	5300	0	42.0	64.4	22.4	291	1.19	73.7

表 I (续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	N 6 %	薄片	相对粘度 纱	$\Delta R V$	T P °C	D T G/D	E b %
I-47	51.6	3500	5	39.0	71.1	32.1	290	0.85	86.8
I-48	51.5	4000	5	39.0	69.1	30.1	290	1.02	80.1
I-49	54.0	5000	5	41.6	55.0	13.4	288	1.10	68.0
I-50	53.6	5000	5	41.6	64.1	22.5	288	0.96	79.5
I-51	53.3	5000	5	41.6	73.9	32.3	288	0.96	83.8
I-52C	54.4	5300	5	39.0	40.5	1.5	288	1.50	63.5
I-53C	54.3	5300	5	39.0	45.0	6.0	288	1.39	66.8
I-54C	50.7	5300	5	39.0	51.1	12.1	288	1.32	66.3
I-55	53.0	5300	5	41.6	55.0	13.4	288	1.21	71.2
I-56	50.0	5300	5	39.0	58.9	19.9	288	1.17	75.6
I-57	50.9	5300	5	41.6	64.1	22.5	288	1.05	72.0
I-58	51.2	5300	5	39.0	67.0	28.0	290	1.14	78.1

表I (续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	N 6 %	薄片	粘 度 纱	$\Delta R V$	T p °C	D T G/D	E b %
I-590	54.3	5600	5	39.0	45.5	6.5	288	1.53	63.3
I-600	54.1	5600	5	41.6	55.0	13.4	288	1.34	61.8
I-61	53.9	5600	5	41.6	64.1	22.5	288	1.14	72.0
I-62	53.4	5600	5	41.6	73.9	32.2	288	1.11	79.0
I-630	52.4	3500	0	40.0	39.6	(0.6)	288	0.62	76.6
I-640	52.5	3500	0	40.0	39.6	(0.6)	288	0.76	75.4
I-650	53.4	3500	0	40.0	50.1	10.1	288	0.59	91.5
I-660	53.6	3500	0	40.0	68.2	28.2	288	0.67	99.8
I-670	53.4	3500	0	40.0	72.2	32.2	288	0.72	100.2
I-680	53.8	4500	0	40.0	39.6	(0.4)	288	1.10	67.0
I-690	53.4	4500	0	40.0	44.0	4.0	288	1.06	70.6

表I (续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	N 6 %	薄片	相对粘 纱	△R V	T P °C	D T G/D	E b %
I-700	53.5	4500	0	40.0	50.1	10.1	288	0.93	78.8
I-710	51.6	4500	0	40.0	62.9	22.9	288	1.29	70.8
I-720	53.4	4500	0	40.0	68.2	28.9	288	0.93	86.9
I-730	53.5	4500	0	40.0	72.2	32.2	288	0.96	82.4
I-740	53.8	5000	0	40.0	39.6	(0.4)	288	1.31	61.9
I-750	53.7	5000	0	40.0	44.0	4.0	288	1.28	63.4
I-760	53.7	5000	0	40.0	50.1	10.0	288	1.14	72.2
I-770	53.5	5000	0	40.0	68.2	28.9	288	1.07	81.2
I-780	53.4	5000	0	40.0	72.2	32.2	288	1.10	79.6
I-790	53.5	5300	0	40.0	39.6	(0.4)	288	1.47	57.3
I-800	53.6	5300	0	40.0	44.0	4.0	288	1.38	62.9
I-810	52.7	5300	0	43.5	49.7	6.2	288	1.24	70.0

表I (续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	N 6 %	薄片	相对粘 度	$\Delta R V$	T p °C	D T G/D	E b %
I-820	54.0	5300	0	43.5	50.3	6.8	288	1.20	71.5
I-830	53.7	5300	0	43.5	52.3	8.8	288	1.15	74.4
I-840	53.8	5300	0	40.0	64.7	24.7	288	1.15	76.2
I-850	53.8	5300	0	40.0	68.5	28.5	288	1.15	75.7
I-860	53.0	5300	0	40.0	71.8	31.8	288	1.19	75.6
I-870	53.0	5300	0	40.0	74.2	34.2	288	1.18	77.4
I-880	53.5	5600	0	40.0	39.6	(0.4)	288	1.55	57.1
I-890	53.6	5600	0	40.0	44.0	4.0	288	1.57	60.0
I-900	53.5	5600	0	40.0	50.1	10.1	288	1.41	64.8
I-910	53.6	5600	0	40.0	68.2	28.2	288	1.26	75.0
I-920	53.3	5600	0	40.0	72.2	32.2	288	1.26	73.5

表 II

项目号	薄片		相对粘度	$\Delta R V$	T <sub>P</sub> °C	D, M M	L/D	冷却空气		L <sub>c</sub> CM	D T G/D
	纱	度						MPM	°C		
II-1	41.6	63.9	22.3	22.3	283	.254	1.9	18.3	21	122	1.13
II-2	41.6	63.9	22.3	22.3	293	.254	1.9	18.3	21	122	1.11
II-3	41.6	63.9	22.3	22.3	293	.254	1.9	6.1	21	122	1.17
II-4	41.6	63.9	22.3	22.3	293	.254	1.9	18.3	40	122	1.15
II-5	40.4	62.4	22.0	22.0	288	.229	1.9	18.3	21	135	1.04
II-6	40.4	62.4	22.0	22.0	288	.254	1.9	18.3	21	135	1.09
II-7	41.6	63.9	22.3	22.3	283	.254	4.0	18.3	21	122	1.16
II-8	41.6	63.9	22.3	22.3	283	.254	1.9	18.3	21	122	1.19
II-9	40.4	67.5	27.1	27.1	293	.203	1.9	18.3	21	122	1.00
II-10	40.4	67.5	27.1	27.1	293	.203	1.9	18.3	21	76	1.07
II-11C	40.4	54.2	13.8	13.8	293	.254	1.9	6.1	21	122	1.27

表II (续)

项目号	相对粘度		$\Delta R V$	$T_p$ °C	D, MM	L/D	冷却空气		L c CM	D T G/D
	薄片	纱					MPM	°C		
II-12	40.4	54.2	13.8	293	.254	1.9	18.3	21	122	1.19
II-13	40.4	54.2	13.8	293	.254	1.9	30.3	21	122	1.17
II-14	40.4	54.2	13.8	293	.254	1.9	18.3	21	122	1.17
II-15C	40.4	54.2	13.8	293	.254	1.9	18.3	40	122	1.26
II-16C	40.4	54.2	13.8	293	.254	1.9	18.3	21	102	1.26
II-17C	40.4	54.2	13.8	293	.254	1.9	18.3	21	102	1.40
II-18	39.0	63.9	24.9	283	.254	1.9	6.1	21	122	1.21
II-19	39.0	63.9	24.9	293	.203	4.0	18.3	21	122	1.12
II-20	39.0	67.0	28.0	290	.254	1.9	18.3	21	135	1.14
II-21	39.0	67.3	28.3	290	.254	1.9	18.3	21	135	1.11

表 III

项 目	旦尼尔	DPT	D,		DT*	Ten.	EB	BOS
			mm	gpd				
III-1	13.5	1.04	0.229	2.07	2.96	64	3.6	
III-2	17.1	1.32	0.254	1.99	3.22	80	6.2	
III-3	18.9	1.45	0.229	1.80	3.70	70	6.7	
III-4	20.7	1.59	0.254	1.80	3.14	82	4.2	
III-5	22.5	1.73	0.254	2.01	3.11	70	5.2	
III-6	26.1	2.01	0.229	1.57	3.45	90	4.4	
III-7	32.4	2.49	0.229	1.33	2.72	89	4.8	
III-8	92.7	7.13	0.339	1.56	2.55	77	4.6	

\* 以室温(20°C)代替18.5°C测量DT

表 IV

速度	$\frac{D}{Y}$ 比	AVG. $\frac{T_2}{T_1}$	前盘拉长应力	$(\sigma_1)$ vs. TDR				
纱								
I-460	2.04	1.35	1.2727	1.3333	1.3594	1.3781	1.3962	
I-37	2.04	1.32	0.484	0.519	0.611	0.680	0.717	0.754
			0.445	0.467	0.587	0.598	0.620	0.670
I-460	2.62	1.14	0.560	0.597	0.667	0.775	0.827	0.894
I-37	2.62	1.09	0.484	0.532 <sup>1</sup>	0.613	0.680	0.744	0.782

表 V

T D 拉 长 应 力 ( $\sigma$ ), g/d

项目号	0	1.05X	1.10X	1.15X	1.20X	1.25X	1.30X	1.33X	1.35X	1.40X	1.45X	1.55
V-1-1	75	0.36	0.56	0.77	0.98	1.24	1.48	1.64	1.75	2.02	2.34	2.75
V-1-2	125	0.26	0.41	0.59	0.78	0.99	1.21	1.35	1.44	1.68	1.97	2.33
V-1-3	173	0.22	0.35	0.51	0.72	0.87	1.05	1.17	1.25	1.48	1.72	2.05
V-2-1	75	0.40	0.63	0.88	1.13	1.40	1.70	1.89	2.02	2.33	2.71	
V-2-2	125	0.26	0.45	0.66	0.89	1.11	1.38	1.54	1.65	1.94	2.23	2.93
V-2-3	173	0.21	0.36	0.52	0.71	0.92	1.13	1.28	1.37	1.63	1.92	2.52
V-3-1	75	0.35	0.54	0.73	0.91	1.09	1.28	1.40	1.47	1.67	1.91	2.
V-3-2	125	0.17	0.27	0.40	0.54	0.69	0.84	0.95	1.03	1.22	1.43	1.69
V-3-3	173	0.11	0.19	0.28	0.37	0.49	0.62	0.70	0.76	0.92	1.10	1.34

表 VI A

项目号	速度 MPM	加热器 ℃	D/Y 比	T D R	应力 $\sigma_1, G/D$	膨松度 %
VIA-1	800	220	2.455	1.348	0.319	12.5
VIA-2	800	240	2.290	1.318	0.260	14.6
VIA-3	800	240	2.290	1.378	0.333	14.0
VIA-4	800	240	2.620	1.318	0.240	13.7
VIA-5	800	240	2.620	1.378	0.313	14.1
VIA-6	900	200	2.455	1.348	0.346	10.8
VIA-7	900	220	2.455	1.318	0.286	12.0
VIA-8	900	220	2.455	1.348	0.332	12.5
VIA-9	900	220	2.455	1.378	0.360	13.0
VIA-10	900	240	2.455	1.348	0.292	13.8

表 VI A (续)

项目号	速度 MPM	加热器 ℃	D/Y比	TDR	应力 $\sigma_1, G/D$	膨松度 %
VIA-11	1000	200	2.290	1.318	0.331	9.2
VIA-12	1000	200	2.620	1.318	0.351	10.4
VIA-13	1000	220	2.455	1.348	0.339	11.6
VIA-14	1000	240	2.290	1.318	0.312	10.7
VIA-15	1000	240	2.290	1.378	0.340	13.1
VIA-16	1000	240	2.620	1.318	0.312	10.5
VIA-17	1000	240	2.620	1.378	0.374	13.0

表 VI B

项目号	速度		加热器		D/Y比	TDR	应力 $\sigma_1, G/D$	膨松度 %
	M P M	°C	M P M	°C				
V I B—1 C	8 0 0	2 2 0	2. 4 5 5	1. 3 4 8	0. 3 6 7	1 2. 1		
V I B—2 C	8 0 0	2 4 0	2. 2 9 0	1. 3 1 8	0. 2 8 7	1 4. 3		
V I B—3 C	8 0 0	2 4 0	2. 2 9 0	1. 3 7 8	0. 3 4 8	1 5. 4		
V I B—4 C	8 0 0	2 4 0	2. 6 2 0	1. 3 1 8	0. 2 6 7	1 3. 2		
V I B—5 C	8 0 0	2 4 0	2. 6 2 0	1. 3 7 8	0. 3 5 5	1 3. 4		
V I B—6 C	9 0 0	2 0 0	2. 4 5 5	1. 3 4 8	0. 3 9 0	1 0. 4		
V I B—7 C	9 0 0	2 2 0	2. 4 5 5	1. 3 1 8	0. 3 2 0	1 1. 4		
V I B—8 C	9 0 0	2 2 0	2. 4 5 5	1. 3 4 8	0. 3 7 1	1 2. 5		
V I B—9 C	9 0 0	2 2 0	2. 4 5 5	1. 3 7 8	0. 3 6 2	1 2. 9		
V I B—1 0 C	9 0 0	2 4 0	2. 4 5 5	1. 3 4 8	0. 3 2 7	1 3. 1		

表 VI B (续)

项 目 号	速度 · 加热器		D/Y比	TDR	应力 $\sigma_1, G/D$	膨松度 %
	MPM	°C				
VIB-110	1000	200	2.290	1.318	0.341	10.2
VLB-120	1000	200	2.620	1.318	0.365	9.8
VIB-130	1000	220	2.455	1.348	0.374	11.2
VIB-140	1000	240	2.290	1.318	0.313	12.6
VIB-150	1000	240	2.290	1.378	0.368	14.7
VIB-160	1000	240	2.620	1.318	0.313	11.9
VIB-170	1000	240	2.620	1.378	0.375	12.3

表 VII

项.目号	旦尼尔	速度 M/MIN	纱	RV	DT G/D	Ed %
VII-10	51.6	4300	47.9	1.19	69.5	
VII-20	51.8	4300	49.0	1.03	71.0	
VII-30	51.4	4300	52.2	0.91	77.9	
VII-40	51.5	4300	59.0	0.89	76.3	
VII-50	51.6	4300	64.2	0.88	81.7	
VII-60	51.9	4300	72.2	0.95	78.6	
VII-70	51.7	4800	47.9	1.36	64.0	
VII-80	52.0	4800	49.0	1.21	67.6	
VII-90	51.2	4800	52.2	1.08	71.4	
VII-100	51.7	4800	59.0	1.04	71.0	
VII-110	51.5	4800	64.2	1.08	72.4	
VII-120	52.1	4800	72.2	1.07	73.2	

表VII (续)

项 目 号	旦尼尔	速 度		RV	DT	E b
		M/MIN	纱			
			G/D			%
VII-130	51.8	5300	47.9	1.55	62.8	
VII-140	51.9	5300	49.0	1.41	65.0	
VII-150	51.3	5300	52.2	1.24	68.0	
VII-160	51.7	5300	59.0	1.21	68.6	
VII-170	52.1	5300	64.2	1.18	68.7	
VII-180	51.7	5300	72.2	1.21	68.3	
VII-190	52.0	5800	47.9	1.74	55.9	
VII-200	52.1	5800	49.0	1.61	63.3	
VII-210	51.6	5800	52.2	1.45	64.2	
VII-220	51.6	5800	59.0	1.38	65.1	
VII-230	51.9	5800	64.2	1.36	63.9	
VII-240	51.2	5800	72.2	1.34	65.1	

表 VIII

项目号	旦尼尔	速度 M P M	MPMD %	纱 R V	T P C	D T G/D	E B %
VIII-1	51.3	4500	5	49.6	290	0.90	85.9
VIII-2	50.8	4500	5	56.4	290	0.86	87.5
VIII-3	51.1	4500	5	66.4	290	0.87	88.5
VIII-4	51.5	5000	5	49.6	290	1.08	79.0
VIII-5	51.1	5000	5	56.4	290	1.01	81.3
VIII-6	50.5	5000	5	66.4	290	0.99	83.7
VIII-7	51.3	5300	5	49.6	290	1.19	74.3
VIII-8	50.7	5300	5	56.4	290	1.12	78.3
VIII-9	50.7	5300	5	66.4	290	1.10	81.5

表Ⅷ(续)

项目号	旦尼尔		速度		MPMD	纱		TP	DT	EB
	MPM	φ	MPMD	RV		C	G/D			
VIII-10C	51.5	5600	5	49.6	290	1.33	71.4			
VIII-11C	51.4	5600	5	56.4	290	1.24	74.8			
VIII-12	50.9	5600	5	66.4	290	1.19	79.7			
VIII-13C	56.9	5900	5	49.6	290	1.39	67.1			
VIII-14C	50.9	5900	5	56.4	290	1.32	72.5			
VIII-15C	51.0	5900	5	66.4	290	1.30	75.8			
VIII-16	50.7	4500	10	47.6	280	0.92	78.4			
VIII-17	51.9	4500	10	54.6	280	0.97	80.6			
VIII-18	51.3	4500	10	61.9	280	0.83	88.0			

表Ⅷ(续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	M P M D %	纱 R V	T P C	D T G/D	E B %
VIII-19	52.0	5000	10	47.6	280	1.08	73.0
VIII-20	51.1	5000	10	54.6	280	1.04	78.5
VIII-21	51.8	5000	10	61.9	280	0.96	81.0
VIII-22	51.9	5300	10	47.6	280	1.17	71.0
VIII-23	51.7	5300	10	54.6	280	1.09	77.2
VIII-24	51.7	5300	10	61.9	280	1.09	78.0
VIII-25C	52.0	5600	10	47.6	280	1.29	66.0
VIII-26	51.9	5600	10	54.6	280	1.13	72.2
VIII-27	51.1	5600	10	61.9	280	1.16	75.5

表VIII(续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	MPMD %	纱 R V	T P C	D T G/D	E B %
VIII-28	51.9	5900	10	47.6	280	1.40	60.2
VIII-29	51.6	5900	10	54.6	280	1.25	67.8
VIII-30C	51.5	5900	10	61.9	280	1.18	73.4
VIII-31	52.5	4500	20	39.9	275	1.09	72.0
VIII-32	51.9	4500	20	50.1	275	0.83	80.7
VIII-33	51.0	4500	20	66.8	275	0.87	80.6
VIII-34C	52.3	5000	20	39.9	275	1.22	66.7
VIII-35	52.0	5000	20	50.1	275	1.03	74.2
VIII-36	51.7	5000	20	66.8	275	0.99	76.8

表Ⅷ(续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	MPMD %	纱 R V	T P C	D T G/D	E B %
VIII-37C	53.4	5300	20	39.9	275	1.25	66.5
VIII-38	51.8	5300	20	50.1	275	1.09	72.8
VIII-39	50.5	5300	20	66.8	275	1.04	74.5
VIII-40C	52.1	5600	20	39.9	275	1.33	62.2
VIII-41	51.9	5600	20	50.1	275	1.18	67.7
VIII-42	51.4	5600	20	66.8	275	1.14	71.0
VIII-43C	52.1	5900	20	39.9	275	1.43	57.9
VIII-44C	52.0	5900	20	50.1	275	1.35	63.7
VIII-45C	51.7	5900	20	66.8	275	1.25	68.7

表Ⅷ(续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	MPMD %	纱 R V	T P C	D T G/D	E B %
VIII-46	52.2	4500	35	47.6	275	0.88	75.7
VIII-47	51.9	4500	35	61.0	275	0.83	80.2
VIII-48	51.7	4500	35	68.3	275	0.82	80.6
VIII-49	52.5	5000	35	47.6	275	1.09	69.9
VIII-50	51.9	5000	35	61.0	275	0.97	74.8
VIII-51	51.8	5000	35	68.3	275	0.95	76.8
VIII-520	52.5	5300	35	40.6	275	1.32	58.8
VIII-53	52.1	5300	35	47.6	275	1.18	66.7
VIII-54	52.2	5300	35	61.0	275	1.08	73.6
VIII-55	52.3	5300	35	68.3	275	1.03	76.5

表四 (续)

项目号	旦尼尔	速度 M P M	MPMD %	纱 R V	T P C	D T G/D	E B %
VIII-560	52.6	5600	35	40.6	275	1.40	59.3
VIII-570	52.7	5600	35	47.6	275	1.27	65.8
VIII-58	52.1	5600	35	61.0	275	1.14	68.3
VIII-59	52.0	5600	35	68.3	275	1.11	72.7
VIII-60C	52.5	5900	35	40.6	275	1.50	57.0
VIII-61C	50.2	5900	35	47.6	275	1.36	63.0
VIII-62	54.7	5900	35	61.0	275	1.22	66.2
VIII-63	51.7	5900	35	68.3	275	1.21	67.2

表 IX

项目号	纺丝速度		纱		N6	TP	空气		Lc	Den.	No.	DT
	M P M	R V	%	C			MPM	C				
IX-1	5300	64.0	5	290	18	21	135	25.0	7	0.96		
IX-2	5300	64.0	5	288	18	21	122	38.6	10	1.13		
IX-3	5300	65.4	5	290	18	21	135	62.5	17	1.19		
IX-4C	5300	68.1	5	290	18	21	135	52.0	34	1.35		
IX-5C	5300	64.4	0	291	18	21	135	25.8	7	1.19		
IX-6C	5300	64.3	0	288	18	21	122	38.7	10	1.22		
IX-7C	5300	64.6	0	293	18	21	122	61.9	17	1.24		
IX-8C	5300	62.9	0	288	18	21	122	51.3	34	1.50		

表 X

项目号	纱		T P	毛细管		冷却		L c	D T
	R V	C		M M	L/D	L/D <sup>4</sup>	M P M		
X-1	62.6	293	0.254	1.9	116	18	21	122	1.153
X-2	62.6	293	0.254	1.9	116	18	40	122	1.171
X-3	62.6	293	0.254	1.9	116	6	21	122	1.172
X-4	62.6	293	0.254	1.9	116	6	40	122	1.188
X-5	62.6	285	0.254	1.9	116	18	21	122	1.177
X-6	62.6	285	0.254	4.0	244	18	21	122	1.158
X-7	62.6	285	0.203	4.0	478	18	21	122	1.124
X-8	64.3	288	0.254	1.9	116	18	21	122	1.220
X-9	64.3	288	0.254	1.9	116	18	21	102	1.180

表X(续)

项目号	纱		毛		细		管		冷	却	L c	DT
	RV	TP	MM	L/D	L/D <sup>4</sup>	MPM	C	CM				
X-10	67.8	288	0.254	1.9	116	18	21	122	1.195			
X-11	67.8	288	0.254	1.9	116	18	21	135	1.182			
X-12	66.6	290	0.457	1.0	10.5	18	21	135	1.260			
X-13	66.6	290	0.457	4.0	42	18	21	135	1.240			
X-14	66.6	290	0.330	1.0	28	18	21	135	1.230			
X-15	66.6	290	0.330	4.0	111	18	21	135	1.190			
X-16	66.6	290	0.254	1.9	116	18	21	135	1.180			
X-17	66.6	290	0.229	1.0	83	18	21	135	1.190			

表 XI

结构性质	XI-1	XI-2C	XI-3C
聚合物相对粘度 (RV)	68	65	45
尼龙66共聚物, %wt	5	0	0
但尼尔	51.6	50.8	52.8
模量, dg/d	19.7	12.5	16.7
强度, g/d	4.29	3.99	3.96
伸长	75.6	76.6	73.0
拉伸张力 (DT), g/d	1.13	1.15	0.99
晶粒尺寸, 100 (Å)	54.0	61.2	43.0
晶粒尺寸, 010 (Å)	32.4	37.2	28.6
晶粒面积 (Å <sup>2</sup> × 10 <sup>2</sup> )	17.5	22.8	12.3
晶粒定位角, COA	NA	20.0	NA
晶化完全指数 (CPI)	53.0	66.3	62.1
长期间隔, LPS (Å)	NA	91	NA

表Ⅱ(续)

结构性质	XI-1	XI-2C	XI-3C
密度, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.1351	1.1389	1.1327
双折射 ( $\Delta n$ )	0.0405	0.0422	0.0445
光学密度 (R <sub>ISO</sub> )	1.5364	1.5376	1.5353
S/C ( $\Delta_N$ ) 0.95-0.05	0.0047	0.0008	0.0047
S/C ( $\Delta_{R_{ISO}}$ ) 0.95-0.05	0.0010	0.0008	(0.0017)
扭切模量 (GPa)	.143	.184	.204
声波模数	43.8	50.1	46.7
MAS C-13NMR (Hz)	150	200	200
DSC熔点, T <sub>M</sub> , (°C)	255	262	260
DSC熔化速度 (mwt/min)	46.5	35.7	33.3
收缩张力 (STMAX), g/d			
20°C/min	.081	.092	.099
30°C/min	0.076	.086	.066

表Ⅱ(续)

结构性质	XI-1	XI-2C	XI-3C
T (ST <sub>MAX</sub> ), °C			
20°C/min	70	69	72
30°C/min	67	69	69
牵伸应力@750(σ <sub>D</sub> ), g/d	1.75	2.02	2.02
牵伸模量@750(M <sub>D</sub> ), g/d	3.70	6.00	5.2
牵伸能, (E <sub>D</sub> ) <sub>a</sub>	0.32	0.40	0.37
DMA转变温度			
T <sub>c</sub> , °C	40.4	51.2	41.8
T(α), °C	87.8	87.8	102.6
沸水收缩率, BOS(%)	3.8	3.4	NA
干热收缩率, ABO(%)	4.5	4.6	NA
TMA干热收缩率(%)			
-100°C	0.5	0.5	0.5

表Ⅳ(续)

结构性质	XI-1	XI-20	XI-30
-150°C	1	1	1
-200°C	2	1.5	2
-250°C	5	3	5
TMA干热伸展率(%)			
-100°C	2	2	1
-150°C	6.5	6	8
-200°C	12	10	13
TMA, $(\Delta L / \Delta T)_{MAX}, 300 \text{ MG/D}, \% / \text{C}$	0.13	0.12	0.17
TMA, $d(\Delta L / \Delta T)_{MAX} / d(\sigma_D), \times 10^{-4}$	5	4	8
MBB染料	175	125	100
时间(50%消耗), min			
-40°C	11	7	3.5
-60°C	8	9	5
-80°C	4	4	5.5

图 1

断丝

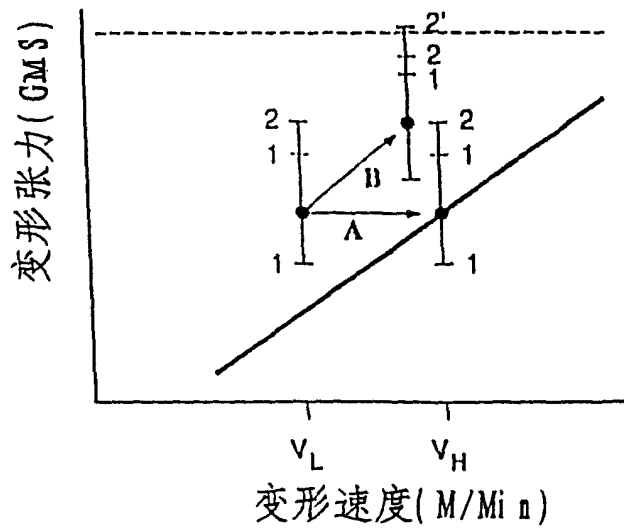


图 2

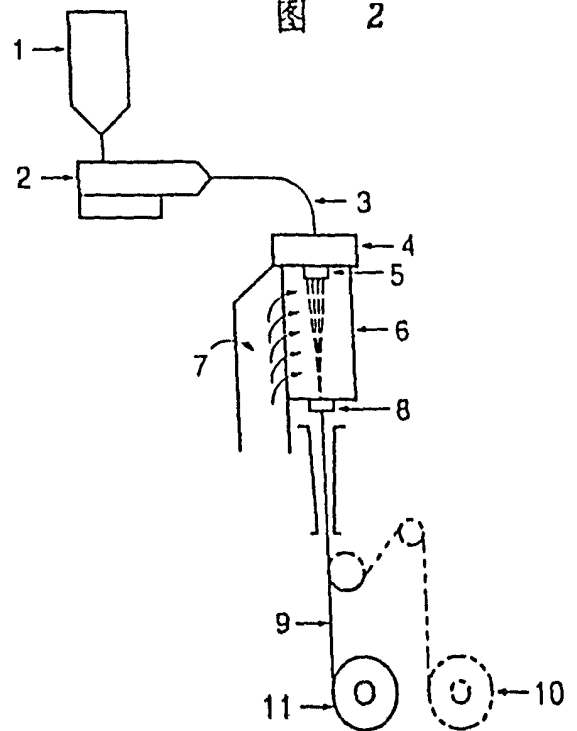
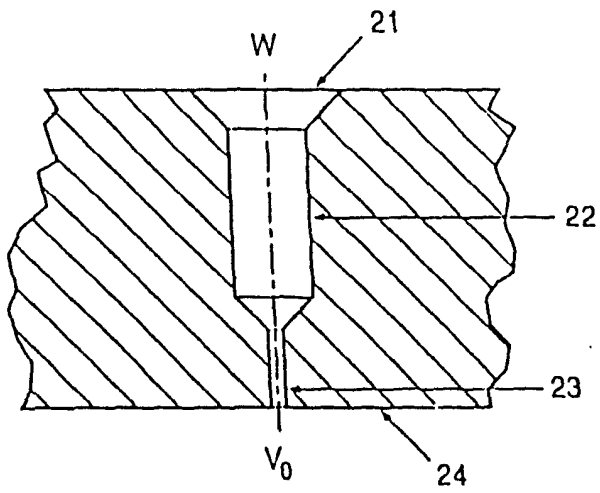


图 3



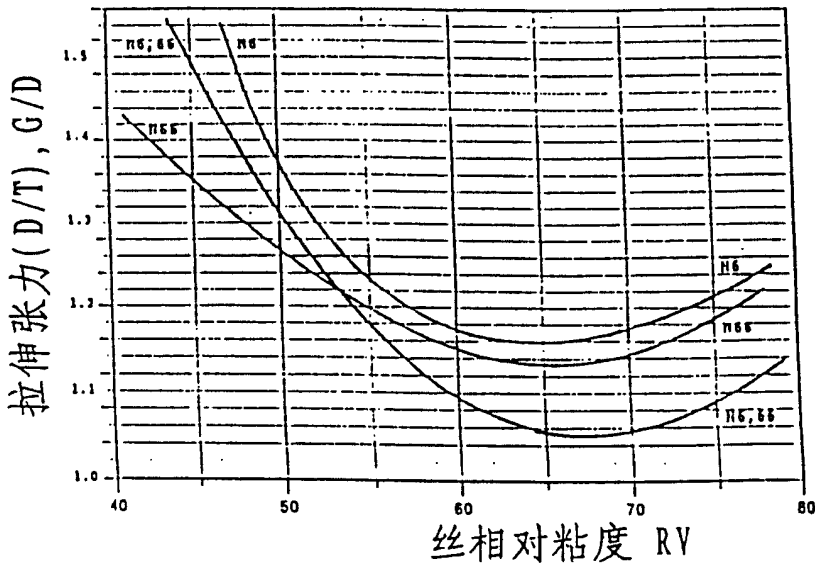


图 4

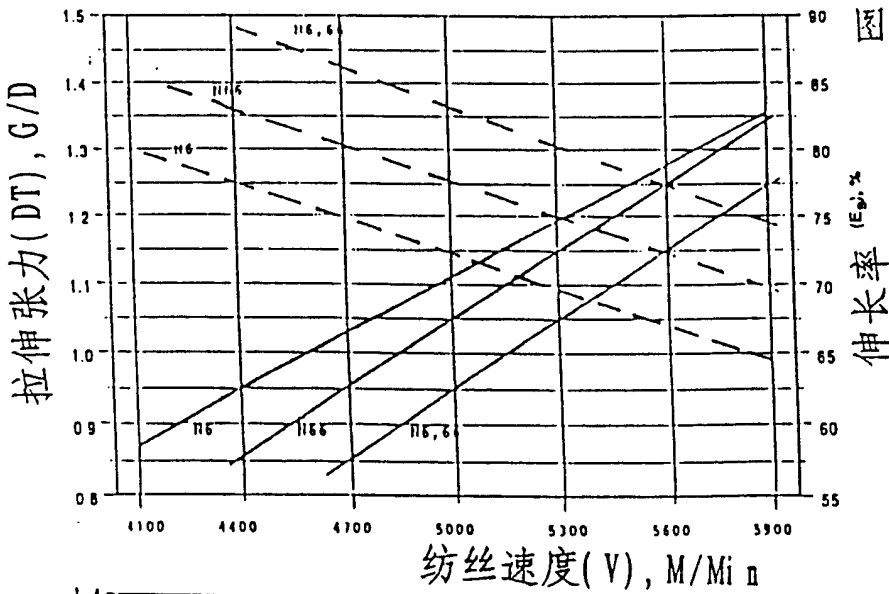


图 5

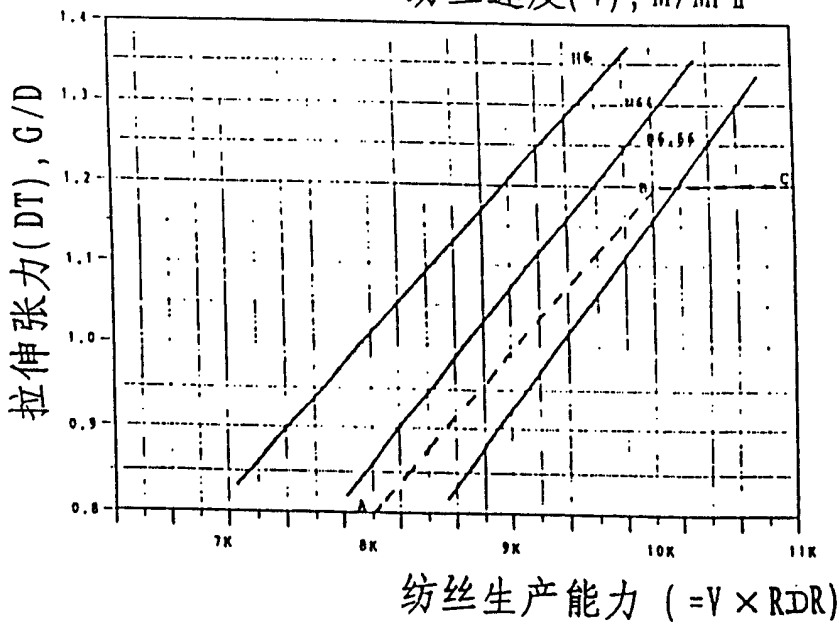
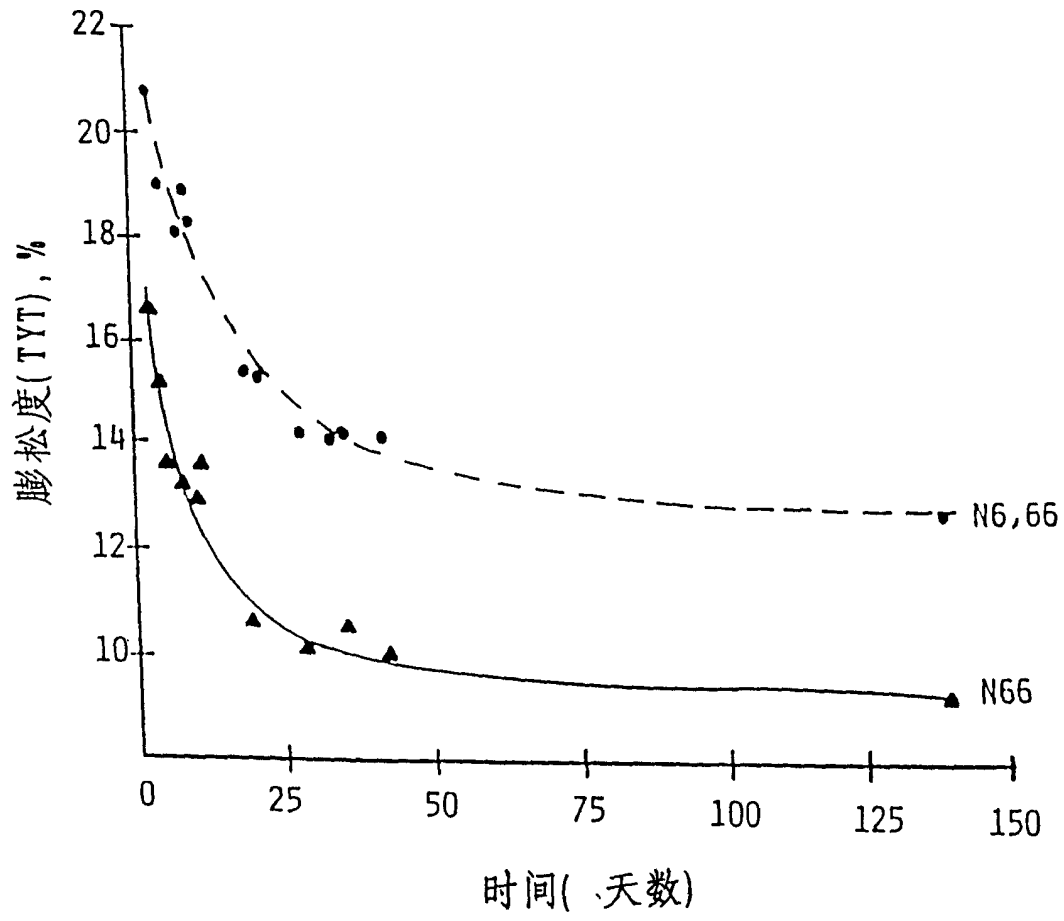


图 6

图 7



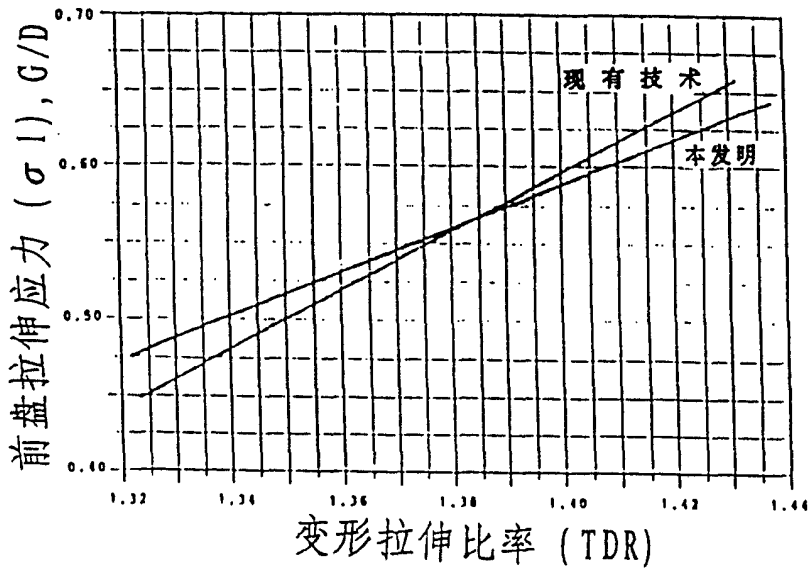


图 8

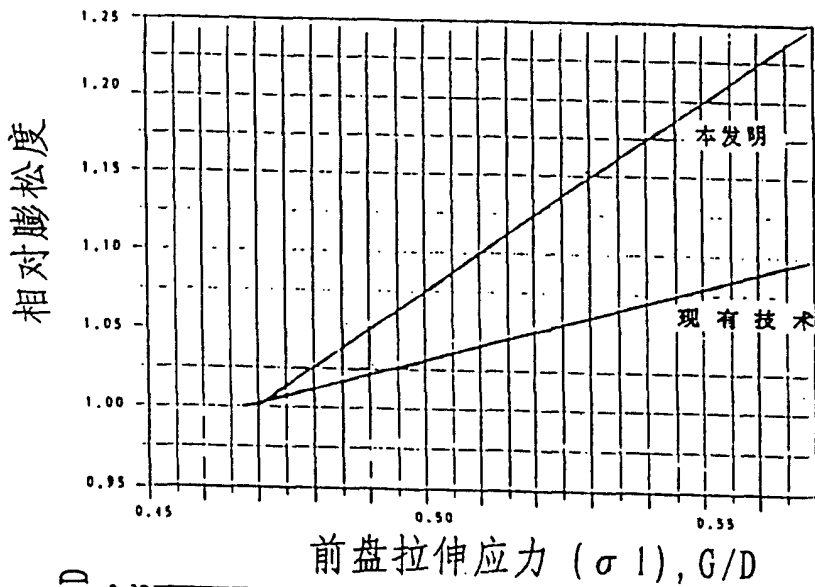


图 9

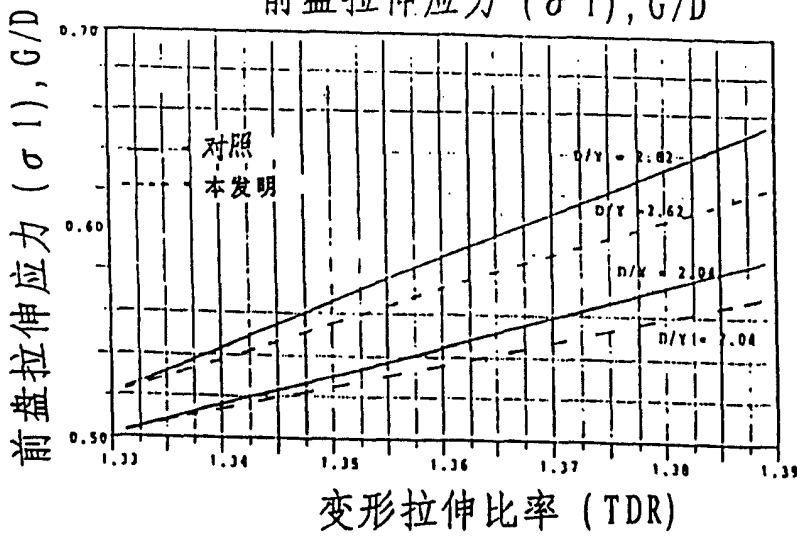


图 10

图 11

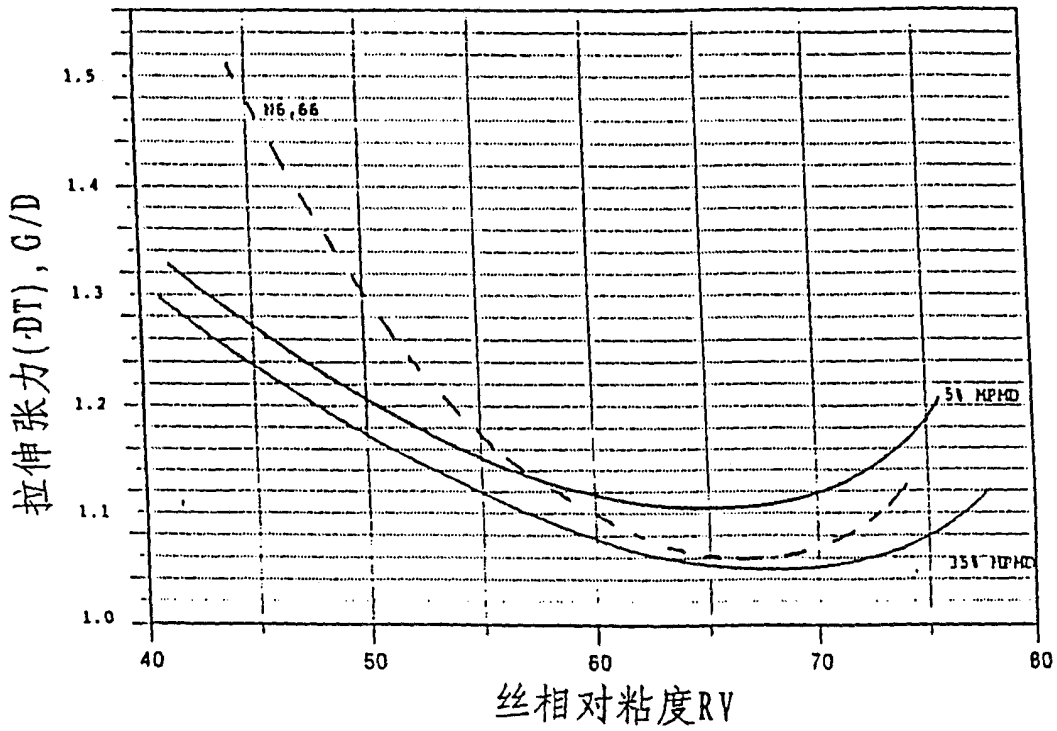


图 12

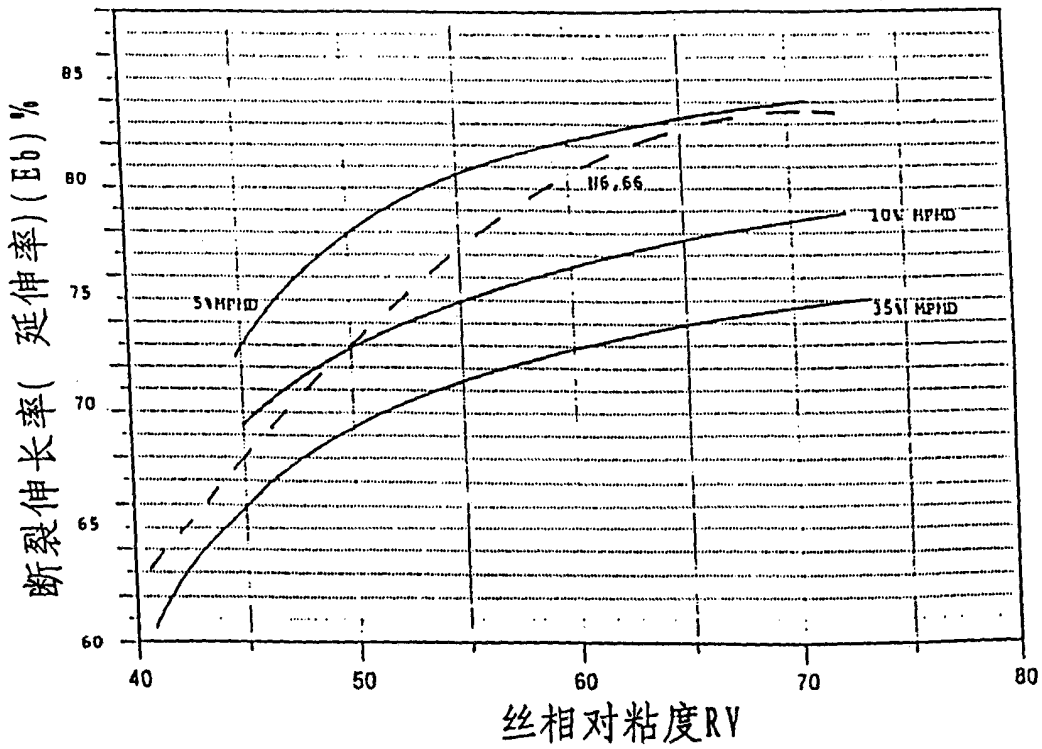


图 13

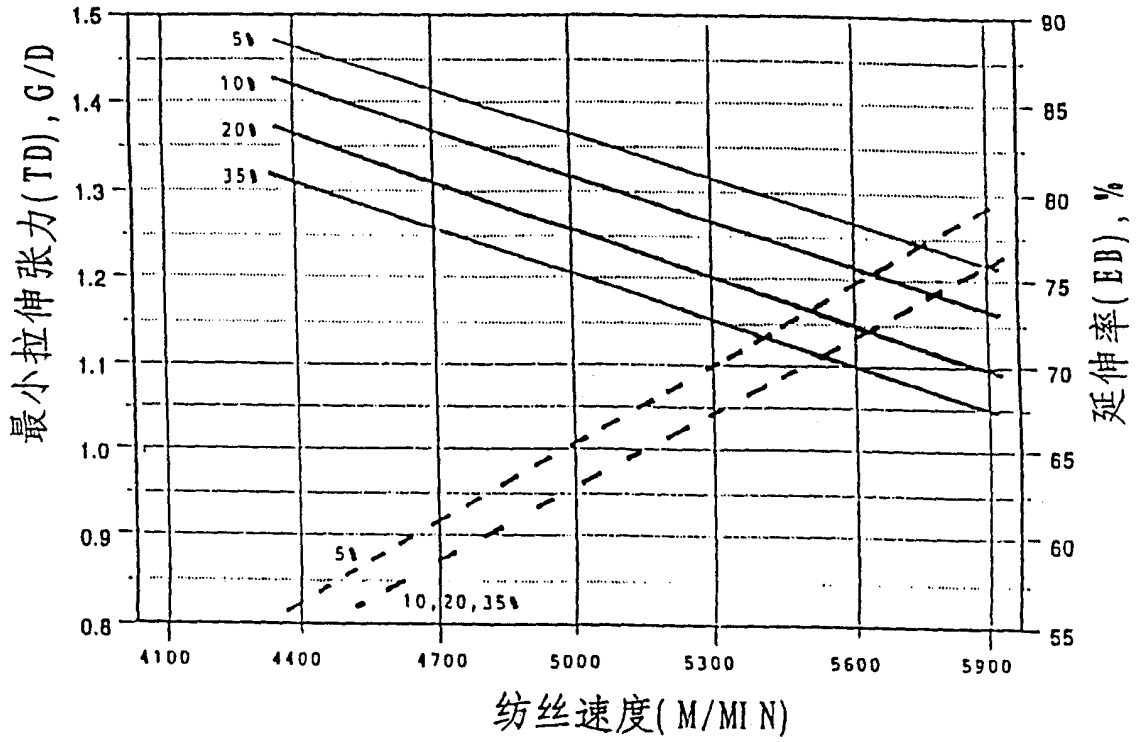
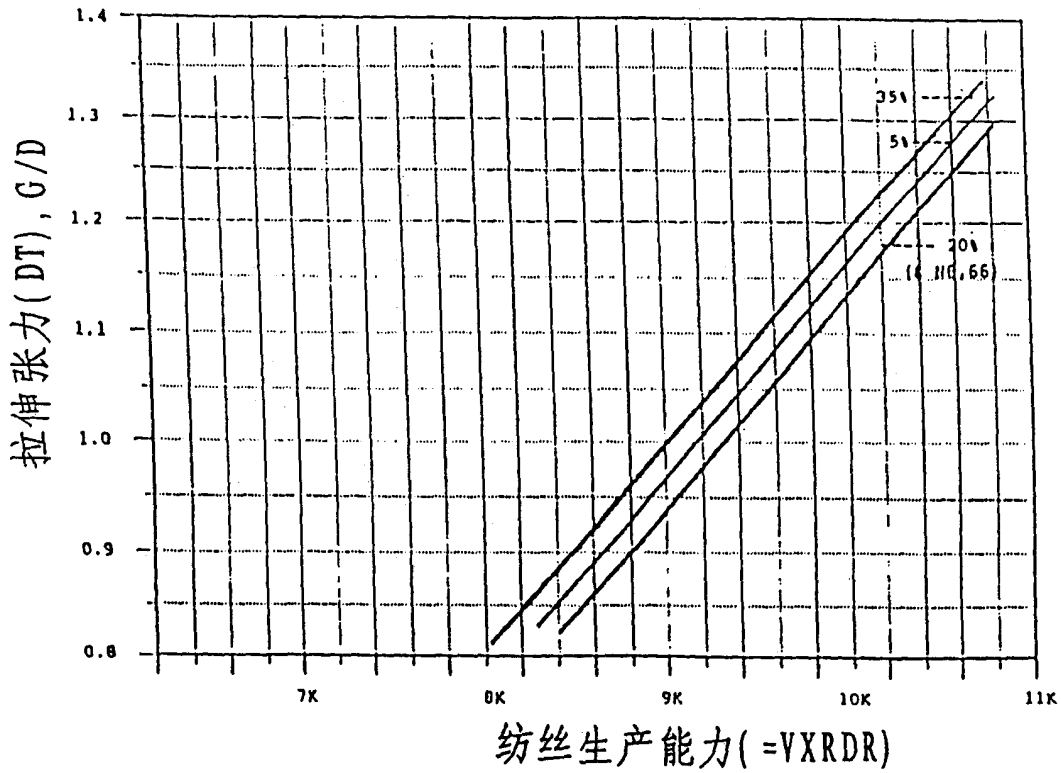


图 14



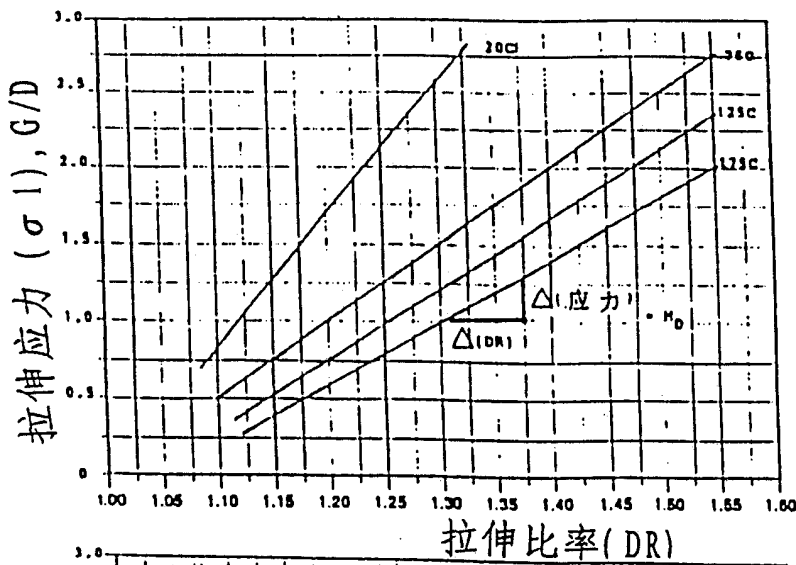


图 15

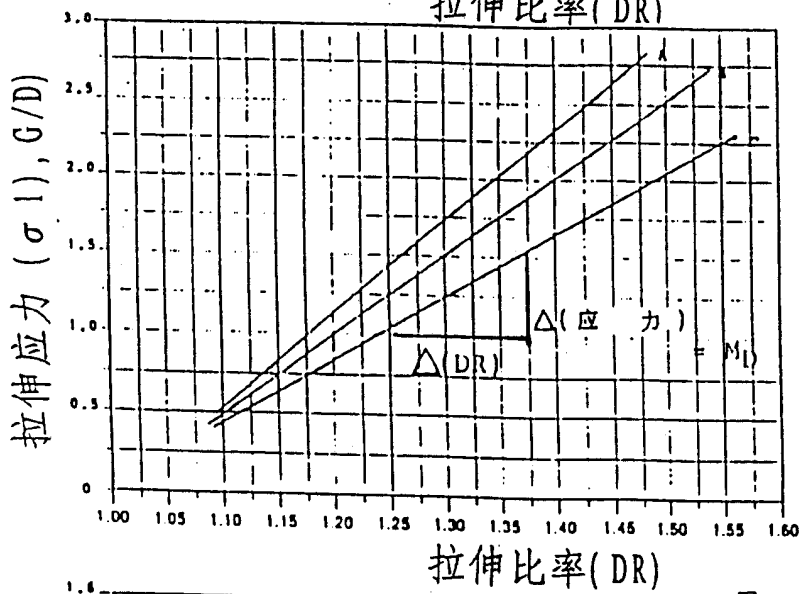


图 16

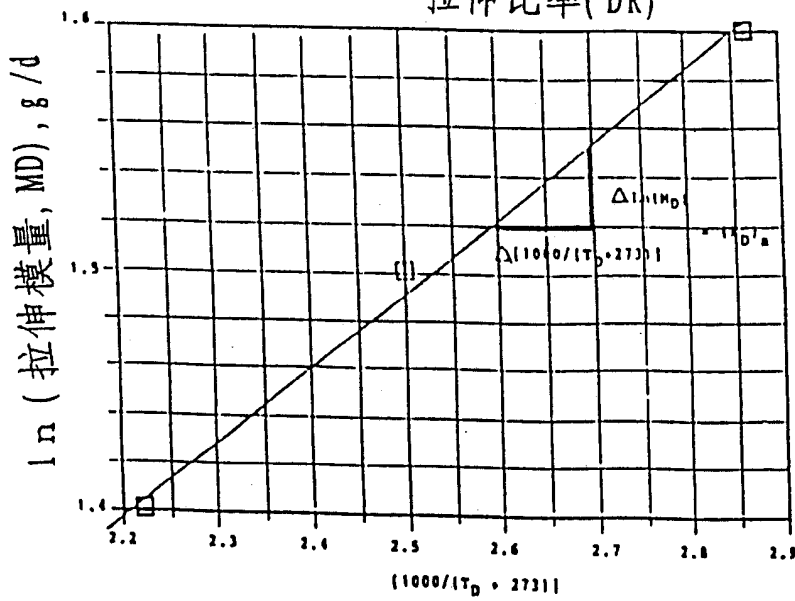


图 17

图 18

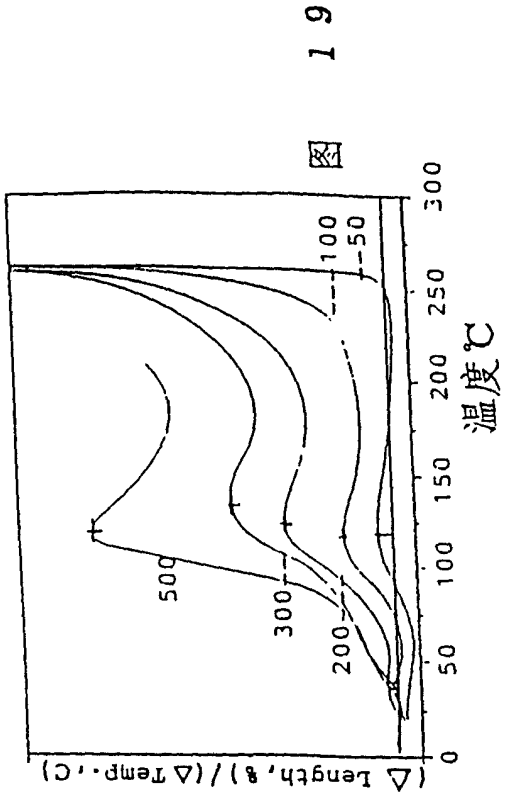
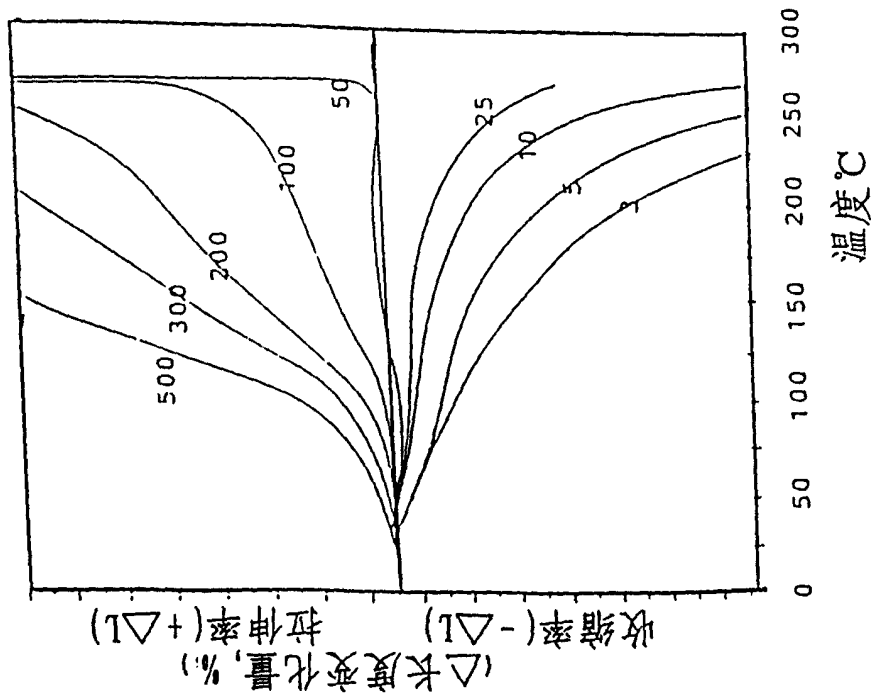


图 19

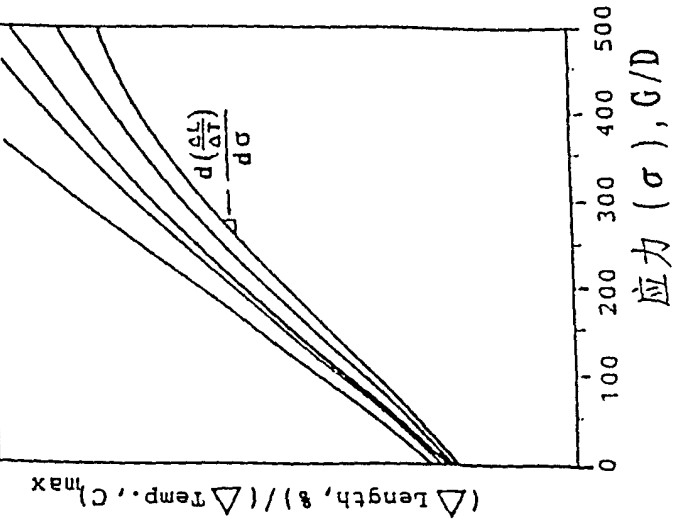


图 20

图 21

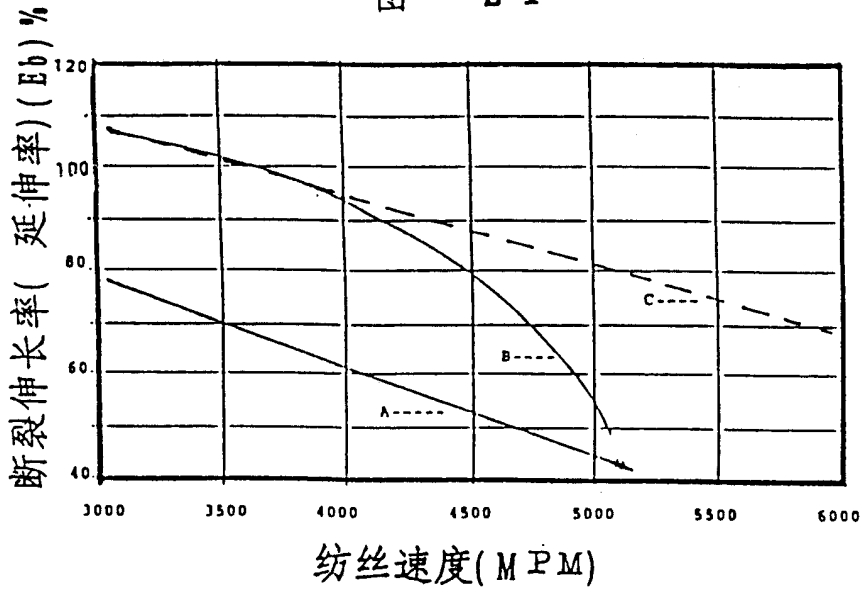


图 22

