



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101310048 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200680042764.0

(22) 申请日 2006.11.15

(30) 优先权数据

11/274,620 2005.11.15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.05.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/044426 2006.11.15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/059254 EN 2007.05.24

(73) 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

(72) 发明人 R·E·斯蒂尔 G·D·达奇

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周铁 范赤

(51) Int. Cl.

D01F 1/00 (2006.01)

D01F 6/60 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0349517 A2, 1990.01.03, 说明书第3页第20-37行.

CN 1671897 A, 2005.09.21, 说明书第5页第1段至第10页第2段.

US 4721650 A, 1988.01.26, 说明书第3页左栏最后1段至第4页左栏第3段.

审查员 蔡蕾

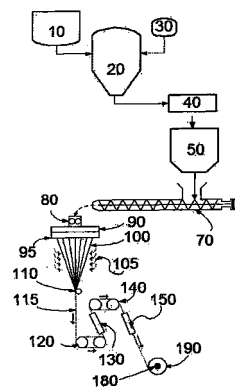
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 3 页

(54) 发明名称

改进的聚酰胺纱线纺丝方法和经改性的纱线

(57) 摘要

公开了一种纺丝聚酰胺长丝的方法,并提供纱线,其包括以下步骤:向熔体挤出机提供聚酰胺聚合物;提供能够使该聚酰胺聚合物支化的三氨基化合物;将所述三氨基化合物在注入位置加入到所述熔体挤出机中,选择该注入位置以向所述三氨基化合物和所述聚酰胺聚合物提供足够的接触时间以形成熔融聚合物;熔融所述聚酰胺聚合物;和挤出该熔融聚合物以形成支化的聚酰胺聚合物长丝。由改性的尼龙66聚合物形成的聚酰胺纱线具有40到55的甲酸相对粘度(RV),具有60%~100%的断裂伸长率,三氨基化合物的含量为0.01~0.10wt%,由额外包括小于约2.0的牵伸比的所述方法提供。



1. 一种用于纺丝聚酰胺长丝的方法,该方法包含以下步骤:

向熔体挤出机提供聚酰胺聚合物;提供能够支化该聚酰胺聚合物的三氨基化合物;将所述三氨基化合物在注入位置加入到所述熔体挤出机中,其中选择该注入位置以向所述三氨基化合物和所述聚酰胺聚合物提供少于 12 分钟的接触时间以形成熔融聚合物;熔融所述聚酰胺聚合物;和挤出该熔融聚合物以形成长丝。

2. 权利要求 1 的方法,进一步包含骤冷所述长丝。

3. 权利要求 2 的方法,进一步包含牵伸所述长丝。

4. 权利要求 3 的方法,进一步包含卷起所述长丝。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述三氨基化合物选自含有三氨基壬烷和三-(2-氨基乙基)胺的组。

6. 根据权利要求 3 的方法,其中牵伸比为 1 ~ 2。

7. 一种纺丝聚酰胺纱线的方法,包含以下步骤:

向熔体挤出机提供聚酰胺聚合物切片,熔融所述切片并在一段时间内推进熔融的聚合物到挤出模头,至少形成一根长丝,骤冷所述长丝,根据牵伸比任选地牵伸该长丝并卷起该长丝;改进包含:在挤出机入口提供能够支化聚合物的三氨基化合物,特征在于三氨基化合物和聚合物形成熔融聚合物的时间少于 12 分钟。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中所述三氨基化合物选自含有三氨基壬烷和三-(2-氨基乙基)胺的组。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述牵伸比为 1 ~ 2。

改进的聚酰胺纱线纺丝方法和经改性的纱线

发明领域

[0001] 本发明涉及对通过熔融挤出的合成聚酰胺聚合物纱线制造的改进和涉及该方法提供的改性纱线。更具体地,该改进的方法包括以下步骤:在熔融挤出机中改性聚合物,传送所述经改性的聚合物熔体到长丝形成阶段,和在作为筒子纱(package of yarn)卷起之前传送到偶联的工艺步骤。任选地在工艺偶联的牵伸阶段中对根据本发明生产的纱线进行牵伸,以形成部分取向丝(partially oriented yarns,POY)或牵伸取向丝(drawn oriented yarns)。

背景技术

[0002] 美国专利 No. 4,721,650 (Nunning 等,转让给 SOLUTIA INC.) 公开了三官能胺三氨基壬烷(TAN)或 4-氨基甲基-1,8-辛二胺作为聚合物链支化剂,从而改变纱线在高速纺丝中的性能。通常,将约 0.01 ~ 1wt. % 的 TAN 和相对粘度(在甲酸中测量)为 50 ~ 80 的 N66(聚己二酰己二胺)聚合物一起使用,以获得在 '650 专利中描述的好处。TAN 改性的 N66 聚合物基纱线的好处最容易由部分取向丝(POY)获得。因此,'650 专利教导 TAN 改性的聚合物用于制造 POY,并且最有利地用于 POY 牵伸变形中。在牵伸变形中(也称为摩擦假捻变形(FFT)),根据 '650 专利的教导可以以高速度牵伸 TAN 改性的聚合物纱并使其变形。POY 通常被称为用于 FFT 的喂入丝。已经假设 TAN 的少量添加有效地减少纱线的纺丝取向(spinorientation),使得其更适合作为喂入丝。纺丝取向是指当纺丝速度提高时,通过施加在纱线上的气动阻力(aerodynamic drag force)造成的表观纱线伸长率。因此,TAN 的作用是允许纺丝速度提高并且仍旧保持足够的纱线伸长率以实施喂入丝的 FFT。

[0003] 在先前的工作中,在高压釜中在聚合过程中将 TAN 加入到聚合物中。在后续的加工步骤中,将高压釜生产的经 TAN 改性的聚合物制成聚合物薄片(flake)。然后将所述薄片聚合物(也称为切片(chips)或颗粒状聚合物)用于聚合物再熔融过程,并通过熔融挤出机供给长丝纱线纺丝步骤。在更加普遍施行的纺丝工艺的纺丝速度下(> 4800 米/分钟),纱线发生明显的纺丝取向。然而,经 TAN 改性的 N66 聚合物纱线在韧性测试中也呈现出强度损失。这种强度损失在全牵伸丝(fully drawn yarns)中可以通过使用更高的牵伸比克服,但在变形中使用的部分取向丝中由于变形工艺的张力要求而难以克服。

[0004] 已经假设纱线的强度损失,特别是在 POY 中,是由于聚合物的一些部分发生不希望交联,并且这种交联聚合物与高压釜添加工艺有关。使用这种现有技术工艺,将 TAN 在短时间内注入高压釜中造成支化聚合物的局部高浓度,在那里反应继续进行形成交联,从而使前体形成高分子量聚合物或软凝胶。这种效应的一些证据是清洁之间的短高压釜寿命(普通聚合物的 1/3 到 1/2)、在聚合物中观察到的凝胶颗粒和对于在高压釜寿命末期制造的聚合物观察到的较差的纺丝性能。

发明内容

[0005] 本发明提供一种将聚酰胺聚合物纺丝成为合成聚酰胺复丝(multifilament

yarn) 的改进的方法,所述聚酰胺聚合物在纺丝步骤前经过改性,该改进的方法包括以下步骤:向熔体挤出机提供聚酰胺聚合物切片,熔融所述切片并在一段时间内将熔融聚合物推进(forwarding)到挤出模头,形成至少一根长丝(single filament),在空气流中骤冷所述长丝,使用喂入辊组件(feed roll assembly)将骤冷后的长丝传送到牵伸区域,在其中任选地牵伸所述长丝从而将其强度提高由牵伸比决定的量;独立选择牵伸比,并且牵伸比等于牵伸辊组件的表面速度和喂入辊组件的表面速度的商,和将任选地牵伸过的长丝传送到卷纱组件(winding assembly)并将长丝卷在管芯上。在本文中,该方法的改进可包括在将聚合物熔融之前在挤出机入口接触三氨基化合物,该三氨基化合物能够与聚合物反应,例如支化所述聚合物,从而所述三氨基化合物和聚合物变为熔融状态的时间少于或等于约 12 分钟。

[0006] 根据本发明的实施方案,用于纺丝聚酰胺复丝的方法包含以下步骤:向熔体挤出机提供聚酰胺聚合物切片,熔融所述聚合物切片并在一段时间内将熔融的聚合物推进到挤出模头,形成长丝,骤冷所述长丝,根据牵伸比任选地牵伸所述长丝并卷起该长丝;改进包含:在熔融聚合物之前在挤出机入口提供三氨基化合物,该三氨基化合物能够支化所述聚合物,从而其中三氨基化合物和聚合物被熔融的时间少于约 12 分钟。

[0007] 根据本发明方法的实施方案,三氨基化合物选自自由 TAN(三氨基壬烷,也称为 4-氨基甲基-1,8-辛二胺)和 TREN(三-(2-氨基乙基)胺)组成的组。

[0008] 根据本发明的方法的实施方案,牵伸比为约 1~约 2。

[0009] 根据本发明的实施方案,提供一种包含尼龙 66 聚合物的合成聚酰胺纱线,其甲酸相对粘度(RV)为约 40~约 55 并且断裂伸长率为约 60%~约 100%,TAN 的含量为大约 0.01~0.10wt.%,其中该纱线根据包括以下步骤的方法提供:向熔体挤出机提供聚酰胺聚合物切片,在熔融聚合物之前在入口处向挤出机提供 TAN,从而其中 TAN 和聚合物被熔融的时间少于约 12 分钟,在一段时间内将熔融的聚合物推进到挤出模头,形成长丝,骤冷该长丝,将所述长丝汇聚(converging)成纱线并将该纱线传送到牵伸比为约 1.0 的加工步骤并卷起所述纱线。

[0010] 根据本发明的实施方案提供一种包含尼龙 66 聚合物的合成聚酰胺纱线,其甲酸相对粘度(RV)为约 40~约 55 并且断裂伸长率小于约 60%,TAN 含量为约 0.01~0.10wt.%,其中所述纱线根据包括以下步骤的方法提供:向熔体挤出机提供聚酰胺聚合物切片,在熔融聚合物之前在入口处向挤出机提供 TAN(三氨基化合物),从而其中 TAN 和聚合物被熔融的时间少于约 12 分钟,在一段时间内将熔融的聚合物推进到挤出模头,形成长丝,骤冷该长丝,将所述长丝汇聚成纱线并将该纱线传送到牵伸比为约 1.1~约 2.0 的加工步骤。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1A 为现有技术使用三氨基化合物改性聚酰胺聚合物并将该聚合物熔融纺丝形成聚酰胺纱线的工艺设备图示。

[0013] 图 1B 为本发明使用三氨基化合物改性聚酰胺聚合物并将该聚合物熔融纺丝形成聚酰胺纱线的工艺设备图示。

[0014] 图 2 是与现有技术比较本发明的方法所实现的纱线质量改进的图示。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明提供一种通过改进的熔融挤出工艺生产的合成聚酰胺聚合物纱线。该改进的工艺可以包括以下步骤：提供聚酰胺聚合物以在螺杆类挤出机中熔融，在熔融所述聚合物时在挤出机中使用三氨基化合物改性该聚合物，将经过改性的聚合物熔体传送到长丝形成阶段，由所述聚合物熔体通过经过喷丝板（具有对应每根长丝的毛细孔）形成长丝，在经调节的空气中冷却并固化所述长丝，将所述长丝汇聚成纱线，向所述纱线施加初级纱线油剂（primary yarn finish oil），将所述纱线传送到偶联的牵伸阶段，根据牵伸比（等于牵伸辊组件的表面速度与喂入辊组件的表面速度的商）任选地牵伸所述纱线，和在管芯上卷起所述纱线成为复丝筒子纱。这种根据本发明生产的复丝是部分取向丝（POY）或全牵伸丝（FDY），特征在于它们各自的断裂伸长率并根据工艺牵伸比决定。

[0017] 图 1A 是现有技术使用三氨基化合物改性聚酰胺聚合物并将该聚合物熔融纺丝形成聚酰胺纱线的工艺设备的图示。在图 1A 中，容器 10 将尼龙 66 盐（nylon 66 salt），即聚己二酸己二铵（polyhexamethylenediammonium adipate）和任选的共聚酰胺盐提供给高压釜 20，在那里所述盐在热和压力下聚合形成尼龙聚合物。容器 30 向高压釜 20 提供 TAN，即三氨基壬烷，一种能够支化尼龙 66 聚合物的三官能胺。根据现有技术工艺，加入 TAN 的量等于 0.075 ~ 0.125 mol %。将经 TAN 改性的聚合物输送到图 1A 中的设备 40 并造粒或切片形成聚合物切片的形式（也称为薄片或粒）。将聚合物切片贮存在容器 50 中以供给熔体挤出机 70，在挤出机中将聚合物熔融并传送到熔融纺丝头，在那里用计量泵 80 向熔体加压，过滤通过 90 并通过喷丝板 95 挤出从而形成长丝 100。将长丝 100 在经过调节的（conditioned）空气流 105 中冷却并在 110 处汇聚成纱线并同时施加油剂。将汇聚成的纱线 115 通过喂入辊组件 120 经设备 130 传送，在设备 130 处在纱线经过牵伸辊组件 140 之前可以施加热流体（如蒸汽）。喂入辊组件 120 和牵伸辊组件 140 包含牵伸阶段，其中可以通过喂入辊和拉伸辊组件之间的圆周速度的不同牵伸纱线。它们各自速度之比（牵伸辊除以喂入辊）为牵伸比。纱线从牵伸辊组件向前传送经过可含有经加热的流体（例如蒸汽）的处理区域 150，然后围绕管芯 180 卷起成为筒子纱 190。牵伸辊 140 和纱线络筒机（yarn package winder）之间的中间辊可用于在卷纱中控制纱线的张力以获得好的卷装成形（package build）。可在卷起之前任选地交缠纱线以保持纱线良好的内聚（coherence）并向纱线提供节结构（nodal structure）。根据前文描述的一般的聚合物生产和纱线纺丝的公开在 F. Fourné 的专著 *Synthetic Fibers, Machines and Equipment, Manufacture and Properties*, Hanser Publishers, Munich, 1998 中提供；特别见第 4 章。

[0018] 图 1B 是本发明使用三氨基化合物改性聚酰胺聚合物并将该聚合物熔融纺丝形成聚酰胺纱线的工艺设备的图示。在图 1B 中，聚合物切片贮存在容器 50 中以供给熔体挤出机 70。在添加 TAN 之前聚合物切片具有约 45 的甲酸 RV。容器 60 提供进料到熔体挤出机 70 的能交联尼龙 66 的 TAN，即三氨基壬烷，一种三官能胺。在入口向挤出机提供 TAN 使其在聚合物熔融之前与聚合物切片混合。提供的 TAN 的量为约 0.05 ~ 约 0.1 wt. %。在挤出机熔融过程中，其中三氨基化合物和聚合物被熔融的时间少于约 10 分钟。之后，聚合物被熔融并传送到熔融纺丝头，在那里通过计量泵 80 向熔体加压，过滤通过 90 并经过喷丝板 95 挤出从而形成长丝 100。将长丝 100 在经过调节的空气流 105 中冷却并在 110 处汇聚成纱线同时施加油剂。用喂入辊组件 120 将汇聚的纱线 115 传送通过设备 130，在设备 130 中可以在纱线经过牵伸辊组件 140 之前施加热流体（例如蒸汽（steam））。喂入辊组件典型地具

有约 4300 ~ 约 5900 米 / 分钟的圆周速度。喂入辊组件 120 和牵伸辊组件 140 包含牵伸阶段,在该阶段可以通过喂入辊和牵伸辊组件之间圆周速度的不同牵伸所述纱线。它们各自速度之比(牵伸辊除以喂入辊)为牵伸比。为了制造 POY,牵伸比为约 1.0。纱线从牵伸辊组件输送经过处理区 150(其可以包含加热的流体,例如蒸汽),然后围绕管芯 180 卷起成为筒子纱 190。牵伸辊 140 和纱线络筒机之间的中间辊可用于在卷纱中控制纱线的张力以获得好的卷装成形。可在卷起之前任选地交缠纱线以保持纱线良好的内聚并向纱线提供节结构。

[0019] 根据本发明的部分取向丝(POY)可包括特征在于断裂伸长率为约 70%~约 95%的那些。POY 断裂伸长率由所述工艺的喂入辊速度决定。当喂入辊的速度为 4400 米 / 分钟时,获得 93%的 POY 伸长率,当喂入辊的速度为 5900 米 / 分钟时获得 70%的 POY 伸长率。此关系基本上是线性的并允许一定范围的伸长率。

[0020] 观察到 POY 的产率受到 TAN 使用的正面影响。例如,在不加入 TAN 时在给定喂入辊速度下的 POY 的伸长率可以与具有有效量 TAN 的工艺喂入辊速度有关。在 TAN 为 0.09wt. % 的情况下,在喂入辊速度为 5000 米 / 分钟时 POY 伸长率达到 85%。不使用 TAN 时,在喂入辊的速度为 3500 米 / 分钟时达到 85%的相同的 POY 伸长率。在不使用 TAN 时,只有在降低 POY 伸长率和使纱线不太适于牵伸变形的情况下才能通过提高工艺喂入辊速度提高产率。

[0021] 本发明的纱线呈现出“质量指标”(“quality index”)的改进,其中“质量指标”定义为断裂伸长率和韧性(克 / 旦)的乘积的平方根。质量大约是应力应变曲线下的面积。其与 TAN 浓度的关系对于所述两种方法在图 2 中绘出。

[0022] 美国专利 5,750,215(Steele 等)公开了制备牵伸丝(也称为全牵伸丝或 FDY)的方法,其公开的内容作为参考并入本文。Steele 等的‘215 专利教导用于制造具有高断裂伸长率(如 22 ~ 60%)的高度取向 N66 纱线的高速纺丝工艺。但是,根据 Steele 等的方法制备的纱线的断裂伸长率的提高可通过改变“滑移比率”(“slip ratio”)实现;在‘215 专利的图 5 中等于纱线速度与喂入辊速度之比。这种改变和改变纱线的牵伸比一样有效。结果是能够相应地制备伸长率为 > 60%~约 100%的更高伸长率的部分取向丝。可以使用 Steele 等在‘215 专利中公开的方法和设备制备根据本发明的一般教导的牵伸丝或 FDY(包含通过熔体挤出机添加加入到聚合物中的 TAN)。

[0023] 如本领域中所知,尼龙 66 基聚酰胺具有聚合物链末端氨基基团和末端羧基基团。三氨基化合物(如 TAN 和 TREN)能够与聚酰胺聚合物链的一个或最多三个末端羧基基团发生化学反应。此类反应的结果是聚合物被支化。本文中,支化的含义是三氨基化合物产生支化的聚酰胺聚合物的能力。但是,这个支化定义并非限定性的定义。而且,该支化定义并非是对形成支化聚合物的任何潜在化学机理的限制或详细描述。

[0024] 测试方法

[0025] 聚酰胺的相对粘度(RV)是指在 25°C 8.4wt. % 聚酰胺聚合物在含有 10wt. % 水的甲酸溶剂中的溶液中测得的溶液和溶剂粘度之比。

[0026] 测试方法

[0027] 韧性和断裂伸长率由纱线根据 ASTM D2256 使用 10in(25.4cm) 标距试样,在 65% RH 和 70° F,在拉伸速率为 60%每分钟下测得。断裂伸长率根据 ASTM D955 测得。

[0028] 测试方法

[0029] “质量指标”定义为断裂伸长率百分量与韧性乘积的平方根。

[0030] “质量指标” = $[\% \text{伸长率} \times \text{韧性} (\text{克} / \text{旦})]^{1/2}$

[0031] 测试方法

[0032] 退浆收缩 (Boil-Off Shrinkage, BOS) 根据美国专利 No. 3, 772, 872 第 3 栏, 49 行~第 3 栏, 66 行的方法测定。

[0033] X 射线散射

[0034] 测试方法

[0035] X- 射线散射测试基于由纽约 Brookhaven National Laboratory, National Synchrotron Light Source (NSLS) 获得的数据实施。

[0036] 测试方法

[0037] NSLS 是由 U. S. Department of Energy' s Office of Basic Energy Science 资助的国家用户研究机构。NSLA 的两个电子贮存环 (electron storage ring) 为重点在聚合物的化学 / 材料研究提供强 X- 射线源。

[0038] 测试方法

[0039] 本文中使用的联合的小角 X- 射线散射 (SAXS) 和广角 X- 射线散射 (WAXS) 技术来收集纱线的 X- 射线图案。二维分析技术提供了无定形区域的间隔 (spacing of amorphous regions)、长周期间隔 (long period spacing)、取向角和结晶完整性指数 (crystalline perfection index, CPI)。

[0040] 测试方法

[0041] 用于获得 SAXS 和 WAXS 数据的等效方法如下所述。这些组合物的纤维的衍射图案的特征在于峰出现在约 20° 到 21° 和 23° 2θ 散射角的两个显著的赤道 X- 射线反射 (equatorial X-ray reflections)。X- 射线图案记录在 Xentronics 面探测器 (X200B 型, 10cm 直径, 512×512 分辨率) 上。X- 射线源是使用铜放射源 (CU K- α , 1.5418 埃波长) 的在 40kV 和 35mA 运行的 Siemens/Nicolet (3.0kW) 发生器。在距离照相机 10cm 处将 0.5mm 平行光管 (collimator) 与试样一起使用。将探测器定中心在 20° (2θ) 角以获得最大分辨率。数据采集的曝光时间从 10 ~ 20 分钟不等, 以获得最佳的信号水平。

[0042] 测试方法

[0043] 在面探测器上的数据采集从使用用于校正探测器各个位置的相对探测效率的 Fe55 放射源的初始校准开始。然后使用空白试样架获得背景扫描, 从而确定并从最终的 X- 射线图案中除去 X- 射线束的空气散射。数据也要通过使用基准板 (fiducial plate) 针对探测器的曲率进行校正, 其中基准板在与探测器表面相连的方格栅 (square grid) 上含有等间距的孔。样品纤维架 (sample fiber mounting) 是垂直的, 0.5 ~ 1.0mm 厚和约 10mm 长, 在赤道方向或与纤维轴垂直的方向收集散射数据。计算机程序通过在适合的方向构建一个截面结构分析 X- 射线衍射数据、平滑数据并测量峰的位置和半峰全宽 (full width at half maximum)。

[0044] 尼龙 66 以及尼龙 66 和 6 的共聚物中结晶度 (crystallinity) 的 X- 射线衍射测量是结晶完整性指数 (CPI) (如 P. F. Dismore 和 W. O. Statton, J. Polym. Sci. Part C, No. 13, pp. 133-148, 1966 中所教导)。观察到在 21° 和 23° 2θ 的两个峰的位置的迁移, 并且随着结晶度提高, 峰迁移得进一步分开并且接近对应基于 Bunn-Garner 66 尼龙结构的“理想”

位置的位置。该峰位置的迁移提供了测量尼龙 66 中结晶完整性指数的基础：

[0045] $CPI = [d(\text{外})/d(\text{内})] - 1 \times 1/(0.189) \times (100)$ 其中 $d(\text{外}(\text{outer}))$ 和 $d(\text{内}(\text{inner}))$ 分别是 23° 和 21° 的峰的 Bragg d 间距,而分母 0.189 是 Bunn 和 Garner 报道的结晶良好的 (well-crystallized) 尼龙 66 的 $d(100)/d(010)$ 值 (Proc. Royal Soc. (London), A189, 39, 1947)。基于 2θ 值的等效的和更有用的方程式是：

[0046] $CPI = [2\theta(\text{外})/2\theta(\text{内}) - 1] \times 546.7$

[0047] X-射线取向角 (Orientation Angle) (Orient Angle)

[0048] 使用相同的步骤 (如前文 CPI 部分所讨论) 获得并分析 X-射线衍射图案。尼龙 66 以及尼龙 66 和 6 的共聚物的衍射图案在 2θ 约 20° 到 21° 和 23° 有两个显著的赤道反射。对于尼龙 6 一个显著的赤道反射发生在 2θ 约 20° 到 21° 。使用约 21° 的赤道反射测量取向角。从图像数据文件创建与相当于经过赤道峰的方位角轨迹 (azimuthal trace) 的数据阵列。

[0049] 取经背景校正的赤道峰的最大光密度一半处的以度表示的弧长作为取向角 (Orient. Angle) (对向 50% 最大密度点的角)。

[0050] 长周期间隔 (LP 间隔) 和长周期强度 (Long Period Intensity) (LP 强度)

[0051] 从 Xentronics 面探测器 (X200B 型, 10cm 直径, 512×512 分辨率) 记录的小角 X-射线散射 (SAXS) 图案获得 LP 间隔和 LP 强度。X-射线源是使用铜放射源 (Cu $K\alpha$, 1.5418 埃波长) 在 40kV 和 35mA 运行的 Siemens/Nicolet (3.0kW) 发生器。在距离照相机 40cm 处将 0.3mm 平行光管与试样一起使用。对于多数尼龙纤维,在 1° 2θ 附近观察到反射。

[0052] 将探测器定中心在 0° (2θ) 角以获得最大分辨率。数据采集的曝光时间从 1/2 ~ 4 小时不等,以获得最佳的信号水平。

[0053] 在面探测器上的数据采集从使用用于校正探测器各个位置的相对探测效率的 Fe55 放射源的初始校准开始。然后使用空白试样架获得背景扫描,从而确定并从最终的 X-射线图案中除去 X-射线束的空气散射。数据也要通过使用基准板针对探测器的曲率进行校正,其中基准板在与探测器表面相连的方格栅上含有等间距的孔。样品纤维架是垂直的,0.5 ~ 1.0mm 厚和约 10mm 长,在子午线方向或赤道方向收集散射数据。在子午线方向和与赤道方向平行的方向通过两个散射峰的强度最大值分析扫描图案。由于长周期间隔分布,将两个对称的 SAXS 点用 Pearson VII 函数拟合 [参见: Heuvel 等, J. Appl. Poly. Sci., 22, 2229-2243 (1978)], 以获得最大强度、位置和半峰全宽。

[0054] 使用如此得到的峰位置从 Bragg Law 计算长周期间隔 (LP 间隔)。对于小角度来说,其减少至 $1.5418/(\sin(2\theta))$ 。计算 SAXS 长周期强度 (LP 强度) (针对一个小时的采集时间标准化);用样品厚度 (Mult. Factor) 和曝光时间校正过的四个散射峰的平均强度。长周期强度 (LP 强度) 是形成长丝的聚合物的无定形和结晶区域之间的电子密度的差异的量度;即:

[0055] $LP \text{ 强度} = [\text{平均强度} \times \text{Mult. Factor} \times 60] / [\text{采集时间 (分钟)}]$

[0056] 实施例

[0057] 本实施例阐述制造部分取向的 100 旦 68 长丝尼龙 66 纱线 (POY) 的本发明的方法。采用使用图 1B 示出的纺丝机的方法。这些实施例和对比实施例中使用的所

有的尼龙 66 聚合物薄片都是 2.5wt. % 的共聚酰胺。该共聚酰胺含量通过向己二酸己二胺盐 (hexamethylene adipamide salt) 中添加己二酸 2-甲基戊二胺盐 (2-methylpentamethylene adipamide salt) 提供。在添加 TAN 三氨基化合物前, 该聚合物提供 RV 为 48 的纱线。将 TAN 以提供 0.09wt. % 的量与聚合物薄片一起加入挤出机。聚合物薄片和 TAN 在挤出机中在 288°C 熔融的同时停留时间少于 10 分钟。经过喂入辊组件和牵伸辊组件没有速度差异的牵伸阶段传送 68 长丝纱线。纱线获得与喂入辊组件速度 (5000 米 / 分钟) 相等的速度。所述纱线的断裂伸长率为 85%。

[0058] 在另一 100 旦 68 长丝支数纱线的实验中, 喂入辊速度提高到 5900 米 / 分钟。所生产的纱线具有 70% 的伸长率。

[0059] 本对比实施例阐述了制造部分取向 100 旦 68 长丝尼龙 66 纱线 (POY) 的现有方法。采用使用图 1A 示出的纺丝机的方法。所使用的聚合物薄片在加入 TAN 三氨基化合物前提供 RV 为 48 的纱线。在所有实验中都观察到 TAN 的添加抑制 RV 约 2-3RV 单位。观察到纱线的最终 RV 高于含 TAN 和不含 TAN 的聚合物薄片的 RV。将 TAN 加入到高压釜中, 提供 TAN 的量等于 0.09wt. % 的聚合物薄片。经过喂入辊组件和牵伸辊组件没有速度差异的牵伸阶段传送 68 长丝纱线。纱线获得与喂入辊组件速度 (3500 米 / 分钟) 相等的速度。所述纱线的断裂伸长率为 85%。

[0060] 在另一 100 旦 68 长丝支数纱线的实验中, 喂入辊的速度提高到 5000 米 / 分钟。所生产的纱线具有 70% 的伸长率。

[0061] 参考示出两条线 C 和 D 的图 3 对以上结果进行说明。线 C 是 100 旦 68 长丝纱线。线 D 是 100 旦 34 长丝纱线。每种含有 TAN 的纱线都通过本发明的挤出机添加方法在聚合物中添加 0.09wt. % 的 TAN 制备。构成各线 C 和线 D 的点是针对给定的喂入辊速度和恒定的纱线伸长率。垂直轴是在构成纱线的聚合物中不存在 TAN 的情况下, 生成具有相同伸长率的纱线的喂入辊速度。线 C 和 D 有效地显示在聚合物中使用 TAN 的纺丝产率益处。也就是说, 含有 TAN 的纱线可以在较高的喂入辊速度生产, 从而与不含 TAN 的纱线相比提供相同伸长率的纱线。含 TAN 的纱线在纺丝中的较高产率提供了在纱线中保持了足够伸长率以在下游用于牵伸变形的纱线, 例如 POY。

[0062] 表 1 示出了两种尼龙 66 纱线的 X-射线广角散射数据对比。第一纱线 (40 旦 13 长丝) 通过高压釜添加方法使用共聚酰胺聚合物生产。第二纱线 (95 旦 68 长丝) 通过本发明的挤出机添加 TAN 到共聚酰胺的方法生产。也通过高压釜添加方式制备不含 TAN 的 40 旦 13 长丝对照纱线。也采用挤出机添加方式制备不含 TAN 的 95 旦 68 长丝纱线对照纱线。

[0063] 表 2 示出了两种相同纱线对比的 X-射线小角散射数据。第一纱线通过挤出机添加方法生产, 第二纱线通过高压釜添加 TAN 到聚合物中的方法生产。

[0064] 表 1 和表 2 中的这些数据显示, 在通过两种不同的添加 TAN 的方法生产的纱线中存在结晶精细结构的差别。总的来说, 高压釜添加 TAN 的方法提供了晶体参数 (尺寸和完整性) 变化较大的纱线。随着无定形体积分数的提高, 存在无定形相分数和晶体之间间距的增加。可以观察到的晶体体积分数的微小变化, 多数是由于中间相体积分数的减少导致的。

[0065] 相反, 本发明的直接挤出机添加方法提供晶体参数变化较小或无变化的纱线。可以观察到具有更大的晶体间距的无定形水平体积分数的提高。观察到结晶特性的较大重排 (a large rearrangement of crystalline character is observed), 其中结晶体积分数百

分比的提高由中间相体积分数的下降补偿。

[0066] 表 1

[0067] (广角 X-射线散射)

[0068]

添加方法	% TAN (重量 百分数)	OA 取向 角	X _{cr} 晶体体 积分数	X _m 中间相 体积分 数	X _u 无定形 体积分 数	D100(埃) 表观晶体宽度 (apparent crystal width)	CPI 结晶完 整性指 数
高压釜 (40 旦 13 长丝纱线)	0.0	11.2	0.171	0.434	0.395	65.2	67.63
“	0.09	11.7	0.174	0.394	0.432	67.8	74.51
挤出机 (95 旦 68 长丝纱线)	0.0	11.9	0.136	0.494	0.370	66.8	66.43
“	0.09	12.5	0.154	0.431	0.415	66.6	65.77

[0069] 表 2

[0070] (小角 X-射线散射)

[0071]

添加方法	% TAN (重量百分数)	L _c (埃) 晶体高度	L _a (埃) 无定形高度	L _p (埃) 长周期间隔
高压釜 (40 旦 13 长丝纱线)	0.0	28.6	45.5	74.1
“	0.09	30.6	51.1	81.7
挤出机 (95 旦 68 长丝纱线)	0.0	27.7	40.2	67.9
“	0.09	28.7	43.8	72.5

[0072] 作为图 2 给出的数据示出在将三氨基化合物加入到聚合物的两种方法中作为 TAN 的 wt. % 浓度的函数的“质量指标”。质量指标大约是应力应变曲线下的面积,从而成为纱线强度保留的指示。曲线 A 和 B 分别对应高压釜和挤出机添加 TAN。A/B 的斜率比是 (70.6/30) 或 2.4。图 2 中曲线 A 和 B 的这一比值显示,作为聚合物中 TAN 含量的函数,对于高压釜添加方法纱线的强度下降更快,是本发明的挤出机添加方法下降的 2 倍。

[0073] 在实现本文此处和上述教导的优点的情况下,本领域技术人员可以对本发明进行改进。这些改进被认为是属于附加的权力要求所界定的本发明的范围之内。

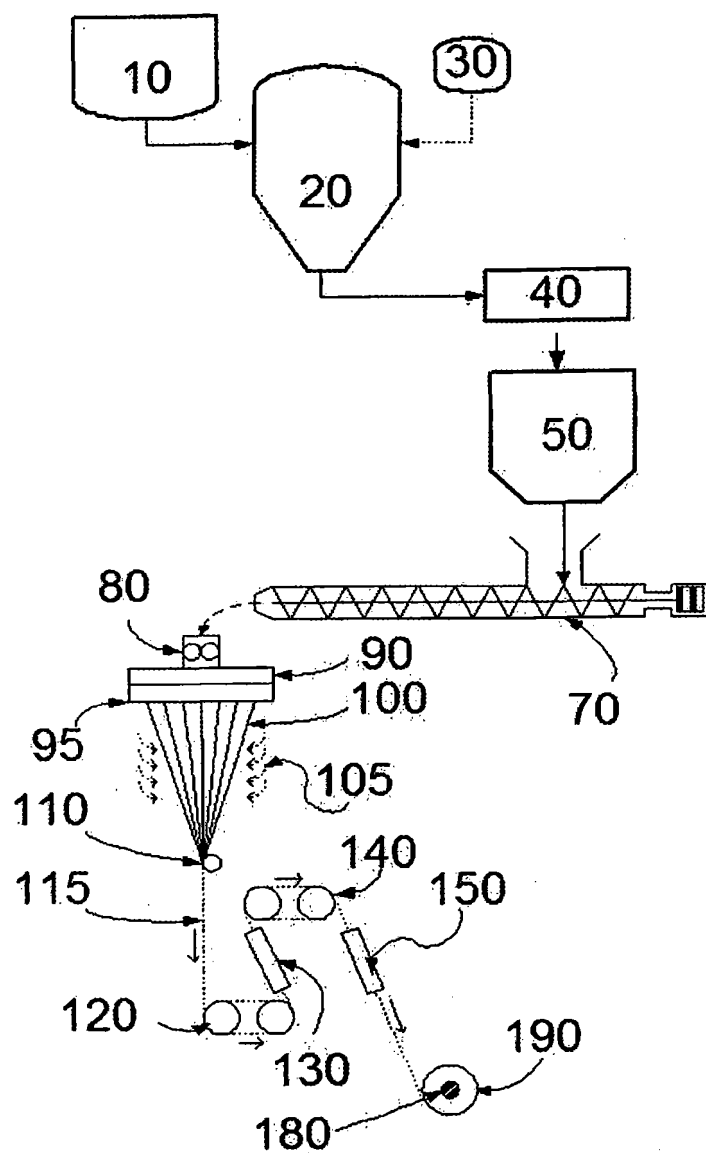


图 1A 现有技术

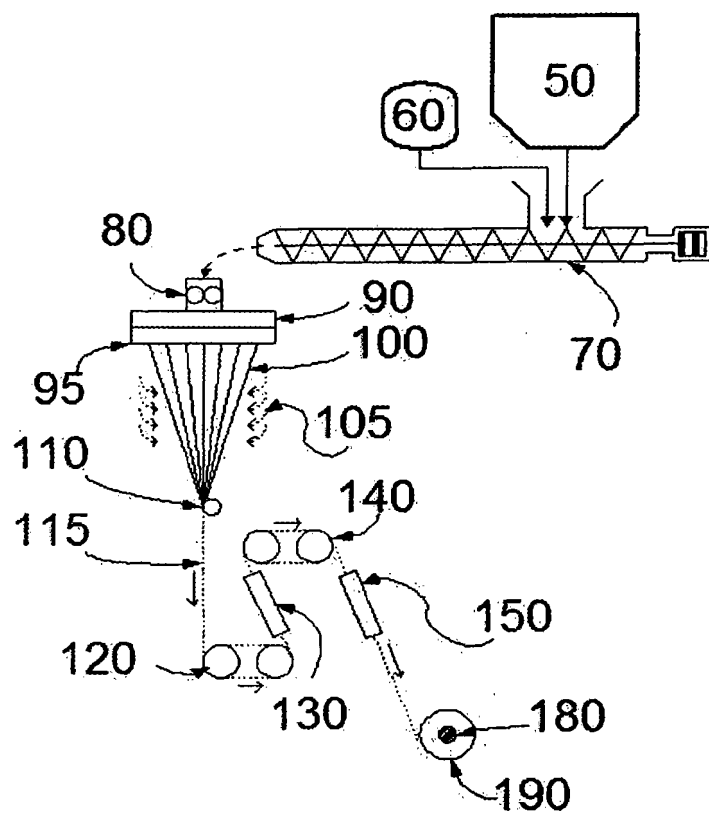


图 1B

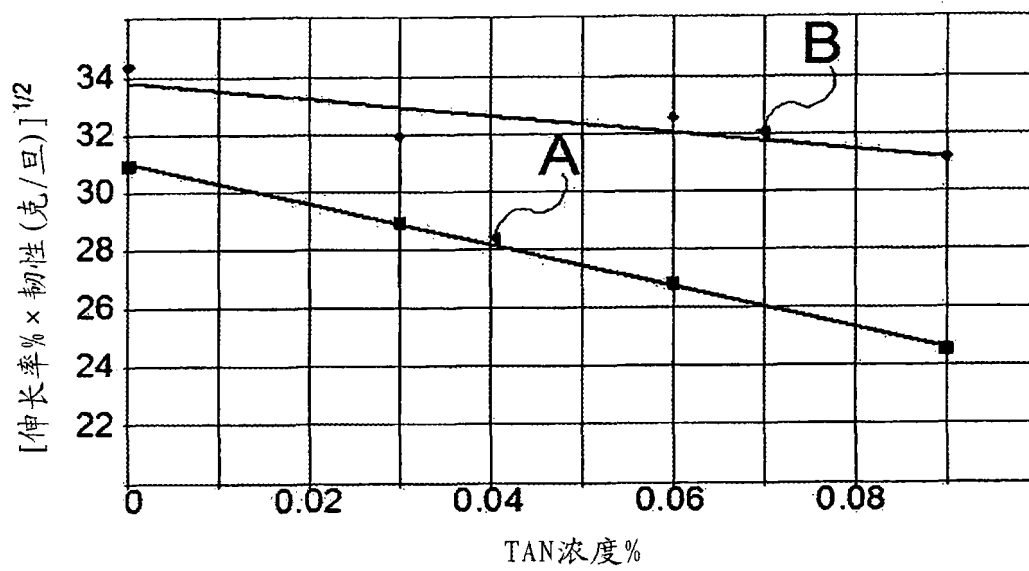


图 2

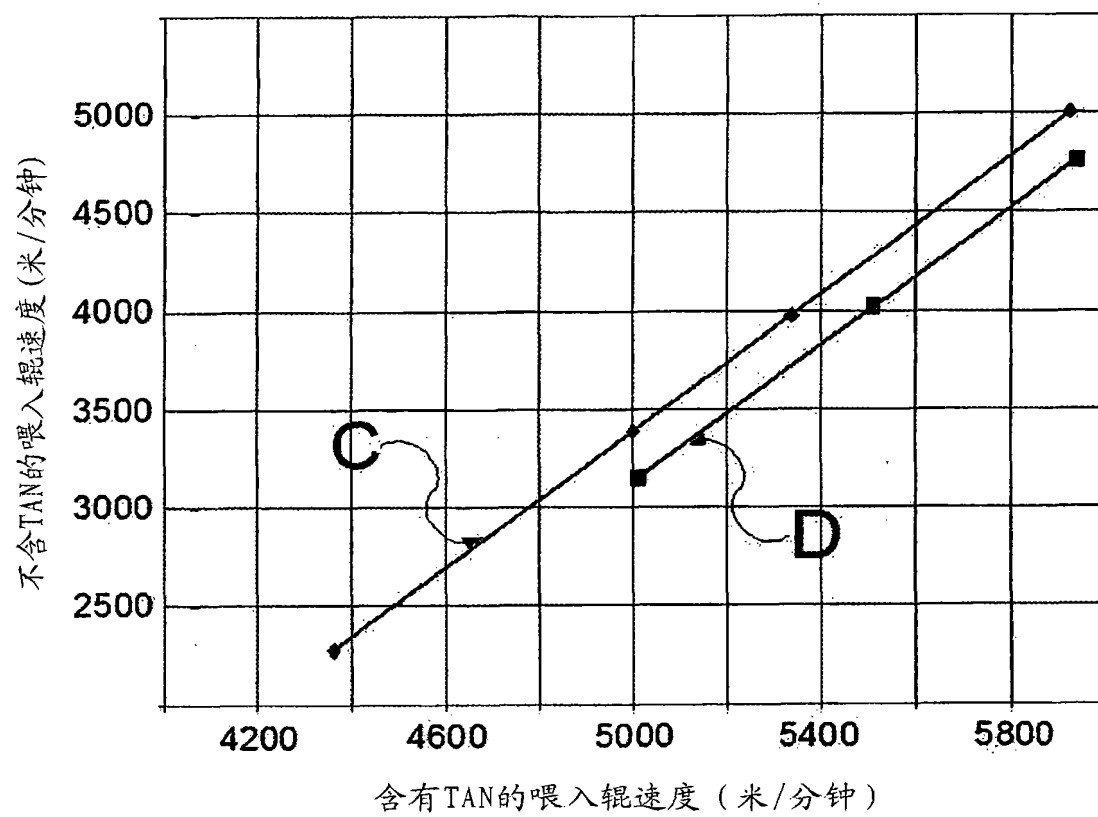


图 3