



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109477246 B

(45) 授权公告日 2022.02.01

(21) 申请号 201780044742.6

(22) 申请日 2017.07.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109477246 A

(43) 申请公布日 2019.03.15

(30) 优先权数据
16180629.4 2016.07.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/068457 2017.07.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/015528 EN 2018.01.25

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 哈姆·范·德·威尔夫
布恩吉斯·克拉克斯
罗曼·斯特潘扬

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51) Int.Cl.

D01D 5/06 (2006.01)

D01D 5/12 (2006.01)

D01F 6/62 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

审查员 郭馨

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

制备高强度聚乳酸长丝的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备高强度聚乳酸细长物体的方法,所述方法包括以下步骤:在溶剂中制备浓度为5-50质量%的聚乳酸溶液;通过包含至少1个纺丝孔的纺丝板将所述溶液纺丝,以形成流体细长物体;用冷却介质冷却所述流体细长物体,以形成含溶剂的凝胶细长物体;从所述凝胶细长物体中至少部分地除去所述溶剂,以形成固体细长物体;并牵伸所述细长物体,同时应用至少为2的牵伸比,以形成高强度PLA细长物体,其特征在于:所述冷却介质的温度 T_c 低于 0°C 。本发明还涉及凝胶纺丝细长物体,其包含IV在4-40dL/g范围内的PLA,并且具有以N/tex计的韧度,使得 $T_{en} \geq 0.146 * IV$;以及凝胶纺丝细长物体,其具有韧度和以tex计的长丝纤度(t),使得 $T_{en} \geq 1.40 * t^{-0.3}$ 。本发明还涉及含有所述凝胶纺丝细长物体的制品。

1. 一种制备聚乳酸细长物体的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 在溶剂中制备在氯仿中在25℃下测量特性粘度IV为至少4 dL/g的聚乳酸PLA的溶液,其中所述溶液的浓度 c_p 为5-50质量%,所述浓度 c_p 以单位溶液总质量的PLA质量来表示;
- b) 通过包含至少1个纺丝孔的纺丝板将所述溶液纺丝,以形成流体细长物体;
- c) 任选地,向所述流体细长物体应用牵伸比 $DR_{\text{流体}}$;
- d) 使所述流体细长物体与冷却介质接触,以形成含溶剂的凝胶细长物体;
- e) 从所述凝胶细长物体中至少部分地除去所述溶剂,以形成固体细长物体;和
- f) 在步骤e)之前、期间和/或之后的至少一个步骤中牵拉所述细长物体,同时应用至少为2的牵伸比 $DR_{\text{固体}}$,以形成PLA细长物体,

其特征在于:

在步骤d)中,所述冷却介质的温度 T_q 低于0℃。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中 T_q 低于-5℃。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中

$$T_q = T_0 \left(\frac{c_p}{50 \text{质量}\%} - 1 \right)$$

T_0 为至少20℃。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述聚乳酸的特性粘度为5-15 dL/g。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述聚乳酸包含至少90摩尔%的衍生自L-乳酸的单体单元。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述聚乳酸是聚L-乳酸PLLA。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述细长物体的总牵伸比 $DR_{\text{总}}$ 为至少5,其中 $DR_{\text{总}} = DR_{\text{流体}} \times DR_{\text{固体}}$ 。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述PLA溶液的浓度 c_p 为6-40质量%。

9. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述冷却介质是流体。

10. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述冷却介质的限制活性系数为1-2,所述限制活性系数是在90-190℃的温度下测量的。

11. 通过权利要求1-10中任一项所述的方法能够获得的凝胶纺丝的聚乳酸细长物体。

12. 一种凝胶纺丝的聚乳酸细长物体,其中所述细长物体包含IV在5-15 dL/g范围内的PLA,并且具有根据ISO 5079测量的以N/tex计的韧度Ten,使得 $Ten \geq f_1 * IV$,其中系数 f_1 为0.150。

13. 一种凝胶纺丝的聚乳酸细长物体,其中所述细长物体包含IV在5-15 dL/g范围内的PLA,并且具有根据ISO 5079测量的以N/tex计的韧度Ten和以tex计的长丝纤度t,使得 $Ten \geq f_2 * t^{-0.3}$,其中系数 f_2 为 $1.40 \text{ N} \cdot \text{tex}^{-0.7}$ 。

14. 根据权利要求13所述的凝胶纺丝的聚乳酸细长物体,其中f为1.45。

15. 根据权利要求12-14中任一项所述的凝胶纺丝的聚乳酸细长物体,其中所述物体的断裂伸长率为至少10%,所述断裂伸长率是根据ISO 5079测量的。

16. 根据权利要求12-14中任一项所述的凝胶纺丝的聚乳酸细长物体,其中所述细长物体是长丝、纤维、带、条带、带材、薄膜或管。

17. 一种制品,其包含权利要求11-16中任一项所述的凝胶纺丝的聚乳酸细长物体,其

中所述制品选自纱线、绳索、钓鱼线、渔网、货网和帘幕、风筝线、网球拍绳、帆布、非织造织物、边带、软管、耐切割和耐刺制品、防护手套、运动器材、头盔、帆、土工织物、膜或医疗器械。

制备高强度聚乳酸长丝的方法

[0001] 本发明涉及制备高强度聚乳酸细长物体的方法,所述方法包括以下步骤:在溶剂中制备聚乳酸(PLA)在溶剂中的溶液,所述聚乳酸(PLA)的特性粘度为至少4dL/g,其中所述溶液的浓度 c_p 为5-50质量%,所述浓度 c_p 以单位溶液总质量的PLA质量来表示;通过包含至少1个纺丝孔的纺丝板将所述溶液纺丝到空气隙中,以形成流体长丝;任选地,向流体细长物体应用流体牵伸比 $DR_{\text{流体}}$;使所述流体细长物体与冷却介质接触,以形成含溶剂的凝胶细长物体;任选地,向所述凝胶细长物体应用流体牵伸比 $DR_{\text{凝胶}}$;从所述凝胶细长物体中至少部分地除去所述溶剂,以形成固体细长物体;和在至少部分地除去所述溶剂之前、期间和/或之后的至少一个步骤中牵拉所述细长物体,同时应用至少为2的牵伸比 $DR_{\text{固体}}$,以形成PLA细长物体。

[0002] 本发明还涉及高强度聚乳酸细长物体和含有所述细长物体的产品,尤其涉及各种绳索、织物和复合材料。

[0003] 这种方法是从Postema等人(Journal of Applied Polymer sciences,第39卷,1265,1990)获知的,其通过将IV为12.2dL/g的PLLA(作为在氯仿-甲苯混合物中的4质量%溶液)纺丝,获得了关于聚-L-乳酸(PLLA)纤维记录的最高抗张强度值。牵伸13次的PLLA纤维的韧度为1.70N/tex,断裂伸长率为23%。Fambri等人(Journal of Materials Science: Materials in Medicine,第5卷,679-683,1994)、Leenslag等人(Polymer,第28卷,1695-1702,1987)和Eling等人(Polymer,第23卷,1587-1593,1982)采用了类似的方法,但没有实现由Postema制成的纤维的强度。虽然由Postema制成的PLLA纤维具有高韧度,但该方法和产品需要超高分子量聚(L-乳酸)和PLLA的高稀释度,这对这种方法的放大和经济可行性有负面影响。

[0004] 高强度聚乳酸细长物体在本文中被理解为表示包含特性粘度(IV,在氯仿中在25℃下测量)为至少约4dL/g的高分子量(HMW)或超高分子量(UHMW)聚乳酸(PLA)(HMWPLA)的物体,所述细长物体的韧度为至少0.3N/tex、优选至少0.4N/tex。这种高强度细长物体具有使其成为用于各种产品中的有趣材料的性质特征,所述产品例如绳索(ropes)和绳子(cords)、系泊线、渔网、运动器材、织物、医疗应用和复合材料。

[0005] 在本发明的上下文中,“细长物体”被理解为细长体,其横截面尺寸远小于其长度。典型的细长物体有长丝、纤维、带(straps)、条带(strips)、带材(tapes)、薄膜(films)或管,细长物体被理解为连续的物体;即,具有几乎无限的长度。细长物体可具有各种几何形状或不规则形状的横截面。

[0006] 在由聚合物纺丝高强度长丝的领域中公知:随着聚合物分子量的增加,长丝的韧度或抗张强度增加。图1通过示出从公开文献(表1)收集的长丝的最高韧度数据并相对于长丝由其产生的PLA的特性粘度作图,证实了:对于文献报道的长丝,随着特性粘度的增加,韧度也增加。因此得出结论:长丝可达到的韧度与特性粘度成比例。

[0007] 还公知:所用聚乳酸的分子量和特性粘度越高,高强度PLA物体的纺丝和牵拉伸越困难。为了使PLA长丝纺丝工艺在工业规模上具有商业可行性,重要的是这种方法可以连续进行而不会中断,并且具有高生产率和最少的溶剂再循环。在许多上述文献中,所应用的工

艺条件和获得的产品性质使得它们在商业上没有吸引力。因此,工业上需要显示出经改善的性能(例如经改善的抗张性质)的PLA长丝。因此,更具体地说,需要能够以工业规模生产所述较高抗张强度长丝的方法。

[0008] 根据本发明,提供了一种方法,其特征在于:在冷却(也称为淬火)流体细长物体的步骤中,冷却介质的温度(T_q)低于 0°C 。

[0009] 利用根据本发明的方法,可以制造PLA细长物体,对于PLA的特性粘度,所述PLA细长物体具有比已知的凝胶纺丝PLA细长物体更高的韧度。因此,本发明还涉及凝胶纺丝细长物体,其抗张强度(以N/tex计)为其包含的PLA的IV(以dL/g计)的至少0.146倍。

[0010] 出乎意料地,根据本发明的方法产生的细长物体具有就所用PLA的特性粘度而言至今无与伦比的抗张性质。

[0011] 根据本发明的方法的另一个优点是:该方法可以在溶液中的PLA浓度显著高于迄今为止在文献中报道的浓度的情况下操作。此外,该方法可以容易地按比例放大到商业规模,从而以有吸引力的速率提供PLA长丝或PLA复丝纱线。

[0012] 在熔体中纺丝PLA也是公知的,由Eling等人(Polymer,第23卷,1587-1593,1982)等报道。虽然这样的工作通过以可接受的生产量提供具有相对高的长丝线密度(FLD)(通常也称为长丝纤度)的长丝而提供了在商业规模上有效运行的方法,但由此获得的长丝的韧度实质上不如通过前述凝胶纺丝工艺产生的长丝。图2证实了:增加文献中报道的凝胶纺丝长丝和熔纺长丝的长丝纤度会导致韧度降低(表1)。因此,这种长丝不能满足高强度PLA的需要。因此,仍存在对具有经改善的抗张性质的PLA长丝的工业需求。

[0013] 利用根据本发明的方法,能够获得这样的PLA细长物体,对于给定的长丝纤度,其具有比迄今为止任何已知的凝胶纺丝或熔纺PLA细长物体更高的韧度。因此,本发明的一个实施方式涉及凝胶纺丝细长物体,其包含IV在4-40dL/g范围内的PLA,并且具有韧度(T_{en} ,以N/tex计)和长丝纤度(t ,以tex计),使得 $T_{en} \geq 1.4 * t^{-0.3}$ 。

[0014] 在本申请的上下文中,聚乳酸(PLA)被理解为包含衍生自乳酸的单体单元的聚酯。优选地,PLA包含至少90摩尔%、优选至少95摩尔%、更优选98摩尔%的衍生自乳酸的单体单元,其中最优选地,基本上所有单体单元均衍生自乳酸。“衍生自乳酸”在本文中描绘了聚合物结构单元的特征,并且不限制PLA的制造方法,PLA可以例如通过乳酸酯或丙交酯的聚合获得。化学结构为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 的乳酸具有带有4个不同取代基的碳原子。因此,它有两种对映体形式,即L-乳酸和D-乳酸,其中L-乳酸是主要存在于自然界中的形式。因此PLA可以包含一种对映体或相同或不同量的两种对映体。在本发明的上下文中,观察到增加一种对映体的存在而减少另一种对映体对纺丝过程有积极影响。本发明的一个优选实施方式涉及PLA细长物体和制造PLA细长物体的方法,其中PLA的乳酸单体单元具有至少80%、优选至少85%、更优选至少90%、甚至更优选至少95%、最优选至少98%的对映体过量(缩写为EE),其中对映体过量是2种对映体的摩尔百分比之间的差异,其中外消旋混合物(50:50)具有0%的EE,对映体纯的化合物具有100%的EE。在一个更优选的实施方式中,L-乳酸在本发明的PLA中多于D-乳酸而存在,使得聚乳酸包含至少90摩尔%、优选至少95摩尔%、更优选至少98摩尔%的衍生自L-乳酸的单体单元,最优选地,聚乳酸是聚-L-乳酸(PLLA)。

[0015] 在本发明的另一个实施方式中,在该方法中应用并存在于根据本发明的细长物体中的聚乳酸是聚-D-乳酸(PDLA)和聚-L-乳酸的混合物,其中D聚乳酸和L聚乳酸各自具有至

少80%、优选95%、最优选至少98%的对映体过量。优选地,PLLA和PDLA以0.2至5、优选0.5至2、更优选0.8至1.25、甚至更优选0.95至1.05、最优选0.99至1.01的质量比PLLA/PDLA存在。本发明的细长物体或方法的PLA中PDLA和PLLA二者的存在提供了经改善的纺丝工艺,这是由于凝胶细长物体的结晶速度增加以及所获得的细长物体的耐热性和熔点增加。

[0016] 在该方法中应用并存在于根据本发明的细长物体中的聚乳酸的特性粘度(IV)为至少4dL/g。优选地,PLA的IV为4-40dL/g,更优选4-30dL/g,更优选5-20dL/g,甚至更优选5-15dL/g,甚至更优选5-12dL/g,最优选5-10dL/g,以提供待纺丝的溶液的加工性和所得到的细长物体的机械性质之间的平衡。特性粘度是摩尔质量(也称为分子量)的量度,其可以比实际摩尔质量参数如 M_n 、 M_v 或 M_w 更容易确定。从文献中已知IV和 M_v 之间存在经验关系,但这种关系可能取决于摩尔质量分布。基于等式 $IV = 5.45 \times 10^{-4} M_v^{0.73}$ (Leenslag等人, Polymer, 第28卷, 1695-1702, 1987), IV为4dL/g或10dL/g约相当于 M_v 分别为约200kg/mol或700kg/mol。众所周知,在高温下加工聚合物期间,通常会发生一些降解,从而导致所得产物的摩尔质量低于起始聚合物的摩尔质量。在本研究中发现:在凝胶纺丝PLA后,IV可能会下降很小的程度(如果有的话),从而导致最终产品的IV损失约0-3dL/g,这取决于起始摩尔质量和加工条件。

[0017] 优选地,PLA是L-乳酸或D-乳酸单体单元的均聚物,但PLA也可以包含少量的其它乳酸对映体或甚至其它单体单元,例如衍生自羟基酸的单元如羟基乙酸、3-羟基丙酸、2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸或6-羟基己二酸及其区域异构体以及其混合物。“少量”在本文中被理解为相对于聚合物中单体单元的总量为0.1-20摩尔%,优选0.5-15摩尔%,更优选1-10摩尔%的单体单元。另外的单体单元的存在可以增加PLA细长物体的弹性,即断裂伸长率。

[0018] 优选地,PLA是线性聚合物,每100个单体单元具有少于一个分支,优选每300个单体单元具有少于一个分支。在本申请中,分支被认为是包含至少一个羟基酸单体单元的侧链。在PLA中引入这种分支的合适方式是在单体单元中进一步引入具有多于一个每种酸和/或羟基官能度的多官能单体单元。

[0019] 在根据本发明的方法中,适用于凝胶纺丝PLA的任何已知溶剂均可被用作制备PLA溶液的溶剂。已发现:当应用挥发性相对低的溶剂(即在大气条件下沸点高于200°C、更优选高于225°C或250°C的溶剂)时,本发明方法特别有利。

[0020] 观察到:通过适当选择冷却介质,尤其是溶剂或溶剂混合物,可以进一步改善本发明的方法。冷却介质的选择标准可以是通过基团贡献理论作为简化模型的限制活动系数(γ^∞)计算。根据PLA的主要相互作用基团,基于分子相似性计算 γ^∞ 。发现PLA的非常好的溶剂(如氯仿)与PLA缔和,从而对纺丝过程具有负面影响,而不太好的溶剂导致牵伸性更好的长丝结构。另一方面,在考虑用于PLA的温度范围内过高的限制活性系数也对溶液纺丝具有负面影响。此类溶剂缺乏与PLA的官能团的相互作用力;因此,它们是差的PLA溶剂。对于冷却介质,例如溶剂,如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)、苯基丙基甲酮、苯甲醚、苯乙酮、乙酸苄酯、乙酸乙酯、氯仿、二甲氧基苯,已经确定了溶解性能的良好平衡并因此有利于PLA的溶液纺丝工艺。因此,本发明的优选实施方式涉及这样的方法,其中使用冷却介质(例如溶剂或溶剂混合物),所述冷却介质在90-190°C、优选100°C-160°C、最优选120°C-150°C的温度下的根据内聚能密度模型的改进分离(MOSCED)的限制活性系数(无限

稀释下的活度系数)为1-2、优选1.1-1.8、最优选1.3-1.6, MOSCED是Hansen和Hildebrand溶解度模型的组合。其它参数(例如纯度、吸湿性、反应性、工业可用性、环境和健康问题)可被考虑,并且可以导致优选选择的溶剂是苯乙酮和苯甲醚或其混合物。

[0021] 在进行根据本发明的方法时,可以使用已知方法制备PLA在溶剂中的溶液。优选地,应用双螺杆挤出机以由PLA/溶剂浆料制备均匀的溶液。优选利用计量泵以恒定的流速将溶液进料到纺丝板中。PLA溶液的浓度(c_p)为5-50质量%,其中质量%被计算为单位溶液总质量的PLA质量。优选地,PLA溶液的浓度为6-40质量%、优选8-30质量%、最优选10-25质量%,其中PLA的摩尔质量越高,优选约低的浓度。优选地,对于IV为5-15dL/g的PLA,浓度 c_p 为10-25质量%。

[0022] PLA溶液优选具有随时间推移基本恒定的组成,因为这会进一步改善加工稳定性并产生随时间推移品质更加恒定的细长物体。“基本恒定的组成”是指溶液中PLA的浓度以及PLA化学组成和摩尔质量等参数仅在选定值附近的特定范围内变化。

[0023] PLA溶液应具有低水分含量以限制在溶液的纺丝和储存期间PLA的水解降解。可通过预干燥溶液的各个组分或干燥溶液本身来获得溶液的低含水量。优选地,使用非吸湿性溶剂。

[0024] 根据本发明,藉由通过包含至少1个纺丝孔的纺丝板将PLA溶液纺丝,使PLA溶液形成至少一个单独的细长物体。优选地,纺丝板包含至少5个纺丝孔,更优选至少25个纺丝孔。在一个优选的实施方式中,纺丝板的每个纺丝孔都具有包含至少一个收缩区的几何形状。收缩区在本文中理解为直径逐渐减小的区域,其锥角优选地低于 60° ,更优选地低于 50° ,甚至更优选地低于 40° ,从初始直径 D_0 到最终直径 D_n ,使得在纺丝孔中实现了牵伸比 DR_{sp} 。优选地,纺丝孔还在收缩区的上游和/或下游包含具有恒定直径的区域。如果存在具有恒定直径的下游区域(通常称为毛细管),则这种区域优选地具有1至50的长度/直径比 L_n/D_n 。

[0025] 优选地,通过纺丝板纺丝溶液的步骤在高于溶剂熔点且低于溶剂沸点的纺丝温度(更优选 100°C - 250°C)下进行。如果例如使用苯乙酮作为溶剂,则纺丝温度优选为至多 200°C 、更优选至多 180°C 、甚至更优选至多 160°C ,并且优选至少 100°C 、更优选至少 110°C 、最优选至少 120°C 。

[0026] 优选地,流体细长物体从纺丝孔流入空气隙中然后流入淬火区,所述空气隙的长度优选地在1mm和50mm之间,更优选地在2mm和30mm之间,甚至更优选地在2mm和20mm之间,最优选地在2mm和5mm之间。虽然被称为空气隙,但所述间隙可填充有任何气体或气体混合物,例如空气、氮气或其它惰性气体。“空气隙”在本文中理解为纺丝板和淬火区之间的距离。在根据本发明的方法中,流体细长物体可以在离开纺丝孔后被牵伸,通过在冷却细长物体之后应用比离开纺丝孔时的流速更高的运送率(pick-up rate)来保持流体细长物体处于足够的张力下并防止松弛。冷却后,在胶凝或凝固之前应用的这种拉伸被称为空气隙中的牵伸比 DR_{ag} ,在现有技术中也被称为牵拉(draw down)或喷射牵伸(jet draw),并且通常在1和20之间,更优选在1.5和10之间,最优选地在2和8之间。

[0027] 在纺丝板和空气隙中应用的两种任选的牵伸比 DR_{sp} 和 DR_{ag} 的组合可以组合成流体牵伸比 $DR_{\text{流体}}$ (通过 $DR_{sp} \times DR_{ag}$ 计算),其表示在PLA溶液的流体阶段应用于PLA溶液的延伸。

[0028] 在优选的实施方式中,冷却介质是流体,优选液体,最优选水或包含醇、酮、醚或酯官能团的有机溶剂或这些溶剂或官能团的组合,例如40:60m/m的水:乙二醇。优选地,冷却

介质与PLA凝胶细长物体的溶剂或溶剂混合物不混溶并且是PLA的非溶剂。将流体细长物体冷却成含溶剂的凝胶细长物体可以利用气流进行,或者藉由使细长物体直接或在通过空气隙之后在所述液体冷却介质中淬火,浴液优选含有PLA溶液的非溶剂。如果应用气体冷却,则空气隙是细长物体胶凝之前空气的长度。优选地,液体淬火浴与空气隙结合使用,优点是:相较于通过气体冷却,牵伸和冷却条件被更好地限定和控制。虽然被称为空气隙,但气氛可能与空气不同;例如作为惰性气体(如氮气流)的结果,或者作为溶剂从细长物体蒸发的结果。优选地,没有强制气流,或仅具有低流速的强制气流。在一个优选的实施方式中,细长物体在含有冷却液体的浴液中淬火,所述液体不与溶剂混溶,其温度受到控制,并且其至少在流体细长物体进入淬火浴的位置沿着细长物体流动。

[0029] 观察到:当冷却介质的温度进一步降低至温度 T_q 低于 -5°C 、更优选低于 -10°C 、甚至更优选低于 -15°C 、最优选低于 -20°C 时,PLA细长物体的纺丝方法得到进一步改善。在这样的较低温度下,倾向于形成较高强度的凝胶细长物体,使得可以以较少的破损处理它们。

[0030] 进一步观察到:可以通过遵循等式

$$[0031] \quad T_q = T_0 \left(\frac{c_P}{50 \text{ 质量}\%} - 1 \right)$$

[0032] 调节冷却介质的温度 T_q 来优化本发明的方法,其中 T_0 为至少为 20°C ,更优选至少 30°C ,甚至更优选至少 40°C ,最优选至少 50°C 。在这种冷却介质温度下操作的方法显示出PLA细长体的稳健性和韧度提高。

[0033] 观察到:流体细长物体的冷却速率(即流体细长物体被淬火以形成凝胶细长物体的速度)允许进一步优化本发明的方法。可通过一些方法来实现提高的冷却速率,如降低冷却介质温度,增加冷却介质对流或通过减小物体的尺寸来增加细长物体的表面与体积比。

[0034] 在通过浸入冷却介质形成凝胶细长物体之后,可以收集细长物体并进一步冷却以增强PLA结晶过程。或者,可以对凝胶细长物体连续地进行至少部分除去纺丝溶剂。

[0035] 从凝胶细长物体中除去溶剂以形成固体细长物体可以通过已知方法进行,例如在使用相对挥发性溶剂制备PLA溶液时通过蒸发;通过使用提取液;或通过两种方法的组合。合适的提取液是不会导致细长物体的PLA网络结构显著变化的液体。优选地,选择提取液使得溶剂可以与提取液分离以便再循环,例如乙醇。

[0036] 除了任选的牵伸溶液细长物体之外,根据本发明的制造PLA细长物体的方法还包括:在冷却和至少部分除去溶剂后,在对凝胶细长物体和/或固体细长物体进行的至少一个牵伸步骤中牵伸细长物体,其中牵伸比 $DR_{\text{固体}}$ 为至少2。优选地,牵伸在多于两个步骤中进行,优选在不同的温度下进行,具有在约 120 和 220°C 之间增加分布。应用于(半)固体细长物体的两步牵伸比表示为 $DR_{\text{固体}} = DR_{\text{固体1}} * DR_{\text{固体2}}$;即,由在每个牵伸步骤中应用的牵伸比组成。

[0037] 发现可以应用高达约35的牵伸比 $DR_{\text{固体}}$,以优化细长制品的抗张性质。由于根据本发明的方法中部分牵伸的细长物体的可牵伸性和强度得到改善,因此可以应用相对高的牵伸比,优选在5-30的范围内的牵伸比,而不会发生频繁的断裂,这也取决于对流体细长物体应用的牵伸比。

[0038] 在本发明方法的一个优选实施方式中,细长物体的总牵伸比($DR_{\text{总}}$)为至少5、优选至少7、最优选至少10,其中 $DR_{\text{总}} = DR_{\text{流体}} * DR_{\text{固体}}$ 。

[0039] 根据本发明的方法可以进一步包括本领域已知的附加步骤,例如将纺丝涂饰或上

浆剂涂覆到细长物体上。

[0040] 本发明还涉及通过本发明方法能够获得的凝胶纺丝细长物体,对于PLA的给定IV,所述细长物体显示出比任何已知PLA长丝更高的抗张强度。更具体地,根据本发明的凝胶纺丝细长物体包含IV在4-40dL/g范围内的PLA,并且具有至少为 $f_1 \cdot IV$ 的根据ISO 5079测量的以N/tex计的韧度,其中系数 f_1 为0.146 (N/tex) · (g/dL), , 优选 f_1 为0.148,更优选0.150,甚至更优选0.155,最优选 f_1 为0.160。细长物体的韧度没有特别限制,虽然如此,系数 f_1 的上限可以为0.30 (N/tex) · (g/dL)、优选0.25 (N/tex) · (g/dL)。

[0041] 在本发明的另一个实施方式中,凝胶纺丝细长物体包含IV在4-40dL/g范围内的PLA,并且具有根据ISO 5079测量的以N/tex计的韧度(Ten)和以tex计的长丝纤度(t),使得 $Ten \geq f_2 \cdot t^{-0.3}$,其中系数 f_2 为1.40N · tex^{-0.7},优选 f_2 为1.45,更优选1.50,甚至更优选1.60,最优选 f_2 为1.70。在一个替代性实施方式中,所述韧度遵循条件 $Ten \geq f_3 \cdot t^{-1/3}$,其中系数 f_3 为1.60N · tex^{-2/3},优选 f_3 为1.65N · tex^{-2/3},更优选1.70N · tex^{-2/3},甚至更优选1.80N · tex^{-2/3},最优选 f_3 为1.90N · tex^{-2/3}。长丝和包含这种长丝的纱线在经济上特别有吸引力,因为允许以商业规模生产,同时提供具有高韧度的长丝和纱线。

[0042] 本发明还涉及凝胶纺丝细长物体,其遵循多于一种上述韧度关系。此外,本发明的细长物体不仅具有高韧度,而且还可以具有优于许多其它工业高韧度纤维的断裂伸长率。具体地,根据本发明的细长物体可具有至少10%、优选至少15%、更优选至少20%的断裂伸长率(根据ISO 5079测量)。本发明的细长物体具有使其可用于制品中的各种应用的物理性质。因此,本发明的一个实施方式涉及含有本发明的凝胶纺丝细长物体的制品。优选地,所述制品是纱线、绳索、钓鱼线、渔网、货网和帘幕、风筝线、网球拍绳、帆布、非织造织物、边带、软管、耐切割和耐刺制品、防护手套、运动器材、头盔、帆、土工织物、膜或医疗器械。

[0043] 本发明还涉及包含本发明的细长物体的医疗器械。在一个优选的实施方式中,医疗器械是连接线(cable)或缝合线,优选用于植入物中。其它实例包括网、无端环产品、袋状或球状产品以及其它织造产品和/或针织产品。连接线的良好示例包括创伤固定连接线、胸骨闭合连接线、预防或假体连接线、长骨骨折固定连接线、小骨骨折固定连接线。还由本发明的细长物体适当地制造管状产品例如韧带替代物。由本发明的细长物体制成的这种产品显示出其承载表面和暴露于人体或动物体的表面之间有效的比值。进一步观察到本发明的纱线可以不易侵染并具有良好的再吸收性质。

[0044] 参考实施例进一步详细描述本发明。

[0045] 方法

[0046] • 基于ASTM-D2857-95(2007)在25°C下在氯仿中测定特性粘度(IV),溶解时间为48小时,根据在不同浓度下测量到的粘度推算出零浓度下的粘度。为了计算文献报道的聚合物的IV,采用了普遍接受的经验关系 $IV = 5.45 \times 10^{-4} M_p^{0.73}$ 。

[0047] • 抗张性质:利用依照ISO 5079:1995的程序基于单丝纤维定义和测定韧度和断裂伸长率(或eab),其中使用Textechno的Favimat(试验机编号为37074,来自Textechno Herbert Stein GmbH&Co.KG,Monchengladbach,德国),纤维的标称标距长度为50mm,十字头速度为25mm/min,夹具具有由Plexiglas®制造的标准钳口面(4*4mm),为气动柄型。以0.004N/tex预加载长丝,速度为25mm/min。为了计算韧度,将测得的拉力除以长丝线密度

(纤度);假设密度为 $1.29\text{g}/\text{cm}^3$ 来计算以GPa计的值;

[0048] • **线密度**:根据ASTM D1577-01测量单丝的线密度,在半自动的微处理器控制的拉力试验机(Favimat,试验机编号为37074,来自Textechno Herbert Stein GmbH&Co.KG, Monchengladbach,德国)上进行。

[0049] 使用锋利的刀片从待检测单丝上切下代表长度的所述单丝,用两小片纸(4x4mm)将其夹在由Plexiglas®制造的两个(4×4×2mm)钳口面之间。长度足以确保单丝的良好安装,为约70mm。

[0050] 通过遵循试验机手册中描述并在试验机的软件中实现的程序,如上所述以振动法测定夹口之间单丝长度的线密度。测量期间夹口之间的距离保持在50mm,单丝以 $0.06\text{N}/\text{tex}$ 张紧,速度为 $2\text{mm}/\text{min}$ 。

[0051] 纺丝过程1

[0052] 进行了第一系列实验,其中利用配备有齿轮泵的9mm同向旋转双螺杆挤出机将在苯乙酮或苯甲醚中的具有不同浓度的IV为 $5.9\text{dL}/\text{g}$ (氯仿, 25°C)的PLLA均聚物的溶液通过具有1个纺丝孔的温度设置为 150°C 的纺丝板以 $2.5\text{cc}/\text{min}$ 的挤出速率挤出到 20°C 的空气中。纺丝孔具有直径为 3.0mm 其L/D为10的初始圆柱形通道,随后以 15° 的锥角锥形收缩成直径为 0.8mm 且L/D为10的圆柱形通道。将溶液长丝于设置在不同温度下的乙二醇/水(60/40质量/质量)浴中淬火,并以这样的速率收线(taken-up),使得向在约40mm空气隙中的初纺长丝应用的牵伸比为1,并通过缠绕在圆筒上进行收集。在一些实验中,淬火的长丝由于低凝胶长丝完整性而不能被收集。随后将PLLA凝胶长丝在乙醇中进行溶剂提取24小时,并在环境条件下干燥24小时。然后使无溶剂长丝进入1m长的 120°C 的烘箱中,以牵伸比3拉伸。通过应用约2的牵伸比将长丝在 140°C 下第二次拉伸,并进一步在 160°C 下第三次拉伸至总牵伸比。表2中示出了不同实验的相关数据。

[0053] 纺丝过程2

[0054] 进行了第二系列实验,其中利用Fourne柱塞型挤出机将在苯乙酮中的具有不同浓度的IV为 $7.6\text{dL}/\text{g}$ (氯仿, 25°C)的PLLA均聚物的溶液通过具有1个纺丝孔的温度设置为 120°C 的纺丝板以 $0.1\text{cc}/\text{min}$ 的挤出速率挤出到 20°C 的空气中。纺丝孔的初始直径为 3.0mm ,并以 15° 的锥角锥形收缩成直径为 0.2mm 且L/D为3的圆柱形通道。将溶液长丝于设置在不同温度下的乙二醇/水(60/40质量/质量)浴中淬火,并以这样的速率收线(taken-up),使得向在约40mm空气隙中的初纺长丝应用的牵伸比为1,并通过缠绕在圆筒上进行收集。随后将PLLA凝胶长丝在乙醇中进行溶剂提取24小时,并在环境条件下干燥24小时。然后使无溶剂长丝进入1m长的 120°C 的烘箱中,以牵伸比3拉伸。通过应用约2的牵伸比将长丝在 $140-150^\circ\text{C}$ 下第二次拉伸,并进一步在 $160-175^\circ\text{C}$ 下第三次拉伸至总牵伸比,如表3所示。

[0055] 表1

[0056]

文献	报告的IV dL/g	韧度 N/tex	长丝纤度 tex
Eling 1982	3.9	0.39	29.28
	4.9	0.37	不适用
	6.2	0.62	4.82
	6.2	0.60	0.18
	8.2	0.78	2.05
	8.2	0.66	2.17
Leenslag 1987	9.5	1.38	不适用
	9.5	1.35	0.39
	12.1	1.62	0.17
	12.1	1.62	0.18
	13.1	1.27	不适用
Postema 1989	12.2	1.77	不适用
Postema 1990	12.2	1.69	0.31
	12.2	1.48	0.49
Fambri 1997	2.8	0.67	6.48
	2.8	0.51	11.38

[0057] 表2

[0058]

实施例	溶剂	IV dL/g	c_p 质量%	T_q	DR	Ten N/tex	EAB %	长丝纤度 tex
1	苯乙酮	5.9	10	5°C	-			
2	苯乙酮	5.9	33	-15°C	12	0.63	14.3	15.2
3	苯乙酮	5.9	15	-30°C	17	1.25	18.8	4.36
4	苯乙酮	5.9	15	-30°C	17	1.13	16.3	4.36
5	苯乙酮	5.9	19	-30°C	15	1.06	16.9	6.18
6	苯乙酮	5.9	15	-30°C	17	1.02	15.7	4.36
7	苯乙酮	5.9	20	-30°C	17	1.00	15.1	6.18
8	苯乙酮	5.9	22	-30°C	17	0.97	16.4	6.91
9	苯乙酮	5.9	16	-30°C	10	0.91	15.8	8.36
10	苯甲醚	5.9	15	5°C	-			
11	苯甲醚	5.9	22	-30°C	18	0.91	17.3	11.45
12	苯甲醚	5.9	不适用	-30°C	19	0.81	17.8	18.73
13	苯甲醚	5.9	不适用	-30°C	16	0.80	17.3	16.18

[0059] 表3

[0060]

实施例	溶剂	IV dL/g	c _p 质量%	T _q	DR	Ten N/tex
14	苯乙酮	7.6	22	-30°C	7.5	1.14
15	苯乙酮	7.6	20	-30°C	6	1.19
16	苯乙酮	7.6	15	-30°C	6	1.23
17	苯乙酮	7.6	15	-30°C	6	1.22
18	苯乙酮	7.6	20	-30°C	10.5	1.20
19	苯乙酮	7.6	20	-30°C	10.5	1.30

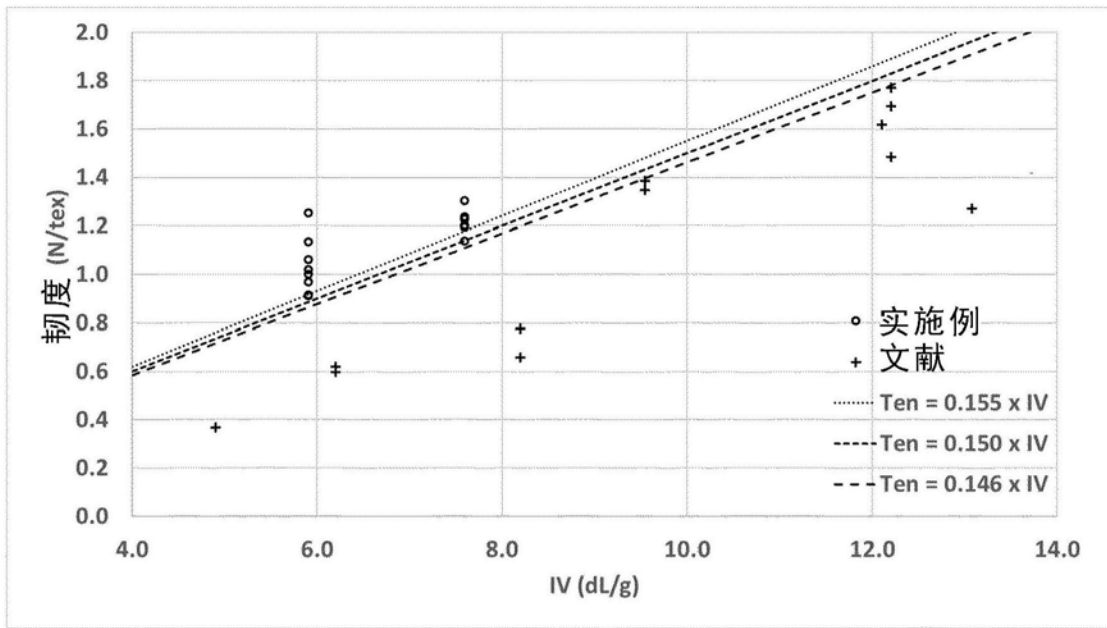


图1

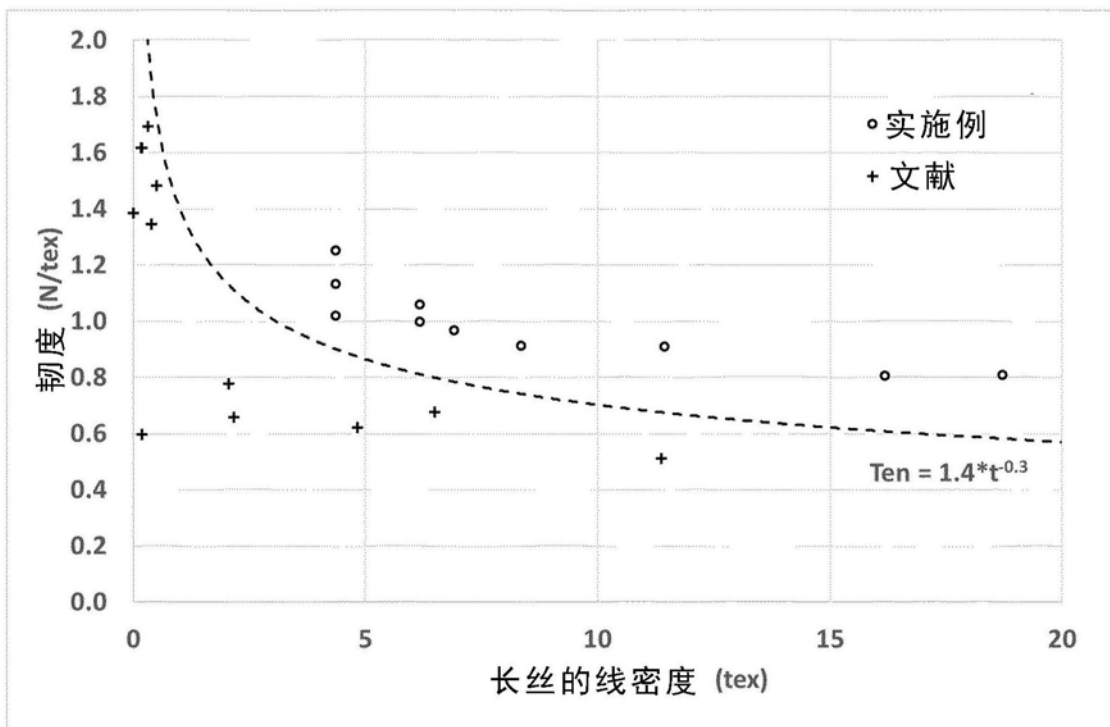


图2