
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8801524**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het vervaardigen van polymere produkten met hoge treksterkte.**
- ⑤1 Int.Cl.⁷: D01F 6/26.
- ⑦1 Aanvrager: Union Carbide Corporation te Danbury, Connecticut, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8801524.
- ②2 Ingediend 15 juni 1988.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 januari 1990.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het vervaardigen van polymere produkten met hoge treksterkte.

Uitvinders: H. van der Werff; A.J. Pennings.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van polymere produkten met hoge treksterkte.

Reeds lange tijd wordt op grote schaal onderzoek
5 verricht om polymere produkten, zoals polymeervezels te realiseren die een buitengewoon hoge treksterkte en/of een buitengewoon hoge modulus bezitten. Het op een realisatie van deze eigenschappen gerichte onderzoek heeft zich in het bijzonder toegespitst op twee verschillende klassen
10 van polymeren, te weten polymeren met een zeer flexibele keten, zoals polyetheen, en polymeren met een stijve keten, zoals poly(p-fenyleentereftalamide).

Men is er in geslaagd om vezels met zeer goede mechanische eigenschappen te verkrijgen door gelspinnen
15 en vervolgens heet verstreken van polyetheen met zeer hoog molgewicht (ongeveer 10^6): zie bijv. Smook et al, Polym.Bull.2 (1980) 775. Er zijn vezels vervaardigd met een treksterkte bij breuk van meer dan 4 GPa (giga Pascal) door zeer verdunde oplossingen van hoogmolekulaair polyetheen
20 te gebruiken, hetgeen bevorderlijk is voor het verkrijgen van een gelgesponnen vezel met minder topologische defecten en daarmee betere treksterkte-eigenschappen. Overigens moet uiteraard wel een beperkt aantal molekuulverhakingen ("entanglements") aanwezig zijn om een verstreikbaar netwerk
25 te verkrijgen.

Deze op polyetheen gebaseerde vezels hebben echter ook een aantal nadelen of tekortkomingen. Een belangrijk nadeel is gelegen in de vervaardigingsmethode, die een gelverspinning van een oplossing van polyetheen omvat.
30 De noodzaak om een oplosmiddel te gebruiken impliceert een aparte kostenpost voor het oplosmiddel, terugwinning daarvan en bescherming van de omgeving tegen het oplosmiddel.

.8801524

Een belangrijke tekortkoming van polyetheenvezels is verder dat ze een smeltpunt van slechts ongeveer 140°C bezitten en bijgevolg slechts bij relatief lage temperaturen kunnen worden gebruikt, zoals in de buurt van kamertempera-
5 tuur.

Van de polymeren met stijve keten heeft poly(para-fenyleen-tereftaalamide), verder aangeduid als PPTA, de meeste aandacht gekregen. Dit polymeer vertoont een lyotroop gedrag en vezels met goede treksterkte-eigenschappen
10 kunnen worden verkregen door verspinnen uit een nematische, sterk geconcentreerde oplossing van laagmoleculair PPTA in zwavelzuur: zie US-A-3,671,542. Roosterfouten in dergelijke vezels zullen in hoofdzaak het gevolg zijn van ketenuiteinden. De vezels kunnen vanwege de aanwezigheid van sterke water-
15 stofbruggen tussen naburige ketens in het kristalrooster niet worden verstrekt. Niettemin hebben de vezels een zeer hoge treksterkte bij breuk van ongeveer 3 à 4 GPa.

Hoewel deze PPTA vezels ten opzichte van polyetheenvezels het belangrijke voordeel van hogere gebruikstempera-
20 turen hebben, hebben ze ook nadelen. De noodzaak om in de vervaardiging een oplossing in zwavelzuur te gebruiken, is op zichzelf reeds een belangrijk nadeel. Bovendien hebben de vezels het nadeel van een extreem hoge stijfheid (de Young's modulus ligt in de orde van grootte van 250)
25 waardoor ze bij een lagere rek breken.

De uitvinding verschaft nu een werkwijze voor het vervaardigen van polymere produkten met hoge treksterkte, die de genoemde nadelen vermijdt en gekenmerkt wordt doordat door dampafzettingspolymerisatie een chemisch
30 niet-verknoopt polymeer materiaal met een theoretische treksterkte bij breuk van ten minste 10 GPa wordt gevormd en dit materiaal onder in essentie zuurstofvrije omstandigheden tot een verstrekkingsgraad boven 10 wordt verstrekt.

Om de produktie van polymere produkten, zoals
35 films, massieve vezels, holle vezels, draden of linten

met extreem hoge treksterkte mogelijk te maken, gaat de voorkeur uit naar een door dampafzettingpolymerisatie gevormd polymeer materiaal met een hoge theoretische treksterkte bij breuk, zoals een theoretische treksterkte bij breuk van ten minste 15, liefst ten minste 20 GPa.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt gekenmerkt doordat het door dampafzettingpolymerisatie gevormde polymeer materiaal uit een homo- of copolymeer bestaat dat eenheden bevat met de formules Ia en/of IIa, waarin de benzeenringen gesubstitueerd kunnen zijn door een of meer halogeenatomen, C₁₋₆ alkylgroepen, C₂₋₇ alkanoylgroepen, C₂₋₇ alkanoyloxygroepen en/of cyanogroepen.

Een dergelijk polymeer materiaal wordt gevormd door dampafzettingpolymerisatie van diradikalen met de formules

Ib en/of IIb, waarin de benzeenringen gesubstitueerd kunnen zijn door een of meer halogeenatomen, C₁₋₆ alkylgroepen, C₂₋₇ alkanoylgroepen, C₂₋₇ alkanoyloxygroepen en/of cyanogroepen.

Een dergelijke diradikalen bevattende damp kan worden verkregen door pyrolyse van een geschikt uitgangsmateriaal. Hoewel het uitgangsmateriaal ook uit monomere, trimere of multi-mere verbindingen kan bestaan, heeft het de voorkeur dat de damp wordt verkregen door pyrolyse van dimeren met de formules Ic en/of IIc, waarin de benzeenringen gesubstitueerd kunnen zijn door een of meer halogeenatomen, C₁₋₆ alkylgroepen, C₂₋₇ alkanoylgroepen, C₂₋₇ alkanoyloxygroepen en/of cyanogroepen. Dankzij een relatief lage pyrolyse temperatuur van ongeveer 500-700°C zijn dergelijke dimeren bij uitstek geschikt om verontreiniging van het polymere eindprodukt door laagmoleculaire bijproducten nagenoeg uit te sluiten.

De volgens de uitvinding geprefereerde polymeren

hebben een semi-stijve keten. Ze zijn op zichzelf bekend. Door Swarc, Discussions Faraday Soc. 2 (1947) 48 is bijvoorbeeld het polymeer poly(para-xyleen), verder aangeduid als PPX, beschreven, dat verkregen werd door
5 condensatie-polymerisatie van dampvormige biradikalen, ontstaan door pyrolyse van para-xyleen. Door Gorham, J.Polym.Sci.4, deel A-1 (1966) 3027 is later voorgesteld om de damp te verkrijgen door pyrolyse van het cyclische dimeer, aangeduid als di-para-xyleen of para-cyclophaan
10 (zie ook Swarc in Polymer Engineering and Science 16 (1976) 473). De methode van Gorham maakt het mogelijk om een zeer zuiver, hoogmolekulaair polymeer te verkrijgen, ook in het geval van gesubstitueerd poly-p-xyleen door aan de benzeenring gesubstitueerde dimeren aan de pyrolyse-
15 reactie te onderwerpen. Uiteraard moeten de substituenten bestand zijn tegen de pyrolyse-temperatuur, een eis waaraan halogeenatomen (chloor, broom, jood en fluor), alkylgroepen, cyanogroepen, acylgroepen en acyloxygroepen voldoen.

De methode van Gorham is ook toepasbaar voor de
20 bereiding van poly-p,p'- dimethyleenbifenyl, zoals beschreven is door Starke et al, Plaste und Kautschuk 32 (1985) 294. In dat geval wordt uitgegaan van het dimeer [2.2] (4,4') bifenylophaan, of, indien gesubstitueerde polymeren worden gewenst, van een overeenkomstig gesubstitueerd
25 dimeer.

De cyclische dimeren kunnen op verschillende manieren worden bereid. Een bereidingswijze bestaat uit pyrolyse van het monomeer, bijv. p-xyleen, bij 950°C in tegenwoordigheid van stoom. Daarbij wordt het dimeer verkregen in
30 een opbrengst van ongeveer 15%, met een rendement van 60%. Het dimeer kan van het reactiemengsel worden afgescheiden door afschrikken met benzeen of toluen. Zie Chem.Eng.News, 1 maart 1965, 41-42. Een andere bereidingswijze bestaat uit pyrolyse van dithia [3.3]paracyclophaan-S,S-tetroxyde, zoals beschreven
35 door Vögtle et al in Chem.Ind. 1979, 416-418.

Behalve homopolymeren, zoals al dan niet gesubstitueerd

880 1524

poly-p-xylyleen en poly-p,p'-dimethyleenbifenyl, zijn ook copolymeren, zowel random copolymeren als blokcopolymeren, via de Gorham methode toegankelijk.

Zoals gezegd zijn dergelijke polymeren met semi-stijve keten derhalve reeds vanaf 1947 bekend, en sindsdien
5 uitvoerig onderzocht. Met name zijn de bij de polymerisatie plaatsvindende kristallisatie, de kristalstructuur en het thermisch gedrag van PPX onderzocht [zie Kirkpatrick en Wunderlich, Makromol. Chem. 186 (1985) 2595; Iwamoto
10 en Wunderlich, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 11 (1973) 2403; Kirkpatrick en Wunderlich, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 24 (1986) 931; Kubo en Wunderlich J. Appl. Phys. 42 (1971) 4558; Isoda et al, Polymer 24 (1983) 1155; en Niegisch, J. Appl. Phys. 37 (1966) 4041]. Gevonden werd dat semi-kristal-
15 lijn PPX een glasovergang vertoont bij 13°C en dat kristal- lijn PPX bij 427°C smelt. Het PPX bleek drie kristallijne polymorfen te bezitten: een α -polymorf bij temperaturen beneden 231°C, een β_1 -polymorf bij een temperatuur tussen 231°C en 287°C, en een β_2 -polymorf bij een temperatuur
20 tussen 287°C en het smeltpunt van 427°C. De kristalstructuren van zowel de α als de β vorm zijn opgehelderd. Zowel de β_1 -polymorf als de β_2 -polymorf werden verondersteld kristal- toestanden met conformatie-wanorde, d.w.z. condis ("con-
formationally disordered") kristallen te zijn, waarbij
25 met name van de hogere temperatuur β_2 -polymorf een aanzienlijke bewegingsvrijheid tussen de verschillende conformaties werd verwacht die door kruiponderzoek werd bevestigd.

Ondanks de reeds lang bestaande en uitvoerige kennis van PPX en analoge polymeren, was tot dusverre
30 echter niet gevonden dat, door verstreken van het polymeer, vezels en andere verschijningsvormen van het polymeer met uiterst interessante treksterkte en modulus eigenschappen kunnen worden gerealiseerd, mits het verstreken wordt
uitgevoerd onder zuurstofvrije omstandigheden tot een
35 verstrekkingsgraad boven 10.

Zo hebben reeds de eerste experimenten vezels met een

. 8801524

treksterkte bij breuk van 3 GPa, een Young's modulus van 102 GPa en een rek bij breuk van 3% opgeleverd, verkregen bij een maximale verstrekgraad van 43. Verdere verbeteringen lijken zeker mogelijk, wanneer in ogenschouw wordt genomen
5 dat de theoretische treksterkte bij breuk 23 GPa (voor zowel de α als de β kristalvorm van PPX) bedraagt; ter vergelijking, voor polyetheen is de theoretische treksterkte bij breuk 32,5 GPa. Hogere verstrekggraden en hogere treksterkte-
10 waarden zullen bijvoorbeeld bereikt kunnen worden door een hoger molekulair polymeer te verstreken, mits het polymeer materiaal een voldoende aantal verhakingen bevat, hetgeen door aanpassing van polymerisatiecondities, zoals de condensatietemperatuur en de polymerisatiesnelheid kan worden gestuurd; door eenvoudige proefnemingen kan
15 het effect van bepaalde aanpassingen van de polymerisatiecondities worden bepaald.

De werkwijze volgens de uitvinding heeft, vergeleken met de bekende werkwijzen voor het vervaardigen van sterke polymere vezels e.d., niet alleen het voordeel dat de
20 geproduceerde vezels tekortkomingen van de bekende sterke polyetheenvezels en PPTA vezels missen, maar ook dat een oplosmiddelvrije vervaardiging mogelijk is welke bovendien als een continu proces kan worden uitgevoerd. Ten aanzien van de verschijningsvorm van het polymeer
25 kent de werkwijze volgens de uitvinding nagenoeg geen beperkingen: de verschijningsvorm van het door dampafzettingspolymerisatie gevormde polymeer materiaal wordt bepaald door de vorm van het gebruikte substraat, waarop de polymerisatie plaats vindt, en kan daardoor naar wens worden
30 gekozen. Een continu proces kan worden verkregen door een bewegend substraat toe te passen dat in een eerste ruimte daarop afgezet en gevormd polymeer transporteert naar een tweede ruimte waarin het polymeer van het substraat wordt afgenomen en door een verstrekkingsruimte wordt
35 gevoerd.

In beginsel zijn met de werkwijze volgens de uitvinding goede treksterkte-eigenschappen bereikbaar indien een

. 8801524

polymeer wordt toegepast dat door dampafzettingspolymerisatie met een hoog molgewicht kan worden bereid en een hoge theoretische treksterkte bij breuk van ten minste 10 GPa, liever ten minste 15 GPa, en bij voorkeur ten minste 20 GPa heeft. Voor de berekening van de theoretische treksterkte bij breuk wordt hier gebruik gemaakt van de door de Boer in Trans.Faraday Soc. 32 (1936) 10 gekozen benadering, onder de aanname dat de sterkte van het polymeer beperkt wordt door de intrinsieke bindingssterkte van de koolstof-koolstofbinding tussen methyleengroepen welke de benzeenringen verbinden. Door Schaefgen in J.Polym.Sci. 41 (1959) 133 is deze intrinsieke bindingssterkte op basis van een onderzoek naar thermische ontleding vastgesteld op 244 kJ/mol. Door Kelly en MacMillan, Strong solids, 3e editie, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford (1986) blz. 7-8 is voor de krachtsconstante van deze koolstof-koolstofbinding een waarde van $5,2 \cdot 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ aangegeven. Hieruit kan worden berekend dat een kracht van $5,1 \cdot 10^{-9} \text{ N}$ nodig is om de koolstof-koolstofbinding te verbreken. Met behulp van de genoemde benadering van de Boer kan hieruit, in combinatie met de eenheidsceLPARAMETERS van de kristalstructuur van het polymeer, de theoretische treksterkte bij breuk worden berekend.

De gewenste hoge theoretische treksterkte bij breuk wordt zowel in het geval van PPX als in het geval van poly-p,p'-dimethyleenbifenyl gehaald, en kan ook bij gesubstitueerde analoga worden bereikt indien de substituenten geschikt gekozen worden. Geschikte substituenten zijn halogeenatomen (fluor, chloor, broom, jood), C₁₋₆ alkylgroepen, C₂₋₇ alkanoylgroepen, C₂₋₇ alkanoyloxygroepen en cyanogroepen.

Wat het molgewicht betreft, zal het door dampafzettingspolymerisatie gevormde polymeer materiaal bij voorkeur een gewichtsgemiddeld molgewicht van 10^4 - 10^7 , liever 10^5 - 10^6 , en liefst 300.000-800.000 of hoger bezitten. Een hoger molgewicht maakt het in beginsel mogelijk om

. 8801524

bij het verstrekken een hogere treksterkte te bereiken, dankzij een kleiner aantal ketenuiteinden en daarmee een kleiner aantal roosterfouten.

Bij het verstrekken van het door dampafzettingpoly-
5 merisatie verkregen polymeer materiaal is essentieel dat zuurstofvrije condities worden toegepast. Daartoe wordt het verstrekken bij voorkeur in een atmosfeer van een inert gas, zoals stikstof of edelgas, uitgevoerd. Verder is essentieel dat verstrekt wordt tot een verstrekkingsgraad
10 boven 10. De mate van verstrekking, of verstrekkingsgraad, wordt bij voorkeur zo groot mogelijk gekozen. Bij voorkeur wordt verstrekt tot een verstrekkingsgraad van ten minste 20, liever ten minste 30, en liefst ten minste 40. Hogere waarden van de verstrekkingsgraad zijn
15 bevorderlijk voor de sterkte-eigenschappen van het polymere produkt.

Verder heeft het sterk de voorkeur, dat bij het verstrekken een temperatuur wordt toegepast, die gelegen is in het gebied van een conditie kristaltoestand van het
20 polymeer. Voor PPX dient de verstrekkings temperatuur daarom tussen 231°C en 427°C (het smeltpunt) te liggen. Het heeft echter de voorkeur dat de verstrekkings temperatuur tussen 287°C en 427°C ligt, omdat de aanzienlijke bewegingsvrijheid van de polymeerketens in de β_2 -conditie fase bevorderlijk
25 is voor een verdere vermindering van het toch al geringe aantal kristaldefecten in het door dampafzettingpolymerisatie verkregen polymeer materiaal. Overigens dient men wel rekening te houden met het feit dat PPX reeds weinig boven het smeltpunt aan thermische afbraak onderhevig
30 is, zodat waarschijnlijk ook bij verstrekken vlak onder het smeltpunt gevaar voor ontleding bestaat.

De met de werkwijze volgens de uitvinding te vervaardigen polymere produkten met hoge treksterkte kunnen diverse verschijningsvormen hebben, zoals films, massieve
35 vezels, holle vezels, draden en linten. Films kunnen bijv. worden verkregen door verstrekken van door dampafzet-

8801524

tingspolymerisatie gevormde polymeerfilms. Ook kunnen door dampafzettingspolymerisatie gevormde polymeerfilms m.b.v. gepaste snij-organen tot zg. split-fibers en andere vezel- of lintvormige produkten worden verstrekt.

5 De sterke polymeervezels e.d., die met de onderhavige werkwijze kunnen worden verkregen, zijn voor zeer uiteenlopende toepassingen bruikbaar, met name toepassingen waarbij hun relatief grote treksterkte in verhouding tot hun relatief lage soortelijk gewicht voordelen biedt, zoals
10 in constructiematerialen voor de vliegtuig-, scheepvaart- en automobielandustrie.

Behalve als eindprodukt zijn de sterke polymeervezels, die met de werkwijze volgens de uitvinding worden verkregen, ook bruikbaar als uitgangsmateriaal voor de produktie
15 van koolstofvezels, analoog aan het voor dat doel voorgestelde gebruik van bijv. polyfenyleen, polyetheen en polyamide (Kevlar) vezels.

De uitvinding zal nu verder aan de hand van een voorbeeld nader worden toegelicht.

20 Voorbeeld

Voor verstrekk-proeven werd een in de handel verkrijgbare PPX film (Parylene N, molgewicht 500.000, een merkprodukt van Union Carbide Corporation) met een dikte van 35 μ m gebruikt. De film is vervaardigd volgens de Gorham methode,
25 zoals beschreven in Chem.Eng.News, 1 maart 1965, 41-42.

Uit de film werden linten met afmetingen van 2,0x30,0 mm gesneden. Deze linten werden aan beide uiteinden ingeklemd in aluminiumklemmetjes die aan draden waren bevestigd. Met behulp hiervan werden de linten met een snelheid
30 van 25 mm/min door een glazen buis, waarin een stikstofatmosfeer werd gehandhaafd, in een buisoven geleid. In sommige experimenten werd de buisoven op een temperatuur van 420°C, in andere experimenten op een temperatuur van 390°C gehouden.

35 De linten werden verstrekt door de draaisnelheid van de opwindtrommel te verhogen terwijl de draaisnelheid

. 8801524

van de afwindtrommel ongewijzigd bleef.

Na het verstrekken werden de linten tot vezels met een lengte van 45 mm gesneden. De verstrekkgraad en het doorsnede-oppervlak van de vezels werden berekend uit het gewicht en de lengte. Daarbij werd als dichtheid de theoretische dichtheid van de β vorm (1158 kg/m^3) gebruikt, omdat de $\alpha \rightarrow \beta$ overgang irreversibel is tenzij langdurig in het β_2 fase gebied is gegloeid.

Voor de treksterkteproeven, die bij 20°C aan monsters met een inklemlengte van 15 mm werden uitgevoerd, werd een Instron 4301 treksterkte meetapparaat met een kruiskop-snelheid van $7,2 \text{ mm/min.}$ toegepast.

De niet-verstreekte polymeerfilms bestonden uit kristallen van de α -vorm, opgebouwd uit gevouwen ketens. Deze "lamellaire" kristallen hebben een voorkeursoriëntatie waarin het (010) vlak evenwijdig is aan het film-oppervlak. De mechanische eigenschappen zijn nogal matig: een treksterkte bij breuk van 40 MPa (mega Pascal) en een Young's modulus van $3,2 \text{ GPa}$. In een voor dit materiaal typerende stress-strain kromme, stijgt de spanning tot een rek van 2% , waarna de spanning abrupt afvlakt; breuk treedt op bij een rek van $6,5\%$.

Totaal verschillend waren de mechanische eigenschappen van vezels, die uit de PPX films verkregen waren door verstrekken bij 420°C , d.w.z. vlak onder het smeltpunt. De figuren 1 en 2 tonen het verband tussen de treksterkte bij breuk en de verstrekkgraad, resp. het verband tussen de Young's modulus en de verstrekkgraad. De figuren laten een duidelijke stijging van zowel de treksterkte bij breuk als de Young's modulus met toenemende verstrekkgraad zien. De maximale verstrekkgraad bleek 43 te zijn en de hoogst bereikte waarden van de mechanische eigenschappen waren een treksterkte bij breuk van $3,0 \text{ GPa}$, een Young's modulus van 102 GPa en een rek bij breuk van 3% . Fig. 3 laat een voor een dergelijke vezel typerende stress-strain kromme zien.

. 8801524

In fig. 4 en fig. 5 zijn de reciproke treksterkte bij breuk resp. de reciproke Young's modulus uitgezet tegen de reciproke verstrekkgraad, om aldus een inschatting te kunnen maken van de hoogst bereikbare mechanische eigenschappen van bij 420°C verstrekte PPX vezels. Door
5 extrapolatie naar een oneindige verstrekkgraad, d.w.z. een reciproke verstrekkgraad van nul, werden een uiterste treksterkte bij breuk van 16,4 GPa en een uiterste Young's modulus van 208 GPa gevonden. De geëxtrapoleerde waarde
10 van de treksterkte bij breuk stemt behoorlijk goed overeen met de theoretische waarde van 23 GPa. Het feit dat voor de verstrekte vezels een maximale treksterkte bij breuk van 3,0 GPa werd gemeten, kan worden toegeschreven aan het nog betrekkelijk lage molgewicht van het polymeer
15 (500.000) en aan bij 420°C door spanning opgewekte ontleding van het materiaal.

Bij het verstrekken treedt een oriëntatie op, waarbij de c-as zich richt in de vezel-richting. Doordat in de niet-verstreekte PPX film de molekulen reeds georiënteerd
20 zijn met de b-as loodrecht op het filmoppervlak, is derhalve bij de verstrekte vezels sprake van dubbele oriëntatie.

Een verstrekte vezel vertoont een glad oppervlak, maar heeft in het algemeen langs de lengte-richting vele nauwe scheuren van uiteenlopende lengtes. Nadat de verstrekte
25 vezel op treksterkte-eigenschappen tot breuk is getest, blijken sommige van deze scheuren loodrecht op de lengte-richting van de vezel te zijn verbreed waardoor de fibrillaire aard van het verstrekte materiaal zichtbaar wordt: zie
fig. 6 waarin een SEM-micrografische opname wordt getoond
30 van een door verstrekken bij 390°C met een verstrekkgraad van 43 verkregen vezel, nadat deze op treksterkte-eigenschappen is getest. Bij het breken blijkt de verstrekte vezel gewoonlijk te splijten, hetgeen een aanwijzing vormt dat het proces van bezwijken in dergelijke longitudinale
35 scheuren begint.

. 8801524

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van polymere
produkten met hoge treksterkte, met het kenmerk, dat
door dampafzettingspolymerisatie een chemisch niet-verknoopt
polymeer materiaal met een theoretische treksterkte bij
5 breuk van ten minste 10 GPa wordt gevormd en dit materiaal
onder in essentie zuurstofvrije omstandigheden tot een
verstrekingsgraad boven 10 wordt verstrekt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat het door dampafzettingspolymerisatie gevormde polymeer
10 materiaal een theoretische treksterkte bij breuk van
ten minste 15, bij voorkeur ten minste 20 GPa heeft.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat het door dampafzettingspolymerisatie gevormde polymeer
materiaal uit een homo- of copolymeer bestaat dat eenheden
15 bevat met de formules Ia en/of IIa, waarin de benzeenringen
gesubstitueerd kunnen zijn door een of meer halogeenatomen,
C₁₋₆ alkylgroepen, C₂₋₇ alkanoylgroepen, C₂₋₇ alkanoyloxy-
groepen en/of cyanogroepen.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
20 dat het polymeer materiaal wordt gevormd door dampafzettings-
polymerisatie van biradikalen met de formules Ib en/of
IIb, waarin de benzeenringen gesubstitueerd kunnen zijn
door een of meer halogeenatomen, C₁₋₆ alkylgroepen, C₂₋₇
alkanoylgroepen, C₂₋₇ alkanoyloxygroepen en/of cyanogroepen.

25 5. Werkwijze volgens conclusie 3 of 4, met het
kenmerk, dat de damp wordt verkregen door pyrolyse van
dimeren met de formules Ic en/of II c, waarin de benzeenrin-
gen gesubstitueerd kunnen zijn door een of meer halogeen-
atomen, C₁₋₆ alkylgroepen, C₂₋₇ alkanoylgroepen, C₂₋₇
30 alkanoyloxygroepen en/of cyanogroepen.

6. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies
1-5, met het kenmerk, dat het door dampafzettingspolymerisatie
gevormde materiaal bestaat uit een polymeer met een gewichts-
gemiddeld molgewicht van 10⁴-10⁷, bij voorkeur 10⁵-10⁶,

8801524

liefst 300.000-800.000.

5 7. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het polymeer materiaal tot een verstrekkingsgraad van ten minste 20, bij voorkeur ten minste 30, liefst ten minste 40 wordt verstrekt.

8. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1-7, met het kenmerk, dat het polymeer materiaal in een inert gas atmosfeer, zoals stikstof of edelgas, wordt verstrekt.

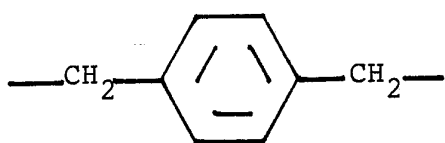
10 9. Werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1-8, met het kenmerk, dat het polymeer materiaal bij een temperatuur in het gebied van een condis kristaltoestand van het polymeer wordt verstrekt.

15 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het polymeer materiaal uit poly(para-xylyleen) bestaat en bij een temperatuur tussen 231°C en het smeltpunt van het polymeer, bij voorkeur tussen 287°C en het smeltpunt wordt verstrekt.

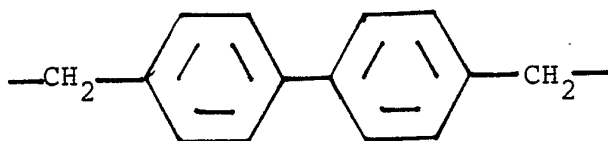
20 11. Polymere produkten, bij voorkeur in de vorm van films, massieve vezels, holle vezels, draden of linten, verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een of meer van de conclusies 1-10.

. 8801524

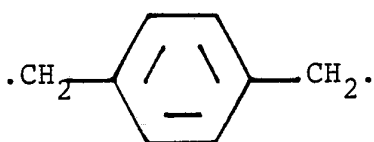
FORMULEBLAD



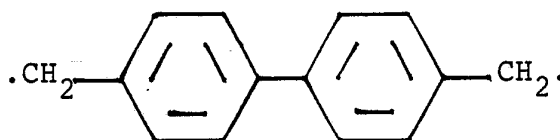
Ia



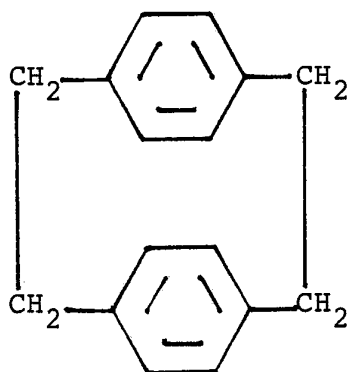
IIa



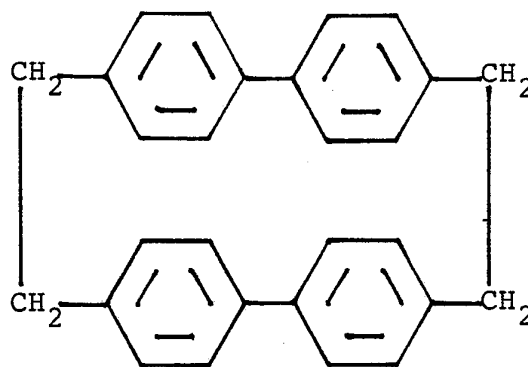
Ib



IIb



Ic



IIc

8801524

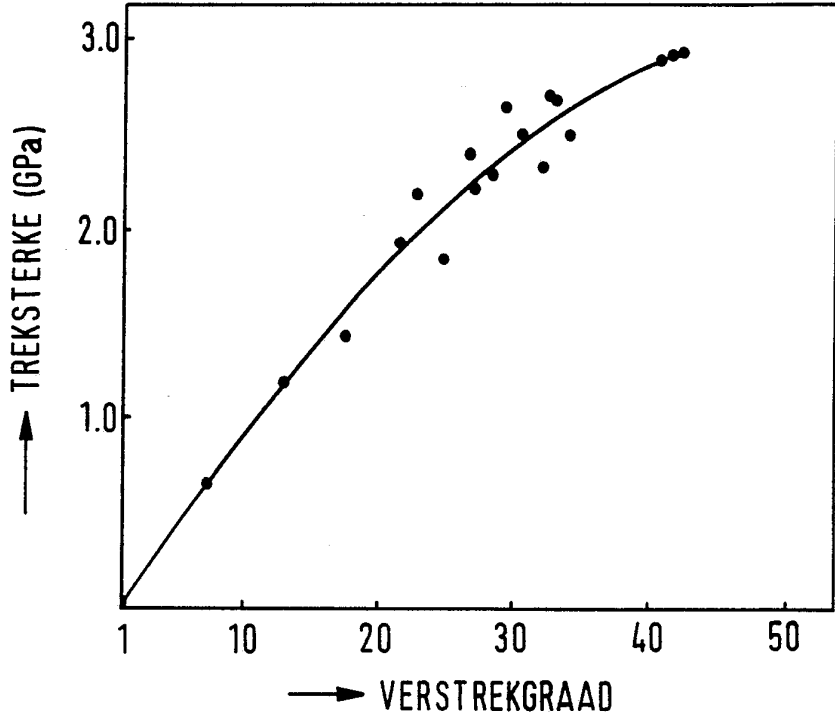


FIG.1

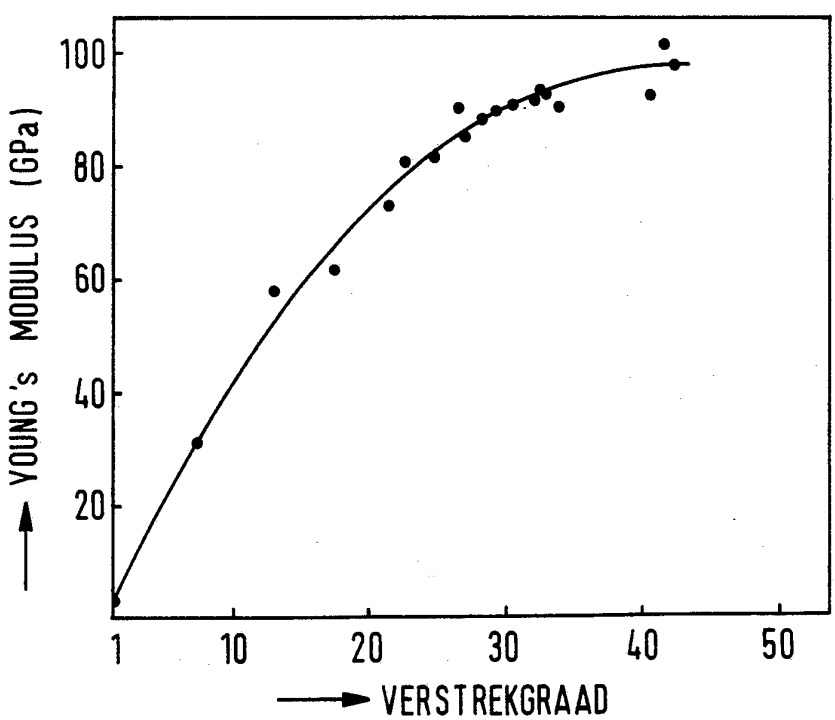


FIG.2

8801524

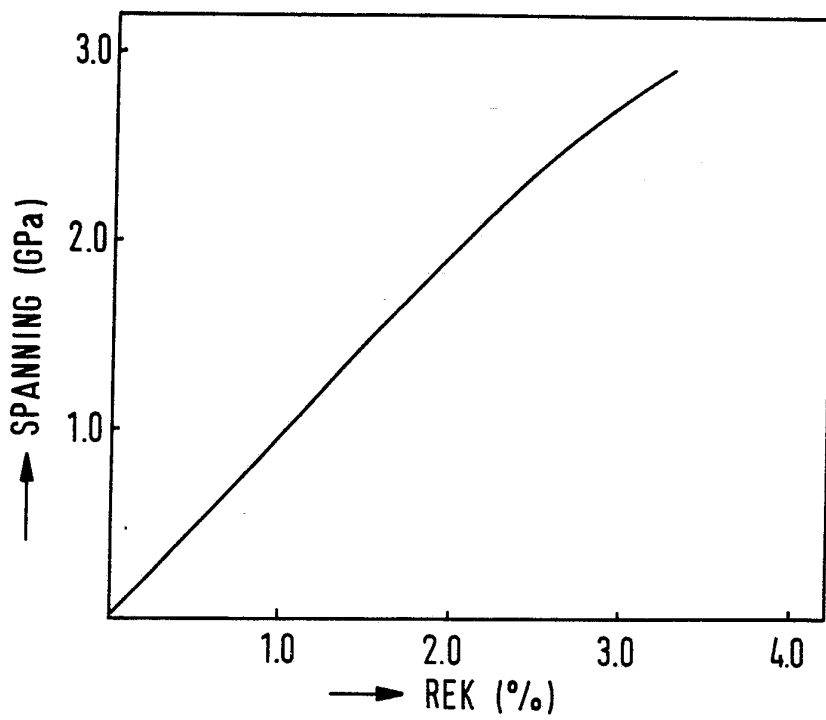


FIG.3

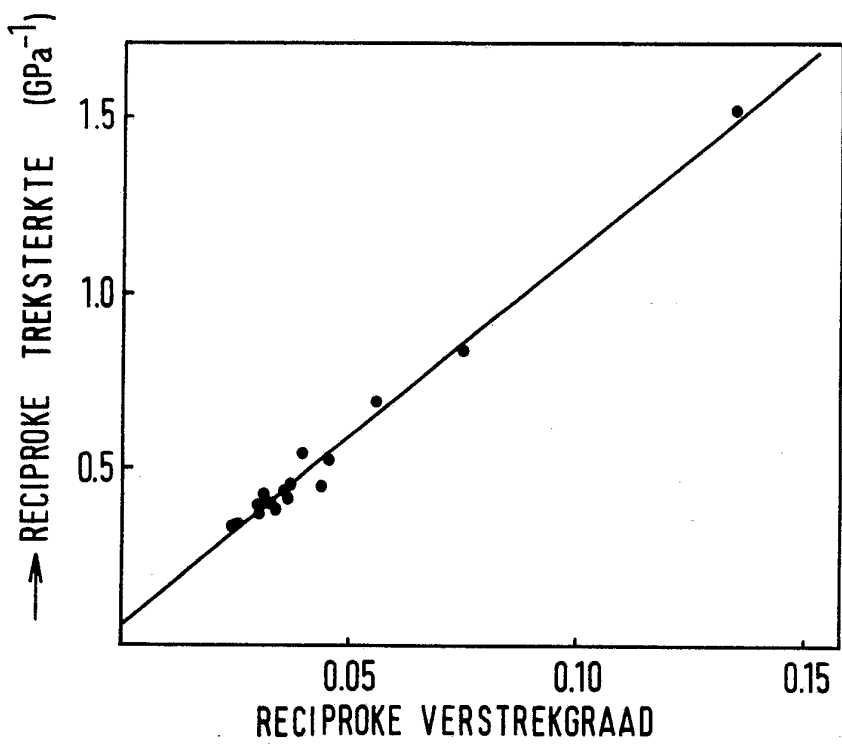


FIG.4

8801524

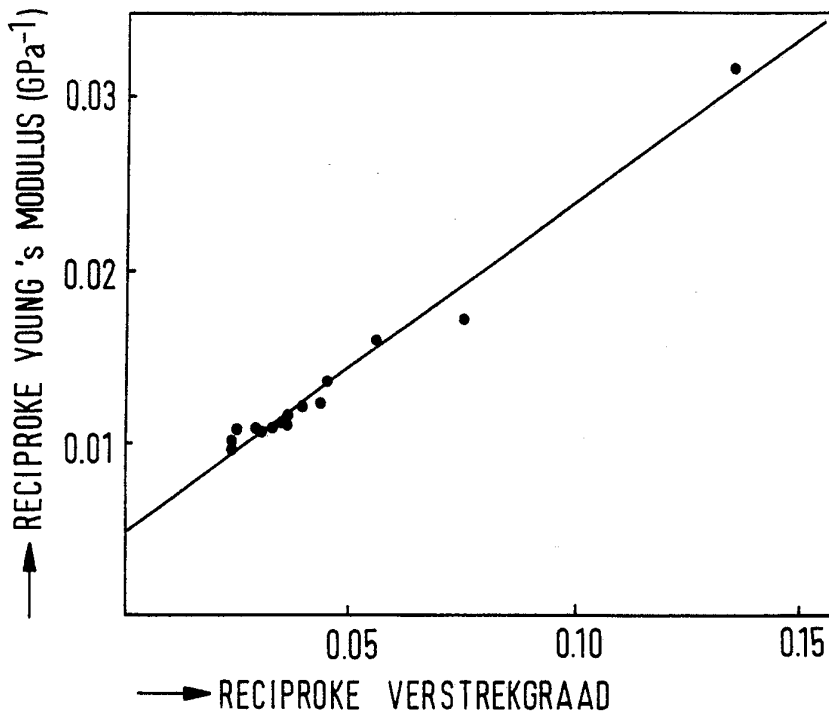


FIG. 5



FIG. 6

8801524