

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 8/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107365.9

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1069355C

[22] 申请日 1996.3.1 [24] 颁证日 2001.5.2

[21] 申请号 96107365.9

[30] 优先权

[32] 1995.3.2 [33] JP [31] 042650/1995

[32] 1995.12.27 [33] JP [31] 340858/1995

[73] 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 越智隆志 木代明 福原基忠

谷口敦 鞠谷雄士

[56] 参考文献

CN1043965 1989.11.20 D01D5/08

CN1056540 1991.11.27 D01D5/08

EP0343496 1989.11.29 D01F8/12

JP62184119 1987.8.12 D01F8/14

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 杨九昌

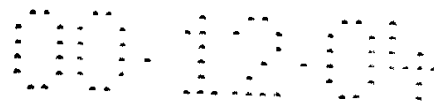
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 聚酯高定向未拉伸纤维及其制造方法

[57] 摘要

本发明公开了聚酯高定向未拉伸纤维,对该纤维用广角 X 射线衍射可以确认由聚酯结晶引起的衍射峰,而且双折射率是 0.015—0.05。另外,公开了在芯壳复合纤维中,作为壳部聚合物是聚酯,芯部聚合物是伸长粘度的温度依赖性比壳部聚酯大的聚合物,以 4000—12000m/分钟的纺丝速度进行纺丝的高定向未拉伸纤维的制造方法。进而公开了由该聚酯高定向未拉伸纤维构成的拉伸假捻加工丝及其制造方法。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种高定向未拉伸的芯-壳型复合物聚酯纤维, 其中壳部聚合物包含一种聚酯, 而芯部聚合物是一种具有其伸长粘度的温度依赖性大于壳部聚合物的伸长粘度的温度依赖性的聚合物, 以及与壳部聚合物复合的芯部聚合物的量按全部纤维的总重量计为 1 至 15% 重量, 而且没有芯部聚合物暴露于纤维的表面上, 该纤维是呈结晶状态的, 从而该纤维能够以在该纤维的一个广角 X-射线衍射像的赤道方向的强度分布显示出可探测到的衍射峰, 而且至少该聚酯部分的纤维横切面具有的双折射率是 0.015 至 0.05。

2. 根据权利要求 1 所述的纤维, 其中该纤维所具有的沸水收缩率是 10 - 50%。

3. 根据权利要求 1 所述的纤维, 其中该纤维所具有的断裂伸长率是 100 - 250%。

4. 根据权利要求 2 所述的纤维, 其中该纤维所具有断裂伸长率是 100 - 250%。

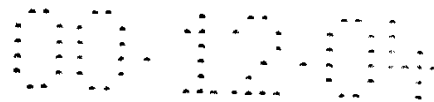
5. 根据权利要求 1 所述的纤维。其中与壳部聚合物复合的芯部聚合物的量按重量计是 1 至 10%。

6. 根据权利要求 2 所述的纤维, 其中与壳部聚合物复合的芯部聚合物的量按全部纤维的重量计为 1 至 10%。

7. 根据权利要求 3 所述的纤维, 其中与壳部聚合物复合的芯部聚合物的量按全部纤维的重量计为 1 至 10%。

8. 根据权利要求 4 所述的纤维, 其中与壳部聚合物复合的芯部聚合物的量按全部纤维的重量计为 1 至 10%。

9. 根据权利要求 1-8 的任何一项权利要求的纤维, 其中芯部聚合物是从聚苯乙烯系聚合物、聚丙烯酸酯系聚合物、丙烯酸酯-苯



乙烯共聚物及聚甲基戊烯系聚合物中选出的至少一种聚合物。

10. 高定向未拉伸的芯-壳型复合的聚酯纤维的一种制造方法，该方法包括将作为壳部聚合物的聚酯以及将作为芯部聚合物的具有其伸长粘度的温度依赖性比壳部聚合物的伸长粘度的温度依赖性大的聚合物以纺丝速度为 4000 至 12000 米/分进行纺丝，从而使芯部聚合物与壳部聚合物复合，其复合比按整个复合纤维的重量计为 1% 至 15%，而且该纤维能够显示一种以该纤维的广角 X-射像线衍射的赤道方向的强度分布可探测到的衍射峰，以及至少所制得的纤维的聚酯部分的横切面具有的双折射率是 0.015 至 0.05。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中与壳部聚合物复合的芯部聚合物的量按整个复合的纤维重量计为 1 至 10% 重量。

12. 根据权利要求 10 的方法，其中的的纺丝速度是 4000 至 9000 米/分。

13. 根据权利要求 11 的方法，其中的纺丝速率为 4000 至 9000 米/分。

14. 根据权利要求 10 的方法，其中所制得的纤维具有的沸水收缩率为 10 至 50%。

15. 根据权利要求 10 的方法，其中所制得的纤维具有的断裂伸长率为 100 至 250%。

16. 根据权利要求 14 的方法，其中所制得的纤维具有的断裂伸长率为 100 至 250%。

17. 根据权利要求 10 至 16 的任一项权利要求的方法，其中壳部聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯，而芯部聚合物是从苯乙烯系聚合物、丙烯酸酯系聚合物、丙烯酸酯-苯乙烯共聚物及甲基戊烯系聚合物中选出的至少一种聚合物。

18. 一种变形加工聚酯丝，该丝包含根据权利要求 1 至 8 的任一

项权利要求的高定向未拉伸聚酯纤维。

19. 一种变形加工的聚酯丝，该丝包含根据权利要求 9 的高定向未拉伸聚酯纤维。

20. 制造变形加工的聚酯丝的方法，该方法包括将根据权利要求 10 至 16 的任一项权利要求的一种方法所制得的高定向未拉伸的聚酯纤维进行假捻。

21. 制造变形加工的聚酯丝的方法，该方法包括将根据权利要求 17 的方法所制得的高定向未拉伸聚酯纤维进行假捻。

说明书

聚酯高定向未拉伸纤维及其制造方法

本发明涉及聚酯高定向未拉伸纤维,更详细地说,是涉及作为生丝或捻丝、拉伸假捻加工丝,适用于衣料用及工业材料用的纤维。

聚酯纤维,由于具有以机械特性为主的各种优良特性,所以在以衣料用途为主的产业材料上被广泛使用着。其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下,简称为PET)是最广泛使用的聚酯。

近年来,工业上特别是采用将PET的牵引速度达到5000m/分钟以上的高速,无拉伸地,在1个工序可得到实用的纤维的高速纺丝法。由于纺丝工序的生产能力很大程度取决于每单位时间的排料量,所以越是提高纺丝速度,越能提高1个工序中的生产能力。

可是PET纤维等,在6000-7000m/分钟的高速纺丝时,可显示实用上优良的机械特性,但若进一步高速化,则纤维的拉伸强度下降。为此,在充分发挥提高生产能力效果的纺丝速度上有限制。关于这点,提出了对于基质聚合物,加入少量不相溶的聚合物的纺丝方法。例如在特开昭58-98414号公报及特开昭60-209015号公报中,公开了在基质聚合物中添加0.1-10重量%的不相容聚合物,抑制分子定向的纺丝方法。另外,在特开昭57-11211号公报中公开了添加液晶聚合物的方法。进而,在特开昭56-91013号公报、特开昭57-47912号公报、特开昭62-21817号公报中也公开了在聚酯中添加少量的聚烯烃系聚合物,来抑制分子定向。

可是,用这些方法虽能抑制分子定向,由于添加了聚合物而引起坏的影响。例如,添加了如聚苯乙烯那样的具有低软化点温度的聚合物时,由于在纤维的表层存在着低软化点聚合物,所以若进行需要高温热处理的假捻加工处理时,会发生熔融粘结现象。另外,也使染色品的发色性差。进而,由于在聚酯中均匀混合少量不同种聚合物非常困难,有容易产生混合斑、容易断丝、成为染色斑等问题。

在用于衣料时,为了使纤维具有膨松感,大多进行假捻加工等。特别是使用高定向未拉伸丝,一般采取拉伸及假捻加工同时进行的拉伸假捻加工方法。所谓POY也是能用于拉伸假捻加工的高定向未拉伸丝的一种。

为了提高拉伸假捻加工时的工艺稳定性及增大加工速度,必须使拉伸假捻区的锭子稳定。一般已知以提高加捻张力为好。为此,有使用提高拉伸倍率、更高定向的纤维的方法。但是,若过度地提高拉伸倍率、使用高定向的纤维时,不仅有在加工时易发生毛丝及断丝,得到的假捻加工丝质量下降,且有操作性也降低的缺点。因此,对于形成适度的加捻张力可得到的纤维的拉伸假捻加工用的高定向未拉伸丝(POY)的一般纺丝速度的上限是4000m/分钟左右。

另外,在聚酯的熔融纺丝中表明,在某临界纺丝速度以上时,在纺丝线上产生颈口变形、随之引起定向结晶化、可得到近似以往的拉伸丝的纤维。例如,对于PET而言,4500-5000m/分钟左右是该临界纺丝速度。在该临界纺丝速度以上得到的纤维,由于不是所谓的高定向未拉伸丝,所以即使能进行假捻加工,也不能用于按照 1.2-2.0倍拉伸的拉伸假捻加工。

拉伸假捻加工的特征在于在高速纺丝工序中,制造相当于加工时的拉伸倍率的粗纤度的高定向未拉丝。因此,可实现纺丝上的高生产能力,但如上所述,用以往的技术,以超过4000m/分钟的纺丝速度,不能得到可稳定地进行拉伸假捻加工的聚酯纤维。

可是,以往的高定向未拉伸丝,如沸水收缩率比50%高及在广角X线衍射中不显示由结晶引起的衍射峰表明,其几乎未结晶化。为此,纤维结构不稳定、并且随时间变化大。特别是为了保持染色的均一性,在拉伸高定向拉伸丝时,必须将纺丝后的经过时间控制成一定。进而,由于线束的内层部分及外层部分随时间的变化不同,也有质量不同的缺点。为此,有必要通过低温热处理等,进行促进消除时效变化的处理,使质量一致。

本发明的目的在于首先,第1点在于提供了纤维结构的时效变化小、假捻加工时的工艺稳定性及工艺通过性良好、且可提高生产能力的聚酯高定向未拉伸纤维。其次,第2点在于通过增加吐丝量,提供增加生产能力的聚酯高定向未拉伸纤维的制造方法。进而,第3点在于提供了由该聚酯高定向未拉伸纤维组成的假捻加工丝及其制造方法。

上述本发明的目的,可通过聚酯高定向未拉伸纤维及其制造方法来达到,其特征是用广角X线衍射,可看到聚酯结晶引起的衍射峰,且聚酯所引起的双折射率为0.015-0.05。

图1 是表示发明纤维的广角衍射像的赤道方向强度分布图。
图2是表示在本发明实施例所述的纤维中,作为芯部聚合物,使用聚

苯乙烯(聚苯乙烯塑料685)的(.)、及作为聚合物只使用PET的(口)的双折射率和沸水收缩率的关系图。另外,图3是标准地表示聚酯部分的双折射率的测定方法图。

本发明的第1个特征是高定向未拉伸丝,但用广角X线衍射显示聚酯结晶引起的衍射峰。为此,纤维结构的时效变化小、而且在拉伸假捻加工时可施以与以往相同的拉伸倍率、加捻张力高。

作为聚酯,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下,称为PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘酸乙二醇酯等,但是优选的是使用PET。另外,聚酯也可以是二醇成分及酸成分的一部分,分别在15mol%以下的范围,用其他的可共聚的成分置换的。这些之中,也可含有去光剂、阻燃剂、防静电剂、颜料等的添加物。

聚酯,特别是对于PET的高速纺丝,有许多研究例。例如按照清水等人(纤维机械学会志、Vol.38、P243(1985))的研究,纺丝速度达到4000m/分钟,在纺丝线上,纤维不发生蜂腰状变形(所谓的颈口状变形)、在广角X线衍射像中只看到非晶性的光晕。而且,对于发生蜂腰状缩颈变形的5000m/分钟以上的纤维,可看到结晶引起的衍射峰。因此,由于以往的PET的POY的纺丝速度低于4000m/分钟,在用广角X线衍射进行评价时,可认为是非晶性的。

与此相反,本发明的纤维,在广角X线衍射像的赤道线方向的强度分布中,与PET的结晶相同的衍射角处,可观测到峰(图1)。即,表示存在聚酯定向了的结晶。但是,由于该峰,与以往的拉伸丝的峰相比,强度弱,所以可推论结晶量是极微小的。

本发明的高定向未拉伸丝的双折射率为0.015-0.05。若双折射率低于0.015时,拉伸假捻时的挂丝性差、假捻加工时易发生熔

融粘等現象。另一方面,若大于0.5时,加捻张力过高、毛丝及断丝多、不理想。优选的是0.02-0.045。另外,本发明的高定向未拉伸丝的双折射率为0.05以下和与以往POY相同或在其以下。因此,本发明的纤维具有非晶性POY结构,但可推断是存在极少量结晶的,以往没发现的新的结构。另外,在此,双折射率是指聚酯部分引起的双折射率。

接着,纤维在沸水中的收缩率优选的是10-50%。在此范围,由于定向结晶化不很大,所以拉伸假捻加工时的拉伸性及热定形良好。进而,只要在此范围,由于作为本发明特征的聚酯结晶能适当地发展,所以纤维结构稳定且时效变化小。沸水收缩率更优选的是20-50%。

一般,具有非晶性,且定向度高的纤维,根据其定向度,显示出高的沸水收缩性。若定向度变高、开始形成所谓的结晶核、沸水收缩率达到顶点、进而,若定向度变高、结晶化时,则沸水收缩率急剧下降。这样,纤维的结晶性充分地反映在沸水收缩率上。

通常的PET纤维和本发明纤维的双折射率与沸水收缩率的关系,如图2所示。对于通常的PET时,双折射率在0.075-0.085附近,沸水收缩率急剧下降。相反本发明纤维,双折射率从0.015附近,沸水收缩率已经开始较大地下降、在0.035-0.045附近进一步急剧下降。这样,本发明纤维与通常的PET比较,显示了从双折射率低的状态,结晶化就开始了。这与用广角X射线衍射时,可看到结晶引起的峰是一致的。

进而,若从聚酯部分的结晶度看,对于以往的高定向未拉伸丝,双折射率为0.05时,结晶度大致为0%,而本发明高定向未拉伸丝,例

如双折射率为0.033时,结晶度为10%(实验No.2)。这显示了从低定向状态,到结晶生成,这与用广角X线衍射,看到结晶引起的峰是一致的。另外,聚酯的结晶度是使用拉曼散射法测定的值。聚酯的羰基部分引起的 1730cm^{-1} 峰的半值宽是与聚酯密度成反比例关系,记载于J.Polym.Sci.,Vol.10,317(1972)中。用拉曼散射法,求得 1730cm^{-1} 峰的半值宽,从由其决定的密度,算出结晶度。

这样,本发明的纤维,其特征在于,在与以往POY同等定向度的非晶结构中、共存着结晶。即,可认为由于在非结晶的海中存在少量的结晶,并形成网状结构、从而构成了稳定的结构。为此,可推断纤维结构的时效变化小、进而通过拉伸假捻工序变形时,加捻张力比以往POY高。为此,可改善拉伸假捻加工时的工艺稳定性、通过性、并可使加工速度高速化。

本发明纤维的拉伸度,优选的是100-250%。在此范围内,拉伸假捻加工时的挂丝性良好、没有出现由于熔融粘结产生未解捻部分及毛丝、断丝现象、进而可以设定与以往POY相同的拉伸倍率,是理想的。另外,得到的拉伸假捻加工丝断面变形少、没有手感粗糙和发生光泽斑现象。拉伸度最优选的是100-200%。另外,通过制成具有这样高的拉伸势能的高定向未拉伸丝,可提高纺丝的生产能力。

本发明的第2个特征在于提供在芯壳复合纤维中,作为壳部聚合物为聚酯、作为芯部聚合物,配置伸长粘度的温度依赖性比壳部聚合物大的聚合物、以纺丝速度4000-12000m/分钟进行纺丝的聚酯高定向未拉伸纤维的制造方法。

芯部聚合物是一种含有伸长粘度的温度依赖性比壳部聚酯高

的聚合物的聚合物。该伸长粘度的温度依赖性的相对比较、可按如下方法进行。即,将比较的聚合物,在相同的纺丝条件(纺丝机、组件、喷咀孔径、丝数、冷却条件、纺丝速度等)下,以最终的纤维直径达到相同的情况下,分别地进行纺丝,沿着纺丝线,测定分别的丝速度或纤维直径。而且,虽然在纺丝线最上方(靠近喷咀面)处有变形,但可判明伸长粘度的温度依赖性高。

作为比聚酯伸长粘度的温度依赖性高的聚合物,例如,可举出聚苯乙烯及 α -甲基苯乙烯、P-甲氧基苯乙烯、氯代苯乙烯等苯乙烯衍生物的聚合物以及与苯乙烯的共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物等聚苯乙烯系聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸乙基己酯等聚丙烯酸酯系聚合物、这些聚丙烯酸酯系聚合物和聚苯乙烯系聚合物的共聚物的丙烯酸酯-苯乙烯共聚物、或聚甲基戊烯、甲基戊烯和烯烃共聚的聚甲基戊烯系聚合物等。其中,从易于使用及后述的定向抑制效果看,优选的是聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚甲基戊烯,最优选的是聚苯乙烯。

比壳部聚合物伸长粘度的温度依赖性高的芯部聚合物的复合比,若考虑纤维特性的平衡时,对于复合纤维总体,优选的是1-15%以下,更优选的是1-10重量%。若超过15重量%时,发现复合聚合物有影响,成为机械特性差的纤维。另外,低于1重量%的复合不是不可能,但是由于在纺丝机及组件内的停留时间变长,可能发生聚合物的热老化,不太好。最优选的是2-7重量%。另外,对于本发明,芯部聚合物可以单独使用上述聚合物,也可与作为壳部聚合物的聚酯及其他聚合物混合使用。在芯部使用混合聚合物时,其混合聚合物

中的该特定聚合物的含量,从容易混合性看,优选的是30-70重量%。该特定聚合物占复合纤维总体的含量,优选的是1-15重量%的比例进行复合。这样的混合系的复合比是指该特定聚合物占复合纤维总体的比例。

另外,对于纤维的横断面形状及芯壳的复合形状,没有特别的限制。在多数情况下芯部也可可是海岛状的结构。但是,通常,考虑由于喷出的纤维发生弯曲、使纺丝性降低,所以最好避免偏芯、实质上对于纤维轴,对称地配置为佳。本发明重要的一点是芯部聚合物不露在纤维表面,而复合成芯壳状。但是,为了得到卷缩丝等的目的,也可能使之偏芯地配置。

另外,在特公昭43-23879号公报中公开了芯部是由热塑性非晶性聚合物,壳部由热塑性结晶性聚合物组成的芯壳复合纤维。但是,这只不过公开了芯/壳=非晶性聚合物/结晶性聚合物。而且,对于伸长粘度的温度依赖性不同的聚合物的组合,没有任何记载,甚至没有任何提示。而且,其特征是冷拉伸低速卷取的纤维后,部分地切断芯部聚合物,结果没有达到用高速纺丝抑制分子定向的效果。进而,芯部聚合物的复合比例是复合纤维总体的20重量%。假如该技术即使适合于聚酯,得到的纺出纤维的折射率也不小于0.015、沸水收缩率大于50%。这样,本发明与该特公昭43-23879号公报公开的发明是完全不同的。

可是,若考虑拉伸假捻时的加工性、工序通过性,得到的纤维最好是有一定程度的定向。为此,纺丝速度,优选的是4000m/分钟-12000m/分钟。更优选的是4000m/分钟-9000m/分钟。最优选的是5000m/分钟-9000m/分钟。若纺丝速度超过12000m/分钟,有时得到

的纤维的残留拉伸度降低、将其卷取时,操作性下降。

进行这样的芯壳复合纺丝时,可抑制壳部聚酯的定向,即使高速纺丝也可得到高定向未拉伸丝。其定向抑制机理有如下考虑。

即,由于芯部聚合物的伸长粘度的温度依赖性高,所以比壳部聚酯更易细化(在纺丝线上端)。为此,壳部的聚酯随着芯部聚合物的变形也发生变形。壳部聚酯,比单独纺丝时,在高温(伸长粘度低的状态)下,有强制性地变形、比单独纺丝时,变形时的纺丝应力降低。由于变形时的纺丝应力决定聚合物的定向,其结果,抑制了壳部聚酯的定向。该定向抑制效果的程度取决于在其温度下,使芯部聚合物变形的能与使壳部聚酯变形所需要的能之差。为此,芯部聚合物的伸长粘度的温度依赖性、绝对值均比壳部聚酯的伸长粘度高,但壳部聚酯的伸长粘度更低的状态,也就是,在更高温的状态下,发生变形。但是,其结果,由于在壳部聚酯上给与大的能,所以定向抑制效果变大。另外,芯部聚合物的复合比高的,定向抑制效果变大。

这样,在比以往POY的纺丝速度相当高的4000-12000m/分钟范围内,可得到本发明的高定向未拉伸丝。用以往POY的2倍约效率生产POY,是本发明的优点之一。但是,如上所述,通过芯采用的聚合物种类及复合比,增加定向抑制效果,即使在12000m/分钟以上的超高速纺丝,也可得到本发明的高定向未拉伸丝,但是以比12000m/分钟更高的速度时,相应的卷取的超高速卷轴等设备费增加,所以生产率提高的优点变小。另外,本发明作为目的的,具有新的结构的聚酯纤维是通过上述的定向抑制结构形成的,所以芯部聚合物的复合比例根据纺丝速度及使用的聚合物适当地选定,以得到适当的定

向抑制效果。

在纤维学会志Vol.51、P408(1995)上发表了在壳部配合了50重量%聚苯乙烯的PET和聚苯乙烯的芯壳复合纺丝中,PET的定向下降。但是,在该技术中,与本发明不同,广角X线衍射照片没有显示结晶存在。另外,对于得到的复合纤维的收缩率及拉伸,没有任何记载。而且,若将配合在壳部的聚苯乙烯复合纤维供给拉伸假捻加工时,在聚苯乙烯部分产生熔融粘敷,不能达到本发明目的。进而,如该技术那样,大量复合聚苯乙烯的聚酯纤维的拉伸是极困难的。例如,若拉伸在芯部配合30重量%聚苯乙烯的未拉伸丝时,芯部聚苯乙烯部分地断裂、成为粗细丝,这在特开昭50-157617号公报之外也公开了。因此,若拉伸配合在壳部的聚苯乙烯的复合未拉伸聚酯纤维时,壳部切断,不能得到满意的纤维。关于这点,由于在本发明中,该特定的聚合物量少,而且是作为纤维的芯成分而包含,所以可进行与以往POY相同的拉伸,在假捻加工时不发生熔融粘敷等故障。

使用本发明得到的聚酯高定向未拉伸丝,进行拉伸假捻加工时,如上所述,具有改善工艺稳定性及工艺通过性的优点。进而,由于可以很高地设定加捻张力,所以加工速度可高速化,在拉伸假捻工艺中生产率可提高。另外,得到的拉伸假捻加工丝,不仅显示与以往拉伸假捻加工丝相同的卷缩特性,而且也具有比以往加工丝密度小而轻、且由于熔点高而耐热性提高等优点。

本发明得到的聚酯纤维,作为生丝,或捻丝、拉伸假捻加工丝,可很好地用于衣料用途。另外,也可用于工业材料。

以下用实施例更详细地说明本发明,用于实施例中的聚合物和

单丝性质的测定方法按以下的方式测定。

A. 固有的粘度 (〔 η 〕)

在邻氯苯酚中, 在25°C下进行测定。

B. 拉伸力和伸张度

根据JIS-L1013, 用东洋社(オリエンテック)制拉伸试验机, 试样长50mm、拉伸速度50mm/分钟的条件, 求出荷重-伸长曲线。接着, 用初始的纤度, 除以荷重值, 将其作为强度, 用初始试样长, 除以伸长, 作为伸张度。

C. 沸水收缩率

将纤维卷绕(hankform)后, 浸渍在98°C沸水中时间为15分钟, 然后测定处理前后的尺寸变化, 用下式进行计算。

$$\text{沸水收缩率} = \left[\frac{\text{处理前长} - \text{处理后长}}{\text{处理前长}} \right] \times 100$$

D. 广角X线衍射

用理学电机社制4036A2型X线发生装置, 将CuK α 线(使用Ni滤波器)作为线源, 在赤道线方向进行测定。输出是40KV、20mA、狭缝丝2mm ϕ 、累积时间2秒。得到的衍射强度图用Savitzky和Golay平滑法(Analytical Chemistry, Vol. 36(8), 1627(1964), 进行平滑化处理。

E. 聚酯的双折射率

聚酯部分的双折射率, 使用奥林帕斯社制BH-2偏光显微镜, 如下所示求出(图3)。由壳部聚酯及芯部聚合物界面附近的反射光 Γ 及聚酯部分的光路长 d , 求出聚酯部分的双折射率 $=\Gamma/d$ 。另外, d 由反射光测定位置及从纤维表层的距离 b 来计算。聚酯单丝时, 由纤维中心的 Γ 与纤维直径求出。

F. 聚酯的结晶度

聚酯部分的结晶度(X),通过拉曼散射测量,求出 1730cm^{-1} 的半宽($\Delta\gamma$),从由其决定的密度(ρ),用下式计算出。

$$\rho = (305 - \Delta\gamma) / 209$$

$$X = 100 \times (\rho - 1.335) / (1.445 - 1.335)$$

但是,完全非晶的密度取为 1.335g/cm^3 、完全结晶的密度取为 1.445g/cm^3 。

另外,拉曼散射,用Jobin Yvon Ramanor T-64000,以 Ar^+ 激光(514.5nm)为光源,将激光照射在纤维侧面上测定的。

G. 熔点

以在差示扫描热量分析DSC升温过程的溶解发热峰温度作为熔点.DSC测定如下。用Perkin Elmer社制DSC-2C,将试样切成很细使其自由地收缩,进行测定。升温速度为 $16^\circ\text{C}/\text{分钟}$,试样重量 10mg 。

H. 卷曲刚度

取5卷盘的要进行测定的纤维,将其在 90°C 温水中自由收缩20分钟。然后,将卷盘从温水中取出,风干一夜。然后,在 20°C 水中,测定初始重与加荷重2分钟后的卷盘长度(L_0)。其后,马上取下荷重,2分钟后再测定水中的卷盘长度(L_1)。用下式,计算卷缩的回复率的CR值。

$$\text{CR} = (L_0 - L_1) / L_0$$

另外,初始荷重取为(纤维的旦尼尔数(デニール) $\times 5 \times 2 / 25$ 克、荷重取为(纤维的旦尼尔数) $\times 2$ 克。

I. 染色均匀性

用假捻加工丝制作的编织物,用蓝色分散染料染色,以目测进

行判定。

J. 纺丝的纱线密度

假捻加工丝的纤维总密度,是用溴化钠水溶液的密度梯度管,在25°C下进行测定的。

实施例1

将作为固有粘度0.63的PET及比PET伸长粘度的温度依赖性大的,选择聚苯乙烯(旭化成社制斯塔依龙685)的聚合物,分别进行熔融,用绝对过滤直径10 μ m的不锈钢制无纺滤布过滤后,将聚苯乙烯作为芯、将PET作为壳在同心圆上形成芯壳复合形式,并从孔数为36孔的喷咀喷出。此时的复合比例是聚苯乙烯为5重量%。纺丝温度调节为调节295°C、喷出量,芯壳合计为90g%分钟。喷出的丝条,用常法进行冷却、给油、交络,通过牵引辊,用卷取机进行卷取。以牵引辊的速度作为纺丝速度,如表1所示(No.1-2)。PET部分的双折射率、沸水收缩率、伸张度如表1所示。另外,PET部分的双折射率及沸水收缩率的关系如图2所示。

任何情况下,都可用广角X衍射观测到起因于非晶引起的光晕中的起因于结晶的衍射峰,显示出存在PET结晶。纺丝速度6000m/分钟的丝(No.2)的赤道线方向的衍射强度图如图1a所示。结晶度,对于以往POY(No.15)为0%的,在以纺丝速度6000m/分钟进行纺丝(No.2)时,为10%。由此也可确认结晶化了。另外,通过该结晶可使纤维结构稳定。进而,从表1可确认,尽管结晶存在,PET部分的双折射率低、不能进行定向。为此,得到的纤维是伸张度大,且可以拉伸的POY。这样可表明,通过高速纺丝、可以制造POY、且可提高生

产率。

实施例2

除了将聚苯乙烯作为电气化学工业社制电化苯乙烯MT-2(デ
ンカスチロ-ル MT-2),如表1,改变纺丝速度之外,其他在与实施例
1相同的条件下,进行熔融纺丝(No.3-6)。双折射率、伸张度及沸
水收缩率如表1所示。即使在任何纺丝条件下,用广角X线衍射可以
观测到由非晶引起的光晕中,由结晶而产生的衍射峰,显示出PET存
在结晶。尽管结晶存在,从表1可确认PET部分的双折射率低、不能
定向。

实施例3

除了如表1所示改变聚苯乙烯的复合比、纺丝速度之外,其他
与实施例1相同的条件下,进行熔融纺丝(No.7-9)。双折射率、伸
张度及沸水收缩率如表1所示。此时,用广角X线衍射可以观测到由
非晶引起的光晕中,因结晶产生的衍射峰,显示PET存在结晶。纺丝
速度即使在10000m/分钟以上,也可得到本发明目的的纤维。

实施例4

除了将聚苯乙烯改变为聚甲基丙烯酸甲酯(住友化学工业社制
スミペックスLG)之外,用与实施例1相同条件下,以6000m/
分钟的纺丝速度进行熔融纺丝(No.10)。双折射率、伸张度及沸水收缩率
如表1所示。另外,赤道线方向的广角X线衍射强度图如图1b所示。
即使作为芯成分,采用聚甲基丙烯酸甲酯,也可观测到PET的结晶引
起的衍射峰,可以得到本发明目的的纤维。

实施例5

除了将聚苯乙烯改变为聚甲基戊烯 (三井石油化学社制

"TPX"RT18),复合比取为3重量%之外,其它与实施例1相同的条件下,以纺丝速度6000m/分钟进行熔融纺丝(No.11)。双折射率、伸张度及沸水收缩率如表1所示。此时,用广角X线衍射可以观测到由于非晶引起的光晕中,因PET中结晶产生的衍射峰,其表明即使采用聚甲基戊烯也可得到本发明的纤维。

比较例1

除了将聚合物只作为实施例1所用的PET之外,其他与实施例1相同的条件下进行熔融纺丝(No.12-17)。均显示出典型的PET纤维特性,从纺丝速度5000m/分钟起发生显著的定向结晶化,沸水收缩率急剧下降。双折射率、沸水收缩率以及残留伸张度如表1所示。另外,纺丝速度3500m/分钟(No.14)的赤道线方向的广角X线衍射图如图1c所示。进而,PET部分的双折射率与沸水收缩率的关系,如图2所示。另外,纺丝速度3500m/分钟(No.14)的结晶度为0%,与在广角X线衍射图上只能观测到非晶性的光晕是一致的。

比较例2

除了将聚苯乙烯改变成比PET伸长粘度的温度依赖性更低的聚合物的聚苯乙烯(住友化学工业社制スミカセン-L)之外,其他与实施例1相同的条件下,以纺丝速度4000m/分钟,进行熔融纺丝(No.18)。此时,完全进行定向结晶化,用广角X线衍射,可观测到PET结晶引起的衍射峰,但双折射率,过高达0.085时,得不到本发明目的的纤维。

实施例6

除了将聚苯乙烯(旭化成社制スタイロン685)的复合比例作成1-10重量%、纺丝速度为6000m/分钟之外,其他与实施例1相同的条

件下进行熔融纺丝(No.19-21)。双折射率、伸张度及沸水收缩率如表1所示。聚苯乙烯的复合比越高,抑制PET的定向的效果越高。进而,PET部分的双折射率及沸水收缩率的关系如图2所示。即使是任何复合比,用广角X线衍射可以观测到非晶引起的光晕中,因结晶产生的衍射峰,显示了PET结晶存在。因此,只要聚苯乙烯的复合比在此范围,就可得到本发明目的纤维。

比较例3

除了聚苯乙烯(旭化成社制スタイロン685)的复合比率取为0.5及17重量%、纺丝速度取为6000m/分钟之外,其它与实施例1相同的条件下,进行熔融纺丝(实验No.22、23)。双折射率、伸张度及沸水收缩率如表1所示。PET部分的双折射率和沸水收缩率的关系如图2所示。复合比0.5重量%时,完全定向结晶化,虽然用广角X线衍射。可观测PET结晶引起的峰,但是双折射率高达0.098。另一方面,复合比为17重量%时,观察不到PET结晶引起的衍射峰。因此,表明聚苯乙烯的复合比,过少或过多,都得不到本发明目的的纤维。

实施例7

使用实施例1得到的高定向未拉伸纤维(No.2、纺丝速度6000m/分钟),加热器温度215°C、绞合转速6800rpm、拉伸倍率1.8倍,进行拉伸假捻加工。加工速度700m/分钟时的结果如表2所示。另外,加工速度1500m/分钟的结果如表3所示。由此表明,通过使用本发明的高定向未拉伸纤维,可得到轻量、高耐热性的假捻加工丝。而且由于加捻张力高,加工速度即使高速化,工艺稳定性、通过性都好,得到的假捻加工丝的染色斑也良好。这样,本发明不仅纺丝工序,而且拉伸假捻加工工序也可使生产率提高。

比较例4

使用比较例1得到的PET单独的高定向未拉伸纤维(No.14、纺丝速度3500m/分钟),与实施例7相同的条件下,进行假捻加工。加工速度700m/分钟的结果,如表2所示。加工速度从700m/分钟-1500m/分钟的高速化的结果,如表3所示。在拉伸倍率为1.8时,由于加捻张力低,拉伸假捻区的球体(balloon)不稳定,工艺稳定性差。另外,在得到的假捻加工丝上,发生洗染部及筋条,产生染色斑。另外,若将拉伸倍率达到1.9倍,提高加捻张力,易发生绒毛及断丝,工艺通过性显著地变差。

表 1

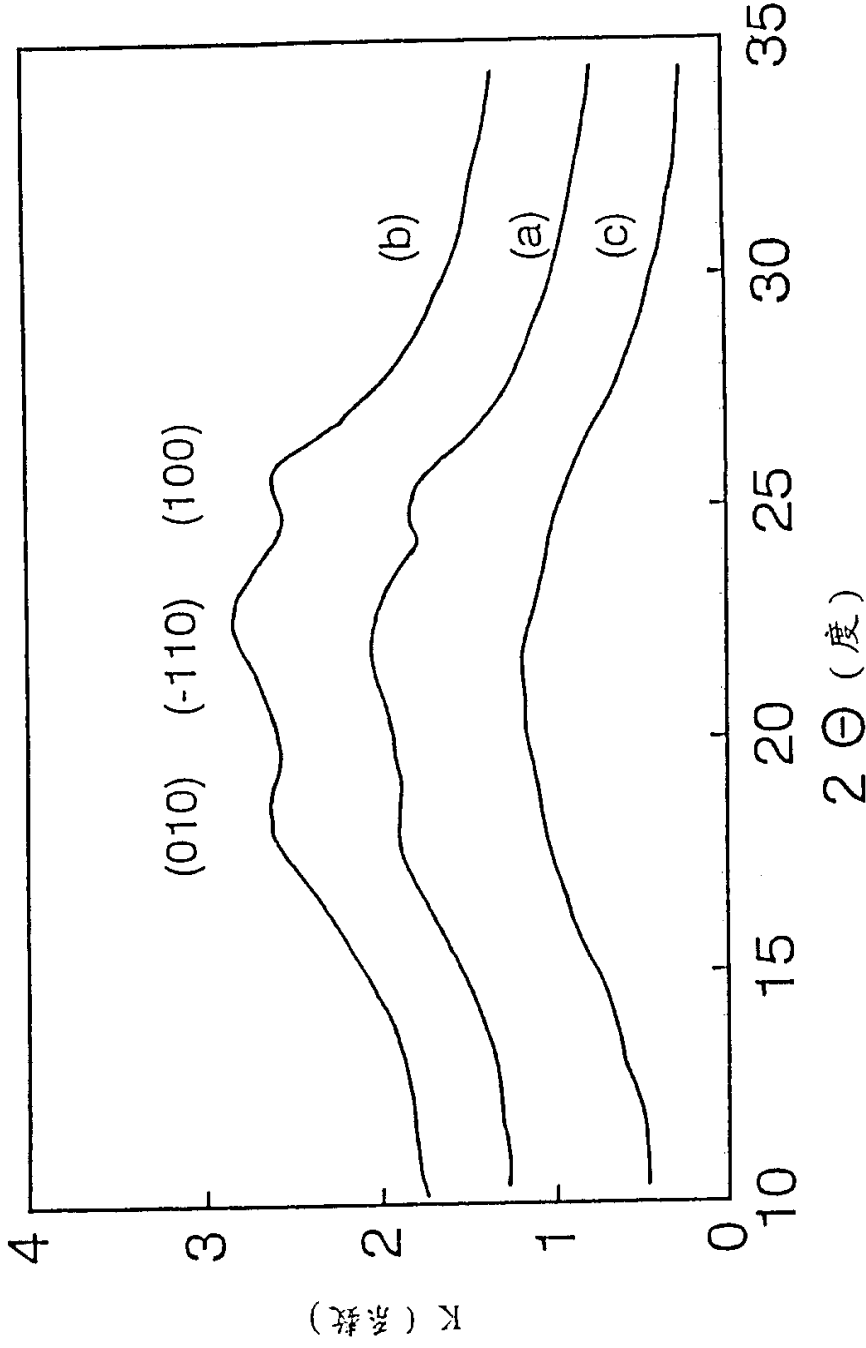
	No	芯部 聚合物	复合比 重量%	纺丝速度 m/分钟	强度 cN/dtex	伸张度 %	沸水收 缩率%	双折 射率
实施 例1	1	聚苯乙烯 (スタ イロン 685)	5	5000	2.1	173	43	0.020
	2			6000	2.2	150	34	0.033
实施 例2	3	聚苯乙烯 (デン カスチ ロ-ル MT-2)	5	6000	2.3	191	40	0.024
	4			7000	2.3	165	40	0.033
	5			8000	2.4	132	38	0.040
	6			9000	2.6	115	35	0.044
实施 例3	7	聚苯乙烯 (スタ イロン 685)	10	8000	2.0	190	45	0.020
	8		14	10000	2.0	195	44	0.020
	9		12000	2.0	180	40	0.025	
实施 例4	10	聚甲基 丙烯酸 甲酯	5	6000	2.5	130	28	0.038
实施 例5	11	聚甲基 戊烯	3	6000	2.1	110	21	0.045
比较 例1	12	PET	—	2000	1.6	280	62	0.017
	13			3000	2.5	190	62	0.033
	14			3500	2.7	145	62	0.050
	15			4000	3.0	120	56	0.059
	16			5000	3.4	71	4	0.086
	17			6000	3.7	53	4	0.103
比较 例2	18	聚乙烯	5	4000	3.1	55	6	0.085
实施 例6	19	聚乙烯 (スタ イロン 685)	1	6000	2.9	103	11	0.045
	20		2		2.6	116	20	0.039
	21		10		1.6	215	49	0.015
比较 例3	22		0.5	6000	3.7	58	4	0.098
	23		17		1.0	320	62	0.005

表 2

	假捻张力 cN	强度 cN/dtex	伸张度 %	沸点收 缩率%	CR %	熔点 °C	密度 g/cm ³
实施例7	41	4.1	24	5	46	258	1.369
比较例4	32	4.1	23	5	47	256	1.396

表 3

	拉伸倍率	加捻张力 cN	工艺稳定性 通过性	拉伸假捻加工 丝的染色斑
实施例7	1.8	44	良好	良好
比较例4	1.8	34	球体不稳定	浓染、发生条纹
	1.9	44	发生起毛、断丝	发生条纹



- (a): 实施例 No. 2 (聚苯乙烯 5wt%, 6000m/min)
- (b): 实施例 No.10 (聚甲基丙烯酸甲酯 5wt%, 6000m/min)
- (c): 实施例 No.14 (聚对苯二甲酸乙二醇酯, 3500m/min)

图 1

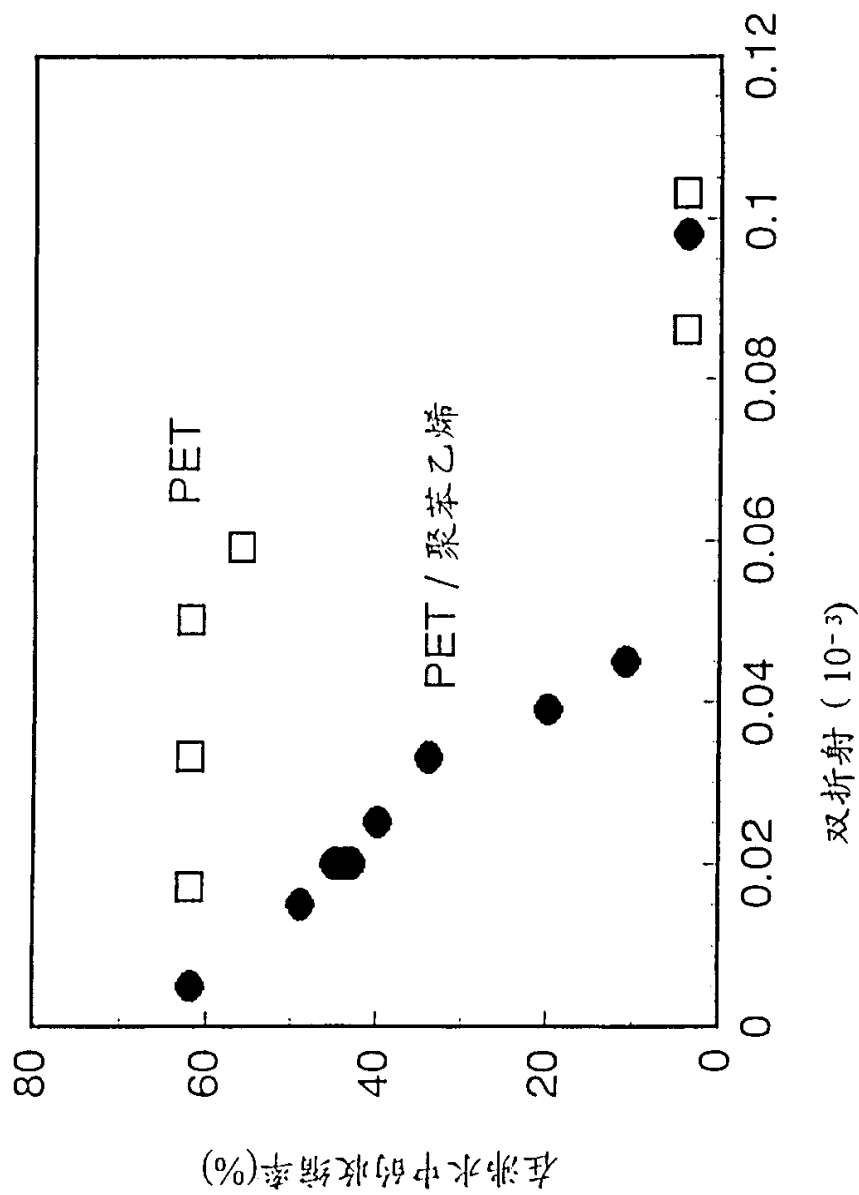


图 2

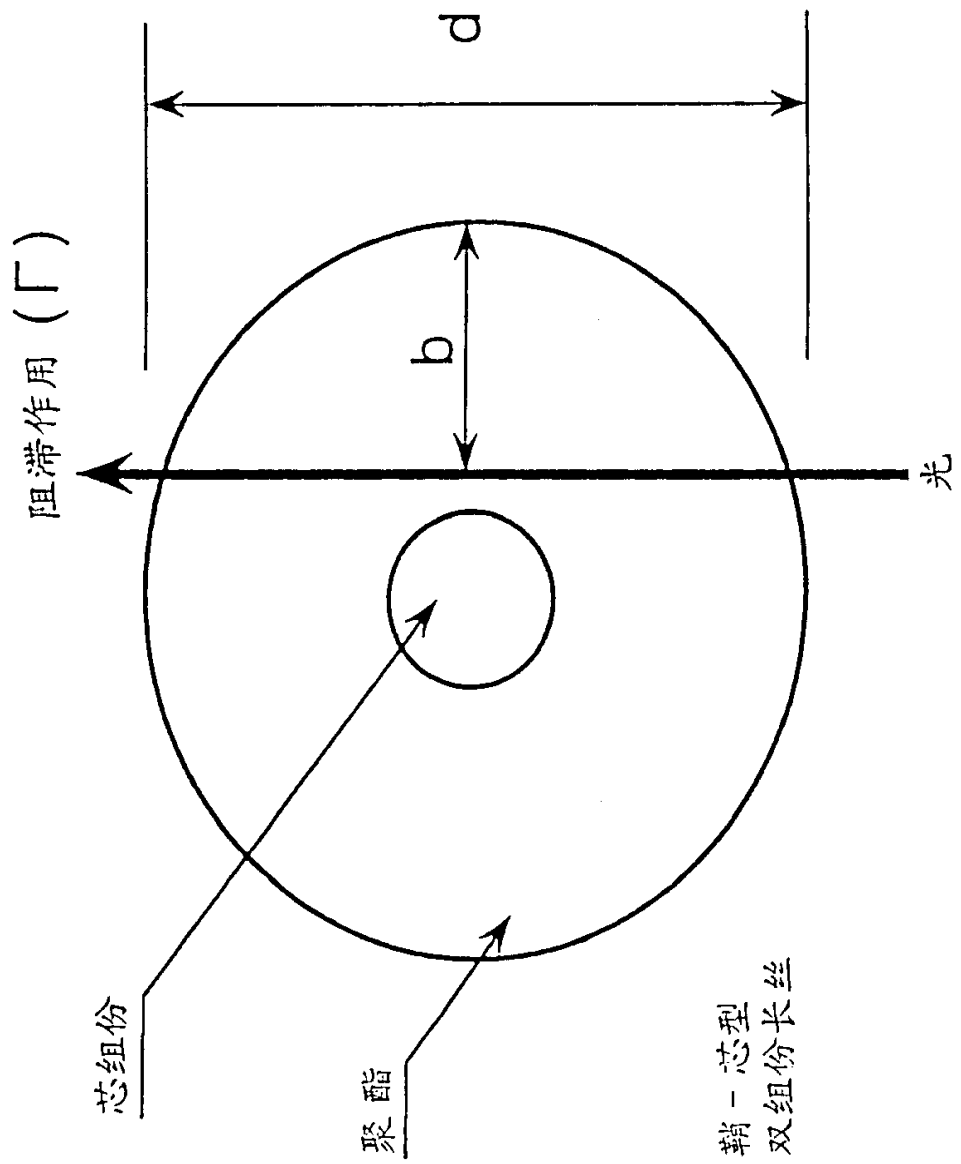


图 3