

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D01F 6/62
D01F 11/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99118573.0

[43]公开日 2000年5月10日

[11]公开号 CN 1252461A

[22]申请日 1999.9.9 [21]申请号 99118573.0

[30]优先权

[32]1998.9.10 [33]US [31]09/151,037

[71]申请人 塞拉尼斯 阿希德特 LLC 公司

地址 美国北卡罗莱纳

[72]发明人 J·A·夫林特 M·J·加菲

M·I·海德 J·J·迪巴斯

J·E·克尼塔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 任宗华

权利要求书 7 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热致变液晶聚合物高旦长丝的筒子上直接
热处理的方法

[57]摘要

一种热处理热致变液晶聚合物高旦长丝的方法。优选实施方式包括制备少数全芳族聚酯和聚酯酰胺的热处理长丝的方法,包括:(a)将热致变液晶聚合物加热到高于熔融转变温度的温度;(b)所述熔融聚合物通过安装有长径比大于1—小于15的挤出毛细管的挤出室形成长丝;(c)以至少4的拉伸比以低张力将长丝卷绕到筒子上;和(d)在适当温度和压力条件下直接在筒子上热处理长丝足够长的时间。如此形成的长丝至少为50旦每单丝,并以截面上基本均一分子取向为特征。该热处理长丝以非常好的拉伸性能为特征,保留了常规低旦长丝期望性能的至少80%—90%。

ISSN 1000-4274

权利要求书

1、一种热处理具有下述性能的热致变液晶聚合物长丝的方法：

- (i) 至少大约 50 旦每单丝的旦数；
- (ii) 至少大约 20 克每旦的强度；
- (iii) 至少大约 600 克每旦的模量；和
- (iv) 至少大约 3% 的伸长；

所述方法包括下述步骤：

(a) 将热致变液晶聚合物加热到熔融转变温度之上至少大约 15 °C 的温度形成所述热致变聚合物的液流；

(b) 所述液流通过加热的安装有适当圆柱喷丝孔的挤出室形成所述聚合物的长丝，其中所述圆柱喷丝孔的长径比(L/D)大于大约 1 - 小于大约 15；和

(c) 以至少大约 200 米/分的卷绕速度和至少大约 4 的拉伸比(DD)以至少约 5 克的低张力将所述长丝卷绕到筒子上，形成截面基本均一分子取向和旦数至少大约 50 旦每单丝的长丝；和

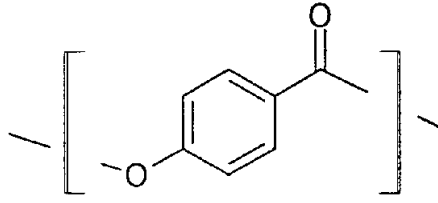
(d) 在适当温度和压力条件下直接在所述筒子上热处理所述长丝足够长的时间，视具体情况而定可以在惰性气氛中，形成热处理长丝。

2、根据权利要求 1 的方法，其中所述热致变液晶聚合物选自全芳族聚酯、芳族-脂肪族聚酯、芳族聚甲亚胺、芳族聚酯酰胺、芳族聚酰胺和芳族聚酯-碳酸酯。

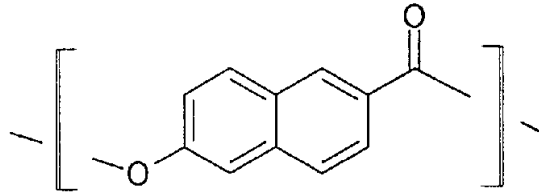
3、根据权利要求 1 的方法，其中所述热致变液晶聚合物是全芳族聚酯。

4、根据权利要求 3 的方法，其中所述聚酯包括基本上由重复单元 I 和 II 组成的在温度低于大约 350 °C 下能够形成各向异性熔融相的可熔融加工的全芳族聚酯，其中

I 是



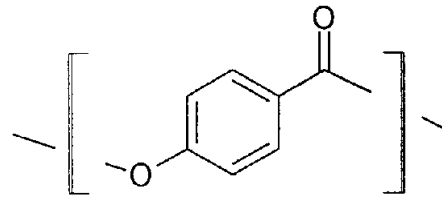
和 II 是



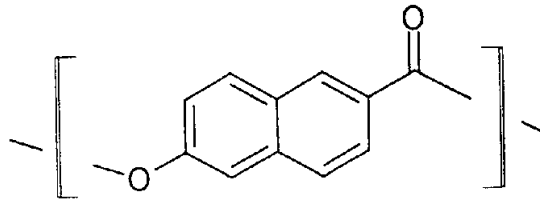
其中所述聚酯包括大约 10 - 大约 90 摩尔% 的单元 I, 和大约 10 - 大约 90 摩尔% 的单元 II.

5、根据权利要求 3 的方法, 其中所述聚酯包括基本上由重复单元 I、II、III 和 VII 组成的在温度低于大约 400℃ 下能够形成各向异性熔融相的可熔融加工的全芳族聚酯, 其中

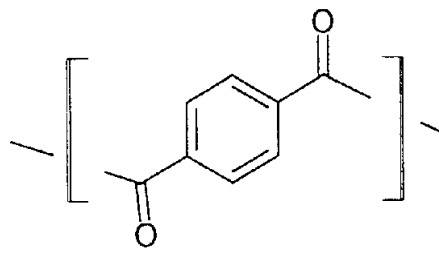
I 是



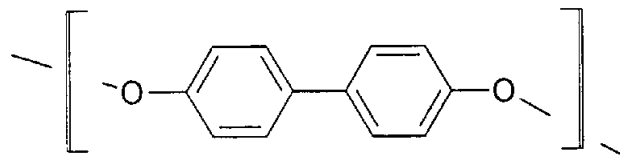
II 是



III 是



和 VII 是

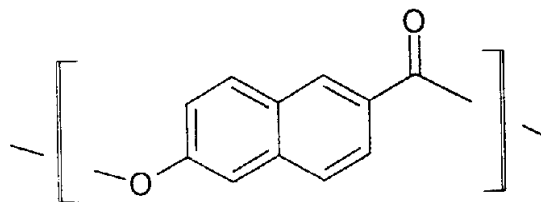


其中所述聚酯包括大约 40 - 大约 70 摩尔%的单元 I, 大约 1 - 大约 20 摩尔%的单元 II, 和分别大约 14.5 - 大约 30 摩尔%的单元 III 和 VII.

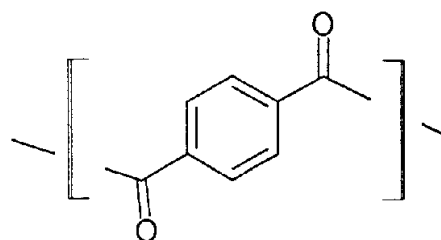
6、根据权利要求 1 的方法, 其中所述热致变液晶聚合物是全芳族聚酯酰胺。

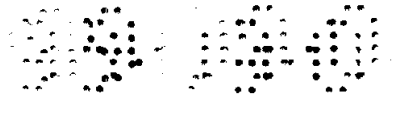
7、根据权利要求 6 的方法, 其中所述聚酯酰胺包括基本上由重复单元 II、I 和 VI 组成的在温度低于大约 360℃下能够形成各向异性熔融相的可熔融加工的全芳族聚酯酰胺,

其中 II 是

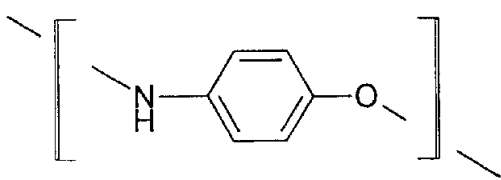


I 是





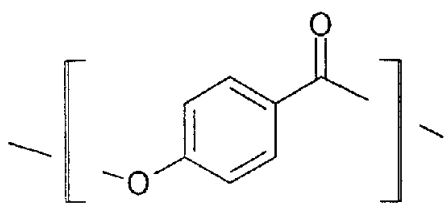
和 VI 是



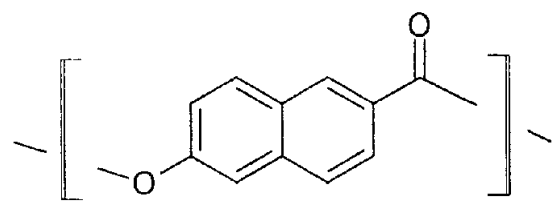
其中所述聚酯酰胺包括大约 40 - 大约 70 摩尔% 的单元 II, 分别大约 15 - 大约 30 摩尔% 的单元 I 和 VI。

8、根据权利要求 6 的方法, 其中所述聚酯酰胺包括主要由重复单元 I、II、III、VII 和 VI 组成的在温度低于大约 380℃ 下能够形成各各异性熔融相的可熔融加工的全芳族聚酯酰胺, 其中

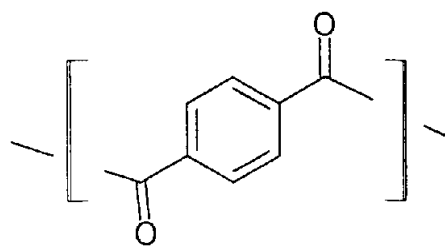
I 是



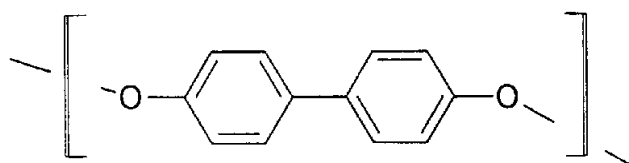
II 是



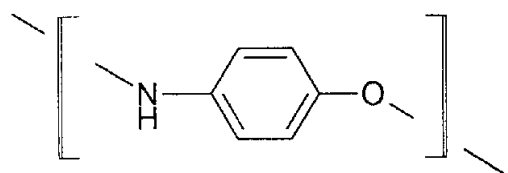
III 是



VII 是



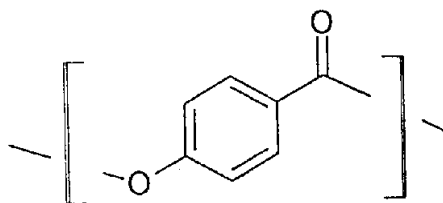
和 VI 是



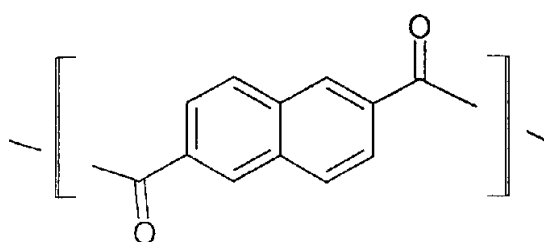
其中所述聚酯酰胺包括大约 40 - 大约 70 摩尔%的单元 I, 大约 1 - 大约 20 摩尔%的单元 II, 大约 14.5 - 大约 30 摩尔%的单元 III, 大约 7 - 大约 27.5 摩尔%的单元 VII, 和大约 2.5 - 大约 7.5 摩尔%的单元 VI。

9、根据权利要求 6 的方法, 其中所述聚酯酰胺包括主要由重复单元 I、II、III、IV、V 和 VI 组成的在温度低于大约 350°C 下能够形成各向异性熔融相的可熔融加工的全芳族聚酯酰胺, 其中

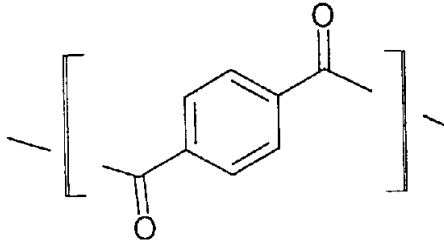
I 是



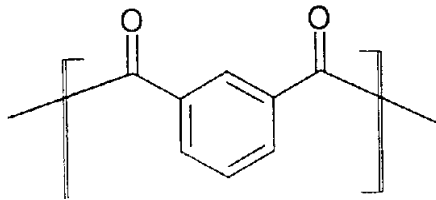
II 是



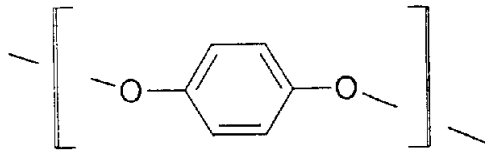
III 是



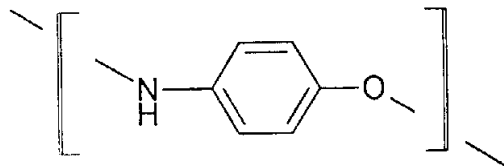
IV 是



V 是



和 VI 是



其中所述聚酯酰胺包括大约 40 - 大约 70 摩尔%的单元 I, 大约 10 - 大约 20 摩尔%的单元 II, 大约 2.5 - 大约 20 摩尔%的单元 III, 大约 0 - 大约 3 摩尔%的单元 IV, 大约 12.5 - 大约 27.5 摩尔%的单元 V 和大约 2.5 - 大约 7.5 摩尔%的单元 VI。

10、根据权利要求 1 的方法，其中所述热致变液晶聚合物被加热到高于熔融转变温度之上大约 20℃ - 大约 50℃ 的温度。

11、根据权利要求 1 的方法，其中所述长径比 (L/D) 为大约 1 - 大约 10。

12、根据权利要求 1 的方法，其中所述长径比 (L/D) 为大约 1 - 大约 3。

13、根据权利要求 1 的方法，其中所述拉伸比为大约 4 - 大约 20。

14、根据权利要求 1 的方法，其中所述拉伸比为大约 4 - 大约 15。

15、根据权利要求 1 的方法，其中所述长丝是单丝。

16、根据权利要求 15 的方法，其中所述长丝的旦数为大约 100 - 大约 1000 旦每单丝。

17、根据权利要求 15 的方法，其中所述长丝的旦数为大约 150 - 大约 500 旦每单丝。

18、根据权利要求 15 的方法，其中所述长丝的旦数为大约 180 - 大约 300 旦每单丝。

19、根据权利要求 1 的方法制备的制品。

20、根据权利要求 4 的方法制备的制品。

21、根据权利要求 5 的方法制备的制品。

22、根据权利要求 7 的方法制备的制品。

23、根据权利要求 8 的方法制备的制品。

24、根据权利要求 9 的方法制备的制品。

25、根据权利要求 17 的方法制备的制品。

26、根据权利要求 18 的方法制备的制品。

说明书

热致变液晶聚合物高旦长丝的筒子上直接热处理的方法

本发明涉及热致变液晶聚合物高旦长丝热处理的方法。具体地说，本发明涉及直接在长丝卷绕的筒子上，对多种热致变液晶全芳族聚酯和聚酯酰胺制成的高旦长丝热处理的方法。

热致变液晶聚合物（LCP）是一种重要的聚合物种类，通常是含有包括酯键和/或酰胺酯键的多种杂原子键的全芳族分子。当加热到足够高的温度，LCP 熔融形成液晶熔融相（经常叫做“各向异性相”）而不是各向同性熔融相。通常，LCP 由线性分子（“刚性棒”）组成，这些线性分子排列起来形成所需的液晶序列。因此，LCP 以低的熔融粘度为特征，由此提高了性能和加工性能。

由于 LCP 取向形成“刚性棒”线性分子，因此显示出极高的力学性能。因此，现有技术中业已公知，LCP 可以加工成成型制品例如膜、棒、管、纤维和多种其他模制品。另外，现有技术中也公知，LCP，特别是纤维态的 LCP，热处理工艺后显示出极高的力学性能。然而，现有技术中所有已知方法都仅仅公开了在初生态和热处理态显示出高的力学性能的低旦纤维（如大约 10 旦每单丝（dpf））的制备。

本发明的一个目的是提供一种制备均一取向高旦 LCP 长丝的方法。高旦长丝是指高于 50dpf 的长丝。

本发明的另一个目的是提供一种制备高于 50dpf 的高旦 LCP 长丝的方法，该长丝在初生态和热处理态显示出提高了的力学性能、热性能和耐化学性能。

本发明的又一个目的是提供一种制备高旦 LCP 长丝的方法，该长丝在初生态和热处理态显示出与低旦 LCP 长丝（即小于 10dpf 的长丝）可比的性能。

本发明的又一个目的是提供一种具有可比于低于 10dpf 的低旦

LCP长丝性能的高于50dpf的高旦LCP长丝。

本发明的最后一个目的是提供一种直接在筒子上热处理本发明高旦长丝的经济高效、工业规模的方法，以此制备具有极高力学性能和物理性能的高旦长丝。

制备在初生态和热处理态具有提高了的力学性能、热性能和耐化学性能的均一取向高旦LCP长丝是非常需要的。例如，这样的高旦LCP长丝可以代替钢带轮胎中的钢丝。并且，由于同钢丝相比，LCP长丝具有明显低的密度，因此LCP长丝同钢丝具有的性能相比希望具有更优异的性能。从下述现有技术中更明显地看出，确实需要具有提高了力学性能、热性能和耐化学性能的高旦LCP长丝。

公开下述参考文献作为背景技术。

US4,183,895公开了一种处理各向异性融体形成的聚合物制品的方法。该专利请求保护了热处理得到的纤维的方法，该纤维具有提高了的力学性能，并且其强度增加了至少50%，达到至少10克每旦。

US4,468,364公开了一种挤出热致变液晶聚合物(LCP)的方法。该专利请求保护了从L/D比小于2(优选为0)的喷丝孔中挤出LCP，并且拉伸比小于4(优选1)，得到以高力学性能为特征的长丝。

US4,910,057公开了一种截面构型基本均一的高度伸长构件，它能够改善用作光缆加强载体的性能。

US5,246,776公开了芳族聚酰胺单丝及其制备方法。

US5,427,165公开了一种由至少一部分液晶有机聚合物的连续单丝形成的增强组件。其中所用的聚合物主要是芳族聚酰胺。

日本公开说明书4-333616公开了由熔融液晶聚合物制备50-2000dpf长丝的方法。这些长丝热处理的力学性能显著低于报导的相应5-10dpf低旦长丝的性能。

《流变学杂志》，1992年，36卷(p1057-1078)报导了对于使用不同长径比的毛细喷丝孔的热致变液晶聚酯的流变学和取向行为的研究。

《聚合物应用科学杂志》，1995年，55卷(p1489-1493)报导了热致变液晶聚酯在挤出棒中的取向分布。随着表观剪切速率从 166s^{-1} 增加到 270s^{-1} ，取向作用增加，然而随着表观剪切速率从 566s^{-1} 增加到 780s^{-1} ，取向作用降低。

本文中公开的所有参考文献都引用在此以全文作参考。

现在已意外地和令人惊讶地发现，可以制备至少 50 旦每单丝的初生和热处理的高旦长丝，它具有截面上基本均一分子取向的特征。并且，这些高旦长丝具有极高拉伸性能的特征，具有常规低旦丝(5-10dpf)期望的至少 80% - 90% 的性能，这是上面简述的任何现有技术所无法达到的。

因此，本发明提供了一种制备具有下述性能的热致变液晶聚合物长丝的方法：

- (i) 至少大约 50 旦每单丝的旦数；
- (ii) 至少大约 8 克每旦的强度；
- (iii) 至少大约 450 克每旦的模量；和
- (iv) 至少大约 2% 的伸长。

本发明的方法由下述步骤组成：

(a) 将热致变液晶聚合物加热到熔融转变温度之上至少大约 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度形成所述热致变聚合物的液流；

(b) 所述液流通过加热的安装有适当的圆柱喷丝孔的挤出室形成所述聚合物的长丝，其中所述圆柱喷丝孔的长径比(L/D)大约大于 1 并小于 15；和

(c) 以至少大约 200 米/分的卷绕速度和至少大约 4 的拉伸比(DD)卷绕所述长丝；并且当 L/D 为 0 - 2，DD 至少为 4 为附带条件，形成截面基本均一分子取向和旦数至少为大约 50 旦每单丝的长丝。

本发明的另一方面是提供一种制备具有下述性能的热致变液晶聚合物的热处理长丝的方法：

- (i) 至少大约 50 旦每单丝的旦数；
- (ii) 至少大约 20 克每旦的强度；

(iii) 至少大约 600 克每旦的模量；和

(iv) 至少大约 3% 的伸长。

因此，根据本发明的这一点，该方法是由下述步骤组成：

(a) 将热致变液晶聚合物加热到熔融转变温度之上至少大约 15 °C-50 °C 的温度形成所述聚合物的液流；

(b) 所述聚合物液流通过加热的至少有一个挤出毛细管的圆柱喷丝孔形成所述聚合物的长丝，其中所述毛细管的长径比(L/D)是大约 1- 大约 10；和

(c) 以至少大约 200 米/分的卷绕速度和大约 5- 大约 40 的拉伸比(DD)卷绕所述长丝，形成截面基本均一分子取向和旦数为大约 50 - 大约 1000 旦每单丝的长丝；和

(d) 在适当温度和压力条件下热处理所述长丝足够长的时间，视具体情况而定可以在惰性气氛中，形成热处理长丝。

本发明的另一方面是提供热致变液晶聚合物的初生长丝。

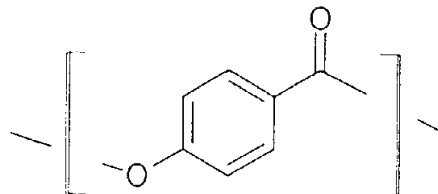
本发明的又一方面提供热致变液晶聚合物的热处理长丝。

本发明的又一方面也是提供一种在纺丝时长丝卷绕其上的筒子上直接热处理本发明高旦长丝的方法。

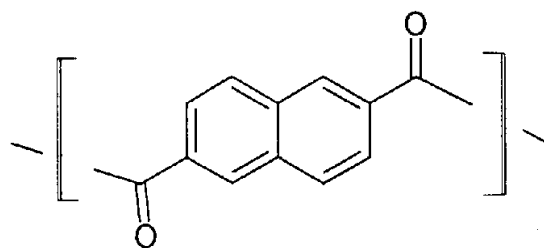
本发明其他的方面和优点在下面优选实施方式的详细描述中进一步描述。

可以用于本发明实施方式的芳族-脂肪族聚酯和聚酯酰胺的实例可以包括具有下述结构的这些聚合物。

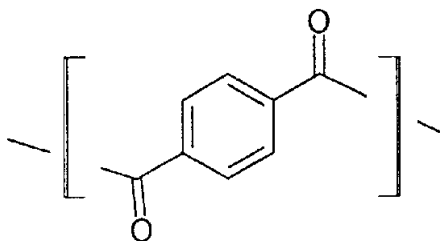
I 是



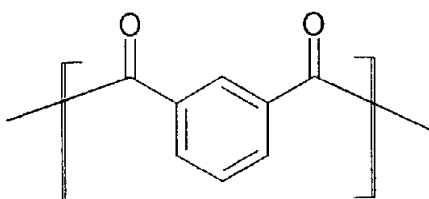
II 是



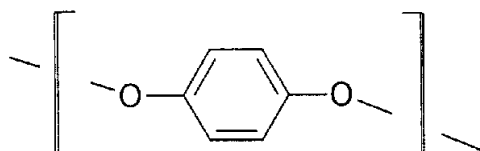
III 是



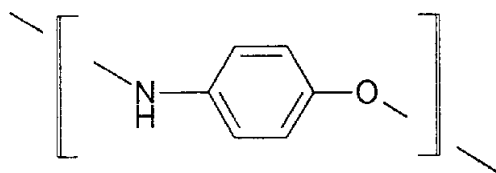
IV 是



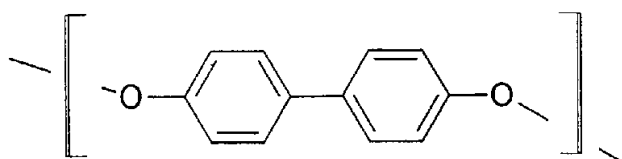
V 是



VI 是



和 VII 是



本发明提供了一种制备具有下述性能的热致变液晶聚合物长丝的方法：

- (i) 至少大约 50 旦每单丝的旦数；
- (ii) 至少大约 8 克每旦的强度；
- (iii) 至少大约 450 克每旦的模量； 和
- (iv) 至少大约 2% 的伸长。

本发明的方法由下述步骤组成：

(a) 将热致变液晶聚合物加热到熔融转变温度之上至少大约 15 °C 的温度形成所述热致变聚合物的液流；

(b) 所述液流通过加热的安装有适当的圆柱喷丝孔的挤出室形成所述聚合物的长丝，其中所述圆柱喷丝孔的长径比(L/D)大约大于 1 并小于 15； 和

(c) 以至少大约 200 米/分的卷绕速度和至少大约 4 的拉伸比(DD)卷绕所述长丝； 并且以 L/D 为 0-2， DD 至少为 4 为附带条件， 形成截面基本均一分子取向和旦数至少为大约 50 旦每单丝的长丝。

如上所述，现有技术公开了许多制备热致变聚合物长丝，包括高旦长丝的方法。一种制备高旦长丝的具体实例公开在 US4,468,364 中，该专利引用在本文中以全文作参考。在该专利中，热致变聚合物从大直径喷丝头以低拉伸比挤出，自动形成粗长丝。聚合物融体也以低的通过量（即喷丝头中聚合物的速度）挤出，并以低的速度卷绕长丝。这意味着，长丝的大多数取向得自于喷丝头中自身的收敛流动，这解释了为什么增加毛细管长度引起取向（即取向或长丝模量）降低。离开喷丝头之前聚合物通过毛细管会导致液流的解取向，该解取向是毛细管之前喷丝头收敛部分诱导的。

不象上述现有技术中使用的条件，本发明方法是在更高的拉伸比下进行，结果长丝一旦从喷丝头出现就进行拉伸以降低长丝直径。这种拉伸流动赋予长丝大多数取向，因此提供了具有基本均一的截面取向的长丝。

并且，本发明也提供了一种可以增加聚合物通过量的工业可行的

方法。因为喷丝头压力随通过量线性增加，因此对于小的喷丝头，压力将达到不可行的水平。

根据本发明的方法，优选的聚合物是热致变液晶聚合物。热致变液晶聚合物是熔融相为液晶（即各向异性）的聚合物。热致变液晶聚合物包括全芳族聚酯、芳族-脂肪族聚酯、芳族聚甲亚胺、芳族聚酯酰胺、芳族聚酰胺和芳族聚酯-碳酸酯。从存在于聚酯组成中的每一个单元至少为聚合物骨架贡献一个芳环的角度看，芳族聚酯被认为是“全”芳族的。

合适的芳族-脂肪族聚酯的具体实例是聚对苯二甲酸乙二醇酯和羟基苯甲酸的共聚物，上述共聚物公开在 W. J. Jackson, Jr., H. F. Kuhfuss 和 T. F. Gray, Jr., 在 30 周年技术会议文集 17-D 部分，1-4 页中的《聚酯 X7G-A 自增强热塑性塑料》，1975 年，增强塑料/复合材料研究院，塑料工业协会。这种共聚物进一步公开在《聚合物科学杂志》，由聚合物化学出版社，第 14 卷，2043-58 页（1976）中 W. J. Jackson, Jr., 和 H. F. Kuhfuss 的“液晶聚合物：I 对羟基苯甲酸共聚物的制备和性能”中。上述参考文献引用在本文中以全文作参考。

芳族聚甲亚胺及其制备方法公开在 US3,493,522, US3,493,524, US3,503,739, US3,516,970, US3,516,971, US3,526,611, US4,048,148 和 US4,122,070。这些专利的每一篇都引用在本文中以全文作参考。这些聚合物的具体实例包括聚(次氨基-2-甲基-1,4-亚苯基次氨基次乙基-1,4-亚苯基次乙基)，聚(次氨基-2-甲基-1,4-亚苯基-次氨基次甲基-1,4-亚苯基次甲基)，和聚(次氨基-2-氯-1,4-亚苯基-次氨基次乙基-1,4-亚苯基次甲基)。

芳基聚酯酰胺公开在 US5,204,443, US4,330,457, US4,966,956, US4,355,132, US4,339,375, US4,351,917 和 US4,351,918。这些专利的每一篇都引用在本文中以全文作参考。这些聚合物的具体实例包括由下述单体形成的聚合物：4-羟基苯甲酸，2,6-羟基萘甲酸，对苯二酸，4,4'-联苯酚和 4-氨基苯酚和由下述单体形成的聚合物：

4-羟基苯甲酸, 2,6-萘二酸, 对苯二酸, 间苯二酸, 氢醌和 4-氨基苯酚。

优选芳族聚酰胺是那些上述可熔融加工并形成热致变熔融相的聚酰胺。这些聚合物的具体实例包括由下述单体形成的聚合物: 对苯二酸, 间苯二酸, 和 2,2'-二(4-氨基苯基)丙烷。

芳族聚酯-碳酸酯公开在 US4,107,143 中, 该专利引用在本文中全文作参考。这些聚合物的实例包括那些基本上由羟基苯甲酸单元、氢醌单元、碳酸酯单元和芳族羧酸单元组成的聚合物。

本发明方法中优选使用的液晶聚合物是热致变全芳族聚酯。这些聚合物的具体实例可以在下述文献中发现: US3,991,013, US3,991,014, US4,057,597, US4,066,620, US4,075,262, US4,118,372, US4,146,702, US4,153,779, US4,156,070, US4,159,365, US4,169,933, US4,181,792, US4,188,476 和英国专利申请 2,002,404。这些专利的每一篇都引用在本文中全文作参考。

本发明方法中优选使用的全芳族聚酯公开在一般受让的 US4,067,852, US4,083,829, US4,130,545, US4,161,470, US4,184,996, US4,238,599, US4,238,598, US4,230,817, US4,224,433, US4,219,461, 和 US4,256,624。上述所有美国专利和申请都引用在本文中全文作参考。本文中公开的这些全芳族聚酯通常能够在低于大约 350°C 的温度下形成各向异性熔融相。

适用于本发明方法的全芳族聚酯可以通过多种成酯技术形成, 其中含有缩聚时形成所需重复单元官能团的有机单体化合物进行反应。例如, 有机单体化合物的官能团可以是羧基、羟基、酯基、酸基、酰卤基等。有机单体化合物可以通过熔体酸解方法在无热交换流体存在下反应。因此, 这可以在初始时加热形成反应物的熔融溶液, 从而伴随着固体聚合物颗粒悬浮其中, 持续进行反应。可以通过真空以便于除去缩聚最后阶段形成的挥发物(例如乙酸或水)。

一般受让的 US4,083,829, 题目为“可熔融加工热致变全芳族

聚酯”，公开了可以用于形成本发明优选使用的全芳族聚酯的淤浆聚合法。根据该方法，固体产物悬浮在热交换介质中。该专利的说明书以前已引用在本文中以全文作参考。

当使用熔体酸解方法或 US4,083,829 的淤浆方法时，初始可以改性形式提供得到全芳族聚酯的有机单体反应物，由此这种单体的一般羟基被酯化（即使用它们作为低级酰基酯）。该低级酰基酯优选有大约 2 - 大约 4 个碳原子。优选使用有机单体反应物的乙酸酯。

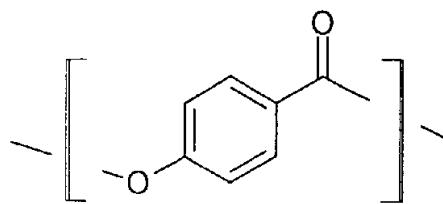
熔体酸解方法或 US4,083,829 的淤浆方法中视具体情况而定可以使用的代表性催化剂包括二烷基氧化锡（例如二丁基氧化锡），二芳基氧化锡，二氧化钛，三氧化铋，烷氧基硅酸钛，烷氧基钛，碱金属和碱土金属的羧酸盐（例如乙酸锌），气体酸催化剂例如 Lewis 酸（例如 BF_3 ），卤化氢（例如 HCl ），以及本领域技术人员公知的类似催化剂。催化剂的使用量通常为单体总重量的大约 0.001% - 大约 1%，最通常为大约 0.01% - 大约 0.2%。

本发明方法中优选使用的全芳族聚酯的重均分子量通常为大约 10,000 - 大约 200,000，优选大约 20,000 - 大约 50,000（例如大约 30,000 - 大约 40,000）。这种分子量通常可以通过常用技术例如凝胶渗透色谱或溶液粘度测试的方法确定。其它测试方法包括通过在模压膜上红外光谱图的端基测试或聚合物溶液的核磁共振谱图（NMR）测试或聚合物粉料或膜的固体相 NMR 方法。另外，也可以使用五氟苯酚溶液中的光散射技术确定分子量。

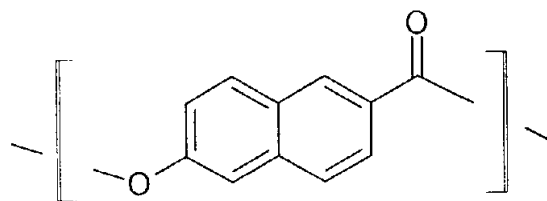
另外，当全芳族聚酯或聚酯酰胺 25℃ 溶解在 1:1 体积比的六氟异丙醇（HFIP）/五氟苯酚（PFP）混合溶剂中成 0.1% 重量的溶液时，其比浓对数粘度（即 I.V.）通常至少大约 2.0dL/g，例如大约 2.0 - 10.0dL/g。

本发明方法中特别优选的聚合物是全芳族聚酯和聚酯酰胺。下面列出了本发明优选实施方式中特别优选的聚酯：

a)基本上由重复单元 I 和 II 组成的在温度低于大约 350℃ 下能够形成各向异性熔融相的全芳族聚酯，其中 I 是



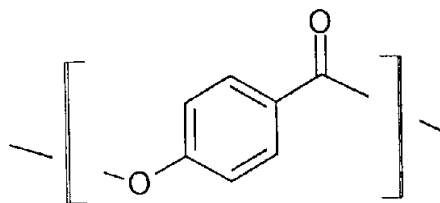
和 II 是



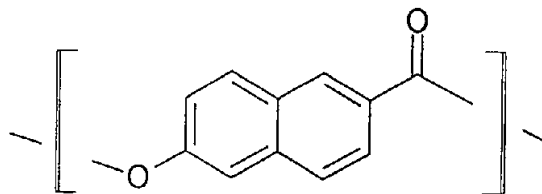
上述全芳族聚酯公开在 US4, 161, 470。该聚酯包括大约 10 - 大约 90 摩尔% 的单元 I, 大约 10 - 大约 90 摩尔% 的单元 II。在一个实施方式中, 单元 II 的摩尔百分含量大约为 65% - 大约 85%, 优选大约 70% - 大约 80%, 例如大约 75%。在另一个实施方式中, 单元 II 的摩尔百分含量小于大约 15 - 大约 35%, 优选大约 20 - 大约 30%。

b)基本上由重复单元 I、II、III 和 VII 组成的在温度低于大约 400℃ 下能够形成各向异性熔融相的全芳族聚酯, 其中

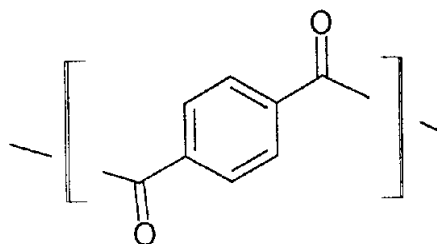
I 是



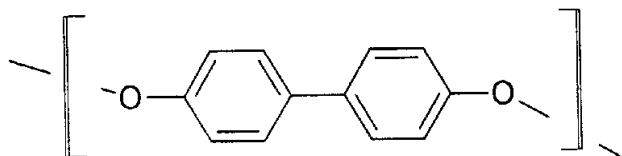
II 是



III 是



和 VII 是

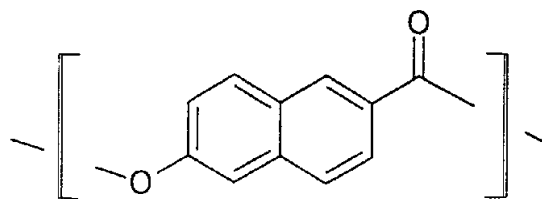


该聚酯包括大约 40 - 大约 60 摩尔%的单元 I, 大约 2 - 大约 30 摩尔%的单元 II, 和分别大约 19 - 大约 29 摩尔%的单元 III 和 IV. 在一个优选的实施方式中, 聚酯包括大约 60 - 大约 70 摩尔%的单元 I, 大约 3 - 大约 5 摩尔%的单元 II, 和分别大约 12.5 - 大约 18.5 摩尔%的单元 III 和 VII.

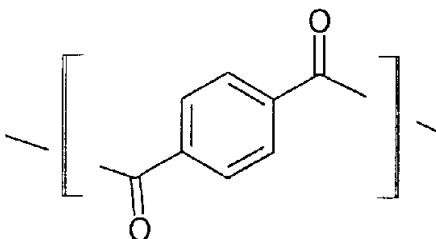
下面概述本发明方法中优选的聚酯酰胺:

a)基本上由重复单元 II、I 和 VI 组成的在温度低于大约 360°C 下能够形成各向异性熔融相的全芳族聚酯酰胺,

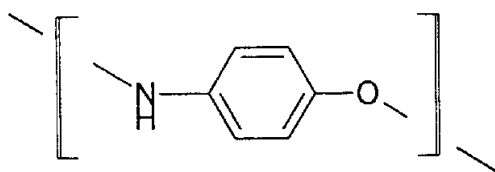
其中 II 是



I 是



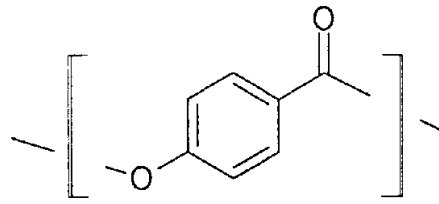
和 VI 是



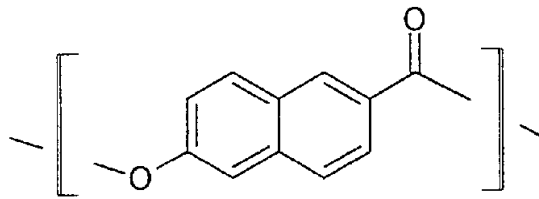
上述全芳族聚酯酰胺公开在 US4, 330, 457 中, 该专利引用在本文中以全文作参考。该聚酯酰胺包括大约 25 - 大约 75 摩尔% 的单元 II, 分别大约 37.5 - 大约 12.5 摩尔% 的单元 I 和 VI。该聚酯酰胺优选包括大约 40 - 大约 70 摩尔% 的单元 II, 分别大约 15 - 大约 30 摩尔% 的单元 I 和 VI。在本发明一个优选的实施方式中, 聚酯酰胺包括大约 60 - 大约 65 摩尔% 的单元 II, 和分别大约 17.5 - 大约 20 摩尔% 的单元 I 和 VI。

b)基本上由重复单元 I、II、III、VII 和 VI 组成的在温度低于大约 380℃ 下能够形成各向异性熔融相的全芳族聚酯酰胺, 其中

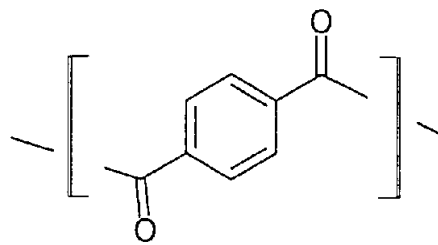
I 是



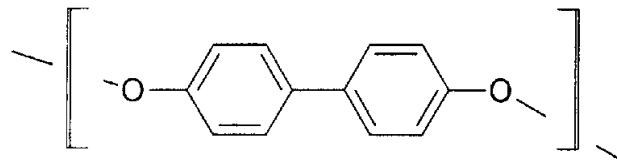
II 是



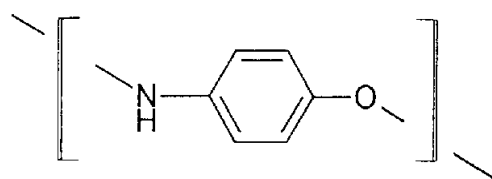
III 是



VII 是



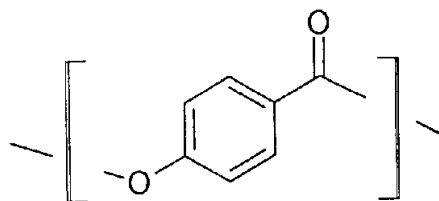
和 VI 是



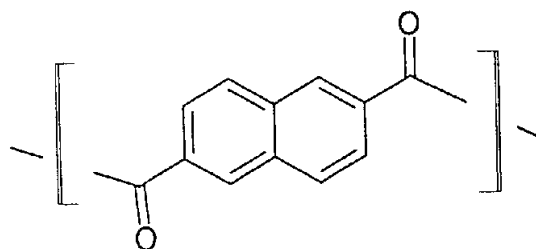
上述全芳基聚酯酰胺公开在 US5, 204, 443, 该专利引用在本文中
以全文作参考。该聚酯酰胺包括大约 40 - 大约 70 摩尔% 的单元 I,
大约 1 - 大约 20 摩尔% 的单元 II, 大约 14.5 - 大约 30 摩尔% 的单元
III, 大约 7 - 大约 27.5 摩尔% 的单元 VII, 和大约 2.5 - 大约
7.5 摩尔% 的单元 VI。

c)基本上由重复单元 I、II、III、IV、V 和 VI 组成的在温度低
于大约 350℃ 下能够形成各向异性熔融相的全芳族聚酯酰胺, 其中

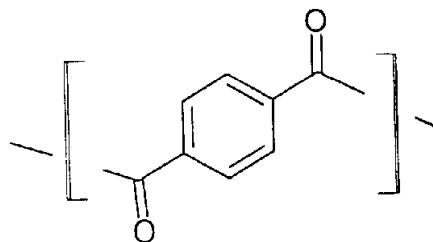
I 是



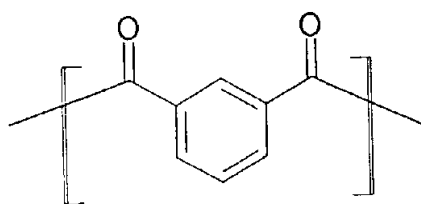
II 是



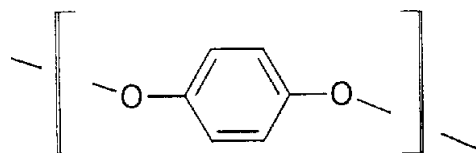
III 是



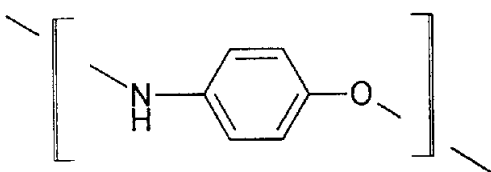
IV 是



V 是



和 VI 是



上述聚酯酰胺包括大约 40 - 大约 70 摩尔 % 的单元 I, 大约 10 - 大约 20 摩尔 % 的单元 II, 大约 2.5 - 大约 20 摩尔 % 的单元 III, 大约 0 - 大约 3 摩尔 % 的单元 IV, 大约 12.5 - 大约 27.5 摩尔 % 的单元 V 和大约 2.5 - 大约 7.5 摩尔 % 的单元 VI。

根据本发明的方法, 液晶聚合物的液流适用于任何常规挤出设备。这通过加热本发明的热致变液晶聚合物形成熔体得到。本发明可以使用任何公知的加热聚合物形成熔体的方法。具体使用的设备对于本发明方法的实现并不重要, 可以使用任何合适的设备。业已发现的适用于热致变液晶聚合物的一种设备采用接触熔融方法, 可以保证熔融停留时间短和恒定。该设备包括一加热表面, 该表面上压有一模塑液晶聚合物棒。然后, 熔融聚合物液流引入挤出室, 在该挤出室的内部安装有一过滤组件和一圆柱喷丝孔。聚合物熔体通过过滤组件之后, 从圆柱喷丝孔中挤出。

在一优选实施方式中, 挤出室由一单个圆柱喷丝孔室组成, 其中的聚合物加热到高于熔融转变温度之上大约 20°C - 大约 50°C 的温度。在该优选实施方式中, 使用长径比 (L/D) 大约 1 - 大约 10 的圆柱喷丝孔。本文中使用的长径比是圆柱喷丝孔的长度 (L) 与直径 (D)

之比。在本发明一个更优选的实施方式中，圆柱喷丝孔的长径比为大约 1 - 大约 3。

液晶聚合物的液流从喷丝孔中挤出后，聚合物形成分子取向基本上平行于流动方向的拉伸成型制品。聚合物分子的取向可以通过 X 光分析的方法确定取向角进一步证实。然后，将长丝状的挤出成型制品拉伸并卷绕在绕丝轴上。根据本发明的方法，合适的拉伸比对于从本发明实用中开发最大的有益效果是重要的。因此，在一个优选实施方式中，使用的拉伸比大约为 4 - 大约 20。在一个更优选的实施方式中，使用的拉伸比为大约 4 - 大约 15。本发明中使用的拉伸比 (DD) 定义为喷丝孔的截面面积 (A_1) 与长丝的截面面积 (A_2) 之比。该比例也通常用长丝的卷绕速度 (V_2) 与长丝的挤出速度 (V_1) 之比来表述。因此，拉伸比 DD 可以根据下述等式表示：

$$DD = A_1 / A_2 = V_2 / V_1.$$

因此，根据本发明的方法，可以制备基本上均一分子取向且表现出特别优异的力学性能的热致变液晶聚合物长丝。例如，通过恰当地实施本发明的方法，可以得到具有迄今无法得到的性能的高旦长丝。更特别地是，现在发现，通过本发明的方法，可以容易地得到旦数为大约 100 - 大约 1000 旦每单丝 (dpf) 的长丝。在一个优选的实施方式中，可以容易地制备旦数为大约 150 - 大约 500 dpf 的长丝。在一个更优选的实施方式中，可以容易地制备旦数为大约 180 - 大约 300 dpf 的长丝。本文中使用的旦数定义为 9,000 米长丝的重量克数。本文中使用的 dpf 是单根连续长丝的旦数。

液晶聚合物可以被挤出的温度和压力条件对于本发明的方法并不重要，本领域普通技术人员可以容易地确定。通常，热致变聚合物在大约 280°C - 大约 400°C 的温度下和大约 100 p. s. i - 大约 5,000 p. s. i 的压力下挤出。

如上所述，液晶聚合物具有非常刚性、棒状的分子。在静止状态，聚合物分子在局部区域排列，因此形成有序排列或区域。液晶聚合物微观结构中织构区域的存在可以通过常规偏振光技术来确证，该

技术中使用带有十字偏振镜的偏光显微镜。

通过本发明方法制备的长丝的力学性能可以通过挤出后对制品的热处理进一步提高。该制品可以在惰性气氛（例如氮气、氩气、氦气）中热处理。例如，将制品温度升高到液晶聚合物熔融温度之下大约 10°C - 大约 30°C 的温度，该温度下长丝保持为固体形态。热处理时间通常为几分钟 - 若干天，例如，0.5-200 小时或更长时间。热处理时间优选大约 1 - 大约 48 小时，（例如大约 24 - 30 小时）。热处理通过增加液晶聚合物的分子量和结晶度而提高制品的性能。

因此，本发明一个优选的实施方式提供了一种制备具有下述性能的热致变液晶聚合物的热处理长丝的方法：

- (i) 至少大约 50 旦每单丝的旦数；
- (ii) 至少大约 20 克每旦的强度；
- (iii) 至少大约 600 克每旦的模量；和
- (iv) 至少大约 3% 的伸长。

形成这种长丝的方法是由下述步骤组成：

(a) 将热致变液晶聚合物加热到熔融转变温度之上大约 15°C - 50°C 的温度形成所述聚合物的液流；

(b) 所述聚合物液流通过加热的至少有一个挤出毛细管的圆柱喷丝孔形成长丝，其中所述毛细管的长径比 (L/D) 为大约 1 - 大约 10；

(c) 以至少大约 200 米/分的卷绕速度和大约 5 - 大约 40 的拉伸比卷绕所述长丝，形成截面基本均一分子取向和旦数为大约 50 - 大约 1000 旦每单丝的长丝；和

(d) 在适当温度和压力条件下热处理所述长丝足够长的时间，视具体情况而定可以在惰性气氛存在下，形成热处理长丝。

上述任何优选的热致变聚酯或聚酯酰胺都可以用于该优选实施方式中。并且，如本文所述，热处理可以分阶段进行，使最终温度低于热致变聚合物熔融转变温度之下大约 15°C 。

本发明一个优选的实施方式也提供了一种具有下述性能的热致

变液晶聚合物的初生长丝:

- (a) 至少大约 50 旦每单丝的旦数;
- (b) 至少大约 8 克每旦的强度;
- (c) 至少大约 450 克每旦的模量; 和
- (d) 至少大约 2% 的伸长。

在本发明另一个优选实施方式中, 初生长丝的旦数为大约 100dpf - 大约 1000dpf。在本发明又一个优选实施方式中, 初生长丝的旦数为大约 150dpf - 大约 500dpf。在本发明又一个特别优选的实施方式中, 初生长丝的旦数为大约 180dpf - 大约 300dpf。

本发明另一个优选的实施方式还提供了一种具有下述性能的热致变液晶聚合物的热处理长丝:

- (a) 至少大约 50 旦每单丝的旦数;
- (b) 至少大约 20 克每旦的强度;
- (c) 至少大约 600 克每旦的模量; 和
- (d) 至少大约 3% 的伸长。

本发明另一方面也提供了一种热处理上述本发明方法制备的高旦长丝的方法。根据本发明的这一点, 筒子纱被直接热处理得到热处理长丝, 因此显示了显著的经济节约。

因此, 根据本发明的这一点, 该方法是由下述步骤组成:

(a) 将热致变液晶聚合物加热到熔融转变温度之上至少大约 15 °C 的温度形成所述热致变聚合物的液流;

(b) 所述液流通过加热的安装有适当的圆柱喷丝孔的挤出室形成所述聚合物的长丝, 其中所述圆柱喷丝孔的长径比(L/D)为大于大约 1 - 小于大约 15;

(c) 以至少大约 200 米/分的卷绕速度和至少大约 4 的拉伸比在至少大约 5 克的低张力下将所述长丝卷绕到筒子上, 形成截面基本均一分子取向和旦数为至少大约 50 旦每单丝的长丝; 和

(d) 在适当温度和压力条件下直接在所述筒子上热处理所述长丝足够长的时间, 视具体情况而定可以在惰性气氛存在下, 形成

热处理长丝。

因此，通过实施本发明的这一点，现在可以得到具有下述性能的热处理长丝：

- (i) 至少大约 50 旦每单丝的旦数；
- (ii) 至少大约 20 克每旦的强度；
- (iii) 至少大约 600 克每旦的模量；和
- (iv) 至少大约 3% 的伸长。

上述任何热致变聚合物都可以应用于本发明的这一方面。优选热致变聚合物是上述聚酯和聚酯酰胺。

令人惊奇的是，现在发现，使用低的张力将长丝卷绕到筒子上可以显著提高热处理之后长丝的拉伸性能。例如，大约 5 克 - 大约 30 克的张力是必要的。优选，使用大约 10 克的张力从本发明实用中得到最大效益。

本发明通过下述实施例进一步说明，这些实施例是为了说明本发明的目的，决不是限制本发明的范围。

实施例（一般说明）

下面的实施例中，使用下述缩写：

HBA = 4-羟基苯甲酸

HNA = 2,6-羟基萘甲酸

TA = 对苯二酸

IA = 间苯二酸

NDA = 2,6-萘二酸

BP = 4,4'-联苯酚

HQ = 氢醌

AA = 1-乙氧基-4-乙酰氨基苯

IV = 比浓对数粘度

dL/g = 分升每克，IV 的一种测试单位

wt% = 重量百分比，通常用于表示测试 IV 的溶液的浓度，表示 100mL 溶剂混合物中聚合物的克数。

MV = 熔体粘度

DSC = 差示扫描量热法

T = 强度

M = 模量

E = 伸长

gpd = 克每旦

用于表征聚合物的常用分析技术: 本发明使用了多种分析技术来表征所用聚合物和本发明制备的长丝, 这些方法包括:

IV: 聚合物样品的溶液粘度 IV 是在 25℃ 下以等体积份的五氟苯酚和六氟异丙醇为溶剂的 0.1% 重量浓度的溶液中测试。

MV: 聚合物样品的 MV 是使用带有 Hastalloy 机筒和柱塞盖的 Kayeness 熔体流变仪 2052 型测试的。喷丝孔的半径为 0.015 英寸, 长度为 1 英寸。通过测试剪切速率为 56、166、944、2388 和 8333 s⁻¹ 时的粘度得到粘度对剪切速率曲线以测试熔体粘度, 内推 100 s⁻¹ 和 1000 s⁻¹ 时的粘度。

DSC: 聚合物样品的 DSC 是在 Perkin Elmer 7700 热分析体系上完成的。在所有循环中, 密封在铝盘中的样品在氮气中以 20℃/分的速率加热或冷却。从第二次加热循环得到的 DSC 曲线用于分析。

光显微镜: 用于显微镜分析的样品是用玻璃刀切片机制成薄片制成的。用偏光显微镜测试切片来观察室温下的形态行为。

拉伸性能: 根据 ASTM D 387.2 测试单丝样品的力学性能。所有样品是在 10 英寸的标准长度、20% 应变速率和 10 长丝断裂 (filament break) 下测试的。

实施例 1

实施例 1 说明了本发明方法制备的液晶全芳族聚酯初生高旦长丝力学性能的全面提高; 也就是, 由长径比 (L/D) 大于 2 的模具形成的且拉伸比 (DD) 等于或大于 4 的长丝的力学性能的全面提高。

长丝是由含有 HBA 单元和 HNA 单元的热致变液晶全芳族聚酯制备的 (Vectra™ A, 购自于 HNA Holdings, Inc., Charlotte, NC.)。

该聚合物熔融温度为 280℃, 25℃ 以等体积份五氟苯酚和六氟异丙醇为溶剂的 0.1% 重量浓度的溶液中测试时, 比浓对数粘度为 6.30dL/g.

聚合物样品在 130℃ 真空下干燥过夜。该聚合物在直径为 1 英寸的挤出机中熔融, 使用常规聚合物计量泵计量挤出到喷丝组件中, 在喷丝组件中聚合物经过 50/80 碎金属材料 (shattered metal) 过滤。然后, 该熔体通过表 I 中列出的具有不同长径比 (L/D) 的单孔喷丝板挤出。对出现的长丝使用侧吹骤冷以提供冷却和稳定的纺丝环境。骤冷设置在喷丝板表面之下 4cm 的位置, 120cm 长, 15cm 宽。顶部骤冷流速为 30mpm (0.5mpsec)。该单丝在绕过控制卷绕速度的导丝辊组之前用水或纺丝油剂上浆。最后在 Sahm 筒子络丝机上卷绕。

实施例 1 中制备的单丝的力学性能按照 ASTM D387.2 测试, 结果列在表 I 中。为了比较, 除了 DD 比为小于 4 之外, 还按照上述方法挤出单丝。在少量这些对照例中, 如表 I 所示还使用小长径比 (L/D 小于 2) 的喷丝板。使用上述相同的方法测试了这些单丝的力学性能, 结果也列在表 I 中。

表 I 中给出的数据表明, 同使用长径比 (L/D) 小于 2 的喷丝板挤出的且 DD 比小于 4 的单丝相比, 使用长径比 (L/D) 大于 1 的喷丝板挤出的且 DD 比大于 4 的单丝的性能有显著提高。该实施例也说明了根据本发明方法在 L/D 大于 2 的喷丝板挤出液晶聚合物并且拉伸比大于 4 得到的有益效果。

表 I

样品号	L/D	拉伸比	旦数(g)	强度(gpd)	模量(gpd)	伸长(%)
38592-46-1	0	56.5	239	5.7	466	1.4
38592-49-1	0	3.0	216	7.4	589	1.6
38445-37-7	1	6.2	219	9	615	1.8
38592-48-1	1	54.7	247	6.4	475	1.5
38664-1-1	1	6.4	225	10.2	597	2
38592-43-1	2	17.3	231	8.5	587	1.8
38592-45-1	10	57.0	237	6	533	1.4
38592-47-2	10	2.3	276	8.8	466	2.4

实施例 2

将实施例 1 中制备的单丝按照下述步骤进行热处理。一段单丝的热处理是在干燥氮气流中零张力下按照可程序控制温度分布数据进行的。单丝每次热处理的可程序控制温度分布数据列在表 II 中。热处理单丝是在 10 英寸的标准长度、20% 应变速率和 10 长丝断裂 (filament break) 下测试的。热处理后，测试单丝的力学性能，结果列在表 II 中。

按照实施例 1 中相同的方法进行测试。该数据说明了性能的提高，这是通过将单丝进行分段热处理得到的。

表 II

样品号	预热条件	热处理条件	喷丝孔尺寸 (拉伸)	旦数(g)	强度(gpd)	模量(gpd)	伸长(%)
38543-02-1	230℃, 2h	270℃, 2h	0.015"(6.2)	207	25.64	699	3.25
38543-02-3	230℃, 2h	270℃, 8h	0.015"(6.2)	211	25.64	690	3.31
38543-02-5	230℃, 2h	270℃, 14h	0.015"(6.2)	213	24.36	633	3.17
38543-03-1	无	270℃, 2h	0.015"(6.2)	211	21.69	621	3.03
38445-38-6	无	初生丝(对照)	0.025"(17.1)	205	10.1	593	1.88
38543-02-2	230℃, 2h	270℃, 2h	0.025"(17.1)	201	22.45	682	3.04
38543-02-4	230℃, 2h	270℃, 8h	0.025"(17.1)	203	24.76	641	3.25
38543-02-3	230℃, 2h	270℃, 14h	0.025"(17.1)	213	23.44	613	3.31
38543-03-2	无	270℃, 2h	0.025"(17.1)	200	18.12	586	2.78

实施例 3

除了制备 Vectra A 聚合物的高旦长丝之外，实施例 3 重复了实施例 1 和 2。表 III 概述了长丝的初生性能和热处理性能。

表 III

样品号	热处理条件	喷丝孔尺寸 (拉伸)	旦数(g)	强度(gpd)	模量(gpd)	伸长(%)
38538-16-6	初生丝 230℃/2h, 270℃/2h	0.015"(6.2)	228	10.4	546	2.0
38543-09-1			228	22.3	608	3.2
38538-16-7	初生丝 230℃/2h, 270℃/2h	0.015"(6.2)	339	9.8	531	2.0
38543-09-2			334	18.8	625	2.5
38538-16-8	初生丝 230℃/2h, 270℃/2h	0.015"(6.2)	449	10.0	532	2.1
38543-09-3			439	17.1	583	2.7
38538-20-3	初生丝 230℃/2h, 270℃/2h	0.025"(17.1)	461	9.5	543	2.0
38543-09-4			454	18.5	648	2.8
38538-20-5	初生丝 230℃/2h, 270℃/2h	0.025"(17.1)	667	9.0	540	1.9
38543-09-5			645	17.6	562	2.8
38538-20-7	初生丝 230℃/2h, 270℃/2h	0.025"(17.1)	868	8.8	486	2.1
38543-09-6			866	14.2	528	2.6

实施例 4

除了使用热致变聚酯酰胺之外，实施例 4 重复了实施例 1 和 2。用于实施例 4 的聚酯酰胺包括 HNA、TA 和 AA 单元 (Vectra™ B, 购自于 HNA Holdings, Inc.)。表 IV 概述了由该聚合物形成的高旦单丝的初生性能和热处理性能。

表 IV

样品号	热处理条件	喷丝孔尺寸 (DD)	旦数(g)	强度(gpd)	模量(gpd)	伸长(%)
38445-44-2	初生丝	0.015"	213	9.5	698	1.80
38543-06-1	230℃ 预热 2h 270℃ 静置 2h	0.015"	211	11.1	676	1.92
38543-06-3	230℃ 预热 2h 270℃ 静置 8h	0.015"	208	16.8	697	2.60
38543-06-5	230℃ 预热 2h 270℃ 静置 14h	0.015"	208	21.6	710	3.00
38445-44-4	初生丝	0.025"	235	9.4	705	1.78
38543-06-2	230℃ 预热 2h 270℃ 静置 2h	0.025"	228	11.0	680	1.89
38543-06-4	230℃ 预热 2h 270℃ 静置 8h	0.025"	228	17.1	702	2.59
38543-06-6	230℃ 预热 2h 270℃ 静置 14h	0.025"	232	20.8	698	2.97

一些 VECTRA B 长丝样品也在最佳的温度和时间条件下进行了热处理。结果列在表 V 中。

表 V

样品号	热处理条件	喷丝孔尺寸	旦数(g)	强度(gpd)	模量(gpd)	伸长(%)
38445-44-2	初生丝	0.015"	213	9.5	698	1.80
38543-10-1	260℃/1h, 290℃ /2h, 300℃/2h	0.015"	207	15.4	676	2.4
38543-10-2	260℃/1h, 280℃ /2h, 300℃/2h	0.015"	204	24.9	705	3.6
38543-10-3	230℃/2h, 270℃ /2h, 290℃/2h	0.015"	206	20.1	709	3.0
38543-10-4	230℃/2h, 250℃ /2h, 280℃/2h	0.015"	210	7.7	717	1.3
38543-10-5	230℃/2h, 270℃ /18h	0.015"	212	17.7	739	2.6
38445-44-4	初生丝	0.025"	235	9.4	705	1.78
38543-10-6	230℃/2h, 270℃ /18h	0.015"	230	18.6	755	2.6

实施例 5

除了使用热致变聚酯酰胺之外，实施例 5 重复了实施例 1 和 2。用于实施例 5 的聚酯酰胺包括 HBA、HNA、TA、BP 和 AA 单元 (Vectra™ Ei, 购自于 HNA Holdings, Inc.)。表 VI 概述了由该聚合物形成的高旦单丝的初生性能和热处理性能。

表 VI

样品号	热处理条件	喷丝孔尺寸 (拉伸)	旦数(g)	强度(gpd)	模量(gpd)	伸长(%)
38445-49-8	初生丝	0.015"(6.2)	219	7.0	576	1.30
38543-07-1	无预热 300℃ 2h	0.015"(6.2)	214	21.7	819	2.6
38543-07-3	无预热 300℃ 6h	0.015"(6.2)	214	23.5	837	2.5
38543-07-5	无预热 300℃ 10h	0.015"(6.2)	210	23.6	857	2.5
38538-01-1	初生丝	0.025"(17.1)	227	6.6	608	1.15
38543-07-2	无预热 300℃ 2h	0.025"(17.1)	216	19.8	838	2.2
38543-07-4	无预热 300℃ 6h	0.025"(17.1)	222	21.2	856	2.2
38543-07-6	无预热 300℃ 10h	0.015"(17.1)	230	21.4	841	2.3

实施例 6

除了使用热致变聚酯酰胺之外，实施例 6 重复了实施例 1 和 2。用于实施例 6 的聚酯酰胺包括 HBA、HNA、TA、BP 和 AA 单元 (Vectra™ L, 购自于 HNA Holdings, Inc.)。表 VII 概述了由该聚合物形成的高旦单丝的初生性能和热处理性能。

表 VII

样品号	热处理条件	喷丝孔尺寸 (拉伸)	旦数(g)	强度(gpd)	模量(gpd)	伸长(%)
38538-25-1	初生丝	0.015"(6.2)	228	8.6	551	1.6
38543-11-1	230°C/2h	0.015"(6.2)	223	20.4	671	3.0
	270°C/8h					
38543-11-3	230°C/2h	0.015"(6.2)	225	21.7	697	2.6
	270°C/16h					
38543-11-5	300°C/8h	0.015"(6.2)	221	19.0	607	2.7
38538-26-1	初生丝	0.025"(17.1)	233	7.5	564	1.5
38543-11-2	230°C/2h	0.025"(17.1)	227	17.1	673	2.4
	270°C/8h					
38543-11-4	230°C/2h	0.025"(17.1)	225	18.5	687	2.3
	270°C/16h					
38543-11-6	300°C/8h	0.025"(17.1)	216	17.8	616	2.5

实施例 7

实施例 7 说明了根据本发明中的一个优选实施方式对直接卷绕在筒子上的长丝的热处理。

为了发展在筒子上的热处理能力,建立了使用带有橡胶垫圈的箱子的热处理装置。当筒子放好并密封在箱子中后,使用侧壁围有铜管的可程序控制的加压空气精密烘箱来加热该筒子。以 60-100SCFH 的氮气通过铜管,确保氮气渗入热处理组件中。当吹洗气流通过烘箱管子时将其加热。加热的氮气穿过箱子并从筒子的中心向外吹。然后将氮气排出箱子和烘箱以确保反应产物的排出,否则该反应产物有碍于性能的提高。

直径 6 英寸,宽约 13 英寸的热处理筒子是多孔铝柱体。柱体的外面覆盖有铝硅陶瓷纤维(fiberfrax),一种多孔陶瓷网,与热处理中单丝收缩相适应。为了安全原因(玻璃碎裂安全容器(glass

particulate containment))，铝硅陶瓷纤维用聚苯并咪唑(PBI)套子包围。根据经验，在PBI套子的外面绕以Vectran™纱线永久层可以得到更好的热处理性能。为了提高单丝加工中组件形成(滑脱)，在筒子的两端增加凸缘。为了筒子的制备，初生单丝使用Leesona络丝机以50m/min的速度低张力下卷绕到热处理筒子上。热处理之后，纤维重绕到最终产品筒子上。

为了直接在筒子上热处理，发现低张力卷绕纤维对于得到高的拉伸性能是必不可少的。通过使用低的重绕张力、低速度和纤维润滑剂(油剂或水)，可以得到力学性能特别优异的单丝。下面给出对本发明方法制备的长丝进行标准热处理的方法。增加了在230℃下的初始暂止时间以提高软化点，消除纤维的节点(tapiness)。

热处理循环：

- (1) - 快速陡升到 230℃
- (2) - 230℃下暂止时间 2 小时
- (3) - 以 15℃/小时的速度陡升到 270℃
- (4) - 270℃下暂止时间 8 小时
- (5) - 打开烘箱之前冷却到 100℃。

单丝由HBA和HNA单元组成，VECTRA™ A以300m/min的速度纺丝，并在合适的拉伸比下制成220旦尼尔。为了物理性能的提高，该长丝在筒子上进行热处理制成连续的热处理单丝。卷绕和重绕中的低张力对于确定最终性能是非常重要的。经验上认为，使用大约10克的张力将单丝卷绕到热处理的筒子上是关键，得到可以热处理的净丝轴和退出卷绕而毫无困难的最佳性能。张力小于10克制备的筒子，其上的纤维会从筒子上滑脱，并且难于退卷。用10克张力以50m/min的速度重绕的样品的物理性能如下：

张力 = 25.89g/d，伸长 = 3.28%，和模量 = 660.1g/d。

实施例 8

除了将重绕张力增加到20克之外，实施例8重复了实施例7。热处理单丝的物理性能如下：

张力 = 18.03g/d, 伸长 = 2.50%, 和模量 = 650.8g/d.

实施例 9

除了将两种初生单丝样品直接卷绕（在以 300m/min 的速度纺丝过程中）到热处理筒子上之外，实施例 9 重复了实施例 7。测试的纺程 (spinline) 张力为 10 克和 20 克，其物理性能如下：

样品 1: 初生丝样品，300m/min 卷绕到 Leesona 上，张力为 10 克：

张力 = 20.3g/d, 伸长 = 2.9%, 和模量 = 663g/d.

样品 2: 初生丝样品，300m/min 卷绕到 Leesona 上，张力为 20 克：

张力 = 15.6g/d, 伸长 = 2.2%, 和模量 = 652g/d.

尽管本发明通过上面的一些实施例进行了说明，但这些实施例并不是为了限定本发明；反而，本发明包括上述的整个范围。在不偏离本发明精神和范围的前提下，可以对本发明进行多种改变和实施方式。