



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88107774.7

[51] Int.Cl⁴
D01F 11/

[43]公开日 1989年7月12日

[22]申请日 88.11.9

[30]优先权

[32]87.11.9 [33]JP [31]282795 / 87

[32]88.4.4 [33]JP [31]82503 / 1988

[71]申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 原添博文 藤崎巧

八木和雄 神谷昌宏

[74]专利代理机构 上海专利事务所
代理人 吴俊

D01F 6 / 04

说明书页数:

附图页数: 2

[54]发明名称 纤维聚集体和由它组成的网状物

[57]摘要

本发明涉及一种包含超高分子量聚烯烃的分子取向成型制品的纤维聚集体,所述聚集体用合成橡胶进行树脂处理,它具有高的强度和弹性模量和良好的束纤维保持性能。本发明也涉及一种网状物,它由上述纤维聚集体构成,它柔软,重量轻。

<26>

权 利 要 求 书

1.一种纤维聚集体，其特征在于它包含超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品，所述聚集体用合成橡胶进行树脂处理。

2.根据权利要求1所述的纤维聚集体，其特征在于所述超高分子量聚烯烃是超高分子量聚乙烯、超高分子量聚丙烯或乙烯与具有3—20个碳原子的至少一种 α -烯烃的超高分子量共聚物。

3.根据权利要求1或2所述的纤维聚集体，其特征在于所述用于树脂处理的合成橡胶本身呈乳液、胶乳或液体状。

4.一种呈纱、股、绳或编织带状的纤维聚集体，其特征在于它包含超高分子量聚烯烃的分子取向纤维，所述聚集体用合成橡胶进行树脂处理。

5.根据权利要求4所述的纤维聚集体，其特征在于所述超高分子量聚烯烃是超高分子量聚乙烯、超高分子量聚丙烯或乙烯与具有3—20个碳原子的至少一种 α -烯烃的超高分子量共聚物。

6.根据权利要求4和5所述的纤维聚集体，其特征在于所述用于树脂处理的合成橡胶本身呈乳液、胶乳或液体状。

7.一种由纤维聚集体构成的网状物，其特征在于它包含超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品，所述聚集体用合成橡胶进行树脂处理。

8.根据权利要求7所述的网状物，其特征在于所述超高分子量聚烯烃是超高分子量聚乙烯、超高分子量聚丙烯或乙烯与具有3—20个碳原子的至少一种 α -烯烃的超高分子量共聚物。

9.根据权利要求7和8所述的网状物，其特征在于所述用于树脂处理的合成橡胶本身呈乳液、胶乳或液体状。

10.一种由呈纱、股、绳或编织带状的纤维聚集体构成的网状物，其特征在于它包含超高分子量聚烯烃的分子取向纤维，所述聚集体用

合成橡胶进行树脂处理。

11. 根据权利要求10所述的网状物，其特征在于所述超高分子量聚烯烃是超高分子量聚乙烯、乙烯和具有3—20个碳原子的至少一种 α 烯烃的超高分子量共聚物。

12. 根据权利要求10或11所述的网状物，其特征在于所述用于树脂处理的合成橡胶本身呈乳液、胶乳或液体状。

纤维聚集体和由它组成的网状物

本发明涉及一种纤维聚集体和由它组成的网状物。特别涉及一种用于各种绳索和编织物并且具有极好的耐磨性、耐久性和束纤维保持性的纤维聚集体。它也涉及由这种纤维聚集体组成的网状物。

当诸如超高分子量聚乙烯的超高分子量聚烯烃的急剧拉伸单纤维与外界物体或相互之间重复摩擦接触时，该单纤维易形成原纤维。单纤维的原纤化作用可能是在单纤维的二次加工期间其表面上起毛的结果。进一步地，由原纤化的单纤维组成的绳索或其它制品其表面易因摩擦而损伤，导致机械强度的降低。在该技术中抑制或降低超高分子量聚烯烃单纤维的原纤化作用是必须的。

当超高分子量聚烯烃单纤维用于绳索或编织物时，由于它们本身强度好，故它们是有利的，用它们制成的绳索和编织带其直径可比常规材料制成的小。为了有效地利用超高分子量聚烯烃单纤维本身具有的高强度，减少单纤维单位长度的捻度数是必要的。但是，降低捻度数捻转成的超高分子量聚烯烃纤维其束纤维保持能力有所下降，这样就提出了一个问题即纤维变得容易起毛，变得疏松或被一些物体钩住并折断。

为了解决这个问题，日本专利公开篇58-169521 提出了一种方法，用从聚乙烯、聚丙烯、乙烯共聚物及丙烯共聚物中选择一种树脂包覆于超高分子量聚乙烯纤维或超高分子量聚丙烯纤维上。但是，用日本专利公开篇58-169521 所提出的方法还不能完全解决上述问题。

本发明就是为了解决上面讨论的问题，本发明的一个目的是提供一种用于各种绳索和编织带并具有极好的耐磨性、耐久性和束纤维保

持性的纤维聚集体。本发明的另一个目的是提供一种由这些纤维聚集体组成的网状物。

现已发现通过用一种合成橡胶对超高分子量聚烯烃单纤维或它们的聚集体进行树脂处理上面讨论的问题可被解决。这样，本发明的纤维聚集体包括超高分子量聚乙烯的分子取向成形制品，所说的聚集体用合成橡胶进行树脂处理。

本发明的网状物由包括超高分子量聚乙烯的分子取向成形制品的纤维聚集体组成，所说的聚集体用合成橡胶进行树脂处理。

既然本发明的纤维聚集体包括树脂处理的超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品，故它具有极好的强度和弹性模量。进一步地，由于它是用合成橡胶进行树脂处理，所以即使单纤维单位长度的捻回数减少制得直径比常规材料制得产品的直径小，它仍有令人满意的束纤维保持特性，并且不易起毛，不会变松或被一些物体钩住及折断，因此超高分子量聚烯烃的单纤维本身具有的高强度可被有效地利用。

这样，本发明的纤维聚集体在耐磨性、耐久性、束纤维保持性及抗胀强度和柔韧性方面是很好的。

由上述纤维聚集体组成的本发明的网状物具有韧性并且其重量轻。

现对本发明的纤维聚集体和网状物作详细的描述。

本发明的纤维聚集体包括超高分子量的聚乙烯的分子取向成形制品，所说的聚集体用合成橡胶进行树脂处理，本发明的网状物是由这种纤维聚集体构成的。

这里所用的“纤维聚集体”一词表示纱、单股丝、绳索和编织带。

这里所用的“成形制品”一词表示单纤维、纤维、薄膜和带条。其中，单纤维时优选的。这样，本发明的较好的纤维聚集体呈纱、单股丝、绳索或编织带形状，包括超高分子量聚链烯烃的分子取向单纤维，并且是用合成橡胶进行树脂处理。

可在这里使用的超高分子量聚烯烃包括超高分子量乙烯均聚物或含3—20个碳原子的 α 烯烃的均聚物，诸如超高分子量聚乙烯、超高分子量聚丙烯及超高分子量聚-1-丁烯；有3至20个碳原子的至少二个 α -烯烃的超高分子量共聚物，乙烯和有3至20个碳原子的较好地是4至10个碳原子的至少一个 α -烯烃的共聚物，诸如乙烯和丙烯的超高分子量共聚物、乙烯和1-丁烯的超高分子量共聚物、乙烯和4-甲基-1-戊烯的超高分子量共聚物、乙烯和1-己烯的超高分子量共聚物、乙烯和1-辛烯的超高分子量共聚物以及乙烯与1-癸烯的超高分子量共聚物。其中，以乙烯与上述的至少一个 α -烯烃的超高分子量共聚物最为优选。上述的 α -烯烃在共聚物中的含量在共聚物的平均每1000个碳原子中为0.1—20分子，较好为0.5至10分子，更好地为1至7分子。

这里所用的超高分子量聚烯烃其特性粘度 $[\eta]$ 至少为5dl/g。“超高分子量”一词表示聚烯烃的特性粘度 $[\eta]$ 至少为5dl/g。较好地，这里所用的聚烯烃其特性粘度为7至30dl/g。

这样的超高分子量聚烯烃可被压出并急剧拉伸产生出诸如单纤维、薄膜和带条的分子取向成形制品，这些制品重量轻有高的弹性模量和抗胀强度并对水和海水的耐受力极好。如上所述，乙烯和至少一个 α -烯烃的超高分子量共聚物对实现本发明的目的尤为优选，因为它可以以拉伸率5至80，较好地从10至50，压出并急剧拉伸形成一种分子取向成形制品，它具有抗震和耐蠕变性能并兼具有上述综合的优异性质。进一步地，乙烯和至少一个 α -烯烃的超高分子量共聚物制成的分子取向成形制品还具有高的耐热性。

这里所用的分子取向成形制品密度从0.940至0.990，特别为0.96至0.985，根据ASTM D 1505的常规密度梯度管法，在23℃下采用四氯化碳和甲苯在密度梯度管中测量密度。

这里所用的分子取向成形制品的其正常的介电常数 (1 KHz, 23℃) 从1.4 至3.0, 较好地从1.8 至2.4, 介质损耗角正切值(1 KHz, 80℃) 从0.050 至0.008%, 较好地从0.040 至0.010%。根据 A S T M D150 在分子取向单纤维和呈薄膜状密实排列的带条上进行介电常数和介质损耗正切值的测定。

用 X- 射线衍射、双折射法或荧光偏振法可测定分子取向成形制品的分子取向度。就乙烯和至少一个 α - 烯烃共聚物的分子取向单纤维而言, 从它们的机械性质来看, 由半值宽所决定, 其必须具有的分子取向度至少为0.90, 较好地至少为0.95, 这样的分子取向度被详细地描述, 例如被 Yukichi G O和 Kiichiro K U B O, 在日本工业化学学会杂志(Journal of the Society of Industrial Chemistry of Japan), 39, 992 (1939), 进行描述, 也就是说, 通过下式对此作了定义:

$$\text{取向度}(F) = (90^\circ - 0.5H^\circ) / 90^\circ$$

这里 H 是沿德拜环强度分布曲线大圆最强伞状形的半值宽(角度)。

这里所用的分子取向成形制品具有极好的机械性质。例如, 呈拉伸单纤维形式时, 其弹性模量至少为20 G Pa, 更好的至少为30 G Pa, 其抗张强度至少为1.2 G Pa, 更好的至少为1.5 G Pa。

这里所用的分子取向成形制品具有的脉冲击穿电压从110 至250 kv/mm, 尤其是150 至220kv/mm。该脉冲击穿电压在放置于铜电容板上用作测量介电常数的相同样品上进行测量, 通过直径为25毫米的 J I S型青铜电极以2 千伏/3格的速率对其施加负极性脉冲以使电容器的电压得以升高。

由上述乙烯和至少一个 α - 烯烃的超高分子量共聚物制成的分子取向成形制品在抗震断裂强度及耐蠕变等方面是极其优良的。

分子取向成形制品的断裂强度至少为8 千克米/克，特别是至少为10千克·米/克。

分子取向成形制品具有良好的耐蠕变性能。在室温下用作蠕变的加速试验中，即是，在高温下的蠕变试验中，表现出显著的蠕变减少。在70℃及断裂载荷的30%的载荷下，由上述的乙烯和至少一个 α -烯烃的超高分子量共聚物制成的分子取向成形制品展示出蠕变伸长(90秒后的%伸长)不多于7%，较好地不多于5%，在90—180(秒)之后的蠕变速率不快于 4×10^{-4} 秒⁻¹，较好地不快于 5×10^{-5} 秒⁻¹。

除了上述室温下的性质外，至少一个 α -烯烃和乙烯共聚物制成的分子取向成形制品具有下列的热性能。

换句话说，在高于共聚物的固有晶体熔化温度(T_m)至少为20℃的范围内，它至少有一个晶体熔化峰(T_p)，并且以晶体熔化峰(T_p)为基准的熔化热至少占总熔化热的15%，较好地至少占20%，最好占至少30%。

上述共聚物的固有晶体熔化温度(T_m)可用所谓的差示扫描量热计二级运转进行测量，其中共聚物的分子取向成形制品马上完全熔化并将其冷却以调节分子取向，然后再次加热。

更具体地，就上述共聚物的分子取向成形制品而论，在上述的共聚物的固有晶体熔化温度范围内不出现晶体熔化峰，或者即使在此温度范围内观察有任何峰出现，它也只是衰减的尾部。晶体熔化峰(T_p)通常出现在温度范围从 $T_m+20^\circ\text{C}$ 至 $T_m+50^\circ\text{C}$ ，尤其是 $T_m+20^\circ\text{C}$ 至 $T_m+100^\circ\text{C}$ 的、温度范围，在上述温度范围内它常以多重峰形式出现。晶体熔化峰(T_p)常以二个分离峰形式出现，即，在 $T_m+35^\circ\text{C}$ 至 $T_m+100^\circ\text{C}$ 的温度范围里有一个较高温度的熔化峰(T_{p1})，以及在 $T_m+20^\circ\text{C}$ 至 $T_m+35^\circ\text{C}$ 有一个较低温度的熔化峰(T_{p2})。依靠分子取向成形制品的制备条件， T_{p1} 或 T_{p2} 由多重峰组成。

据认为高晶体熔化峰 (T_{p1} 和 T_{p2}) 主要改进了超高分子量乙烯 / α - 烯烃共聚物的分子取向成形制品的耐热性, 并对高温热滞后以后维持高水平的强度保留率或弹性模量保留率有一定的作用。

在温度范围为 $T_m + 35^\circ\text{C}$ 至 $T_m + 100^\circ\text{C}$ 基于较高温度熔化峰 (T_{p1}) 的熔化热, 占总熔化热最好为至少 1.5%, 以至少为 3.0% 更好。

如果基于较高温度熔化峰 (T_{p1}) 的熔化热满足上面的要求, 那末, 即使较高温度熔化峰 (T_{p1}) 无突出的主峰, 即, 即使该峰 (T_{p1}) 是小峰的集合或为一个宽峰, 虽然有时候其耐热性稍有下降但仍能获得极好的耐蠕变性能。

熔点用差示扫描量热计 (DSC II 型, 珀金-埃尔默公司提供) 进行测量。将约 3mg 样品用大小为 $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ (厚度) 的铝片包好而保持约束状态。然后, 将用铝片包好的样品封装于铝制器皿内使之放置于试验台的样品支架中。与用来封装于铝制器皿中的样品相同的通常是不包裹样品的铝片放置于试验台的参比支架上, 此时使之保持热平衡。试验台在 30°C 保持 1 分钟, 然后以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率加热升温至 250°C , 第一个升温过程就使样品的熔点测量得以完成。接着, 样品 250°C 保持 10 分钟。然后, 以 $20^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率降温, 样品 30°C 保持 10 分钟。然后, 再以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速率升温至 250°C , 第二个升温过程使熔点的测量也得到完成 (二次测量)。熔化峰的最大值定作为熔点。如果此峰有一个肩部, 在靠近肩部的低温一侧和高温一侧的拐点上画切线, 其交点被定作为熔点。

在吸热曲线中画一条连接点 60°C 和 240°C 的基线, 并在由第二次升温的主要熔化峰决定的共聚物固有的晶体熔化温度要高 20°C 的点上画垂线。被这些线包围的低温部分, 即, 基线、垂线和包括 60°C 点的吸热曲线围成的一个部分被认为是以固有的晶体熔化温度 (T_m) 为基础的, 高温部分, 即, 由基线、垂线和包括 240°C 点的吸热曲线所围

成的部分被认为是以表明分子取向成形制品共聚物功能的晶体熔化温度 (T_p) 为基础的。从这些部分的面积计算出晶体熔化热。根据上述方法, $T_m+20^\circ\text{C}$ 处的垂线和 $T_m-30^\circ\text{C}$ 处的垂线之间的部分被认为是以 T_{p_2} 熔化为基础, 高温部分被认为是以 T_p 熔化为基础的, 以 T_p 为基础的熔化热和以 T_{p_2} 为基础的熔化热可从这些部分的面积中类似地计算出来。

上述的乙烯和至少一个 α - 烯烃的超高分子量共聚物的分子取向单纤维在加热至 170°C 滞留 5 分钟后, 其强度保留率至少为 9.5%, 弹性模量保留率至少 90%, 较好地至少为 95%, 这样的事实表明, 即它们具有超高分子量聚乙烯的拉伸纤维所没有的突出的优良耐热性能。

超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品的制备过程。

通常具有高弹性模量和高强度的分子取向成形物品可通过超高分子量聚烯烃的挤出制成单纤维、薄膜、带条或其类似物并急剧拉伸挤出物。这样的方法本在现有技术中已经公知。

例如, 日本专利公开篇 15408/81 揭示了包括将超高分子量聚乙烯稀溶液纺丝并拉伸得到单纤维的方法。日本专利公开篇 No. 130313/84 揭示了包括将超高分子量聚乙烯与蜡熔融捏合, 挤出捏合的混合物, 冷却和固化挤出物并且拉伸固化的挤出物的方法。另外, 日本专利公开篇 No. 187614/84 揭示了包括挤出上述熔融捏合物, 牵伸挤出物, 然后冷却和固化挤出物, 并拉伸固化的挤出物的方法。

现将详细描述优选的超高分子量聚烯烃, 即, 乙烯和至少一个 α - 烯烃的超高分子量共聚物的分子取向成形制品的制备方法。

例如, 乙烯和至少一个具有 3 至 20 个, 较好为 4 至 10 个碳原子的 α - 烯烃在有机溶剂中在齐格勒催化剂的存在下进行淤浆共聚反应制得乙烯 / α - 烯烃的超高分子量共聚物。

优选的 α - 烯烃例子包括, 例如, 1- 丁烯、1- 戊烯、4- 甲基-1-

戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯。其中，以1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯尤为优选。 α -烯烴单体应该使用在聚合物链中每1000个碳原子的 α -烯烴的含量是在上述的范围内。进一步地，超高分子量乙烯/ α -烯烴的共聚物应有与上述特性粘度 $[\eta]$ 相适应的分子量。

这里所用的超高分子量乙烯/ α -烯烴共聚物， α -烯烴组分用红外光谱仪[日本分光工业(Nippon Bunko Kogyo)提供]进行测量。换句话说，测量在 1378厘米^{-1} 的吸收， 1378厘米^{-1} 的吸收表示包括在乙烯链中的 α -烯烴的甲基的变形振动，该测量值用校准曲线转换成每1000个碳原子中其甲基支链的数量，校准曲线用标准化合物在 ^{13}C 核磁共振谱上预先制成。

(分子取向成形制品的制备)

在超高分子量乙烯/ α -烯烴共聚物的分子取向成形制品制备中，在共聚物中加有稀释剂。用作超高分子量烯烴共聚物的溶剂或具有与超高分子量乙烯共聚物相容的蜡可用作稀释剂。

具有沸点至少比上述共聚物的熔点高 20°C 的溶剂是特别适用的。

作为溶剂的特例，可以是诸如正-壬烷、正-癸烷、正-十一烷、正-十二烷、正-十四烷、正-十八烷、液状石蜡和煤油的脂肪烴溶剂，诸如二甲苯、萘、四氢化萘、丁基苯、对-异丙基苯、环己基苯、二乙基苯、苜基苯、十二烷基苯、二环己基、十氢化萘、甲基萘和乙基萘的芳香烴溶剂和它的氢化产物，诸如1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、六氯苯、1,2,3-三氯丙烷、二氯苯、1,2,4-三氯苯和溴苯的卤代烷烴溶剂以及诸如石蜡油、环烷质油和芳香油的矿物油。

脂肪烴化合物及其衍生物可用作蜡。

所谓的石蜡主要包括具有分子量少于2000，尤其是低于1000的饱和脂肪烴，而以其分子量低于800为更好，它是链烴化合物的一种。

作为脂肪烃化合物的特例，可以提出诸如二十二烷、二十三烷、二十四烷和三十烷的至少22个碳原子的正烷烃、包括上述的主要组份的正烷烃和较低级正烷烃的混合物，所谓的石蜡及乙烯聚合物蜡油，此材料是通过乙烯均聚合或乙烯与其他烯烃共聚制得的氏分子量聚合物，诸如由中压、低压或高压聚乙烯由于热降解造成的聚乙烯分子量降低而形成蜡油、以及通过氧化前述的蜡油或用马来酸改性前述的蜡油得到的氧化蜡油和马来酸改性蜡油。

作为脂肪烃化合物的衍生物，可提出的有，例如，脂肪酸、脂肪醇、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯、脂肪硫醇、脂肪醛和脂肪酮，它们都至少有8个碳原子，较好地有12至50个碳原子，分子量为130至2000，较好地有200至800，其中至少要有一个，较好有1至2个，尤其好以有1个诸如羧基、羟基、氨基甲酰基、酯基、硫醇基或羰基的官能团包含在诸如烷基或链烯基的脂肪烃基的末端或其中间。

作为特例，可提出诸如癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸的脂肪酸、诸如月桂醇、豆蔻醇、鲸蜡醇与硬脂醇的脂肪醇、诸如癸酰胺、月桂酰胺、棕榈酰胺和硬脂酰胺的脂肪酸酰胺以及诸如乙酸硬脂醇酯的脂肪酸酯。

超高分子量乙烯共聚物/稀释剂的混合比率随这些组分的种类而改变，但通常此混合比最好是从3/97至80/20，以15/75至60/40更好。如果稀释剂用量太少并在上述范围以下，其熔融粘度太高，熔融捏合或熔融成形就变得困难，成形制品的表面明显地粗糙并在拉伸步骤中常发生折断。如果稀释剂的用量过大并超过了上述的范围，熔融捏合变得困难，成形制品的拉伸能力显得不足。

熔化捏合常常最好在150至300℃温度下更好地为170至270℃下进行。如果熔融捏合在较低温度下进行，那末由于熔融粘度太高使熔体难以成形。如果温度太高并超过上述范围，由于热降解作用使超高

分子量乙烯共聚物的分子量降低，难以得到具有高弹性模量和高强度的成形制品。用Henschel 混合器或V形混合器进行干混炼或用单螺杆或多螺杆挤出机对熔体进行混炼。

含有共聚物和稀释剂的胶状物的熔融成形常常采用熔融挤出法进行。例如，将这种胶状物通过喷丝头熔融挤出得到单纤维。该单纤维在挤出穿过喷丝头时可被牵伸，即，在熔化状态下牵伸。牵伸率可用下式定义：

$$\text{牵伸率} = V / V_0$$

其中 V_0 表示模孔中熔融树脂的挤出速度， V 表示冷却和固化未拉伸单纤维的缠绕速度。

尽管牵伸率取决于混合物的温度和超高分子量乙烯共聚物的分子量，它可为至少3，较佳为至少6。

将如此获得的超高分子量乙烯共聚物的拉开的成形制品置于拉伸处理。当然，拉伸处理的程度是一定的，使得能有效地赋予共聚物以至少一个轴向的分子取向。

通常最好在40—160 °C，较佳为80—148 °C 温度下进行超高分子量乙烯共聚物成形制品的拉伸，可将空气、水蒸气和液体介质中任何一种物质用作将拉开的成形制品加热和保持在上述温度的加热介质。如果将能够洗脱和去除上述稀释剂并且沸点高于成形制品组成物熔点的溶剂诸如萘烷、癸烷、煤油等用作拉伸操作的加热介质，去除上述稀释剂成为可能，并且在拉伸阶段可消除拉伸不匀性，可达到高的拉伸率。

当然，从超高分子量乙烯共聚物中去除多余稀释剂的手段并不限于上述方法。例如，可采用一种方法，其中用一种溶剂诸如己烷、庚烷、热乙醇、氯仿或苯处理拉开的成形制品，并将其拉伸，另一种方法是用溶剂诸如己烷、庚烷、热乙醇、氯仿或苯处理拉伸成形制品。

根据这些方法，可有效地去除多余稀释剂，并可获得具有高弹性模量和高强度的拉伸制品。

所述拉伸操作可在一个阶段或多个阶段进行，拉伸率取决于所要求的分子取向和所得熔化温度的改善，但通常，如果以5至80、特别是10至50的拉伸率进行拉伸操作时，可获得满意的结果。

通常，在多个阶段中拉伸是有利的，较佳采取一种方法，其中在第一个阶段，在将稀释剂从压出成形制品中萃取出的同时，在较低温度80—120℃下进行拉伸操作，在第二个阶段和其后的阶段中，拉伸操作在120—160℃温度下进行，这个温度高于第一阶段中采用的拉伸温度。

纤维、薄膜或带条的单轴拉伸是通过使拉伸操作在圆周速度不同的辊子之间进行而完成的。

如果需要，可将所获得的分子取向的成形制品在限定条件下进行热处理，该热处理在140—170℃、特别是150—175℃的温度下进行1至20分钟，特别是进行3至10分钟。通过这种热处理，进一步促进了取向结晶部分的结晶，结晶熔化温度移至高温区，改善了强度和弹性模量，并且改善了高温下的抗蠕变性能。

尽管本发明的纤维聚集体可呈纱、较佳为加捻纤维纱状或呈一股或一束、较佳为一股或一束纤维状，它们可呈由纱或股线制成的绳或编织带状。所述绳或编织带可为单根纱或单股拉伸纤维。可供选择的是，绳或编织带可由许多根纱或许多股拉伸纤维制成。因此，本发明的纤维聚集体可为3,4,6或8股编织带或平行拧成的绳。在本发明纤维聚集体呈绳或编织带状的情况下，股的数量和各股的直径可根据绳或编织带的用途或根据由此制成的网的用途而选择。

呈绳或编织带状的本发明纤维聚集体的断裂能通常为至少3公斤米/克，较佳为至少4公斤·米/克。这里揭示的分子取向成形制

品的优点在于其可达到的强度的编织减小(纺丝损耗)低。

根据本发明,所述纤维聚集体处于已由合成橡胶进行树脂处理的条件下。通过用合成橡胶对包含超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品的纤维聚集体进行树脂处理或用合成橡胶对超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品进行树脂处理和接着通过聚集所述树脂处理的成形制品,可达到该条件。

这里可使用的合适的合成橡胶的例子包括例如呈乳液、胶乳或液体状的硅橡胶、聚氨酯橡胶、异戊二烯橡胶、EPT橡胶和聚酯橡胶。对于特别要求良好耐久性和束纤维保持性能的绳和编织带,优选硅橡胶、聚氨酯橡胶和异戊二烯橡胶。而对于加捻纤维纱和纤维股来说,优选EPT橡胶和聚酯橡胶。

树脂处理可通过用喷涂、滚涂或浸渍而将上述合成橡胶掺入超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品诸如拉伸纤维或其聚集体和接着通过将合成橡胶干燥或硫化而形成薄膜来进行。合成橡胶的掺入量可为0.5至80%(重量)(干重),以树脂处理前纤维聚集体的重量为基准。对于绳和编织带,橡胶掺入量优选10—60%,而对于加捻纤维纱和纤维股,橡胶含量较佳为5—20%。

本发明的网状物由包含超高分子量聚乙烯的分子取向成形制品的纤维聚集体构成,所述聚集体由合成橡胶进行树脂处理。这里考虑包括鱼网、网球网、排球网等各种网。

根据网的用途,可采用合适的方法由纤维聚集体来制造网,这些方法本身已为该领域所知。

由于本发明纤维聚集体包括超高分子量聚烯烃的分子取向成形制品,因此其强度和弹性模量高。另外,由于它由合成橡胶进行树脂处理,因此即使将它制得直径比由常规材料制成的类似产品细和单位长度纤维的加捻数量减少,它仍具有令人满意的束纤维保持性能,并且

它不易起毛、变松或由其他东西钩住和破断，因此可有效地利用超高分子量聚烯烃纤维固有的高强度。

因此，本发明纤维聚集体具有良好的耐磨性、耐久性和束纤维保持性能以及抗张强度和柔顺性。

由上述纤维聚集体构成的本发明的网状物柔软，重量轻。

下面将参照附图通过下列例子对本发明进一步描述，其中：

图1 是用于磨损试验的装置的示意图。

图2 是对例1 和对照例1、2 的编织带的磨损试验中编织带的强度保留% 和磨擦次数的关系图。

图3 是用于编织带的抗刮伤性测试中的磨损试验机的示意图。

例1

(用于制备超高分子量乙烯/丁烯-1共聚物的聚合)

用于形成超高分子量乙烯/丁烯-1共聚物的淤浆聚合在齐格勒催化剂存在下在作为聚合溶剂的1-正-癸烷中进行。将包含摩尔比为97.2/2.35 的乙烯和丁烯-1的单体混合物气体供给反应器，从而使反应器内压力保持在5 公斤/平方厘米,2小时后完成在反应温度为70℃下进行的淤浆聚合反应。

粉末状超高分子量乙烯/丁烯-1共聚物的产率为160 克，共聚物的特性粘度(135℃，在萘烷中)为8.2 dl/g，由红外光谱仪测定的丁烯-1含量为每1000个碳原子1.5 个丁烯-1分子。

(超高分子量乙烯/丁烯-1共聚物拉伸和取向产物的制备)

将包含20份(重量)由上述聚合过程获得的粉末状超高分子量乙烯/丁烯-1共聚物和80份(重量)石蜡(熔点为69℃，分子量=490)的混合物在下列条件下熔融纺丝。

将作为过程稳定剂的0.1 份(重量)3,5-二叔丁基-4-羟基-1-甲苯加入至100 份(重量)上述混合物中，然后采用螺杆型挤出机(螺

杆直径-25mm, L/ D-25, 由 Thermoplastics 公司制造和销售) 在 190 °C 下将混合物熔融捏合, 并将其熔融纺丝通过一具有孔径为 2mm 的纺丝模, 所述纺丝模接合在挤出机上。将经挤出的熔体置于牵伸率为 36 倍, 空气间隙为 180cm, 在空气中使其冷却和固化而得到一种拉开的纤维。然后在下列条件下将拉开纤维拉伸。

两步拉伸是通过使用三个导丝辊进行的。用于第一个拉伸罐中的加热介质为正癸烷, 温度为 110 °C; 用于第二个拉伸罐中的加热介质为三甘醇, 温度为 145 °C。各个罐的有效长度为 50cm, 拉开的纤维由旋转速度为 0.5m/min 的第一导丝辊拉伸, 同时调节第三导丝辊的旋转速度而提供一种所要求拉伸率的取向纤维。适当选择第二导丝辊的旋转速度, 从而使稳定的拉伸操作成为可能, 基本上所有初始添加的石蜡都在纤维拉伸阶段在正癸烷中从纤维中萃取。然后用水洗涤取向纤维, 并在室温下减压干燥一天一夜, 接着测定其物理性能。有时, 拉伸率由第一导丝辊和第三导丝辊间的旋转速度比计算得到。

(抗张特性的测试)

采用抗张试验仪 (Shimadzu Seisakusho 制造和销售的 D C S -50M 型) 测试取向纤维在室温 (23 °C) 下的弹性模量和抗张强度。

这种情况下, 用在夹子间的试样长度为 100mm, 使用的拉伸速率为 100mm/min (应变率为 100%/min)。弹性模量为由应力—应变曲线的切线斜率计算得到的初始弹性模量。计算中必要的横截面积由试样的重量计算而得, 假设试样的密度为 0.96g/cc。

(热滞后的抗张弹性模量保留和强度保留)

热滞试验是通过使试样在设备炉 (由 Tabai Seisakusho 制造和销售的 Perfect 炉) 中保持静止进行的。

将长度约为 3 米的试样反复绕在两端连接有多个块体的不锈钢框架上, 试样的两端固定。将试样的两端固定到这样程度, 使得试样不

下垂，并且试样上没有施加正应力。热滞试验后试样的抗张特性根据上述抗张特性测试中描述的过程确定。

(抗蠕变性的测试)

采用热应力失真测量装置(由 Seiko Denshi Kogyo 制造和销售的 TMA/SS10 型)测试拉伸和取向纤维的抗蠕变性，其中试样长度为 1cm，环境温度为 70℃，测量在加速条件下在室温下进行，该加速条件是通过在试样上施加相应于 30% 断裂载荷的载荷而实现的。为了定量评价蠕变，需确定下列两个值，即确定在加载后 90 秒时的蠕变伸长率 CR₉₀(%) 值以及加载后 90 秒和上述时间后 180 秒之间的平均蠕变速率 (Sec⁻¹) 值。

拉伸和取向纤维束的抗张特性见表 1。

表 1

试样	纤维旦数 / 纤维	拉伸率	强度 (G Pa)	弹性模量 (G Pa)	延伸率 (%)	取向度 (F)
试样1	1000±100	22.3	2.4	60	5.50	0.975

超高分子量乙烯 / 丁烯-1 共聚物的拉伸和取向纤维 (试样-1) 的固有晶体熔化峰出现在 126.7℃，基于 T_p 的熔化峰部分占总晶体熔化热的 33.8%，抗蠕变特性为：CR₉₀ 为 3.1%，平均蠕变速度为 3.03 × 10⁻⁵ Sec⁻¹。在 170℃ 热滞 5 分钟后，弹性模量保留率为 102.2%，强度保留率为 102.5%，表现出拉伸和取向纤维的性能没有降低。

另外，这种拉伸和取向纤维的物理性能是这样的，使得纤维断裂必要的功为 10.3kg.m/g，密度为 0.973g/cm³，介电常数为 2.2，介质损耗角正切值为 0.024%，脉冲击穿电压为 180kv/mm。

采用拉伸纤维(试样-1),制备三股编织带(3,000旦×3)。用能在室温形成薄膜的液态硅酮树脂与上述编织带掺合,并在90℃下将其干燥1分钟,从而在三股编织带的表面形成硅酮树脂薄膜。所述硅酮树脂的掺入量为50%(重量),以树脂处理前带的重量为基准。

将经硅酮树脂处理的三股编织带置于下列洗涤和磨耗试验,以评价树脂处理的效果。

洗涤试验

用水充入洗涤机中,用强烈反水流在其中将长度为1m的试样(带)连续洗涤10天。到时间后,检查树脂薄膜的耐久性和编织带的集束情况。

磨耗试验

采用图1中图示的试验装置,使受张力的往复运动的试样(编织带)反复地与三个静止的平行置于水流中的摩擦环摩擦接触,各个摩擦环的直径为50mm,表面粗糙度为#1000。确定测试试样的强度保留%随摩擦环和试样间摩擦次数的变化。

洗涤试验的结果见表2,磨耗试验的结果也见表2。

表 2
洗涤试验的结果

	薄膜的耐久性	带的集束情况
例 1	好	好
例 2	好	好
对照例 1	差	差

例 2

以与例1中所描述的相同的方式对包含20份(重量)在135℃下在萘烷中测得特性粘度为 $[\eta]=7.42\text{dl/g}$ 的超高分子量聚乙烯(均聚

物)和80份(重量)熔点为69℃和分子量为490的石蜡的粉状混合物进行熔融纺丝和拉伸,从而获得一种拉伸和取向纤维。所获得的拉伸和取向纤维束的抗张特性见表3。

表 3

试样	纤维旦数/纤维	拉伸率	强度 (G Pa)	弹性模量 (G Pa)	延伸率 (%)	取向度 (F)
试样2	1000/100	25.1	2.5	90	4.10	0.980

超高分子量聚乙烯的拉伸和取向纤维(试样-2)的固有晶体熔化峰为135.1℃,基于 T_p 的熔化热占总晶体熔化热的8.8%。其中,基于较高温侧的 T_{p1} 的熔化热占总晶体熔化热的比例小于1%,抗蠕变特性为: CR_{90} 为11.9%,平均蠕变速度为 $1.07 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 。在170℃热滞5分钟后,弹性模量保留值为80.4%,强度保留值为78.2%。另外,试样-2的物理性能为:纤维断裂所需的做功量为6.8kg.m/g,密度为 0.985 g/cm^3 ,介电常数为2.3,介质损耗角正切值为0.030%,脉冲击穿电压为182kv/mm。

采用拉伸纤维(试样-2),制备三股编织带,并用与例1中相同的硅酮树脂对其进行树脂处理,将经树脂处理的编织带置于同例1的洗涤和磨损试验,结果见表2和图2。

对照例1

重复例2的过程,不同之处在于用离子交联聚合物分散体(由三井石油化学工业有限公司提供的“Chemipal S-100”)代替硅酮树脂,并且树脂含量为20%(重量),以树脂处理前的编织带重量为基准。将经树脂处理的编织带置于如例1的洗涤和磨损试验,结果见表2和

图2。

对照例2

将例2 树脂处理前的三股编织带置于如例1 中的磨耗试验，结果见图2。

例3

将例1 的拉伸纤维分成250 旦的股，以150 捻/m的比率对其加捻而得到一种加捻的纤维纱。采用滚涂机用固体含量为50%(重量)的EPT胶乳涂布所述纱，并在90℃下将其干燥1 分钟，从而提供一种经树脂处理的加捻的纤维纱。

EPT树脂的含量为16.2%(重量),以树脂处理前编织带的重量为基准。

将所述纱置于下列试验以评价树脂处理的效果。

纱的集束试验

在抗张力作用下用剪子切割纱确定纱切割点处松开的纤维长度。

抗刮伤性试验

采用测试纱摩擦磨损的装置，在下列条件下确定直到纱断裂的摩擦次数。

条件	
重量 (W)	250g
纱的交角 (θ)	40
行程 (l)	60mm

结果见表4

表 4
试验结果

	集束	摩擦次数
试样3	好 (0mm)	4965
对照试样3	差 (40mm)	4231

对照例3

与例3 中相同，测试树脂处理前例3 的加捻纤维纱，结果也见表4 。

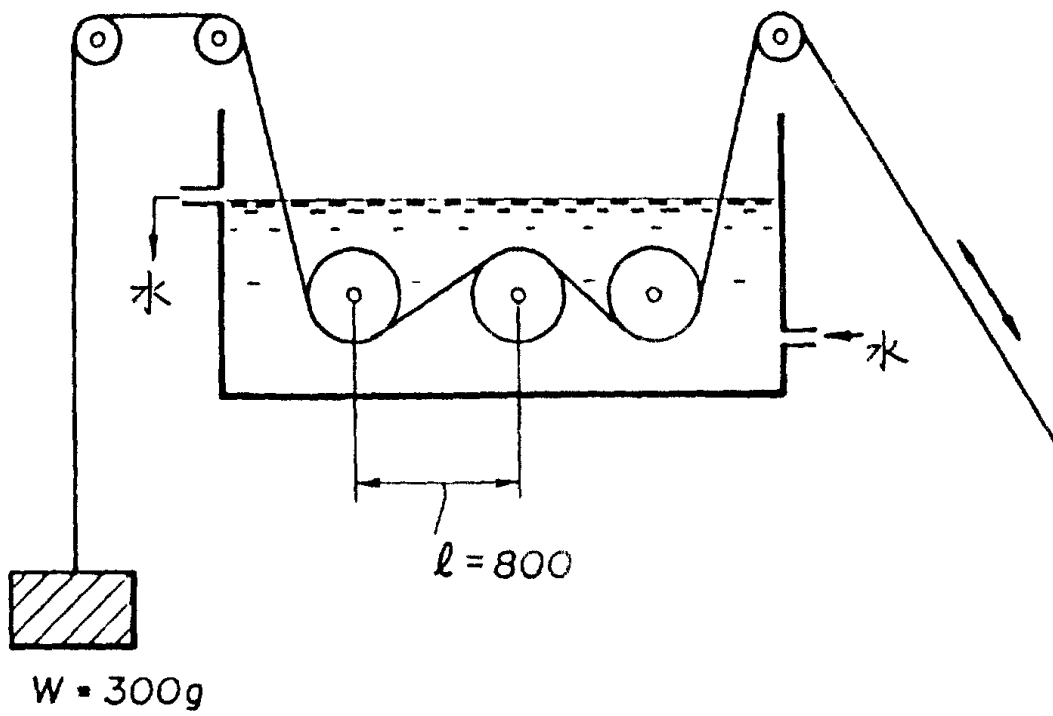


图1

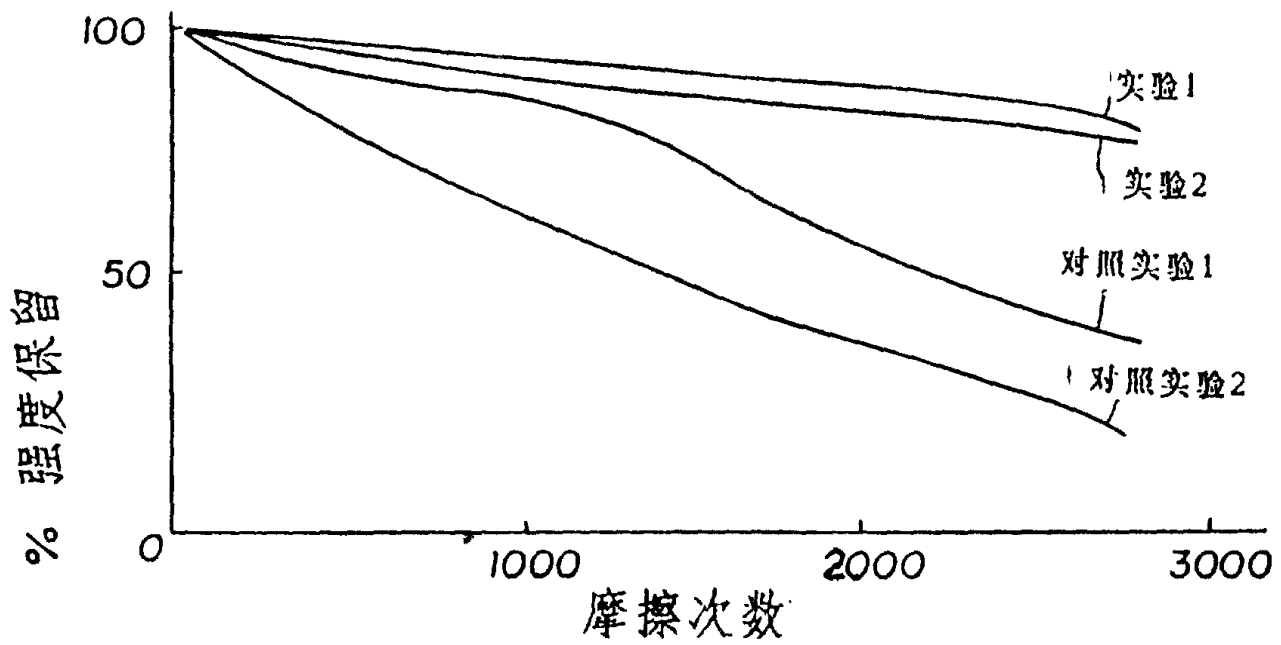


图2

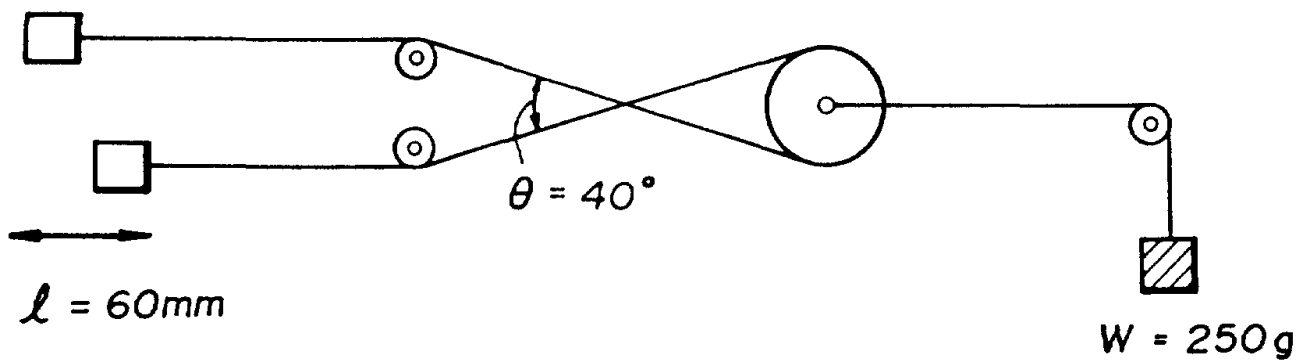


图 3