

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
D01F 6/04
D01D 5/12

(45) 공고일자 1993년04월23일
(11) 공고번호 특1993-0003219

(21) 출원번호	특1986-0700857	(65) 공개번호	특1987-7000217
(22) 출원일자	1986년12월01일	(43) 공개일자	1987년05월30일
(86) 국제출원번호	PCT/US 86/000610	(87) 국제공개번호	WO 86/05739
(86) 국제출원일자	1986년03월24일	(87) 국제공개일자	1986년10월09일

(30) 우선권주장 718 143 1985년04월01일 미국(US)
(71) 출원인 레이캠 코포레이션 허버트 지. 버카드
미합중국 94025 캘리포니아 멘로 파크 컨스티튜션 드라이브 300

(72) 발명자 기양 조세프 가이-유엔
미합중국 94022 캘리포니아 로스 알토스 마테우스 웨이 세인트 1227
츠오우 파트릭 구오 칭
미합중국 94019 캘리포니아 할프 문 베이 토우로우제 코오트 704
보그드즈 크리스틴 엘렌
미합중국 33325 플로리다 다비에 투엘브쓰 코오트 에스. 더블유 11912
(74) 대리인 남상선

심사관 : 유동일 (책자공보 제3233호)

(54) 고강도 중합체 섬유

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

고강도 중합체 섬유

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 150℃에서 회복도에 대해, 인발 및 교차결합이 일어나는 차수가 섬유의 회복응력에 미치는 영향을 나타내는 그래프.

제 2 도는 섬유가 150℃에서 인발길이의 85%로 회복되고 나서, 인발 또는 교차결합이 일어나는 차수가 60℃에서 섬유의 크리프 저항성에 미치는 영향을 나타내는 그래프.

제 3 도는 본 발명 이외의 폴리에틸렌 섬유와 비교하여, 본 발명의 폴리에틸렌 섬유의 실온 크리프성을 나타내는 그래프. 특히 본 발명의 폴리에틸렌 섬유와 적어도 한시간 동안 25℃에서 15,000psi 압력을 받아 그로인해서 섬유가 변형 또는 크리프된 후 이 응력을 제거하였을때 본 발명 이외의 섬유는 완전 회복을 일으키지 않으나 본 발명의 섬유는 실질적으로 완전 회복을 일으킬 수 있다는 것을 보여준다.

제 4 도는 본 발명 이외의 테프젤 섬유와 비교하여, 본 발명의 테프젤 섬유의 실온 크리프성을 나타내는 그래프.

제 5 도는 본 발명 이외의 PVF₂ 섬유와 비교하여, 본 발명의 PVF₂ 섬유의 실온 크리프성을 나타내는 그래프.

제 6 도는 본 발명 이외의 나일론 섬유와 비교하여, 본 발명의 나일론 섬유의 실온 크리프성을 나타내는 그래프.

제 7 도는 교차결합 촉진제의 양을 증가시키고 인발비를 더 높게 함에 따른, 본 발명의 섬유에서의 회복력 증가를 나타내는 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고강도섬유 제조방법 및 그렇게 제조된 고강도 폴리에틸렌 섬유에 관한 것이다.

여러용도의 경우, 보통 이상의 강도를 갖는 섬유가 요구된다. 예를들면, 섬유보강제품과, 로프등과 같은 하중지지장치에 사용되는 섬유는 강해야 한다. 전형적으로 사용되는 섬유는 유리, 탄소, 강등으로 만들어진 것이다. 몇몇 용도의 경우, 섬유는 또한 변형력이나 또는 신장력을 가지는 것이 바람직하다. 중합체 섬유는 바람직한 신장력을 갖는다. 그러나, 일반적으로 상업적으로 사용하는 중합체 섬유는 많은 용도에 대해서 불충분한 강도를 가진다.

여러방법들이 중합체 섬유의 강도를 개량하기 위해서 당해 기술분야에서 제안되어 왔다. 그같은 방법의 하나는 결정 기술이며, 다른 기술로는 고품상태 압출이 있다. 개량된 강도의 중합체 섬유가 제공되어지는 이같은 방법은 바람직하지 않게 느리다. 더우기, 섬유는 낮은 신장을 나타내며 큰 힘을 받을때의 비가역적 크리프를 일으킨다.

조사(irradiation)에 의한 중합체 섬유의 교차결합이 제안되었다. 중합체 섬유가 배향에 의해서 그 강도를 증가시키기 위해서 잡아 늘여지고 조사되어진다면, 중합체의 물리적 성질이 저하되는 경향이 있다는 것이 밝혀졌다. 잡아 늘이기전에 섬유의 중합체 물질을 교차결합시키는 것에 대한 보고가 문헌에 발표되었다. 그러나, 선행 기술 분야에서 사용된 기술은 오로지 섬유 강도의 비교적 알맞은 증가만을 초래하였다.

본 발명은 독특한 성질을 가지는 높은 강도의 중합체 섬유 제조방법을 제공한다. 그 결과 제조되는 섬유는 직물 및 의류같은 제품을 만들기 위해서 사용될 수 있으며 섬유 보강 혼성체등과 같은 보강 제품을 생산하기 위해서 사용될 수 있다. 더우기, 섬유는 일반적으로 약 T₁ (제시한 바와 같이) 온도로 열처리를 했을때 열수축성이 있다. 섬유는 일반적인 치수로 수축된다. 그래서 섬유는 열수축성 제품 및 혼성체를 제조하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 일면은 : a) 중합체 물질을 교차결합시키는 단계 ; b) i) 중합체가 비정질인 경우 중합체의 유리전이온도 T_g이상인 T₁ 온도로 섬유를 가열하고 ii) 중합체가 결정질인 경우 2차 전이온도인 T_c이상이면서 중합체의 결정용융온도 T_m이하인 T₁ 온도로 섬유를 가열하는 단계 ; c) 섬유를 분당 적어도 약 200%의 속도에서 적어도 약 2의 인발비로 인발하는 단계 ; 그리고 d) 섬유를 냉각하는 단계로 구성된 중합체 물질의 섬유를 처리하는 방법으로 구성된다.

본 발명의 다른 면으로는 (a) 적어도 약 70,000psi의 인장강도를 가지며, (b) 적어도 1시간 동안 25 °C에서 15,000psi의 응력을 가하여 그로 인하여 중합체가 변형되는 경우, 상기 응력이 제거되었을때 변형되기 전의 배열로 실제로 완전히 회복될 수 있는 폴리에틸렌 섬유가 제공된다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명에 따라 변형된 섬유는 중합체 물질로 구성되어 있다. 중합체 물질은 비정질이거나 또는 결정질이다. 결정질 및 결정 중합체라는 용어는 적어도 부분적으로 결정적인 중합체의 의미로 사용되었다. 바람직한 물질은 결정질 중합체로, 예를들어 폴리에틸렌 같은 폴리올레핀, 폴리엡실론카프로락탐(나일론 6), 폴리우데카노아미드(나일론 11) 및 폴리도데카노아미드(나일론 12) 같은 폴리아미드, 플루오르화폴리비닐리덴 및 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 같은 플루오르중합체, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등 같은 폴리에스테르이다. 바람직한 중합체는 고밀도의 폴리에틸렌 및 플루오르화폴리비닐리덴이다.

사용된 중합체는 높은 분자량, 바람직하게는 다른 중합체에 따라 변하는 특정 분자량을 가져야 한다. 폴리에틸렌의 경우 중량평균 분자량은 적어도 약 50,000이어야 하며 바람직하게는 적어도 약 80,000 및 가장 바람직하게는 적어도 약 100,000이어야 한다.

바람직하게는 중합체는 비교적 좁은 범위의 분자량을 가진다. 분자량 분포(MWD)는 중량평균 분자량

$$MWD = \frac{M_w}{M_n}$$

(M_w)을 수평균 분자량(M_n)으로 나눈 것으로, 즉 이다. 일반적으로, 폴리에틸렌의 경우 분자량 분포는 약 1 내지 약 15의 범위여야 하며, 바람직하게는 약 2 내지 약 10의 범위여야 하며, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 5이어야 한다.

최초에 섬유는 섬유형성 기술로 형성될 수 있다. 중합체는 용융방적(melt-spun)될 수 있거나 또는 종래의 장치와 가공조건을 사용하여 용액으로부터 방적될 수 있다.

섬유의 형성후, 실제 인발되기전 상태에 있는 동안 중합체 물질은 교차 결합되어진다. 실제 “인발되기전”은 섬유가 섬유형성에 따른 인발공정에 지배를 받지 않음을 뜻한다. 바람직한 교차결합은 예를들어 전자광선 또는 자외선원을 통하여 섬유를 통과시킴으로써 조사에 의해 이루어진다. 하기에 설명한 바와 같이, 교차결합 촉진제의 존재 또는 결핍하에서 조사량은 사용된 특정 중합체에 의존하며 특정 교차결합 촉진제/중합체 조합물이 사용된다. 폴리에틸렌 섬유의 경우 대표적인 조사량은 약 2 내지 약 35Mrads이며 바람직하게는 약 2 내지 약 25Mrads이며 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 18Mrads이다.

교차결합 촉진제가 중합체 물질에 첨가될 수 있다. 폴리에틸렌 이외의 다른 중합체 물질의 경우, 일반적으로 교차결합 촉진제를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합체와 함께 사용하기 위한 교차결합 촉진제로는 예를들어, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴시트레이트, 트리알릴시트레이트 아세테이트 또는 트리알릴이소시아누레이드 같은, 카르복실산과 시아누르산 같은 다른 산 잔기와 폴리아릴에스테르 ; N,N'-에틸렌-비스말레이미드와 N,N'-페닐렌-비스-말레이미드 ; 예를들어, 디펜타에리쓰리톨 헥사메타크릴레이트 같은 다가알코올의 아크릴산 및 메타크릴산에스테르 ; 예를들어, 트리비닐시아누레이드 및 트리비닐시트레이트 같은 폴리염기산의 비닐에스테르 ; 예를들어, 펜타에리쓰리톨의 테

트라알릴에테르 및 펜타에리쓰리톨의 테트라비닐에테르 같은 다가 알코올의 비닐 및 알릴 에테르 ; 예를들어, N,N'-메틸렌비스-아크릴아미드 및 N,N'-p-페닐렌-비스-아크릴아미드 같은 비스 아크릴아미드가 있다. 바람직한 교차결합 촉진제는 트리알릴 이소시아누레이드 및 트리알릴 시아누레이드이다.

또한 중합체 물질은 안정화제, 색소, 불꽃방지제등과 같은 첨가제를 포함하기도 한다.

조사량 및 교차결합 촉진제(만약 존재한다면)는 바람직한 교차결합 밀도가 제공되게 선택되어야만 한다. 교차결합 밀도는 중합체의 겔 함량을 측정함으로써 결정될 수 있다. 중합체는 적어도 약 5중량%, 바람직하게는 적어도 약 15중량%, 가장 바람직하게는 약 25중량% 이상의 겔 함량을 가지게 충분히 교차결합되어야 한다. 또한 교차결합 정도는 하기에 보다 자세하게 설명하는 바와 같이, 중합체 용융점 이상의 온도에서 교차결합된 물질의 탄성 계수를 측정함으로써 결정될 수 있다.

섬유의 중합체 물질이 교차결합된 후, 섬유는 증가된 온도에서 인발된다. 섬유가 인발되는 온도 T_1 은 특정 중합체 물질에 따라 좌우된다. 만약 중합체 물질이 비정질이라면, 인발온도 T_1 은 중합체의 유리전이온도 T_g 이상이어야 한다. 비정질 중합체의 경우, 인발온도 T_1 은 중합체가 자체 지지되고 가공될 수 있는 T_g 이상의 온도라면 어떠한 온도라도 좋다. 일반적으로, 인발 온도 T_1 은 그 같은 중합체의 경우 사용된 종래의 압출온도 보다 낮은 것이다.

결정 중합체의 경우, 인발 온도 T_1 은 2차전이온도 T_c 이상이어야 하며 중합체의 결정용융온도 T_m 이하이어야 한다. T_c 는 기계적 분광계에 의해 측정된 바와 같이, 반결정질 중합체가 기계적 손실점을 나타낸 앞선 용융전이 온도이다. 이 온도에서, 중합 결정질 내부에 중합체 사슬의 저지된 회전이 나타날 수 있다. 폴리에틸렌의 경우, 인발온도는 약 80°C 내지 약 130°C 사이여야만 하며, 바람직하게는 약 90°C 내지 약 120°C 사이여야 하고, 가장 바람직하게는 약 100°C 내지 약 120°C 사이여야 한다. 다른 중합체의 섬유를 인발하는데 적합한 온도는 상기 제시한 지침서에 따라서 본 분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해서 부적절한 실험을 하지 않게 쉽게 결정할 수 있다.

섬유인발에서, 섬유인발 단계동안 중요한 정도로 응력이완이 허용되지 않아야 되는 것으로 밝혀졌다. 만약 섬유가 섬유의 인발동안 응력이완이 허용된다면, 본 발명에 따라서 섬유를 처리함으로써 제공된, 강도에서의 극적인 개량이 실현되지 않을 것이다. 섬유의 이완을 최소화하기 위해서, 섬유는 분당 적어도 약 200%로 인발되어야 하며, 바람직하게는 분당 적어도 약 2,000%이어야만 하며, 가장 바람직하게는 분당 적어도 약 15,000% 이어야만 한다.

섬유는 적어도 약 2의 인발비율, 즉 초기 길이의 적어도 약 2배로 인발되어야만 한다. 일반적으로, 인발 비율이 커질수록 섬유의 파열점에 가까워지며 섬유가 강해질 것이다. 폴리에틸렌의 경우, 적어도 약 8X로 섬유가 인발되는 것이 바람직하며, 초기 인발전 길이의 적어도 약 10X로 인발되는 것이 보다 바람직하다.

섬유를 인발한 후 실온에서 냉각한다. 일반적으로 냉각은 공기냉각에 의해 이루어진다. 그러나, 섬유는 만약 보다 빠른 냉각이 요구된다면 찬물용액에 곧고루 퍼질 수 있다.

일반적으로 본 발명에 따라 처리된 섬유는 약 1.0 내지 약 25mil의 범위로 인발되어진 후의 직경을 가지는 단일 섬유이어야만 한다. 인발전의 섬유의 직경은 이것보다 클 것이며 몇몇 경우 최초 섬유는 본질적으로 장대같은 것으로 이해될 수 있다.

본 발명의 섬유는 다양한 응용의 경우 유용하게 만드는 바람직한 인장 강도, 영율, 신율 및 크리프 성질을 가진다.

인장강도 값은 사용된 중합체에 따라 변화한다. 폴리에틸렌의 경우, 인장강도는 70,000psi 이상(인치제곱당 파운드)이며 바람직하게는 약 100,000psi이며 가장 바람직하게는 120,000psi 이상이다. 본 발명에 따라 처리된 폴리에틸렌 섬유의 경우 영율은 약 500,000psi 이상이며 바람직하게는 약 1,000,000psi 이상이며 가장 바람직하게는 약 1,200,000psi 이상이다. 본 발명의 폴리에틸렌 섬유의 신율은 적어도 약 2%의 신율을 가지며, 바람직하게는 적어도 약 10%, 가장 바람직하게는 적어도 약 15%의 신율을 가진다.

본 발명의 방법에 따라 처리된 폴리에틸렌 섬유는 새롭고 특히 크리프 저항성이 있으며, 힘이 적용될 때 영구변형에 대한 저항성이 있으며, 나아가 어떠한 응력유도변형으로부터 실제로 완전히 회복될 수 있다. 변형으로부터 회복되는 본 발명의 섬유능의 특히 유용한 증거는 약 1시간 동안 인치제곱당 15,000파운드의 응력(psi)을 섬유에 가한 후 응력을 제거하는 것이다. 본 발명의 폴리에틸렌 섬유는 15,000psi 응력에 의해서 유도된 변형으로부터 실제로 완전히 회복될 수 있다.

본 발명에 따라 처리된 모든 섬유는 처리하지 않은 같은 중합체 물질의 섬유와 비교하여 개량된 크리프 저항성을 나타낸다. 섬유의 크리프 저항은 로프등의 제조에서와 같이 하중을 포함하는 응용에 특히 유용하다.

본 발명에 따라 제조된 섬유는 특히 높은 강도가 바람직하다면, 모든 섬유 응용분야에서 사용될 수 있다. 예를들면, 직물이나 방탄조끼 같은 의복을 제조하는데 사용될 수 있다.

섬유는 T_1 에서 적어도 약 200%로 인발되어진다. 약 T_1 으로 섬유를 재가열하면, 섬유는 인발되기전 치수로 회복될 것이다. 소매나 또는 다른 모양을 형성하는 직물은 기관 주변에 위치될 수 있으며 가열하면 기관과 접촉하도록 수축된다. 그같은 직물은 합사, 짚직물, 니트제품등으로 성형될 수 있다. 직물의 모든섬유는 본 발명의 섬유일 수 있거나 또는 그 같은 섬유는 어떠한 다른 섬유와 함께 사용되어 원하는 성질로 제조될 수 있다. 하나의 배열에서, 한 방향으로는 금속섬사 또는 섬유를 갖고 다른 방향으로는 본 발명의 직물을 갖는 짚 직물이 제조될 수 있다. 금속섬사가 길이로 확장되고 본 발명의 섬유가 방사상으로 분산되어 있는 관 형태의 그같은 직물은 전기케이블 같은 관형기관위에 위치되어질 수 있다. 열이 적용되었을때, 본 발명의 직물은 기관과 접촉하여 수축할 수 있다. 길이

로 확장된 금속성유는 방사상 성유를 수축시킴으로 더 가깝게 밀착되며 전기적 기판의 보호작용을 한다. 그것은 제품은 참고문헌으로 삼입시킨 유럽특허공보 제153,823호에서 제시되었다.

본 발명에 따라서 제조된 성유는 열가소성 및 가열경화성수지, 콘크리트, 금속구조물등 같은 여러물질의 보강재로서 사용될 수 있다. 일반적으로, 성유는 T₁ 이하의 온도에서 사용되어질 것이며 성유는 인발배열로 남아 있다.

또한 성유는 열수축성이 이용되어지는 중합체 매트릭스와 더불어 사용될 수 있다. 열수축성 성유를 사용하는 제품은 참고문헌으로 삼입시킨 영국 특허 공개공보 제2,134,334호와 2,135,632호에서 제시되었다.

그래서 본 발명의 성유는 단독으로, 또는 다른 성유와 더불어 및/또는 중합체 매트릭스와 더불어 열수축성 제품을 제조하는데 사용할 수 있다. 또한 앞서 나타낸 바와 같이, 고강도가 부가된 본 발명의 성유는 T₁ 이상으로 가열하여 회복 또는 그의 인발전 배열 즉 성유가 수축되는 원인이 될때 높은 회복력을 나타낸다. 높은 회복력은 성유가 기판위에 있는 중합체 필름 또는 성유의 천 또는 밧줄 또는 프리프레그 등과 같은 중간 제품에 힘을 가하는 드라이버로서 사용될 수 있거나 적용되는 제품성형에 사용될때 유리할 수 있다. 더우기, 일단 성유가 회복되어지면 일반적으로 좋은 크리프 저항성을 나타낸다.

다음 실시예는 본 발명의 대표적인 성유의 제법 및 그 같은 성유의 성질에 대하여 실례를 든 것이다.

[실시예 1]

이 실시예는 인발전에 중합체를 교차결합시키기 위해 전자방사선을 이용하는 본 발명에 따라 제조된 폴리에틸렌 성유와 인발후 조사에 의해 제조된 폴리에틸렌 성유를 비교하였다.

0.5%의 교차결합 촉진제를 함유하는 폴리에틸렌성유(듀폰사 제품으로 시판되고 있는 알라톤 7030)을 통상적인 용융방적기 위에서 방적한다. 본 발명의 실시예인 성유 A는 5.3Mrads의 방사선량을 갖는 전자가속기를 사용하여 조사된 다음 120℃로 가열된 후 그의 원래 길이의 10배로 인발되었다. 본 발명의 실시예가 아닌 성유 B는 120℃에서 그의 원래 길이의 10배로 인발되고, 그 다음 전자가속기로부터 5.3Mrads의 양의 전자로 조사되었다. 인장강도, 신율 및 영률은 본 발명에 참고문헌으로 소개된 ASTM D638의 방법에 따라 측정하였다. 그 결과는 다음 표 1에 제시하였다.

[표 1]

	성유 A	성유 B
인장강도 (psi)	80,000	62,000
신율 (%)	15	40
영률 (psi)	213,000	201,000

또한, 성유 A 및 B의 회복응력 및 크리프 저항은 다음과 같이 결정하였다.

성유 A 및 B는 주어진 길이로 성유를 유지하기 위해 인스트론의 입구에 고정시킨 다음 폴리에틸렌의 녹는 점 이상의 온도(150℃)로 가열한다. 이 온도에서, 성유들은 인스트론 입구에 의해 방해되지 않는다면 이들의 인발되지 않은 길이로 줄어들거나 또는 회복되는 경향이 있다. 5분후, 회복하려는 경향에 의해 유발된 성유상의 응력(회복응력)을 측정한다. 그 결과는 제 1 도의 그래프위에 도시하였다. 그래프에서 설명한 것처럼, 본 발명의 성유 A는 성유 B보다 상당히 큰 회복응력을 나타낸다.

성유 A 및 B는 150℃로 가열되고, 인발길이의 15% 회복(수축)이 허용되며, 그 다음 실온으로 냉각된다. 60℃에서 회복된 성유의 크리프 저항은 성유를 60℃로 가열하고, 이들에 2,000psi의 응력을 가하고, 성유의 변형의 정도를 측정하여 결정한다. 그 결과는 제 2 도의 그래프로 도시하였다. 그래프에 설명된 것처럼, 본 발명의 성유 A는 성유 B에서 보다 60℃에서 크리프에 대한 저항이 상당히 큰 것으로 나타났다.

[실시예 2]

이 실시예는 본 발명에 따라 교차결합된 후 펼쳐진 폴리에틸렌 성유 A와 펼쳐진 후 교차결합된 폴리에틸렌 성유 B의 실온 크리프 저항성을 보여주고, 본 발명에 따라 제조된 다른 중합체의 성유를 그렇게 제조되지 않은 성유들과 비교하여 설명하였다.

실시예 1에서 제조된 성유 A 및 B를 15,000psi의 적용된 응력하의 실온에서 크리프저항을 시험하였다. 응력은 1,000분후에 제거하고 크리프로부터의 회복을 측정하였다. 그 결과는 제 3 도의 그래프로 나타내었다. 이 그래프에서, 성유 A는 처음 10분안에 최초의 탄성변형한 후 약간의 크리프를 나타내고, 사용된 응력이 제거된 후 실질적으로 그의 최초의 배열로 완전히 회복됨을 보여준다. 또한 그의 원래 길이의 10배로 인발한 유사한 성유는 사용된 응력 15,000psi하에 실온에서 크리프저항에 대해 시험되었다. 공지 기술의 대표적인 이러한 성유는 응력(1000분후 9% 크리프)을 받을때 천천히, 연속적으로 신장되고, 그 다음 즉시 파열된다.

제 4 도는 본 발명의 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 공중합체(Tefzel)성유(6X 인발비)와, 동일한 본래의 조성을 가지며 동일하게 인발된 비교차 결합되고, 계속하여 교차결합된 성유의 크리프 특성을 비교하였다.

제 5 도는 본 발명의 PVF₂ 성유(5X 인발비)와, 같은 본래의 조성을 가지며 동일하게 인발된 비교차 결합되고, 계속하여 교차결합된 성유의 크리프특성을 비교하였다.

제 6 도는 본 발명의 나일론-12섬유(4.5X 인발비)와, 동일한 본래의 조성을 가지며 동일하게 인발되고 비교차결합되고, 계속하여 교차결합된 섬유의 크리프 특성을 비교하였다.

[실시예 3]

이 실시예는 폴리에틸렌 섬유성질에 대한 인발온도 T₁의 효과를 설명한다.

0.5% 교차결합 촉진제를 함유하는 실질적으로 비인발된 상태의 폴리 에틸렌섬유를 0.8Mv전자비임을 통과시켜 약 4Mrads의 양으로 조사하였다. 조사된 섬유의 시료들을 글리세린 배스에서 80, 100, 120 및 130℃의 인발 온도를 가열하고 이들의 원래 길이의 10배로 인발하였다. 각각의 섬유시료를 위한 실온인장강도는 본 발명의 참고문헌으로 소개된 ASTM D638에 특정된 방법을 사용하여 결정하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다 :

시 료	T,℃	인장강도 (psi)
C	80	8,100
D	100	92,000
E	120	94,000
F	130	92,000

섬유를, 이들의 인발되지 않은 구조로 수축 또는 회복하도록 시도하기 위해 약 T₁의 온도로 가열하였다. 회복응력은 오븐에 위치한 인스트론 인장시험에기의 입구에서 시료를 고정하고, 이들의 회복을 억제하여 결정하였고, 그 결과의 응력을 측정하였다.

결과는 다음과 같다.

시 료	T,℃	회복응력 (psi)
C	80	275
D	100	500
E	120	500
F	130	450

이들 결과는 폴리에틸렌을 위한 인발온도가 본 발명의 유리한 결과들을 얻기 위해 T_c이상, 예를들면 약 100℃이상임을 나타낸다.

[실시예 4]

이 실시예는 본 발명의 섬유제조시에 폭이 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체를 사용하는 경우의 장점을 설명한다.

섬유 G 및 H는 다른 분자량분포의 플루오르화비닐리덴중합체(PVF₂)로부터 제조하였다. 비교적 폭이 좁은 분자량분포를 갖는 솔레프 1012의 섬유 G는 키나르 460의 섬유 H와 비교하였다. 섬유들은 모두 0.5% 교차결합 촉진제를 함유하고 있고, 고온 모듈러스 M₁₀₀ 18을 제공하기에 충분한 조사량으로 조사하여 교차 결합시켰다. 이러한 모듈러스 시험은 PVF₂에 대한 분해온도와 결정성 녹는점 사이의 온도에서 100%까지 수지를 신장시키기 위해 필요한 응력을 측정한다. M₁₀₀ 값으로서 표시된 모듈러스 측정은 다음과 같이 계산될 수 있다 :

$$M_{100} = \frac{100\% \text{까지 시료를 신장시키기 위한 응력 (파운드)}}{\text{최초교차-단면적 (평방인치)}}$$

100% 신장되기전에 시료가 파열될 것이고, M₁₀₀은 다음 방정식을 사용하여 계산된다 :

$$M_{100} = \frac{100\% \text{까지 시료 신장을 위한 응력 (파운드)}}{\frac{\text{파열시 신율}}{\text{최초교차단면적 (평방인치)}}$$

그 다음 섬유를 PVF₂의 T_c이상인 150℃로 가열하고, 이들의 원래 길이의 5배로 인발하였다. 인장강도 및 신율은 ASTM D638에 따라 측정하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다 :

섬 유	인장강도 (psi)	신 율 (%)
G	109,000	25
H	79,000	20

[실시예 5]

이 실시예는 본 발명의 교차결합된 폴리에틸렌 섬유중에 교차 결합촉진제의 양의 변화에 따른 효과를 설명한다. 0.5%의 1,4-디클로로벤조페논 및 0, 0.5 및 2.0%의 트리알릴이소시아누레이트를 함유하는 폴리에틸렌을 자외선에 노출시켜 교차결합시켰다. 그 다음 섬유를 5배, 6배, 8배 또는 10배로 인발시켰고, 회복력은 실시예 1에 제시된 것과 같은 방법으로 측정하였다. 그 결과는 제 7 도의 그래프로 제시하였다.

[실시예 6]

이 실시예는 본 발명의 한 실시예가 아니고, 공기기술에서 제시한 폴리에틸렌 배열의 한 방법을 설명한다. 마르렉스(Marlex) 6006섬유(Mn 1.52×10^4 Mw/Mn 7.25)의 시료를 핀셋을 사용하여 끓는 물에서 손으로 잡아당겨 이들의 원래의 길이의 12배로 늘리고, 인발과정동안 긴장없이 주기적으로 느슨하게 하였다. 얻어진 섬유는 약 60,000psi의 인장강도를 갖는다.

[실시예 7]

이 실시예는 본 발명의 대표적인 섬유의 제법을 설명한다. 폴리에틸렌 섬유는 0.5%의 교차결합 촉진제를 부가하여 알라톤 7030으로부터 제조하였고, 21psi의 고온 모듈러스 M_{100} 을 제공하기 위해 고에너지 전자빔에 의해 조사하였다. 교차결합된 섬유는 최종직경 0.002인치로 그의 원래의 길이의 10배로 120°C에서 연속적으로 인발하였다. 섬유는 실온 인장강도 2.0×10^5 psi와 극한신장 9%를 갖는다.

[실시예 8]

이 실시예는 본 발명에 따라 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE) 공중합체섬유, 플루오르화폴리비닐리덴(PVF₂)섬유, 폴리에틸렌(PE)섬유 및 나일론 12 섬유의 처리를 설명한다.

교차결합 촉진제를 함유하는 중합체 조성물을 다음표에 나타낸 바와 같이, 다음표에 제시된 값을 갖는, 상기에 제시된 것처럼 결정된 M_{100} 을 제공하기 위해 자외선(UV)에 의해 전자가속기(E)를 사용하여 조사된 섬유로 방적하였다. 섬유들을 제시한 인발온도로 가열하고, 표에 나타낸 인발비로 인발하였다. 실온인장강도, 극한신율 및 영률은 ASTM D638에 의해 결정하였다. 그 결과를 다음표에 나타낸다.

중합체	조사	M_{100} psi	인발온도 (°C)	인발비	인장강도 (psi)	신율(%)	영률(psi)
ETFE	E	18	215°C	6X	78,000	10	812,000
PVF ₂	E	18	150°C	5X	109,000	25	330,000
PVF ₂	E	15*	150°C	5X	82,000	-	--
PE	UV	17	120°C	10X	115,000	11	723,000
PE	E	14*	120°C	10X	110,000	--	--
나일론 12	UV	8	120°C	4X	60,000	20	326,000

* 이들 섬유는 교차결합촉진제를 함유하지 않았다.

[실시예 9]

이 실시예는 본 발명을 구성하지 않는 비교교차결합된 인발된 섬유에 대해 더 높은 인장강도가 높은 분자량 및 더 높은 Mw/Mn비를 가지는 중합체로부터 얻어지지만, 특히 높은 인발비에서 높은 분자량, 낮은 Mw/Mn비를 갖는 폴리에틸렌을 사용하여 제조된 본 발명의 교차결합된 인발 섬유를 사용했을때 가장 우수한 결과가 얻어짐을 보여준다.

교차결합촉진제를 실질적으로 배열되지 않은 폴리에틸렌의 섬유는 용융방적에 의해 제조된다. 섬유 시료중의 어느 하나는 전자가속기로부터 5Mrads 또는 그 이하의 이온방사선에 노출시켜 교차결합된다.

섬유들은 120°C로 가열하였고, 이들의 원래 길이의 4 내지 약 14배로 인발하였다. 섬유들의 인장강도는 표 1의 인발비의 함수로서 제시한다.

[표 1]

폴리에틸렌	교차결합	다음의 인발비에서 인장강도 (psi $\times 10^{-3}$)				
		5	6	8	10	13
I 알라톤 7030	있음	42	52	80	110	130
J 알라톤 7030	없음	--	37	52	84	102
K 마르렉스 6006	없음**	--	47	68	89	*
L 호취스트 GM 9255 (Mn, 1.2×10^4 Mw/Mn, 21)	없음**	37	44	78	86	*

* 13X 인발비 이하에서 시료파괴

** 조사된 시료들은 교차결합되지 않은 섬유들의 시료들과 I 사이의 중간결과를 제공하나 낮은 인발비에서 파열된다.

본 발명은 바람직한 특성 구현에 따라 본 명세서에 설명되었지만, 많은 수정 및 변하는 이 분야의 당업자들에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 정신 및 범위내에 포함됨으로써 모든 이러한 수정 및 변화를 보호하기 위해 첨부한 특허청구의 범위를 작성한다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

(a) 폴리에틸렌, 플루오르화 폴리비닐리덴, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리아미드 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 중합체 물질의 섬유를 제조하는 단계, 단, 중합체 물질이 폴리에틸렌인 경우 폴리에틸렌의 분자량 분포 M_w/M_n 은 약 2 내지 약 10의 범위내에 있는 것을 전제 조건으로 한다. (M_w 는 중량평균 분자량이고 M_n 은 수평균분자량이다); (b) 중합체 물질을 교차결합시키는 단계; (c) (i) 중합체물질이 비정질인 경우 중합체물질의 유리전이온도 T_g 이상인 T_1 온도로 가열하고, (ii) 중합체물질이 결정인 경우 중합체물질의 2차전이온도 T_{ac} 이상이면서 결정용융온도 T_m 이하인 T_1 온도로 가열하는 단계; (d) 가열된 섬유를 분당 최소한 약 200%의 속도에서 최소한 약 2의 인발비로 인발하는 단계; 그리고 (e) 인발된 섬유를 냉각시키는 단계로 이루어지며, 그로써 인장강도가 최소한 약 70,000psi이고, 25°C에서 최소한 1시간 동안 15,000psi의 응력이 가해져서 섬유의 변형을 초래하게 될때, 응력이 제거된 후 변형되기 전의 배열로 실질적으로 완전히 회복될 수 있는 섬유가 얻어지는, 고강도, 고프리프회복 중합체 섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 교차결합단계에서 중합체 물질이 방사선조사에 의해 교차결합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 교차결합단계에서 중합체 물질이 전자광선 가속기로부터 약 2 내지 약 35Mrads의 양의 전자광선을 중합체 물질에 조사시킴으로써 교차결합됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 인발단계에서 섬유는 최초 길이의 최소한 10배로 인발됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 인발단계에서 섬유가 분당 최소한 2,000%의 속도로 인발됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 중합체물질이 플루오르화 폴리비닐리덴으로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 중합체물질이 에틸렌-테트라플루오로 에틸렌 공중합체로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 중합체물질이 폴리아미드로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 중합체물질이 폴리부틸렌 테레프탈레이트로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

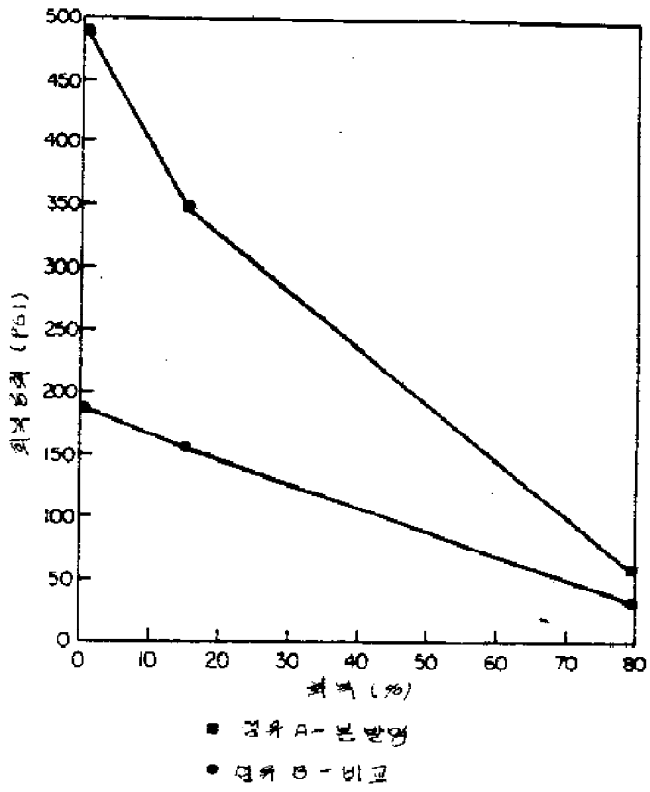
제 1 항에 있어서, 중합체물질이 폴리에틸렌으로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

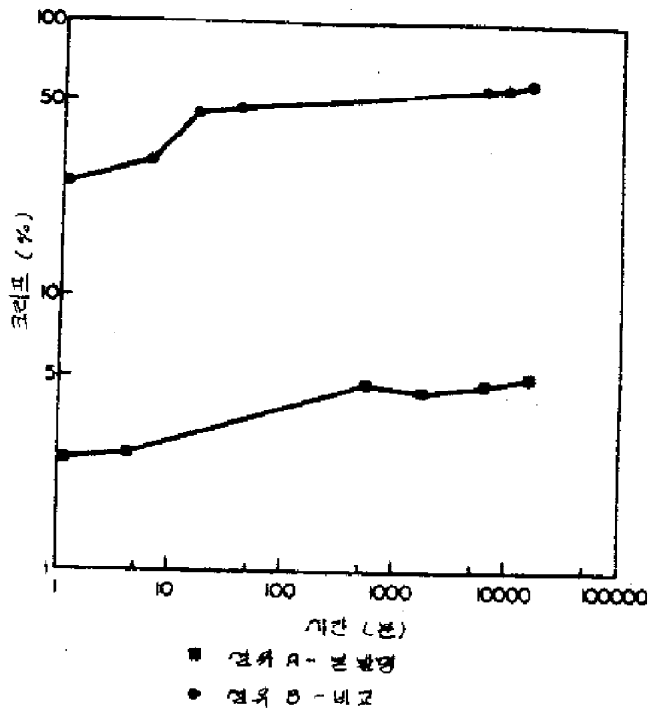
제10항에 있어서, 폴리에틸렌의 M_w 가 최소한 50,000임을 특징으로 하는 방법.

도면

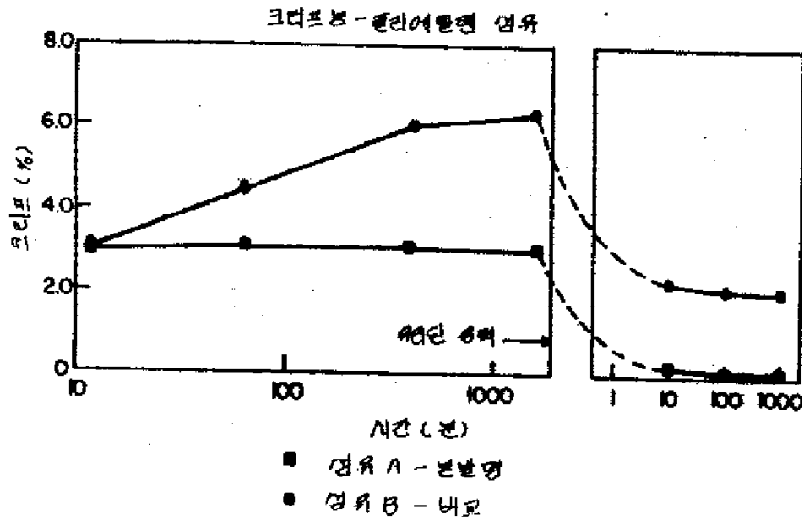
도면1



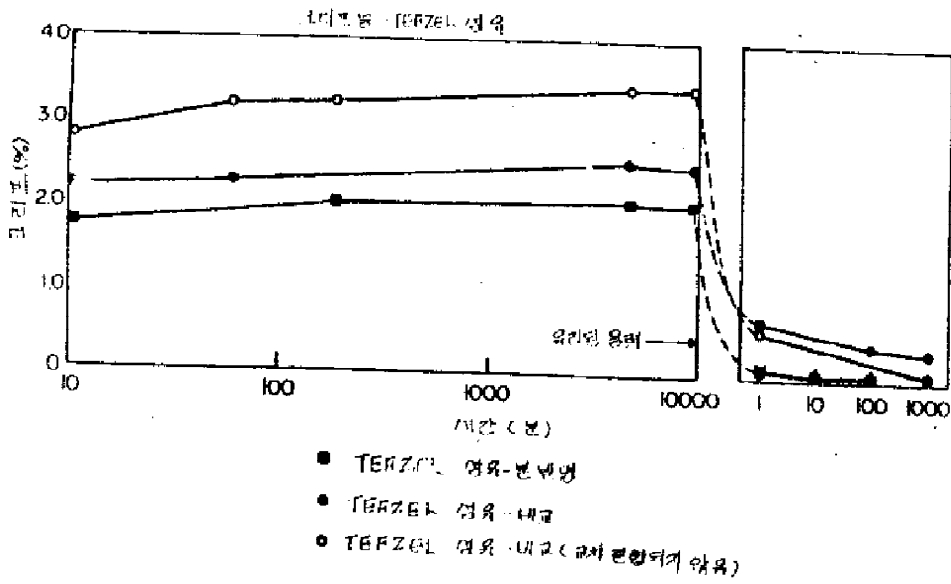
도면2



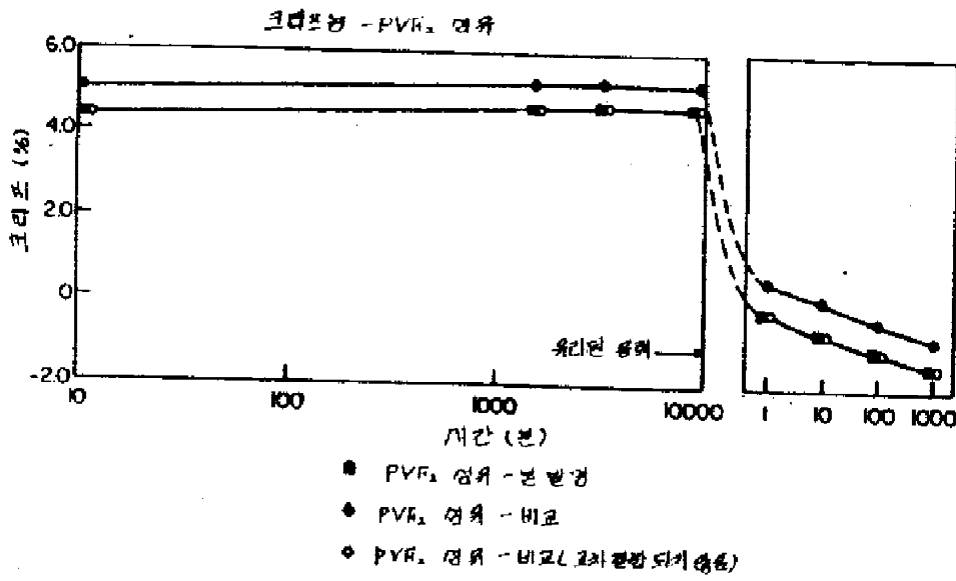
도면3



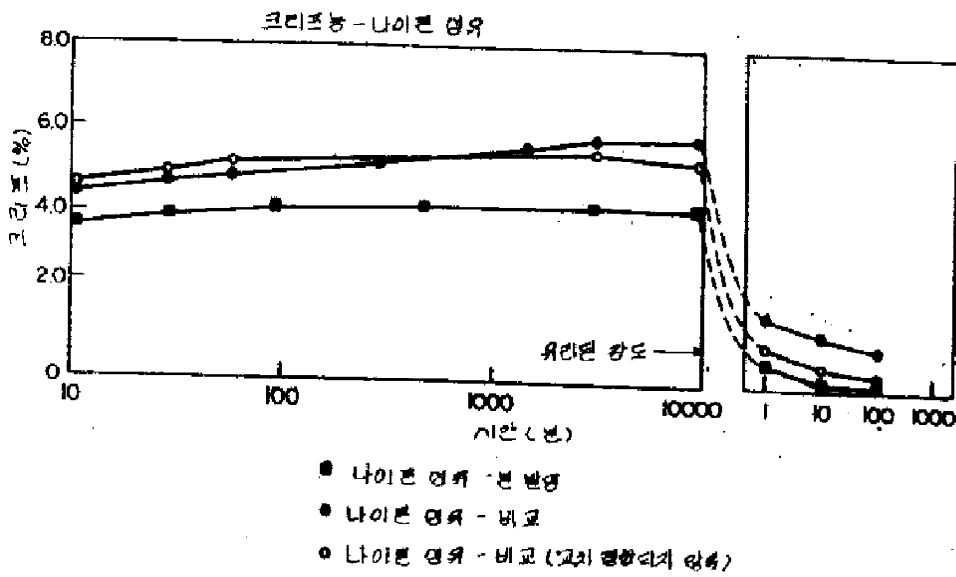
도면4



도면5



도면6



도면7

