



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007112312/12, 01.09.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
01.09.2005(30) Конвенционный приоритет:  
03.09.2004 US 10/934,675  
19.08.2005 US 11/206,838

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2008

(45) Опубликовано: 10.05.2010 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 0024952 A, 04.05.2000. US 5443904 A,  
22.08.1995. US 4663101 A, 05.05.1987. US  
4551296 A, 05.11.1985. SU 1838465 A3,  
30.08.1993. SU 1796689 A1, 23.02.1993.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 03.04.2007(86) Заявка РСТ:  
US 2005/031496 (01.09.2005)(87) Публикация РСТ:  
WO 2006/124054 (23.11.2006)Адрес для переписки:  
119034, Москва, Пречистенский пер., 14, стр.  
1, 4-й этаж, "Гоулингз Интернэшнл Инк.",  
пат.пов. Ю.В.Дементьевой, рег.№ 560

(72) Автор(ы):

ТАМ Томас Ию-Тай (US),  
МУР Роналд А. (US),  
ТУМЕЙ Коноур Дж. (US),  
ЖУ Кванг (US),  
АРНЕТТ Чарлз Р. (US),  
ТАН Чок Б. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ХОНЕЙВЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ ИНК. (US)

## (54) ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ ПРЯЖА И СПОСОБ ЕЕ ВЫТЯЖКИ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Предлагаются сформованные методом гель-технологии варианты полиэтиленовой комплексной пряжи, обладающей высокой степенью молекулярного и кристаллического упорядочения, и способы вытяжки для их изготовления. Способ вытяжки комплексной гель-формованной пряжи включает формирование исходной комплексной гель-формованной пряжи из полиэтилена с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, с

менее чем примерно двумя металлическими группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов. Затем осуществляют пропускание исходной пряжи со скоростью  $V_1$  м/мин через горячую камеру с принудительной конвекцией и длиной пути пряжи  $L$  метров, причем на пути пряжи расположены одна или более зон с температурами от 130°C до 160°C. Далее обеспечивают непрерывное пропускание исходной пряжи через горячую камеру и вне ее со скоростью на выходе  $V_2$  м/мин, при котором

выполняются следующие уравнения 1-4:

$$0.25 \leq L/V_1 \leq 20, \text{ мин} \quad \text{Уравнение 1}$$

$$3 \leq V_2/V_1 \leq 20 \quad \text{Уравнение 2}$$

$$1.7 \leq (V_2 - V_1)/L \leq 60, \text{ мин}^{-1} \quad \text{Уравнение 3}$$

$$0.20 \leq 2L/(V_1 + V_2) \leq 10, \text{ мин.} \quad \text{Уравнение 4}$$

Изобретения обеспечивают получение

пряжи с высокой упорядоченностью молекулярных микроструктур и изделий из пряжи с исключительной способностью к защите от поражающего действия огнестрельного оружия. 18 н. и 26 з.п. ф-лы, 12 ил., 4 табл.

RU 2388856 C2

RU 2388856 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*D01F 6/04* (2006.01)  
*D01D 5/12* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007112312/12, 01.09.2005**

(24) Effective date for property rights:  
**01.09.2005**

(30) Priority:  
**03.09.2004 US 10/934,675**  
**19.08.2005 US 11/206,838**

(43) Application published: **20.10.2008**

(45) Date of publication: **10.05.2010 Bull. 13**

(85) Commencement of national phase: **03.04.2007**

(86) PCT application:  
**US 2005/031496 (01.09.2005)**

(87) PCT publication:  
**WO 2006/124054 (23.11.2006)**

Mail address:  
**119034, Moskva, Prechistenskij per., 14, str. 1,**  
**4-j ehtazh, "Goulingz Internehshnl Ink.",**  
**pat.pov. Ju.V.Dement'evoj, reg.№ 560**

(72) Inventor(s):  
**TAM Tomas Iju-Taj (US),**  
**MUR Ronald A. (US),**  
**TUMEJ Konor Dzh. (US),**  
**ZhU Kvang (US),**  
**ARNETT Charlz R. (US),**  
**TAN Chok B. (US)**

(73) Proprietor(s):  
**KhONEJVELL INTERNEhShNL INK. (US)**

**(54) POLYETHYLENE YARN AND METHOD OF ITS PULLING (VERSIONS)**

(57) Abstract:  
FIELD: machine building.  
SUBSTANCE: method for pulling complex gel-formed yarn consists in forming source complex gel-formed yarn out of polyethylene with specified viscosity in deca-hydro-naphthalene at 135°C from approximately 5 dcl/g to 35 dcl/g with less, than approximately two throwing groups per thousand atoms of carbon and less, than approximately 2 wt % of other components. Further source yarn is run at velocity  $V_1$  m/min through a hot chamber with forced convection; notably, one or more zones with temperature from 130° C to 160°C are located on the

path of yarn. Then source yarn is continuously run through the hot chamber and outside it with velocity  $V_2$  m/min at output whereat the following equations 1-4 are followed:  $0.25 \leq L/V_1 \leq 20$ , min equation 1;  $3 \leq V_2/V_1 \leq 20$  equation 2;  $1.7 \leq (V_2-V_1)/L \leq 60$ ,  $\text{min}^{-1}$  equation 3;  $0.20 \leq 2L/(V_1+V_2) \leq 10$ , min equation 4.

EFFECT: facilitating production of yarn with high order of molecular micro-structures and items out of yarn with exceptional capability to protection from damage effect of gun.

44 cl, 12 dwg, 4 tbl, 17 ex

RU 2 388 856 C 2

RU 2 388 856 C 2

## Область техники

Настоящее изобретение относится к тянутым полиэтиленовым комплексным пряжам и изделиям из них. Изобретение также относится к способу вытяжки гель-формованных пряжей и полученным таким образом тянутым пряжам. Тянутые пряжи используют для компенсации ударов и сопротивления поражающему действию огнестрельного оружия в бронежилетах, касках, нагрудных защитных пластинах, вертолетных сидениях, защитных экранах и в других случаях; в композитных материалах для спортивного оборудования, например, каяков, каноэ, велосипедов и лодок, а также в материалах для рыболовства, парусов, тросов, шовных нитей и тканей.

## Уровень техники

Для того чтобы оценить перспективы настоящего изобретения, следует напомнить, что полиэтилен стал промышленным продуктом примерно на сорок лет раньше появления первого процесса гель-формования в 1979 г. До тех пор полиэтилен считался малопрочным веществом с малой жесткостью. Из теории было известно, что неразветвленная молекула полиэтилена должна быть очень прочной благодаря высокой прочности связи углерод-углерод. Однако все предлагавшиеся способы вытягивания полиэтиленовых волокон приводили к «скрученным» (ламеллярным) молекулярным структурам, которые неэффективно передают нагрузку через волокно и ослабляют его.

«Гель-формованные» полиэтиленовые волокна изготавливают путем вытяжки раствора сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), охлаждения нитей раствора до состояния геля и затем удаления растворителя. Одну или более нитей раствора, нитей геля и нитей, не содержащих растворителя, вытягивают до состояния с высокой степенью упорядоченности. Способ вытягивания геля препятствует образованию ламеллярных структур из скрученных цепей и способствует образованию структур из «протяженных цепей», которые более эффективно передают растягивающие нагрузки.

Первое описание изготовления и вытяжки нитей СВМПЭ по гель-методу приведено в работе P.Smith, P.J.Lemstra, B.Kalb and A.J.Pennings, Poly. Bull., 1, 731 (1979).

Единичные нити вытягивали из 2 мас. % раствора в декалине, охлаждали до состояния геля и затем растягивали путем упаривания декалина в горячей воздушной камере при 100-140°C.

Более современные способы (см., например, патенты US 4551296, 4663101 и 6448659) предлагают вытягивание всех трех нитей, а именно нитей раствора, гелевых нитей и нитей, не содержащих растворителя. Способ вытягивания волокон высокомолекулярного полиэтилена описан в патенте US 5741451. См. также US-A-2005/0093200.

Можно назвать несколько причин, объясняющих необходимость вытяжки гель-формованных полиэтиленовых нитей и пряжи. Конечные способы применения могут потребовать, чтобы нити и пряжа имели низкие значения  $d_{50}$  (плотности волокна). С помощью формования по гель-технологии трудно получать нити с низким значением  $d_{50}$ . Растворы СВМПЭ имеют очень высокую вязкость, и для их экструзии через узкие фильеры необходимо применять избыточное давление. Поэтому предпочтительным подходом к изготовлению нитей с малым значением  $d_{50}$  является использование фильер с более крупными отверстиями и последующее растягивание. Другим доводом в пользу растягивания может быть потребность в высокой способности к растяжению. Способность к растяжению гель-формованных

полиэтиленовых нитей обычно улучшается при увеличении соответствующего индекса растяжения. Еще одним доводом в пользу растягивания может быть достижение особой микроструктуры нитей, необходимой для получения специфических свойств, например, высокого сопротивления поражающему действию огнестрельного оружия.

5 Гель-формованную комплексную пряжу из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) производят в настоящее время многие компании, в том числе Honeywell International Inc., DSM N.V., Toyobo Co., Ltd., Ningbo Dacheng and Tongyizhong Specialty Fibre Technology and Development Co., Ltd.

10 Хотя способ гель-формования приводит к получению волокон без ламелл со скрученными цепями на поверхности, тем не менее молекулы в волокнах гель-формованного СВМПЭ могут содержать нерегулярные участки цепи, как это следует из данных инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного  
15 рассеяния. Нерегулярные участки представляют собой перегибы зигзагообразной молекулы полиэтилена, которые создают дислокации в орторомбической кристаллической структуре. Расчетная прочность идеального полиэтиленового волокна с протяженными цепями, состоящего целиком из последовательностей транс- $(\text{CH}_2)_n$ -групп, гораздо выше реально достигаемой в настоящее время. Прочность  
20 волокна и комплексной пряжи зависит от множества факторов, и предполагается, что более совершенная структура полиэтиленового волокна, состоящего из молекул в виде более длинных прямоцепочечных участков, будет играть самую важную роль во многих способах применения, например, в материалах для защиты от огнестрельного  
оружия.

25 Поэтому существует необходимость в изготовлении гель-формованной пряжи из комплексных нитей СВМПЭ с повышенной регулярностью молекулярной структуры. Одним из признаков такого совершенства структуры являются более длинные прямоцепочечные участки, целиком состоящие из последовательностей транс- $(\text{CH}_2)_n$ -  
30 групп, как это следует из данных спектроскопии комбинационного рассеяния. Другим параметром является больший «параметр внутрицепного взаимодействия в процессе плавления», который можно определить методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Еще одним параметром является существование двух  
35 орторомбических кристаллических компонентов, которые можно определить методом рентгеновской дифракции. Еще один подход основан на уникальном динамическом механическом анализе (ДМА), который позволяет обнаруживать более упорядоченную микроструктуру.

Динамический механический анализ (ДМА) основан на приложении динамического  
40 усилия или напряжения к образцу и анализе отклика, который характеризует такие механические свойства, как модуль упругости ( $E'$ ), модуль вязкости ( $E''$ ) и коэффициент затухания или тангенс дельта ( $\delta$ ), в зависимости от температуры и/или частоты. Метод ДМА в приложении к полимерам описан К.Р. Menard в "Encyclopedia of  
45 Polymer Science and Technology", Volume 9, P.563-589, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004. Menard показал, что метод ДМА очень чувствителен к движениям молекул в полимерных цепях и является эффективным средством для оценки изменений в этих  
50 движениях. Области температур, в которых происходят изменения в движениях молекул, отмечаются отклонениями значений  $E'$ ,  $E''$  или тангенса  $\delta$  от базовой линии и называются исследователями как области «релаксации» и «дисперсии». Исследование многих полимеров методом ДМА позволило обнаружить существование трех температурных областей, связанных с отклонениями, обозначаемых как альфа ( $\alpha$ ), бета ( $\beta$ ) и гамма ( $\gamma$ ).

Khanna и др., *Macromolecules*, 18, 1302-1309 (1985) при изучении полиэтиленов в широком интервале плотностей (линейности) отнесли  $\alpha$ -дисперсию к движениям молекул скрученных цепей, петель и связок молекул в граничных областях кристаллических пластинок. Интенсивность  $\alpha$ -дисперсии возрастет с увеличением  
 5 толщины пластинок.  $\beta$ -Дисперсия была отнесена к движениям молекул в граничных областях между аморфными пластинками. Источник  $\gamma$ -дисперсии не ясен, но предполагается, что она связана в основном с аморфными областями. Khanna и др. отмечают, что К.М.Sinnott, *J. Appl Phys.*, 37, 3385 (1966) предположил, что  $\gamma$ -дисперсия  
 10 обусловлена дефектами в кристаллической фазе. В той же работе Khanna et al. связали  $\alpha$ -дисперсию с изменениями в движениях молекул выше примерно  $5^{\circ}\text{C}$ ,  $\gamma$ -дисперсию с изменениями в интервале от примерно  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $5^{\circ}\text{C}$  и  $\beta$ -дисперсию с изменениями при температурах от примерно  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $-120^{\circ}\text{C}$ .

R.H.Boyd, *Polymer*, 26, 323 (1985) установил, что с повышением степени кристалличности  $\gamma$ -дисперсия проявляет тенденцию к уширению. Roy и др.,  
 15 *Macromolecules*, 21(6), 1741 (1988) при изучении пленок СВМПЭ, полученных по гелевой технологии из разбавленного раствора (0.4% мас./об), обнаружил, что  $\gamma$ -дисперсия исчезает при растягивании образца в горячем состоянии за пределами области 150:1. К.Р.Menard (цит. выше) отметил корреляцию жесткости с  $\beta$ -дисперсией.

В патенте US 5443904 высказано предположение, что высокие значения тангенса  $\delta$  в  $\gamma$ -дисперсии могут указывать на большое сопротивление к воздействию высокой скорости и что большой температурный пик модуля вязкости в  $\alpha$ -дисперсии указывает на необычные физические свойства при комнатной температуре.

25 Целью настоящего изобретения является предложение способов вытягивания для получения пряжи с исключительно высокой упорядоченностью молекулярных микроструктур и изделий из них с исключительно высокой способностью к защите от поражающего действия огнестрельного оружия.

### 30 СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение предлагает способ вытягивания гель-формованной комплексной пряжи, включающий стадии:

а) формование исходной комплексной гель-формованной полиэтиленовой пряжи с  
 35 характеристической вязкостью в декалине при  $135^{\circ}\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 35 дл/г с примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас. % других компонентов;

б) пропускание исходной пряжи со скоростью  $V_1$  м/мин через горячую воздушную камеру с принудительной конвекцией и длиной пути пряжи  $L$  метров, причем на пути  
 40 пряжи расположены одна или более зон с температурами от  $130^{\circ}\text{C}$  до  $160^{\circ}\text{C}$ ;

в) непрерывное пропускание исходной пряжи через горячую воздушную камеру и вне ее со скоростью на выходе  $V_2$  м/мин при выполнении следующих уравнений 1-4

$$0.25 \leq L / V_1 \leq 20, \text{ мин} \quad \text{Уравнение 1}$$

$$3 \leq V_2 / V_1 \leq 20 \quad \text{Уравнение 2}$$

$$1.7 \leq (V_2 - V_1) / L \leq 60, \text{ мин}^{-1} \quad \text{Уравнение 3}$$

$$0.20 \leq 2L / (V_1 + V_2) \leq 10, \text{ мин.} \quad \text{Уравнение 4}$$

Изобретение включает в себя новую полиэтиленовую комплексную пряжу,  
 50 включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^{\circ}\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас. % других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02 и

нити пряжи характеризуются пиком функции  $F(L)$  распределения длин упорядоченных участков при длине прямой цепи  $L$ , равной по меньшей мере 35 нм, определяемой при 23°C по низкочастотной полосе в спектре комбинационного рассеяния, связанной с продольными акустическими колебаниями (LAM-1).

Изобретение охватывает также новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас. % других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02, а нити пряжи характеризуются «параметром внутрицепного взаимодействия»  $\nu$ , равным по меньшей мере примерно 535.

Изобретение включает в себя также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, содержащую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас. % других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02, причем интенсивная линия (002) на рентгенограмме одной нити пряжи, измеренная при комнатной температуре под нагрузкой и без нее, наблюдается в виде двух разных пиков.

Изобретение включает в себя также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, представляющую собой полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас. % других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в интервале 10-100 рад/сек пиковая величина модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии составляет менее 175 МПа над базовой линией, проходящей через края пика  $\gamma$ -дисперсии.

Изобретение включает в себя также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас. % других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек в интервале температур 50-125°C и частоте 10 рад/сек отсутствует пик модуля вязкости, имеющего полную ширину на половине высоты, равную по меньшей мере 10°C.

Изобретение включает в себя также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас. % других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids

Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек интегральная интенсивность  $\gamma$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\gamma$ -дисперсии, составляет по меньшей мере 90 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

Изобретение охватывает также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамической силы, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек величина пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии составляет менее 175 МПа над базовой линией, проходящей через края пика, и интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края дисперсии, составляет по меньшей мере 90 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

Изобретение охватывает также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 100 рад/сек интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, составляет по меньшей мере 107 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

Изобретение включает в себя также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 100 рад/сек величина пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии составляет менее 225 МПа над базовой линией, проходящей через края пика  $\gamma$ -дисперсии, и интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края дисперсии, составляет по меньшей мере 107 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

Изобретение включает в себя также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids



Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в интервале 10-100 рад/сек отношение пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии, при той же температуре, что и указанный пик, менее 1.05:1.

Изобретение включает в себя также новую полиэтиленовую пряжу с комплексной нитью, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек отношение пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии при той же температуре, что и указанный пик, равно меньше 1:05:1 и интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, составляет по меньшей мере 90 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

Изобретение также включает в себя изделия, содержащие предлагаемую пряжу.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура 1 показывает низкочастотный спектр комбинационного рассеяния и выделенную спектральную область LAM-1 для нити из промышленной комплексной гель-формованной пряжи СВМПЭ (пряжа SPECTRA® 900).

Фигура 2(a) представляет график функции распределения длин упорядоченных участков E(L), определенной по спектральной линии LAM-1 на фигуре 1.

Фигура 2(b) представляет график функции распределения длин упорядоченных участков E(L), определенной по спектральной линии LAM-1, для нити из промышленной комплексной гель-формованной пряжи СВМПЭ (пряжа SPECTRA® 900).

Фигура 2 (c) представляет график функции распределения длин упорядоченных участков E(L), определенной по спектральной LAM-1, для нитей данного изобретения.

Фигура 3 представляет данные дифференциальной сканирующей калориметрии при скоростях нагрева 0.31, 0.62 и  $1.25^\circ\text{K}/\text{мин}$  для отрезка нити весом 0.03 мг из пряжи из комплексной пряжи данного изобретения, разрезанной на кусочки длиной 5 мм, расположенные параллельными рядами в металлической фольге из сплава Вуда и помещенные в открытой лодочке.

Фигура 4 представляет рентгеновскую микрофотографию одной нити, взятой из комплексной пряжи данного изобретения.

Фигура 5 представляет графики модуля вязкости на частотах ДМА 10 и 100 рад/сек для образца тянутой пряжи СВМПЭ первого предшествующего уровня техники.

Фигура 6 представляет графики модуля вязкости на частотах ДМА 10 и 100 рад/сек для образца тянутой пряжи СВМПЭ второго предшествующего уровня техники.

Фигура 7 представляет графики модуля вязкости на частотах ДМА 10 и 100 рад/сек для образца тянутой пряжи СВМПЭ третьего предшествующего уровня техники.

Фигура 8 представляет графики модуля вязкости на частотах ДМА 10 и 100 рад/сек для образца тянутой пряжи СВМПЭ четвертого предшествующего уровня техники.

Фигура 9 представляет графики модуля вязкости на частотах ДМА 10 и 100 рад/сек для образца тянутой пряжи СВМПЭ пятого предшествующего уровня техники.

Фигуры 10-12 представляют графики модуля вязкости на частотах ДМА 10 и 100 рад/сек для образца комплексной пряжи СВМПЭ данного изобретения.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном варианте изобретение предлагает способ вытяжки комплексной гель-формованной пряжи, включающий стадии:

а) формование исходной гель-формованной пряжи из комплексной полиэтиленовой нити с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов;

б) пропускание исходной пряжи со скоростью  $V_1$  м/мин через горячую камеру с принудительной конвекцией и длиной пути пряжи  $L$  метров, причем на пути пряжи расположены одна или более зон с температурой от 130°C до 160°C;

в) непрерывное пропускание исходной пряжи через горячую камеру и вне ее со скоростью на выходе  $V_2$  м/мин, при выполнении следующих уравнений 1-4

$$0.25 \leq L / V_1 \leq 20, \text{ мин} \quad \text{Уравнение 1}$$

$$3 \leq V_2 / V_1 \leq 20 \quad \text{Уравнение 2}$$

$$1.7 \leq (V_2 - V_1) / L \leq 60, \text{ мин}^{-1} \quad \text{Уравнение 3}$$

$$0.20 \leq 2L / (V_1 + V_2) \leq 10, \text{ мин.} \quad \text{Уравнение 4}$$

Для целей настоящего изобретения волокно является растянутым, так что длина волокна гораздо больше, чем ширина и толщина. Соответственно использованный термин «волокно» включает одну или множество нитей, лент, полосок и т.п., поперечные сечения которых имеют правильную или неправильную форму по всей длине или на отдельных участках. Пряжа представляет собой совокупность непрерывных волокон или кусочков волокна.

Предпочтительно, чтобы исходная вытягиваемая комплексная пряжа, в частности в указанном выше способе, включала полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине от примерно 10 до 30 дл/г, более предпочтительно примерно 10-25 дл/г и наиболее предпочтительно примерно 12-20 дл/г. Предпочтительно, чтобы исходная вытягиваемая комплексная пряжа включала полиэтилен с примерно одной метильной группой на тысячу атомов углерода, более предпочтительно менее чем 0.5 метильной группы на тысячу атомов углерода и меньше чем примерно 1 мас.% других компонентов.

Гель-формованная полиэтиленовая комплексная пряжа, вытягиваемая способом по настоящему изобретению, может быть предварительно растянутой или может быть в основном в ненатянутом состоянии. Способ формования исходной гель-формованной полиэтиленовой пряжи может быть одним из способов, описанных в патентах US 4551296, 4663101, 5741451 и 6448659.

Прочность на разрыв исходной пряжи может быть в интервале примерно 2-76, предпочтительно 5-66, более предпочтительно примерно 7-51 грамм на денье (г/д) по стандарту ASTM D2256-02 на измеренной длине 10 дюймов (25.4 см) и при налагаемом усилии 100%/мин.

Известно, что гель-формованные полиэтиленовые пряжи можно вытягивать в горячей камере, в горячей трубе, между нагретыми валками или на нагретой поверхности. В WO 02/34980 A1 описана горячая камера для вытяжки. Авторы установили, что вытяжка гель-формованной комплексной пряжи СВМПЭ наиболее

эффективно и производительно проводить в горячей камере с принудительной конвекцией в узком интервале обозначенных условий. Необходимо, чтобы на пути пряжи в камере находились одна или больше зон с регулируемой температурой, причем каждая зона имеет температуру примерно 130-160°C. Предпочтительно так  
5 регулировать температуру в зоне, чтобы она менялась не более чем на  $\pm 2^\circ\text{C}$  (в целом меньше  $4^\circ\text{C}$ ), более предпочтительно с точностью меньше  $\pm 1^\circ\text{C}$  (в целом меньше  $2^\circ\text{C}$ ).

Обычно пряжа поступает в вытяжную камеру при температуре ниже температуры камеры. С другой стороны, вытяжка пряжи является диссипативным процессом,  
10 генерирующим тепло. Поэтому для быстрого нагрева пряжи до температуры вытяжки и поддержания пряжи при регулируемой температуре необходимо обеспечить эффективную теплопередачу между пряжей и воздухом в камере. Предпочтительно, чтобы воздух циркулировал в камере в турбулентном режиме. Предпочтительно, чтобы средняя по времени скорость воздуха вблизи пряжи была примерно 1-200  
15 м/мин, более предпочтительно примерно 2-100 м/мин и наиболее предпочтительно примерно 5-100 м/мин.

Путь пряжи в камере может проходить по прямой от входа до выхода. Альтернативно путь может быть возвратно-поступательным («зигзаг»), вверх и вниз  
20 и/или обратно и вперед вдоль камеры вокруг натяжных валков или внутренних движущих валков. Предпочтительно, чтобы путь пряжи в камере представлял собой прямую линию от входа до выхода.

Профиль растяжения пряжи в камере устанавливается путем регулирования сопротивления на натяжных валках, заданием скорости внутренних движущих валков  
25 и температурного профиля в камере. Пряжа может быть растянута сильнее путем увеличения сопротивления на натяжных валках, увеличения разности скоростей последовательных движущих валков или снижения температуры в камере. Растяжение пряжи в камере может осуществляться путем чередующихся подъемов и падений или  
30 может стационарно возрастать от входа до выхода, или оно может быть постоянным. Предпочтительно, чтобы растяжение пряжи в любом месте камеры было постоянным, несмотря на эффект сопротивления воздуха, или возрастало по ходу камеры. Наиболее предпочтительно, чтобы растяжение пряжи в любом месте камеры было постоянным несмотря на эффект сопротивления воздуха.

Способ вытяжки настоящего изобретения предлагает одновременную вытяжку ниток комплексной пряжи. Обычно пучки вытягиваемой геле-формованной  
35 полиэтиленовой пряжи помещают на шпулярник. Концы ниток пряжи подают параллельно со шпулярника через первый ряд валков, который устанавливает скорость подачи в камеру для вытягивания, и затем через камеру и наружу на  
40 конечный ряд валков, который задает скорость выхода пряжи и также охлаждает пряжу до комнатной температуры при растяжении. Натяжение пряжи во время охлаждения поддерживают на достаточном уровне, чтобы сохранить пряжу в вытянутом виде несмотря на термическое сокращение.

Производительность процесса вытяжки можно оценить по массе вытянутой пряжи, которую можно получить в единицу времени в расчете на одну нитку пряжи.  
45 Предпочтительно, чтобы производительность способа была больше примерно 2 г/мин на одну нитку пряжи, более предпочтительно больше примерно 4 г/мин на нитку  
50 пряжи.

Во втором варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  
135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, меньше чем с двумя метильными группами на

тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02 и нити пряжи характеризуются пиком функции  $F(L)$  распределения длин упорядоченных участков при длине прямой цепи  $L$ , равной по 5 меньшей мере 35 нм и предпочтительно по меньшей мере 40 нм при 23°C, определенной по полосе продольных акустических волн (LAM-1) в низкочастотном спектре комбинационного рассеяния.

В третьем варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую 10 пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, меньше чем двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02, а нити пряжи характеризуются «параметром 15 внутрицепного взаимодействия в процессе плавления»  $\nu$ , равным по меньшей мере примерно 535.

В четвертом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в 20 декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, меньше чем двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02, причем интенсивный рефлекс (002) на рентгенограмме 25 одной нити пряжи при комнатной температуре без нагрузки наблюдается в виде двух отдельных пиков.

Предпочтительно, чтобы полиэтиленовая пряжа данного изобретения и, в частности, вариантов изобретения с первого по четвертый имела характеристическую вязкость в декалине при 135°C от примерно 7 дл/г до 30 дл/г, меньше чем примерно 30 одну метильную группу на тысячу атомов углерода, меньше чем 1 мас.% других компонентов и прочность на разрыв по меньшей мере 22 г/д.

Далее изобретение включает тянутые комплексные полиэтиленовые пряжи с уникальными характеристиками ДМА, которые отражают уникальные 35 микроструктуры и превосходные свойства защиты от огнестрельного оружия. Такие пряжи здесь описаны в вариантах изобретения от пятого до двенадцатого.

В пятом варианте в сравнении с гель-формованными комплексными пряжами предшествующего уровня техники пряжа настоящего изобретения характеризуется пиком с очень малой амплитудой в гамма-дисперсии. Точнее, в этом варианте 40 изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую: полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по 45 данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в интервале 10-100 рад/сек величина пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии составляет менее 175 МПа над базовой 50 линией, проходящей через края пика  $\gamma$ -дисперсии.

В шестом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при

135°С от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек, в интервале температур 50-125°С отсутствует пик модуля вязкости, имеющего полную ширину на половине высоты, равную по меньшей мере 10°С.

В седьмом варианте комплексная пряжа настоящего изобретения обладает уникально высокой интегральной интенсивностью  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости. Интегральную интенсивность  $\beta$ -дисперсии определяют как площадь между графиком модуля вязкости в методе ДМА и базовой линией, проходящей через края полной  $\gamma$ -дисперсии, как показано на фигуре 5.

В этом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°С от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамическом усилении  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек интегральная интенсивность модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, составляет по меньшей мере 90 ГПа·°С.

Предпочтительно, чтобы  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости состояла из двух компонентов. Также предпочтительно, чтобы для модуля вязкости не было видно пика в интервале температур 50-125°С с полной шириной на полувысоте по меньшей мере 10°С.

В восьмом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°С от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек величина пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии составляет менее 175 МПа над базовой линией, проходящей через края пика; и интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, составляет по меньшей мере 90 ГПа·°С. Предпочтительно, чтобы величина пика модуля вязкости для  $\gamma$ -дисперсии была меньше 100 МПа над базовой линией, проходящей через края пика  $\gamma$ -дисперсии. Предпочтительно, чтобы  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости состояла из двух компонентов, как описано выше.

В девятом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°С от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов,

причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 100 рад/сек интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, составляет по меньшей мере 107 ГПа- $^\circ\text{C}$ . Предпочтительно, чтобы  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости состояла из двух компонентов.

В десятом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 100 рад/сек величина пика модуля вязкости для  $\gamma$ -дисперсии составляет менее 225 МПа над базовой линией, проходящей через края пика  $\gamma$ -дисперсии, и интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края дисперсии, составляет по меньшей мере 107 ГПа- $^\circ\text{C}$ . Предпочтительно, чтобы  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости состояла из двух компонентов.

В одиннадцатом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в интервале 10-100 рад/сек отношение пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии, при той же температуре, что и указанный пик, составляет меньше 1.05:1. Предпочтительно, чтобы для модуля вязкости не было видно пика в интервале температур  $50-125^\circ\text{C}$  с полной шириной на полувысоте по меньшей мере  $10^\circ\text{C}$ .

В двенадцатом варианте изобретение предлагает новую комплексную полиэтиленовую пряжу, включающую полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$  от примерно 5 дл/г до 45 дл/г, меньше чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256-02; и по данным динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом варианте растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/сек отношение пика

модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии при той же температуре, что и указанный пик, равно меньше 1.05:1 и интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, составляет по меньшей мере 90 ГПа-°С. Предпочтительно, чтобы  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости состояла из двух компонентов.

Изобретение также включает изделия из предлагаемых пряж. Изделия настоящего изобретения предпочтительно включают сетки из предлагаемых пряж. Под сеткой понимают волокна пряж, расположенных в различных конфигурациях. Например, волокна пряжи можно сформировать в войлок, вязаное или тканое волокно, нетканое волокно (хаотичной или упорядоченной ориентации), их можно расположить параллельными рядами, слоями и сформировать в ткань по любой из традиционных методик.

Предпочтительно, чтобы изделия данного изобретения включали по меньшей мере одну сетку из предлагаемой пряжи.

Более предпочтительно, чтобы изделия изобретения включали множество сеток из предлагаемой пряжи, причем сетки располагались однонаправленными слоями и волокно в одном слое было направлено под углом к направлению волокон в соседних слоях.

Тянутые гель-формованные пряжи из комплексной нити и изделия настоящего изобретения обладают исключительным сопротивлением поражающему действию огнестрельного оружия.

Методы измерения

#### 1. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния основана на изменении длины волны света, рассеянного молекулами. Когда пучок монохроматического света проходит через полупрозрачное вещество, небольшая часть света рассеивается в направлениях, отличных от направления падающего пучка. Частота наибольшей части рассеянного света не изменяется. Однако небольшая часть сдвигается по частоте по сравнению с частотой падающего пучка света. Установлено, что энергии, соответствующие сдвигам частот комбинационного рассеяния, соответствуют энергии вращательных и колебательных квантовых переходов рассеивающих молекул. В полукристаллических полимерах с только транс-последовательностью звеньев продольные акустические колебания передаются по всем этим транс-отрезкам, как по упругим стержням. Колебания цепи такого рода называются продольными акустическими волнами (LAM), и этим колебаниям соответствуют особые полосы в низкочастотной области спектра комбинационного рассеяния. Участки со скошенной конформацией в полиэтиленовых цепях ограничивают распространение акустических колебаний. Понятно, что в реальном веществе имеется статистическое распределение длин транс-сегментов. Более упорядоченное вещество будет характеризоваться распределением транс-сегментов, отличным от менее упорядоченного вещества. В статье, озаглавленной «Определение распределения длин прямоцепочечных сегментов в кристаллическом полиэтилене на основании полосы LAM-1 в спектре комбинационного рассеяния», R.G. Snyder et al, J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., 16, 1593-1609 (1978), описаны теоретические основы определения функции распределения длин упорядоченных фрагментов  $F(L)$  на основе LAM-1 спектра комбинационного рассеяния.

Функцию  $F(L)$  определяют следующим образом: пять-шесть нитей отделяют от

комплексной пряжи и помещают параллельными рядами рядом друг с другом на решетку таким образом, чтобы лазерный пучок света можно было направить вдоль этого ряда волокон и сквозь него перпендикулярно их длине. При последовательном прохождении через волокна лазерный пучок значительно ослабляется. Вектор поляризации света коллинеарен с осью волокна (XX поляризация света).

Спектры измеряют при 23°C на спектрометре комбинационного рассеяния в пределах нескольких значений волнового числа (меньше примерно 4 см<sup>-1</sup>) возбуждающего света. Примером такого спектрометра является спектрометр SPEX Industries, Inc, Metuchen, New Jersey, Model RAMALOG®5, в монохроматоре которого используется He-Ne-лазер. Спектры комбинационного рассеяния записывают в геометрии 90°, т.е. рассеянный свет регистрируют и записывают под углом 90 градусов к направлению падающего пучка света. Чтобы исключить вклад рэлеевского рассеяния, из экспериментального спектра вычитают фоновый ЛАМ-спектр вблизи центральной линии. Фоновое рассеяние описывают функцией Лоренца в форме уравнения 5 с использованием начального участка спектра комбинационного рассеяния и спектра в области 30-60 см<sup>-1</sup>, где практически нет комбинационного рассеяния от образцов, а наблюдается только фоновое рассеяние.

$$f(x) = \frac{H}{4 \cdot \left( \frac{x - x_0}{w} \right)^2 + 1} \quad (\text{формула 5})$$

где  $x_0$  - это положение пика;  $H$  - высота пика;

$w$  - полная ширина на половине максимума.

В случае, когда рядом с центральной линией в интервале примерно 4-6 см<sup>-1</sup> имеется интенсивное комбинационное рассеяние, необходимо зарегистрировать интенсивность комбинационного рассеяния в этом интервале частот по логарифмической шкале и сопоставить интенсивность на частоте 6 см<sup>-1</sup> с интенсивностью, определенной по линейной шкале. Функцию Лоренца вычитают из каждого зарегистрированного участка и получают ЛАМ-спектр соединением всех участков спектра.

На фигуре 1 приведены измеренные спектры комбинационного рассеяния для волокон, которые будут описаны ниже, а также способ вычитания фона и выделение ЛАМ-спектра.

Частота ЛАМ-1 обратно пропорциональна длине прямой цепи  $L$ , как показывает уравнение 6.

$$L = \frac{1}{2c\omega_L} \left( \frac{Eg_c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{формула 6})$$

где  $c$  - скорость света, 3×10<sup>10</sup> см/сек;

$\omega_L$  - частота ЛАМ-1, см<sup>-1</sup>;

$E$  - модуль упругости молекулы полиэтилена, g(f)/см<sup>2</sup>;

$\rho$  - плотность кристалла полиэтилена, g(m)/см<sup>3</sup>;

$g_c$  - гравитационная константа 980 (g(m)-см)/((g(f)-сек<sup>2</sup>)).

Для целей настоящего изобретения модуль упругости  $E$  принимают равным 340 ГПа, как описано у Mizushima et al., J. Amer. Chem., Soc., 71, 1320 (1949). Величина  $(g_c E / \rho)^{1/2}$  - скорость звука в кристалле полиэтилена с только транс-сегментами. При модуле упругости 340 ГПа и плотности кристалла 1000 г/см<sup>3</sup> скорость звука равна 1.844×10<sup>6</sup> см/сек.



После подстановки этих значений в ур.6 связь между длиной прямой цепи и частотой LAM-1 выражается ур.7.

$$L = \frac{307.3}{\omega_L}, \text{ нм} \quad (\text{формула 7})$$

«Функцию распределения длин упорядоченных отрезков»  $F(L)$  рассчитывают из измеренного спектра LAM-1 комбинационного рассеяния с помощью уравнения 8.

$$F(L) = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_L}{kT}\right) \omega_L^2 I_\omega \right], \text{ относит. ед.} \quad \text{Уравнение 8}$$

где  $h$  - постоянная Планка,  $6.6238 \times 10^{-27}$  эрг-см;

$k$  - константа Больцманна,  $1.380 \times 10^{-16}$  эрг/К;

$I_\omega$  - интенсивность спектра комбинационного рассеяния при частоте  $\omega_L$ , относит, ед.;

$T$  - абсолютная температура, К,

и другие величины определены выше.

Графики функции распределения длин упорядоченных участков цепи  $F(L)$ , полученной из спектра LAM-1 комбинационного рассеяния, для трех образцов полиэтилена, которые будут описаны ниже, приведены на фигурах 2(a), 2(b) и 2(c).

Предпочтительно, чтобы полиэтиленовая пряжа изобретения включала нити, для которых величина пика  $F(L)$  представляет собой длину  $L$  прямоцепочечного сегмента, равную по меньшей мере 45 нм при 23°C, определенную из полосы низкочастотного комбинационного рассеяния на продольных акустических колебаниях (LAM-1).

Предпочтительно, когда пик  $F(L)$  соответствует длине прямоцепочечного сегмента  $L$ , равной по меньшей мере 50 нм, более предпочтительно по меньшей мере 55 нм и наиболее предпочтительно 50-150 нм.

## 2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Хорошо известно, что изучение СВМПЭ методом ДСК сопряжено с систематическими ошибками, вызванными запаздыванием температуры и неэффективным теплопереносом. Во избежание потенциального влияния таких проблем для целей настоящего изобретения измерения методом ДСК проводят следующим образом. Отрезок нити массой примерно 0.03 мг режут на кусочки длиной примерно 5 мм. Резанные кусочки располагают параллельно друг другу, упаковывают в металлическую фольгу из сплава Вуда и помещают в открытую лодочку с образцом. Измерения ДСК таких образцов проводят по меньшей мере при трех различных скоростях нагрева от 2 К/мин и ниже, и полученные данные по температуре пика первого эндотермического пика плавления экстраполируют к скорости нагрева 0 К/мин.

«Параметр внутрицепного взаимодействия в процессе плавления», обозначенный греческой буквой  $\nu$ , был определен V.A.Bershtein and V.M.Egorov в книге "Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology", P.141-143, Tavistoc/Ellis Horwood, 1993. Этот параметр является мерой числа повторяющихся фрагментов цепи, таких как  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ , которые совместно участвуют в процессе плавления, и мерой размера кристаллита.

Повышенные значения  $\nu$  указывают на более протяженную кристалличность и поэтому более высокую степень порядка. «Параметр внутрицепного взаимодействия в процессе плавления» определяется здесь уравнением 9

$$\nu = 2R \frac{T_{m1}^2}{\Delta T_{m1} \cdot \Delta H^0}, \text{ безразмерн.} \quad \text{Уравнение 9}$$

где  $R$  - газовая константа, 8.31 Дж/К-моль;

$T_{m1}$  - температура первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, К;

$\Delta T_{m1}$  - ширина первого эндотермического пика плавления полиэтилена, К;

$\Delta H^\circ$  - энтальпия плавления  $-CH_2-CH_2-$ , равная 8200 Дж/моль.

Пряжи из комплексной нити настоящего изобретения включают нити с «параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления»  $\nu$ , равным по меньшей мере 535, предпочтительно по меньшей мере 545, более предпочтительно по меньшей мере 555 и наиболее предпочтительно 545-1100.

### 3. Рентгеновская дифракция

В качестве источника высокоинтенсивного рентгеновского излучения используют синхротронное излучение. Рентгеновское излучение синхротрона монохроматизируют и фокусируют на объект. От пряжи отделяют один фрагмент для исследования и направляют на него фокусированный монохроматический рентгеновский пучок. Рассеяние рентгеновского излучения на нити регистрируют с помощью электронных или фотографических средств при комнатной температуре ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ) и без внешней нагрузки. Регистрируют положение и интенсивность рефлекса (002) от орторомбических кристаллов полиэтилена. Если при сканировании рефлекса (002) интенсивность рассеяния в зависимости от угла рассеяния дважды изменяется от положительной до отрицательной, т.е. на рефлексе (002) видны два пика, это означает, что в волокне присутствуют две орторомбические кристаллические фазы.

### 4. Динамический механический анализ

Динамический механический анализ (ДМА) заключается в приложении к образцу динамического напряжения или усилия и анализе отклика, в результате чего получают характеристики механических свойств, такие как модуль упругости ( $E'$ ), модуль вязкости ( $E''$ ) и коэффициент затухания или тангенс дельта ( $\delta$ ), в зависимости от температуры и/или частоты.

Приборы для ДМА могут быть основаны на разных способах воздействия, что может повлиять на получаемые результаты. Прибор ДМА может накладывать на образец принудительную частоту, или он может быть свободно-резонансного типа. Прибор с использованием принудительной частоты может работать в разных режимах (регулирование напряжения или регулирование усилия). Поскольку в большинстве случаев динамический механический анализ полимеров проводят в интервале температур, в котором статические усилия в образце могут варьироваться в результате сжатия образца, термического расширения или текучести, необходимо иметь механизм оценки расширения образца с изменением температуры. Прибор ДМА может работать на постоянном статическом усилии в начале теста и до величины, превышающей максимальное динамическое усилие, наблюдаемое в ходе испытания. В этом режиме образец растягивается, когда он размягчен нагреванием, что приводит к возможным изменениям его морфологии. Альтернативно, прибор ДМА может автоматически регулировать и устанавливать статическое усилие, на несколько процентов превышающее динамическое усилие. В этом режиме удлинение образца и изменение морфологии во время испытания минимальны и измеренные методом ДМА свойства исходного образца до нагрева будут более репрезентативными.

Предлагаемые в изобретении пряжи и пряжи предшествующего уровня техники изучали методом ДМА в режиме пропорционально-силового растяжения со статическим усилием, составляющим 110% от динамического усилия, при динамической деформации  $0.025 \pm 0.005\%$ , скорости нагрева  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в

интервале 10-100 рад/сек. Использовали прибор ДМА модели RSA II от Rheometrics Scientific (сейчас TA Instruments, New Castle Delaware). Этот прибор ДМА работает по типу регулирования приложенного усилия.

Для целей данного изобретения области температур, в которых модуль вязкости  $E''$  отклоняется от базовой линии, названы «дисперсиями».  $\alpha$ -Дисперсию определяют как область температур выше  $5^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta$ -дисперсию определяют как область температур от  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $5^{\circ}\text{C}$  и  $\gamma$ -дисперсию - от  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $-120^{\circ}\text{C}$ .  $\beta$ -Дисперсия может состоять из двух компонентов. Компоненты  $\beta$ -дисперсии могут представлять собой плечо и два отдельных пика. Интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии определена как площадь между графиком модуля вязкости ДМА и базовой линией, проходящей через края всей  $\beta$ -дисперсии, определенная в единицах ГПа $\cdot^{\circ}\text{C}$ , как показано на фигуре 5.

Следующие примеры представлены для более полного понимания изобретения. Конкретные методики, условия, вещества, соотношения и опубликованные данные, предназначенные для объяснения принципов изобретения, являются только иллюстративными, и не следует считать, что они ограничивают объем изобретения.

#### ПРИМЕРЫ

##### Сравнительный пример 1

Гель-формованная пряжа СВМПЭ марки SPECTRA® 900 была произведена Honeywell International Inc. по патенту US 4551296. Пряжа плотности 650 денье, состоящая из 60 нитей, имела характеристическую вязкость в декалине при  $135^{\circ}\text{C}$ , равную примерно 15 дл/г. Прочность на разрыв пряжи составляла примерно 30 г/д по стандарту ASTM D2256-02, и пряжа содержала менее примерно 1 мас.% других компонентов. Пряжу вытягивали в растворе, в состоянии геля и после удаления растворителя. Условия растяжения не выходили за пределы уравнений 1-4 настоящего изобретения.

Нити этой пряжи изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния на монохроматическом спектрометре Model RAMALOG® 5, производства SPEX Industries, Inc., Metuchen, NJ, с He-Ne лазером по описанной выше методике. Спектр комбинационного рассеяния 1 и выделенный спектр LAM-1 для этого материала 3 после вычитания лоренцева спектра 2 с поправкой на фоновое рэлеевское рассеяние приведены на фигуре 1(a). Функция распределения длин упорядоченных отрезков  $F(L)$  для этого материала, определенная на основании спектра LAM-1 и уравнений 7 и 8, приведена на фигуре 2(a). Пик функции распределения длин упорядоченных отрезков  $F(L)$  приходится на длину  $L$  прямоцепочечного сегмента, равную примерно 12 нм (таблица I).

Нити этой пряжи были также изучены методом ДСК по приведенной выше методике. Температура первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, равна 415.4 К. Ширина первого эндотермического пика плавления полиэтилена составила 0.9 К. «Параметр внутрицепного взаимодействия в процессе плавления»  $\nu$ , определенный по ур.9, равен 389 (таблица I).

Одну нить из этой пряжи изучали методом рентгеновской дифракции по описанной выше методике. На рефлекс (002) виден только один пик (таблица 1).

##### Сравнительный пример 2

Гель-формованная пряжа СВМПЭ марки SPECTRA® 1000 произведена Honeywell International Inc. по патентам US 4551296 и 5741451. Пряжа плотности 1300 денье, состоящая из 240 нитей, имела характеристическую вязкость в декалине при  $135^{\circ}\text{C}$ , равную примерно 14 дл/г. Прочность на разрыв пряжи составляла примерно 35 г/д по

стандарту ASTM D2256-02, и пряжа содержала менее примерно 1 мас.% других компонентов. Пряжу вытягивали в растворе, в состоянии геля и после удаления растворителя. Условия растяжения не выходили за пределы уравнений 1-4 настоящего изобретения.

5 Нити этой пряжи изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния на монохроматическом спектрометре Model RAMALOG® 5, производства SPEX Industries, Inc., Metuchen, NJ, с He-Ne лазером по описанной выше методике. Спектр комбинационного рассеяния 1 и выделенный спектр LAM-1 для этого материала 3  
10 после вычитания лоренцева спектра 2 с поправкой на фоновое рэлеевское рассеяние приведены на фигуре 1(a). Функция распределения длин упорядоченных отрезков F(L) для этого материала, определенная на основании спектра LAM-1 и уравнений 7 и 8, приведена на фигуре 2(b). Пик функции распределения длин упорядоченных отрезков F(L) пришелся на длину L прямоцепочечного сегмента, равную примерно 33  
15 нм (таблица I).

Нити этой пряжи были также изучены методом ДСК по приведенной выше методике. Температура пика первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, равна 415.2 К. Ширина первого  
20 эндотермического пика плавления полиэтилена составила 1.3 К. «Параметр внутрицепного взаимодействия в процессе плавления»  $\nu$ , определенный по ур.9, равен 466 (таблица I).

Одну нить из этой пряжи изучали методом рентгеновской дифракции по описанной выше методике. На рефлекс (002) виден только один пик (таблица 1).

25 Сравнительные примеры 3-7

Гель-формованные пряжи СВМПЭ разных марок, произведенные Honeywell International Inc. и имеющие названия или SPECTRA® 900, или SPECTRA® 1000, были изучены методами спектроскопии комбинационного рассеяния, ДСК и рентгеновской  
30 дифракции по методикам, приведенным выше. Описание пряж, значения F(L) и  $\nu$  даны в таблице I вместе с числом пиков, которые видны на рентгеновском рефлекс (002).

#### Пример 1

Гель-формованная пряжа СВМПЭ была произведена Honeywell International Inc. по патенту US 4551296. Пряжа плотности 2060 денье, состоящая из 120 нитей, имела  
35 характеристическую вязкость в декалине при 135°C, равную примерно 12 дл/г. Прочность на разрыв пряжи составляла примерно 20 г/д по стандарту ASTM D2256-02, и пряжа содержала менее примерно 1 мас.% других компонентов. Пряжу вытягивали в интервале 3,5 и 8 к 1 в растворе, в интервале 2,4 и 4 к 1 в гелеобразном состоянии и между 1,05 и 1,3 к 1 после удаления растворителя.  
40

Пряжу подавали со шпулярика через ряд тормозящих валков при скорости ( $V_1$ ) примерно 25 м/мин в горячую камеру с принудительной конвекцией, внутри которой была температура 155±1°C. Воздух циркулировал в камере в турбулентном режиме со  
45 средней во времени скоростью вблизи пряжи примерно 34 м/мин.

Пряжа проходила через горячую камеру по прямой от входа до выхода по пути длиной (L), равной 14.63 м, и затем через второй ряд валков, работающих на скорости ( $V_2$ ), равной 98.8 м/мин. Пряжу охлаждали на втором ряду валков при  
50 постоянной длине, несмотря на термическое сжатие. Затем пряжу вытягивали в горячей камере при постоянном растяжении, не принимая во внимание эффекта сопротивления воздуха. Указанные условия вытягивания соответствовали уравнениям 1-4:

$$0.25 \leq [L / V_1 = 0.59] \leq 20, \text{ мин}$$

Уравнение 1

$$3 \leq [V_2 / V_1 = 3.95] \leq 20 \quad \text{Уравнение 2}$$

$$1.7 \leq [(V_2 - V_1) / L = 5.04] \leq 60, \text{ мин}^{-1} \quad \text{Уравнение 3}$$

$$0.20 \leq [2L / (V_1 + V_2) = 0.24] \leq 10, \text{ мин.} \quad \text{Уравнение 4}$$

5 Следовательно, выполняется каждое из уравнений 1-4.

Величину денье в расчете на нить (dpf) понижали от 17.2 dpf для подаваемой пряжи до 4.34 dpf для тянутой пряжи. Прочность на разрыв возрастала от 20 г/д для подаваемой пряжи до примерно 40 г/д для тянутой пряжи. Массовая

10 производительность по тянутой пряже составила 5.72 г/мин на конец пряжи. Нити этой пряжи, полученной по способу данного изобретения, изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния на монохроматическом спектрометре Model RAMALOG® 5 производства SPEX Industries, Inc., Metuchen, NJ, с He-Ne лазером по описанной выше методике. Функция распределения длин

15 упорядоченных отрезков F(L) для этого материала, определенная на основании спектра ЛАМ-1 и уравнений 7 и 8, приведена на фигуре 2(с). Пик функции распределения длин упорядоченных отрезков F(L) пришелся на длину L прямоцепочечного сегмента, равную примерно 67 нм (таблица I).

20 Нити этой пряжи были также изучены методом ДСК по приведенной выше методике. Сканирование спектра ДСК при скорости нагрева 0.31 К/мин, 0.62 К/мин и 1.25 К/мин приведено на фигуре 3. Температура пика первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, равна 416.1 К. Ширина первого эндотермического пика плавления полиэтилена

25 составила 0.6 К. «Параметр внутрицепного взаимодействия в процессе плавления»  $\nu$ , определенный по ур.9, равен 585 (таблица I).

Одну нить из этой пряжи изучали методом рентгеновской дифракции по описанной выше методике. Рентгеновская микрофотография этой нити показана на фигуре 4. На

30 рефлекс (002) видны два пика.

Видно, что для нити пряжи настоящего изобретения величина пика функции распределения длин упорядоченных отрезков F(L), соответствующая длине прямоцепочечного сегмента L, больше, чем для пряжи предшествующего уровня

35 техники. Очевидно также, что нити пряжи настоящего изобретения имеют больший «параметр внутрицепного взаимодействия в процессе плавления»  $\nu$ , чем пряжа предшествующего уровня техники. Кроме того, по-видимому, впервые наблюдали два пика на рентгеновском рефлексе (002) от нити полиэтилена при комнатной температуре без нагрузки.

40

Таблица I					
№ примера или сравн. примера	Тип пряжи	Денье/Нить	L, нм в пике F(L)	$\nu$ , безразмерн.	Число пиков на отраж. (002)
Сравн. прим. 1	SPECTRA® 900	650/60	12	389	
45 Сравн. прим. 2	SPECTRA® 1000	1300/240	33	466	
Сравн. прим. 3	SPECTRA® 900	650/60	28	437	
Сравн. прим. 4	SPECTRA® 900	1200/120	19	387	
50 Сравн. прим. 5	SPECTRA® 900	1200/120	20	409	
Сравн. прим. 6	SPECTRA® 900	1200/120	24	435	

Сравн. прим. 7	SPECTRA® 1000	1300/240	17	467	
Пример	предлаг. волокно	521/120	67	585	2

### Сравнительный пример 8

Способность к растяжению пряжи СВМПЭ первого предшествующего уровня техники была оценена по стандарту ASTM D2256-02 и представлена в таблице II.

Пряжу изучали методом динамического механического анализа на растяжение на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II от Rheometrics Scientific (сейчас TA Instruments, Inc., New Castle, DE). Аналитик вводил в прибор уровни частоты (10 и 100 рад/сек), уровень усилия, соотношение между статической силой и динамической силой (110%), температурный интервал измерений (2°C) и площадь поперечного сечения образца пряжи определяли из его денье (таблица II). Образец для ДМА представлял собой целый пучок пряжи полной длины. Не следует вытаскивать нити из пряжи и изучать отдельные нити или части целого пучка пряжи, чтобы не вызвать повреждения или растяжения запутанных нитей, что изменило бы свойства пряжи. При этом устраняются также проблемы неоднородности при отборе образцов нитей из пучка.

Образец и прибор охлаждали до исходной температуры и начинали измерения. Сначала изучали свойства пряжи на частоте 10 рад/сек в течение нескольких секунд, усредняя измерения. Затем при той же температуре измеряли свойства пряжи на частоте 100 рад/сек в течение нескольких секунд, усредняя и записывая результаты. Затем поднимали температуру прибора на 2°C, выдерживали эту температуру в течение примерно 10 сек и затем начинали измерения снова на частотах 10-100 рад/сек. Этот процесс повторяли до тех пор, пока не достигали конечной температуры. Средняя скорость нагрева и стандартное отклонение скорости нагрева во время опыта составляло  $2.7 \pm 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Из-за инерции прибора реальное усилие, испытываемое образцом, отличалось от заданной величины. Усилие, приложенное к образцу, изменялось и во время опыта при изменении температуры. Среднее усилие и стандартное отклонение составляли  $0.025 \pm 0.005\%$ .

Графики зависимости модуля вязкости  $E''$  от температуры для этой пряжи предшествующего уровня техники приведены на фигуре 5. Видны пики в  $\gamma$ -дисперсии при температуре  $-125^\circ\text{C}$  на частоте 10 рад/сек и при температуре  $-119^\circ\text{C}$  на частоте 100 рад/сек. Измерения высот  $\gamma$ -дисперсии модуля вязкости над базовыми линиями, проходящими через края пиков, показали, что амплитуда  $\gamma$ -дисперсии равна 252 МПа на частоте 10 рад/сек и 432 МПа на частоте 100 рад/сек. Базовая линия 10  $\gamma$ -дисперсии на частоте 100 рад/сек показана на фигуре 5. Отношение величин пиков модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии при той же температуре, что и пики, равно 1.234:1 на частоте 10 рад/сек и 1.241:1 на частоте 100 рад/сек.

$\beta$ -Дисперсия демонстрирует два компонента: низкотемпературные плечи при  $-50^\circ\text{C}$  как на частоте 10, так и 100 рад/сек и отдельные пики при  $-17^\circ\text{C}$  и при  $-14^\circ\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно. Более низкотемпературный компонент пика  $\beta$ -дисперсии далее обозначен как  $\beta(1)$ , а более высокотемпературный компонент обозначен как  $\beta(2)$ .

Площадь между графиком  $E''$  и базовой линией 20 (показана на фигуре 5 для частоты 100 рад/сек), проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, определяли численным интегрированием. Интегральные интенсивности  $\beta$ -дисперсии составляли  $84.9 \text{ ГПа}\cdot^\circ\text{C}$

и 105.3 ГПа-°С на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно.

Для  $\alpha$ -дисперсии видны пики при 73°С и при 81°С на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно.

Изучение этой пряжи методом ДМА суммировано ниже в таблице III.

5 Сравнительный пример 9

Способность к растяжению пряжи СВМПЭ второго предшествующего уровня техники была оценена по стандарту ASTM D2256-02 и представлена в таблице II.

10 Пряжу изучали методом динамического механического анализа на растяжение, как описано в сравнительном примере 8. Графики модуля вязкости  $E''$  для этой пряжи предшествующего уровня техники приведены на фигуре 6. Пики отмечены в  $\gamma$ -дисперсии при температуре -123°С на частоте 10 рад/сек и при температуре -122°С на частоте 100 рад/сек. Измерения высоты  $\gamma$ -дисперсии над базовыми линиями, проходящими через края пиков, показали, что амплитуда пиков  $\gamma$ -дисперсии равна 252  
15 МПа на частоте 10 рад/сек и 432 МПа на частоте 100 рад/сек. Отношения величин пиков модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии при той же температуре, что и пики, составляли 1.190:1 на частоте 10 рад/сек и 1.200:1 на частоте 100 рад/сек. Для  $\beta$ -дисперсии видны пики  $\beta$  (1) при -55°С и -52°С на частоте 10  
20 и 100 рад/сек соответственно, а пики  $\beta$  (2) при -21°С и -17°С на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно. Интегральные прочности  $\beta$ -дисперсии составляли 63.0 ГПа-°С и 79.6 ГПа-°С на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно.

Для  $\alpha$ -дисперсии видны пики при 79°С и 93°С для частот 10 и 100 рад/сек соответственно.

25 Данные ДМА для этой пряжи суммированы ниже в таблице III.

Сравнительный пример 10

Способность к растяжению пряжи СВМПЭ третьего предшествующего уровня техники была оценена по стандарту ASTM D2256-02 и представлена в таблице II.

30 Пряжу изучали методом динамического механического анализа на растяжение, как описано в сравнительном примере 8. Графики модуля вязкости  $E''$  для этой пряжи предшествующего уровня техники приведены на фигуре 7. Пики отмечены для  $\gamma$ -дисперсии при температуре -118°С на частоте как 10 рад/сек, так и 100 рад/сек и при температуре -122°С на частоте 100 рад/сек. Измерения высоты  $\gamma$ -дисперсии над  
35 базовыми линиями, проходящими через края пиков, показали, что амплитуда пиков  $\gamma$ -дисперсии равна 182 МПа на частоте 10 рад/сек и 328 МПа на частоте 100 рад/сек. Отношения величин пиков модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии при той же температуре, что и пики, составляли 1.097:1 на частоте 10 рад/сек  
40 и 1.137:1 на частоте 100 рад/сек.

$\beta$ -Дисперсия состояла только из одного компонента с пиками при -38°С и -37°С на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно. Интегральные прочности  $\beta$ -дисперсии составили 53.9 ГПа-°С и 60.5 ГПа-°С на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно.

45 Для  $\alpha$ -дисперсии видны пики при 112°С и 109°С для частот 10 и 100 рад/сек соответственно.

Данные ДМА для этой пряжи суммированы ниже в таблице III.

Сравнительный пример 11

50 Способность к растяжению пряжи СВМПЭ четвертого предшествующего уровня техники была оценена по стандарту ASTM D2256-02 и представлена в таблице II.

Пряжу изучали методом динамического механического анализа на растяжение, как описано в сравнительном примере 8. Графики модуля вязкости  $E''$  для этой пряжи предшествующего уровня техники приведены на фигуре 8. Пики отмечены для  $\gamma$ -

дисперсии при температуре  $-106^{\circ}\text{C}$  и  $-118^{\circ}\text{C}$  на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно. Измерения высоты  $\gamma$ -дисперсии над базовыми линиями, проходящими через края пиков, показали, что амплитуда пиков  $\gamma$ -дисперсии равна 218 МПа на частоте 10 рад/сек и 254 МПа на частоте 100 рад/сек. Отношения величин пиков модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулям вязкости базовой линии при той же температуре, что и пики, составляли 1.089:1 на частоте 10 рад/сек и 1.088:1 на частоте 100 рад/сек.

$\beta$ -Дисперсия состояла только из одного компонента с пиками при  $-43^{\circ}\text{C}$  и  $-36^{\circ}\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно. Интегральные прочности  $\beta$ -дисперсии составили 85.3 ГПа- $^{\circ}\text{C}$  и 99.2 ГПа- $^{\circ}\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно. Для  $\beta$ -дисперсии видны пики при  $78^{\circ}\text{C}$  и  $84^{\circ}\text{C}$  для частот 10 и 100 рад/сек соответственно.

Данные ДМА для этой пряжи суммированы ниже в таблице III.

Сравнительный пример 12

Способность к растяжению пряжи СВМПЭ пятого предшествующего уровня техники была оценена по стандарту ASTM D2256-02 и представлена в таблице II.

Пряжу изучали методом динамического механического анализа на растяжение, как описано в сравнительном примере 8. Графики модуля вязкости  $E''$  для этой пряжи предшествующего уровня техники приведены на фигуре 9. Пики отмечены для  $\gamma$ -дисперсии при температуре  $-120^{\circ}\text{C}$  и  $-116^{\circ}\text{C}$  на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно. Измерения высоты  $\gamma$ -дисперсии над базовыми линиями, проходящими через края пиков, показали, что амплитуда пиков  $\gamma$ -дисперсии равна 252 МПа на частоте 10 рад/сек и 288 МПа на частоте 100 рад/сек. Отношения величин пиков модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии к модулям вязкости базовой линии при той же температуре, что и пики, составляли 1.059:1 на частоте 10 рад/сек и 1.055:1 на частоте 100 рад/сек.

$\beta$ -Дисперсия состояла только из одного компонента с пиками при  $-58^{\circ}\text{C}$  и  $-50^{\circ}\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно. Интегральные прочности  $\beta$ -дисперсии составили 54.4 ГПа- $^{\circ}\text{C}$  и 61.1 ГПа- $^{\circ}\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно.

Для  $\alpha$ -дисперсии видны пики при  $67^{\circ}\text{C}$  и  $83^{\circ}\text{C}$  для частот 10 и 100 рад/сек соответственно.

Данные ДМА для этой пряжи суммированы ниже в таблице III.

Пример 2

Предшественник полиэтиленовой пряжи из комплексной нити был сформован по гель-технологии из 10 мас.% раствора, как описано в патенте US 4551296. Предшественник пряжи растягивали в растворе, в состоянии геля и в твердом состоянии. Кратность вытяжки в твердом состоянии была 2.54:1. Пряжа состояла из 181 нити и имела прочность на разрыв примерно 15 г/д по стандарту ASTM D2256-02.

Предшественник пряжи подавали со шпулярика через ряд тормозящих валков на скорости ( $V_1$ ) примерно 11.1 м/мин в горячую камеру с принудительной конвекцией, внутри которой была температура  $150 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Воздух циркулировал в камере в турбулентном режиме со средней во времени скоростью вблизи пряжи примерно 34 м/мин.

Пряжа проходила через горячую камеру по прямой от входа до выхода по пути длиной ( $L$ ), равной 21.95 м, и затем на второй ряд валков, работающих на скорости ( $V_2$ ), равной 50 м/мин. Предшественник пряжи вытягивали в горячей камере при постоянном растяжении, не принимая во внимание эффект сопротивления воздуха. Пряжу охлаждали на втором ряду валков при постоянной длине несмотря на



термическое сжатие, приводящее к пряже данного изобретения.

Указанные условия вытягивания соответствовали уравнениям 1-4:

$$0.25 \leq [L/V_1 = 1.98] \leq 20, \text{ мин} \quad \text{Уравнение 1}$$

$$3 \leq [V_2/V_1 = 4.50] \leq 20 \quad \text{Уравнение 2}$$

$$1.7 \leq [(V_2 - V_1)/L = 1.77] \leq 60, \text{ мин}^{-1} \quad \text{Уравнение 3}$$

$$0.20 \leq [2L/(V_1 + V_2) = 0.72] \leq 10, \text{ мин.} \quad \text{Уравнение 4}$$

Следовательно, выполняется каждое из уравнений 1-4.

Величину денье на нить (dpf) снижали от 17.7 dpf для подаваемой пряжи до 3.82 dpf для тянутой пряжи. Прочность на разрыв возрастала от примерно 15 г/д для подаваемой пряжи до примерно 41.2 г/д для тянутой пряжи. Массовая производительность по тянутой пряже составила 3.84 г/мин на конец пряжи. Свойства растяжения этой пряжи приведены в таблице II. Пряжа состояла из полиэтилена с характеристической вязкостью в декалине при 135°C 11.5 дл/г, меньше чем примерно 0.5 метильной группы на тысячу атомов углерода и содержанием менее 2 мас.% других компонентов.

Пряжу настоящего изобретения изучали методом динамического механического анализа на растяжение, как описано в сравнительном примере 8. Графики модуля вязкости E" для этой пряжи предшествующего уровня техники приведены на фигуре 10. Пик для  $\gamma$ -дисперсии величиной по меньшей мере 100 МПа над базовой линией отсутствует на частоте 10 рад/сек. Пик для  $\gamma$ -дисперсии величиной по меньшей мере 130 МПа над базовой линией отсутствует на частоте 100 рад/сек.

Для  $\beta$ -дисперсии наблюдаются плечи  $\beta$  (1) при -50°C как на частоте 10, так и 100 рад/сек и пики  $\beta$  (2) при -21°C и -17°C на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно. Интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии составила 92.5 ГПа-°C и 107 ГПа-°C на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно.

$\alpha$ -Дисперсия отсутствовала на частоте 10 рад/сек и имела пик при 123°C частоте 100 рад/сек.

Данные ДМА для предлагаемой изобретением пряжи суммированы в таблице III.  
Пример 3

Комплексную полиэтиленовую пряжу формовали по методу гель-технологии из 10 мас.% раствора, как описано в патенте US 4551296. Пряжу вытягивали в растворе, в состоянии геля и в твердом состоянии. Кратность вытяжки в твердом состоянии была 1.55:1. Пряжа из 181 нитей имела прочность на разрыв примерно 15 г/д.

Предшественника этой пряжи подавали со шпулярника через ряд тормозящих валков и вытягивали в воздушной печи с принудительной циркуляцией в условиях, аналогичных условиям примера 2.

Полученная тянутая комплексная пряжа настоящего изобретения имела прочность на разрыв 39.7 г/д по стандарту ASTM D2256-02. Прочностные свойства этой пряжи показаны в таблице II. Пряжа состояла из полиэтилена с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 12 дл/г, с меньше чем примерно 0.5 метильной группы на тысячу атомов углерода и содержанием менее 2 мас.% других компонентов.

Пряжу настоящего изобретения изучали методом динамического механического анализа на растяжение, как описано в сравнительном примере 8. Графики модуля вязкости E" для этой пряжи приведены на фигуре 11. Пик в  $\gamma$ -дисперсии величиной по меньшей мере 100 МПа над базовой линией отсутствует на частоте 10 рад/сек. Пик в  $\gamma$ -дисперсии величиной по меньшей мере 130 МПа над базовой линией отсутствует на

частоте 100 рад/сек.

Для  $\beta$ -дисперсии наблюдаются плечи  $\beta$  (1) при  $-50^\circ\text{C}$  как на частоте 10, так и 100 рад/сек и пики  $\beta$  (2) при  $-34^\circ\text{C}$  и  $-25^\circ\text{C}$  на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно. Интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсий составила 149 ГПа- $^\circ\text{C}$  и 152 ГПа- $^\circ\text{C}$  на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно.

Для  $\alpha$ -дисперсии присутствовали пики при  $74^\circ\text{C}$  и  $84^\circ\text{C}$  на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно.

Данные ДМА для предлагаемой изобретением пряжи суммированы в таблице III.

#### Пример 4

Этот пример был полным повторением примера 3, начиная с приготовления предшественника пряжи. Тянутая комплексная пряжа настоящего изобретения имела прочность на разрыв 38.9 г/д по стандарту ASTM D2256-02. Прочностные свойства этой пряжи показаны в таблице II. Пряжа состояла из полиэтилена с характеристической вязкостью в декалине при  $135^\circ\text{C}$ , равной 12 дл/г, менее чем примерно 0.5 метильной группы на тысячу атомов углерода и содержанием менее 2 мас.% других компонентов.

Пряжу настоящего изобретения изучали методом динамического механического анализа на растяжение, как описано в сравнительном примере 8. Графики модуля вязкости  $E''$  для этой пряжи приведены на фигуре 12. Пик  $\gamma$ -дисперсии величиной по меньшей мере 100 МПа над базовой линией отсутствует на частоте 10 рад/сек. Пик  $\gamma$ -дисперсии величиной по меньшей мере 130 МПа над базовой линией отсутствует на частоте 100 рад/сек.

Для  $\beta$ -дисперсии наблюдаются пики  $\beta$  (1) при  $-50^\circ\text{C}$  и  $-48^\circ\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно и пики  $\beta$  (2) при  $-25^\circ\text{C}$  и  $-22^\circ\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно. Интегральные интенсивности  $\gamma$ -дисперсии составили 111 ГПа- $^\circ\text{C}$  и 135 ГПа- $^\circ\text{C}$  на частотах 10 и 100 рад/сек соответственно.

Для  $\alpha$ -дисперсии обнаружены пики при  $81^\circ\text{C}$  и  $95^\circ\text{C}$  на частоте 10 и 100 рад/сек соответственно.

Данные ДМА для предлагаемой изобретением пряжи суммированы ниже в таблице II.

Было отмечено, что характеристики ДМА для тянутых гель-формованных пряж из комплексной нити настоящего изобретения отличаются от характеристик гель-формованных пряж предшествующего уровня техники по одному или более пунктам, указанным по отдельности или в нескольких комбинациях.

Очень малая амплитуда пика  $\gamma$ -дисперсии модуля вязкости.

$\beta$ -Дисперсия модуля вязкости обладает высокой интегральной интенсивностью.

Пик  $\alpha$ -дисперсии отсутствует на частоте 10 рад/сек.

Пряжи изобретения также характеризуются двумя компонентами для  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости.

Вне связи с конкретной теорией считается, что отсутствие пика  $\gamma$ -дисперсии модуля вязкости у пряж данного изобретения отражает низкую плотность дефектов в кристаллической фазе, т.е. длинных отрезков прямоцепочечных сегментов с только транс- $(\text{CH}_2)_n$ -группами. Это согласуется с приведенными выше данными ДСК. Приняв, что источником  $\beta$ -дисперсии является движение молекул в межкристаллических областях, наличие двух компонентов  $\beta$ -дисперсии считают результатом существования двух орторомбических кристаллических фаз в пространстве между кристаллитами с разными способами связывания. Это согласуется с данными рентгеновской дифракции, приведенными выше. Необычно

высокая интегральная интенсивность  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости предполагает высокую степень выравнивания молекул в пространстве между кристаллитами. В целом данные ДМА позволяют предположить и согласуются с представлениями о высокой степени выравнивания молекул и совершенства кристаллов в пряхах настоящего изобретения.

Прочностные характеристики прях по данным ДМА					
Пример	Пряжа, денье	Прочность на разрыв, г/д	Модуль, г/д	Удлинение при разрыве, %	Энергия разрыва, Дж/г
Сравн.8	1189	30.4	885	3.7	56
Сравн.9	1326	35.6	1120	3.5	61
Сравн.10	1587	35.3	1062	3.6	62
Сравн.11	1591	39.0	1205	3.4	65
Сравн.12	422	38.6	1122	3.5	не опр.
2	691	41.2	1280	3.5	не опр.
3	1481	39.7	1291	3.3	65
4	1490	38.9	1258	3.3	64

Характеристики ДМА для прях предшествующего уровня техники и предлагаемых в изобретении							
Пример	$\alpha$ -дисперсия	$\beta$ -дисперсия			$\gamma$ -дисперсия		
	Темпер. пика	В $\beta(1)$	В $\beta(2)$	Интегр. прочн.	Темпер. пика	Высота над баз. линией	Отношение пика к базовой линии
	Т, °С	ТГ, °С	ТГ, °С	GPa-°С	Т, °С	ММПа	Безразм.
10 рад/сек							
Срав.8	73	-50	-17	84.9	-125	252	1.234
Срав.9	79	-55	-21	63.0	-123	252	1.190
Срав.10	112	Отсут.	-38	53.9	-118	182	1.097
Срав.11	78	Отсут.	-43	85.3	-106	218	1.089
Срав.12	67	-58	Отсут.	54.4	-120	252	1.059
2	отсут.	-50	-21	92.5	отсут.	<100	1.000
3	74	-50	-34	149	отсут.	<100	1.000
4	81	-50	-25	111	отсут.	<100	1.000
100 рад/сек							
Срав.8	81	-50	-14	105.3	-119	432	1.2/-1
Срав.9	93	-52	-17	79.6	-122	432	1.200
Срав.10	109	Отсут.	-37	60.5	-118	328	1.137
Срав.11	84	Отсут.	-36	99.2	-118	254	1.088
Срав.12	83	-50	Abse	61.1	-116	288	1.055
2	123	-50	-17	107	отсут.	<130	1.000
3	84	-50	-25	152	отсут.	<130	1.000
4	95	-48	-22	135	отсут.	<130	1.000

### Пример 5

Пряжу, предлагаемую настоящим изобретением и описанную в примере 3, использовали для изготовления изделий настоящего изобретения, включая ламинаты, армированные поперечно-сложенным волокном. Несколько рулонов пряжи данного изобретения из примера 3 снимали со шпулярика и пропускали через гребнечесальную машину для формирования однонаправленной сетки. Волоконную сетку пропускали над и под стационарными брусками для сплющивания пряжи в тонкие слои. Сетку из волокна затем помещали под валик, погруженный в баню с раствором матрицы блочного стирол-изопрен-стирольного сополимера KRATON® D1107 в циклогексане, чтобы полностью покрыть каждую нить.

Покрытую волоконную сетку пропускали через обжимающий валик на выходе из бани для удаления избыточного количества дисперсии герметика. Покрытую волоконную сеть помещали на подкладку из полиэтиленовой пленки толщиной 0.35 мил (0.00089 см) и пропускали через горячую камеру для упаривания циклогексана и формования однородного волоконного листа, содержащего 20 мас.% матрицы KRATON®. Для изготовления ламинатов подкладку вместе с одномерным волоконным листом наматывали на вал.

Из рулонов, изготовленных, как указано выше, изготавливали два разных вида ламинатов. Двуслойный ламинат данного изобретения, названный PCR, готовили, помещая два рулона листового материала, описанного выше, в перекрестно-армирующий аппарат, описанный в патенте US 5173138. Подкладку отделяли и два одномерных волоконного листа складывали под углом 0°/90° и соединяли при температуре 115°C под давлением 500 фунт/кв.дюйм (3.5 МПа) с образованием ламината.

Аналогично готовили четырехслойный ламинат данного изобретения, названный LCR, состоящий из двух перекрестно-армированных листов из волокна с полиэтиленовыми пленками на внешних поверхностях. Два рулона листового материала, описанного выше, включающего подкладку из полиэтиленовой пленки, помещали в перекрестно-армирующий аппарат, складывали под углом 0°/90° волокно к волокну вместе с полиэтиленовыми подкладками на внешней стороне и затем спаивали при температуре 115°C под давлением 500 фунт/кв.дюйм (3.5 МПа) с образованием ламината.

Из описанных ламинатов готовили композитные мишени для баллистических испытаний. Жесткие мишени готовили, складывая и сгибая несколько слоев ламинатов PCR до желаемого размера, с последующим прессованием при температуре 115°C под давлением 500 фунт/кв.дюйм (3.5 МПа). Гибкие модели готовили наслаиванием и слабым обжиманием нескольких слоев ламинатов LCR до необходимого размера.

Баллистические испытания ламинатов, изготовленных из пряжи, предлагаемой в данном изобретении, проводили в сравнении с промышленными ламинатами SPECTRA SHIELD® тех же типов PCR и LCR, изготовленными из пряжи SPECTRA® 1000.

Баллистические испытания проводили в соответствии с MIL-STD662E.

Результаты приведены в таблице IV.

Скорость V50 - это скорость, при которой вероятность проникновения пули равна 50%. SEAC - это удельная способность композита к поглощению энергии на единицу площади, характерная для данной пули. Она измеряется в Джоулях/г/м<sup>2</sup>, сокращенно Дж-м<sup>2</sup>/г.

Очевидно, что для использованного набора пуль изделия из пряжи настоящего изобретения обладают более высокими значениями V50 и SEAC, чем мишени из пряжи предшествующего уровня техники SPECTRA®1000.

Результаты баллистических испытаний									Таблица IV
Защитный экран	17 gr. Frag. Simulator		17 gr. Frag. Simulator		9 mm FMJ		7.62 X мм М80 51 шарик		
		<sup>3</sup> CR		LCR	LCR			<sup>3</sup> CR	
Волокно	S1000	Предл. волокно	S1000	Предл. волокно	S1000	Предл. волокно	S1000	Предл. волокно	
Плотность, psf	1.03	1.02	н.о.	0.784	0.769	0.769	3.54	3.48	
V50, фут/сек	1815	1916	н.о.	1886	1486	1607	2233	2802	

V50, м/зес	553	584	н.о.	575	453	490	681	854
SEAC, J-m2/g	30	38	н.о.	47.5	219	255	128	204
н.о. - не определяли								

5

### Формула изобретения

1. Способ вытяжки комплексной гель-формованной пряжи, включающий стадии:

а) формование исходной комплексной гель-формованной пряжи из полиэтилена с характеристической вязкостью в декалине при 135°C от примерно 5 дл/г до 35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов;

б) пропускание исходной пряжи со скоростью  $V_1$  м/мин через горячую камеру с принудительной конвекцией и длиной пути пряжи  $L$  метров, причем на пути пряжи расположены одна или более зон с температурами от 130 до 160°C;

в) непрерывное пропускание исходной пряжи через горячую камеру и вне ее со скоростью на выходе  $V_2$  м/мин, при котором выполняются следующие уравнения 1-4:

$$0,25 \leq L / V_1 \leq 20, \text{ мин}, \quad 1$$

$$3 \leq V_2 / V_1 \leq 20, \quad 2$$

$$1,7 \leq (V_2 - V_1) / L \leq 60, \text{ мин}^{-1}, \quad 3$$

$$0,20 \leq 2L / (V_1 + V_2) \leq 10, \text{ мин}. \quad 4$$

2. Способ по п.1, по которому массовая производительность при прохождении пряжи через горячую камеру составляет по меньшей мере 2 г/мин в расчете на одну нитку пряжи.

3. Способ по п.1, в котором пряжу тянут при постоянном растяжении через горячую камеру вне зависимости от сопротивления воздуха.

4. Способ по п.1, в котором путь пряжи в горячей камере представляет собой прямую линию от входа до выхода.

5. Способ по п.1, в котором исходная пряжа содержит полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 8-30 дл/г, с менее чем примерно одной метильной группой на тысячу атомов углерода и менее примерно 1 мас.% других компонентов, причем указанная пряжа имеет прочность на разрыв примерно 2-76 г/д по стандарту ASTM D2256-02.

6. Способ по п.5, в котором исходная пряжа обладает прочностью на разрыв примерно 5-66 г/д.

7. Способ по п.5, в котором исходная пряжа содержит полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 10-20 дл/г, с менее чем примерно 0,5 метильной группы на тысячу атомов углерода, причем указанная пряжа имеет прочность на разрыв примерно 7-51 г/д.

8. Полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02, причем нити пряжи характеризуются величиной пика на кривой распределения длин упорядоченных отрезков  $F(L)$  при 23°C, определенной по низкочастотной полосе поглощения в спектре комбинационного рассеяния, отвечающей продольному акустическому колебанию (LAM-1), который соответствует длине прямоцепочечного сегмента  $L$  по меньшей мере 40 нм.

9. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.8, в которой нити характеризуются величиной пика, соответствующего длине прямоцепочечного сегмента L по меньшей мере 45 нм.

10. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.8, в которой нити характеризуются величиной пика, соответствующего длине прямоцепочечного сегмента L по меньшей мере 50 нм.

11. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.8, в которой нити характеризуются величиной пика, соответствующего длине прямоцепочечного сегмента L по меньшей мере 55 нм.

12. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.8, в которой нити характеризуются величиной пика, соответствующего длине прямоцепочечного сегмента L по меньшей мере 50-150 нм.

13. Полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02 и по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, на основании по меньшей мере 3 сканов плавления при скоростях нагрева меньше 2 К/мин, причем указанный метод ДС-калориметрии применяли на отрезке нити массой примерно 0.03 мг, разрезанной на кусочки длиной примерно 5 мм, уложенных параллельными рядами в металлическую фольгу из сплава Вуда и помещенных в открытую лодочку для образца, нити пряжи характеризуются параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления  $\nu$ , равным по меньшей мере 535.

14. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.13, нити которой характеризуются параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления  $\nu$ , равным по меньшей мере 545.

15. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.13, нити которой характеризуются параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления  $\nu$ , равным по меньшей мере 555.

16. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.13, нити которой характеризуются параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления  $\nu$ , равным по меньшей мере 545-1100.

17. Полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02 и рентгеновский рефлекс (002) одной нити пряжи, измеренный при комнатной температуре без внешней нагрузки, состоит из двух отдельных пиков.

18. Полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02 и нити указанной пряжи характеризуются величиной пика функции распределения длин упорядоченных отрезков F(L), который соответствует длине прямоцепочечного сегмента L, равного

по меньшей мере 40 нм при 23°C, определенной по низкочастотной полосе поглощения в спектре комбинационного рассеяния, отвечающей продольному акустическому колебанию (LAM-1), и параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления  $\nu$ , равным по меньшей мере 535, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, на основании по меньшей мере 3 сканов плавления при скоростях нагрева меньше 2 К/мин, причем указанный метод ДС-калориметрии проводили на отрезке нити массой примерно 0,03 мг, разрезанной на кусочки длиной примерно 5 мм, уложенные параллельными рядами в металлическую фольгу Вуда и помещенные в открытую лодочку для образца.

19. Полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем указанная комплексная пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02, и нити пряжи характеризуются величиной пика функции распределения длин упорядоченных отрезков  $F(L)$ , который соответствует длине прямоцепочечного сегмента  $L$ , равного по меньшей мере 40 нм при 23°C, определенной по низкочастотной полосе поглощения в спектре комбинационного рассеяния, отвечающей продольному акустическому колебанию (LAM-1), и рентгеновский рефлекс (002) одной нити пряжи проявляется в виде двух отдельных пиков при комнатной температуре в отсутствие внешней нагрузки.

20. Полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02, и нити пряжи характеризуются параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления  $\nu$ , равным по меньшей мере 535 по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, на основании по меньшей мере 3 сканов плавления при скоростях нагрева меньше 2 К/мин, причем указанный метод ДС-калориметрии применяли для отрезка нити массой примерно 0,03 мг, разрезанной на кусочки длиной примерно 5 мм, уложенные параллельными рядами в металлическую фольгу из сплава Вуда и помещенные в открытую лодочку для образца, данных рентгеновской дифракции для рефлекса (002) одной указанной нити указанной пряжи, на которой имеется два отдельных пика при комнатной температуре в отсутствие внешней нагрузки.

21. Полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 17 г/д по стандарту ASTM D2256-02 и нити указанной пряжи характеризуются:

а) величиной пика функции распределения длин упорядоченных отрезков  $F(L)$ , который соответствует длине прямоцепочечного сегмента  $L$  по меньшей мере 40 нм при 23°C, определенной по низкочастотной полосе поглощения в спектре комбинационного рассеяния, отвечающей продольному акустическому

колебанию (LAM-1);

б) двумя отдельными пиками рентгеновского рефлекса (002) при комнатной температуре и в отсутствие внешней нагрузки; и

5 с) параметром внутрицепного взаимодействия в процессе плавления  $\gamma$ , равным по меньшей мере 535 по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) первого эндотермического пика плавления полиэтилена при скорости нагрева, экстраполированной к 0 К/мин, на основании по меньшей мере 3 сканов плавления при скоростях нагрева меньше 2 К/мин, причем указанный метод ДС-калориметрии  
10 применяли для отрезка нити массой примерно 0,03 мг, разрезанной на кусочки длиной примерно 5 мм, уложенные параллельными рядами в металлическую фольгу из сплава Вуда и помещенные в открытую лодочку.

22. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с  
15 характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256, и при изучении методом динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в  
20 пропорционально-силовом режиме при растяжении со статическим усилием, которое составляет 110% динамического усилия, динамической деформации  $0,025 \pm 0,005\%$ , скорости нагрева  $2,7 \pm 0,8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в интервале 10-100 рад/с имеет величину пика модуля вязкости для  $\gamma$ -дисперсии меньше 175 МПа над базовой линией, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии.

25 23. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.22, в которой величина пика  $\gamma$ -дисперсии для модуля вязкости составляет меньше 130 МПа над базовой линией, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии.

24. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.22, у которой прочность на разрыв  
30 составляет по меньшей мере 39 г/д по стандарту ASTM D2256-02.

25. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.22, у которой в температурном интервале 50-125°C на частоте 10 рад/с отсутствует пик для модуля вязкости с полной шириной на полувысоте, равной по меньшей мере 10°C.

35 26. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-35 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256A и при изучении методом  
40 динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, которое составляет 110% динамического усилия, динамической деформации  $0,025 \pm 0,005\%$ , скорости нагрева  $2,7 \pm 0,8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 10 рад/с, характеризующаяся отсутствием в интервале температур 50-125°C пика модуля вязкости с полной шириной на  
45 полувысоте, равной по меньшей мере 10°C.

27. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с  
характеристической вязкостью в декалине при 135°C, равной 5-45 дл/г, с менее чем  
50 примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256A и при изучении методом динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, которое



составляет 110% динамического усилия, динамической деформации  $0,025 \pm 0,005\%$ , скорости нагрева  $2,7 \pm 0,8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в интервале 10-100 рад/с, характеризующаяся интегральной прочностью  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края указанной  $\beta$ -дисперсии, равной по меньшей мере 90 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

28. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа по п.27, у которой в температурном интервале 50-125 $^\circ\text{C}$  и на частоте 10 рад/с отсутствует пик модуля вязкости с полной шириной на полувысоте, равной по меньшей мере 10 $^\circ\text{C}$ .

29. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.27, у которой  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости содержит два компонента.

30. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135 $^\circ\text{C}$ , равной 5-45 дл/г, менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256A и при изучении методом динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, которое составляет 110% динамического усилия, динамической деформации  $0,025 \pm 0,005\%$ , скорости нагрева  $2,7 \pm 0,8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте в интервале 10-100 рад/с характеризующаяся величиной пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии меньше 175 МПа над базовой линией, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии и интегральной прочностью  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, равной по меньшей мере 90 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

31. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа по п.30, характеризующаяся величиной пика модуля вязкости в  $\gamma$ -дисперсии меньше 130 МПа над базовой линией, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии.

32. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа по п.30, у которой  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости содержит два компонента.

33. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135 $^\circ\text{C}$ , равной 5-45 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256A и при изучении методом динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, которое составляет 110% динамического усилия, динамической деформации  $0,025 \pm 0,005\%$ , скорости нагрева  $2,7 \pm 0,8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 100 рад/с характеризующаяся интегральной прочностью  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, равной по меньшей мере 107 ГПа- $^\circ\text{C}$ .

34. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135 $^\circ\text{C}$ , равной 5-45 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256A и при изучении методом динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статической силой, которая составляет 110% динамической силы, динамическом усилении  $0,025 \pm 0,005\%$ , скорости нагрева  $2,7 \pm 0,8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 100 рад/с характеризующаяся величиной пика модуля вязкости  $\gamma$ -дисперсии меньше 225 МПа над базовой линией, проходящей через края

указанной  $\gamma$ -дисперсии, и интегральной прочностью  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, равной по меньшей мере 107 ГПа- $^{\circ}$ С.

5 35. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа по п.34, у которой величина пика  $\gamma$ -дисперсии модуля вязкости меньше 130 МПа над базовой линией, проходящей через края  $\gamma$ -дисперсии.

36. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.34, у которой  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости содержит два компонента.

10 37. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135 $^{\circ}$ С, равной 5-45 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256A и при изучении методом  
15 динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, которое составляет 110% динамического усилия, динамической деформации 0,025 $\pm$ 0,005%, скорости нагрева 2,7 $\pm$ 0,8 $^{\circ}$ С/мин и в интервале частот 10-100 рад/с характеризующаяся  
20 отношением величины пика модуля вязкости  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии при той же температуре, что и указанные пики, равным менее 1.05:1.

25 38. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.37, у которой в температурном интервале 50-125 $^{\circ}$ С и на частоте 10 рад/с отсутствует пик модуля вязкости с полной шириной на полувысоте, равной по меньшей мере 10 $^{\circ}$ С.

39. Тянутая полиэтиленовая комплексная пряжа, содержащая полиэтилен с характеристической вязкостью в декалине при 135 $^{\circ}$ С, равной 5-45 дл/г, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее  
30 примерно 2 мас.% других компонентов, причем пряжа имеет прочность на разрыв по меньшей мере 33 г/д по стандарту ASTM D2256A и при изучении методом динамического механического анализа на приборе Rheometrics Solids Analyzer RSA II в пропорционально-силовом режиме растяжения со статическим усилием, которое  
35 составляет 110% динамического усилия, динамической деформации 0,025 $\pm$ 0,005%, скорости нагрева 2,7 $\pm$ 0,8 $^{\circ}$ С/мин и частоте 10 рад/с, характеризуется отношением величины пика модуля вязкости  $\gamma$ -дисперсии к модулю вязкости базовой линии, проходящей через края указанной  $\gamma$ -дисперсии при той же температуре, что и  
40 указанные пики, равным менее 1,05:1, и интегральной интенсивностью  $\beta$ -дисперсии модуля вязкости над базовой линией, проходящей через края  $\beta$ -дисперсии, равной по меньшей мере 90 ГПа- $^{\circ}$ С.

40. Полиэтиленовая комплексная пряжа по п.39, у которой  $\beta$ -дисперсия модуля вязкости содержит два компонента.

41. Изделие из тянутой комплексной полиэтиленовой пряжи по п.8.

45 42. Изделие по п.41, содержащее по меньшей мере одну волоконную сетку из комплексных полиэтиленовых прядей.

43. Изделие по п.42, содержащее множество волоконных сеток из комплексных полиэтиленовых прядей, причем указанные сетки располагаются одномерными слоями  
50 и направление волокон в одном слое находится под углом к направлению волокон в соседних слоях.

44. Способ вытяжки гель-формованной комплексной пряжи, включающий следующие стадии:

а) формирование исходной гель-формованной комплексной пряжи из полиэтилена с характеристической вязкостью примерно 5-45 дл/г в декалине при 135°C, с менее чем примерно двумя метильными группами на тысячу атомов углерода и менее примерно 2 мас.% других компонентов;

5 б) пропускание исходной пряжи со скоростью  $V_1$  м/мин через горячую камеру с принудительной конвекцией и длиной пути пряжи  $L$  метров, причем на пути пряжи расположены одна или более зон с температурой от 130 до 160°C;

10 в) непрерывное пропускание исходной пряжи через горячую камеру и вне ее со скоростью на выходе  $V_2$  м/мин, при выполнении следующих уравнений 1-4:

$$0,25 \leq L/V_1 \leq 20, \text{ мин.} \quad (1)$$

$$3 \leq V_2/V_1 \leq 20, \quad (2)$$

$$1,7 \leq (V_2 - V_1)/L \leq 60, \text{ мин}^{-1}, \quad (3)$$

15 
$$0,20 \leq 2L/(V_1 + V_2) \leq 10, \text{ мин.} \quad (4)$$

20

25

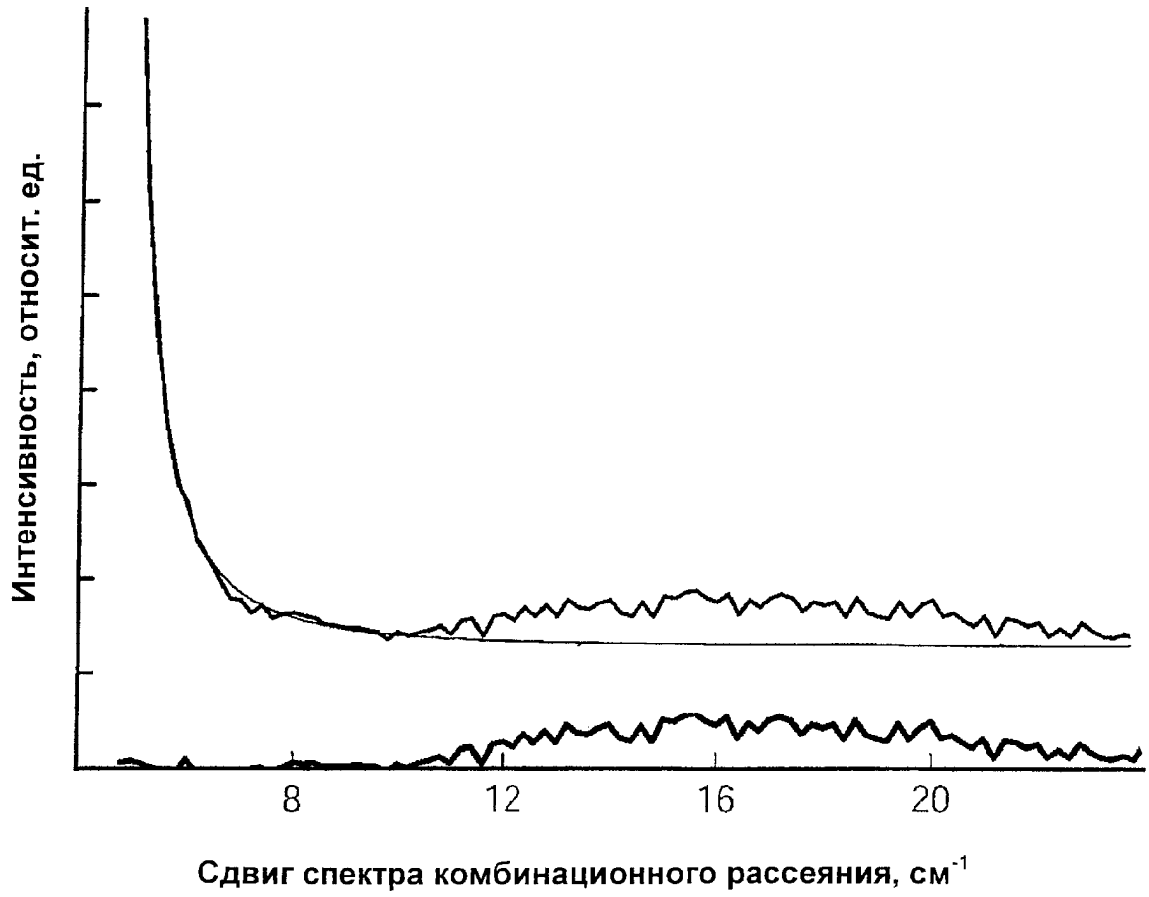
30

35

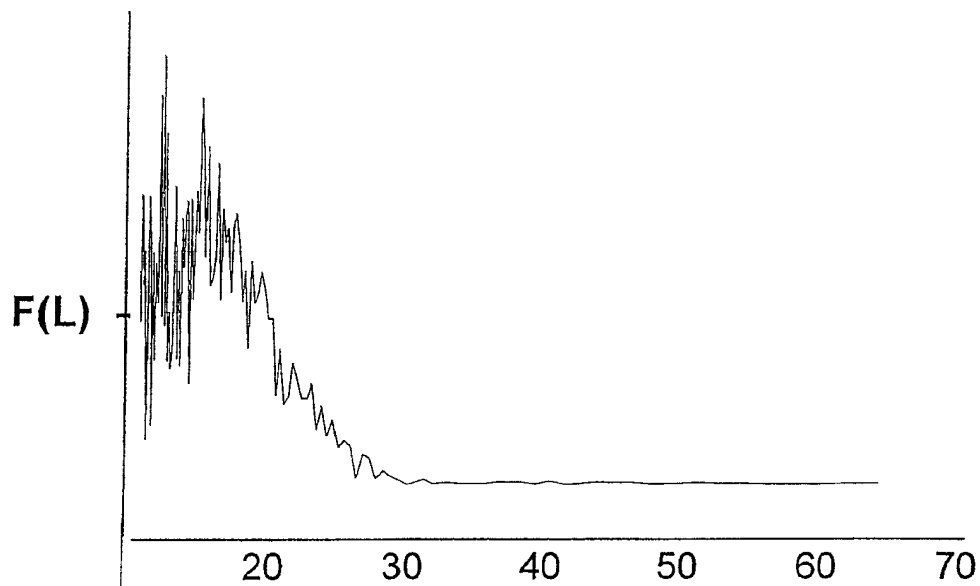
40

45

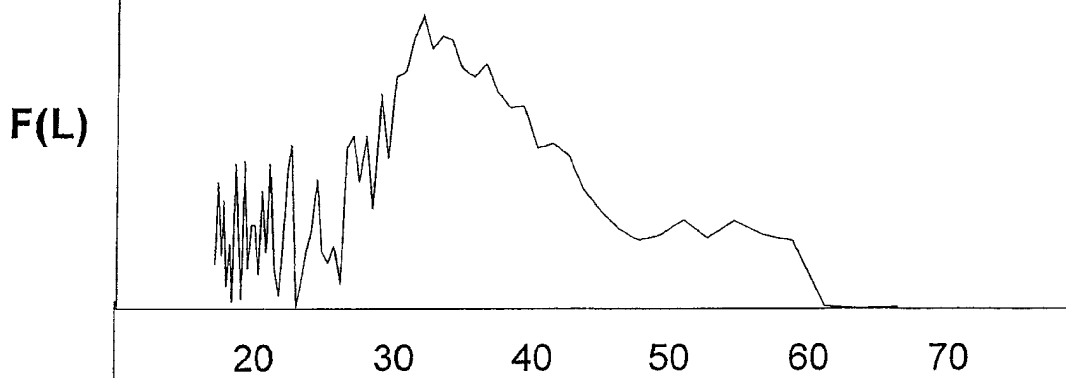
50



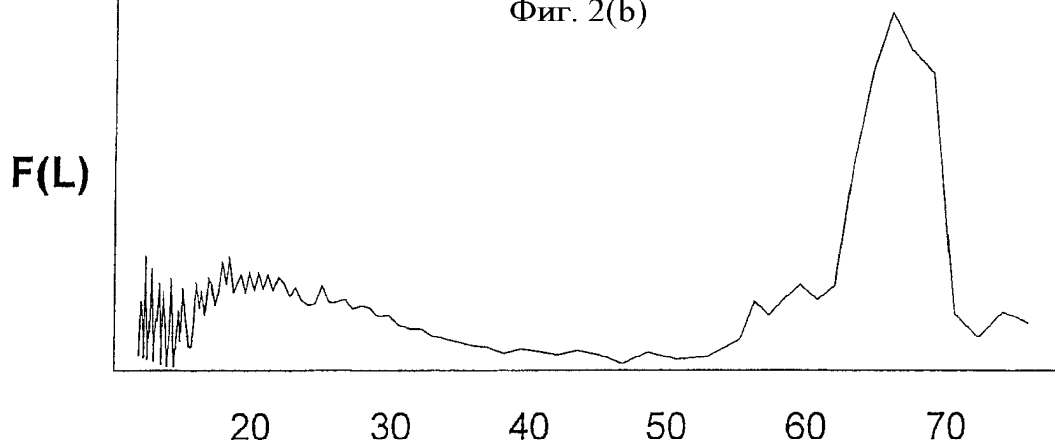
Фиг. 1



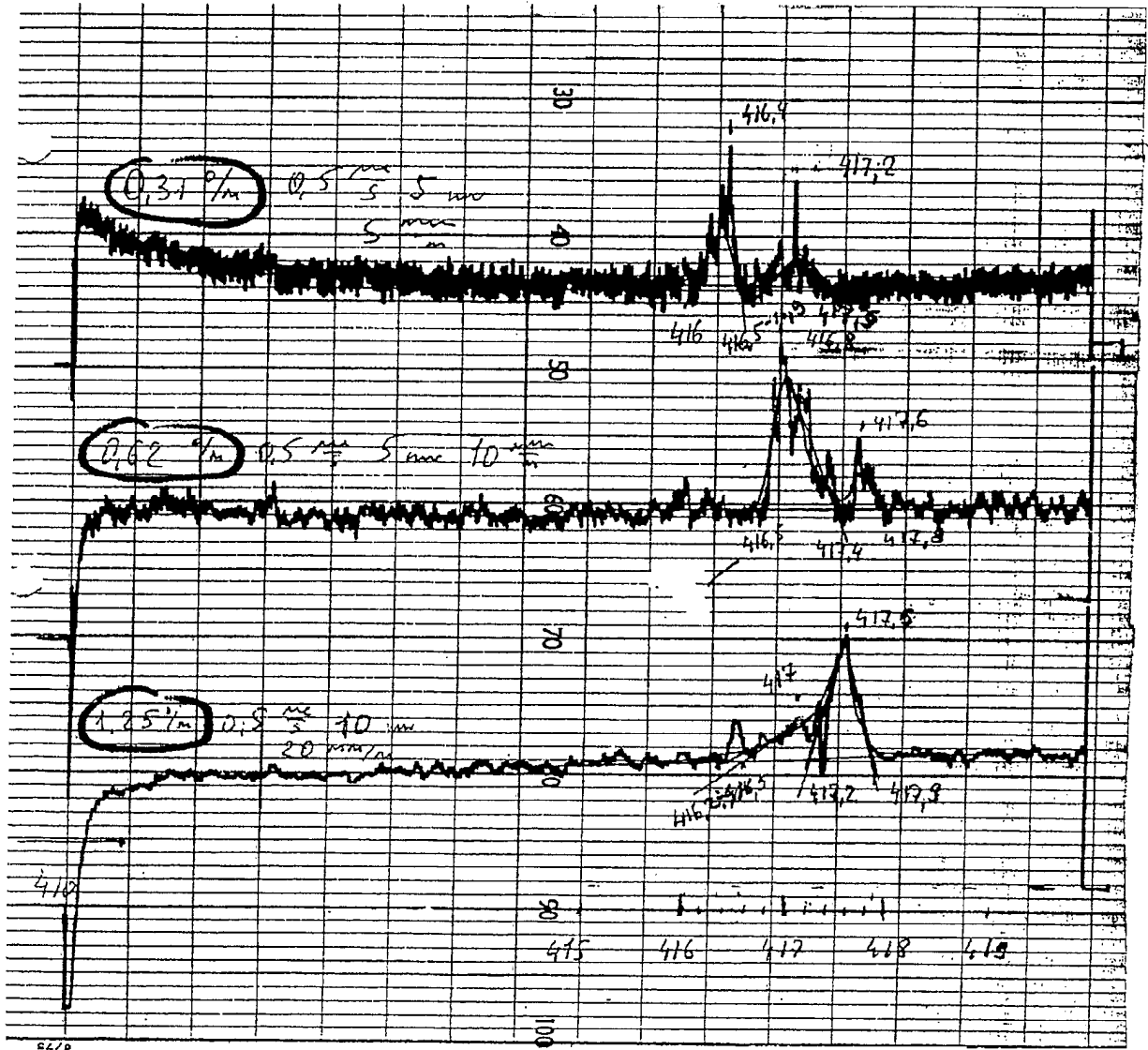
Фиг. 2(a)



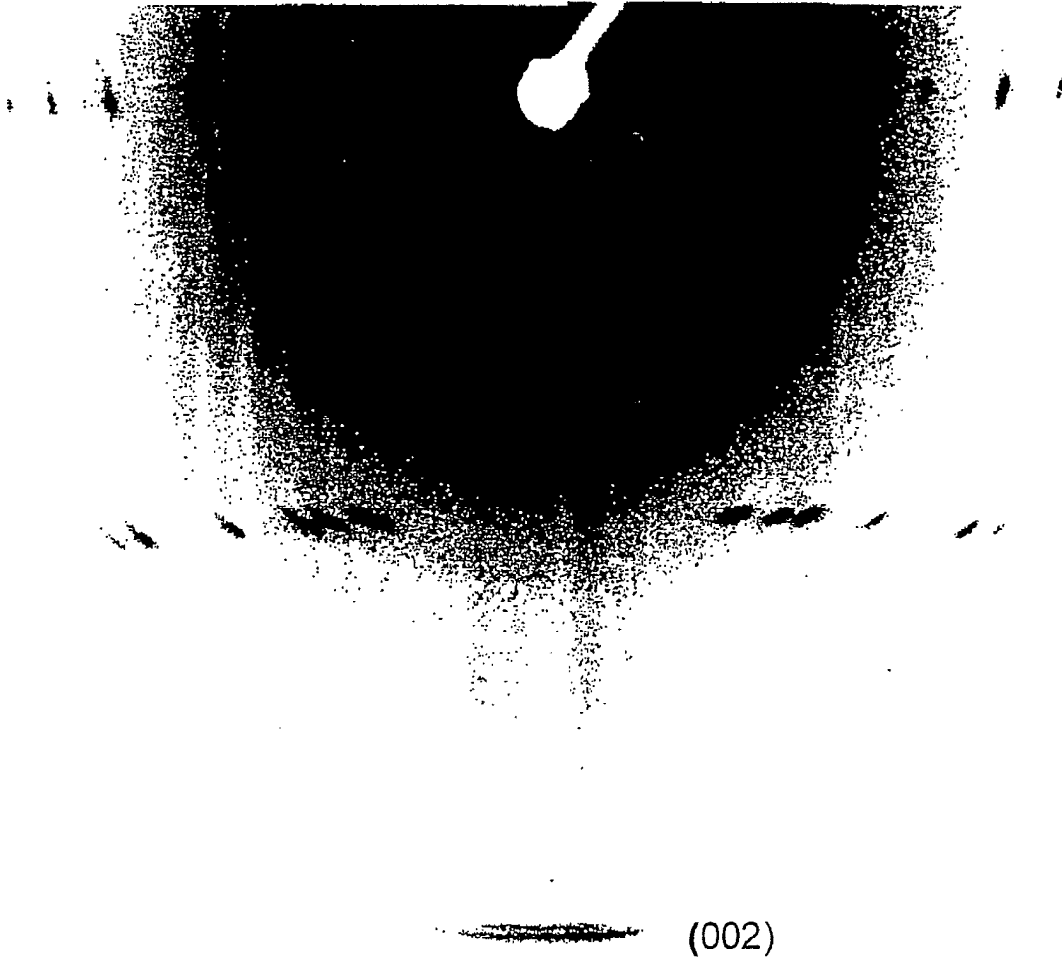
Фиг. 2(b)



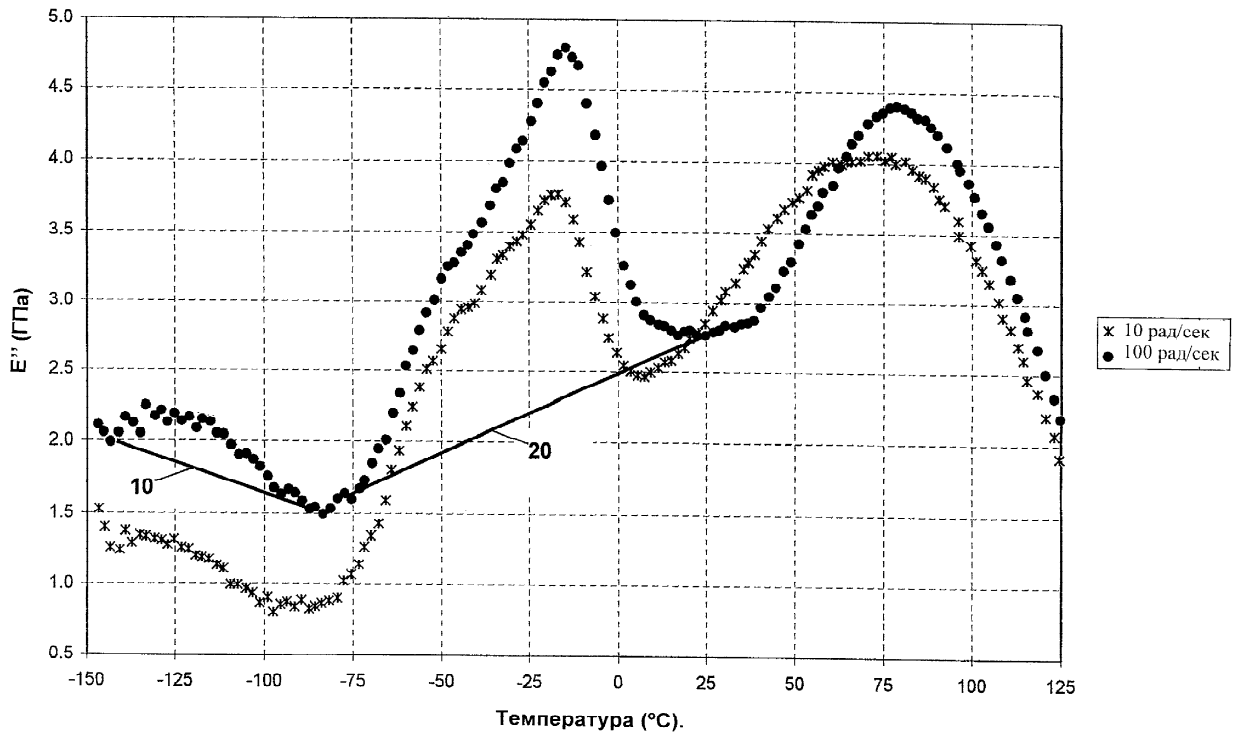
$L, \text{nm}$   
Фиг. 2(c)



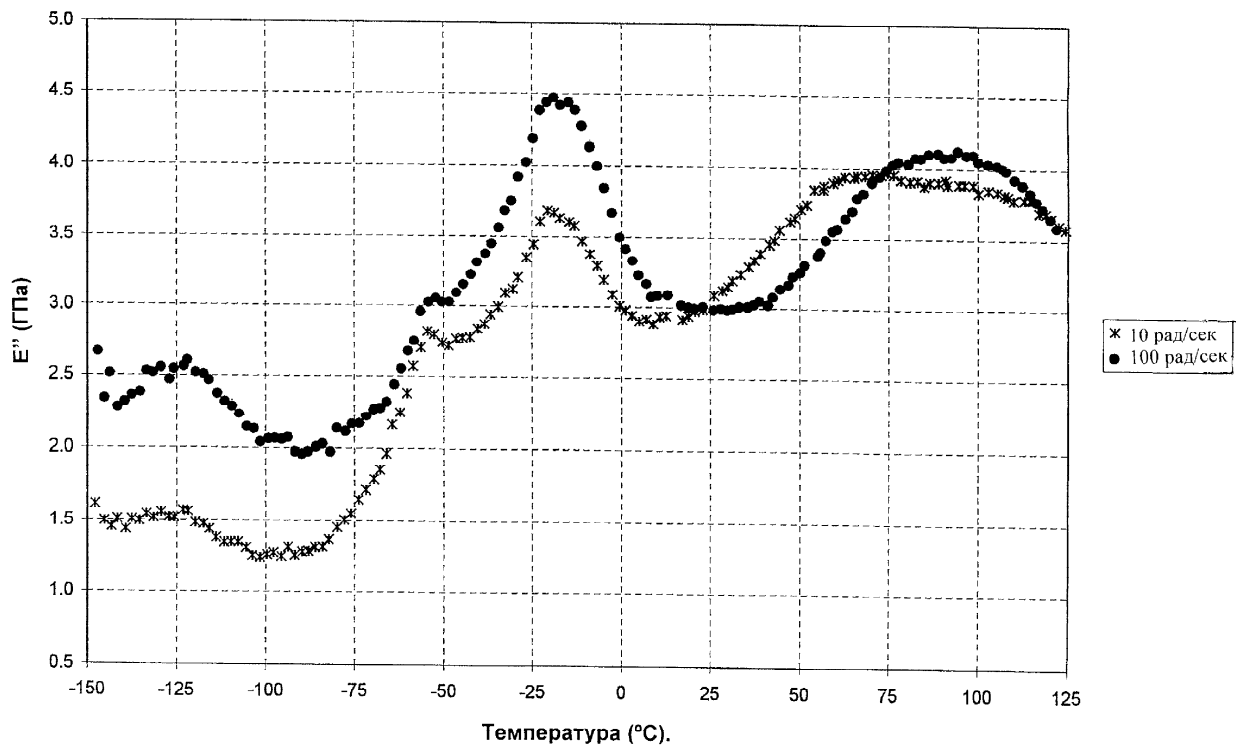
Фиг. 3



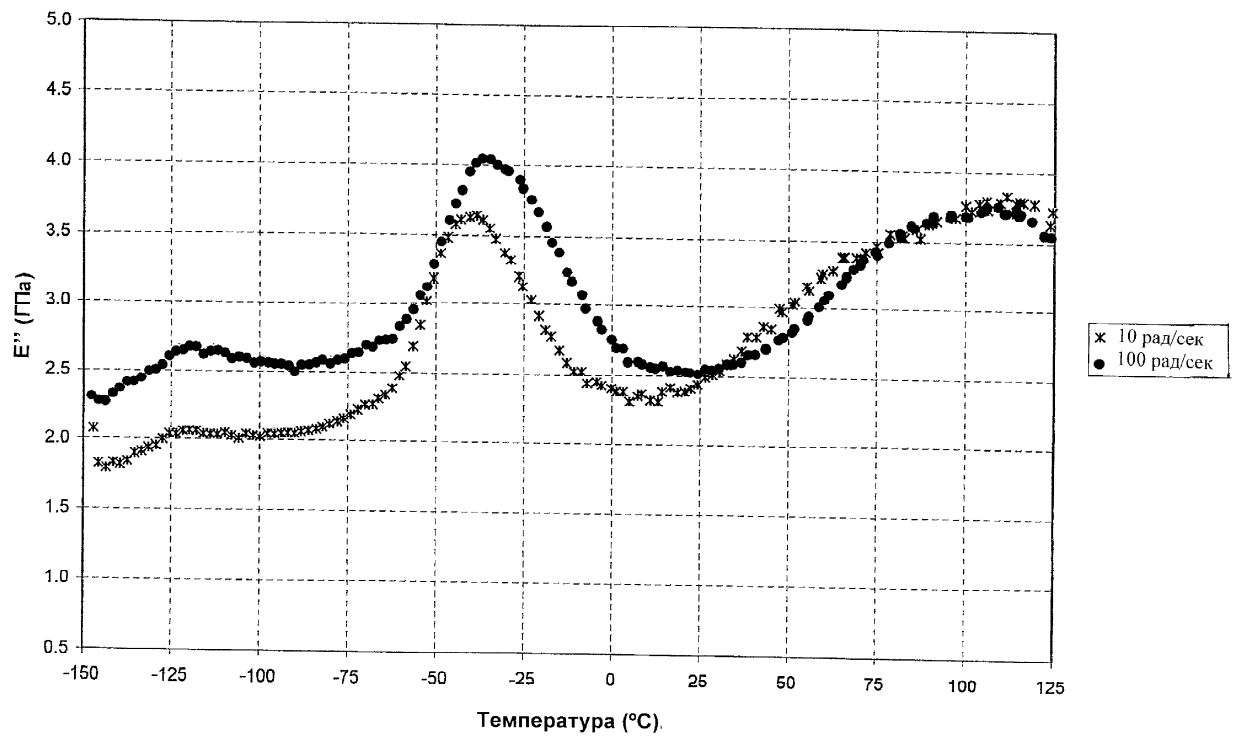
Фиг. 4



Фиг. 5

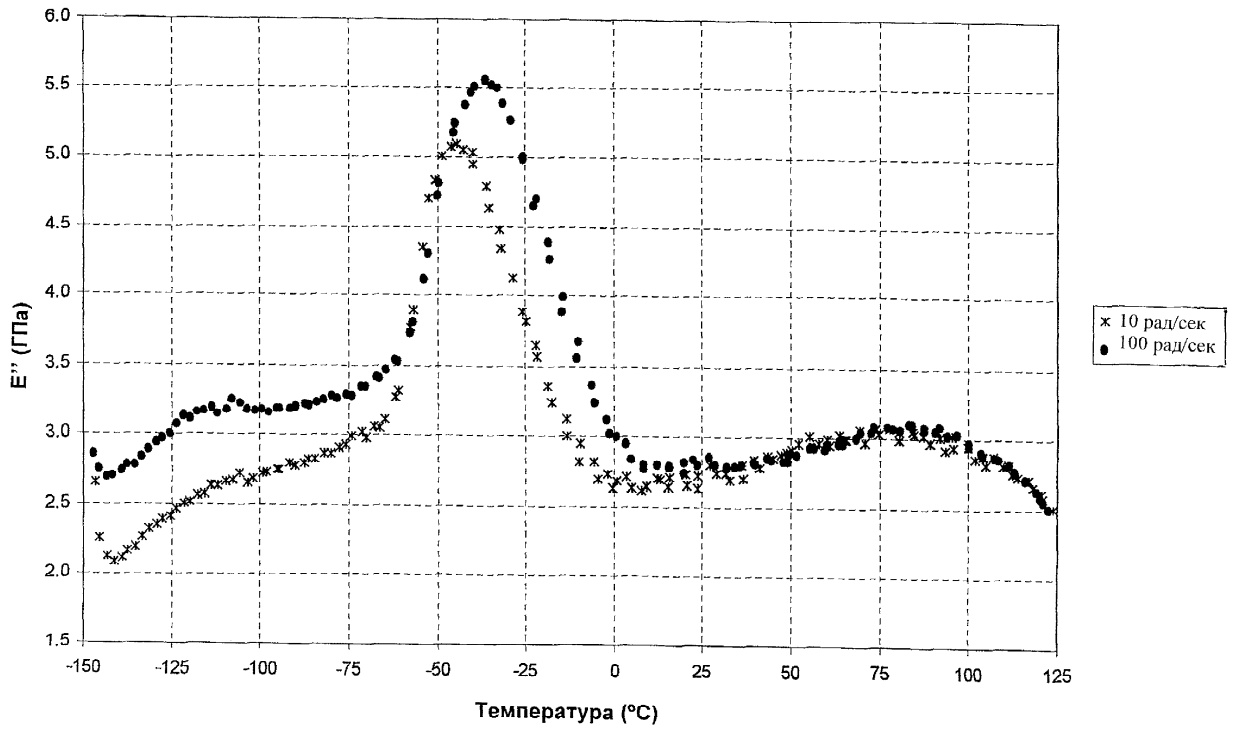


Фиг. 6

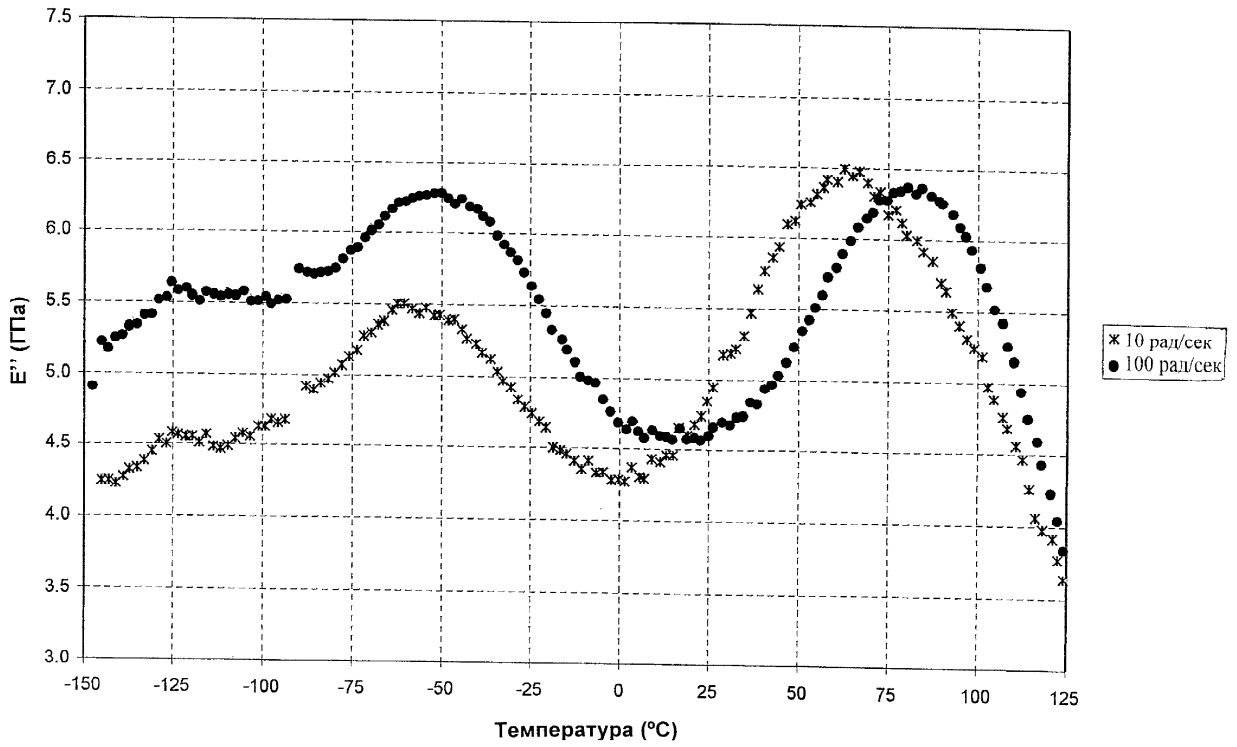


Фиг. 7

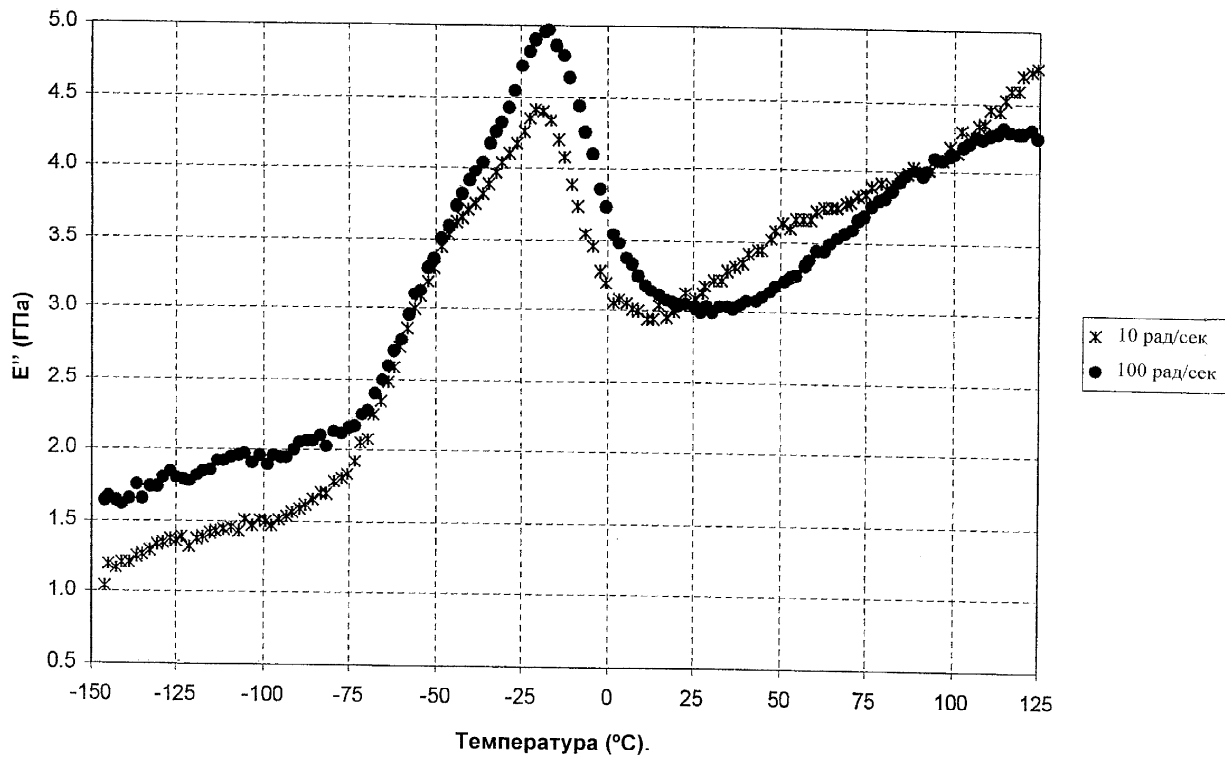




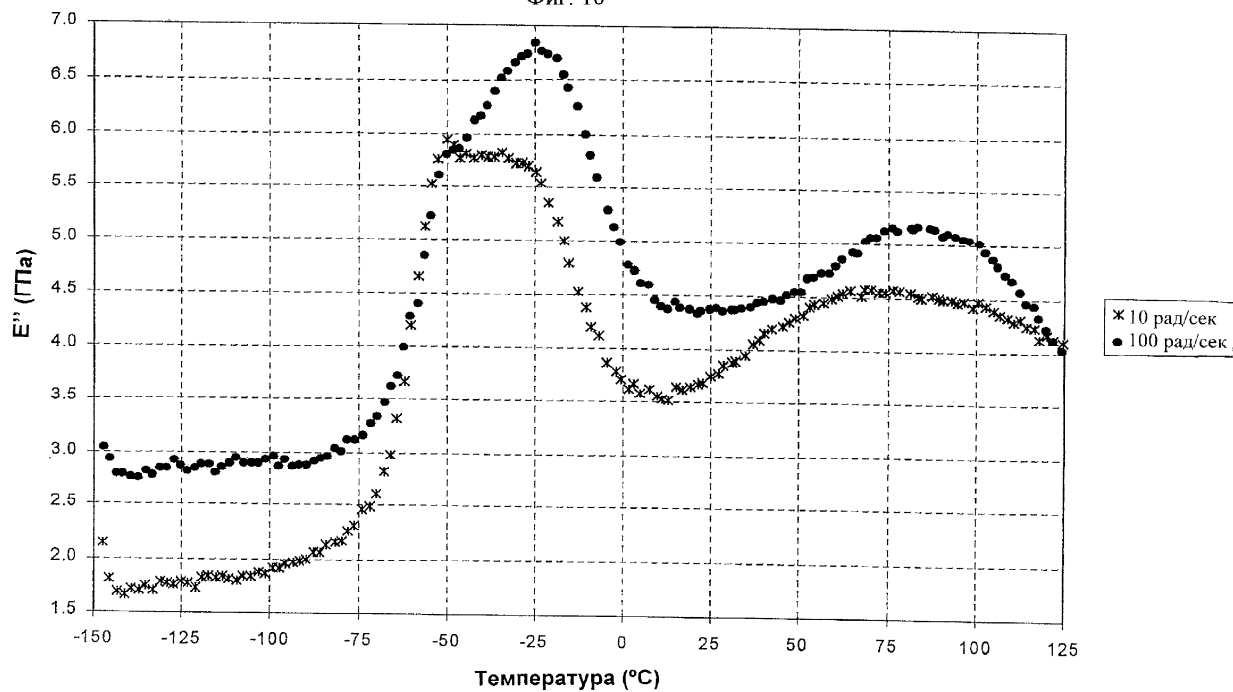
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

