



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102517672 B

(45) 授权公告日 2013.07.03

(21) 申请号 201110352918.9

2 行至第 5 页第 2 行.

(22) 申请日 2011.11.09

孟伟涛等.“高密度聚乙烯电子束辐射交联的研究”.《合成树脂及塑料》.2011, 第 28 卷(第 4 期), 第 30-33 页.

(73) 专利权人 武汉纺织大学

地址 湖北省武汉市洪山区纺织路 1 号

(72) 发明人 王晓广 黄年华 邓兵 张尚勇  
吴济宏 吴海燕 周晓洁 龚小舟

罗云霞等.“硅氧烷共聚物辐射交联中乙烯基的增强效应”.《辐射研究与辐射工艺学报》.1989, 第 7 卷(第 1 期), 第 5-11 页.

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104

审查员 钱慧河

代理人 黄行军

(51) Int. Cl.

D01F 6/46 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01D 5/088 (2006.01)

D01D 10/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101538793 A, 2009.09.23, 权利要求

1-7.

JP 特开 2010-185991 A, 2010.08.26, 权利  
要求 1-9.

CN 1958893 A, 2007.05.09, 说明书第 3 页第

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法

(57) 摘要

本发明属于纺织新材料领域,特别是涉及一种采用双峰高密度聚乙烯制备高模量、高拉伸功特种纤维的方法。一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法,采用双峰高密度聚乙烯添加辐射敏剂,利用熔融纺丝法结合辐照加工技术,制备得到一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维。该方法工艺简单,所制备的纤维的模量高、应变大、强度高。

1. 一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法,其特征在于包括下列步骤:

1) 按辐射敏感剂的加入量为双峰高密度聚乙烯质量的 0.2 ~ 1.0 %,将辐射敏感剂与双峰高密度聚乙烯混合,得到添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯,备用;

所述的辐射敏感剂为端乙烯基聚二甲基硅氧烷,所述的双峰高密度聚乙烯为上海石化供应的双峰高密度聚乙烯;

2) 将添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯原料送入双螺杆挤出机,双螺杆挤出机设有七个温度控制区,七区温度分别设为 40 ~ 60°C、80 ~ 100°C、110 ~ 130°C、120 ~ 140°C、130 ~ 150°C、135 ~ 155°C、140 ~ 165°C,经挤出成型,常温水浴固化,切割制得切粒;

3) 熔融纺丝:将制得的切粒送入熔融纺丝机料斗,由喷丝头喷丝进入骤冷环境,以低倍率牵伸,流经温度梯度热处理甬道,经二次牵伸制得聚乙烯纤维半成品丝;

所述骤冷环境是在喷丝头下连接吹冷风甬道,温度在 -15 ~ -20°C;

所述低倍率牵伸是通过调节牵伸一辊和二辊的转速,一辊和二辊的转速比为 1/1.2;

所述热处理甬道分三区,分别为软化区 120 ~ 130°C、降温区 80 ~ 90°C、结晶区 50 ~ 70°C;

所述熔融纺丝中,二次牵伸一辊和二辊转速比为 1/5 ~ 1/30;

4) 将所制得的聚乙烯纤维半成品丝置于辐照环境下处理,辐射剂量为 30 ~ 60 kGy,制得高模量、高拉伸功特种纤维,所制备的高模量、高拉伸功特种纤维的模量为 1900 ~ 2200 cN/dtex、应变大于 27 %,强度为 14 ~ 24 cN/dtex。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法,其特征在于:所述步骤 3) 的熔融纺丝中,熔融纺丝机的四区温度分别控制在 170 ~ 180°C、190 ~ 210°C、220 ~ 230°C、230 ~ 235°C。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法,其特征在于:所述的辐照环境是高能电子束辐照或  $^{60}\text{Co}-\gamma$  辐照。

## 一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纺织新材料领域，特别是涉及一种采用双峰高密度聚乙烯制备高模量、高拉伸功特种纤维的方法，双峰高密度聚乙烯添加辐射敏感剂，利用熔融纺丝法结合辐照加工技术，制备一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维。

### 背景技术

[0002] 近几年，纤维的高性能、高功能和高感性一直是研究者对新型化纤材料研究的重点，高性能聚乙烯纤维是继碳纤维、芳纶之后具有极其重要战略意义的新型纤维材料，因其独特的性能，能被广泛应用于多个领域，倍受研究人员与生产企业的青睐。

[0003] 高性能纤维材料由于具有极好的力学性能常作为复合材料的增强体材料，包括：玻璃纤维，强度大、且具有较好的耐热和耐化学腐蚀性能，但玻璃纤维较脆，耐压缩性能较差，其织物的变性能力较差；碳纤维，耐高温、耐化学腐蚀性能较好，但碳纤维较脆不易织造；芳香族聚酰胺纤维芳纶具有好的力学性能稳定，但其为原纤化结构，由于在织造过程中，经纬纱都要受到反复多次的拉伸、曲折、摩擦等作用，会发生原纤劈裂现象，为织造成形带了很大的麻烦，且材料的成本较高。高强高模聚乙烯纤维密度小，具有高的强度和模量且纤维的柔韧性较好，具有较好的耐疲劳和耐摩擦性能，但是由于高强高模聚乙烯纤维的断裂伸长率较小，在织造过程中易出现断经断纬现象，不易织造成型。

[0004] 超高模量聚乙烯 (UHMPE) 纤维也叫超高强聚乙烯 (UHSPE) 纤维或超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维，它是一种新型高性能纤维。由于聚乙烯结构简单、性能优良，且来源丰富，具有高模量、高强度、耐腐蚀以及优异的介电性能，特别是它的密度很低，是所有高性能纤维中密度最低的，一经问世，就引起材料科学家的广泛兴趣，发展迅速，在航天、兵器等军事部门以及体育运动器材等民用领域获得广泛的应用，科学家们一直致力于聚乙烯纤维的开发研究，但是由于采用的原材料分子量低，以及纺丝技术上的问题，因此，制备一种具有高模量、高拉伸功的聚乙烯纤维尤为重要。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法，该方法工艺简单，所制备的纤维的模量高、应变大。

[0006] 为实现上述目的，本发明所采用的技术方案是：一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法，采用双峰高密度聚乙烯添加辐射敏感剂，利用熔融纺丝法结合辐照加工技术，制备得到一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维，其特征在于包括下列步骤：

[0007] 1) 按辐射敏感剂的加入量为双峰高密度聚乙烯质量的 0.2 ~ 1.0%，将辐射敏感剂与双峰高密度聚乙烯混合，得到添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯，备用；

[0008] 2) 将添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯原料送入双螺杆挤出机，双螺杆挤出机设有七个温度控制区，七区温度分别设为 40 ~ 60 °C、80 ~ 100 °C、110 ~ 130 °C、120 ~ 140 °C、130 ~ 150 °C、135 ~ 155 °C、140 ~ 165 °C，经挤出成型，常温水浴固化，切割制得切

粒；

[0009] 3) 熔融纺丝：将制得的切粒送入熔融纺丝机料斗，由喷丝头喷丝进入骤冷环境，以低倍率牵伸，流经温度梯度热处理甬道，经二次牵伸制得聚乙烯纤维半成品丝；

[0010] 4) 将所制得的聚乙烯纤维半成品丝置于辐照环境下处理，辐射剂量为 30 ~ 60kGy，制得高模量、高拉伸功特种纤维（即聚乙烯纤维）。

[0011] 所述的辐射敏感剂为端乙烯基聚二甲基硅氧烷，它经辐照能发生交联，并能改善材料的耐候性、耐老化性、抗紫外线以及增强韧性。

[0012] 所述的双峰高密度聚乙烯是一种高密度薄膜级聚乙烯树脂，强度和挺括度好，具有良好的加工性能，极好的牵伸性能和优越的物理机械特性。如：上海石化供应的双峰高密度聚乙烯 (MH602)。

[0013] 所述步骤3) 的熔融纺丝环节中，熔融纺丝机的四区温度分别控制在 170 ~ 180°C、190 ~ 210°C、220 ~ 230°C、230 ~ 235°C；骤冷环境是在喷丝头下连接吹冷风甬道，温度在 -15 ~ -20°C；低倍率牵伸是通过调节牵伸一辊和二辊的转速（实现一辊和二辊的转速比为 1/1.2），一辊和二辊的转速比为 1/1.2；热处理甬道分三区，分别为软化区 120 ~ 130°C、降温区 80 ~ 90°C、结晶区 50 ~ 70°C；二次牵伸一辊和二辊转速比为 1/5 ~ 1/30。

[0014] 所述的辐照环境可以是高能电子束辐照或  $^{60}\text{Co}-\gamma$  辐照。

[0015] 通过上述工艺，获得的高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维的强度为 14 ~ 24cN/dtex，模量为 1900 ~ 2200cN/dtex，应变大于 27%，适用于服装、装饰、军用纺织品领域。

[0016] 本发明的高模量、高拉伸功特种纤维（即聚乙烯纤维），其高拉伸功是指纤维具有大应变（断裂伸长率达 27% 以上）的同时还具备一定高的强度（14 ~ 24cN/dtex），相比 UHMWPE 纤维（应变仅在 3% 左右）具有相当大的应变，且具有高的初始模量（2000cN/dtex 左右），性能将比聚酯纤维、芳纶纤维更适宜于纺织行业需求，进一步扩充纺织领域应用。

[0017] 本发明的有益效果：本发明的工艺简单，所制备的纤维的模量高（模量为 1900 ~ 2200cN/dtex）、应变大（大于 27%），强度高（强度为 14 ~ 24cN/dtex）。

## 具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明，应理解，这些实例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作工作改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0019] 实施例 1：

[0020] 采用双峰高密度聚乙烯添加辐射敏感剂，利用熔融纺丝法结合辐照加工技术，制备一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维的方法，包括下列步骤：

[0021] 1) 按辐射敏感剂的加入量为双峰高密度聚乙烯质量的 0.2%，将辐射敏感剂与双峰高密度聚乙烯混合，得到添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯，备用；

[0022] 所述的辐射敏感剂为端乙烯基聚二甲基硅氧烷（吉林市祥友高分子材料有限公司，牌号 XY-202-B）；双峰高密度聚乙烯采用：上海石化供应的双峰高密度聚乙烯 (MH602)；

[0023] 2) 将添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯原料送入双螺杆挤出机 (JSH-45 双螺

杆挤出机,南京康发橡塑机械制造有限公司),双螺杆挤出机设有七个温度控制区,七区温度分别设为 50℃、90℃、120℃、130℃、140℃、145℃、150℃,经挤出成型,常温(25℃)水浴固化,切割制得均一的切粒;

[0024] 3) 将制得的切粒送入熔融纺丝机料斗,熔融纺丝机的四区温度分别设为 180℃、200℃、220℃、230℃,由喷丝头喷丝进入骤冷环境(在喷丝头下连接吹冷风甬道),吹冷风甬道温度设为 -20℃,以一辊和二辊的转速比为 1/1.2 低倍率比牵伸(低倍率牵伸是通过调节牵伸一辊和二辊的转速比),流经温度梯度热处理甬道,热处理甬道分三区,分别为软化区 120℃、降温区 85℃、结晶区 50℃,再以一辊和二辊转速比为 1/20 牵伸倍数二次牵伸制得聚乙烯纤维半成品丝;

[0025] 4) 将所制得的聚乙烯纤维半成品丝置于辐照环境下处理(<sup>60</sup>Co-γ 辐照),辐射剂量为 50kGy,制得高模量、高拉伸功特种纤维(即聚乙烯纤维)。

[0026] 制得的高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维强度为 19cN/dtex,模量为 2100cN/dtex,应变为 28%。

[0027] 实施例 2:

[0028] 采用双峰高密度聚乙烯添加辐射敏感剂,利用熔融纺丝法结合辐照加工技术,制备一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维的方法,包括下列步骤:

[0029] 1) 按辐射敏感剂的加入量为双峰高密度聚乙烯质量的 0.2%,将辐射敏感剂与双峰高密度聚乙烯混合,得到添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯,备用;

[0030] 所述的辐射敏感剂为端乙烯基聚二甲基硅氧烷(吉林市祥友高分子材料有限公司,牌号 XY-202-B);双峰高密度聚乙烯采用:上海石化供应的双峰高密度聚乙烯 MH602;

[0031] 2) 将添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯原料送入双螺杆挤出机(JSH-45 双螺杆挤出机,南京康发橡塑机械制造有限公司),双螺杆挤出机设有七个温度控制区,七区温度分别设为 60℃、100℃、125℃、135℃、145℃、150℃、155℃,经挤出成型,常温(25℃)水浴固化,切割制得均一的切粒;

[0032] 3) 将制得的切粒送入熔融纺丝机料斗,熔融纺丝机的四区温度分别设为 190℃、210℃、220℃、230℃,由喷丝头喷丝进入骤冷环境(骤冷环境是在喷丝头下连接吹冷风甬道),吹冷风甬道温度设为 -18℃,以一辊和二辊的转速比为 1/1.2 低倍率比牵伸(低倍率牵伸是通过调节牵伸一辊和二辊的转速比),流经温度梯度热处理甬道,热处理甬道分三区,分别为软化区 125℃、降温区 90℃、结晶区 60℃,再以牵伸一辊和二辊转速比为 1/15 牵伸倍数二次牵伸制得聚乙烯纤维半成品丝;

[0033] 4) 将所制得的聚乙烯纤维半成品丝置于辐照环境下处理(<sup>60</sup>Co-γ 辐照),辐射剂量为 40kGy,制得高模量、高拉伸功特种纤维(聚乙烯纤维)。

[0034] 制得的高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维强度为 15cN/dtex,模量为 1900cN/dtex,应变为 27%。

[0035] 实施例 3:

[0036] 采用双峰高密度聚乙烯添加辐射敏感剂,利用熔融纺丝法结合辐照加工技术,制备一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维的方法,包括下列步骤:

[0037] 1) 按辐射敏感剂的加入量为双峰高密度聚乙烯质量的 0.3%,将辐射敏感剂与双峰高密度聚乙烯混合,得到添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯,备用;

[0038] 所述的辐射敏感剂为端乙烯基聚二甲基硅氧烷（吉林市祥友高分子材料有限公司，牌号 XY-202-B）；双峰高密度聚乙烯采用：上海石化供应的双峰高密度聚乙烯（MH602）；

[0039] 2) 将添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯原料送入双螺杆挤出机（JSH-45 双螺杆挤出机，南京康发橡塑机械制造有限公司），双螺杆挤出机设有七个温度控制区，七区温度分别设为 50℃、100℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃，经挤出成型，常温（25℃）水浴固化，切割制得均一切粒；

[0040] 3) 将制得的切粒送入熔融纺丝机料斗，熔融纺丝机的四区温度分别设为 180℃、200℃、220℃、230℃，由喷丝头喷丝进入骤冷环境（骤冷环境是在喷丝头下连接吹冷风甬道），吹冷风甬道温度设为 -20℃，以一辊和二辊的转速比为 1/1.2 低倍率比牵伸（低倍率牵伸是通过调节牵伸一辊和二辊的转速比），流经温度梯度热处理甬道，热处理甬道分三区，分别为软化区 120℃、降温区 80℃、结晶区 50℃，再以一辊和二辊转速比为 1/30 牵伸倍数二次牵伸制得聚乙烯纤维半成品丝；

[0041] 4) 将所制得的聚乙烯纤维半成品丝置于辐照环境下处理（高能电子束辐照），辐射剂量为 50kGy，制得高模量、高拉伸功特种纤维（聚乙烯纤维）。

[0042] 制得的高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维强度为 21cN/dtex，模量为 2000cN/dtex，应变为 27%。

#### [0043] 实施例 4：

[0044] 一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法，采用双峰高密度聚乙烯添加辐射敏感剂，利用熔融纺丝法结合辐照加工技术，制备得到一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维，包括下列步骤：

[0045] 1) 按辐射敏感剂的加入量为双峰高密度聚乙烯质量的 0.5%，将辐射敏感剂与双峰高密度聚乙烯混合，得到添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯，备用；

[0046] 所述的辐射敏感剂为端乙烯基聚二甲基硅氧烷（吉林市祥友高分子材料有限公司，牌号 XY-202-B）；

[0047] 所述的双峰高密度聚乙烯采用：上海石化供应的双峰高密度聚乙烯（MH602）；

[0048] 2) 将添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯原料送入双螺杆挤出机（JSH-45 双螺杆挤出机，南京康发橡塑机械制造有限公司），双螺杆挤出机设有七个温度控制区，七区温度分别设为 40℃、80℃、110℃、120℃、130℃、135℃、140℃，经挤出成型，常温（25℃）水浴固化，切割制得均一的切粒；

[0049] 3) 将制得的切粒送入熔融纺丝机料斗，由喷丝头喷丝进入骤冷环境，以低倍率牵伸，流经温度梯度热处理甬道，经二次牵伸制得聚乙烯纤维半成品丝；

[0050] 熔融纺丝机的四区温度分别控制在 170℃、190℃、220℃、230℃；骤冷环境是在喷丝头下连接吹冷风甬道，温度在 -15℃；低倍率牵伸是通过调节牵伸一辊和二辊的转速（实现一辊和二辊的转速比为 1/1.2），一辊和二辊的转速比为 1/1.2；热处理甬道分三区，分别为软化区 120℃、降温区 80℃、结晶区 50℃；二次牵伸一辊和二辊转速比为 1/5；

[0051] 4) 将所制得的聚乙烯纤维半成品丝置于辐照环境下处理（高能电子束辐照），辐射剂量为 30kGy，制得高模量、高拉伸功特种纤维（聚乙烯纤维）。

[0052] 获得的高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维的强度为 16cN/dtex，模量为 2000cN/dtex，应变为 27%。

d tex, 应变为 29%。

[0053] 实施例 5：

[0054] 一种高模量、高拉伸功特种纤维的制备方法,采用双峰高密度聚乙烯添加辐射敏感剂,利用熔融纺丝法结合辐照加工技术,制备得到一种高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维,包括下列步骤：

[0055] 1) 按辐射敏感剂的加入量为双峰高密度聚乙烯质量的 1.0%,将辐射敏感剂与双峰高密度聚乙烯混合,得到添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯,备用；

[0056] 所述的辐射敏感剂为端乙烯基聚二甲基硅氧烷(吉林省祥友高分子材料有限公司,牌号 XY-202-B)；

[0057] 所述的双峰高密度聚乙烯采用：上海石化供应的双峰高密度聚乙烯(MH602)；

[0058] 2) 将添加辐射敏感剂的双峰高密度聚乙烯原料送入双螺杆挤出机(JSH-45 双螺杆挤出机,南京康发橡塑机械制造有限公司),双螺杆挤出机设有七个温度控制区,七区温度分别设为 60℃、100℃、130℃、140℃、150℃、155℃、165℃,经挤出成型,常温(25℃)水浴固化,切割制得均一的切粒；

[0059] 3) 将制得的切粒送入熔融纺丝机料斗,由喷丝头喷丝进入骤冷环境,以低倍率牵伸,流经温度梯度热处理甬道,经二次牵伸制得聚乙烯纤维半成品丝；

[0060] 熔融纺丝机的四区温度分别控制在 180℃、210℃、230℃、235℃；骤冷环境是在喷丝头下连接吹冷风甬道,温度在 -20℃；低倍率牵伸是通过调节牵伸一辊和二辊的转速(实现一辊和二辊的转速比为 1/1.2),一辊和二辊的转速比为 1/1.2；热处理甬道分三区,分别为软化区 130℃、降温区 90℃、结晶区 70℃；二次牵伸一辊和二辊转速比为 1/30。

[0061] 4) 将所制得的聚乙烯纤维半成品丝置于辐照环境下处理(<sup>60</sup>Co-γ 辐照),辐射剂量为 60kGy,制得高模量、高拉伸功特种纤维(聚乙烯纤维)。

[0062] 获得的高模量、高拉伸功特种聚乙烯纤维的强度为 15cN/dtex,模量为 1900cN/dtex,应变为 30%。

[0063] 本发明所列举的各工艺参数的上下限取值,都能实现本发明,在此不一一列举实施例。