



(21) 申请号 202410220344.7

(22) 申请日 2024.02.28

(71) 申请人 浙江恒逸石化研究院有限公司

地址 311200 浙江省杭州市萧山区宁围街  
道振宁路36-29号(自主分割)

(72) 发明人 曹雪婷 冉启迪 王松林 戴仁强  
王文辉 倪宇檬 喻福念

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公  
司 33109

专利代理师 俞润体

(51) Int. Cl.

D01F 6/90 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

C08G 69/14 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制  
备方法

(57) 摘要

本发明涉及聚酰胺纤维领域,针对负离子发生剂在聚酰胺切片中分散性不佳的问题,提供一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,包括以下步骤:(1)将聚合单体与助剂共混,依次进行预聚、终聚反应;所述助剂包括开环剂、封端剂、稳定剂和经过增容改性剂处理的负离子发生剂;(2)在终聚反应的同时或终聚反应结束后,用圆盘蒸发器、笼式蒸发器的一种或两种组合进行单体脱除,得到脱单后熔体;(3)脱单后熔体直接切粒得切片或直接纺丝,制得负离子聚酰胺纤维。负离子发生剂一直维持在熔体状态有利于其表面修饰的稳定性和功能的高效性,不仅提升了产品性能,还提高了生产效率。

1. 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将聚合单体与助剂共混,依次进行预聚、终聚反应;所述助剂包括开环剂、封端剂、稳定剂和经过增容改性剂处理的负离子发生剂;

(2) 在终聚反应的同时或终聚反应结束后,用圆盘蒸发器、笼式蒸发器的一种或两种组合进行单体脱除,得到脱单后熔体;

(3) 脱单后熔体直接切粒得切片或直接纺丝,制得负离子聚酰胺纤维。

2. 根据权利要求1所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,聚酰胺为聚酰胺6、聚酰胺56、聚酰胺610、聚酰胺6-66共聚物或聚酰胺6-10共聚物。

3. 根据权利要求1所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)的开环剂添加量为聚合单体的1-4wt%;封端剂为醋酸、苯甲酸、对苯二甲酸、癸二胺、乙二酸及其同系物中的一种或多种,添加量为聚合单体的0.2-0.6wt%;稳定剂为SEED、水杨酸、二苯甲酮系苯并三唑系、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种,添加量为聚合单体的0.1-0.5wt%;增容改性剂处理的负离子发生剂的添加量为聚合单体的1-5wt%。

4. 根据权利要求1或3所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)的负离子发生剂为奇冰石、电气石、蛋白石、奇才石中的一种或多种,粒径为100-300 nm;增容改性剂为3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

5. 根据权利要求4所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,增容改性剂的质量为负离子发生剂的0.02-2倍。

6. 根据权利要求1所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)的负离子发生剂的处理方法为:将负离子发生剂分散在无水乙醇中,调pH至酸性;加入增容改性剂,分散均匀;离心、收集固相、干燥,得功能化改性负离子发生剂。

7. 根据权利要求6所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,pH为3-5;离心为转速3000-10000 rpm下离心3-10 min,重复3-5次;干燥为50-80 °C真空干燥6-12 h。

8. 根据权利要求1所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)预聚的条件为:温度190-260 °C,绝对压力0.1-3 MPa,时间2-10 h。

9. 根据权利要求1所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,步骤(1)终聚的条件为:温度220-280 °C,绝对压力0.05-100 kPa,时间2-10 h。

10. 根据权利要求1或8或9所述的一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,其特征在于,步骤(2)脱单的条件为:温度240-280 °C,绝对压力0.05-10 kPa,时间0.1-4 h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

## 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺纤维领域,尤其是涉及一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚酰胺纤维(锦纶)具有优异的物理性能,断裂强度高、耐磨性高、吸湿性好、弹性回复率和耐疲劳性能优良,同时具有良好的染色性能,在服装领域得到了广泛应用。近年来,随着社会进步和人们生活水平的不断提高,大众对于衣物需求不再只是简单的舒适、保暖和美观,更多的人开始追求养生和保健功能。基于此需求,负离子功能纤维应运而生。负离子纤维面料在人体运动过程中,能加速空气中负离子的散发,而人体82%的负离子是通过皮肤吸收的,皮肤与负离子纤维面料直接接触可发挥负离子面料的保健功能。负离子面料不仅能杀菌消毒,还能促进血液循环和新陈代谢、放缓解肌肉关节疼痛、调节神经系统。由此可见,研究和开发具有释放负离子功能的纤维面料具有重要的现实意义。

[0003] 以奇冰石为代表的负离子发生剂是一类环状硅酸盐矿物,含有镁、铁、锡、锰、钠、钴、硅、氟等多种微量元素。其晶体结构属三方或六方晶系,特殊的晶体结构使其在受到外界温度、压力变化或自发极化效应下,形成压电效应和热释电效应,表面产生电荷,电离空气分子,从而形成负离子。目前负离子纤维已经积累了一些研究成果,专利“一种负离子聚酰胺纤维及其制备方法(200710012497.9)”公开了一种负离子聚酰胺纤维的制备方法,包括对负离子发生剂进行表面处理后制备负离子母粒,以及切片熔融纺丝制备负离子聚酰胺纤维。这种方法虽在一定程度上增强了负离子发生剂在母粒基体中的分散,但在母粒与聚酰胺切片熔融共混纺丝的过程中,螺杆强剪切作用容易破坏表面处理的效果,造成无机盐粒子再度团聚,对纺丝的稳定性和负离子功能造成破坏和削弱,且此方法加工步骤较为繁琐。因此,需要提出其他改性方法,同时进行工艺流程简化。

### 发明内容

[0004] 本发明为了克服负离子发生剂在聚酰胺切片中分散性不佳的问题,提供一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,负离子发生剂一直维持在熔体状态有利于其表面修饰的稳定性和功能的高效性,不仅提升了产品性能,还提高了生产效率。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将聚合单体与助剂共混,依次进行预聚、终聚反应;所述助剂包括开环剂、封端剂、稳定剂和经过增容改性剂处理的负离子发生剂;

(2) 在终聚反应的同时或终聚反应结束后,用圆盘蒸发器、笼式蒸发器的一种或两种组合进行单体脱除,得到脱单后熔体;

(3) 脱单后熔体直接切粒得切片或直接纺丝,制得负离子聚酰胺纤维。

[0006] 本发明方法的流程具体为:首先进行原料配置,将聚合单体及各类助剂共混。原料

搅拌均匀后进行预聚,得聚酰胺低聚物。然后将预聚物进行升温终聚,短链之间发生缩聚反应,使分子量进一步增长,终聚反应结束即得高分子量的聚酰胺熔体。本发明的特点在于终聚结束后,选择圆盘蒸发器或笼式蒸发器,在特定工艺条件下去除聚酰胺熔体中残留的小分子物质,实现聚酰胺的液相萃取,使熔体达到纺丝标准,并且可通过工艺调控进行精准控制。然后将所获脱单后的熔体输送至纺丝箱,直接熔融纺丝成形,得负离子聚酰胺纤维。传统聚酰胺6仅能采用间接纺丝工艺,现有生产流程为切片萃取干燥后再熔融进行间接纺丝。步骤(3)脱单后熔体在进入纺丝系统前也可添加其它功能组分。

[0007] 作为优选,聚酰胺为聚酰胺6、聚酰胺56、聚酰胺610、聚酰胺6-66共聚物或聚酰胺6-10共聚物。

[0008] 作为优选,步骤(1)的开环剂为去离子水,添加量为聚合单体的1-4wt%;封端剂为醋酸、苯甲酸、对苯二甲酸、癸二胺、乙二酸及其同系物中的一种或多种,添加量为聚合单体的0.2-0.6wt%;稳定剂为SEED、水杨酸、二苯甲酮系苯并三唑系、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种,添加量为聚合单体的0.1-0.5wt%;增容改性剂处理的负离子发生剂的添加量为聚合单体的1-5wt%。

[0009] 作为优选,步骤(1)的负离子发生剂为奇冰石、电气石、蛋白石、奇才石中的一种或多种,粒径为100-300nm;增容改性剂为3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。

[0010] 作为优选,增容改性剂的质量为负离子发生剂的0.02-2倍。

[0011] 作为优选,步骤(1)的负离子发生剂的处理方法为:将负离子发生剂分散在无水乙醇中,调pH至酸性;加入增容改性剂,分散均匀;离心、收集固相、干燥,得功能化改性负离子发生剂。

[0012] 作为优选,pH为3-5;离心为转速3000-10000rpm下离心3-10min,重复3-5次;干燥为50-80°C真空干燥6-12h。

[0013] 作为进一步优选,负离子发生剂的处理方法为:将无机盐类负离子发生剂加入到无水乙醇中,形成浓度1-5wt%的悬浮液,用盐酸、冰醋酸、硫酸中的一种或几种调节pH为3-5,加入占悬浮液质量0.1-2%的增容改性剂,300-800rpm磁力搅拌5-12h使负离子发生剂在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为3000-10000rpm、时长3-10min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3-5次。收集最后一次离心所得底部沉淀,50-80°C真空干燥6-12h,得功能化改性的负离子发生剂。

[0014] 作为优选,步骤(1)预聚的条件为:温度190-260°C,绝对压力0.1-3MPa,时间2-10h。

[0015] 作为优选,步骤(1)终聚的条件为:温度220-280°C,绝对压力0.05-100kPa,时间2-10h。

[0016] 作为优选,步骤(2)脱单的条件为:温度240-280°C,绝对压力0.05-10kPa,时间0.1-4h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0017] 因此,本发明的有益效果为:

(1)本发明工艺过程简单,灵活性强,适用范围广,所得脱单后熔体既可以直接切片得功能性切片,也可以进行熔体直接纺丝得功能性纤维。

[0018] (2) 本发明在终聚工段后新增的脱单工段可取代现有的萃取步骤,降低小分子含量,熔体可直接进行纺丝,工艺流程大大简化,能耗大幅降低。

[0019] (3) 负离子发生剂一直维持在熔体状态有利于其表面修饰的稳定性和功能的高效性。不仅提升了产品性能,还提高了生产效率,简化了工艺流程有利于降低生产成本,减少碳排放,促进社会经济可持续发展。

## 具体实施方式

[0020] 下面通过具体实施例,对本发明的技术方案做进一步说明。

[0021] 本发明中,若非特指,所采用的原料和设备等均可从市场购得或是本领域常用的,实施例中的方法,如无特别说明,均为本领域的常规方法。除非另外指明,否则份数均为重量份,温度均以 $^{\circ}\text{C}$ 表示或处于环境温度下,压力为绝对压力。存在反应条件(例如组分浓度、所需的溶剂、溶剂混合物、温度、压力和其它反应范围)以及可用于优化通过所述方法得到的产物纯度和收率的条件的多种变型形式和组合,只需合理的常规实验来优化此类方法条件。

[0022] 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将无机盐类负离子发生剂加入到无水乙醇中,形成浓度1-5wt%的悬浮液,用盐酸、冰醋酸、硫酸中的一种或几种调节pH为3-5,加入占悬浮液质量0.1-2%的增容改性剂,300-800rpm磁力搅拌5-12h使负离子发生剂在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为3000-10000rpm、时长3-10min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3-5次。收集最后一次离心所得底部沉淀,50-80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥6-12h,得功能化改性的负离子发生剂。

[0023] 负离子发生剂为奇冰石、电气石、蛋白石、奇才石中的一种或多种,粒径为100-300nm。增容改性剂为3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种。增容改性剂的质量为负离子发生剂的0.02-2倍。

[0024] (2) 配料:将聚合单体与助剂共混。

[0025] 所述聚合单体为聚酰胺6、聚酰胺56或聚酰胺6-66共聚物的聚合单体,选自己内酰胺、戊二胺、己二胺、己二酸。

[0026] 所述助剂包括开环剂、封端剂、稳定剂和步骤(1)经过增容改性剂处理的负离子发生剂。开环剂为去离子水,添加量为聚合单体的1-4wt%;封端剂为醋酸、苯甲酸、对苯二甲酸、癸二胺、乙二酸及其同系物中的一种或多种,添加量为聚合单体的0.2-0.6wt%;稳定剂为SEED、水杨酸、二苯甲酮系苯并三唑系、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种,添加量为聚合单体的0.1-0.5wt%;增容改性剂处理的负离子发生剂的添加量为聚合单体的1-5wt%。

[0027] (3) 缩聚反应:依次进行预聚、终聚反应。

[0028] 所述预聚的条件为:温度190-260 $^{\circ}\text{C}$ ,绝对压力0.1-3MPa,时间2-10h;预聚熔体数均分子量5000-15000。

[0029] 所述终聚的条件为:温度220-280 $^{\circ}\text{C}$ ,绝对压力0.05-100kPa,时间2-10h;终聚熔体数均分子量15000-30000。

[0030] (4) 脱单处理:在终聚反应的同时或终聚反应结束后,用圆盘蒸发器、笼式蒸发器

的一种或两种组合进行单体脱除,得到脱单后熔体。

[0031] 所述脱单的条件为:温度240-280°C,绝对压力0.05-10kPa,时间0.1-4h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0032] (5)脱单后熔体直接切粒得切片或直接纺丝,制得负离子聚酰胺纤维。

[0033] 实施例1

一种可燃体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1)制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将5g粒径为200nm的奇冰石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为3.5,加入1mL的3-氨丙基三甲氧基硅烷,800rpm磁力搅拌12h,使奇冰石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为5000rpm、时长5min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3次。收集最后一次离心所得底部沉淀,80°C真空干燥12h,得硅烷功能化奇冰石纳米颗粒。

[0034] (2)配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和1kg硅烷功能化奇冰石共混,在80°C搅拌2h。

[0035] (3)缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240°C,控制绝对压力为0.2MPa,反应5h;再进行终聚反应,预聚物升温至260°C,控制压力为100kPa,反应5h。

[0036] (4)脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为260°C,绝对压力为0.1kPa,反应2h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0037] (5)纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260°C,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

[0038] 实施例2

与实施例1的区别在于,步骤(2)硅烷功能化奇冰石质量为5kg。

[0039] 一种可燃体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1)制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将5g粒径为200nm的奇冰石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为3.5,加入1mL的3-氨丙基三甲氧基硅烷,800rpm磁力搅拌12h,使奇冰石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为5000rpm、时长5min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3次。收集最后一次离心所得底部沉淀,80°C真空干燥12h,得硅烷功能化奇冰石纳米颗粒。

[0040] (2)配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和5kg硅烷功能化奇冰石共混,在80°C搅拌2h。

[0041] (3)缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240°C,控制绝对压力为0.2MPa,反应5h;再进行终聚反应,预聚物升温至260°C,控制压力为100kPa,反应5h。

[0042] (4)脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为260°C,绝对压力为0.1kPa,反应2h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0043] (5)纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260°C,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

[0044] 对比例1

与实施例1的区别在于,步骤(2)不添加硅烷功能化奇冰石。

[0045] 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA和0.2kg SEED共混,在80°C搅拌2h。

[0046] (2) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240°C,控制绝对压力为0.2MPa,反应5h;再进行终聚反应,预聚物升温至260°C,控制压力为100kPa,反应5h。

[0047] (3) 脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为260°C,绝对压力为0.1kPa,反应2h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0048] (4) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260°C,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

[0049] 对比例2

与实施例1的区别在于,步骤(2)硅烷功能化奇冰石质量为0.3kg,低于优选范围1-5wt%。

[0050] 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将5g粒径为200nm的奇冰石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为3.5,加入1mL的3-氨丙基三甲氧基硅烷,800rpm磁力搅拌12h,使奇冰石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为5000rpm、时长5min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3次。收集最后一次离心所得底部沉淀,80°C真空干燥12h,得硅烷功能化奇冰石纳米颗粒。

[0051] (2) 配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和0.3kg硅烷功能化奇冰石共混,在80°C搅拌2h。

[0052] (3) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240°C,控制绝对压力为0.2MPa,反应5h;再进行终聚反应,预聚物升温至260°C,控制压力为100kPa,反应5h。

[0053] (4) 脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为260°C,绝对压力为0.1kPa,反应2h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0054] (5) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260°C,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

[0055] 对比例3

与实施例1的区别在于,步骤(2)硅烷功能化奇冰石质量为8kg,超出优选范围1-5wt%。

[0056] 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将5g粒径为200nm的奇冰石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为3.5,加入1mL的3-氨丙基三甲氧基硅烷,800rpm磁力搅拌12h,使奇冰石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为5000rpm、时长5min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3次。收集最后一次离心所得底部沉淀,80°C真空干燥12h,得硅烷功能化奇冰石纳米颗粒。

[0057] (2) 配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和8kg硅烷功能化奇冰石共混,在80°C搅拌2h。

[0058] (3) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240℃,控制绝对压力为0.2MPa,反应5h;再进行终聚反应,预聚物升温至260℃,控制压力为100kPa,反应5h。

[0059] (4) 脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为260℃,绝对压力为0.1kPa,反应2h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0060] (5) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260℃,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

#### [0061] 实施例3

与实施例2的区别在于:步骤(1)的负离子发生剂为电气石,增容改性剂为3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷。

[0062] 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将5g粒径为200nm的电气石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为3.5,加入1mL的3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷,800rpm磁力搅拌12h,使电气石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为5000rpm、时长5min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3次。收集最后一次离心所得底部沉淀,80℃真空干燥12h,得硅烷功能化电气石纳米颗粒。

[0063] (2) 配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和1kg硅烷功能化电气石共混,在80℃搅拌2h。

[0064] (3) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240℃,控制绝对压力为0.2MPa,反应5h;再进行终聚反应,预聚物升温至260℃,控制压力为100kPa,反应5h。

[0065] (4) 脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为260℃,绝对压力为0.1kPa,反应2h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0066] (5) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260℃,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

#### [0067] 实施例4

与实施例2的区别在于:步骤(1)的负离子发生剂为蛋白石,增容改性剂为3-氨丙基三乙氧基硅烷。

[0068] 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将5g粒径为200nm的蛋白石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为3.5,加入1mL的3-氨丙基三乙氧基硅烷,800rpm磁力搅拌12h,使蛋白石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为5000rpm、时长5min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3次。收集最后一次离心所得底部沉淀,80℃真空干燥12h,得硅烷功能化蛋白石纳米颗粒。

[0069] (2) 配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和1kg硅烷功能化蛋白石共混,在80℃搅拌2h。

[0070] (3) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240℃,控制绝对压力为0.2MPa,反应5h;再进行终聚反应,预聚物升温至260℃,控制压力为100kPa,反应5h。

[0071] (4) 脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为260℃,绝对压

力为0.1kPa,反应2h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0072] (5) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260°C,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

#### [0073] 实施例5

一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 同实施例1。

[0074] (2) 配料:将55kg己二酸、45kg戊二胺分别与0.3L水共混,搅拌1h至溶解。将己二酸和己二胺溶液混合,继续搅拌1h,充分冷却后过滤,并在60°C真干燥5h,得聚酰胺56盐,加入0.4kg PTA、0.2kg SEED和5kg硅烷功能化奇冰石共混,得聚合原料。

[0075] (3) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至220°C,控制绝对压力为1.5MPa,反应3h;再进行终聚反应,预聚物升温至260°C,控制压力为10kPa,反应3h。

[0076] (4) 脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为270°C,绝对压力为0.1kPa,反应0.1h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0077] (5) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为255°C,获得功能化负离子聚酰胺56纤维。

#### [0078] 实施例6

一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 同实施例1。

[0079] (2) 配料:将80kg己内酰胺与20kg聚酰胺66盐共混,加入10kg水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和5kg硅烷功能化奇冰石共混,得聚合原料。

[0080] (3) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至200°C,控制绝对压力为1.5MPa,反应3h;再进行终聚反应,预聚物升温至270°C,控制压力为10kPa,反应3h。

[0081] (4) 脱单处理:采用圆盘蒸发器对终聚物进行单体脱除,控制温度为280°C,绝对压力为0.1kPa,反应0.5h;脱单后熔体数均分子量25000-45000。

[0082] (5) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为280°C,获得功能化负离子聚酰胺6-66共聚纤维。

#### [0083] 实施例7

与实施例1的区别在于,终聚反应与脱单处理同时进行:预聚结束后升温至260°C,控制压力为0.1kPa,反应7h,终聚、脱单后熔体数均分子量15000-30000。

[0084] 一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将5g粒径为200nm的奇冰石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为3.5,加入1mL的3-氨丙基三甲氧基硅烷,800rpm磁力搅拌12h,使奇冰石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为5000rpm、时长5min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤3次。收集最后一次离心所得底部沉淀,80°C真空干燥12h,得硅烷功能化奇冰石纳米颗粒。

[0085] (2) 配料:将100kg己内酰胺、2kg去离子水、0.4kg PTA、0.2kg SEED和1kg硅烷功能化奇冰石共混,在80°C搅拌2h。

[0086] (3) 预聚反应:先进行预聚反应,原料升温至240°C,控制绝对压力为0.2MPa,反应

5h,得到预聚物。

[0087] (4) 缩聚、脱单:预聚物升温至260°C,控制压力为0.1kPa,反应7h;终聚、脱单后熔体数均分子量15000-30000。

[0088] (5) 纺丝:脱单后熔体直接输送至纺丝系统进行纺丝,纺丝温度为260°C,获得功能化负离子聚酰胺6纤维。

[0089] 实施例8

一种可熔体直纺的负离子聚酰胺纤维的制备方法,步骤为:

(1) 制备增容改性剂处理的负离子发生剂:将3g粒径为200nm的奇冰石纳米颗粒加入到100mL无水乙醇中,形成悬浮液,用盐酸调节pH为5,加入2mL的3-氨丙基三甲氧基硅烷,500rpm磁力搅拌8h,使奇冰石在混合液中分散均匀。搅拌结束后对混合液进行离心洗涤,离心转速为10000rpm,时长3min,离心结束后倒掉上清液,取底部沉淀,加入无水乙醇继续进行离心洗涤,重复以上步骤4次。收集最后一次离心所得底部沉淀,60°C真空干燥10h,得硅烷功能化奇冰石纳米颗粒。

[0090] (2) 配料:将100kg己内酰胺、4kg去离子水、0.6kg醋酸、0.2kg滑石粉和1kg硅烷功能化奇冰石共混,在80°C搅拌2h。

[0091] (3) 缩聚反应:先进行预聚反应,原料升温至260°C,控制绝对压力为3MPa,反应2h,预聚熔体数均分子量15000;再进行终聚反应,预聚物升温至280°C,控制压力为80kPa,反应2h,终聚熔体数均分子量30000。

[0092] (4) 脱单处理:采用圆盘蒸发器、笼式蒸发器的组合对终聚物进行单体脱除,控制温度为240°C,绝对压力为0.05kPa,反应0.1h;脱单后熔体数均分子量45000。

[0093] (5) 纺丝:脱单后熔体直接切粒得切片。

[0094] 对比例4

与实施例1的区别在于,未进行步骤(4)的脱单处理。结果,纺丝过程中纤维难以成形,无法纺丝。

[0095] 性能测试

对以上各实施例和对比例得到的纤维进行性能测试,测试方法采用GB/T 14344-2008。结果如下表所示。

[0096] 表1各实施例及对比例纤维指标

项目	数均分子量 (g/mol)	纤维规格	强度 (cN/dtex)	负离子释放量 (个/cm <sup>3</sup> )	
实施例 1	33088	88D/24f	4.41	2300	
实施例 2	31099		4.33	3003	
实施例 3	29791		4.45	2290	
实施例 4	33498		4.20	2302	
实施例 5	32730		4.27	2988	
实施例 6	30667		4.39	3087	
实施例 7	32186		4.24	2312	
对比例 1	32463		4.19	1090	
对比例 2	30236		4.17	1156	
对比例 3	32915		2.57	4088	
对比例 4	27042		无法纺丝		

从上表可以看出:

(1)由实施例2、实施例3、实施例4可知,负离子发生剂和改性剂有多种选择和组合。由实施例2、实施例5、实施例6可知,本发明涉及的聚酰胺熔体直纺方法适用于多种聚酰胺材料,包括但不限于聚酰胺6、聚酰胺56和聚酰胺6-66共聚物。由实施例1与实施例7可知,脱单处理可在终聚结束后进行,也可与终聚同时进行。

[0097] (2)由对比例1、实施例1、实施例2可知,相同聚合条件下,不加功能化负离子发生剂时,纤维的负离子发生量最低,仅有 $1090\text{个}/\text{cm}^3$ ,随功能化负离子发生剂添加量从 $1\text{wt}\%$ 和 $5\text{wt}\%$ ,纤维的负离子发生量明显提高,说明功能化负离子发生剂对纤维的负离子发生量有直接影响,且在该范围内对纤维的相对分子质量和强度没有明显影响。

[0098] (3)由对比例2与实施例1可知,相同条件下,功能化负离子发生剂添加量低,纤维的负离子发生效果差。由对比例3与实施例1可知,相同条件下,功能化负离子发生剂添加量超过范围时,纤维的强度显著降低,这是由于无机助剂的引入一定程度上破坏了分子量的取向,影响聚合物结晶性,导致强度降低,说明功能化负离子发生剂添加量过高对直纺纤维的性能有不利影响。但在功能化负离子发生剂添加量超过范围时,仍可采用该方法,不将脱单后熔体输入纺丝系统,获得功能性母粒。

[0099] (4)由对比例4与实施例1可知,相同条件下,未经脱单的熔体直接输入纺丝系统后无法进行纺丝,纤维成形困难,这是由于脱单的熔体中含有 $8\text{wt}\%$ 左右的己内酰胺单体,这些单体的存在使熔体在纤维成型时发生应力集中,导致单丝断裂。因此,单体脱除系统在聚酰胺熔体直接纺丝过程中起到至关重要的作用。

[0100] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。