

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D01F 6/92 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410041621.0

[43] 公开日 2006年2月8日

[11] 公开号 CN 1730740A

[22] 申请日 2004.8.4

[21] 申请号 200410041621.0

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 田兴友 郑瑾 刘文涛 李勇
崔平

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

高模低缩聚酯帘子线及制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种高模低缩聚酯帘子线及制备方法。帘子线含有聚合物和无机纳米粒子，特别是无机纳米粒子与聚合物以化学键相连接，两者间的质量比为 0.1 ~ 10 比 90 ~ 99.9，聚酯帘子线的特性粘度为 0.65 ~ 1.2，强度 ≥ 7.0 cN/dtex，在 44N 下的定负荷伸长 $\leq 4.5\%$ ，干热收缩率在 177℃ 和 0.05 cN/dtex 预张力下 2 分钟后的干热收缩率 $\leq 4.0\%$ ；方法包括聚合物与无机纳米粒子的复合材料，步骤为 (1) 将复合材料于 140 ~ 160℃ 下预结晶 4 ~ 5 小时，再将其于 200 ~ 230℃ 和 50 ~ 80Pa 的压力下固相反应 22 ~ 26 小时；(2) 将熔融状的复合材料于 280 ~ 310℃ 下由喷丝孔挤入 280 ~ 450℃ 的热套，再将丝状的复合材料于 500 ~ 2000 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；(3) 将未拉伸丝牵伸 5 ~ 8 倍，制得高模低缩聚酯帘子线。

1、一种高模低缩聚酯帘子线，含有聚合物和均匀分布在聚合物中的无机纳米粒子，其特征在于所述无机纳米粒子呈单颗粒分散状态，其与聚合物间是以化学键相连接的，所说聚合物与无机纳米粒子间的质量比为 90~99.9 比 0.1~10，所说聚酯帘子线的特性粘度为 0.65~1.2，强度 $\geq 7.0\text{cN/dtex}$ ，在 44N 下的定负荷伸长 $\leq 4.5\%$ ，干热收缩率在 177℃ 和 0.05cN/dtex 预张力下，2 分钟后的干热收缩率 $\leq 4.0\%$ 。

2、根据权利要求 1 所述的高模低缩聚酯帘子线，其特征是无机纳米粒子的粒径为 2~100nm。

3、根据权利要求 2 所述的高模低缩聚酯帘子线，其特征是无机纳米粒子为二氧化硅或二氧化钛或氧化锌或碳酸钙或氧化锆或三氧化二铝或金属银。

4、根据权利要求 1 所述的高模低缩聚酯帘子线，其特征是聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯或聚酰胺或它们的共混物。

5、根据权利要求 1 所述的高模低缩聚酯帘子线的制备方法，包括用粒子分散法和原位聚合法获得聚合物与无机纳米粒子的复合材料，其特征在于是按以下步骤完成的：

5.1、将复合材料于 140~160℃ 下预结晶 4~5 小时，再将其于 200~230℃ 和 50~80Pa 的压力下固相反应 22~26 小时；

5.2、将熔融状的复合材料于 280~310℃ 下由喷丝孔挤入 280~450℃ 的热套，再将丝状的复合材料于 500~2000 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；

5.3、将未拉伸丝牵伸 5~8 倍，制得高模低缩聚酯帘子线。

6、根据权利要求 5 所述的高模低缩聚酯帘子线的制备方法，其特征是热套的长度为 5~8 米。

高模低缩聚酯帘子线及制备方法

技术领域 本发明涉及一种聚酯纤维及制法，尤其是高模低缩聚酯帘子线及制备方法。

背景技术 聚酯(PET)材料是二十世纪六十年代发展起来的一种高分子复合材料，因具有化学性质稳定、力学强度高、质量轻、热稳定性高、卫生性能好、透明性好和易加工等优良的性能，故得到了极为广泛的应用，可作为包装薄膜、包装瓶、工程塑料、纤维（工业丝）等产品应用于各行各业。作为聚酯材料的聚酯工业丝是最重要的产业用纤维，它的最大的用途是作为轻卡和轿车轮胎的骨架材料。目前，人们意欲获得高模量低收缩（HMLS）的聚酯帘子线，常在加工工艺上进行改进，如在2003年12月31日公布的中国发明专利申请公开说明书CN1464078A中披露了一种“高模量低收缩型涤纶工业丝的制备工艺及其涤纶工业丝”。它采取用聚对苯二甲酸乙二酯（PET）熔融纺丝，PET自喷丝孔挤出，经过暖冷、固化、上油后卷绕，得到未拉伸丝，未拉伸丝再经过张力调节装置到喂入辊，并依次经过第一拉伸辊、高温区域、第二拉伸辊和定型辊，最后经过张力调节装置卷装成型而制得涤纶工业丝。然而，这种制备方法采用高速的纺丝工艺和热定型工艺来获得高模量低收缩性能的，对强度模量和收缩有着相反的要求，因而很难得到完全满足要求的高模量低收缩聚酯工业丝。另外，这种制备方法不能在传统的聚酯工业丝生产上进行，需要进行设备的更新和工艺的调整。

发明内容 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，利用传统的纺丝设备和工艺，通过对聚酯切片的改性，来得到一种有着优良物理机械性能、制备简便的高模低缩聚酯帘子线及制备方法。

高模低缩聚酯帘子线含有聚合物和均匀分布在聚合物中的无机纳米粒子，特别是所说无机纳米粒子呈单颗粒分散状，其与聚合物间是以化学键相连接的，所说聚合物与无机纳米粒子间的质量比为90~99.9比0.1~10，所说聚酯帘子线的特性粘度为0.65~1.2，强度 $\geq 7.0\text{cN/dtex}$ ，在44N下的定

负荷伸长 $\leq 4.5\%$ ，干热收缩率在 177°C 和 0.05cN/dtex 预张力下，2分钟后的干热收缩率 $\leq 4.0\%$ 。

作为高模低缩聚酯帘子线的进一步改进，所述的无机纳米粒子的粒径为 $2\sim 100\text{nm}$ ；所述的无机纳米粒子为二氧化硅或二氧化钛或氧化锌或碳酸钙或氧化锆或三氧化二铝或金属银；所述的聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯或聚酰胺或它们的共混物。

高模低缩聚酯帘子线的制备方法包括用粒子分散法和原位聚合法获得聚合物与无机纳米粒子的复合材料，特别是它是按以下步骤完成的：（1）、先将复合材料于 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 下预结晶 $4\sim 5$ 小时，再将其于 $200\sim 230^{\circ}\text{C}$ 和 $50\sim 80\text{Pa}$ 的压力下固相反应 $22\sim 26$ 小时；（2）、先将熔融状的复合材料于 $280\sim 310^{\circ}\text{C}$ 下由喷丝孔挤入 $280\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的热套，再将丝状的复合材料于 $500\sim 2000$ 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；（3）、将未拉伸丝牵伸 $3\sim 10$ 倍，制得高模低缩聚酯帘子线。

作为高模低缩聚酯帘子线的制备方法的进一步改进，所述的热套的长度为 $5\sim 8$ 米。

相对于现有技术的有益效果是，其一，利用聚酯PET的单体之一的乙二醇具有与无机氧化物相似的相亲性质，把具有表面活性的单颗粒状的无机纳米粒子均匀分布于其中，由无机纳米粒子表面的 $-OH$ 基与聚合物链中 $-COOR$ 和 $-COOH$ 基形成化学键，增强了分子间的作用力，其的成核作用，促使了聚合物的均匀结晶和提高了结晶度，从而显著地提高了模量，在此基础上，再经常规纺丝和拉伸后，结晶度和取向度均进一步得到了提高，无机纳米粒子的钉扎作用，也使非晶区中的分子链段难以运动，降低了解取向的可能性，从而降低了聚酯帘子线在后续使用过程中的收缩率，经测试，其特性粘度为 $0.65\sim 1.2$ 、强度 $\geq 7.0\text{cN/dtex}$ 、在 44N 下的定负荷伸长 $\leq 4.5\%$ 、干热收缩率在 177°C 和 0.05cN/dtex 预张力下，2分钟后的干热收缩率 $\leq 4.0\%$ ，具体数据详见表1和表2；其二，通过对聚合物与无机纳米粒子间的质量比以及无机纳米粒子的粒径进行调节，可改变聚酯帘子线的性能和尺寸稳定性，进而确保了聚酯帘子线物理机械性能的优良性；其三，使用现有的粒子分散法和原位聚合法获得聚合物与无机纳米粒子的复合材料切片后，再将其预结晶和固

相反应以进行增粘，并经纺丝设备进行纺丝、热定型和拉伸工艺，使制备聚酯帘子线的工艺成熟、简单、周期短。在常规的聚酯工业丝生产装置上即可实现高模量低收缩的性能，无须更大的设备投资和工艺改进。

表 1

	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#
线密度	1123	1120	1109	1115	1116	1121	1106
纳米粒子含量(%)	0	1	1	1	1	1	1
特性黏度	0.952	0.951	0.953	0.957	0.949	0.948	0.957
粒径(nm)	—	5	9	12	25	50	100
断裂强力(cN/dtex)	5.58	7.6	7.54	7.10	7.01	6.78	6.5
44N下伸长%	7.0	4.0	4.2	4.5	4.7	4.2	4.0
干热收缩率 170°C	11.0	3.8	4.1	4.5	4.3	4.1	4.0
熔融温度	252	272	270	272	268	269	265

表 2

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
线密度(dtex)	1125	1117	1106	1112	1120	1118	1114
纳米粒子含量(%)	0	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
特性黏度	0.943	0.952	0.956	0.958	0.947	0.951	0.905
粒径(nm)	—	12	12	12	12	12	12
断裂强力(cN/dtex)	5.58	6.84	7.24	7.10	6.78	6.5	6.01
44N下伸长%	7.0	5.5	4.4	4.5	4.2	4.0	4.5
干热收缩率 170°C	11.0	4.1	3.9	3.6	3.7	3.5	3.4
熔融温度	252	272	269	270	273	275	274

具体实施方式 首先用常规方法制得或从市场购得粒径分别为 $5 \pm 2\text{nm}$ 、 $9 \pm 2\text{nm}$ 、 $12 \pm 2\text{nm}$ 、 $25 \pm 2\text{nm}$ 、 $50 \pm 2\text{nm}$ 、 $100 \pm 2\text{nm}$ 的二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸钙、氧化锆、三氧化二铝和金属银的纳米粒子，以及合成聚合物分别为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚奈二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚酰胺的共混物和聚奈二甲酸乙二醇酯与聚酰胺的共混物的原料。

实施例 1: 选用粒径为 5nm 的二氧化硅纳米粒子和聚对苯二甲酸乙二醇酯，采用粒子分散法和原位聚合法获得聚对苯二甲酸乙二醇酯和二氧化硅纳米粒子的复合材料，其中，聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比为 99 比 1。再按以下步骤完成制备：1)、将复合材料于 140°C 下预结晶 5 小时，再将其于 200°C 和 50Pa 的压力下固相反应 26 小时；2)、将熔融

状的复合材料于 280℃ 下由喷丝孔挤入 280℃ 的热套，其中，热套的长度为 8 米，再将丝状的复合材料于 500 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；3)、将未拉伸丝牵伸 5 倍，制得如表 1 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。通过改变聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比，两者间的范围为 90~99.9 比 0.1~10，制得近似于如表 2 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

实施例 2：选用粒径为 9nm 的二氧化硅纳米粒子和聚对苯二甲酸乙二醇酯，采用粒子分散法和原位聚合法获得聚对苯二甲酸乙二醇酯和二氧化硅纳米粒子的复合材料，其中，聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比为 99 比 1。再按以下步骤完成制备：1)、将复合材料于 145℃ 下预结晶 4.8 小时，再将其于 208℃ 和 58Pa 的压力下固相反应 25 小时；2)、将熔融状的复合材料于 288℃ 下由喷丝孔挤入 320℃ 的热套，其中，热套的长度为 7.2 米，再将丝状的复合材料于 700 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；3)、将未拉伸丝牵伸 5.8 倍，制得如表 1 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。通过改变聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比，两者间的范围为 90~99.9 比 0.1~10，制得近似于如表 2 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

实施例 3：选用粒径为 12nm 的二氧化硅纳米粒子和聚对苯二甲酸乙二醇酯，采用粒子分散法和原位聚合法获得聚对苯二甲酸乙二醇酯和二氧化硅纳米粒子的复合材料，其中，聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比为 99 比 1。再按以下步骤完成制备：1)、将复合材料于 145℃ 下预结晶 4.8 小时，再将其于 208℃ 和 58Pa 的压力下固相反应 25 小时；2)、将熔融状的复合材料于 288℃ 下由喷丝孔挤入 320℃ 的热套，其中，热套的长度为 7.2 米，再将丝状的复合材料于 900 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；3)、将未拉伸丝牵伸 5.8 倍，制得如表 1 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。通过改变聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比，两者间的范围为 90~99.9 比 0.1~10，制得如表 2 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

实施例 4：选用粒径为 25nm 的二氧化硅纳米粒子和聚对苯二甲酸乙二醇

酯，采用粒子分散法和原位聚合法获得聚对苯二甲酸乙二醇酯和二氧化硅纳米粒子的复合材料，其中，聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比为 99 比 1。再按以下步骤完成制备：1)、将复合材料于 150℃ 下预结晶 4.5 小时，再将其于 215℃ 和 65Pa 的压力下固相反应 24 小时；2)、将熔融状的复合材料于 295℃ 下由喷丝孔挤入 365℃ 的热套，其中，热套的长度为 6.5 米，再将丝状的复合材料于 1250 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；3)、将未拉伸丝牵伸 6.5 倍，制得如表 1 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。通过改变聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比，两者间的范围为 90~99.9 比 0.1~10，制得近似于如表 2 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

实施例 5：选用粒径为 50nm 的二氧化硅纳米粒子和聚对苯二甲酸乙二醇酯，采用粒子分散法和原位聚合法获得聚对苯二甲酸乙二醇酯和二氧化硅纳米粒子的复合材料，其中，聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比为 99 比 1。再按以下步骤完成制备：1)、将复合材料于 155℃ 下预结晶 4.3 小时，再将其于 223℃ 和 73Pa 的压力下固相反应 23 小时；2)、将熔融状的复合材料于 303℃ 下由喷丝孔挤入 410℃ 的热套，其中，热套的长度为 5.8 米，再将丝状的复合材料于 1700 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；3)、将未拉伸丝牵伸 7.2 倍，制得如表 1 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。通过改变聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比，两者间的范围为 90~99.9 比 0.1~10，制得近似于如表 2 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

实施例 6：选用粒径为 100nm 的二氧化硅纳米粒子和聚对苯二甲酸乙二醇酯，采用粒子分散法和原位聚合法获得聚对苯二甲酸乙二醇酯和二氧化硅纳米粒子的复合材料，其中，聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比为 99 比 1。再按以下步骤完成制备：1)、将复合材料于 160℃ 下预结晶 4 小时，再将其于 230℃ 和 80Pa 的压力下固相反应 22 小时；2)、将熔融状的复合材料于 310℃ 下由喷丝孔挤入 450℃ 的热套，其中，热套的长度为 5 米，再将丝状的复合材料于 2000 米/分钟的速度下卷绕成型，得到未拉伸丝；3)、将未拉伸丝牵伸 8 倍，制得如表 1 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

通过改变聚对苯二甲酸乙二醇酯与二氧化硅纳米粒子间的质量比，两者间的范围为 90~99.9 比 0.1~10，制得近似于如表 2 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

再分别选用粒径为 $5 \pm 2\text{nm}$ 、 $9 \pm 2\text{nm}$ 、 $12 \pm 2\text{nm}$ 、 $25 \pm 2\text{nm}$ 、 $50 \pm 2\text{nm}$ 、 $100 \pm 2\text{nm}$ 的二氧化钛或氧化锌或碳酸钙或氧化锆或三氧化二铝或金属银的纳米粒子，以及分别选用聚奈二甲酸乙二醇酯或聚酰胺或聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚酰胺的共混物或聚奈二甲酸乙二醇酯与聚酰胺的共混物，重复上述实施例 1~6，均制得了近似于如上表 1 和表 2 所示数据的高模低缩聚酯帘子线。

显然，本领域的技术人员可以对本发明的高模低缩聚酯帘子线及制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。