



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109440215 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201811437192.7

D01F 1/10 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.28

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109440215 A

CN 1958274 A, 2007.05.09

US 5252394 A, 1993.10.12

CN 106555240 A, 2017.04.05

(43) 申请公布日 2019.03.08

CN 107001727 A, 2017.08.01

(73) 专利权人 上海化工研究院有限公司
地址 200062 上海市普陀区云岭东路345号
专利权人 上海联濮化工科技有限公司

CN 106117756 A, 2016.11.16

CN 104032402 A, 2014.09.10

CN 101575743 A, 2009.11.11

(72) 发明人 叶纯麟 李建龙 肖明威 叶晓峰
张振飞 张乐天

CN 103088552 A, 2013.05.08

CN 108299712 A, 2018.07.20

US 5080849 A, 1992.01.14

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

CN 103788445 A, 2014.05.14

EP 0795053 A1, 1997.09.17

代理人 陈亮

审查员 李会会

(51) Int. Cl.

D01F 6/46 (2006.01)

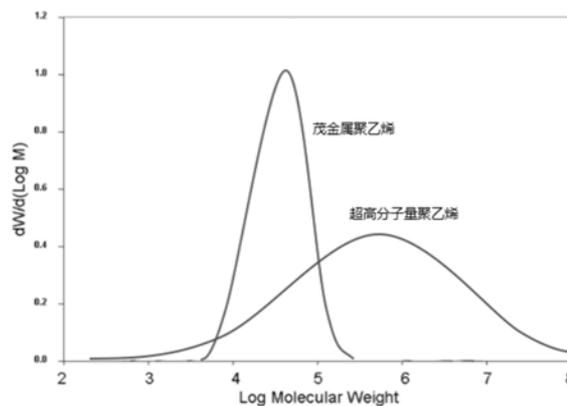
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种高性能聚乙烯纤维的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高性能聚乙烯纤维的制备方法, a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为30万~100万的聚乙烯原料与溶剂油、抗氧剂分别加入混料釜进行短时间加热共混, 形成固含量为20%~60%的淤浆; b) 将共混物在氮气加压的条件下, 通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出; c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸等步骤, 制备得到聚乙烯纤维。本发明的生产工艺较传统溶液纺丝, 纺丝液浓度大幅提升, 聚乙烯原料溶胀时间大幅降低, 生产效率大幅提升, 且生产成本大幅降低; 同时溶剂处理量大幅下降, 使聚乙烯纤维生产过程更环保; 且所制得的聚乙烯纤维力学性能优异。



1. 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,该方法采用以下步骤:

a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为30万~100万的聚乙烯原料与溶剂油、抗氧剂分别加入混料釜进行短时间加热共混,形成固含量为20%~60%的淤浆,其中抗氧剂与聚乙烯的质量比为1%~5%;所述聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量的比值 $M_w/M_n < 3.0$;

b) 将共混物在氮气加压的条件下,通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出;

c) 挤出的纤维原丝经过冷却、萃取、多倍拉伸步骤,制备得到高性能聚乙烯纤维;萃取时使用的萃取剂为乙醇、乙醚、丙酮、环己酮、2-甲基戊酮、正己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、三氯三氟乙烷、二乙醚或二噁烷中的一种或几种;多倍拉伸步在后续热甬道中进行,热甬道温度为 $125^{\circ}\text{C} \sim 145^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,所述聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量的比值 $M_w/M_n < 3.0$,千碳甲基数 < 0.1 。

3. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤a)中所述溶剂油选自四氢化萘、十氢化萘、三氯苯、石蜡油或芳香烃衍生物中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤a)中所述抗氧剂选自2,6-二叔丁基对甲酚、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸十八烷基酯或四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤a)中共混时间为10min~200min;共混压力为0.2MPa~1MPa,共混温度为 $80 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求5所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤a)中共混时间为15min~100min;共混压力为0.3 MPa -0.8MPa,共混温度为 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤b)中氮气压力控制为0.5MPa~2MPa。

8. 根据权利要求7所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤b)中氮气压力控制为0.6MPa -1.5MPa。

9. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤b)中所述双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在 $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为30rpm~200rpm。

10. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤c)中冷却采用的冷却介质为水或空气,冷却介质温度低于 40°C ,萃取时使用的萃取剂为乙醇、乙醚、丙酮、环己酮、2-甲基戊酮、正己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、三氯三氟乙烷、二乙醚或二噁烷中的一种或几种,萃取温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

11. 根据权利要求1所述的一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,其特征在于,步骤c)中多倍拉伸步在后续热甬道中进行,多倍拉伸的总拉伸倍数为20~120倍,拉伸次数为2~5次,热甬道温度为 $125^{\circ}\text{C} \sim 145^{\circ}\text{C}$ 。

一种高性能聚乙烯纤维的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,尤其是涉及一种高性能聚乙烯纤维的制备方法。

背景技术

[0002] 目前对于聚乙烯纺丝的方法可以主要分为两大类:熔体纺丝与溶液纺丝。

[0003] 熔体纺丝主要针对分子量较低,有一定流动性,加工性能相对较好的聚乙烯原料或者聚乙烯改性料。美国专利号USP4228118、中国专利号CN03807737等使用重均分子量为30万以下的聚乙烯进行熔融挤出纺丝,该方法不用添加流动改性母粒或低分子量聚乙烯,但是由于分子量较低,使其制得的纤维的力学性能也非常有限,强度都在15cN/dtex左右;同时纺丝速度较慢速率较溶液纺丝低。中国专利号第CN201010533593、中国专利号第CN201410416669、中国专利号第CN101230501A等公开的,将低分子量聚乙烯或聚乙烯改性母粒与超高分子量聚乙烯进行共混后熔融挤出纤维原丝,并进行多级拉伸得到聚乙烯纤维。该方法为了保证超高分子量聚乙烯的流动性,低分子量的聚乙烯及改性母粒添加量较大,重量比一般在5%~10%甚至更高,这些改性母粒也导致了成品力学性能上的缺陷,因此得到的纤维强度也并不高,通常为15~25cN/dtex,同时工艺流程也较复杂。

[0004] 溶液纺丝主要是针对超高分子量聚乙烯进行的,通过溶剂的溶胀及溶解过程使超高分子量聚乙烯分子链充分解缠,从而将加工性能比较差的超高分子量聚乙烯大幅提升。通过后处理工艺将溶剂去除后可得到较高强度的超高分子量聚乙烯纤维。中国专利号第CN200980146604、中国专利号第CN201410264678、国际申请公开号第W02005/066401A1、美国专利号第US430577等公开的以溶剂首先对高分子量聚乙烯进行溶胀溶解后,挤出成聚乙烯原丝。对原丝进行溶剂萃取干燥等步骤除去溶剂,最后进行多级拉伸,得到高强高模聚乙烯纤维。这类方法由于使用的原料分子量高于150万,因此所得到的聚乙烯纤维的强度较高,拉伸强度一般可超过30cN/dtex。但是该方法所能溶解的聚乙烯固含量大都低于10%,溶剂处理量大,且操作要求高,溶胀过程时间久。

[0005] 中国专利号CN200810034215、中国专利号CN200810039213、中国专利号CN200810096903、中国专利号CN201010262244等对溶液纺丝的工艺及设备进行了改进,从而略微提升了超高分子量聚乙烯的纺丝液浓度,降低了溶液回收处理量,但大幅提升了设备及操作的复杂度,且操作要求依旧较大。

[0006] 中国专利CN106117756B公开了一种注塑级超高分子量聚乙烯的制备方法,在分散介质中加入一定量溶剂油,聚合得到含有溶剂油的超高分子量聚乙烯树脂;将流动改性剂、用偶联剂处理过的功能添加剂、抗氧化剂与含有溶剂油的超高分子量聚乙烯树脂高速混合后经螺杆挤出机挤出得到注塑级超高分子量聚乙烯。但是该申请的产品为注塑件,与超高聚乙烯纤维产品存在显著的不同。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种高性能聚乙烯纤维的制备方法。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

[0009] 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法，采用以下步骤：

[0010] a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为30万~100万的聚乙烯原料与溶剂油、抗氧剂分别加入混料釜进行短时间加热共混，形成固含量为20%~60%的淤浆，其中抗氧剂与聚乙烯的质量比为1%~5%；

[0011] b) 将共混物在氮气加压的条件下，通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出；

[0012] c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸步骤，制备得到高性能聚乙烯纤维，拉伸强度可达25cN/dtex以上，拉伸模量可达800cN/dtex以上。

[0013] 步骤a)中所述聚乙烯原料具有较低的缠结度及较窄的分子量分布，具体来说，聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量之比 $M_w/M_n < 3.0$ ，千碳甲基数 < 0.1 。

[0014] 步骤a)中所述溶剂油选自四氢化萘、十氢化萘、三氯苯、石蜡油或芳香烃衍生物中的一种或几种。

[0015] 步骤a)中所述抗氧剂选自2,6-二叔丁基对甲酚、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸十八烷基酯或四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯中的一种或几种。

[0016] 步骤a)中共混时间为10min~200min，优选为15min-100min；共混压力为0.2MPa~1MPa，优选为0.3MPa-0.8MPa。上述共混过程为加热的过程，共混时间较短，体现了其低缠结的特性，普通的聚乙烯共混20~50min会产生溶解不均匀的缺陷，得到的纤维性能较差，易断丝，无法获得如本发明的技术效果。

[0017] 步骤a)中共混温度为80~110℃，优选为85~95℃。

[0018] 步骤b)中氮气压力控制为0.5MPa~2MPa，优选为0.6MPa-1.5MPa。

[0019] 步骤b)中所述双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在60℃~200℃，螺杆转速为30rpm~200rpm。

[0020] 步骤c)中冷却采用的冷却介质为水或空气，冷却介质温度低于40℃。

[0021] 步骤c)中萃取时使用的萃取剂为乙醇、乙醚、丙酮、环己酮、2-甲基戊酮、正己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、三氯三氟乙烷、二乙醚或二噁烷中的一种或几种，萃取温度为0℃~40℃。

[0022] 步骤c)中多倍拉伸步在后续热甬道中进行，多倍拉伸的总拉伸倍数为20~120倍，拉伸次数为2~5次，热甬道温度为125℃~145℃。

[0023] 本发明是一种提高聚乙烯纤维产品纺制效率的方法，通过利用单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的特性，制得高浓度的聚乙烯纺丝液并纺制高强度的聚乙烯纤维产品。

[0024] 本发明发现，单活性中心催化剂聚合得到窄分子量分布聚乙烯由于分子量分布窄，高分子量部分较普通超高分子量聚乙烯大幅降低。决定聚乙烯溶液粘度的大小关键则在于聚乙烯高分子量部分，微量的高分子量部分会导致溶液粘度急剧上升，高分子量部分的分子量越高，溶液粘度也会上升越快，见图1。同时本发明发现，对于聚乙烯纤维的性能则

主要取决于聚乙烯的低分子量部分,聚乙烯低分子量部分的分子链对聚乙烯纤维力学性能的负面影响极为严重,见表1。而齐格勒纳塔催化体系聚合得到的超高分子量聚乙烯的分子量分布非常宽,见图2,低分子量部分含量远高于单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯,这些低分子量部分对超高分子量聚乙烯纤维主体力学性能削弱非常大。

[0025] 本发明发现,单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的分子量并未超过超高分子量聚乙烯,但几乎没有的低分子量部分的特性,使其重均分子量为30万以上时,其纤维制品力学性能就能与超高分子量聚乙烯纤维的力学性能相媲美。同时单活性中心聚乙烯的高分子量部分也极少,因此当其分子量在100万以下时,仍可以在较高浓度下保持较低的粘度,可大幅提升纺丝液的固含量。在聚乙烯溶液溶解时,由于单活性中心催化剂聚合得到的聚乙烯分子量低,溶胀时间及溶解时间也可适量降低,且溶液溶解更完全,不易断丝。相比通过工艺改进提升聚乙烯溶液固含量的方法,该方法操作简单,控制更稳定,浓度提升效果更明显,且无需对设备进行大幅改动。

[0026] 表1.单活性中心高分子量聚乙烯与低分子量聚乙烯共混后溶液纺丝得到制品的力学性能对比(百分比为重量比)

[0027]	HDPE (7万PD5.0)	MPE (80万PD2.8)	拉伸强度 (cN/dtex)
	0%	100%	34.2
	1%	99%	31.1
	5%	95%	23.3
	10%	90%	18.9

[0028] 与现有技术相比,本发明在纺丝工艺中体现的优势如下:

[0029] 1) 大幅提高聚乙烯溶液纺丝液的浓度,提升纺丝效率。

[0030] 2) 得到力学性能较好的聚乙烯纤维制品。

[0031] 3) 大幅减少聚乙烯纤维纺制过程中的溶剂回收量及消耗量,从而达到降低成本、节能环保的目的。

[0032] 4) 缩短聚乙烯纺丝液的溶解时间,同时溶解效果更好,从而断丝率降低。

[0033] 5) 本发明采用的压力混合温度等属于操作参数,针对不同料有一个最优操作参数,通过选择适合这款原料的操作参数,可以适用于目前超高分子量聚乙烯溶液纺丝的流程,工艺简单。

附图说明

[0034] 图1为在聚乙烯中混入不同分子量超高分子量聚乙烯后对固含量为5%溶液粘度的影响;

[0035] 图2为超高分子量聚乙烯与单活性中心催化剂聚合得到的聚乙烯分子量及分布的对比。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明

的保护范围。

[0037] 实施例中聚乙烯原料的表征数据由以下方法获得：

[0038] 拉伸性能

[0039] 采用《ASTM D885M》的方法与设备,对成品丝的拉伸强度以及拉伸模量进行测试。

[0040] 实施例1

[0041] 通过单活性催化剂聚合得到的窄分子量分布均聚聚乙烯作为纺丝原料,其重均分子量为30万,Mw/Mn为2.7。取该聚乙烯1.8kg、白油1.2kg、抗氧剂1010 12g投入混合釜高温搅拌。混合釜温度为92℃,压力为1.1MPa,搅拌速度为200r/min,溶胀时间20分钟。

[0042] 依靠混合釜本身的压力,将溶胀后的淤浆料液通过螺杆喂料段均匀送入双螺杆挤出机。

[0043] 双螺杆进料温度为120℃,混合段温度为190℃,出料温度为180℃,转速为180r/min。

[0044] 双螺杆挤出成型的冻胶丝通过预拉伸,进入循环水急冷,预拉伸倍数为5倍。之后进行一级萃取,萃取剂选用三氯甲烷,萃取温度为30℃。萃取后的纤维进行三级多倍拉伸,拉伸温度128℃-138℃,拉伸总倍数为24倍,得到聚乙烯纤维强度为29.19cN/dtex,模量为820cN/dtex。

[0045] 实施例2

[0046] 通过单活性催化剂聚合得到的窄分子量分布均聚聚乙烯作为纺丝原料,其重均分子量为50万,Mw/Mn为2.8。取该聚乙烯1.5kg、白油1.5kg、抗氧剂1076 15g投入混合釜高温搅拌。混合釜温度为93℃,压力为1.0MPa,搅拌速度为200r/min,溶胀时间30分钟。

[0047] 依靠混合釜本身的压力,将溶胀后的淤浆料液通过螺杆喂料段均匀送入双螺杆挤出机。

[0048] 双螺杆进料温度为120℃,混合段温度为190℃,出料温度为180℃,转速为170r/min。

[0049] 双螺杆挤出成型的冻胶丝通过预拉伸,进入循环水急冷,预拉伸倍数为5倍。之后进行一级萃取,萃取剂选用正己烷,萃取温度为30℃。萃取后的纤维进行三级多倍拉伸,拉伸温度128℃-138℃,拉伸总倍数为25倍,得到聚乙烯纤维强度为31.21cN/dtex,模量为940cN/dtex。

[0050] 实施例3

[0051] 通过单活性催化剂聚合得到的窄分子量分布均聚聚乙烯作为纺丝原料,其重均分子量为80万,Mw/Mn为2.9。取该聚乙烯0.6kg、十氢萘2.4kg、抗氧剂1010 12g投入混合釜高温搅拌。混合釜温度为85℃,压力为1.0MPa,搅拌速度为200r/min,溶胀时间20分钟。

[0052] 依靠混合釜本身的压力,将溶胀后的淤浆料液通过螺杆喂料段均匀送入双螺杆挤出机。

[0053] 双螺杆进料温度为120℃,混合段温度为190℃,出料温度为180℃,转速为170r/min。

[0054] 双螺杆挤出成型的冻胶丝通过预拉伸,进入循环水急冷,预拉伸倍数为5倍。之后进行加热干燥,干燥温度100℃,干燥后将纤维进行三级多倍拉伸,拉伸温度128℃-139℃,拉伸总倍数为30倍,得到聚乙烯纤维强度为34.21cN/dtex,模量为1210cN/dtex。

[0055] 实施例4

[0056] 通过单活性催化剂聚合得到的窄分子量分布均聚聚乙烯作为纺丝原料,其重均分子量为100万,Mw/Mn为2.9。取该聚乙烯0.6kg、白油2.4kg、抗氧化剂2,6-二叔丁基对甲酚12g投入混合釜高温搅拌。混合釜温度为95℃,压力为1.0MPa,搅拌速度为200r/min,溶胀时间40分钟。

[0057] 依靠混合釜本身的压力,将溶胀后的淤浆料液通过螺杆喂料段均匀送入双螺杆挤出机。

[0058] 双螺杆进料温度为120℃,混合段温度为190℃,出料温度为180℃,转速为170r/min。

[0059] 双螺杆挤出成型的冻胶丝通过预拉伸,进入循环水急冷,预拉伸倍数为5倍。之后进行一级萃取,萃取剂选用正己烷,萃取温度为30℃。萃取后的纤维进行三级多倍拉伸,拉伸温度128℃-140℃,拉伸总倍数为30倍,得到聚乙烯纤维强度为35.41cN/dtex,模量为1360cN/dtex。

[0060] 对比例1

[0061] 通过齐格勒纳塔催化剂聚合得到的均聚聚乙烯作为纺丝原料,其粘均分子量为400万。取该聚乙烯0.24kg、白油2.76kg、抗氧化剂1010 12g投入混合釜高温搅拌。混合釜温度为99℃,压力为1.0MPa,搅拌速度为200r/min,溶胀时间120分钟后将原料输送至双螺杆。

[0062] 双螺杆进料温度为120℃,混合段温度为190℃,出料温度为180℃,转速为170r/min。

[0063] 双螺杆挤出成型的冻胶丝通过预拉伸,进入循环水急冷,预拉伸倍数为5倍。之后进行一级萃取,萃取剂选用正己烷,萃取温度为30℃。萃取后的纤维进行三级多倍拉伸,拉伸温度128℃-140℃,拉伸总倍数为30倍,得到聚乙烯纤维强度为34.81cN/dtex,模量为1140cN/dtex。

[0064] 对比例2

[0065] 通过齐格勒纳塔催化剂聚合得到的均聚聚乙烯作为纺丝原料,其重均分子量为40万,Mw/Mn为4.8。取该聚乙烯1.5kg、白油1.5kg、抗氧化剂1076 15g投入混合釜高温搅拌。混合釜温度为95℃,压力为1.0MPa,搅拌速度为200r/min,溶胀时间120分钟后将原料输送至双螺杆。

[0066] 双螺杆进料温度为120℃,混合段温度为190℃,出料温度为180℃,转速为190r/min。

[0067] 双螺杆挤出成型的冻胶丝通过预拉伸,进入循环水急冷,预拉伸倍数为5倍。之后进行一级萃取,萃取剂选用正己烷,萃取温度为30℃。萃取后的纤维进行三级多倍拉伸,拉伸温度128℃-135℃,拉伸总倍数为30倍,得到聚乙烯纤维强度为18.81cN/dtex,模量为640cN/dtex。

[0068] 表2. 实施例数据汇总

	重均分子量 万	Mw/Mn	强度cN/dtex	模量cN/dtex
[0069] 实施例1	30	2.7	29.19	820
实施例2	50	2.8	31.21	940
实施例3	80	2.9	34.21	1210
实施例4	100	2.9	35.41	1360
对比例1	400(粘均)	-	34.81	1140
[0070] 对比例2	40	4.8	18.81	640

[0071] 实施例5

[0072] 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,通过利用单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的特性,制得高浓度的聚乙烯纺丝液并纺制高强度的聚乙烯纤维产品,采用以下步骤:

[0073] a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为30万的聚乙烯原料与溶剂油四氢化萘、抗氧化剂2,6-二叔丁基对甲酚分别加入混料釜中,控制温度为80℃,压力为0.2MPa进行加热共混200min,形成固含量为20%的淤浆,使用的聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量之比 $M_w/M_n < 3.0$,千碳甲基数 < 0.1 ;

[0074] b) 控制氮气压力为0.5MPa,将共混物在氮气加压的条件下,通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出,双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在60℃~200℃,螺杆转速为30rpm;

[0075] c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸步骤,制备得到高性能聚乙烯纤维,上述步骤中,冷却采用温度低于40℃的水作为冷却介质,萃取时使用的萃取剂为乙醇,多倍拉伸步在后续热甬道中进行,多倍拉伸的总拉伸倍数为20倍,拉伸次数为5次,热甬道温度为125℃,制备得到的最终产品拉伸强度可达25cN/dtex以上,拉伸模量可达800cN/dtex以上。

[0076] 实施例6

[0077] 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,通过利用单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的特性,制得高浓度的聚乙烯纺丝液并纺制高强度的聚乙烯纤维产品,采用以下步骤:

[0078] a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为40万的聚乙烯原料与溶剂油十氢化萘、抗氧化剂2,6-二叔丁基对甲酚分别加入混料釜中,控制温度为85℃,压力为0.8MPa进行加热共混15min,形成固含量为30%的淤浆,使用的聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量之比 $M_w/M_n < 3.0$,千碳甲基数 < 0.1 ;

[0079] b) 控制氮气压力为0.6MPa,将共混物在氮气加压的条件下,通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出,双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在60℃~200℃,螺杆转速为80rpm;

[0080] c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸步骤,制备得到高性能聚乙烯纤维,上述步骤中,冷却采用温度低于40℃的水作为冷却介质,萃取时使用的萃取剂为乙醇,多倍拉伸步在

后续热甬道中进行,多倍拉伸的总拉伸倍数为40倍,拉伸次数为4次,热甬道温度为130℃,制备得到的最终产品拉伸强度可达25cN/dtex以上,拉伸模量可达800cN/dtex以上。

[0081] 实施例7

[0082] 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,通过利用单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的特性,制得高浓度的聚乙烯纺丝液并纺制高强度的聚乙烯纤维产品,采用以下步骤:

[0083] a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为50万的聚乙烯原料与溶剂油三氯苯、抗氧剂3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸十八烷基酯分别加入混料釜中,控制温度为90℃,压力为0.5MPa进行加热共混50min,形成固含量为30%的淤浆,使用的聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量之比 $M_w/M_n < 3.0$,千碳甲基数 < 0.1 ;

[0084] b) 控制氮气压力为0.9MPa,将共混物在氮气加压的条件下,通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出,双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在60℃~200℃,螺杆转速为100rpm;

[0085] c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸步骤,制备得到高性能聚乙烯纤维,上述步骤中,冷却采用温度低于40℃的空气作为冷却介质,萃取时使用的萃取剂为二乙醚,多倍拉伸步在后续热甬道中进行,多倍拉伸的总拉伸倍数为60倍,拉伸次数为4次,热甬道温度为135℃,制备得到的最终产品拉伸强度可达25cN/dtex以上,拉伸模量可达800cN/dtex以上。

[0086] 实施例8

[0087] 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,通过利用单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的特性,制得高浓度的聚乙烯纺丝液并纺制高强度的聚乙烯纤维产品,采用以下步骤:

[0088] a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为80万的聚乙烯原料与溶剂油石蜡油、抗氧剂3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸十八烷基酯分别加入混料釜中,控制温度为93℃,压力为0.6MPa进行加热共混20min,形成固含量为40%的淤浆,使用的聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量之比 $M_w/M_n < 3.0$,千碳甲基数 < 0.1 ;

[0089] b) 控制氮气压力为1.1MPa,将共混物在氮气加压的条件下,通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出,双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在60℃~200℃,螺杆转速为100rpm;

[0090] c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸步骤,制备得到高性能聚乙烯纤维,上述步骤中,冷却采用温度低于40℃的空气作为冷却介质,萃取时使用的萃取剂为乙酸甲酯,多倍拉伸步在后续热甬道中进行,多倍拉伸的总拉伸倍数为80倍,拉伸次数为3次,热甬道温度为140℃,制备得到的最终产品拉伸强度可达25cN/dtex以上,拉伸模量可达800cN/dtex以上。

[0091] 实施例9

[0092] 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法,通过利用单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的特性,制得高浓度的聚乙烯纺丝液并纺制高强度的聚乙烯纤维产品,采用以下步骤:

[0093] a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为80万的聚乙烯原料与溶剂油石蜡油、抗氧剂3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸十八烷基酯分别加入混料釜中,控制温度为95℃,压力为0.8MPa进行加热共混100min,形成固含量为40%的淤浆,使用的聚乙烯原料

的重均分子量与数均分子量之比 $M_w/M_n < 3.0$, 千碳甲基数 < 0.1 ;

[0094] b) 控制氮气压力为1.5MPa, 将共混物在氮气加压的条件下, 通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出, 双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在 $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速为150rpm;

[0095] c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸步骤, 制备得到高性能聚乙烯纤维, 上述步骤中, 冷却采用温度低于 40°C 的空气作为冷却介质, 萃取时使用的萃取剂为环己酮, 多倍拉伸步在后续热甬道中进行, 多倍拉伸的总拉伸倍数为80倍, 拉伸次数为3次, 热甬道温度为 140°C , 制备得到的最终产品拉伸强度可达 25cN/dtex 以上, 拉伸模量可达 800cN/dtex 以上。

[0096] 实施例10

[0097] 一种高性能聚乙烯纤维的制备方法, 通过利用单活性中心催化剂聚合得到的窄分子量分布聚乙烯的特性, 制得高浓度的聚乙烯纺丝液并纺制高强度的聚乙烯纤维产品, 采用以下步骤:

[0098] a) 将由单活性中心催化剂聚合得到的、重均分子量为80万的聚乙烯原料与溶剂油芳香烃衍生物、抗氧化剂四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯分别加入混料釜中, 控制温度为 110°C , 压力为1MPa进行加热共混200min, 形成固含量为60%的淤浆, 使用的聚乙烯原料的重均分子量与数均分子量之比 $M_w/M_n < 3.0$, 千碳甲基数 < 0.1 ;

[0099] b) 控制氮气压力为2MPa, 将共混物在氮气加压的条件下, 通过螺杆将浆液稳定输送至双螺杆挤出机中进行挤出, 双螺杆挤出机的加料段至挤出段温度控制在 $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速为200rpm;

[0100] c) 经过挤出、冷却、萃取、多倍拉伸步骤, 制备得到高性能聚乙烯纤维, 上述步骤中, 冷却采用温度低于 40°C 的空气作为冷却介质, 萃取时使用的萃取剂为乙醚, 多倍拉伸步在后续热甬道中进行, 多倍拉伸的总拉伸倍数为120倍, 拉伸次数为2次, 热甬道温度为 145°C , 制备得到的最终产品拉伸强度可达 25cN/dtex 以上, 拉伸模量可达 800cN/dtex 以上。

[0101] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是, 本发明并不局限于上述特定实施方式, 本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改, 这并不影响本发明的实质内容。

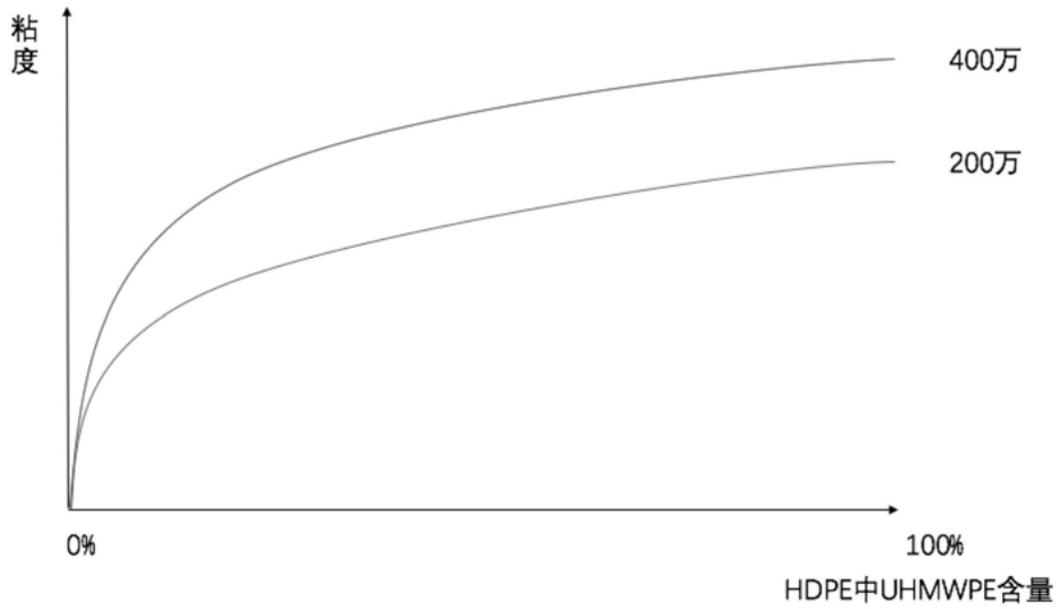


图1

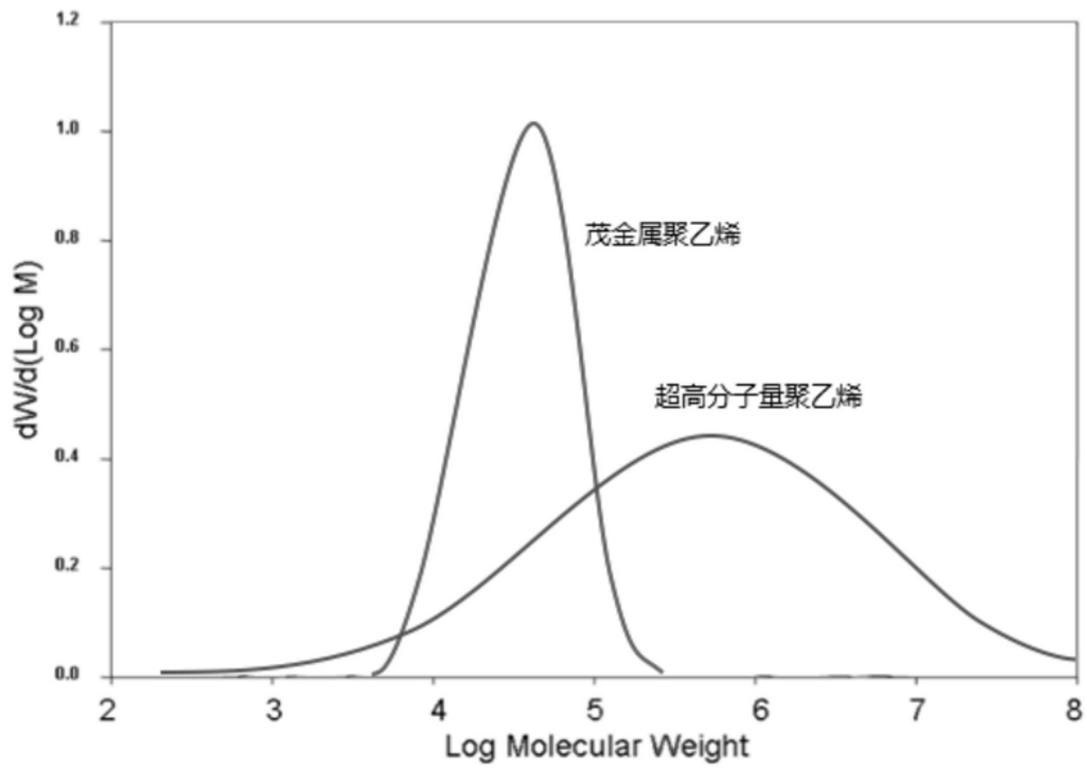


图2