



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103469346 B

(45) 授权公告日 2016.04.06

(21) 申请号 201310401215.X

(22) 申请日 2013.09.05

(73) 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民北路 2999 号

(72) 发明人 王依民 周凤娟 王燕萍 倪建华  
夏于旻 汪满意

(74) 专利代理机构 上海天翔知识产权代理有限公司 31224

代理人 吕伴

(56) 对比文件

CN 101122053 A, 2008.02.13,

CN 101368300 A, 2009.02.18,

陈红萍等. 氯化锂对尼龙 6 结构与性能影响的研究. 《胶体与聚合物》. 2007, 第 25 卷 (第 1 期), 第 15-17 页.

审查员 白小琳

(51) Int. Cl.

*D01F 6/90*(2006.01)

*D01F 1/10*(2006.01)

*D01F 11/08*(2006.01)

*D01D 13/00*(2006.01)

*D01D 1/04*(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,特别是涉及一种用高速共混深度包覆 LiCl 后再制备改性尼龙 6 纤维的方法,首先将 LiCl 和尼龙 6 切片分别干燥,除去 LiCl 中的结晶水及尼龙 6 切片中所含水分,再用高速共混机将不同含量的 LiCl 深度包覆在尼龙 6 切片表层内,防止 LiCl 暴露在空气中吸水影响纺丝顺利进行,之后将处理好的尼龙 6 切片熔融纺丝和热牵伸,并压洗去除尼龙 6 纤维中的单体的同时也除去 LiCl,使尼龙 6 纤维重新形成氢键,最后真空热定型。此方法有效解决了纺丝前 LiCl 吸水影响纺丝加工的问题,制备的尼龙 6 纤维纤度小,强度大,综合力学性能佳,可广泛应用于服用领域和产业领域。制备工艺简单,生产周期短,成本低,适用于工业化生产。

1. 一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征是步骤如下:

(1) 对纺丝原料进行预处理:

将 LiCl 粉料真空干燥,温度为 200 ~ 400℃,干燥时间为 1 ~ 5h,真空度为 0.05 ~ 15KPa;

尼龙 6 切片的干燥分几个温度阶段,充分去除水分;干燥温度和时间分别为:第一阶段,30 ~ 60℃,1 ~ 3h;第二阶段,50 ~ 80℃,1 ~ 5h;第三阶段,70 ~ 120℃,12 ~ 20h;第四阶段,100 ~ 125℃,20 ~ 30h;

(2) 高速共混包覆:

将处理好的原料按配比放入高速混合机中,高速混合机的转速为 1000 ~ 6000r/min,混合温度为 150 ~ 200℃,混合时间为 1 ~ 5min,从而将 LiCl 均匀包覆在尼龙 6 切片表面层内,而切片之间没有严重粘连;

(3) 原料的熔融过程和熔体纺丝过程:

将高速共混后的物料经单螺杆挤出机或双螺杆挤出机熔融共混挤出后送至纺丝机,熔体被压入纺丝部件中,经由喷丝板以细丝态流出,后经上油卷绕,形成卷绕丝;喷丝板孔数为 24 ~ 2200 个,孔径为 0.05 ~ 0.5mm,纺丝温度为 250 ~ 300℃,纺丝速度为 400 ~ 2500m/min;

(4) 热牵伸:

将卷绕丝热牵伸,热牵伸温度为 40 ~ 130℃,牵伸倍数为 2 ~ 5 倍;

(5) 压洗处理:

将牵伸丝压洗处理,除去尼龙 6 纤维中的单体和 LiCl,压洗温度为 50 ~ 100℃,压洗时间为 20min ~ 4h,抗氧剂的添加量为溶剂质量的 0.001 ~ 1%;

(6) 真空热定型:

真空热定型温度为 90 ~ 150℃,真空热定型时间为 10min ~ 2h,真空度为 0.03 ~ 20KPa;获得 LiCl 改性尼龙 6 纤维,其断裂强度  $\geq 3.0\text{cN/dtex}$ ,模量  $\geq 30\text{cN/dtex}$ ,断裂伸长率  $\leq 20\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述配比是指 LiCl 重量为尼龙 6 重量的 0.3 ~ 2.5%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述尼龙 6 为纺丝级的尼龙 6。

4. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述高速混合机的转速为 1500 ~ 4500r/min,混合温度为 170 ~ 190℃,混合时间为 2 ~ 4min。

5. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述纺丝速度为 600 ~ 2000m/min。

6. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述溶剂温度为 60 ~ 90℃,压洗时间为 30min ~ 2h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述压洗处理使用的溶剂是水、氢氧化钠溶液或乙醇。

8. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述压洗处理,为防止纤维丝在溶剂中较长时间处理发生氧化,把纤维放入溶剂中之前,在加热到

压洗温度的溶剂中加入适量抗氧剂。

9. 根据权利要求 8 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述抗氧剂是抗氧剂 1010、抗氧剂 168、抗氧剂 163、水合肼或抗氧剂 3114,所述抗氧剂的添加量为溶剂质量的 0.001 ~ 1%。

10. 根据权利要求 1 所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,其特征在于,所述真空热定型温度为 100 ~ 125℃,真空热定型时间为 20min ~ 1h,真空度为 0.03 ~ 10KPa。

## 一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纤维纺丝加工领域,涉及一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,特别是涉及一种用高速共混深度包覆 LiCl 后再制备改性尼龙 6 纤维的方法。

### 背景技术

[0002] 尼龙 6 纤维是最早实现工业化的合成纤维品种,其柔韧性、弹性回复性率、耐磨性、耐碱性、吸湿性及轻量性方面均较聚酯纤维性能佳。在服用领域可用于男女儿童服装、被套面料、袜子、雨衣等,在家饰领域可用于窗帘布、浴帘布及雨伞布等,在产业领域可用于渔网、滤布、缆绳、输送带及降落伞布等。由于其强力高、耐冲击、耐磨性佳,可用于轮胎帘布。随着科技的进步,“功能多样”和“附加值高”将是未来尼龙 6 纤维发展的必然趋势。

[0003] 近几年来,对尼龙 6 的研究主要集中于共混、添加剂的改进等方面,并取得了一系列的研究进展。高速共混的方法省去了双螺杆挤出和造粒的步骤,操作流程简单和成本低,常用于聚合物的混合改性。如中国专利 CN101363142A 公开了一种尼龙 6/超细碳酸钙微粒复合纤维及其制备方法,将碳酸钙微粒和表面处理剂在高速混合机中搅拌混合,再加尼龙 6 切片均匀混合,生产的纤维具有良好的力学、耐热、耐磨性能。高速共混法也可用于改性制备其他纤维,如中国专利 CN102677217A 也用此高速共混的方法制备了纳米  $\text{CaCO}_3$ /POM 复合材料,使得纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子粘在软化的 POM 上,得到性能较好的 POM 纤维。但是现有用该技术制备纤维大都仅是利用机械搅拌产生的热来使聚合物表面稍微软化,然后将无机物粘附在聚合物表面,微粒与聚合物粘附的不是很牢固,容易从聚合物表面脱落,混合效果不是很好。

[0004] 另外,由于尼龙 6 大分子间容易形成氢键,使熔体黏度增大,给纺丝和后加工带来很大困难。有报道称通过  $\text{Li}^+$  与酰胺基团相互作用,打开大分子间的氢键,从而有利于纤维的高倍拉伸,提高纤维的力学性能。用 LiCl 改性尼龙 6 的方法已有相关专利,如中国专利 CN101122053A,采用双螺杆挤出机制备 LiCl 添加剂母粒,再将该母粒与尼龙 6 切片混合进行熔融纺丝的方法制备出了性能较好的尼龙 6 纤维。但是这种制备方法工艺复杂,要消耗大量的能量,且 LiCl 为强吸水剂,暴露在空气中极易吸水,所述专利利用螺杆共混挤出的方法没有考虑氯化锂等微粒添加过程中吸水的问题,共混后需经长时间高温真空干燥除去混合料中的水分,且干燥后的切片不易久放。若通过加入 LiCl 来改善纤维性能,必须解决这个问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,特别是提供一种用高速共混深度包覆 LiCl 后再制备改性尼龙 6 纤维的方法,解决了 LiCl 脱落及暴露在空气中易吸水潮解的问题,保证尼龙 6 切片顺利纺丝,且制备工艺简单,生产成本低,生产周期短,适用于工业化生产。这是因为无机盐 LiCl 中的  $\text{Li}^+$  能拆散尼龙 6 大分子间或大分子内的氢键,与酰胺基团形成络合,从而利于纤维的纺制和后牵伸以及强度的提高。本发明用外加

热同时高速共混的方法将不同配比的 LiCl 包覆在尼龙 6 表层内,且切片之间没有发生严重粘连,然后进行熔融纺丝,有效防止氯化锂从聚合物表面脱落,并且利用高分子表层阻隔氯化锂与切片表层空气的接触,解决了 LiCl 吸湿问题,由于 LiCl 拆散大分子间氢键的作用,从而大大提高尼龙 6 的加工性,使纺丝和拉伸工序变得容易,并在常规尼龙 6 加工的压洗工序中,洗掉氯化锂,纤维大分子间重新形成氢键,可以制备纤度小,强度大,综合力学性能佳的尼龙 6 纤维。

[0006] 本发明的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,具体步骤如下:

[0007] (1) 对纺丝原料进行预处理:

[0008] 由于氯化锂是一种强吸水剂,如果在与尼龙 6 切片混合前不尽量去掉的话,很容易潮解,而使以后的精确计量混合无法进行。因此先将 LiCl 粉料真空干燥,温度为 200 ~ 400℃,干燥时间为 1 ~ 5h,除去 LiCl 中含有的结晶水,冷却至室温出料;

[0009] 纺丝切片含水必须保持在很低的范围,否则在熔融加工过程中会使高分子降解,不仅影响制品性能,严重时会使加工无法进行。尼龙 6 切片对温度的敏感性比较强,如果升温太快,切片表面会迅速软化,颗粒间粘结成块,成团,因此升温需分步缓慢进行,随着温度的提高结晶的增加,切片软化点提高,就可在较高温度和真空下完成脱水干燥。因此尼龙 6 切片的真空干燥分几个温度阶段,充分去除水分;干燥温度和时间分别为:第一阶段,30 ~ 60℃,1 ~ 3h;第二阶段,50 ~ 80℃,1 ~ 5h;第三阶段,70 ~ 120℃,12 ~ 20h;第四阶段,100 ~ 125℃,20 ~ 30h,冷却至室温出料;

[0010] (2) 高速共混包覆:

[0011] 本发明是将添加剂颗粒埋入颗粒的浅表面下,使软化的高分子作为氯化锂和外界的“隔离层”。将处理好的原料按配比放入高速混合机中,高速混合机的转速为 1000 ~ 6000r/min,混合温度为 150 ~ 200℃,混合时间为 1 ~ 5min,通常混合温度低所需混合时间长;利用搅拌发热及夹套加热的方法,使尼龙 6 切片表面软化,从而使添加剂粘附在尼龙 6 切片上,通过高速搅拌使添加剂逐渐被尼龙 6 切片软化的表层均匀包裹,“埋入”到颗粒表面层内,防止添加剂暴露在空气中吸水影响纺丝顺利进行;混合机的四片叶片高速旋转能破坏大颗粒间不强的粘结,故经高速共混包覆后的切片之间没有严重粘连。高速共混包覆后,立即出料,密封保存。

[0012] (3) 原料的熔融过程和熔体纺丝过程:

[0013] 将高速共混深度包覆后的物料经单螺杆挤出机或双螺杆挤出机熔融共混挤出后送至纺丝机,熔体被压入纺丝部件中,经由喷丝板以细丝态流出,后经上油卷绕,形成卷绕丝;喷丝板孔数为 24 ~ 2200 个,孔径为 0.05 ~ 0.5mm,纺丝温度为 250 ~ 300℃,纺丝速度为 400 ~ 2500m/min,制备出卷绕丝;

[0014] (4) 热牵伸:

[0015] 将卷绕丝热牵伸,热牵伸温度为 40℃ ~ 130℃,牵伸倍数为 2 ~ 5 倍,制备出牵伸丝;

[0016] (5) 压洗处理:

[0017] 将牵伸丝压洗处理,除去尼龙 6 纤维中的单体和 LiCl,压洗温度为 50 ~ 100℃,压洗时间为 20min ~ 4h,抗氧剂的添加量为溶剂质量的 0.001 ~ 1%;

[0018] (6) 真空热定型:

[0019] 真空热定型温度为 90 ~ 150℃,真空热定型时间为 10min ~ 2h,真空度为 0.03 ~ 20KPa,获得 LiCl 改性尼龙 6 纤维,其断裂强度  $\geq 3.0\text{cN/dtex}$ ,模量  $\geq 30\text{cN/dtex}$ ,断裂伸长率  $\leq 20\%$ 。

[0020] 作为优选的技术方案:

[0021] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述配比是指 LiCl 重量为尼龙 6 重量的 0.3 ~ 2.5%。

[0022] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述尼龙 6 为纺丝级的尼龙 6。

[0023] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述高速混合机的转速为 1500 ~ 4500r/min,混合温度为 170 ~ 190℃,混合时间为 2 ~ 4min,利用混合机的四个叶片高速旋转,使添加剂逐渐被尼龙 6 切片软化的表层均匀包裹且切片之间没有发生严重粘连。

[0024] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述纺丝速度为 600 ~ 2000m/min。

[0025] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述压洗温度为 60 ~ 90℃,压洗时间为 30min ~ 2h,除去尼龙 6 单体和 LiCl。

[0026] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述压洗处理使用的溶剂是水、氢氧化钠溶液或乙醇。

[0027] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述压洗处理,为防止纤维丝在溶剂中较长时间处理发生氧化,把纤维放入溶剂中之前,在加热到压洗温度的溶剂中加入适量抗氧化剂。将纤维缠绕在带孔的筒管上,筒管最上端密闭,溶液由压力泵压入筒管,并从筒管的孔洞被压出,从而把纤维中的单体质和 LiCl 一起带出,泵压为 1 ~ 3Kgf。

[0028] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述抗氧化剂是抗氧化剂 1010、抗氧化剂 168、抗氧化剂 163、水合肼或抗氧化剂 3114,所述抗氧化剂的添加量为溶剂质量的 0.001 ~ 1%。

[0029] 如上所述的一种 LiCl 改性尼龙 6 纤维的制备方法,所述真空热定型温度为 100 ~ 125℃,真空热定型时间为 20min ~ 1h,真空度为 0.03 ~ 10KPa,消除尼龙 6 纤维在拉伸过程中产生的内应力,使大分子发生一定程度的松弛,提高尼龙 6 纤维的形状稳定性。

[0030] 有益效果:

[0031] (1) 本发明制备出的尼龙 6 纤维牵伸倍数高,断裂强度和模量大,综合力学性能好。

[0032] (2) 采用外加热和混合机机械搅拌产生的热两者共同作用使尼龙 6 切片表层软化的更多, LiCl 被包埋在尼龙 6 切片的表层内,干燥后的尼龙 6 切片表层的大分子层能阻止外界水分与氯化锂的接触,从而有效解决了纺丝前 LiCl 吸水影响纺丝加工的问题。

[0033] (3) 制备工艺简单,生产周期短,成本低,适用于工业化生产。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并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各种改动或修改,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。

[0035] 所用原料

[0036] 尼龙 6 切片(半消光),巴斯夫股份公司,添加剂 LiCl (分析纯)

[0037] 实施例 1

[0038] 将 LiCl 和尼龙 6 切片分别真空干燥,真空度为 0.05KPa,按尼龙 6 质量分数为 99.5% 和 LiCl 质量分数为 0.5% 的比例,使用高速共混机直接将尼龙 6 切片与氯化锂进行高速共混,高速混合机的转速为 2000r/min,加热温度为 180℃,混合时间为 3min。然后熔融纺丝,纺丝温度为 I 区 :265℃ ;II 区 :280℃ ;III 区 :280℃ ;IV 区 :282℃。纺丝速度为 800m/min,卷绕丝经二次牵伸,平板牵伸机的热盘温度是 60℃,热板温度 120℃,牵伸倍数为 5 倍,在 90℃ 的热水中加入含量为溶剂质量的 0.001% 的水合肼,然后将纤维用该热水压洗处理 30min,泵压为 2Kgf ;之后再 120℃ 热定型 30min,真空度为 0.03KPa,最终得到除去单体和 LiCl 后的尼龙 6 纤维。

[0039] 实施例 2

[0040] 将 LiCl 和尼龙 6 切片分别真空干燥,真空度为 0.1KPa,按尼龙 6 质量分数为 98.5% 和 LiCl 质量分数为 1.5% 的比例,使用高速共混机直接将尼龙 6 切片与氯化锂进行高速共混,高速混合机的转速为 2500r/min,加热温度为 185℃,混合时间为 2min。然后熔融纺丝,纺丝温度为 I 区 :265℃ ;II 区 :280℃ ;III 区 :280℃ ;IV 区 :282℃。纺丝速度为 800m/min,卷绕丝经二次牵伸,平板牵伸机的热盘温度是 60℃,热板温度 120℃,牵伸倍数为 4.0 倍,在 70℃ 的 NaOH 溶液中加入含量为溶剂质量的 0.005% 的抗氧剂 168,然后将纤维用该溶液压洗处理 1.5h,泵压为 1Kgf ;之后再 100℃ 热定型 1h,真空度为 10KPa,最终得到除去单体和 LiCl 后的尼龙 6 纤维。

[0041] 实施例 3

[0042] 将 LiCl 和尼龙 6 切片分别真空干燥,真空度为 10KPa,按尼龙 6 质量分数为 97.5% 和 LiCl 质量分数为 2.5% 的比例,使用高速共混机直接将尼龙 6 切片与氯化锂进行高速共混,高速混合机的转速为 3500r/min,加热温度为 170℃,混合时间为 4min。然后熔融纺丝,纺丝温度为 I 区 :260℃ ;II 区 :283℃ ;III 区 :280℃ ;IV 区 :282℃。纺丝速度为 800m/min,卷绕丝经二次牵伸,平板牵伸机的热盘温度是 70℃,热板温度 130℃,牵伸倍数为 4.0 倍,在 60℃ 的乙醇溶液中加入含量为溶剂质量的 0.08% 的抗氧剂 3114,然后将纤维用该溶液压洗处理 2h,泵压为 3Kgf ;之后再 125℃ 热定型 20min,真空度为 6KPa,最终得到除去单体和 LiCl 后的尼龙 6 纤维。

[0043] 实施例 4

[0044] 将 LiCl 和尼龙 6 切片分别真空干燥,真空度为 0.5KPa,按尼龙 6 质量分数为 99.5% 和 LiCl 质量分数为 0.5% 的比例,使用高速共混机直接将尼龙 6 切片与氯化锂进行高速共混,高速混合机的转速为 4000r/min,加热温度为 175℃,混合时间为 3min。然后熔融纺丝,纺丝温度为 I 区 :269℃ ;II 区 :285℃ ;III 区 :281℃ ;IV 区 :282℃。纺丝速度为 600m/min,卷绕丝经二次牵伸,平板牵伸机的热盘温度是 60℃,热板温度 120℃,牵伸倍数为 3.7 倍,在 80℃ 的热水中加入含量为溶剂质量的 1% 的抗氧剂 168,然后将纤维用该溶液压洗处理 1h,泵压为 3Kgf ;之后再 105℃ 热定型 50min,真空度为 0.4KPa,最终得到除去单体和 LiCl 后的尼龙 6 纤维。

## [0045] 实施例 5

[0046] 将 LiCl 和尼龙 6 切片分别真空干燥,真空度为 15KPa,按尼龙 6 质量分数为 99.7% 和 LiCl 质量分数为 0.3% 的比例,使用高速共混机直接将尼龙 6 切片与氯化锂进行高速共混,高速混合机的转速为 4500r/min,加热温度为 190℃,混合时间为 2min。然后熔融纺丝,纺丝温度为 I 区 :269℃ ;II 区 :285℃ ;III 区 :281℃ ;IV 区 :282℃。纺丝速度为 2000m/min,卷绕丝经二次牵伸,平板牵伸机的热盘温度是 60℃,热板温度 120℃,牵伸倍数为 2 倍,在 80℃ 的 NaOH 溶液中加入含量为溶剂质量的 1% 的抗氧剂 1010,然后将纤维用该溶液压洗处理 1h,泵压为 2Kgf ;之后再 105℃ 热定型 50min,真空度为 0.03KPa,最终得到除去单体和 LiCl 后的尼龙 6 纤维。

## [0047] 对比例

[0048] 将纯尼龙 6 切片在真空干燥机中干燥,真空度为 0.05KPa,干燥 48h,分为四个阶段 :45℃ 下干燥 2h,75℃ 下干燥 4h,110℃ 下干燥 18h,120℃ 下干燥 24h,自然降温至室温,出料。然后熔融纺丝,纺丝温度为 I 区 :265℃ ;II 区 :275℃ ;III 区 :270℃ ;IV 区 :270℃。纺丝速度为 800m/min,卷绕丝经二次牵伸,平板牵伸机的热盘温度是 60℃,热板温度 120℃,牵伸倍数为 4.0 倍,在 90℃ 的热水中加入含量为溶剂质量的 0.001% 的抗氧剂 163,然后将纤维用该溶液压洗处理 30min,泵压为 3Kgf ;之后再 110℃ 热定型 40min,真空度为 0.04KPa,最终得到尼龙 6 纤维。

[0049] 下表为不同实施例的纤维性能对比 :

[0050]

实例	性能				
	最大牵伸倍数 (倍)	毛丝	断裂强度 (cN/dtex)	模量 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)
实施例 1	5.0	少	5.3	92.6	5.8
实施例 2	3.9	少	3.4	39.8	11.2
实施例 3	3.6	少	2.5	31.5	14.5
实施例 4	4.3	少	3.0	37.2	20.4
实施例 5	1.5	多	4.9	75.8	13.9
对比例	3.5	多	2.5	22.8	22.4