



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103015041 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201310012449. 5

(22) 申请日 2013. 01. 14

(71) 申请人 江苏领瑞新材料科技有限公司

地址 212134 江苏省镇江市新区港南路 300 号

(72) 发明人 郭振勤 丁旭

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公司 32102

代理人 任立 姚姣阳

(51) Int. Cl.

D04H 3/147(2012. 01)

C09J 11/04(2006. 01)

C09J 109/00(2006. 01)

C09J 109/06(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法

(57) 摘要

本发明属防弹护品领域,是一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,制作步骤包括:将白炭黑预处理;对预处理后的白炭黑进一步功能改性,使其在基体胶粘剂中分散均匀;将功能化改性后的白炭黑和胶粘剂充分混合;对 UHMWPE 纤维上胶;烘干;本发明通过添加气相白炭黑,可以更多的吸收子弹冲击纤维时产生的能量,使防弹性能得以提高,并使整体的耐热性得以提高;对一定层数的复合无纬布按照 GA141-2001 的标准进行实弹测试,结果完全符合标准要求,而且使用温度提高 5℃,而且抗冲击性也提高了 20% 左右。

1. 一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布是由超高分子量聚乙烯纤维用胶粘剂涂胶并干燥后,正交复合制成;其特征在于:所述胶粘剂按以下步骤制备:

(一)将白炭黑通过化学气相沉积法进行预处理;

(二)对预处理后的白炭黑按以下(1)或(2)的方法进行功能化改性:

(1)使用偶联剂或共聚物处理,其步骤为:将白炭黑分散在乙醇中,白炭黑与乙醇的重量比为 1:3-1:5;在分散有白炭黑的乙醇中加入偶联剂或共聚物,所述偶联剂或共聚物的浓度为 10-50wt%,加入量为白炭黑重量百分比的 1-10%,搅拌下加热回流,反应 8-12 小时后过滤;将过滤后的白炭黑干燥并研磨,得到偶联剂或共聚物改性过的白炭黑;

(2)使用含烯烃双键的单体处理,其步骤为:将白炭黑分散在水中,使分散有白炭黑的水的温度为 20-40℃;在氮气氛围中,向分散有白炭黑的水中加入含烯烃双键的单体重量 2-5%的引发剂,然后加入白炭黑重量 1-10%的含烯烃双键的单体;将分散有白炭黑的水加热至温度为 30-70℃,然后干燥得到聚合物接枝改性的白炭黑;

(三)将功能化改性后的白炭黑与基体胶粘剂混合,在 60-80℃下搅拌 1-2h 后烘干。

2. 如权利要求 1 所述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,其特征在于:所述白炭黑为纳米气相法白炭黑,纯度大于等于 99%,粒径为 10-20nm。

3. 如权利要求 1 所述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,其特征在于:所述偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂;所述共聚物为环氧树脂预聚物、聚氨酯预聚物、丙烯酸聚合物、极性单体接枝聚合物、极性单体或非极性单体间共聚物、高级脂肪酸中的至少一种混合物。

4. 如权利要求 1 所述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,其特征在于:所述含烯烃双键的单体为苯乙烯、丁二烯、环氧丙烯酸酯、丙烯酸酯化油、丙烯酸氨基甲酸酯、聚酯丙烯酸酯、乙烯基树脂、丙烯酸树脂、不饱和聚酯中的至少一种混合物;所述引发剂异丙苯过氧化氢、过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化二异丙苯中的至少一种混合物。

5. 如权利要求 1 所述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,其特征在于:所述基体胶粘剂为橡胶类胶粘剂,包括异戊橡胶、丁苯橡胶、苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶、或异戊二烯橡胶。

6. 如权利要求 5 所述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,其特征在于:所述基体胶粘剂是水基胶粘剂,基体胶粘剂与水的重量比例为 20-60%。

白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属防弹护品领域,具体的说是一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法。

背景技术

[0002] 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维复合无纬布是由 UHMWPE 纤维通过均匀、平行、挺直排列后,对其进行涂胶、干燥后制成的,美国专利 US4916000 和 US5149391 已经描述制备过程。其中涂胶的胶粘剂一般包括聚乙烯、交联聚乙烯、聚丙烯、乙烯基共聚物、丙烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物和其他烯烃聚合物和共聚物,还有不饱和聚酯、聚丁二烯、聚异戊二烯、天然橡胶、环氧树脂、聚亚胺等等许多低模量树脂,此外,还有 EVA、EEA、SBS、SIS、TPR、SEBS 等丁钠胶、丁苯胶 PVB、PVA 等等这些热塑性高韧胶液。这些低模量的弹性体包覆在每一根纤维上,除了可固定作为增强体的纤维外,还可以提高复合材料的抗冲击防弹、放刺性能。

[0003] 然而这种复合无纬布,由于作为基体的胶粘剂自身的缺点,使得复合无纬布的综合性能受到影响,具体体现在:耐热性差,综合机械强度也较差,蠕变严重;由其制成的 UHMWPE 纤维复合无纬布,不能有效的钝化子弹的冲击力,只能通过无纬布层数来达到防弹效果,但这样又会引起增加使用者,如战士和警察的负荷。因此,如何改变 UHMWPE 纤维复合无纬布的耐热性,使其具有更高的抗冲击性,有效钝化子弹的冲击力,已经成为防护品研究的必然趋势。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,克服现有技术的缺点,提供一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,不仅提高了基体胶粘剂的机械性能,同时也改变了材料的热稳定性,防抗冲击性能优良。

[0005] 本发明解决以上技术问题的技术方案是:

一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布是由超高分子量聚乙烯纤维用胶粘剂涂胶并干燥后,正交复合制成;胶粘剂按以下步骤制备:

(一)将白炭黑通过化学气相沉积法进行预处理,使其表面含有适量官能团;

(二)对预处理后的白炭黑按以下(1)或(2)的方法进行功能化改性:

(1)使用偶联剂或共聚物处理,其步骤为:将白炭黑分散在乙醇中,白炭黑与乙醇的重量比为 1:3-1:5;在分散有白炭黑的乙醇中加入偶联剂或共聚物,所述偶联剂或共聚物的浓度为 10-50wt%,加入量为白炭黑重量百分比的 1-10%,搅拌下加热回流,反应 8-12 小时后过滤;将过滤后的白炭黑干燥并研磨,得到偶联剂或共聚物改性过的白炭黑;

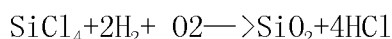
(2)使用含烯烃双键的单体处理,其步骤为:将白炭黑分散在水中,使分散有白炭黑的水的温度为 20-40℃;在氮气氛围中,向分散有白炭黑的水中加入含烯烃双键的单体的重量

2-5%的引发剂,然后加入白炭黑重量1-10%的含烯烃双键的单体;将分散有白炭黑的水加热至温度为30-70℃,然后干燥得到聚合物接枝改性的白炭黑;

(三)将功能化改性后的白炭黑与基体胶粘剂混合,在60-80℃下搅拌1-2h后烘干。

[0006] 本发明所用气相沉积(CAV)法为现有方法,具体为:

原料为四氯化硅、氧气(或空气)和氢气,高温下反应而成,反应式为:



空气和氢气分别经过加压、分离、冷却脱水、硅胶干燥、除尘过滤后送入合成水解炉。将四氯化硅原料送至精馏塔精馏后,在蒸发器中加热蒸发,并以干燥、过滤后的空气为载体,送至合成水解炉。四氯化硅在高温下气化(火焰温度1000-1800℃)后,氢和氧(或空气)在1800℃左右的高温下进行气相水解;此时生成的气相二氧化硅颗粒极细,与气体形成气溶胶,不易捕集,故使其先在聚集器中聚集成较大颗粒,然后经旋风分离器收集,再送入脱酸炉,用含氮空气吹洗气相二氧化硅至PH值为4-6,其表面即含有适用的官能团。

[0007] 本发明进一步限定的技术方案是:

前述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,白炭黑为纳米气相法白炭黑,纯度大于等于99%,粒径为10-20nm。

[0008] 前述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸脂偶联剂;所述共聚物为环氧树脂预聚物、聚氨酯预聚物、丙烯酸聚合物、极性单体接枝聚合物、极性单体或非极性单体间共聚物、高级脂肪酸中的至少一种混合物。

[0009] 前述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,含烯烃双键的单体为苯乙烯、丁二烯、环氧丙烯酸酯、丙烯酸酯化油、丙烯酸氨基甲酸酯、聚酯丙烯酸酯、乙烯基树脂、丙烯酸树脂、不饱和聚酯中的至少一种混合物;引发剂异丙苯过氧化氢、过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、过氧化二异丙苯中的至少一种混合物。

[0010] 前述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,基体胶粘剂为橡胶类胶粘剂,包括异戊橡胶、丁苯橡胶、苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶、或异戊二烯橡胶。

[0011] 前述的白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,基体胶粘剂是水基胶粘剂,基体胶粘剂与水的重量比例为20-60%。

[0012] 本发明的有益效果是:本发明通过在基体粘结剂中填加改性处理的白炭黑,使复合无纬布能够吸收子弹绝大部分的动能,改善复合无纬布的抗冲击和耐热性,钝化刀具和子弹的冲击,提高防刺和防弹性能,从而在很大程度上克服现有技术的缺陷,得到防抗冲击性能优良的复合防弹无纬布。

[0013] 对一定层数的本发明的复合无纬布按照GA141-2001的标准进行实弹测试,结果为:着弹点处背衬材料凹陷深度<25mm,使用温度提高10℃,抗冲击性提高20%左右。由此证明:本发明的UHMWPE纤维复合无纬布可以在很大程度上克服现有技术存在的缺陷,不仅提高了基体胶粘剂的机械性能,同时也改变了材料的热稳定性,得到防抗冲击性能优良的复合防弹无纬布。

具体实施方式

[0014] 实施例1

本实施例是一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,按以下步

骤制备：

(一)将白炭黑预处理,气相沉积(CAV)法,原料为四氯化硅、氧气(或空气)和氢气,高温下反应而成,反应式为: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$,空气和氢气分别经过加压、分离、冷却脱水、硅胶干燥、除尘过滤后送入合成水解炉。将四氯化硅原料送至精馏塔精馏后,在蒸发器中加热蒸发,并以干燥、过滤后的空气为载体,送至合成水解炉。四氯化硅在高温下气化(火焰温度 1000-1800℃)后,氢和氧(或空气)在 1800℃左右的高温下进行气相水解;此时生成的气相二氧化硅颗粒极细,与气体形成气溶胶,不易捕集,故使其先在聚集器中聚集成较大颗粒,然后经旋风分离器收集,再送入脱酸炉,用含氮空气吹洗气相二氧化硅至 PH 值为 4-6,其表面即含有适用的官能团。

[0015] (二)将预处理后的白炭黑分散在乙醇溶液中,白炭黑与乙醇的重量比为 1:5;在分散有白炭黑的乙醇中加入钛酸酯偶联剂 DNZ-201,浓度为 25wt%,偶联剂的加入量为白炭黑重量的 2%,搅拌下加热回流,反应 8 小时后过滤;将过滤后的白炭黑干燥并研磨,得到偶联剂或共聚物改性过的白炭黑。

[0016] (三)将功能化改性后的白炭黑与基体胶粘剂混合,在 60℃下搅拌 1h 后,真空脱泡烘干待用。

[0017] (四)对增强体 UHMWPE 纤维进行涂胶,采用的基体胶粘剂为异戊二烯橡胶,按重量比 20% 溶于水, UHMWPE 纤维涂胶后烘干,温度 $60 \pm 3^\circ\text{C}$,干燥时间约为 20min,将上述所得的复合材料进行正交复合,制得白炭黑的掺入量为 $7.2\text{g}/\text{m}^2$ 无纬布。

[0018] 本实施例的防弹效果:将 40 层、400mm×400mm, AD=162g/m² 的 UD 材料整齐叠加于背衬为胶泥的靶架上,按 GA141-2001 实验标准,采用 54 式 7.62mm 手枪、51 式普通弹,测得: $V_{50} \geq 530\text{m/s}$;背衬材料凹陷深度 <25mm。

[0019] 本实施例进行温度适应性试验:将本实施例的防弹无纬布放入温度为 -25℃或 60℃恒温箱内保持至少 4 小时,然后进行如上射击试验,结果符合 GA141-2001 的标准要求。

[0020] 实施例 2

本实施例是一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,按以下步骤制备：

(一)将白炭黑预处理,气相沉积(CAV)法,原料为四氯化硅、氧气(或空气)和氢气,高温下反应而成,反应式为: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$,空气和氢气分别经过加压、分离、冷却脱水、硅胶干燥、除尘过滤后送入合成水解炉。将四氯化硅原料送至精馏塔精馏后,在蒸发器中加热蒸发,并以干燥、过滤后的空气为载体,送至合成水解炉。四氯化硅在高温下气化(火焰温度 1000-1800℃)后,氢和氧(或空气)在 1800℃左右的高温下进行气相水解;此时生成的气相二氧化硅颗粒极细,与气体形成气溶胶,不易捕集,故使其先在聚集器中聚集成较大颗粒,然后经旋风分离器收集,再送入脱酸炉,用含氮空气吹洗气相二氧化硅至 PH 值为 4-6,其表面即含有适用的官能团。

[0021] (二)将预处理后的白炭黑分散在乙醇溶液中,白炭黑与乙醇的重量比为 1:5;在分散有白炭黑的乙醇中加入钛酸酯偶联剂 DNZ-201,浓度为 10wt%,偶联剂的加入量为白炭黑重量的 8%,搅拌下加热回流,反应 12 小时后过滤;将过滤后的白炭黑干燥并研磨,得到偶联剂或共聚物改性过的白炭黑。

[0022] (三)将功能化改性后的白炭黑与基体胶粘剂混合,在 80℃下搅拌 1h 后,真空脱泡烘

干待用。

[0023] (四)对增强体 UHMWPE 纤维进行涂胶,采用的基体胶粘剂为异戊二烯橡胶,按重量比 40% 溶于水, UHMWPE 纤维涂胶后烘干,温度 $60 \pm 3^{\circ}\text{C}$,干燥时间约为 20min,将上述所得的复合材料进行正交复合,制得白炭黑的掺入量为 $4.4\text{g}/\text{m}^2$ 无纬布。

[0024] 本实施例的防弹效果:将 40 层、 $400\text{mm} \times 400\text{mm}$, $\text{AD}=162\text{g}/\text{m}^2$ 的 UD 材料整齐叠加于背衬为胶泥的靶架上,按 GA141-2001 实验标准,采用 54 式 7.62mm 手枪、51 式普通弹,测得: $V50 \geq 530\text{m}/\text{s}$;背衬材料凹陷深度 $<25\text{mm}$ 。

[0025] 本实施例进行温度适应性试验:将本实施例的防弹无纬布放入温度为 -25°C 或 60°C 恒温箱内保持至少 4 小时,然后进行如上射击试验,结果符合 GA141-2001 的标准要求。

[0026] 实施例 3

本实施例除了将钛酸酯偶联剂改为环氧树脂预聚物外,其他均与实施例 1 相同,制的复合无纬布,白炭黑的掺入量为 $7.2\text{g}/\text{m}^2$ 无纬布。

[0027] 本实施例的防弹效果:将 40 层、 $400\text{mm} \times 400\text{mm}$, $\text{AD}=162\text{g}/\text{m}^2$ 的 UD 材料整齐叠加于背衬为胶泥的靶架上,按 GA141-2001 实验标准,采用 54 式 7.62mm 手枪、51 式普通弹,测得: $V50 \geq 530\text{m}/\text{s}$;背衬材料凹陷深度 $<25\text{mm}$ 。

[0028] 本实施例进行温度适应性试验:将本实施例的防弹无纬布放入温度为 -25°C 或 60°C 恒温箱内保持至少 4 小时,然后进行如上射击试验,结果符合 GA141-2001 的标准要求。

[0029] 实施例 4

本实施例是一种白炭黑增强超高分子量聚乙烯纤维复合无纬布的制备方法,按以下步骤制备:

(一)将白炭黑预处理,气相沉积(CAV)法,原料为四氯化硅、氧气(或空气)和氢气,高温下反应而成,反应式为: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$,空气和氢气分别经过加压、分离、冷却脱水、硅胶干燥、除尘过滤后送入合成水解炉。将四氯化硅原料送至精馏塔精馏后,在蒸发器中加热蒸发,并以干燥、过滤后的空气为载体,送至合成水解炉。四氯化硅在高温下气化(火焰温度 $1000-1800^{\circ}\text{C}$)后,氢和氧(或空气)在 1800°C 左右的高温下进行气相水解;此时生成的气相二氧化硅颗粒极细,与气体形成气溶胶,不易捕集,故使其先在聚集器中聚集成较大颗粒,然后经旋风分离器收集,再送入脱酸炉,用含氮空气吹洗气相二氧化硅至 PH 值为 4-6,其表面即含有适用的官能团。

[0030] (二)将白炭黑分散在水中,使分散有白炭黑的水的温度为 $20-40^{\circ}\text{C}$;在氮气氛围中,向分散有白炭黑的水中加入苯乙烯重量 2-5% 的过氧化甲乙酮,在白炭黑表面形成自由基,然后加入白炭黑重量 1-10% 的苯乙烯;将分散有白炭黑的水加热至温度为 $30-70^{\circ}\text{C}$,然后干燥得到聚合物接枝改性的白炭黑;

(三)将功能化改性后的白炭黑与基体胶粘剂混合,在 70°C 下搅拌 2h 后,真空脱泡烘干待用;

(四)对增强体 UHMWPE 纤维进行涂胶,采用的基体胶粘剂为异戊二烯橡胶,按重量比 60% 溶于水, UHMWPE 纤维涂胶后烘干,温度 $60 \pm 3^{\circ}\text{C}$,干燥时间约为 20min,将上述所得的复合材料进行正交复合,制得白炭黑的掺入量为 $7.2\text{g}/\text{m}^2$ 无纬布。

[0031] 本实施例的防弹效果:将 40 层、 $400\text{mm} \times 400\text{mm}$, $\text{AD}=162\text{g}/\text{m}^2$ 的 UD 材料整齐叠加于背衬为胶泥的靶架上,按 GA141-2001 实验标准,采用 54 式 7.62mm 手枪、51 式普通弹,测得:

$V50 \geq 530\text{m/s}$;背衬材料凹陷深度 $< 25\text{mm}$ 。

[0032] 本实施例进行温度适应性试验 :将本实施例的防弹无纬布放入温度为 -25°C 或 60°C 恒温箱内保持至少 4 小时,然后进行如上射击试验,结果符合 GA141-2001 的标准要求。

[0033] 除上述实施例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围。