

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年9月10日 (10.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/177241 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 23/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *C08K 7/10* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *D01F 6/46* (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01) *D01F 1/10* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/092224

(22) 国际申请日: 2019年6月21日 (21.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910154875.X 2019年3月1日 (01.03.2019) CN

(71) 申请人: 江苏锵尼玛新材料股份有限公司(JIANGSU JONNYMA NEW MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。

(72) 发明人: 沈文东(SHEN, Wendong); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 陈清清(CHEN, Qingqing); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 曹海建(CAO, Haijian); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 陈小林(CHEN, Xiaolin); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 车俊豪(CHE, Junhao); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 张玲丽(ZHANG, Lingli); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 宋兴

印(SONG, Xingyin); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 喻峰(YU, Feng); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 曹亚峰(CAO, Yafeng); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。 朱宸宇(ZHU, Chenyu); 中国江苏省南通市如东经济开发区鸭绿江路123号, Jiangsu 226400 (CN)。

(74) 代理人: 南京经纬专利商标代理有限公司(NANJING JINGWEI PATENT & TRADEMARK AGENCY CO., LTD); 中国江苏省南京市鼓楼区中山路179号12楼B座, Jiangsu 210005 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: CUT-RESISTANT AND CREEP-RESISTANT UHMWPE FIBER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种耐切割、耐蠕变UHMWPE纤维及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to the field of polymer material manufacturing, and relates in particular to a UHMWPE composition and a cut-resistant and creep-resistant fiber prepared therefrom. The ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) composition comprises the following components: modified graphene, modified silicon carbide whiskers, and UHMWPE. The UHMWPE composition provided by the present invention has excellent cut-resistance, high strength and high moldability. By adjusting the morphology of silicon carbide, the type of a coupling agent, the proportions, and so on, the present invention can improve creep resistance while solving the problems of cut-resistance, high strength and high moldability; moreover, the addition of the coupling agent in the formula causes the silicon carbide to be covered, thus preventing direct contact with the human body, thereby improving product performance while ensuring safety and ensuring that there are no toxic side effects.

(57) 摘要: 本发明涉及高分子材料制造领域, 具体涉及到一种UHMWPE组合物及其制备得到的耐切割、耐蠕变纤维。所述超高分子量聚乙烯组合物, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。本发明所提供的超高分子量聚乙烯组合物具有优异的防切割性、高强高模性。通过调控碳化硅形态、偶联剂类型、配比等在解决防切割、高强高模的同时, 还能改善耐蠕变性能, 同时配方中偶联剂的加入使碳化硅被包覆起来, 避免其与人体直接接触, 改善产品性能的同时, 确保安全且无毒副作用。

WO 2020/177241 A1

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种耐切割、耐蠕变 UHMWPE 纤维及其制备方法

技术领域

本发明属于高分子材料制造领域，更具体地，本发明涉及一种耐切割、耐蠕变 UHMWPE 纤维及其制备方法。

背景技术

超高分子量聚乙烯纤维(UHMWPE)，是指分子量为 100-600 万，因其内部结构有较高的结晶度和较强的分子间作用力，使其拥有许多优良的性能如耐磨性、极高的抗冲击性、抗化学药品腐蚀性能、较高的消除噪音性能、自润滑性、低摩擦系数以及安全卫生无毒等卓越的性能，被称为是“神奇的塑料”，广泛应用于化工、机械、纺织、造纸、包装、矿山、建筑、体育、军事、医疗等诸多领域。

超高分子量聚乙烯依次经过纺丝-萃取-干燥-超倍拉伸制成的高性能纤维。采用超高分子量聚乙烯制成的纤维增强复合材料具有质量轻、耐冲击、介电性能高等优点，被广泛用于航空航天领域、海域防御领域、武器装备领域和日常工业领域。

但在现有的超高分子量聚乙烯纤维生产和使用过程中，对于材料的性能，大多着眼于牵伸强度、牵伸模量、线密度等显而易见的方面，而对于材料的蠕变性能则关注不多。这主要是由于大家对该产品的了解还停留在比较浅显的阶段，而蠕变性能对制品的影响往往要在使用若干年后才能体现出来，对于一种商业应用时间才十来年的新兴产品来说，其重要性还未被大多数生产者 and 使用者所认可。

事实上，蠕变性能对于超高分子量聚乙烯纤维及其制品的使用寿命的影响还是十分重大的，特别是在一些需要持续受力的场合。常用的解决方式是不同填料填充对 UHMWPE 进行改性使之成为复合材料是材料发展的必然趋势之一。

本发明提供一种无机填料填充 UHMWPE 对其进行改性，同时本发明可以在解决超高分子量聚乙烯的粘弹性高的情况下，无机填料分散性不好的问题。

发明内容

为了解决上述问题，本发明的第一个方面提供了一种超高分子量聚乙烯组合物，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

作为一种优选的技术方案，所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 0.5-5wt%。

作为一种优选的技术方案,所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的0.5-5wt%。

作为一种优选的技术方案,所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为200-240万。

作为一种优选的技术方案,所述改性石墨烯为氨基化石墨烯。

作为一种优选的技术方案,所述氨基化石墨烯包括哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯。

作为一种优选的技术方案,所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

作为一种优选的技术方案,所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比1:(0.1-0.5)。

本发明的第二个方面提供了一种耐切割、耐蠕变纤维,由上述超高分子量聚乙烯组合物制备得到。

本发明的第三个方面提供了一种耐切割、耐蠕变纤维的制备方法,步骤包括:

- (1)将改性石墨烯、改性碳化硅晶须和超高分子量聚乙烯混合均匀;
- (2)将步骤(1)中的混合物经乳化机高速剪切搅拌,得到纺丝溶液;
- (3)将纺丝溶液纺丝后,进行萃取和热牵伸得到纤维。

有益效果:本发明所提供的纤维具有优异的防切割性、高强高模性。通过调控碳化硅形态、偶联剂类型、配比等在解决防切割、高强高模的同时,还能改善耐蠕变性能,同时配方中偶联剂的加入使碳化硅被包覆起来,避免其与人体直接接触,改善产品性能的同时,确保安全且无毒副作用。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明提供技术方案中的技术特征作进一步清楚、完整的描述,并非对其保护范围的限制。

本发明中的词语“优选的”、“更优选的”等是指,在某些情况下可提供某些有益效果的本发明实施方案。然而,在相同的情况下或其他情况下,其他实施方案也可能是优选的。此外,对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其他实施方案不可用,也并非旨在将其他实施方案排除在本发明的范围之外。

当本文中公开一个数值范围时,上述范围视为连续,且包括该范围的最小值

及最大值，以及这种最小值与最大值之间的每一个值。进一步地，当范围是指整数时，包括该范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外，当提供多个范围描述特征或特性时，可以合并该范围。换言之，除非另有指明，否则本文中所公开之所有范围应理解为包括其中所归入的任何及所有的子范围。例如，从“1 至 10”的指定范围应视为包括最小值 1 与最大值 10 之间的任何及所有的子范围。范围 1 至 10 的示例性子范围包括但不限于 1 至 6.1、3.5 至 7.8、5.5 至 10 等。

为了解决上述问题，本发明的第一个方面提供了一种超高分子量聚乙烯组合物，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

石墨烯

本发明所述石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化连接形成的单原子层二维晶体，碳原子规整的排列于蜂窝状点阵结构单元之中。每个碳原子除了以 σ 键与其他三个碳原子相连之外，剩余的 π 电子与其他碳原子的 π 电子形成离域大 π 键，电子可在此区域内自由移动，从而使石墨烯具有优异的导电性能。同时，这种紧密堆积的蜂窝状结构也是构造其他碳材料的基本单元，单原子层的石墨烯可以包裹形成零维的富勒烯，单层或者多层的石墨烯可以卷曲形成单壁或者多壁的碳纳米管。

由于石墨烯中的每个碳原子均与相邻的三个碳原子结合成很强的 σ 键，因此石墨烯同样表现出优异的力学性能。最近，哥伦比亚大学科学家利用原子力显微镜直接测试了单层石墨烯的力学性能，发现石墨烯的杨氏模量约为 1100GPa，断裂强度更是达到了 130GPa，比最好的钢铁还要高 100 倍。

石墨烯同样是一种优良的热导体，其导热系数高达 5000W/(m·K)，优于碳纳米管，更是比一些常见金属，如金、银、铜等高 10 倍以上。

石墨烯的制备方法：机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积法、化学合成法、氧化石墨烯还原法以及纵向切割碳管法等几种。

机械剥离法：利用微机械剥离法从石墨中分离出石墨烯，在液相中超声剥离石墨是另外一种常用的剥离石墨的方法。

外延生长法：从单晶碳化硅片(SiC)表面利用高温(1200~1500℃)升华去除硅原子，从而得到外延生长的石墨烯。

化学气相沉积法：化学气相沉积法是指在高温下裂解碳源(如碳氢化合物)并沉积在固态衬底表面，衬底通常为 Ni、Ru 等过渡金属。

氧化石墨烯还原法：目前使用最广泛，也是最有希望率先实现大规模工业化的制备石墨烯的一种方法是利用氧化石墨烯为前驱体，通过热还原或者化学还原，将氧化石墨烯表面的含氧基团除去。这种方法虽然不能得到完美的石墨烯，但是能在很大程度上恢复石墨烯的本征性能。同时，相对于其他石墨烯制备方法，氧化石墨烯还原法的原料丰富，设备及操作过程简单，制备出的石墨烯的可加工性好，因此备受关注。

氧化石墨烯还原法又包括热膨胀还原法、化学还原法。

纵向切割碳管法：以碳纳米管为原料制备石墨烯是近年来发展起来的一种新型的制备石墨烯的方法，与以石墨为原料制备的各向同性石墨烯片层不同，切割碳纳米管得到的是各向异性的带状石墨烯。

作为本发明人合成的石墨，所述石墨烯的制备方法可以采用本领域已知的任何一种方法制备得到，本发明中优选氧化石墨烯还原的方法。

氧化石墨烯是石墨烯的一种衍生物，用强氧化剂处理过后的石墨烯包含 C、H、O 三种元素。与石墨相似，氧化石墨同样为二维层状结构，氧化石墨烯通过层间的氢键等作用力层层堆叠在一起。不过氧化石墨烯表面含有大量的含氧基团，使其表现出较强的亲水性并能分散在水中。

氧化石墨烯的制备方法：目前常用的三种制备氧化石墨的方法，即 Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法，均是利用强酸加强氧化剂的组合对石墨进行处理。强质子酸进入到石墨层间形成石墨插层化合物(graphite intercalation compounds)，随后强氧化剂对石墨进行氧化引入大量亲水的含氧官能团到石墨烯表面及边缘形成氧化石墨烯。由于含氧基团较强的亲水性，氧化石墨烯能完全的剥离并分散在水溶液当中。

本发明中，所述氧化石墨烯是石墨粉末经化学氧化及剥离后的产物，氧化石墨烯是单一的原子层，可以随时在横向尺寸上扩展到数十微米，因此，其结构跨越了一般化学和材料科学的典型尺度。氧化石墨烯可视为一种非传统型态的软性材料，具有聚合物、胶体、薄膜，以及两性分子的特性。经过氧化处理后，氧化石墨仍保持石墨的层状结构，但在每一层的石墨烯单片上引入了许多氧基功能团。其中 Hummers 法的制备过程的时效性相对较好而且制备过程中也比较安全，是目前最常用的一种。它采用浓硫酸中的高锰酸钾与石墨粉末经氧化反应之后，得

到棕色的在边缘有衍生羧酸基及在平面上主要为酚羟基和环氧基团的石墨薄片，此石墨薄片层可以经超声或高剪切剧烈搅拌剥离为氧化石墨烯，并在水中形成稳定、浅棕黄色的单层氧化石墨烯悬浮液。由于共轭网络受到严重的官能化，氧化石墨烯薄片具有绝缘的特质。目前，制备氧化石墨烯新方法已经层出不穷了，大体上分为自顶向下方法和自底向上方法两大类。前者的思路是拆分鳞片石墨等制备氧化石墨烯，以传统三方法的改进方法为代表，还包括拆分(破开)碳纳米管的方法等等。后者是用各种碳源合成的方法，具体方法五花八门，种类繁多。

本发明中，通过氧化后的石墨烯，其氧元素的含量为 15at%-20at%，作为本发明的一种优选方式，所述氧元素的含量为 16at%-18at%，更加进一步优选为 17at%。

本发明中，所述氧元素含量的分析可以是本领域技术人员已知的任何一种方法测试得到；本发明中，主要采用元素分析的方法进行测试。

改性石墨烯

本发明所述改性石墨烯，往往是对石墨烯进行处理，使其表面具有氨基基团。

所述功能化处理的方式，本发明中不做具体限定，可以采用本领域技术人员已知的任何一种方法制备得到，也可以市购得到。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性石墨烯为氨基化石墨烯。

在一种优选的实施方式中，本发明所述氨基化石墨烯包括哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯。

在一种优选的实施方式中，本发明所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:(2-3)。

在一种优选的实施方式中，本发明所述哌嗪改性石墨烯购买自南京先丰纳米材料科技有限公司，牌号为 XF005-1；所述十八胺改性石墨烯购买自南京先丰纳米材料科技有限公司，牌号为 XF005-3。

发明人在研究的过程中发现对石墨烯进行改性可以在其表面形成一层膜，避免石墨烯分子之间或与碳化硅分子之间的吸附和团聚，提高物料之间的分散性效果。同时在纤维内部形成锚固点，吸收传递的能量，避免局部裂纹扩张，从而提高抗撕裂效果。同时，发明人人预料不到的发现，通过调控哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的使用比例可以提高 UHMWPE 纤维的耐蠕变性能和耐高温性

能,其可能的原因是十八胺上的柔性脂肪族烷烃链和哌嗪上的环状结构在石墨烯表面形成的保护膜使其避免团聚的同时,有利于在 UHMWPE 链段内部形成互穿网络结构,从而改变纤维的强度和耐切割性能。

碳化硅

本发明所述碳化硅(SiC)是IV-IV族二元化合物,是第IV族元素中唯一的、也是极稳定的化合物,是由碳原子和硅原子以共价键为主结合而成,具有类似金刚石的六面体晶体结构。SiC 晶体结构由致密排列的两个亚晶格组成, Si 原子亚晶格和 C 原子亚晶格,并且后者沿主对称轴的位移为 Si 原子相邻两层之间距离的四分之一。碳化硅基团是以一个碳原子作为中心,通过共价键形式连接四个 Si 原子。由于 Si 原子是与相邻基团相互共用,即一个 Si 原子同时属于 4 个这样的基团。所以,每个基团的原子最简比为 1:1,所以构成的化学式为 SiC。Si 原子和 C 原子最小间距为 0.189nm,每个 Si(或者 C)原子被四个 C(或者 Si)原子包围,并通过定向的强四面体 sp^3 键结合在一起。这一结构决定了 SiC 良好的化学稳定性和热稳定性,还决定了它的宽禁带,优良的抗腐蚀性,优良的力学性能和传热性能。碳化硅属于硬质材料,其莫氏硬度可达 9.2-9.5。SiC 的典型结构可分为两大类:一类是闪锌矿结构的立方 SiC 晶型,统称为 β -SiC;另一类是六角型或菱形结构的大周期结构,典型的有 6H、4H、巧 R 等,统称为 α -SiC。

本发明所述碳化硅粉体,包括六方或菱面体的 α -SiC 和立方体的 β -SiC 以及 β -SiC 晶须。碳化硅粉体与塑料、金属、陶瓷构成复合材料可显著改善其各种特性,由于其高热稳定性及高强度、高热传导性等特性,广泛应用于原子能材料、化学装置、高温处理、电工电子材料、半导体领域、电加热原件及电阻器等中亦可用于磨料、磨具、高级耐火材料、精细陶瓷。

本发明所述 SiC 粉体,晶相是在高温下原料 SiO_2 与 C 通过气-液-固不断析出 SiC 晶核叠加,最后沿 SiC 六节环平面的 ab 轴垂直反向 c 轴不断生长,形成六方晶系,根据反应条件可以形成 SiC 纳米线或棒或纳米片等形貌。

近年来碳化硅纳米粉体的制备方法,主要归为三大类:固相法、液相法、气相法。

碳热还原法:利用 SiO_2 与 Si 粉的混合粉末高温受热释放出 SiO 气体,与活性炭反应制得 β -SiC。

机械合金化法：将 Si 粉与 C 粉按照 $n(\text{Si}):n(\text{C})=1:1$ 混合，磨球和磨粉按球粉质量比 40:1 封装在充满氢气的磨罐中，在 WL-1 行星式球磨机上进行机械球磨，球磨 25h 后得到平均晶粒尺寸约为 6nm 的 SiC 粉体。

溶胶-凝胶法：以四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷作硅源，以酚醛树脂、淀粉等为碳源，形成的凝胶在氮气中于 800℃ 炭化得到 SiC 前驱体，再于氢气中 1550℃ 加热，得到了 5~20nm 的 SiC。

聚合物热分解法：以低分子聚碳硅烷(LPS)为原料，用气相热裂解工艺制备了 SiC 超细微粉。

改性碳化硅晶须

本发明所述碳化硅晶须为立方晶须，和金刚石同属于一种晶型，是目前已经合成出的晶须中硬度最高，模量最大，抗拉伸强度最大，耐热温度最高的晶须产品，分为 α 型和 β 型两种形式，其中 β 型性能优于 α 型并具有更高的硬度(莫氏硬度达 9.5 以上)，更好的韧性和导电性能。

本发明所述改性碳化硅晶须往往是对碳化硅进行处理，改善自身分散性。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性碳化硅晶须中的碳化硅晶须为 β 晶型。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性碳化硅晶须中的碳化硅晶须直径为 100-600nm，长度为 10-50 μm 。

在一种优选的实施方式中，本发明所述碳化硅晶须为购买自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司，牌号为 SiCW-80 的产品，其他可优选的，包括但不限于购买自该公司牌号为 SiCW-90 的产品。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

硅烷偶联剂

本发明所述硅烷偶联剂是一类在分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物。常见的硅烷偶联剂为水解性 Y-官能团硅烷偶联剂，其结构通式为 $\text{Y-CH}_2\text{SiR}_n\text{X}_{(3-n)}$ ，其中 X 为水解性的有机官能团，如氯基、乙酰氧基、甲氧基和乙氧基等。X 易水解，产生的硅羟基易与无机物表面的羟基键合。其中的 Y 为非水解性的，能与有机物反应的反应性有机官能团，或不与有机物反应的惰性

有机官能团，如己烯基、环氧基、氨基、巯基、硫氰基、苯基或长链烷基等。

本发明中，所述 Y 优选为烷基、氨基，即硅烷偶联剂选自烷基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂中的一种或多种。

在一种优选的实施方式中，本发明所述硅烷偶联剂选自烷基硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂中的一种或多种。

例如，本发明中所述烷基硅烷偶联剂的通式为： $Y-CH_2Si_nX_{(3-n)}$ ，Y 为烷基。可举出的实例包括但不限于：1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷、1,2-双(三甲氧基硅基)乙烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、异辛基三乙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三丁酮肟基硅烷等。

例如，本发明中所述氨基硅烷偶联剂的通式为： $Y-CH_2Si_nX_{(3-n)}$ ，Y 为氨基。可举出的实例包括但不限于： γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷、双-[3-(三乙氧基硅)-丙基]-胺、3-苯胺基丙基三甲氧基硅烷、二乙烯三胺基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、双-[3-(三甲氧基硅)-丙基]-胺等。

在一种优选的实施方式中，本发明所述硅烷偶联剂为烷基硅烷偶联剂和氨基硅烷偶联剂的混合物。

在一种优选的实施方式中，本发明所述烷基硅烷偶联剂和氨基硅烷偶联剂的重量比为(2:3)-(3:2)。

在一种优选的实施方式中，本发明所述烷基硅烷偶联剂中烷基数为 12。

在一种优选的实施方式中，本发明所述硅烷偶联剂为十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨基丙基三甲氧基硅烷的混合物。

在一种优选的实施方式中，本发明所述十二烷基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司，牌号为 UP-312，其他可优选的还有 UP-313；所述 3-氨基丙基三甲

氧基硅烷购买自青岛恒达众诚科技有限公司，牌号为 KH-540。

本发明所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须通过官能团偶联制得。所述反应条件可以采用本领域技术人员已知的任何一种方法制备得到。

例如可以是：将所述碳化硅晶须先在溶剂中超声分散 30min 后添加所述硅烷偶联剂，将温度控制在 60-80℃，搅拌 2-6h 后，烘干即得到硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

所述溶剂可以分别取自水、甲醇、乙酸乙酯、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、四氢呋喃、二甲亚砜中的一种或几种的混合。

在一种优选的实施方式中，本发明所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:(0.1-0.5)。

在一种优选的实施方式中，本发明所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:(0.2-0.4)。

本申请发明人在研究的过程中发现，加入纳米碳化硅用以改善 UHMWPE 纤维的耐切割性能，但纳米碳化硅在凝胶纺丝的过程中容易团聚，导致分散性不佳，因此发明人采用硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须，由于纳米碳化硅表面容易与空气中的水作用而带有羟基，在上述反应过程中参与到硅烷偶联剂的水解，通过化学键结合到一起，得到改性的碳化硅材料，一方面经过改性之后可以其不仅能减弱碳化硅晶须之间的作用力，避免晶须的团聚，从而提高碳化硅在 UHMWPE 中的分散性；另一方面分散在 UHMWPE 中的碳化硅晶须能够吸收外界传递的能量，增加强度和模量，提高 UHMWPE 纤维的强度、防切割性能、安全性能。在研发的过程中，发明人通过调控碳化硅晶须，意外的发现当所述碳化硅晶须为直径为 100-600nm，长度为 10-50 μ m 时，进一步使得纤维强度以及耐切割性能大大提高，发明人推测可能的原因是，在具有较好分散性的前提下，一定直径与长度的纳米碳化硅在 UHMPWE 纤维进行萃取、拉伸和热处理等过程中会较容易形成均匀规整的纤维状晶核，而该纤维状晶核能有效促进 UHMWPE 链段沿着其取向，在其表面生长成有序排列的晶体结构，从而不仅提高了 UHMWPE 纤维的耐热性、模量和强度，也有助于提高纤维的耐切割性能。此外，发明人还发现本发明产品不仅强度以及耐切割性能优异，且耐蠕变性能也较为优异，更为重要的是本产品中

碳化硅被包覆，能避免与人体直接接触，从而更加安全。发明人推测，可能是本发明采用烷基长链硅烷偶联剂时，由于长的脂肪链与 UHMWPE 分子链之间的极性、内聚能密度之间差异小，容易互相穿插和缠绕，提高碳化硅与 UHMWPE 之间的作用力。UHMWPE 纤维材料由于分子链均是非极性烷基链，链段之间作用主要靠分子缠绕和内聚能，因此材料在使用过程中由于解缠结或应力松弛等原因引起发生蠕变，而加入一定量的含有氨基的硅烷偶联剂不仅可以达到在碳化硅表面形成“保护层”，提高分散性、避免直接与人体接触、安全，还可以因为碳化硅表面的氨基之间产生氢键，提高 UHMWPE 分子链之间的作用力，提高解缠结和应力松弛所需的能量，改善纤维的耐蠕变性能。改性石墨烯和改性碳化硅在 UHMWPE 分子链内部均匀分散，通过分子间氢键等作用力形成互穿网络结构，从而进一步提高 UHMWPE 纤维的综合性能。

超高分子量聚乙烯

本发明中使用的超高分子量聚乙烯是利用乙烯作为主要成分(全部共聚成分中，是最大的摩尔%)，例如有乙烯的单聚物、将乙烯作为主要成分的该乙烯与能和该乙烯共聚的其他单体的共聚物等。作为能与该乙烯共聚的其他单体，例如有碳原子数为 3 以上的 α -烯烃等。作为这种碳原子数为 3 以上的 α -烯烃，例如可列举丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。

其中，从经济性等方面考虑，优选使用乙烯的单聚物或者将乙烯作为主体的与上述 α -烯烃共聚的共聚物，优选乙烯占聚合物全体的 80 摩尔%以上，优选为 90 摩尔%以上，更优选为 99 摩尔%以上。

超高分子量聚乙烯是一种线型结构的热塑性工程塑料，具有一般高密度聚乙烯所不能比拟的一系列优异性能，其具有拉伸强度、耐磨性、耐冲击性、自润滑性、消音性能和优良的化学耐药性、热性能、不粘性的特性。

在一种优选的实施方式中，本发明所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 100-400 万。

在一种优选的实施方式中，本发明所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 200-240 万。

重均分子量是基于凝胶渗透色谱法(以下, 简称为“GPC”)测定而进行聚苯乙烯换算后的值。GPC 的测定条件采用本领域常规的条件测试, 例如, 可采用下述的方式测试得到。

柱: 将下述柱串联连接而使用。

“TSKgelG5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1 根

“TSKgelG4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1 根

“TSKgelG3000”(7.8mmI.D.×30cm)×1 根

“TSKgelG2000”(7.8mmI.D.×30cm)×1 根

检测器: RI(差示折射计); 柱温度: 40℃; 洗脱液: 四氢呋喃(THF); 流速: 1.0mL/分钟; 注入量: 100μL(试样浓度 4mg/mL 的四氢呋喃溶液)。

本发明中, 所述超高分子量聚乙烯可以是市售, 也可以是本领域技术人员已知的制备方法。

作为市售的超高分子量聚乙烯, 其购买于余姚九鼎化工材料有限公司。

作为合成的超高分子量聚乙烯, 其制备方法为: 将制备原料(乙烯和/或 α -烯烃)、氢气、催化剂连续不断地加入聚合反应器中, 在 80℃及 0.98MPa 条件下进行淤浆聚合 4 小时, 聚合热采用聚合釜夹套冷却及气体外循环方式除去。

耐切割、耐蠕变纤维

本发明提供一种由上述超高分子量聚乙烯组合物制备得到的耐切割、耐蠕变纤维。

本发明所述耐切割、耐蠕变纤维的制备方法, 步骤包括:

- (1)将碳化硅和超高分子量聚乙烯混合均匀;
- (2)将步骤(1)中的混合物经乳化机高速剪切搅拌, 得到纺丝溶液;
- (3)将纺丝溶液纺丝后, 进行萃取和热牵伸得到纤维。

即将所述碳化硅晶须先在去离子水中超声分散 30min 后添加所述硅烷偶联剂, 将温度控制在 60-80℃, 搅拌 2-6h 后, 烘干即得到硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须;

将硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须采用高速剪切共混的方式, 分散在超高分子量聚乙烯粉末中, 将制得的粉末预混料在超声波状态下均匀地分散于矿物油中, 然后在带有搅拌剪切作用的反应釜中缓慢加热矿物油溶液, 至溶液混合均匀; 将

混合均匀的溶液进行纺丝，再经过萃取、牵伸，得到本发明的复合纤维。

超高分子量聚乙烯纺丝的制备方法可以是熔融纺丝法、固态挤出法、超拉伸或局部拉伸法、表面结晶生长法、凝胶纺丝法。

凝胶纺丝工艺有很大的适应性，除了丝的纤度和根数外，其机械性能可根据需要在较大的范围内调节，其它性能，如导电性、粘接强度和阻燃性可用添加剂来控制，还可加入染料或其它载体。上述几种纺丝方法中，熔融纺丝和凝胶纺丝已工业化生产，且以凝胶纺丝法最有前途，制得的纤维强度和模量最高。

冻胶纺丝法(凝胶纺丝法)

凝胶纺丝法的步骤是将超高分子量聚乙烯组合物溶解在溶剂中，冷却固化，得到含有溶剂的未拉伸丝的凝胶丝条；再进行进一步的萃取，得到含萃取剂的未拉伸的凝胶丝条，再进行最后的加热、拉丝。

常用于溶解超高分子量聚乙烯的溶剂有煤油、石蜡、石蜡油为主的烷烃类溶剂以及十氢萘等。

将超高分子量聚乙烯溶解在溶剂中，制成半烯溶液，其中半烯溶液的浓度为0.5-10%，更加适应的浓度是3-5%。

凝胶丝条中溶剂的脱除，在拉伸前脱除冻胶原丝中所含的溶剂是十分必要的，它既有利于拉伸过程的稳定性，又能提高拉伸的有效性。冻胶原丝中若包含着大量溶剂，在其拉伸过程中，由于溶剂的增塑作用，致使大分子间产生相对滑移，从而使拉伸的有效性降低；同时溶剂的存在，冻胶原丝的拉伸比受溶剂含量多少影响极大，造成拉伸稳定性的降低。则对于沸点较低的溶剂时，则主要采用干燥的方式使得溶剂去除；而对于沸点较高的溶剂时，则采用萃取的方式去除。

凝胶丝条的超倍拉伸的倍数均在20倍以上。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的0.5-5wt%。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的1-3wt%。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的2.2wt%。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量

聚乙烯的 0.5-5wt%。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 2-4wt%。

在一种优选的实施方式中，本发明所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 3wt%。

其中，所述 wt% 为重量含量百分数。

在一种优选的实施方式中，本发明所述耐切割、耐蠕变纤维制备过程具体为：

(1) 将上述制备得到的硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须采用高速剪切共混的方式，分散在超高分子量聚乙烯粉末中，将制得的粉末预混料在超声波状态下均匀地分散于矿物油中；

(2) 然后在带有搅拌剪切作用的反应釜中缓慢加热矿物油溶液，至溶液混合均匀，其中，高速剪切搅拌的速度为 1000-3000r/min，搅拌时间为 2-4 小时，混合均匀后，得到质量浓度为 3-5% 的纺丝溶液；

(3) 将纺丝溶液采用凝胶纺丝的纺丝进行纺丝、萃取、热牵伸得到复合纤维，其中纺丝温度为 230-280℃。

本发明的另一方面提供一种用所述的超高分子量聚乙烯组合物制成的耐切割、耐蠕变纤维所制成的成品，所述成品可以是织物，例如防切割手套、衣物、布料等。

下面通过实施例对本发明进行具体描述，另外，如果没有其它说明，所用原料都是市售的。

实施例

实施例 1

实施例 1 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

所述改性石墨烯为哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的混合物；所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:2；所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 0.5wt%。

所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须；所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 5wt%。

所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 200 万, 购买自余姚九鼎化工材料有限公司。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须的制备方法包括: 将所述碳化硅晶须先在去离子水中超声分散 30min 后添加所述硅烷偶联剂, 将温度控制在 70℃, 搅拌 5h 后, 烘干即得到硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

其中, 所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:0.1; 所述硅烷偶联剂为十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的混合物, 且所述十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的重量比为 2:3; 所述十二烷基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司, 牌号为 UP-312; 所述 3-氨丙基三甲氧基硅烷购买自青岛恒达众诚科技有限公司, 牌号为 KH-540。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中的碳化硅晶须的直径为 200-500nm, 长度为 10-50 μ m, β 型, 购买自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司, 牌号为 SiCW-80。

所述耐切割、耐蠕变纤维制备过程具体为:

(1) 将上述制备得到的硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须采用高速剪切共混的方式, 分散在超高分子量聚乙烯粉末中, 将制得的粉末预混料在超声波状态下均匀地分散于矿物油中;

(2) 然后在带有搅拌剪切作用的反应釜中缓慢加热矿物油溶液, 至溶液混合均匀, 其中, 高速剪切搅拌的速度为 1000r/min, 搅拌时间为 4 小时, 混合均匀后, 得到质量浓度为 3% 的纺丝溶液;

(3) 将纺丝溶液采用凝胶纺丝的纺丝进行纺丝、萃取、热牵伸得到复合纤维, 其中纺丝温度为 230℃。

实施例 2

实施例 2 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

所述改性石墨烯为哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的混合物; 所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:3; 所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 5wt%。

所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须; 所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 0.5wt%。

所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 210 万, 购买自上海楚灏进出口有限公司。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须的制备方法包括: 将所述碳化硅晶须先在去离子水中超声分散 30min 后添加所述硅烷偶联剂, 将温度控制在 70℃, 搅拌 5h 后, 烘干即得到硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

其中, 所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:0.3; 所述硅烷偶联剂为十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的混合物, 且所述十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的重量比为 3:2; 所述十二烷基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司, 牌号为 UP-313; 所述 3-氨丙基三甲氧基硅烷购买自青岛恒达众诚科技有限公司, 牌号为 KH-540。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中的碳化硅晶须的直径为 200-500nm, 长度为 10-50 μ m, β 型, 购买自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司, 牌号为 SiCW-80。

所述耐切割、耐蠕变纤维制备过程具体为:

(1) 将上述制备得到的硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须采用高速剪切共混的方式, 分散在超高分子量聚乙烯粉末中, 将制得的粉末预混料在超声波状态下均匀地分散于矿物油中;

(2) 然后在带有搅拌剪切作用的反应釜中缓慢加热矿物油溶液, 至溶液混合均匀, 其中, 高速剪切搅拌的速度为 3000r/min, 搅拌时间为 2 小时, 混合均匀后, 得到质量浓度为 5% 的纺丝溶液;

(3) 将纺丝溶液采用凝胶纺丝的纺丝进行纺丝、萃取、热牵伸得到复合纤维, 其中纺丝温度为 280℃。

实施例 3

实施例 3 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

所述改性石墨烯为哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的混合物; 所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:2.2; 所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 1wt%。

所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须; 所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 4wt%。

所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 240 万, 购买自上海楚灏进出口有限公司。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须的制备方法包括: 将所述碳化硅晶须先在去离子水中超声分散 30min 后添加所述硅烷偶联剂, 将温度控制在 70℃, 搅拌 5h 后, 烘干即得到硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

其中, 所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:0.2; 所述硅烷偶联剂为十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的混合物, 且所述十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的重量比为 1:1; 所述十二烷基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司, 牌号为 UP-312; 所述 3-氨丙基三甲氧基硅烷购买自青岛恒达众诚科技有限公司, 牌号为 KH-540。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中的碳化硅晶须的直径为 100-600nm, 长度为 10-50 μ m, β 型, 购买自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司, 牌号为 SiCW-90。

所述耐切割、耐蠕变纤维制备过程具体为:

(1) 将上述制备得到的硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须采用高速剪切共混的方式, 分散在超高分子量聚乙烯粉末中, 将制得的粉末预混料在超声波状态下均匀地分散于矿物油中;

(2) 然后在带有搅拌剪切作用的反应釜中缓慢加热矿物油溶液, 至溶液混合均匀, 其中, 高速剪切搅拌的速度为 2000r/min, 搅拌时间为 3 小时, 混合均匀后, 得到质量浓度为 4% 的纺丝溶液;

(3) 将纺丝溶液采用凝胶纺丝的纺丝进行纺丝、萃取、热牵伸得到复合纤维, 其中纺丝温度为 250℃。

实施例 4

实施例 4 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

所述改性石墨烯为哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的混合物; 所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:2.8; 所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 3wt%。

所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须; 所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 2wt%。

所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 210 万, 购买自上海楚灏进出口有限公司。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须的制备方法包括: 将所述碳化硅晶须先在去离子水中超声分散 30min 后添加所述硅烷偶联剂, 将温度控制在 70℃, 搅拌 5h 后, 烘干即得到硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

其中, 所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:0.4; 所述硅烷偶联剂为十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的混合物, 且所述十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的重量比为 1:1.2; 所述十二烷基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司, 牌号为 UP-312; 所述 3-氨丙基三甲氧基硅烷购买自青岛恒达众诚科技有限公司, 牌号为 KH-540。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中的碳化硅晶须的直径为 100-600nm, 长度为 10-50 μ m, β 型, 购买自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司, 牌号为 SiCW-90。

所述耐切割、耐蠕变纤维制备过程同实施例 3。

实施例 5

实施例 5 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

所述改性石墨烯为哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的混合物; 所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:2.5; 所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 2.2wt%。

所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须; 所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 3wt%。

所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 210 万, 购买自上海楚灏进出口有限公司。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须的制备方法包括: 将所述碳化硅晶须先在去离子水中超声分散 30min 后添加所述硅烷偶联剂, 将温度控制在 70℃, 搅拌 5h 后, 烘干即得到硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。

其中, 所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:0.3; 所述硅烷偶联剂为十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的混合物, 且所述十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的重量比为

1:1.6; 所述十二烷基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司, 牌号为 UP-312; 所述 3-氨丙基三甲氧基硅烷购买自青岛恒达众诚科技有限公司, 牌号为 KH-540。

所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中的碳化硅晶须的直径为 200-500nm, 长度为 10-50 μ m, β 型, 购买自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司, 牌号为 SiCW-80。

所述耐切割、耐蠕变纤维制备过程同实施例 3。

对比例 1

对比例 1 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 1 与实施例 5 不同之处在于, 所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 0.1wt%。

对比例 2

对比例 2 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 2 与实施例 5 不同之处在于, 所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的 20wt%。

对比例 3

对比例 3 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 3 与实施例 5 不同之处在于, 所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:0.2。

对比例 4

对比例 4 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 4 与实施例 5 不同之处在于, 所述哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯的重量比为 1:15。

对比例 5

对比例 5 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维, 其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到, 包括如下组分: 改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 5 与实施例 5 不同之处在于, 所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子

量聚乙烯的 0.1wt%。

对比例 6

对比例 6 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 6 与实施例 5 不同之处在于，所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的 20wt%。

对比例 7

对比例 7 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 7 与实施例 5 不同之处在于，所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 90 万，购买自余姚九鼎化工材料有限公司。

对比例 8

对比例 8 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 8 与实施例 5 不同之处在于，所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为 500 万，购买自余姚九鼎化工材料有限公司。

对比例 9

对比例 9 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 9 与实施例 5 不同之处在于，所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:0.02。

对比例 10

对比例 10 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 10 与实施例 5 不同之处在于，所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比 1:2。

对比例 11

对比例 11 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 11 与实施例 5 不同之处在于，所述十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的重量比为 1:5。

对比例 12

对比例 12 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 12 与实施例 5 不同之处在于，所述十二烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的重量比为 5:1。

对比例 13

对比例 13 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 13 与实施例 5 不同之处在于，所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中的碳化硅晶须的直径为 100-600nm，长度为 100 μ m， β 型，购买自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司，牌号为 SiCW-98。

对比例 14

对比例 14 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 14 与实施例 5 不同之处在于，所述硅烷偶联剂为十八烷基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的混合物；所述十八烷基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司，牌号为 UP-318。

对比例 15

对比例 15 提供了一种耐切割、耐蠕变纤维，其由超高分子量聚乙烯组合物制备得到，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。

对比例 15 与实施例 5 不同之处在于，所述硅烷偶联剂为甲基硅烷偶联剂和 3-氨丙基三甲氧基硅烷的混合物；所述甲基硅烷偶联剂购买自南京优普化工有限公司，牌号为 UP-302。

性能评价

1.产物防切割性测试：

可按国家标准 GB24541-2009 或欧标 EN388 测试，根据欧洲标准 EN388，使用耐切割试验机，测试原丝的耐切割性，装置为 Sodemat 厂商按欧标 EN388

出品的试验机，将试样置于耐切割试验机装置台上，下面垫铝箔并水平移动，将所备用的圆形刀片置于试样上旋转按与试验移动的方向边旋转边前进，两者方向逆向，当试验被完全切断瞬间，圆形刀片与所垫铝箔接触通电，此时电路通知计数器切割终结，在整个过程中计数器始终处于记录中，所以可以得到试样耐切割性数据，试验后，耐切割水平是按与使用的标准样(为 200g/m^2 的平面棉织布)在同条件下的切割水平相比较来评价。从标准样开始试验，试验样与标准样轮流交互进行切割试验，试验样进行 3 次后，最后标准样进行第四次试验，这一轮试验就结束。

可按下式算出评价值称作耐切割指数：

$$N = (\text{试验样在试验前标准样的计数器读数值} + \text{试验样在试验后标准样的计数器读数}) / 2;$$

$$\text{指数} = (\text{试验样的计数器读数值} + N) / N$$

指数的分类

指数	耐切割级数
2.0-2.5	1
2.5-5.0	2
5.0-10	3
10.0-20.0	4
>20.0	5

此外，试验使用的圆形刀片是 OLFA 公司制旋转式切割-L 型，直径为 45mm，材料为 SKS-7 钨钢，刀片厚度 0.3mm。

2.抗撕强度测试：依据 JB/T 1040-92 进行测定。

3.耐蠕变性能测试：蠕变伸长率测试条件：在温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $63 \pm 3\%$ 条件下，施加应力为纤维断裂强力的 50%，蠕变时间 1d。

表 1

	防切割性	抗撕强度(MPa)	耐蠕变性(%)
实施例1	5	27.52	1.416
实施例2	5	28.35	1.432
实施例3	5	29.87	1.284

实施例4	5	29.58	1.029
实施例5	5	31.67	0.916
对比例1	2	19.82	2.646
对比例2	4	30.15	2.429
对比例3	2	25.35	1.525
对比例4	3	23.55	5.518
对比例5	2	19.43	6.543
对比例6	4	28.22	1.416
对比例7	2	25.91	1.517
对比例8	3	24.61	5.587
对比例9	2	21.38	4.942
对比例10	3	26.48	6.514
对比例11	2	24.61	1.548
对比例12	2	26.18	9.624
对比例13	3	22.31	2.056
对比例14	3	19.67	6.314
对比例15	2	22.46	8.464

1. 一种超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，包括如下组分：改性石墨烯、改性碳化硅晶须、超高分子量聚乙烯。
2. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，所述改性石墨烯的含量为超高分子量聚乙烯的0.5-5wt%。
3. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，所述改性碳化硅晶须的含量为超高分子量聚乙烯的0.5-5wt%。
4. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，所述超高分子量聚乙烯的重均分子量为200-240万。
5. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，所述改性石墨烯为氨基化石墨烯。
6. 根据权利要求5所述的超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，所述氨基化石墨烯包括哌嗪改性石墨烯和十八胺改性石墨烯。
7. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，所述改性碳化硅晶须为硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须。
8. 根据权利要求7所述的超高分子量聚乙烯组合物，其特征在于，所述硅烷偶联剂改性的碳化硅晶须中所述碳化硅晶须和硅烷偶联剂的重量比1:(0.1-0.5)。
9. 一种耐切割、耐蠕变纤维，其特征在于，由权利要求1-8中任一项所述的超高分子量聚乙烯组合物制备得到。
10. 一种根据权利要求9所述的耐切割、耐蠕变纤维的制备方法，其特征在于，步骤包括：
 - (1)将改性石墨烯、改性碳化硅晶须和超高分子量聚乙烯混合均匀；
 - (2)将步骤(1)中的混合物经乳化机高速剪切搅拌，得到纺丝溶液；
 - (3)将纺丝溶液纺丝后，进行萃取和热牵伸得到纤维。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/092224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 23/06(2006.01)i; C08K 9/04(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 7/10(2006.01)i; D01F 6/46(2006.01)i; D01F 1/10(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L; C08K; D01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, VEN, CNKI, CA, 超高分子量, 聚乙烯, 石墨烯, 碳化硅, ultra, super, polyethylene, PE, UHMWPE, graphene, silicon, carbide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109824961 A (JIANGSU JONNYMA NEW MAT CO., LTD.) 31 May 2019 (2019-05-31) entire document	1-10
X	CN 106222781 A (JIANGSU JONNYMA NEW MAT CO., LTD.) 14 December 2016 (2016-12-14) the claims	1-4, 7-10
A	WO 2010079173 A1 (TEIJIN ARAMID BV et al.) 15 July 2010 (2010-07-15) entire document	1-10
A	CN 1431342 A (DONGHUA UNIVERSITY) 23 July 2003 (2003-07-23) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 29 November 2019		Date of mailing of the international search report 05 December 2019
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/092224

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109824961	A	31 May 2019	None			
CN	106222781	A	14 December 2016	CN	106222781	B	14 August 2018
WO	2010079173	A1	15 July 2010	KR	20110101238	A	15 September 2011
				JP	2012514673	A	28 June 2012
				CN	102341447	A	01 February 2012
				RU	2011133202	A	20 February 2013
				AR	075012	A1	02 March 2011
				TW	201035220	A	01 October 2010
				EP	2385964	A1	16 November 2011
				US	2011268962	A1	03 November 2011
CN	1431342	A	23 July 2003	CN	1194121	C	23 March 2005

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08L 23/06(2006.01)i; C08K 9/04(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 7/10(2006.01)i; D01F 6/46(2006.01)i; D01F 1/10(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08L; C08K; D01F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, VEN, CNKI, CA, 超高分子量, 聚乙烯, 石墨烯, 碳化硅, ultra, super, polyethylene, PE, UHMWPE, graphene, silicon, carbide</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109824961 A (江苏镕尼玛新材料股份有限公司) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106222781 A (江苏镕尼玛新材料有限公司) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 权利要求书</td> <td>1-4, 7-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010079173 A1 (TEIJIN ARAMID BV等) 2010年 7月 15日 (2010 - 07 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1431342 A (东华大学) 2003年 7月 23日 (2003 - 07 - 23) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109824961 A (江苏镕尼玛新材料股份有限公司) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 全文	1-10	X	CN 106222781 A (江苏镕尼玛新材料有限公司) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 权利要求书	1-4, 7-10	A	WO 2010079173 A1 (TEIJIN ARAMID BV等) 2010年 7月 15日 (2010 - 07 - 15) 全文	1-10	A	CN 1431342 A (东华大学) 2003年 7月 23日 (2003 - 07 - 23) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 109824961 A (江苏镕尼玛新材料股份有限公司) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 全文	1-10															
X	CN 106222781 A (江苏镕尼玛新材料有限公司) 2016年 12月 14日 (2016 - 12 - 14) 权利要求书	1-4, 7-10															
A	WO 2010079173 A1 (TEIJIN ARAMID BV等) 2010年 7月 15日 (2010 - 07 - 15) 全文	1-10															
A	CN 1431342 A (东华大学) 2003年 7月 23日 (2003 - 07 - 23) 全文	1-10															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 11月 29日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 12月 5日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>肖刚</p> <p>电话号码 62084458</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/092224

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109824961	A	2019年 5月 31日	无			
CN	106222781	A	2016年 12月 14日	CN	106222781	B	2018年 8月 14日
WO	2010079173	A1	2010年 7月 15日	KR	20110101238	A	2011年 9月 15日
				JP	2012514673	A	2012年 6月 28日
				CN	102341447	A	2012年 2月 1日
				RU	2011133202	A	2013年 2月 20日
				AR	075012	A1	2011年 3月 2日
				TW	201035220	A	2010年 10月 1日
				EP	2385964	A1	2011年 11月 16日
				US	2011268962	A1	2011年 11月 3日
CN	1431342	A	2003年 7月 23日	CN	1194121	C	2005年 3月 23日