



(10)授权公告号 CN 106062066 B

(45)授权公告日 2019.11.29

(21)申请号 201580009507.6

(22)申请日 2015.02.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106062066 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(30)优先权数据

604/MUM/2014 2014.02.20 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2015/051150 2015.02.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/125064 EN 2015.08.27

(73)专利权人 瑞来斯实业公司

地址 印度孟买

(72)发明人 乌马·桑卡尔·萨特帕蒂

萨蒂亚·斯里尼瓦桑·拉奥·甘达

哈姆

阿吉特·贝哈里·马图尔

拉克希·维尔·贾斯拉

克里希纳·伦加纳斯·萨尔马

阿米特·库马尔·普纳姆昌德·沙阿

约吉尼·马赫什海·阿明

高朗·马尼拉勒·梅赫塔

纳努布海·菲尔吉布海·帕特尔

维拉·库马尔·帕特尔

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 钟华

(51)Int.Cl.

C08L 23/06(2006.01)

D01F 6/46(2006.01)

D01F 6/04(2006.01)

审查员 丰晔

权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

高强度高模量超高分子量聚乙烯纤维

(57)摘要

本发明涉及一种紧实聚合物凝胶,凝胶由解缠结超高分子量聚乙烯(dis-UHMWPE)、至少一种成核剂、至少一种填充剂和至少一种流体介质组成。本发明还提供一种从高低但尼尔值的紧实聚合物凝胶制备紧实聚合物凝胶和纤维的工艺。根据本发明制备纤维的拉伸强度在2.5至13GPa之间,拉伸模量在100至270GPa之间。

1. 一种紧实聚合物凝胶, 包含:

- i. 解缠结超高分子量聚乙烯, 含量为凝胶总重量的2到40%;
- ii. 至少一种成核剂, 含量为凝胶总重量的0.05至4.0%;
- iii. 至少一种填充剂, 含量为凝胶总重量的0.1至1.5%;
- iv. 至少一种流体介质;

所述解缠结超高分子量聚乙烯具有以下特点: 摩尔量在30万至2000万之间; 结晶度高于75%; 融解热高于200J/g, 体积密度在0.048至0.3g/cc之间;

所述成核剂是下组中选择的至少一种, 该组由二(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠和2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基磷酸)碱式铝组成;

所述填充剂是下组中选择的至少一种, 该组由季胺盐改性蒙脱土和硬脂酸钙组成; 和

所述流体介质是下组中选择的至少一种, 该组由脂肪族烃、无环烃、环烃、芳香烃和卤代烃组成。

2. 如权利要求1所述的紧实聚合物凝胶, 由以下成分组成:

- i. 解缠结超高分子量聚乙烯, 含量为凝胶总重量的2到40%;
- ii. 至少一种成核剂, 含量为凝胶总重量的0.05至4.0%;
- iii. 至少一种填充剂, 含量为凝胶总重量的0.1至1.5%;
- iv. 至少一种流体介质;
- v. 缠结超高分子量聚乙烯, 其含量小于等于解缠结超高分子量聚乙烯;

所述解缠结超高分子量聚乙烯具有以下特点: 摩尔量在30万至2000万之间; 结晶度高于75%; 融解热高于200J/g, 体积密度在0.048至0.3g/cc之间;

所述成核剂是下组中选择的至少一种, 该组由二(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠和2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基磷酸)碱式铝组成;

所述填充剂是下组中选择的至少一种, 该组由季胺盐改性蒙脱土和硬脂酸钙组成; 和

所述流体介质是下组中选择的至少一种, 该组由脂肪族烃、无环烃、环烃、芳香烃和卤代烃组成。

3. 如权利要求1或2所述的紧实聚合物凝胶, 其中所述流体介质是从顺式十氢化萘、反式十氢化萘、萘烷、石蜡油和二氯苯中选择的至少一种。

4. 如权利要求1所述的聚合物凝胶, 还包含至少一种抗氧化剂, 其含量为凝胶总重量的0.25至5.0%。

5. 如权利要求4所述的紧实聚合物凝胶, 其中抗氧化剂是从三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯和季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯)中选择的至少一种, 如果使用两种氧化剂, 则第一种氧化剂与第二种氧化剂的比例在1:1到1:2之间。

6. 如权利要求1所述的紧实聚合物凝胶, 还包含至少一种改性剂, 其含量为凝胶总重量的0.25至1.5%。

7. 如权利要求6所述的紧实聚合物凝胶, 其中所述改性剂为硬脂酸钙。

8. 一种紧实聚合物凝胶的制备工艺; 所述工艺包括以下步骤:

- i. 将以下材料混合为第一种混合物: 含量为凝胶总重量2至40%的超高分子量聚乙烯,

含量为凝胶总重量0.05至4.0%的至少一种成核剂,含量为凝胶总重量0至1.5%的至少一种填充剂,可选地含量为凝胶总重量0.25至5.0%的至少一种抗氧化剂,以及可选地含量为凝胶总重量0.25至1.5%的至少一种改性剂;

ii.将上述第一种混合物导入流体介质获得第二种混合物;

iii.在50至200℃温度和惰性条件下加热上述第二种混合物2至20小时,获得紧实聚合物凝胶组成;

iv.冷却上述聚合物凝胶组成,获得冷却后的聚合物凝胶组成;

v.去除聚合物凝胶组成中的多余流体介质,获得紧实聚合物凝胶;

所述超高分子量聚乙烯为解缠结超高分子量聚乙烯或缠结超高分子量聚乙烯和解缠结超高分子量聚乙烯的组合,其中缠结超高分子量聚乙烯含量小于等于解缠结超高分子量聚乙烯;

所述解缠结超高分子量聚乙烯具有以下特点:摩尔量在30万至2000万之间;结晶度高于75%;融解热高于200J/g,体积密度在0.048至0.3g/cc之间;

所述成核剂是下组中选择的至少一种,该组由二(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠和2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基磷酸)碱式铝组成;

所述填充剂是下组中选择的至少一种,该组由季胺盐改性蒙脱土和硬脂酸钙组成;和

所述流体介质是下组中选择的至少一种,该组由脂肪族烃、无环烃、环烃、芳香烃和卤代烃组成。

9.如权利要求8所述的工艺,还包含再循环所去除多余流体介质的步骤。

10.一种制备纤维的工艺,包括:

i.在120至200℃温度,2至3kg/cm²压力下,对权利要求8所述工艺获得的紧实聚合物凝胶纺丝,获得纺丝纤维;

ii.以预先确定的温度曲线挤出上述纺丝纤维,获得均匀但尼尔纤维;

iii.在5℃至30℃的至少一种淬火介质中对上述均匀但尼尔纤维进行淬火处理,获得淬火后的纤维;

iv.在80℃至125℃下干燥上述淬火后的纤维,获得干燥后的纤维;

v.在90至150℃下以5到10的拉伸比热拉伸上述干燥后的纤维,获得拉伸强度2.5至13GPa拉伸模量100至270GPa的至少两种纤维,

其中第一种纤维的但尼尔在0.50至10.0d之间;

第二种纤维的但尼尔在3至80d之间;

第三种纤维的但尼尔在0.5至1.50d之间;

第四种纤维的但尼尔在3至39d之间。

11.如权利要求10所述的工艺,其中所述预先确定的温度曲线是220℃-230℃-250℃、195℃-200℃-210℃、175℃-185℃-190℃和145℃-155℃-160℃中选择的至少一种。

12.如权利要求10所述的工艺,其中所述淬火介质为水。

13.如权利要求10所述的工艺,还包括将所述淬火纤维通过清洗浴,清洗浴包含从水、丙酮和己烷中选择的至少一种清洗介质。

14.如权利要求10所述的工艺,其中所述热拉伸步骤为多阶段热拉伸。

15. 如权利要求10所述的工艺,还包括将所述热拉伸纤维进行空气拉伸的步骤。

高强度高模量超高分子量聚乙烯纤维

技术领域

[0001] 本发明涉及高强度高模量超高分子量聚乙烯纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 业内一直采用溶液纺丝拉伸方法从超高分子量聚合物中制备高强度高模量聚乙烯纤维。此方法制备的原丝已经证明对耐切割应用、复合物、绳索和网极为有用。传统上,对聚合物溶液进行纺丝以获得坚韧的聚乙烯纤维。

[0003] 随着技术的进步,业内开发了两种溶液纺丝工艺。在一种溶液纺丝工艺中,在第一种溶剂(如基本不挥发的重型矿物油)中高温制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。对此聚合物溶液纺丝并淬火至凝胶态,溶剂基本未蒸发。使用沸点低于100℃的另一种溶剂,从溶剂中萃取出凝胶原丝。干燥含有第二种溶剂的凝胶原丝,形成干凝胶原丝(干燥形成的原丝会不可避免地收缩)。分三个阶段多次拉伸凝胶原丝:(i) 萃取第一种溶剂前,(ii) 蒸发第二种溶剂前,(iii) 干燥原丝后。

[0004] 按照第二种溶液纺丝工艺,在溶剂中制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE)溶液。UHMWPE溶液在高温下纺丝,冷却以形成凝胶原丝,蒸发易挥发溶剂,拉伸原丝。美国专利号7147807披露一种在易挥发溶剂中从溶液纺丝高分子量聚合(α -烯烃)(UHMWPO)原丝,并回收和再循环溶剂的工艺。但是,美国专利号7147207中披露工艺获得的UHMWPE原丝存在多个缺点,如卷曲、透光、塑性变形和耐热性不理想。

[0005] 美国专利出版物编号20110082262介绍一种复合材料,通过混合无机物和UHMWPE溶胶溶液,然后采用预先确定的制造工艺加工溶液制备。但是,无机物使用过多会在工艺初期造成纤维破裂或断开。

[0006] 还尝试通过沿纤维轴平行取向聚合物链,制备高强度和硬度的纤维。但是,在高性能聚乙烯纤维(HP-PE)中,聚合物链高度灵活,自身和彼此之间缠结,因此单个分子的取向/延长极为困难。此外,UHMWPE纤维存在塑性变形倾向,不能用于长期应用。

[0007] 在我们另一份申请中的专利1801/MUM/2013中,提供一种从缠结和解缠结UHMWPE组成的凝胶复合物中制备高强度高模量纤维的方法。由于缠结UHMWPE占主要成分,此方法获得的纤维拉伸强度在2.5至10GPa之间,拉伸模量在110至300GPa之间。

[0008] 尽管存在技术优势,但用于从UHMWPE制备纤维的传统工艺相对昂贵,并且所生产纤维的形态和机械特性不佳。因此,需要提供一种具有优良机械特性的纤维制备工艺,以及一种用于制备纤维的凝胶。

[0009] 发明目的

[0010] 本发明的部分目的(通过改进至少一种具体实施方式实现)如下所述:

[0011] 本发明的一个目的是提供一种紧实的聚合物凝胶。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种制备紧实聚合物凝胶的工艺。

[0013] 本发明的另一个目的是从紧实聚合物凝胶提供高强度高模量纤维。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种从紧实聚合物凝胶制备高强度高模量纤维的工

艺。

[0015] 本发明的另一个目的是提供一种从本发明的紧实聚合物凝胶制备具有更高机械特性的极低但尼尔(超细但尼尔原丝)和高但尼尔原丝的工艺。

[0016] 本发明的一个目的是改善现有技术的一个或多个问题或至少提供一种有用的选择方案。

[0017] 以下描述中,本发明的其他目的和优势将得以进一步明确,但这些描述并不意图限制本发明的范围。

发明内容

[0018] 本发明提供一种紧实聚合物凝胶及其制备工艺。通常凝胶包含:

[0019] i. 分子量聚乙烯(dis-UHMWPE),含量为凝胶总重量的2到40%;

[0020] ii. 成核剂,含量为凝胶总重量的0.05至4.0%;

[0021] iii. 填充剂,含量为凝胶总重量的0.1至1.5%;

[0022] iv. 至少一种流体介质。

[0023] 本发明还提供一种从紧实Dis-UHMWPE凝胶制备高强度高模量纤维的工艺。通常纤维的拉伸强度在2.5至13GPa之间,拉伸模量在100至270GPa之间,第一但尼尔值在0.50至10.0d之间,第二但尼尔值在3至80d之间。

[0024] 详细描述

[0025] 在凝胶纺丝技术中,聚合物分子溶解在溶剂中,通过喷丝头纺丝。在溶液中,分子为解缠结状态,并且保持直到溶液纺丝形成原丝后。由于缠结程度低,可以极大拉伸凝胶纺丝材料形成纤维。纤维经过极大拉伸,实现极高大分子取向。要在纤维中实现高拉伸比,UHMWPE聚合物链必须具备低缠结密度,以允许聚合物链在拉伸时取向。

[0026] 因此,在本工艺中,dis-UHMWPE用作制备凝胶的前体,这样便于溶解解缠结UHMWPE链以实现最大解缠结程度;进而实现完美微观结构和形态组合,制作具有优异机械特性的超细但尼尔原丝。此外,本发明的工艺同时具备凝胶纺丝和熔融纺丝的优点。

[0027] 按照本发明的一个方面,提供一种紧实聚合物凝胶,其中含有dis-UHMWPE、至少一种成核剂、至少一种填充剂以及至少一种流体介质。凝胶还可能含有缠结UHMWPE(ent-UHMWPE),其含量低于dis-UHMWPE。用于制备紧实聚合物凝胶的UHMWPE总量为凝胶总重量的2.0至40.0%。凝胶中的聚合物浓度起到非常重要的作用。通常,dis-UHMWPE和ent-UHMWPE的分子量为30万或更多。聚合物中使用的dis-UHMWPE对纤维赋予高韧性。

[0028] 存在至少一种成核剂,其含量为凝胶总重量的0.05至4.0%,成核剂从下组中选择,该组由二(3,4-二甲基苄基)山梨醇(Millad3988)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠(NA11)和2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基磷酸)碱式铝(NA21)组成。填充剂含量为凝胶总重量的0.1至1.5%,是下组中选择的至少一种,该组由季胺盐改性蒙脱土(Closite15A)和硬脂酸钙组成。加入填充剂可改善所产生纤维的耐塑性变形和热稳定性特性。塑性变形特性改善是应变硬化和交联行为的结果,而热稳定性则归功于填充片晶分散在聚合物网上,显示出纳米复合材料特性。填充剂和成核剂相结合,加快凝胶化和晶化过程,最终促进有效且高效的解缠结和紧实过程,从而形成超高强度高模量纤维。

[0029] 凝胶中使用的流体介质含量足以对聚合物混合物赋予类凝胶特性,是下组中选择

的至少一种,该组由脂肪族烃、无环烃、环烃、芳香烃和卤代烃组成。虽然可以使用任何流体介质,但建议使用沸点高于180℃的流体介质。通常,流体介质是从萘烷、矿物油、顺式十氢化萘、反式十氢化萘和二氯苯中选择的至少一种。在一个具体实施方式中,矿物油为石蜡油。

[0030] 本发明的聚合物凝胶还包含至少一种抗氧化剂,其含量为凝胶总重量的0.25至5.0%。抗氧化剂防止高温挤压过程中凝胶热降解。通常,抗氧化剂是从三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯和季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)中选择的至少一种。在一个具体实施方式中,使用两种抗氧化剂组合,第一种与第二种抗氧化剂的比例在1:1至1:2之间。聚合物凝胶还包含至少一种改性剂,其含量为凝胶总重量的0.25至1.5%。在一个具体实施方式中,改性剂为硬脂酸钙。聚合物凝胶中使用的改性剂通过改进UHMWPE大分子链的能力和流动性,改进工艺。

[0031] 在本发明的另一个方面中,提供一种制备紧实聚合物凝胶的工艺。工艺首先将以下材料混合为第一种混合物:含量为凝胶总重量2.0至40.0%的UHMWPE,含量为凝胶总重量0.05至4.0%的至少一种成核剂,含量为凝胶总重量0.1至1.5%的至少一种填充剂,含量为凝胶总重量0.25至5.0%的至少一种抗氧化剂(可选),以及含量为凝胶总重量0.25至1.5%的至少一种改性剂(可选)。一个具体实施方式中的UHMWPE为dis-UHMWPE。另一个具体实施方式中的UHMWPE为ent-UHMWPE与dis-UHMWPE的组合,并且前者含量低于后者。接下来,将第一种混合物导入流体介质获得第二种混合物,在50至200℃温度和惰性条件下加热2至20小时,获得紧实聚合物凝胶组成。温度与时间在优化紧实聚合物凝胶的流变特性中起到关键作用。此外,溶解时间根据聚合物的分子量而不同。制作凝胶的温度时间分布可以分一次或两次进行。次数取决于用于制备凝胶的聚合物分子量范围。

[0032] 冷却该组成,获得冷却后的聚合物凝胶组成;去除多余流体介质后,得到紧实聚合物凝胶。然后冷却混合物获得分子解缠结水平适合纤维纺丝的紧实凝胶态。去除凝胶中的多余流体介质,调整凝胶中的聚合物浓度。去除的多余流体介质可以在相同或不同工艺中再循环和反复使用。纺丝前的此压滤步骤使工艺经济安全。去除多余流体介质后获得的紧实聚合物凝胶可存放最多六个月,或者立刻用于挤压/纤维纺丝。凝胶的使用寿命非常长,并且可保持其纺丝能力,这是本发明的另一个优势。

[0033] 在本发明的另一个方面中,提供一种从本发明的紧实聚合物凝胶制备纤维的工艺。通常,纤维的拉伸强度在2.5至13GPa之间,拉伸模量在100至270GPa之间,第一但尼尔值在0.50至10.0d之间,第二但尼尔值在3至80d之间。正如本文之前提到,第一但尼尔值用于指示低但尼尔值,第二但尼尔值用于指示高但尼尔值。

[0034] 可以通过改变拉伸参数(如拉伸比和纺丝参数),操纵本工艺适应极低但尼尔和高但尼尔纤维的制备。具有高但尼尔值的纤维通常用于制造绳索等应用,而具有低但尼尔值的纤维通常用于生物医学应用。通常,第一但尼尔值在0.50至1.5d之间,第二但尼尔值在3至30d之间。

[0035] 工艺先在120至200℃温度,2至3kg/cm²压力下对紧实聚合物凝胶纺丝,获得纺丝纤维。使用纺丝机或单螺杆挤出机执行纺丝步骤。纺丝纤维在不同温度曲线下挤出以获得均匀但尼尔纤维。在连续模式下从挤出机挤出紧实凝胶以生产多纤维束,理想温度曲线从220℃-230℃-250℃、195℃-200℃-210℃、175℃-185℃-190℃和145℃-155℃-160℃组中

选择,用于制作均匀但尼尔纤维。但是,相比传统凝胶纺丝工艺,这两种模式下使用的温度曲线更低。此改进的原因是大分子链缠结大幅减少和链最大程度延长,使纺丝原丝的微观结构和形态达到完美,最终通过超热拉伸生产高性能原丝。根据进一步工艺需要的纤维数量优化纤维挤出率。

[0036] 然后在5℃至30℃的至少一种淬火介质中对均匀但尼尔纤维进行淬火处理,获得淬火后的纤维。此温度范围对调整纤维的形态和结晶度非常敏感,这样形成的微观结构能够在多阶段热拉伸下产生超高韧性。本发明一个具体实施方式中的淬火介质为水。用水或丙酮或己烷进一步清洗淬火后的纤维。在典型实施方式中,将凝胶纤维通过保持在25℃的水浴以去除溶剂,然后通过丙酮浴,主要目的是尽可能去除纤维中的溶剂。

[0037] 然后在80℃至125℃下干燥淬火和/或清洗后的纤维,并在90℃至140℃下以5到10的拉伸比热拉伸获得的干燥纤维,从而获得热拉伸纤维或本发明纤维。在一个具体实施方式中,热拉伸步骤为多阶段热拉伸。

[0038] 在本发明的一个具体实施方式中,允许调整喷丝头和淬火浴之间的距离,使挤出的纤维受到空气拉伸,这样预拉伸原丝在均匀淬火后,具备凝胶纤维的形态和结晶度。

[0039] 按照本发明,使用紧实凝胶可有效控制纺丝纤维的形态和微观结构,有助于极大减少纤维缺陷和溶剂残留。更重要的是,本发明的纺丝纤维接受热拉伸时,有助于超拉伸,能够以更整体总拉伸比实现超高韧性和超高模量纤维。在本发明的一个具体实施方式中,以极低拉伸比(通常低于10)实现高拉伸强度和拉伸模量特性。

[0040] 务必注意,UHMWPE链的凝胶化机制与萘烷和石蜡存在极大区别,后两者是用于凝胶纺丝高强度高模量UHMWPE纤维的典型溶剂。在两种溶剂中,通过初始阶段浓度变化带来的液液相分离实现凝胶化。两种溶剂的凝胶化速度和温度显著不同。具体来说,在萘烷中,溶剂从凝胶流动,结晶过程中发生脱水收缩;因此在纺丝前去除溶剂,更便于调整高聚合物浓度。此外,萘烷中的UHMWPE凝胶化在相位分离的富聚合物阶段(异质网络系统)生成,相位分离对聚合物溶解过程中以最佳温度和时间凝胶化/结晶起到推动作用。此外,在当前工艺中,最佳剂量成核剂和填充剂的存在进一步促进聚合物链的凝胶化和结晶协调进行,最终控制大分子解缠结链在最佳温度和时间加热冷却工艺中的聚合/紧实,从而在环境温度下获得紧实凝胶。凝胶脱水收缩起到去除凝胶中萘烷的重要作用;有助于控制可纺丝凝胶的形态和流变特性。

[0041] 在本发明的另一个方面中,按照本发明获得的纤维用于耐切割、复合物、绳索和网应用。

[0042] 定义

[0043] 本发明中使用下列词语和短语通常具有如下规定的含义,除非在使用它们的上下文中另有说明。

[0044] 本发明中的“纤维”一词指一种可持续拉长的物质,其长度尺寸远高于横向的宽度和厚度尺寸。相应地,纤维一词还包括原丝、长条、纱线以及具有规则或不规则横截面的类似物质。

[0045] 本发明的“紧实”一词用于形容本发明中的一种聚合凝胶,该凝胶具有便于抽丝的理想形态和流变特性。

[0046] “解缠结”一词用于形容超高分子量聚乙烯-乙烯的均聚物或共聚物,该聚合物具

有以下特点：摩尔量在30万至2000万之间；结晶度高于75%；融解热高于200J/g，体积密度在0.048至0.3g/cc之间，其中，聚乙烯链具有低缠结或完全解缠结。

具体实施方式

[0047] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

[0048] 实施例1：按照本发明制备纤维的工艺（仅dis-UHMWPE）

[0049] 使用1升容量标准压力带氮气垫的Par反应器，将分子量270万的解缠结超高分子量聚乙烯（UHMWPE）紧实凝胶与抗氧化剂及以下介绍的其他添加剂在蔡烷中预混合为4至8wt%的不同浓度，务必保持150℃温度并以50至80rpm的速度搅拌2小时。制备得到的紧实凝胶在150℃和2-3kg氮气压力下通过直径0.5mm的喷丝头挤出。获得的单丝在5至10℃水浴中淬火，通常称为淬火浴。在水浴中冷却后，将凝胶状原丝依次通过25℃水浴和丙酮浴，然后干燥。干燥后的纤维以25m/min的速度缠绕，从而最终在卷轴上收集具有均匀但尼尔的单丝。此原丝由聚乙烯链物理网络组成，其强度足以运输至火炉进行拉伸和去除溶剂。从不同浓度凝胶获得的原丝最后以140℃拉伸模式进行单步骤热拉伸，如表1所示，拉伸强度（TS）和拉伸模量（TM）增加，凝胶中的聚合物浓度增加。

[0050] 表1：凝胶中的聚合物浓度对热拉伸后原丝机械特性的影响。

[0051]

| 批次 | 聚合物 浓度 (重量百分比) | 拉伸 模量 (GPa) | 拉伸 强度 (GPa) | 拉伸百分比 | 总拉伸 比(TDR) |
|----|----------------------|-------------------|-------------------|-------|---------------|
| 1 | 4 | 140 | 3.5 | 4.5 | 5 |
| 2 | 6 | 180 | 7.5 | 3.5 | 5 |
| 3 | 8 | 250 | 10.50 | 2.5 | 5 |

[0052] 其中：

[0053] dis-UHMWPE的分子量(MW)：270万，

[0054] 聚合物浓度：不同重量百分比，

[0055] 成核剂：0.15wt%；

[0056] Clositel5A：0.05wt%；

[0057] Irgafos168：0.25wt%；

[0058] Irganox1010：0.18wt%，

[0059] 硬脂酸钙：0.50wt%。

[0060] 实施例2：按照本发明制备纤维的工艺（dis-UHMWPE+ent-UHMWPE）

[0061] 制备一种凝胶，包含dis-UHMWPE（分子量：270万）和Ent-UHMWPE（分子量：500万，含量在0到50wt%之间），其他工艺变量与实施例1相同。此外，按照实施例1中介绍的方法执行

纺丝,区别在于,处理凝胶时,每种组成的聚合物凝胶中的聚合物浓度保持在9wt%。

[0062] 在类似实验条件下单独制备纺丝原丝,分别具有不同的拉伸强度(TS)、拉伸模量(TM)和但尼尔(d)。然后,在135℃下通过总拉伸比6的单步骤热拉伸原丝,表2总结实验结果。结果表明,热拉伸原丝的机械特性(TS和TM)和但尼尔显著变化,如表2所示。结果表明,当前工艺能够极为有效地生产具有极为卓越机械特性的超细但尼尔原丝。

[0063] 表2:原料组成对热拉伸前(A)和热拉伸后(B)的原丝机械特性及但尼尔的影响。

[0064]

| 批次 | 组合类型 | 原料组成 (重量百分比) | 拉伸强度 (GPa) | | 拉伸模量 (GPa) | | 但尼尔(d) | |
|----|------|-----------------|---------------|-------|---------------|-------|--------|-------|
| | | | A | B | A | B | A | B |
| 1 | 纯缠结 | 100 | 0.49 | 6.58 | 8.65 | 181.6 | 62.25 | 39.25 |
| 2 | 组合 | 90:10 | 0.64 | 12.55 | 0.75 | 262 | 55.55 | 28.35 |
| 3 | 组合 | 80:20 | 1.11 | 10.84 | 1.85 | 185 | 31.11 | 17.50 |
| 4 | 组合 | 60:40 | 1.20 | 10.23 | 1.91 | 173 | 20.15 | 10.67 |
| 5 | 组合 | 50:50 | 1.23 | 9.89 | 1.98 | 172 | 14.75 | 8.35 |
| 6 | 纯解缠结 | 100 | 1.48 | 12.15 | 2.26 | 145 | 7.25 | 3.16 |

[0065] 实施例3:不同缠绕速度的工艺

[0066] 分别在实施例1和2的工艺条件下,制备Dis-UHMWPE树脂(分子量:270万)和Ent-UHMWPE(分子量:600万)浓度各5%的凝胶。成核剂浓度保持在凝胶总重量的0.10%。将凝胶分别纺丝为原丝,并在不同缠绕速度的卷轴上收集。结果表明,随着缠绕速度的增加,用于制备凝胶的树脂类型影响但尼尔变化。实际上,相比Ent-UHMWPE系列,解缠结系列的但尼尔下降更明显,这说明纯Dis-UHMWPE比Ent-UHMWPE大分子链的拉伸能力更快(表3)。

[0067] 表3:不同缠绕速度下纺丝Ent-UHMWPE和Dis-UHMWPE原丝的但尼尔变化比较

[0068]

| 批次 | 缠绕速度 m/min | Dis-UHMWPE 原丝 | Ent-UHMWPE 原丝 |
|----|---------------|------------------|------------------|
| | | 但尼尔 (d) | 但尼尔 (d) |
| 1 | 10 | 7.25 | 62 |
| 2 | 15 | 5.50 | 40 |
| 3 | 20 | 2.50 | 30 |
| 4 | 25 | 1.45 | 28 |

[0069] 实施例4:不同凝胶化时间和挤出温度的工艺

[0070] 按照实施例1制备dis-UHMWPE (分子量:300万) 浓度5%的凝胶,温度150℃,凝胶化时间2小时;同时制备ent-UHMWPE浓度5%的凝胶,温度170℃,凝胶化时间4小时。但两种凝胶制备采用的搅拌速度均为70rpm。之后,在典型纺丝条件下将凝胶纺丝为原丝,如表4总结。如表4所示,ent-UHMWPE凝胶相比dis-UHMWPE需要更高挤出温度(170℃)。对纺丝原丝进行总拉伸比7的单步骤热拉伸。评估两种原丝的机械特性和但尼尔。相比ent-UHMWPE凝胶,从dis-UHMWPE凝胶获得的原丝具有更高韧性和更低但尼尔。结果表明,相比ent-UHMWPE原丝,dis-UHMWPE具有更高拉伸能力和更高大分子取向度。此外,相比普通UHMWPE凝胶,dis-UHMWPE凝胶可以在更低挤出温度纺丝为原丝。

[0071] 表4:纺丝历史记录与纤维特性:缠结-UHMWPE (3M) 和解缠结-UHMWPE (3M) 凝胶

[0072]

| 批次 | 聚合物, (重量百分比) | QB 温度 (℃) | 挤出 温度 (℃) | WS (m/min) | TS (GPa) | TM (GPa) | 但尼尔 (d) |
|----|-----------------------|--------------|-----------------|---------------|-------------|-------------|------------|
| 1 | 5 (Ent- UHMWPE) | 5 | 170 | 10 | 4.50 | 180 | 31 |
| 2 | 5 (Dis- UHMWPE) | 5 | 150 | 10 | 6.85 | 165 | 2.5 |

[0073] 其中:

[0074] QB温度:淬火浴温度;

[0075] WS:缠绕速度;

[0076] TS:拉伸强度;

[0077] TM:拉伸模量。

[0078] 实施例5:不同分子量的工艺

[0079] 按照实施例1介绍的条件和程序,使用分子量(MW)在190万到600万之间的Dis-UHMWPE树脂制备凝胶。加工凝胶并去除溶剂,使聚合物凝胶中不同分子量树脂的浓度保持在5.5wt%,然后按照表5总结的纺丝历史记录分别纺丝为原丝。将不同MW获得的纺丝原丝进一步进行整体拉伸比5的热拉伸,评估机械特性。表5总结相关结果。结果表明,随着Dis-UHMWPE树脂的分子量增加,拉伸强度和拉伸模量呈现增加趋势,如表5所示。

[0080] 表5:在理想纺丝条件下不同Dis-UHMWPE分子量对机械特性的影响

[0081]

| 批次 | Mw; Dis- UHMWPE | QB 温度 (°C) | 挤出 温度 (°C) | WS (m/min) | TS (GPa) | TM (GPa) | 拉伸 (%) |
|----|-----------------------|------------------|------------------|---------------|-------------|-------------|-----------|
| 1 | 1.9 | 10 | 150 | 15 | 2.70 | 135 | 4.15 |
| 2 | 2.7 | 10 | 150 | 15 | 4.25 | 165 | 3.5 |

[0082]

| | | | | | | | |
|---|-----|----|-----|----|------|-----|------|
| 3 | 6.0 | 10 | 150 | 15 | 6.50 | 220 | 2.75 |
|---|-----|----|-----|----|------|-----|------|

[0083] 其中:

[0084] QB温度:淬火浴温度;

[0085] WS:缠绕速度;

[0086] TS:拉伸强度;

[0087] TM:拉伸模量。

[0088] 实施例6:不同淬火浴温度的工艺

[0089] 按照实施例1所示,使用Dis-UHMWPE(分子量:270万)在蔡烷中制备9wt%的凝胶。制备凝胶的工艺条件分别与实施例1和实施例2相同。在5至25°C的不同淬火浴(QB)温度下将凝胶纺丝为原丝,喷丝头和淬火浴之间气隙为20mm。将实验制备的原丝进一步进行热拉伸,并评估其机械特性。结果表明,机械特性受淬火浴温度影响,如表6所示。

[0090] 表6:淬火浴温度对热拉伸原丝机械特性的影响

[0091]

| 批次 | QB 温度 (℃) | WWB 温度 (℃) | 挤出 温度 (℃) | WS (m/min) | TS (GPa) | TM (GPa) | TDR |
|----|-----------------|------------------|-----------------|---------------|-------------|-------------|-----|
| 1 | 5 | 10 | 150 | 20 | 7.45 | 187 | 7 |
| 2 | 10 | 10 | 150 | 20 | 5.25 | 170 | 7 |
| 3 | 20 | 10 | 150 | 20 | 4.50 | 165 | 7 |
| 4 | 25 | 10 | 150 | 20 | 3.5 | 155 | 7 |

[0092] 其中：

[0093] QB温度：淬火浴温度；

[0094] WWB：水清洗浴；

[0095] WS：缠绕速度；

[0096] TS：拉伸强度；

[0097] TM：拉伸模量；

[0098] TDR：总拉伸比；

[0099] Dis-UHMWPE分子量：270万；

[0100] 成核剂：0.15wt%；

[0101] Clositel5A：0.05wt%；

[0102] Irgafos168：0.25wt%；

[0103] Irganox1010：0.18wt%；

[0104] 硬脂酸钙：0.50wt%。

[0105] 实施例7：不同缠结和解缠结UHMWPE比例的工艺

[0106] 按照实施例1和实施例2的介绍，在蔡烷中制备浓度6wt%的纯dis-UHMWPE（分子量：600万）和纯ent-UHMWPE（分子量：800万）凝胶。然后制备dis-UHMWPE和5%普通UHMWPE（分子量：800万）的混合凝胶，原料组成为95:5wt%（dis-UHMWPE和ent-UHMWPE）。接下来，使用相反组成的ent-UHMWPE和dis-UHMWPE（原料组成95:5wt%）制备凝胶。但制备凝胶的工艺条件与实施例1相同。然后将四种凝胶纺丝为原丝，以拉伸模式热拉伸后评估原丝的机械特性。表7总结相关结果。结果表明，ent-UHMWPE或dis-UHMWPE含量较低（5wt%）会影响机械特性，如表7所示。

[0107] 表7：凝胶原料组成对热拉伸后纤维机械特性的影响

[0108]

| 批次 | Dis- UHMWPE/ Ent-UHMWPE | WWB 温度 (°C) | 挤出 温度 (°C) | WS (m/min) | TS (GPa) | TM (GPa) | TDR |
|----|-------------------------------|-------------------|------------------|---------------|-------------|-------------|-----|
| 1 | 100:0 | 8 | 150 | 10 | 6.25 | 167 | 5 |
| 2 | 95:5 | 8 | 150 | 10 | 5.15 | 185 | 5 |
| 3 | 5:95 | 8 | 150 | 10 | 7.25 | 225 | 5 |
| 4 | 0:100 | 8 | 150 | 20 | 5.75 | 189 | 5 |

[0109] 其中：

[0110] QB温度：淬火浴温度；

[0111] WWB：水清洗浴；

[0112] WS：缠绕速度；

[0113] TS：拉伸强度；

[0114] TM：拉伸模量；

[0115] TDR：总拉伸比；

[0116] Dis-UHMWPE分子量：270万；

[0117] 成核剂：0.15wt%；

[0118] Clositel5A：0.05wt%；

[0119] Irgafos168：0.25wt%；

[0120] Irganox1010：0.18wt%；

[0121] 硬脂酸钙：0.50wt%。

[0122] 实施例8：不同热拉伸温度的工艺

[0123] 使用dis-UHMWPE和ent-UHMWPE组成90:10wt%的混合凝胶，按照与实施例2(表2)相同的其他条件制备纺丝原丝。此原丝在120至140℃的不同温度下进行热拉伸。然后评估样品的机械特性，表8总结相关结果。结果表明，随着拉伸温度升高，拉伸强度和拉伸模量呈现增加趋势。此外，纺丝原丝接受拉伸比6的单步骤热拉伸时，机械特性显著增强，如表8所示。

[0124] 表8：热拉伸温度对机械特性的影响

[0125]

| 批次 | 热拉伸 温度, °C | TS (GPa) | TM (GPa) | 拉伸百分比 |
|----|---------------|-------------|-------------|-------|
| 1 | 未热拉伸 | 0.64 | 0.75 | 20 |
| 2 | 120 | 1.85 | 102 | 14 |
| 3 | 130 | 2.65 | 186 | 2.91 |
| 4 | 140 | 12.50 | 282 | 2.6 |

[0126] 其中:

[0127] TS:拉伸强度;

[0128] TM:拉伸模量。

[0129] 实施例9:不同纺丝间隙的工艺

[0130] 使用dis-UHMWPE和ent-UHMWPE组成90:10(wt%)的混合凝胶,按照实施例2和表2介绍的相同方法制备纺丝原丝,但改变纺丝间隙。利用10mm至30mm的喷丝头和淬火浴之间的纺丝间隙,制备本发明的原丝,如表9所示。不同纺丝间隙下制备的原丝在140°C下以拉伸比7进行热拉伸。机械特性受喷丝头和淬火浴之间的纺丝间隙影响。更重要的是,结果表明,要获得具有最高拉伸特性的最均匀纱线,纺丝间隙务必保持恒定,并且淬火浴表面的扰动尽可能小。

[0131] 表9:喷丝头与淬火浴之间的纺丝间隙对热拉伸后原丝机械特性的影响

[0132]

| 批次 | 喷丝头与 淬火浴之间的间 隙 (mm) | TS (GPa) | TM (GPa) | TDR |
|----|---------------------------|-------------|-------------|-----|
| 1 | 10 | 2.25 | 125 | 7 |
| 2 | 15 | 6.5 | 140 | 7 |
| 3 | 20 | 12.65 | 262 | 7 |
| 4 | 30 | 7.24 | 180 | 7 |

[0133] 其中:

[0134] TS:拉伸强度;

[0135] TM:拉伸模量;

[0136] TDR:总拉伸比。

[0137] 实施例10:不同挤出温度和纺丝模式的工艺

[0138] 按照实施例1中介绍的相同方式,以批处理和连续模式将4%UHMWPE凝胶(分子量:800万)纺丝为原丝。表10总结纺丝条件以及热拉伸后获得纤维的机械特性。在两种模式下,

获得的结果可重现。

[0139] 表10热拉伸纤维的纺丝历史记录与机械特性

[0140]

| 批次 | QB 温度 (°C) | 挤出温度 (°C) | WS (m/min) | 纺丝模式 | TS (GPa) | TM (GPa) | TDR |
|----|---------------|-----------------|---------------|------|-------------|-------------|-----|
| 1 | 7 | 165-170-175-178 | 25 | 连续 | 2.75 | 129 | 6 |
| 2 | 7 | 173 | 25 | 批处理 | 3.55 | 137 | 6 |

[0141] 其中：

[0142] TS:拉伸强度；

[0143] TM:拉伸模量；

[0144] TDR:总拉伸比；

[0145] UHMWPE分子量:800万；

[0146] 聚合物浓度:4wt%；

[0147] 成核剂:0.15%；

[0148] Clositel5A:0.05%；

[0149] 硬脂酸钙:0.3%；

[0150] Irganox1010:0.25%；

[0151] Irgafos168:0.3%；

[0152] 拉伸温度:140℃；

[0153] 单步骤拉伸。

[0154] 实施例11:不同纺丝溶剂的工艺

[0155] 按照实施例1介绍的相同方法,使用蔡烷、石蜡油和混合溶剂(蔡烷和石蜡油)在理想纺丝条件下制备5%浓度800万分子量UHMWPE树脂的原丝,表11介绍纺丝历史记录。使用不同溶剂后获得的纺丝原丝分别进行热拉伸,并评估其机械特性,如表11总结。结果表明,机械特性受纺丝时使用的溶剂系统类型影响。

[0156] 表11:溶剂类型对纤维机械特性的影响

[0157]

| 批次 | 纺丝溶剂 | QB 温度 (°C) | 挤出温度 (°C) | WS (m/min) | TS (GPa) | TM (GPa) | TDR |
|----|-------------------|---------------|--------------|---------------|-------------|-------------|-----|
| 1 | 萘烷 | 10 | 170 | 25 | 2.65 | 125 | 8 |
| 2 | 石蜡油 | 10 | 170 | 25 | 3.21 | 138 | 8 |
| 3 | 萘烷+石蜡油 (80/20) | 10 | 170 | 25 | 4.25 | 150 | 8 |

[0158] 其中:

[0159] QB温度:淬火浴温度;

[0160] WWB:水清洗浴;

[0161] WS:缠绕速度;

[0162] TS:拉伸强度;

[0163] TM:拉伸模量;

[0164] TDR:总拉伸比;

[0165] UHMWPE分子量:800万;

[0166] 聚合物浓度:5wt%;

[0167] 成核剂:0.15%;

[0168] Clositel5A:0.05%;

[0169] 硬脂酸钙:0.3%;

[0170] Irganox1010:0.25%;

[0171] Irgafos168:0.3%;

[0172] 拉伸温度:140°C;

[0173] 单步骤拉伸。

[0174] 实施例12:热拉伸后的机械特性

[0175] 按照实施例1所示,使用Dis-UHMWPE(分子量:500万)在萘烷中制备4wt%凝胶。然后在165°C下将此凝胶纺丝为原丝,保持淬火浴温度5°C,清洗浴温度27°C。批处理模式中单丝制备涉及的纺丝步骤与实施例1相同。以25meters/min缠绕速度在卷轴上收集纺丝原丝。然后将纺丝原丝在140°C下进行热拉伸处理,制备具有优良机械特性的连续长度热拉伸均匀细旦尼尔原丝,如表12所示。结果表明,维持总拉伸比(TDR)9.50进行热拉伸后,机械特性显著增强,并且旦尼尔下降。

[0176] 表12:热拉伸后dis-UHMWPE纤维的机械特性和旦尼尔变化

[0177]

| 批次 | 样品类型 | TS (GPa) | TM (GPa) | 旦尼尔 (d) |
|----|------|----------|----------|---------|
| 1 | 热拉伸前 | 0.85 | 15.50 | 4.25 |
| 2 | 热拉伸后 | 5.65 | 195 | 0.52 |

[0178] 其中：

[0179] TS:拉伸强度；

[0180] TM:拉伸模量。

[0181] 实施例13：

[0182] 在苯烷中制备纯dis-UHMWPE (分子量:500万) 的紧实凝胶,所有工艺变量与实施例1相同,唯一区别是聚合物凝胶中的聚合物浓度保持在4.5wt%。使用与实施例1类似的实验条件制备纺丝原丝,但纺丝时使用更大直径(0.8mm)的喷丝头。然后在145℃下通过总拉伸比6的单步骤对形成的单丝进一步进行热拉伸,并分别评估拉伸强度(TS)、拉伸模量(TM)和但尼尔(d),表13总结相关结果。结果表明,热拉伸单丝的机械特性(TS和TM)和但尼尔显著改变,如表13所示。这说明,本工艺能够极为有效地生产具有更高但尼尔和更高机械特性的单丝。

[0183] 表13:dis-UHMWPE纤维热拉伸后的机械特性和但尼尔变化

[0184]

| 批次 | 样品类型 | TS (GPa) | TM (GPa) | 但尼尔 (d) |
|----|------|----------|----------|---------|
| 1 | 热拉伸前 | 0.55 | 10.50 | 21.50 |
| 2 | 热拉伸后 | 4.65 | 179 | 9.25 |

[0185] 其中：

[0186] TS:拉伸强度；

[0187] TM:拉伸模量。

[0188] 通过参照描述中的非限定性实施方式,对这些实施方式及其各种特征和优势细节进行了解释。其中省去了对已知部件及加工技术的描述,以避免不必要的模糊实施例。所采用的示例均旨在便于理解实践本文的实施例的方式,并使本领域中技术人员能实践本文中的实施例。因此,此类示例不应视为限制文中实施例的范围。

[0189] 上述具体实施方式的描述将充分披露本发明中实施方式的一般性,在没有脱离一般概念的前提下,其他人可以很容易地运用现有知识修改和/或调整此类具体实施方式的各种应用。因此,这些调整和修改应被确定为包含在与所披露的实施方式相当的含义和范围内。需要了解的是,文中所使用的措辞或用辞是为了描述而非限制。因此,虽然文中的实施例描述的是优选的实施例,熟知本领域的技术人员认识到在所描述的实施例的精神与范围内,可以对文中的实施例进行修改。

[0190] 技术优势和经济意义

[0191] -由于UHMWPE前体预解缠结,相比普通UHMWPE前体,更容易以更低温度和更短凝胶化时间制备凝胶;从而最大化链延长,这对调节纺丝时纺丝原丝的形态和微观结构很重要,并最终有利于通过热拉伸实现最大程度的大分子取向,从而带来理想机械特性。

[0192] -本工艺有助于实现细但尼尔单丝,包括热拉伸前。

[0193] -由于可纺丝紧实凝胶包含Dis-UHMWPE组合,直接给料聚合物浆液时,应避免大量溶剂(>90%)从挤压机流出;从而使工艺更安全,再循环/回收溶剂更加简单经济。

[0194] -形态和微观结构的改进可尽可能减少纤维芯结构上的残留溶剂,有助于生产超高强度和高模量纤维。

[0195] -相比已知工艺(>100DR),纺丝和直接固体浆丝在较低总拉伸比(<10DR)下都可以

实现优良的机械特性。

[0196] -本发明工艺有利于高速纺丝。

[0197] -本发明工艺提供改良微观结构和形态,生产具有优良机械特性和高取向的无缺陷细旦尼尔纤维。

[0198] -本发明工艺提供一种凝胶,可在更长时间(最多六个月)内保持纺丝能力特性。

[0199] -本发明旨在改良热稳定性和塑性变形特性。

[0200] -本发明用于制备高低旦尼尔值的纤维。

[0201] 本说明书中的单词“包括”,或其变形都被理解为暗示包含所述一种元素、整体或步骤、或一组元素、整体或步骤,但不包括其他任何一种元素、整体或步骤,或其他一组元素、整体或步骤。

[0202] 使用“至少”或“至少一种”的表达方式表明使用一个或多个要素、成分或数量,因为在本发明的实施方式中使用其可能用于取得一个或多个预期的目的或结果。

[0203] 各种物理参数、尺寸或用量等给定数值仅为近似值,应理解为高于物理参数、尺寸或用量指定值的数值也位于本发明的范围内,除非本说明书中另有明确相反声明。

[0204] 虽然本文描述了本发明的特定实施方式,但这些实施方法仅通过实施例形式介绍,并不限制本发明的范围。本领域的技术人员在了解本文披露后,可在本发明范围内对本发明的工艺或化合物或配方或组合进行改动或修改。此类改动或修改仍在本发明的精神内。附带权利要求及其同等要求旨在涵盖发明范围和精神内的此类形式或改动。