



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107815870 A

(43)申请公布日 2018.03.20

(21)申请号 201711012213.6

D03D 13/00(2006.01)

(22)申请日 2017.10.26

D06M 101/36(2006.01)

(71)申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72)发明人 李婷婷 王云龙 黄惠怡 张霞云  
彭浩凯 吴利伟 林佳弘

(74)专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务  
所(普通合伙) 12210

代理人 王瑞

(51)Int.Cl.

D06M 15/53(2006.01)

D06M 11/79(2006.01)

D06M 11/74(2006.01)

D06M 10/02(2006.01)

D03D 15/00(2006.01)

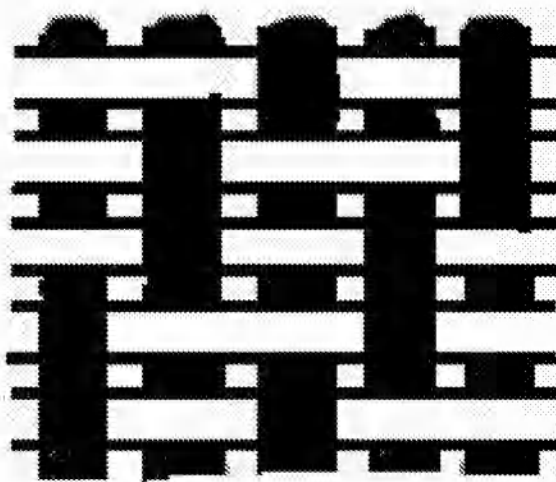
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

### (54)发明名称

一种柔软耐久型防刺材料的制备方法

### (57)摘要

本发明公开了一种柔软耐久型防刺材料的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:第一步、剪切增稠液的制备;第二步、特殊组织结构高性能纤维织物的制备;特殊组织结构高性能纤维织物是以高性能纤维为原料,采用特殊组织结构织造工艺得到的织物;再将织物放入真空干燥箱中,在120℃-150℃温度下干燥2-3h;第三步、防刺材料的制备。该方法通过合理的织物组织结构配置以及对剪切增稠液和织物的等离子处理,使得剪切增稠液与织物充分地复合,提高防刺材料的耐久性和柔韧性,达到制备柔软、耐久且适用于军警日常防护衣、装甲武装、民用、工业用防护等多种环境的高性能防刺材料的目的。



1. 一种柔软耐久型防刺材料的制备方法, 其特征在于该方法包括以下步骤:

第一步、剪切增稠液的制备:

(1) 在搅拌的同时向分散介质中加入纳米颗粒, 纳米颗粒占分散介质和纳米颗粒总质量的10-60%;

所述分散介质为水、乙醇、乙烯基乙醇、聚乙二醇或氯化钠溶液中的至少一种;

所述纳米颗粒是二氧化硅、金属氧化物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或碳酸钙中的至少一种;

(2) 纳米颗粒加入完成后, 持续搅拌1-4h至分散均匀;

(3) 分散完毕后, 超声振荡10-40min, 再搅拌10-40min, 重复上述操作1-6次;

(4) 放入真空干燥箱中, 常温下干燥8-24h脱泡, 得到分散均匀稳定的剪切增稠液;

第二步、特殊组织结构高性能纤维织物的制备: 特殊组织结构高性能纤维织物是以高性能纤维为原料, 采用特殊组织结构织造工艺得到的织物; 再将织物放入真空干燥箱中, 在120℃-150℃温度下干燥2-3h; 所述高性能纤维为芳纶1414、超高分子量聚乙烯纤维、PBO纤维或蜘蛛丝纤维中的一种或一种纤维以螺旋形式包覆在另一种纤维上形成的复合纱线;

所述特殊组织结构高性能纤维织物为单位经纬纱数量较多、浮长线较长的加强缎纹、方平和三维正交等各种变化组织、联合组织、复杂组织的机织物或针织物;

第三步、防刺材料的制备:

(1) 将干燥后的织物浸泡在第一步得到的剪切增稠液中, 在大于等于20KHz的频率下超声振荡2-4h; 然后取出放置于无光处静置12-48h;

(2) 用轧染机以600Pa-0.3MPa进行平压去水, 平压时间为12-48h, 将平压后的织物放在60-150℃的真空干燥箱中, 干燥8-24h;

(3) 重复第三步, 得到防刺材料;

对第一步(1)的纳米颗粒、第二步的织物或第三步(2)干燥后的产物进行等离子体处理, 具体方法是: 将物料放入等离子体处理机进行等离子体处理, 设定参数为真空度30Pa-120Pa, 功率30W-200W, 处理1-12min。

2. 根据权利要求1所述的柔软耐久型防刺材料的制备方法, 其特征在于第一步(1)中, 在加入纳米颗粒的同时加入增补材料, 增补材料占分散介质和纳米颗粒总质量的0-2%; 所述增补材料为单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或石墨烯中的至少一种, 增补材料的粒径为8-20nm。

3. 根据权利要求2所述的柔软耐久型防刺材料的制备方法, 其特征在于对第一步的增补材料进行等离子体处理, 具体方法是: 将物料放入等离子体处理机进行等离子体处理, 设定参数为真空度30Pa-120Pa, 功率30W-200W, 处理1-12min。

4. 根据权利要求1所述的柔软耐久型防刺材料的制备方法, 其特征在于纳米颗粒的粒径为12nm-800nm。

5. 根据权利要求1所述的柔软耐久型防刺材料的制备方法, 其特征在于所述分散介质为聚乙二醇。

6. 根据权利要求1所述的柔软耐久型防刺材料的制备方法, 其特征在于所述纳米颗粒是二氧化硅。

7. 根据权利要求1所述的柔软耐久型防刺材料的制备方法, 其特征在于特殊组织结构

为2/2加强斜纹组织、5/3加强纬面缎纹或2/2方平组织。

## 一种柔软耐久型防刺材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于安全防护领域,具体是一种柔软耐久型防刺材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 军事和科技的不断发展使得当今社会对防护装备的需求日益增大,个体防护装甲材料的研制开发引起各国科研者的高度关注。个体防刺装甲既要求能保护穿戴者免受锐器伤害,同时又要保证适当的舒适性,使其行动不过度受限。这就意味着装甲材料要质轻、柔软,在有效防护及灵活性和轻量化之间寻求一个平衡点,在提供有效防护的同时不影响穿戴者的活动灵活性,尽可能实现在一种产品上具有综合防护效能。而且在我国枪支被严格管制,但是来自刺刀以及碎片等尖利锐器的威胁却无处不在,许多从事高危性机械加工的人员也受到加工刀具的威胁。

[0003] 防刺材料可大致分为两类:硬质防刺材料和软体防刺材料。硬质防刺材料,是由高强轻质的金属材料制作而成,比如合金或者直接覆盖在防刺衣表面的金属鳞片。这种做法优点很明显,那就是防刺效果显著,但缺点也显而易见,制作的防刺服质量大,因此穿着者的灵活自由运动受到极大限制。现如今,新型纤维的研究飞速发展,越来越多的高性能纤维出现在了人们的视野当中,软体防刺服便是由这类纤维制作而成,性能优越,质轻柔软。

[0004] 然而为了进一步提高软体防刺材料的防刺性能,现可以利用剪切增稠特性对高性能纤维材料进行处理,制备出一种新型软体防刺复合材料,这种材料在轻便灵活性上有着极大的优势,同时防刺性能也有了一定提高。申请号201310470636.8公开了一种防护复合织布及制备方法,防护复合织布包括了、防护外层、防护夹层和防护内层,所述各防护层间通过胶粘剂粘结,所述防护层为填充有剪切增稠流体的中空纤维织物层,该防护复合布具有防刺、减震缓冲功能,同时便于携带、可折叠。目前现有的柔性防刺材料多是以多层防护材料叠加而成,该产品虽然防刺效果得以加强,但是整体过于厚重,并不适用日常防护等,并且由于目前基体与剪切增稠液复合通常采用浸渍和涂覆,所以防护效果并不能得到长久保证。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明拟解决的技术问题是,提供一种柔软耐久型防刺材料的制备方法。

[0006] 本发明解决所述方法技术问题的技术方案是,提供一种柔软耐久型防刺材料的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

[0007] 第一步、剪切增稠液的制备:

[0008] (1) 在搅拌的同时向分散介质中加入纳米颗粒,纳米颗粒占分散介质和纳米颗粒总质量的10-60%;

[0009] 所述分散介质为水、乙醇、乙烯基乙醇、聚乙二醇或氯化钠溶液中的至少一种;

[0010] 所述纳米颗粒是二氧化硅、金属氧化物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或碳酸钙中

的至少一种;

[0011] (2) 纳米颗粒加入完成后,持续搅拌1-4h至分散均匀;

[0012] (3) 分散完毕后,超声振荡10-40min,再搅拌10-40min,重复上述操作1-6次;

[0013] (4) 放入真空干燥箱中,常温下干燥8-24h脱泡,得到分散均匀稳定的剪切增稠液;

[0014] 第二步、特殊组织结构高性能纤维织物的制备:特殊组织结构高性能纤维织物是以高性能纤维为原料,采用特殊组织结构织造工艺得到的织物;再将织物放入真空干燥箱中,在120℃-150℃温度下干燥2-3h;所述高性能纤维为芳纶1414、超高分子量聚乙烯纤维、PBO纤维或蜘蛛丝纤维中的一种或一种纤维以螺旋形式包覆在另一种纤维上形成的复合纱线;

[0015] 所述特殊组织结构高性能纤维织物为单位经纬纱数量较多、浮长线较长的加强缎纹、方平和三维正交等各种变化组织、联合组织、复杂组织的机织物或针织物;

[0016] 第三步、防刺材料的制备:

[0017] (1) 将干燥后的织物浸泡在第一步得到的剪切增稠液中,在大于等于20KHz的频率下超声振荡2-4h;然后取出放置于无光处静置12-48h;

[0018] (2) 用轧染机以600Pa-0.3MPa进行平压去水,平压时间为12-48h,将平压后的织物放在60-150℃的真空干燥箱中,干燥8-24h;

[0019] (3) 重复第三步,得到防刺材料;

[0020] 对第一步(1)的纳米颗粒、第二步的织物或第三步(2)干燥后的产物进行等离子体处理,具体方法是:将物料放入等离子体处理机进行等离子体处理,设定参数为真空度30Pa-120Pa,功率30W-200W,处理1-12min。

[0021] 与现有技术相比,本发明有益效果在于:

[0022] (1) 该方法通过合理的织物组织结构配置以及对剪切增稠液和织物的等离子体处理,使得剪切增稠液与织物充分地复合,提高防刺材料的耐久性和柔韧性,达到制备柔软、耐久且适用于军警日常防护衣、装甲武装、民用、工业用防护等多种环境的高性能防刺材料的目的。

[0023] (2) 对纳米颗粒进行等离子体处理,使其产生易与织物复合的氢键,从而实现制备速率的提升以及耐久性的提升;对织物表面进行等离子体处理,等离子体处理对织物纤维表面产生的刻蚀作用,使得表面粗糙,增大比表面积,提高了高性能纤维与剪切增稠液的物理化学结合吸附能力。

[0024] (3) 通过特殊组织结构进行织造,使得织物蓬松,有利于剪切增稠液的复合并使织物更柔软舒适。

[0025] (4) 剪切增稠液的组成优选无毒且较为稳定的二氧化硅/聚乙二醇分散体系,并在其中加入多壁碳纳米管等作为增补材料,使剪切增稠效应得以加强;剪切增稠液的制备优选通过机械搅拌和超声波振荡得到剪切增稠效应最佳的分散体系。采用多次静置浸渍,使剪切增稠液充分复合,并在其中进行等离子体处理,通过浸润后改性使得其防刺效果更好并提高耐久性,合理的解决了防刺与柔韧性共存的问题。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明柔软耐久型防刺材料的制备方法一种实施例的5/3加强纬面缎纹织

物的组织图。

[0027] 图2为本发明柔软耐久型防刺材料的制备方法一种实施例的5/3加强纬面缎纹织物的纬向截面图。

[0028] 图3为本发明柔软耐久型防刺材料的制备方法一种实施例的2/2方平织物的组织图。

[0029] 图4为本发明柔软耐久型防刺材料的制备方法一种实施例的2/2方平织物的纬向截面图。

### 具体实施方式

[0030] 下面给出本发明的具体实施例。具体实施例仅用于进一步详细说明本发明, 不限制本申请权利要求的保护范围。

[0031] 本发明提供了一种柔软耐久型防刺材料的制备方法(简称方法), 其特征在于该方法包括以下步骤:

[0032] 第一步、剪切增稠液的制备:

[0033] (1) 在搅拌的同时向分散介质中缓慢地分次少量加入纳米颗粒; 纳米颗粒的粒径为12nm-800nm, 纳米颗粒占分散介质和纳米颗粒总质量的10-60%;

[0034] 优选地, 在加入纳米颗粒的同时加入增补材料, 增补材料占分散介质和纳米颗粒总质量的0-2%; 所述增补材料为单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或石墨烯中的至少一种, 增补材料的粒径为8-20nm;

[0035] 所述分散介质为水、乙醇、乙烯基乙醇、聚乙二醇或氯化钠溶液中的至少一种, 优选聚乙二醇;

[0036] 所述纳米颗粒是二氧化硅、金属氧化物(优选: 二氧化钛)、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或碳酸钙中的至少一种, 优选二氧化硅;

[0037] (2) 纳米颗粒加入完成后, 持续搅拌1-4h至分散均匀; 为了搅拌过程中溶液上下液面混合均匀, 重复进行搅拌1-4h的操作1-6次;

[0038] (3) 分散完毕后, 放入超声振荡仪中超声振荡10-40min, 再机械搅拌10-40min, 重复上述操作1-6次;

[0039] (4) 放入真空干燥箱中, 常温下干燥8-24h脱泡, 得到分散均匀稳定的剪切增稠液;

[0040] 第二步、特殊组织结构高性能纤维织物的制备: 特殊组织结构高性能纤维织物(简称织物)是以高性能纤维为原料, 采用特殊组织结构织造工艺得到的织物; 再将织物放入真空干燥箱中, 在120℃-150℃温度下干燥2-3h; 所述高性能纤维为芳纶1414、超高分子量聚乙烯纤维、PBO纤维或蜘蛛丝纤维中的一种或一种纤维以螺旋形式包覆在另一种纤维上形成的复合纱线;

[0041] 所述特殊组织结构高性能纤维织物为基于平纹、斜纹、缎纹基础组织之上的单位经纬纱数量较多, 浮长线较长的加强缎纹、方平和三维正交等各种变化组织、联合组织、复杂组织的机织物或针织物, 具体为2/2加强斜纹组织、5/3加强纬面缎纹或2/2方平组织。由于其较长的浮长线和单位长度下较多的经纬纱, 使其浸润、防刺效果都会更好。而且, 针织物、编织物等由于自身特性, 都可以作为很好的材料基体;

[0042] 所述2/2加强斜纹组织是在1/2斜纹组织的基础上增加了一个经组织点; 5/3加强

纬面缎纹是在普通5/3纬面缎纹的基础上增加了一个经组织点,因为经组织点的增加,可防止纬纱的移动,因而可增强织物牢度;2/2方平组织是在平纹组织的基础上,在经纬两个方向上各延长一个组织点;

[0043] 第三步、防刺材料的制备:

[0044] (1) 将干燥后的织物浸泡在第一步得到的剪切增稠液中,然后放入超声振荡仪中,在大于等于20KHz的频率下超声振荡2-4h,使剪切增稠液更好地浸入织物中;然后取出放置于无光处静置12-48h;

[0045] (2) 用轧染机以600Pa-0.3MPa进行平压去水,平压时间为12-48h,将平压后的织物放在60-150℃的真空干燥箱中,干燥8-24h;

[0046] (3) 重复第三步,得到防刺材料。

[0047] 优选地,可以对第一步(1)的纳米颗粒和增补材料、第二步的织物或第三步(2)干燥后的产物进行等离子体处理,属于改性处理,包括物理改性和化学改性;等离子体处理的具体方法是:将物料放入等离子体处理机进行等离子体处理,设定参数为真空度30Pa-120Pa,功率30W-200W,处理1-12min;

[0048] 所述剪切增稠液是一种非牛顿流体,一般由分散相和分散介质组成,其剪切增稠行为是由突然增加的剪切速率变化引起的,体系粘度呈现数量级增加,流体的正常运动行为被禁锢,原体系的液体状态被破坏,由液态变为固态,形成新的平衡结构。

[0049] 实施例1

[0050] 第一步、剪切增稠液的制备:

[0051] (1) 在100rpm搅拌的同时向聚乙二醇中缓慢地分次少量加入二氧化硅粉末(平均粒径800纳米),二氧化硅粉末的质量分数为15%;

[0052] (2) 纳米颗粒加入完成后,将搅拌器速度调整为600rpm,持续搅拌2-3h至分散均匀;

[0053] (3) 分散完毕后,放入超声振荡仪中,在40KHz的频率下超声振荡30min;

[0054] (4) 重复步骤(2)和(3)三次,然后室温下静置24h后放入真空干燥箱中,于30℃真空干燥8h,得到分散均匀稳定的剪切增稠液;

[0055] 第二步、特殊组织结构高性能纤维织物的制备:

[0056] (1) 采用细度为112tex/500f,断裂强度为128.9N,断裂伸长率为2.49%的芳纶1414长丝,使用剑杆织机织造出密度为13根/cm 16根/cm的加强斜纹和加强缎纹及方平组织芳纶织物;

[0057] (2) 将芳纶织物放在真空干燥箱里,在120℃干燥2h;

[0058] (3) 使用等离子机对芳纶织物进行等离子体处理,设置参数为真空度120Pa,功率100W,处理时间为60s,以便使纤维表面产生刻蚀,使织物表面的吸湿性和粘着性增加;

[0059] 第三步、防刺材料的制备:

[0060] (1) 将等离子体处理后的芳纶机织物浸泡在剪切增稠液中,然后放入超声振荡仪中,在40KHz的频率下超声振荡2h,然后取出放置于无光处静置24h;

[0061] (2) 以600Pa进行平压去水,平压时间为24h,将平压后的织物放在80℃的真空干燥箱中,干燥8h;

[0062] (3) 重复第三步3次,得到防刺材料。通过刀刺和锥刺性能测试后,发现等离子体处

理后,防刀刺和防锥刺性能可以提升约20-25%。

[0063] 实施例2

[0064] 第一步、剪切增稠液的制备:

[0065] 第一步、剪切增稠液的制备:

[0066] (1) 将平均粒径12nm的气相二氧化硅颗粒放入等离子体处理机进行等离子体处理,设定参数为真空度120Pa,功率75W,处理时间为5min;

[0067] (2) 在100rpm搅拌的同时向聚乙二醇中缓慢地分次少量加入二氧化硅粉末(平均粒径12nm),二氧化硅粉末的质量分数为14.8%;

[0068] (3) 纳米颗粒加入完成后,将搅拌器速度调整为600rpm,持续搅拌2h至分散均匀;

[0069] (4) 将8-15nm的多壁碳纳米管用无水乙醇分散,然后倒入步骤(3)制备的溶液中,其中液体与无水乙醇的体积比为1:1,多壁碳纳米管与二氧化硅粉末的质量比为0.2:14.8;

[0070] (5) 将搅拌器速度调整为600rpm,继续搅拌3h后,放入超声振荡仪中超声振荡40min,然后室温下静置24h后放入真空干燥箱中,于30℃真空干燥8h,得到分散均匀稳定的剪切增稠液;

[0071] 第二步、特殊组织结构高性能纤维织物的制备:

[0072] (1) 采用细度为112tex/500f,断裂强度为128.9N,断裂伸长率为2.49%的芳纶1414长丝,使用剑杆织机织造出密度为13根/cm 16根/cm的芳纶平纹织物;

[0073] (2) 采用平纹组织的芳纶机织物放在真空干燥箱里,在120℃干燥2h;

[0074] 第三步、防刺材料的制备:

[0075] (1) 将干燥后的芳纶织物浸泡在剪切增稠液中,然后放入超声振荡仪中,在40KHz的频率下超声振荡2h,然后取出放置于无光处静置24h;

[0076] (2) 以0.3MPa进行平压去水,平压时间为24h,将平压后的织物放在80℃的真空干燥箱中,干燥8h。

[0077] (3) 重复第三步,得到防刺材料。通过刀刺和锥刺性能测试后,发现碳纳米管的加入防刀刺和防锥刺性能可以提升约19%。

[0078] 实施例3

[0079] 第一步、剪切增稠液的制备:

[0080] (1) 将平均粒径75nm的气相二氧化硅颗粒放入等离子体处理机进行等离子体处理,设定参数为真空度120Pa,功率75W,处理时间为5min;

[0081] (2) 在100rpm搅拌的同时向聚乙二醇中缓慢地分次少量加入等离子体处理的二氧化硅颗粒,二氧化硅颗粒的质量分数为20%;

[0082] (3) 纳米颗粒加入完成后,将搅拌器速度调整为600rpm,持续搅拌2h至分散均匀;

[0083] (4) 然后放入超声振荡仪中,在40KHz的频率下超声振荡30min;

[0084] (5) 重复步骤(2)(3)三次,然后室温下静置24h后放入真空干燥箱中,

[0085] 于30℃真空干燥8h,得到分散均匀稳定的剪切增稠液;

[0086] 第二步、特殊组织结构高性能纤维织物的制备:

[0087] 芳纶织物的制备:用抗拉强度为1470MPa,直径为0.06mm的304不锈钢金属丝;线密度为169tex的粗棉纱做饰纱;断裂强度是68.52cN/tex,线密度为48.2tex的芳纶,经花式捻线机制成芳纶包芯纱。并制备出经,纬密分别为17根/cm、16根/cm的平纹芳纶织物;将织

造好的织物放在真空干燥箱里,设置150℃,干燥2h;

[0088] 第三步、防刺材料的制备:

[0089] (1) 将制备好的剪切增稠液按照体积1:1的比例,用无水乙醇进行稀释;将干燥后的芳纶机织物浸泡在剪切增稠液中,然后放入超声振荡仪中,在28KHz的频率下超声振荡4h,然后取出放置于无光处静置24h;

[0090] (2) 将平压后的织物放在80℃的真空干燥箱中,干燥8h;

[0091] (3) 重复第三步,得到防刺材料。材料的抗锥刺性能提升17.98%,抗刀刺性能提升15%。

[0092] 本发明未述及之处适用于现有技术。

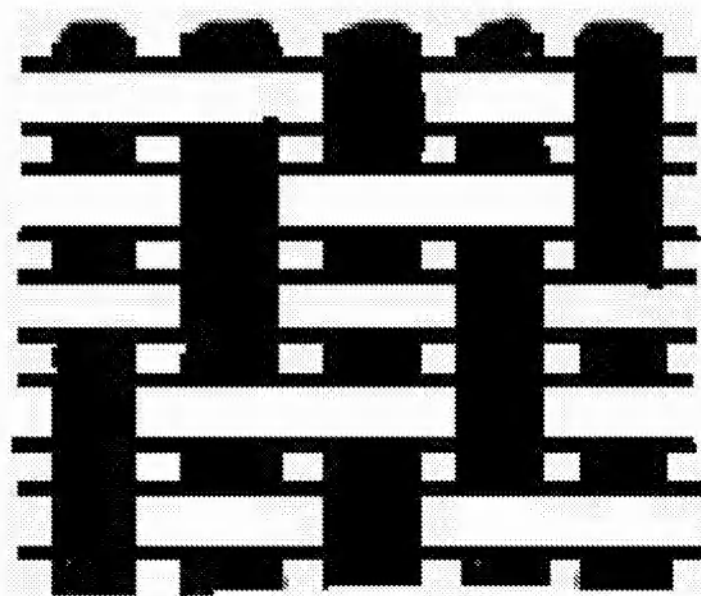


图1

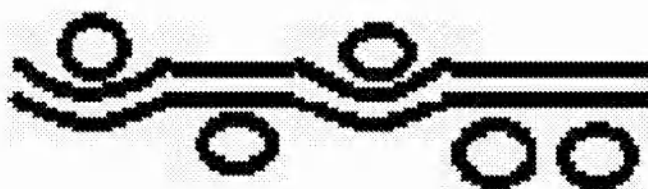


图2

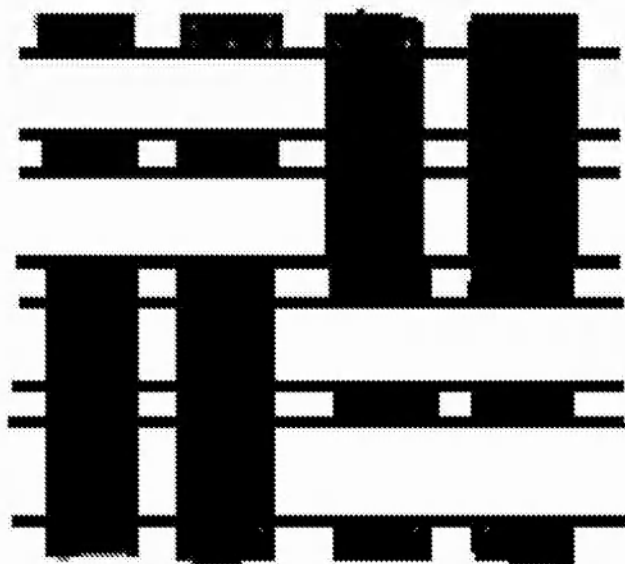


图3

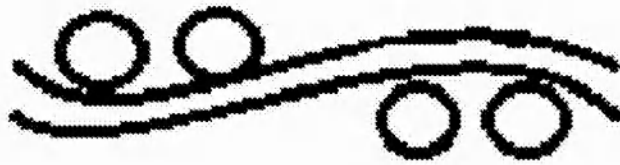


图4