

文章编号: 1673-3851 (2012) 02-0184-04

紫外辐射交联对 UHMWPE/CNTs 复合纤维蠕变影响研究

陈足论, 张顺花

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 超高分子量聚乙烯/碳纳米管复合纤维拥有高强度, 高模量等性能, 在防弹等方面有广泛的应用, 但在使用中容易发生蠕变。文章通过在光化学反应仪上对超高分子量聚乙烯/碳纳米管复合纤维进行紫外光辐射交联, 辐射交联后分析蠕变性能及凝胶量的变化。结果表明, 纤维随着交联液浓度的增加, 纤维的凝胶量增加, 抗蠕变性能增强; 随着紫外辐射时间的延长, 纤维的凝胶量增加, 抗蠕变性能增强, 当辐射时间较长时, 其抗蠕变性能下降, 紫外光辐射时间为 8 min 时, 效果较好。同超高分子量聚乙烯相比, 加入碳纳米管后复合纤维有更好的抗蠕变性能, 辐射交联后复合纤维抗蠕变性能有更大的改善。

关键词: 超高分子量聚乙烯/碳纳米管复合纤维; UV 辐射; 抗蠕变

中图分类号: TS102.5 **文献标识码:** A

0 引言

超高分子量聚乙烯/碳纳米管(UHMWPE/CNTs)复合纤维拥有高比强度, 高比模量、耐磨、耐化学腐蚀, 能够抗紫外线辐射, 防中子和 γ 射线, 介电常数低、比能量吸收高、电磁波透射率高等优异性能, 在防弹材料, 高强度绳索, 医用材料、海洋工程、航天、航空等方面都有广泛的应用^[1-3]。目前, 北京、湖南、浙江等地已经有多家厂家生产。但由于 UHMWPE/CNTs 纤维的大分子链是由无极性基团的亚甲基组成, 成品纤维存在应力作用下容易发生蠕变及耐热性能差等缺点, 因此有必要进行蠕变等性能改性研究。陈聚文、唐菊等对 UHMWPE 纤维进行紫外光辐照交联, 结果表明紫外光辐照可以改善其抗蠕变性能^[4-5]。但加入 CNTs 后的复合纤维紫外交联后性能变化尚未有报道, 笔者对 UHMWPE/CNTs 复合纤维在紫外光下进行辐射交联反应, 分析交联反应后纤维的凝胶量和蠕变性能的变化, 并且同 UHMWPE 纤维比较交联前后蠕变性能的变化。

1 实验

1.1 原材料

UHMWPE/CNTs 复合纤维, UHMWPE 纤维, 浙江翔盛集团有限公司; 正庚烷(含量 98.5%, 天津永大化学试剂厂); 丙酮(含量 99.5%, 浙江三鹰化学试剂有限公司); 二甲苯(含量 99%, 成都科龙化工试剂厂); 二苯丙酮(含量 98%, 武汉福德化工有限公司)。

1.2 仪器

XL-1 纱线强伸度仪(上海新纤仪器有限公司); XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂); DZG-6000 型真空干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)。

1.3 实验制备及测试

交联溶剂制备: 以二苯丙酮-丙酮溶液为交联剂。配制二苯丙酮/丙酮不同浓度溶液各 50 g, 其二苯丙酮的质量百分比分别为 5%, 10%, 20%, 40%。文章中的交联液浓度即为二苯丙酮在溶液中的质量分数。

纤维的浸泡: 取长度约为 1 m 的纤维束样品, 在正庚烷中浸泡 24 h, 取出后用丙酮洗涤多次, 去除纤维表面的杂质。杂质去除后的纤维束分别浸泡

于配制好的不同浓度的交联液中,将交联液放置在 200 mL 棕色广口瓶,盖上瓶盖,在干燥箱中加热至 50℃ 恒温浸泡 30 min,再将浸泡好的样品用镊子取出,吸干纤维表面的交联液,放置备用。

紫外光交联:紫外辐射在光化学反应仪器下,通过紫外光透过石英玻璃辐照,纤维发生交联反应,纤维与汞灯之间相距 31.5 cm,在此距离下汞灯的平均辐照强度为 11.08 mJ/cm²·s,样品辐照时间分别为 4、8、12、16 min,紫外光波长 365 nm,强度为 500 W。

蠕变测试:处理好的纤维在 XL-1 纱线强伸度仪上测量其蠕变变化,加载负荷为纤维断裂强度的 40%,负荷加载时间为 20 min,实验条件为温度 25℃,相对湿度 65%。

凝胶测试:(1)将 120 目的不锈钢筛网做成网袋,用分析天平称其重量得 W_1 。(2)将浸泡后纤维取约 0.1 g 的样品装入网袋并连同网袋称重为 W_2 。(3)在 500 mL 圆底烧瓶中装入约 350 g 二甲苯,使装有试样的网袋完全浸没在二甲苯中,然后通过用电热套对烧瓶进行加热并使二甲苯沸腾。(4)沸腾 24 h 后,装有试样的网袋一起放置在真空干燥箱中,其温度为 80℃ 干燥 5 h。最后将装有试样的网袋从烘箱中取出,称得其重量为 W_3 。凝胶含量计算:

$$\text{凝胶含量} = (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 紫外辐射交联对 UHMWPE/CNTs 纤维凝胶量的影响

2.1.1 交联液浓度对纤维凝胶量的影响

聚合物受到辐射时发生交联反应,随着辐射量增加交联程度也增加,到开始出现不溶解不熔融具有三维网状结构时称为凝胶(gel)点^[6-7]。笔者通过紫外辐照交联后 UHMWPE/CNTs 复合纤维在二甲苯的溶解性表示其交联程度,交联后的 UHMWPE/CNTs 复合纤维不溶于二甲苯,溶解后的残留量(凝胶含量)与纤维的交联度成正比,即通过对纤维凝胶含量的测试来表示纤维中分子之间交联程度。

纤维在不同浓度的交联液中浸泡,浸泡后进行紫外辐射交联,当紫外辐射时间为 8 min 时,交联液浓度对纤维凝胶量的影响如图 1 所示。由图 1 可见,随着交联液浓度的增加,纤维的凝胶含量增加,当交联液浓度较低时增加较快,而在高交联液浓度时增加减缓。这是因为当交联液中的光敏剂较少时,进入纤维内部的光敏剂也较少,在后续的紫外辐

射交联反应中,可以参加交联反应的二苯甲酮也相应较少,因而在纤维的大分子链当中只能形成少量的自由基,可发生交联反应的程度有限,辐射交联后的凝胶含量就相应较低;而当光敏剂进一步增加时,参加辐射交联反应的自由基数量增多,反应后的凝胶含量就会有大幅度的提高;而当二苯甲酮含量继续增加时,由于光敏剂在丙酮的溶解度是有限的,渗透到纤维大分子链中的二苯甲酮也有限,而这些光敏剂已经在紫外辐射交联反应中夺取了足够多数量的氢原子使纤维大分子链中产生大量自由基,因此凝胶含量增加的幅度开始减慢。综合考虑到成本和实验效果,确定加入 20% 含量光敏剂。

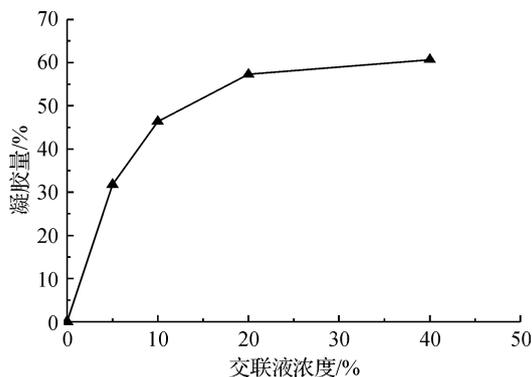


图 1 紫外辐射时间为 8 min,交联液浓度对纤维凝胶量的影响

2.1.2 紫外辐射时间对纤维凝胶含量的影响

纤维在交联液浓度为 20% 浸泡后进行辐射交联,辐射时间对纤维凝胶含量的影响如图 2 所示。从图 2 可知,随着辐射剂量的增加,即紫外辐射时间的延长,纤维的凝胶含量增加。但辐射时间达到 8 min 后,纤维的凝胶量增加减缓。这是因为辐射量达到一定量后,光敏剂已全部分解,新的活性自由基已经不再产生,而交联反应是链式反应,UHMWPE/CNTs 复合纤维的交联度受活性自由基的影响即引

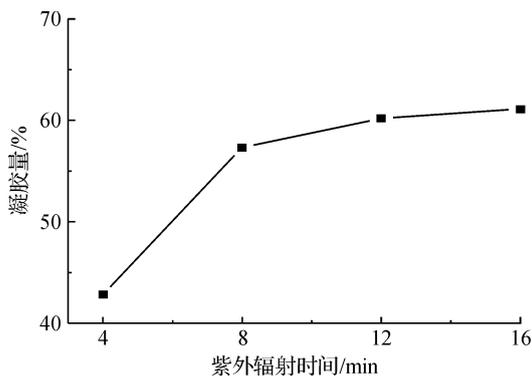


图 2 交联液浓度为 20% 时,紫外时间与纤维凝胶量的关系

发剂浓度影响较大,伴随着活性自由基的减少与消失,纤维的凝胶量增加减慢。因此在辐射后期 UHMWPE/CNTs 复合纤维的凝胶含量增加缓慢。

2.2 紫外辐射交联对 UHMWPE/CNTs 纤维蠕变的影响

2.2.1 交联液浓度对纤维蠕变性能影响

纤维在不同浓度的交联液浓度进行浸泡,浸泡后在紫外光下进行紫外辐射,交联液浓度变化对 UHMWPE/CNTs 复合纤维的蠕变性能的影响如图 3 所示。从图 3 可见,交联液浓度从 0 变化到 40%,纤维的蠕变量先是下降较快,而后下降减慢,当交联液浓度到达 20% 后,纤维的蠕变量变化很小。交联液浓度为 10% 或者更少时,由于渗透入纤维的二苯甲酮较少,在紫外辐射反应中很快分解完毕,在纤维内部形成的交联网络结构较少,因此辐射交联后的纤维分子链之间的相互作用力仍然较小,仍有较大的蠕变量,当交联液浓度增加到 20% 时,纤维内部三维网状结构迅速增多,因此纤维的蠕变量显著降低,继续加入更多的光敏剂,能够进一步进入纤维内部的二苯甲酮很少,纤维的蠕变变化不大。所以,笔者确定交联液浓度为 20%。

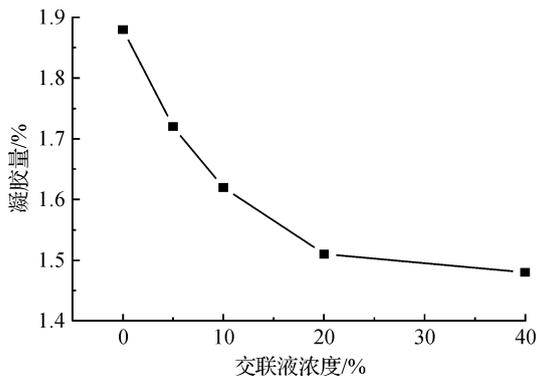


图3 紫外辐射时间为 8 min 时,交联液浓度对纤维蠕变量的影响

2.2.2 紫外辐射时间对纤维蠕变的影响

纤维在交联液浓度为 20% 进行浸泡,浸泡后进行辐射交联,紫外辐射时间对纤维蠕变性能的影响如图 4 所示。从图 4 可见,随着紫外辐射时间的延长,纤维的蠕变量先下降后上升,当紫外辐射时间为 8 min 时纤维蠕变量最小,辐射时间的继续延长反而使纤维抗蠕变性能下降。这是因为一方面经过长时间的紫外光照射后,纤维分子内部的长链大分子发生了断链和脱氢反应,导致纤维的抗蠕变性能下降;另一方面辐射一定时间后,光敏剂已经全部分解,不再产生新的活性自由基,而交联反应是链式反应,纤维的交联度受活性自由基浓度即引发剂浓度

影响较大,随着自由基的消失,纤维的交联度不再变化。因此,确定紫外辐射时间为 8 min。

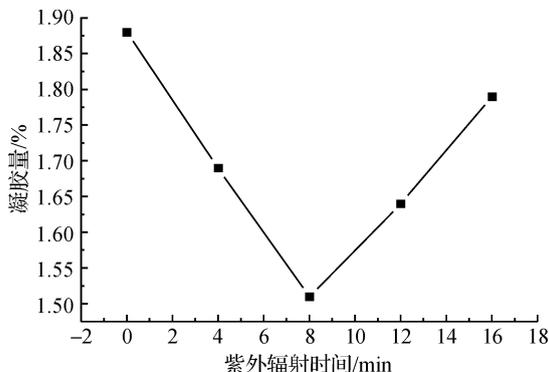


图4 交联液浓度为 20% 时,紫外时间对纤维蠕变量的影响

2.3 不同纤维蠕变变化

UHMWPE/CNTs 复合纤维与 UHMWPE 纤维在交联浓度为 20% 中浸泡,浸泡后再紫外光下辐射 8 min,两种纤维交联前后的蠕变情况如图 5 所示。

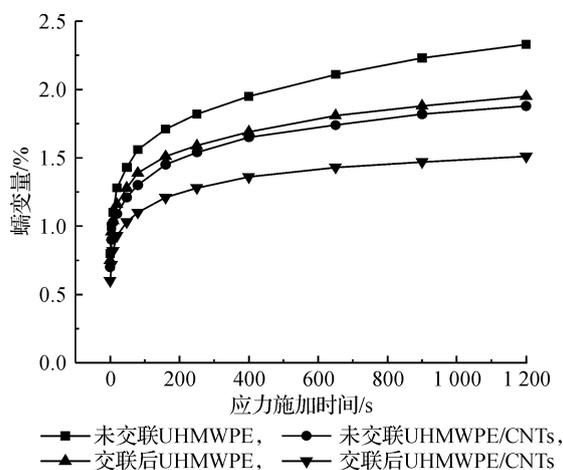


图5 交联前后 UHMWPE 纤维与 UHMWPE/CNTs 纤维的蠕变变化

从图 5 可见,紫外辐射交联后两种纤维的抗蠕变性能均有提高,交联前两种纤维的伸长率分别为 1.88% 与 2.33%,而辐射交联后两种纤维的伸长率分别为 1.51% 与 1.95%,同比蠕变量分别减少了 19.68% 与 16.31%。UHMWPE/CNTs 复合纤维比 UHMWPE 纤维有更好的抗蠕变性能,这是因为碳纳米管具有非常大的比表面积,粒子与纤维发生物理或化学结合的机会较大,碳纳米管进入纤维中,减少了存在纤维中的缺陷,限制了链段的运动,增加了纤维内部分子的相互作用,宏观表现为拉伸时,变形量变化较小^[8]。同时加入 CNTs 后,增加了分子间的活性,更加容易发生交联反应,交联后纤维抗蠕

变性能增加更明显。

3 结 论

a) 紫外辐射时间为 8min 时,随交联液浓度的增加,UHMWPE/CNTs 纤维的凝胶量增加,抗蠕变性能增强,当交联液浓度增加至 20%后,增加效果不明显。交联液浓度为 20%时,随着紫外辐射时间的延长,UHMWPE/CNTs 纤维的凝胶量增加,抗蠕变性能增加,当辐射时间进一步延长时,其抗蠕变性能下降,当紫外辐射时间为 8min 时,纤维抗蠕变性能较好。

b) UHMWPE/CNTs 复合纤维比 UHMWPE 纤维有更好的抗蠕变性能,交联后 UHMWPE/CNTs 纤维的抗蠕变性能改善更多。

参考文献:

[1] 蔡忠龙, 洗杏娟. 超高相对分子质量聚乙烯纤维增强复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 1-9.

- [2] 栾秀娜, 于俊荣, 刘兆峰. 超高相对分子质量聚乙烯纤维及其应用[J]. 高技术纤维与应用, 2003, 28(3): 23-27.
- [3] Yang Xue, Wei Wu, Olaf Jacobs. Birgit schadel tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes[J]. Polymer Testing, 2006, 25, 221-229.
- [4] 陈聚文, 潘婉莲, 于俊荣, 等. UHMWPE 纤维蠕变性能及其数学模型拟合[J]. 合成纤维工业, 2003, 26(6), 21-23.
- [5] 唐 菊. 凝胶纺 UHMWPE 纤维的超临界二氧化碳辅助渗透和 UV 交联[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2005: 21-28.
- [6] 刘飞跃, 张丽叶. 多官能团单体对聚乙烯的增感辐射致凝胶效应[J]. 中国塑料, 2002, 16(7): 29-36.
- [7] 赵国樑, 徐 静. 凝胶质量分数对超高分子质量聚乙烯纤维加工及结构性能的影响[J]. 北京服装学院学报, 2009, 29(2): 7-12.
- [8] 梁琳俐. 超高相对分子质量聚乙烯/碳纳米管复合纤维的结构与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2005: 40-52

UV Cross-Linking of UHMWPE/CNTs Fiber Creep Function Effect

CHEN Zu-lun, ZHANG Shun-hua

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Ultra-high molecular weight Polyethylene/Carbon nanotubes(UHMWPE/CNTs) composite fibers have high specific strength and modulus. The fibers are widely used in bullet-proof, etc, but that prone to creep in applications. In this paper, UHMWPE/CNTs composite fibers carry out ultraviolet cross-linking on the photochemical reaction apparatus. After cross-linking the authors analyze fibers' creep and gel content change. The results show that the improvement of creep resistance of fibers and gel content increase with the increasing of dose. With UV irradiation time adding, the fiber creep resistance and gel content are increased. But the irradiation time is longer, creep resistance of fibers is decreased. When the UV irradiation time is 8 minutes, the result is better. Compared with the Ultra-high molecular weight polyethylene, after adding carbon nanotubes fibers have better creep resistance and greater creep resistance improvement after radiation cross-linking.

Key words: UHMWPE/CNTs fiber; UV irradiation; creep resistance

(责任编辑: 许惠儿)