

减缓 Vectran 纤维光辐照降解的 涂层防护研究

刘羽熙^{1a,2}, 刘宇艳^{1a}, 王长国^{1b}, 谭惠丰^{1b}

(1. 哈尔滨工业大学 a. 新能源转换与储存关键材料技术工业和信息化部重点实验室 b. 特种环境复合材料技术国家重点实验室, 哈尔滨 150080; 2. 滁州学院, 安徽 滁州 239000)

摘要: **目的** 研究有效涂层防护措施, 以减缓 Vectran 纤维在强光辐照下的老化降解。**方法** 采用苯并三唑类紫外吸收剂、三嗪类紫外吸收剂和受阻胺类光稳定剂, 与端羟基超支化聚酯改性 TiO₂ 进行复合, 并通过超声浸渍法制备纤维涂层。通过扫描电镜、透射电镜、单丝拉伸实验、紫外透射光谱和涂层附着力测试等表征手段对复合涂层进行研究。**结果** 超声浸渍法有效改善了复合涂层与纤维的附着力, 复合涂层能够保证 200~380 nm 波长范围紫外线零透过率, 涂层后纤维经 336 h 光辐照后, 保有强度比纯纤维增加了 49%。**结论** 无机/有机复合涂层极大地减轻了光辐照对纤维本体的损伤, 有效地减缓了 Vectran 纤维的降解, 可提高 Vectran 纤维在平流层环境的紫外防护能力, 延长其作为平流层飞艇蒙皮增强材料的服役寿命。

关键词: Vectran 纤维; 光辐照降解; 涂层防护

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.01.004

中图分类号: TG174.4; TQ342+.72

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)01-0020-05

Coating Protection Against Photodegradation of Vectran Fibers

LIU Yu-xi^{1a,2}, LIU Yu-yan^{1a}, WANG Chang-guo^{1b}, TAN Hui-feng^{1b}

(1. a. MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, b. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 2. Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

ABSTRACT: To study on effective protective coating measures and retard aging of Vectran fibers under high photoirradiation, the benzotriazole absorber, triazine absorber, and hindered amine light stabilizer were used to mix with the OH terminated hyperbranched polyester-modified TiO₂ to prepare coatings on fibers by ultrasonic impregnation. The complex coatings were studied by scanning electron microscope, transmission electron microscope, filament tensile test, ultraviolet transmission spectrum and adhesion test. The ultrasonic impregnation method could effectively improve the adhesion between the complex coating and the fiber. The complex coating could guarantee the zero ultraviolet transmittance in 200-380 nm. The retention strength of complex coating fiber after 336 h of light irradiation increased by 49% compared with the uncoated fiber. The inorganic/organic complex coating greatly reduces the damage of fiber under photoirradiation, and slows degradation of Vectran fi-

收稿日期: 2019-08-05; 修订日期: 2019-08-31

Received: 2019-08-05; Revised: 2019-08-31

作者简介: 刘羽熙 (1984—), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士, 副教授, 主要研究方向为纤维光老化防护。

Biography: LIU Yu-xi (1984—), Female, from Qiqihar Heilongjiang, Ph. D., Associate professor, Research focus: fiber light ageing protection.

通讯作者: 刘宇艳 (1971—), 女, 辽宁海城人, 博士, 教授, 主要研究方向为空间环境下柔性复合材料设计与固化技术。

Corresponding author: LIU Yu-yan (1971—), Female, from Haicheng Liaoning, Ph. D., Professor, Research focus: flexible composite material design and the players at space environment.

bers effectively. It can improve the UV resistance of Vectran fiber in the stratosphere and extend its service life as the reinforced material of stratospheric airship envelope.

KEY WORDS: Vectran fiber; photoirradiation degradation; coating protection

Vectran 纤维是一种热致液晶高性能纤维^[1-3], 具有非常优异的力学性能, 可将其作为主结构增强层应用于平流层飞艇蒙皮材料^[4], 使蒙皮材料具有足够的力学强度。蒙皮材料力学性能的高低对平流层飞艇的服役时间有着重要影响。因为平流层空间条件极端恶劣, 光辐照强度非常高, 蒙皮材料会出现纤维破坏等现象, 导致蒙皮材料的强度下降, 使平流层飞艇的预期服役时间减少。因此在平流层空间, 对蒙皮的抗紫外光辐照降解能力有很高的要求。

平流层空间的紫外线波长主要在 250~400 nm 区间, 在此波长区域内, 紫外线的能量比一般的高分子化学键破坏所需能量大。因此平流层空间的紫外光辐照会导致 Vectran 纤维老化, 光老化降解将造成 Vectran 纤维的力学性能明显下降^[5-7]。在如此严酷的环境条件下, 要确保平流层飞艇正常服役, 就需要对纤维进行可靠有效的紫外防护措施, 而对纤维表面进行紫外涂层防护是一种非常好的方法^[8]。因此为改善 Vectran 纤维的防紫外光降解能力, 确保纤维的力学性能, 极有必要对 Vectran 纤维表面进行抗紫外防护涂层的制备。国内外关于 Vectran 纤维抗紫外防护涂层的报道非常少, 只有笔者课题组在此方面进行了一些工作^[9-10]。

文中针对 Vectran 纤维防紫外光降解能力较差的问题, 在纤维表面制备 TiO₂/有机紫外线吸收剂抗光老化涂层, 从而提高纤维的防紫外降解性能。基于溶胶-凝胶法合成 TiO₂ 非常容易团聚的情况, 利用端羟基超支化聚酯 (HBPE) 改性以改善其分散能力, 进一步提高其紫外屏蔽效果。利用超声浸渍法在纤维上制备无机/有机抗紫外涂层, 可提高涂层在纤维表面的附着力, 以实现最优的抗光老化防护效果。

1 试验

1.1 样品制备

首先制备端羟基 HBPE (美国 Aldrich 公司, 每个分子羟基官能团数目是 16) 改性 TiO₂ 溶胶, 原料钛酸四丁酯、无水乙醇、浓盐酸、去离子水和冰乙酸的摩尔比为 1:10:0.8:3:1。将 17 mL 钛酸四丁酯、19.5 mL 无水乙醇与 3 mL 冰乙酸混合, 搅拌 20 min。将 9.7 mL 无水乙醇、2.7 mL 去离子水与 3.3 mL 浓盐酸混合后, 加入先配制的钛酸四丁酯混合液中, 边滴加边搅拌。将 0.01 g HBPE 溶于 20 mL 无水乙醇中, 滴加入上述溶液中。混合液置于 40 °C 水浴中恒温搅拌 7 h。以上制备反应均在超声下进行操作,

然后冷却到室温获得 HBPE 改性 TiO₂ 溶胶。制备好的 TiO₂ 溶胶静置一段时间后, 将 UV-1130 苯并三唑类紫外吸收剂 (台州市黄岩劲松医化有限公司)、Tinuvin[®]123 受阻胺类光稳定剂与 Tinuvin[®]477 三嗪类紫外线吸收剂 (南京品宁偶联剂有限公司) 三种紫外吸收剂加入其中, 搅拌分散后获得 TiO₂/有机紫外吸收剂混合溶液。根据购买厂家建议用量, UV-1130、Tinuvin[®]123 和 Tinuvin[®]477 的添加量 (质量分数) 分别为 10%、1%、2%。

将 Vectran 纤维 (台湾 Jinsor 技术实业公司) 浸于 HBPE 改性 TiO₂ 纳米溶胶以及 TiO₂/有机紫外吸收剂混合溶液中 5 min, 取出后在空气中干燥 3 min, 重复此过程 3 次。然后将涂层纤维置于烘箱中 150 °C 加热 20 min, 获得传统提拉浸渍涂层纤维。将 Vectran 纤维浸在 HBPE 改性 TiO₂/有机紫外吸收剂复合溶液中, 室温状态超声浸渍 15 min 后, 在空气中干燥 3 min。然后将涂层纤维 150 °C 加热 20 min, 获得超声浸渍涂层纤维。

1.2 性能测试

1) 采用亚太拉斯 Ci3000+ 氙灯老化箱对涂层 Vectran 纤维与未涂层纤维进行老化实验。光源为 4500 W 水冷氙灯, 辐照度为 0.75 W/m², 相对湿度为 10%±5%。将样品紫外辐照 24、96、336 h 后进行力学性能等测试。

2) 采用 Varian Cary 4000 紫外分光光度计对不同涂层的石英片进行紫外透射光谱分析, 将石英片采用与纤维浸渍相同的处理方法来制备表面涂层。

3) 为研究紫外辐照对未涂层与涂层 Vectran 纤维的影响, 采用 Instron 1121 力学测试仪进行单丝拉伸测试。测试方法与结果处理步骤参考文献[11]。单丝拉伸强度的测试按照 ASTM-D3379 《Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials》进行, 以 10 mm/min 的速度加载, 直至纤维拉断, 记录极限载荷 F 。Vectran 纤维及涂层后纤维的直径 d 利用光学显微镜进行测量, 由公式 $\sigma=4F/(\pi d^2)$ 可求出单丝的拉伸断裂强度 σ 。每组试样测试 50 根单丝样品, 采用 Weibull 统计模型^[12]处理测试结果, 得到每组试样纤维的统计拉伸强度。

4) 采用 FEI-Sirion 200 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层 Vectran 纤维表面形貌, 加速电压为 20 kV。在观察前对样品进行喷金, 以消除放电效应。

5) 利用环氧树脂对涂层纤维进行包埋, 室温下制备超薄切片, 然后置于覆有碳膜的铜网上。采用美国 Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品, 加速电压为 300 kV。

6) 为测试涂层的附着力, 利用比较法, 参考 AATCC61 《Colorfastness to Laundering: Accelerated》进行实验。将涂层纤维置于水中, 开启振荡器对纤维以较高速度水洗 45 min, 并将 10 个玻璃圆球置于其中摩擦撞击 Vectran 纤维, 然后比较不同涂层的质量损失。

2 结果及分析

2.1 超声浸渍法对涂层附着力的影响

利用超声浸渍法改善 Vectran 纤维表面涂层的附着力。超声浸渍法机理为: 超声作用于溶液的时候将产生气泡破裂, 利用高温高压与局部激波以增加纤维的表面活性^[13], 有助于提高纤维和涂层的附着力。为考察超声浸渍法对涂层附着力的提高效果, 将涂层质量损失百分数和传统提拉浸渍法进行对比, 比较两种方法纤维附着力测试后涂层的质量变化, 结果见表 1。可以看出, 超声浸渍法制备的纤维涂层在振荡器高速振荡后的质量损失为 8.3%, 而传统提拉浸渍法制备的纤维涂层质量损失为 14.7%。超声浸渍法制备的纤维涂层质量损失大大减少, 这表明超声浸渍法提高了纤维与涂层之间的附着力。

表 1 Vectran 纤维表面涂层的附着力比较

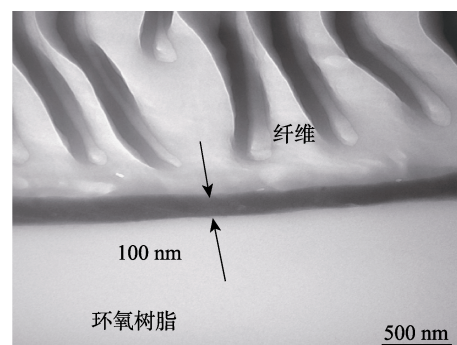
Tab.1 Adhesion comparison of coatings on the surface of Vectran fibers

	纤维初 始质量/g	浸渍干燥 后质量/g	振荡干燥 后质量/g	质量 损失/g	质量降低 百分数/%
提拉浸 渍法	0.097	0.170	0.145	0.025	14.7
超声浸 渍法	0.096	0.181	0.166	0.015	8.3

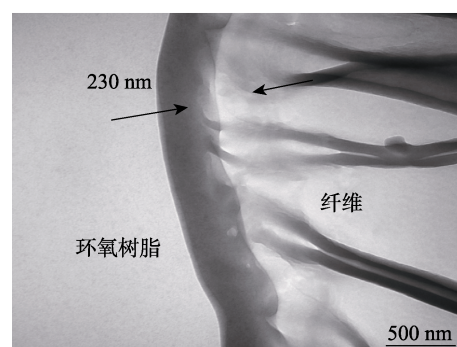
2.2 纤维表面涂层 TEM 分析

利用 TEM 对 TiO_2 /有机吸收剂涂层纤维进行观察, 将超声浸渍法与提拉浸渍法制备的涂层纤维采用环氧树脂包埋切片, 然后对其超薄切面进行分析。两种方法制备的涂层纤维的 TEM 纤维横截面照片如图 1 所示。可以看出, 两种方法制备的涂层覆盖都很完整, 厚度也基本均匀, 两种浸渍方法涂层的平均厚度分别为 100 nm 与 230 nm。通过超声浸渍法制备的 Vectran 纤维涂层的厚度大于提拉浸渍法, 并且经超声浸渍处理后, 能够观察到 Vectran 纤维和涂层接触非常紧密, 提拉浸渍法制备的涂层仅仅附在纤维的表面。这表明超声浸渍方法有利于提高涂层附着力, 使

得 Vectran 纤维的表面活性提高, 增加了涂层与 Vectran 纤维之间的结合强度。



a 提拉浸渍法



b 超声浸渍法

图 1 复合涂层纤维横截面的 TEM 照片

Fig.1 TEM photographs of cross section of fibers with hybrid coating: a) dip-coating impregnation method; b) ultrasonic impregnation method

2.3 Vectran 纤维复合涂层表面形貌

复合涂层纤维的高分辨率 SEM 照片和 EDS 能谱如图 2 和图 3 所示。可以看出, 涂层覆盖完全致密, 形成了连续均匀的薄膜。在 Vectran 纤维表面涂层探测到的元素有 C、N、O 与 Ti。根据 EDS 结果, 表明纤维表面负载有二氧化钛。另外, N 的质量分数仅为 1%, 这可能是因为加入的有机紫外吸收剂含量比较

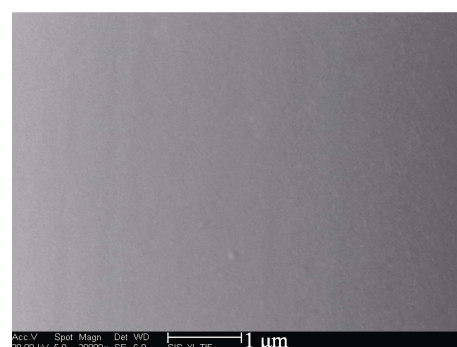


图 2 HBPE 改性 TiO_2 /有机紫外吸收剂复合涂层 Vectran 纤维的 SEM 照片

Fig.2 SEM photos of Vectran fibers coated with HBPE-modified TiO_2 /organic ultraviolet absorbent hybrids

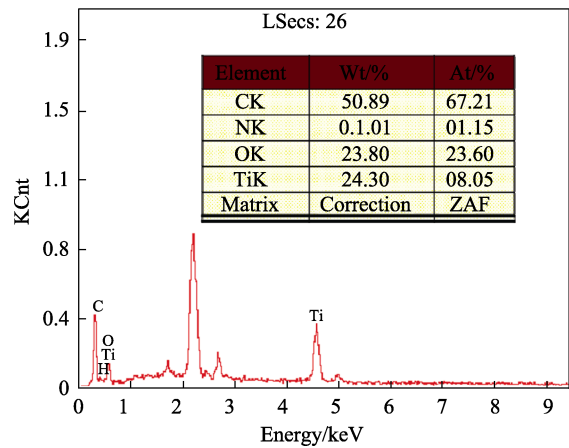


图 3 HBPE 改性 TiO₂/有机紫外吸收剂复合涂层 Vectran 纤维的 EDS 能谱

Fig.3 EDS energy spectrum of Vectran fiber coated with HBPE-modified TiO₂/organic ultraviolet absorbent hybrids

少,也可能是部分有机紫外吸收剂被 TiO₂ 包覆的原因。

2.4 涂层紫外透过率分析

对涂层进行固体紫外透过率分析,能够比较准确地反映涂层吸收紫外线的能力。对 TiO₂ 涂层与 TiO₂/有机吸收剂复合涂层的紫外透过率进行对比,如图 4 所示。由 HBPE 改性 TiO₂ 涂层的紫外透射光谱可以观察到, TiO₂ 涂层能够对 200~320 nm 波长范围的紫外光完全吸收。改性 TiO₂/有机紫外吸收剂复合涂层则能够实现 200~380 nm 波长范围内紫外线的透过率为 0。TiO₂ 与三种有机吸收剂的复合有效增加了紫外防护的波长区间,能够对纤维进行较好的紫外防护。

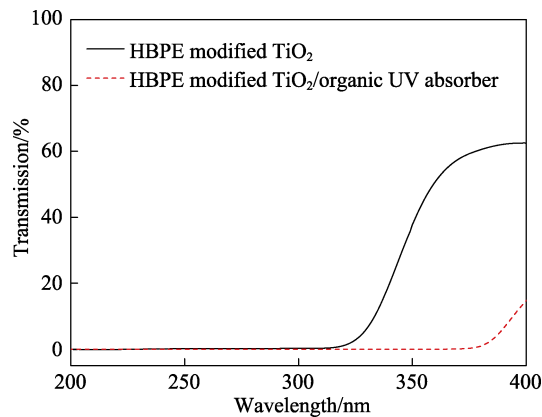


图 4 HBPE 改性 TiO₂ 及其与有机紫外线吸收剂复合涂层的紫外透射光谱

Fig.4 UV transmission spectra of HBPE-modified TiO₂ and its hybrid coating with organic UV absorbent

2.5 光老化对 Vectran 纤维单丝强度的影响

对无涂层纤维与有涂层 Vectran 纤维的单丝强度进行对比(见表 2),可以看出,与无涂层纤维相比,有 HBPE 改性 TiO₂ 涂层纤维的保有强度百分数增加

了 13%,说明改性 TiO₂ 纳米涂层对改善 Vectran 纤维紫外防护能力具有积极作用。经过 336 h 光辐照之后,纤维强度依然比较小,原因是 TiO₂ 涂层对高于 320 nm 的紫外波长透射率较高。因此,为更进一步改善纤维的紫外防护能力,将 TiO₂ 与三种有机吸收剂结合,在纤维表面制备复合涂层,以此提高纤维的防紫外老化性能。因为纯 TiO₂ 或一种有机紫外线吸收剂的紫外吸收波长范围通常较窄,且紫外吸收波长范围不同,将多种类型的防护涂层进行复合则能够改善紫外防护效果,可以对 200~380 nm 的较宽紫外线波长范围进行全吸收。无机/有机复合涂层纤维的单丝保有强度百分数为 58%,比纯纤维增加了 49%,极大地改善了纤维的防紫外老化能力,降低了 Vectran 纤维的紫外老化降解速度。

表 2 光辐照 336 h 后 Vectran 纤维的保有强度比较

Tab.2 Retaining strength comparison of Vectran fiber after light irradiation for 336 h

样品	老化前/ GPa	老化 336 h/GPa	保有强度百 分数/%
未涂层纤维	3.86	0.36	9
TiO ₂ 涂层纤维	3.88	0.87	22
TiO ₂ /有机吸收剂 涂层纤维	3.88	2.24	58

3 结论

- 1) 对 Vectran 纤维制备 HBPE 改性 TiO₂/有机吸收剂涂层,可以对较宽波长区域紫外线进行全吸收,提高 Vectran 纤维的防紫外降解能力。
- 2) 附着力测试结果表明,通过超声浸渍法对 Vectran 纤维进行复合涂层的制备,能够有效改善涂层附着力。
- 3) TEM 分析结果表明,超声浸渍法制备的 HBPE 改性 TiO₂/有机紫外线吸收剂复合涂层的厚度大于提拉浸渍法,且超声浸渍法制备的涂层与 Vectran 纤维接触非常紧密,提拉浸渍法制备的涂层仅仅附在纤维表面,进一步表明超声浸渍法有利于提高涂层附着力。
- 4) 含 HBPE 改性 TiO₂/有机紫外线吸收剂复合涂层纤维相比无涂层纤维,极大提高了保有强度比,明显改善了纤维的防紫外效果,可有效提高 Vectran 纤维在平流层环境下的紫外防护能力,延长其作为平流层飞艇蒙皮增强材料的服役时间。

参考文献:

[1] 王桦,陈丽萍,覃俊,等.热致液晶聚芳酯 Vectran 纤维的结构与性能[J].合成纤维,2016,45(12): 18-22.

- WANG Hua, CHEN Li-ping, QIN Jun, et al. Structure and Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Vectran Fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2016, 45(12): 18-22.
- [2] PICKEN S J, SIKKEMA D J, BOERSTOEL H, et al. Liquid Crystal Main-Chain Polymers for High-Performance Fibre Applications[J]. Liquid Crystals, 2011, 38(11-12): 1591-1605.
- [3] SAW C K, COLLINS G, MENCZEL J, et al. Thermally Induced Reorganization in LCP Fibers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93(1): 175-182.
- [4] WANGGU K, YOUNGWOOK S, KYEONGSIK W, et al. Mechanical Property Characterization of Film-Fabric Laminate for Stratospheric Airship Envelope[J]. Composite Structures, 2006, 75(1): 151-155.
- [5] LIU Y Y, ZHANG C H, LIU Y T, et al. Accelerated Ultraviolet Aging Study of the Vectran Fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(4): 3286-3292.
- [6] SAID M A, DINGWALL B, GUPTA A, et al. Investigation of Ultra Violet (UV) Resistance for High Strength Fibers[J]. Advances in Space Research, 2006, 37(11): 2052-2058.
- [7] GUPTA A. Improving UV Resistance of High Strength Fibers[D]. Raleigh: North Carolina State University, 2005.
- [8] 韩栋, 李娜娜, 封严, 等. 纺织材料抗紫外改性的研究进展[J]. 纺织学报, 2014, 35(4): 160-164.
- HAN Dong, LI Na-na, FENG Yan, et al. Recent Progress of Ultraviolet Resistant Modification for Textiles[J]. Journal of Textile Research, 2014, 35(4): 160-164.
- [9] LIU Y X, LIU Y Y, ZHANG C H, et al. Hyperbranched Polyester Stabilized Nanotitania Coated Vectran Fibers with Improved UV-Blocking Performance[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 300(1): 64-69.
- [10] LIU Y X, LIU Y Y, LIN J J, et al. UV Protective Treatment for Vectran Fibers with Hybrid Coatings of TiO_2 /Organic UV Absorbers[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2014, 28(18): 1773-1782.
- [11] LIU Y X, LIU Y Y, TAN H F, et al. Structural Evolution and Degradation Mechanism of Vectran Fibers upon Exposure to UV-Radiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 1744-1753.
- [12] WEIBULL W. A Statistical Distribution Function of Wide Applicability[J]. Journal of Applied Mechanics, 1951, 18: 293-297.
- [13] 班燕. TiO_2 纳米溶胶的制备及其在缓解芳纶纤维紫外光老化中的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2005.
- BAN Yan. Study on the Preparation of TiO_2 Nanometer Sol and Its Application in Alleviating Aramid Fiber Ultraviolet Aging[D]. Shanghai: Donghua University, 2005.