



纳米二硫化钨增强超高分子量聚乙烯新型防弹材料的制备及性能

马天, 张涛, 高鹏刚, 张建春*

总后勤部军需装备研究所, 北京 100010

* 联系人, E-mail: jianchunzhang502@263.net

2012-07-02 收稿, 2012-09-03 接受

国家自然科学基金(51002184, 50972018)资助

摘要 通过向超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纺丝溶液中添加偶联剂处理后的纳米二硫化钨(WS_2), 制备了一系列纳米 WS_2 增强的 UHMWPE 复合纤维. 利用扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TGA)、强力测试、靶击实验等分析手段, 评价了纳米 WS_2 的加入对 UHMWPE 纤维结构和性能的影响. 结果表明, 纳米 WS_2 在 UHMWPE 纤维中可均匀分散; 纳米 WS_2 的加入使得 UHMWPE 纤维的防弹性能显著提高; 当纳米 WS_2 的加入量为 4 wt% 时, UHMWPE 纤维拉伸模量由 1203 增加到 1326 cN/dtex, 增加了 10%; 此外, 纳米 WS_2 的加入使得 UHMWPE 纤维的耐热性也有了显著提高.

关键词

超高分子量聚乙烯
纳米二硫化钨
复合纤维
制备
防弹性能

防弹复合材料的基本功能是防住弹体的冲击, 无机类富勒烯(inorganic fullerene-like, IF)过渡金属硫化物二硫化钨纳米材料(以下简称纳米 WS_2)具有极高的吸收冲击波和减震性能^[1~3]. 纳米 WS_2 所表现出的超级抗冲击波特性主要是因为其具有球形的嵌套中空结构, 外表光滑的球形可以使应力更均匀地沿颗粒表面分布, 嵌套中空结构可以大量吸收冲击波的能量, 从而抵抗高达 25 GPa 的抗冲击波压力, 这个指标远高于氧化铝、碳化硼 12~20 GPa 的水平, 其抗冲击波性能也显著高于具有优异力学性能的碳纳米管^[4~7]. 这种新型纳米 WS_2 材料与目前应用的碳化硼、碳化硅陶瓷装甲材料相比, 具有超过它们两倍的抗冲击强度^[8~11].

近年来, UHMWPE 纤维被广泛应用于防弹领域, 用纳米无机粒子对 UHMWPE 纤维进行增韧增强改性, 会进一步提高其防弹制品的抗冲击性能^[12~14]. 本文通过将富勒烯型纳米 WS_2 与高弹性材料 UHMWPE 混合, 利用冻胶纺丝成型技术制备了纳米

WS_2 均匀分散的 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维, 研究了富勒烯型纳米 WS_2 的加入对 UHMWPE 纤维结构与性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

UHMWPE 树脂, 重均分子量 4.5×10^6 , 购自塞拉尼斯(南京)多元化工有限公司; 白油, 医用级, 购自法国道达尔(TOTAL); 萃取剂, Exxsol D60, 购自美国埃克森公司; 抗氧化剂, B215, 购自唐山百孚化工有限公司; 纳米 WS_2 , 平均粒径为 60~120 nm, 购自长沙华京粉体材料科技有限公司; 812 环氧树脂, 购自北京中兴百瑞技术有限公司; 硅烷偶联剂 KH550, 购自青岛海大化工有限公司; 无水乙醇为市售.

1.2 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的制备

(i) 纳米 WS_2 的表面改性. 在带有机机械搅拌的

英文版见: Ma T, Zhang T, Gao P G, et al. Synthesis and properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/ WS_2 nanoparticle fiber for bullet-proof materials. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5555-7

三口烧瓶中加入 300 g 纳米 WS_2 和 24 g 硅烷偶联剂, 以无水乙醇为溶剂, 在 70~80℃ 搅拌回流 2~3 h, 将经过表面改性处理后的纳米 WS_2 在 105℃ 烘干备用.

(ii) UHMWPE/纳米 WS_2 复合树脂的制备. 将经表面改性后的纳米 WS_2 分别以 1 wt%, 2 wt%, 3 wt% 和 4 wt% 的质量分数与 UHMWPE 共混后, 同白油一起加入到混合釜中, 边加料边搅拌, 同时加入适量抗氧化剂, 配成聚合物浓度为 8 wt% 的固液悬浮液. 搅拌状态下经过高温溶胀和溶解后制成 UHMWPE/纳米 WS_2 复合树脂.

(iii) UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的制备. 使 UHMWPE/纳米 WS_2 复合树脂在始终搅拌的情况下进入双螺杆挤出机, 通过双螺杆挤出机来进一步完成 UHMWPE/纳米 WS_2 复合树脂的剪切、分散以及对物料的充分溶解, 然后经计量泵和喷丝孔定量挤出, 进入凝固浴骤冷成冻胶纤维, 放入盛丝桶内进行静置相分离. 将静置相分离后的 UHMWPE/纳米 WS_2 冻胶丝经过萃取、干燥和三级加热拉伸后得到 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维.

1.3 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维结构性能测试

(i) 纤维断面扫描电子显微镜观察. 将萃取干燥后的 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维, 用环氧树脂包埋后将其切断, 制得复合纤维横向断面, 喷金后采用场发射扫描电子显微镜(JSM-7401F, JEOL, 日本)观察纤维断面形貌.

(ii) 纤维力学性能测试. 采用温州大荣纺织仪器有限公司生产的 026H-250 型化纤长丝强力机测试纤维的力学性能. 纤维夹具为 500 mm, 拉伸速度为 400 mm/min, 每个样品测试 10 次, 取平均值.

(iii) 纤维热稳定性测试. 采用梅特勒-托利多热重分析仪(TGA/DSC 1/1600, 瑞士)对 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维粉末样品进行热重分析, 样品在氮气气氛下以 10℃/min 的速度从 40℃ 升温到 600℃.

(iv) 纤维防弹性能测试. 实验用枪为五四手枪, 弹丸为 51 式 7.62 mm 铅芯弹, 射距为 5 m, 弹速为 445±10 m/s, 测试等级为公安部二级.

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的制备

UHMWPE 的溶解过程实质上是 UHMWPE 大分

子链解缠绕的过程, 由于其大分子链结构规整, 结晶度和分子量较高, 故较难均匀溶解. 为了能使 UHMWPE 均匀溶解, 首先要对 UHMWPE 进行溶胀, 让溶剂最大限度地向聚合物内部渗透和扩散, 以减弱或消除大分子链间的作用力, 以便有利于以后的溶解过程.

为了制备分布均匀的 UHMWPE/纳米 WS_2 复合树脂体系, 确保聚乙烯和纳米 WS_2 颗粒在复合树脂体系中均匀分散, 本实验在制备 UHMWPE/纳米 WS_2 复合树脂体系的过程中, 采取往 60 wt% 溶胀料中加入 40 wt% 溶解料的工艺方案来增加复合树脂体系的黏度, 同时在复合树脂进入双螺杆挤出机前, 采取不间断搅拌的方式, 从而确保聚乙烯和纳米 WS_2 颗粒不发生沉淀, 在复合树脂体系中均匀分散.

将所制备的复合树脂, 经过冻胶纺丝成型、静置存放、萃取洗涤、加热干燥和多级热拉伸等工艺流程得到如图 1 所示的两种纤维. 从图 1 可以看出, 纳米 WS_2 粒子的加入使得 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的颜色与纯 UHMWPE 纤维相比略显灰色, 且色泽分布均匀.

2.2 纳米 WS_2 在 UHMWPE 纤维中的分散性

为了考查纳米 WS_2 在 UHMWPE 纤维中的分散性, 对未添加纳米 WS_2 粒子的纯 UHMWPE 纤维和添加过纳米 WS_2 粒子的 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维横截面进行了 SEM 分析. 图 2(a) 为纯 UHMWPE 纤维横截面的 SEM 图片, 纤维截面结构均匀, 未发现任何纳米颗粒; 图 2(b) 为 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维横截面的 SEM 图片, 纤维横截面上可以清晰看到许

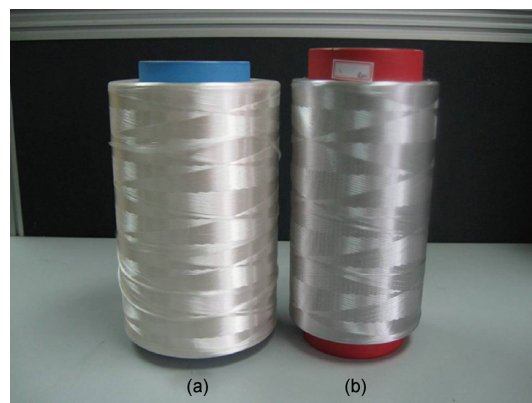


图 1 本实验所制备的两种纤维
(a) 纯 UHMWPE 纤维; (b) UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维

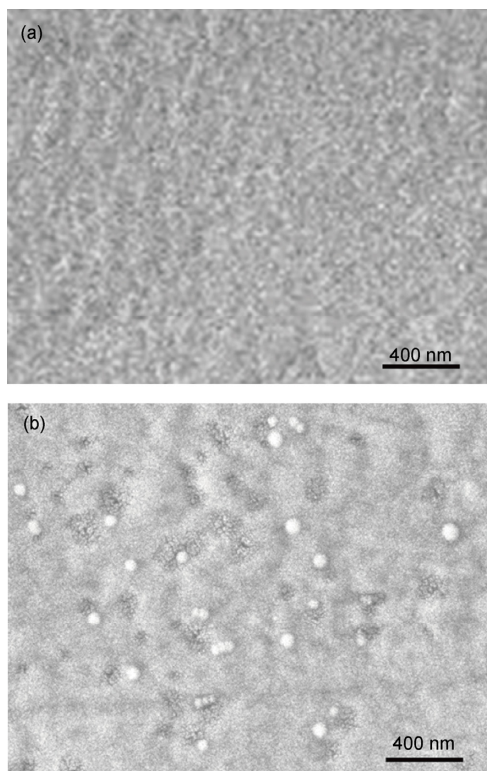


图2 UHMWPE 纤维横截面的 SEM 图片

(a) 纯 UHMWPE 纤维; (b) UHMWPE/纳米 WS_2 -3%复合纤维

多较为明显的球形粒子,且分散较为均匀,粒径大约在 60~120 nm,这表明纳米 WS_2 已经成功加入到 UHMWPE 纤维中。

2.3 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的力学性能

表 1 为 UHMWPE 纤维 和 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维在拉伸倍数为 40 时的力学性能。从表中可以看出,当 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维中纳米 WS_2 的含量较少时(1 wt%和 2 wt%),该复合纤维显示出优于纯 UHMWPE 纤维的力学性能,尤其是当纳米 WS_2 的含量为 1 wt%时, UHMWPE/ WS_2 复合纤维的

表 1 UHMWPE 和 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的力学性能

样品	拉伸强度 (cN/dtex)	拉伸模量 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)
UHMWPE	28.2	1203	3.1
UHMWPE/ WS_2 -1%	30.3	1223	3.1
UHMWPE/ WS_2 -2%	29.7	1256	3.1
UHMWPE/ WS_2 -3%	26.0	1298	3.2
UHMWPE/ WS_2 -4%	25.8	1326	3.3

拉伸强度比纯 UHMWPE 纤维高出 7%,并且随着复合纤维中纳米 WS_2 含量的增加,其拉伸模量呈明显的递增趋势,当纳米 WS_2 的加入量为 4 wt%时, UHMWPE 纤维拉伸模量由 1203 增加到 1326 cN/dtex,增加了 10%,这说明纳米 WS_2 的加入确实提高了 UHMWPE 纤维的强度和模量,尤其是经过功能化处理的纳米 WS_2 以及具有特殊分子结构的纳米 WS_2 添加至 UHMWPE 基体中,由于纳米 WS_2 与 UHMWPE 基体间有较好的作用力,拉伸形变的过程中,应力可以通过界面转移到 WS_2 上,从而提高了复合纤维的力学性能^[15]。

但随着纳米 WS_2 质量百分含量的增加, UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的力学性能呈现逐步下降趋势,尤其是当纳米 WS_2 百分含量增加至 4 wt%时, UHMWPE/纳米 WS_2 复合树脂已不能连续成纤。其原因大概是随着纳米 WS_2 质量百分含量的增加,纳米 WS_2 在基体中分散不均,团聚在一起的纳米 WS_2 成了应力集中点,在拉伸时很容易在此处断裂^[15]。

2.4 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的热稳定性

UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维在氮气气氛中的热失重曲线如图 3 所示。从图中可以看出,本实验所制备的 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维具有较好的热稳定性,其热分解温度明显高于纯 UHMWPE 纤维,在氮气气氛中的热分解温度达到 430℃以上,这说明纳米 WS_2 引入到聚乙烯大分子链后,显著提高了 UHMWPE 纤维的热稳定性,这除了由于纳米 WS_2 本

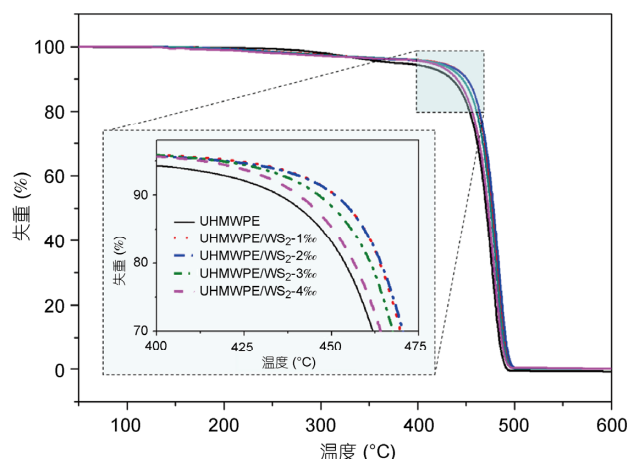


图3 UHMWPE/ WS_2 复合纤维的热失重曲线

身具有优良的热稳定性外,可能还与聚乙烯大分子链和 WS_2 的相互作用有关,这说明经过功能化处理后的纳米 WS_2 与 UHMWPE 基体有较好的相容性和相互作用力,从而提高了该纤维的耐热性.

从图 3 还可以看出,当 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维中纳米 WS_2 的含量超过 2 wt%以后, UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的起始热降解温度呈逐渐下降趋势,这一测试结果同前面 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的力学性能变化是一致的.其原因可能是聚乙烯大分子链中大量纳米 WS_2 的加入,导致聚合物分子量下降所致.

2.5 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的防弹性能

表 2 给出了分别用 UHMWPE 纤维及 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维做制成的靶片的防弹性能测试结果.靶击实验表明,用 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维制成的靶片具有更好的抗冲击性能.同时还可以发现,随着 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维中纳米 WS_2 含量的增加, UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的防弹性能得到显著提高,其原因一方面可能是随着纳米 WS_2 含量的增加, UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的模量得到显著提高,从而提高了该纤维复合材料对子

弹的抗冲击性能;另一方面,纳米 WS_2 粒子的球形嵌套中空结构可以大量地吸收子弹冲击波的能量,使子弹冲击应力更均匀地沿 WS_2 颗粒表面分布,从而提高了靶片对子弹的抗冲击性能.

3 结论

将偶联剂修饰后的纳米 WS_2 加入到 UHMWPE 纺丝溶液中,采用冻胶纺丝成型技术,制备了一系列具有较好抗冲击特性的纳米 WS_2 增强 UHMWPE 复合纤维. SEM, TGA, 强力测试及靶击实验的测试结果表明,纳米 WS_2 在复合纤维中能够达到纳米级均匀分散,其加入使得 UHMWPE 纤维的力学性能显著提高,从而使其防弹效果明显增强;当纳米 WS_2 加入量为 4 wt%时, UHMWPE 纤维拉伸模量由 1203 增加到 1326 cN/dtex,增加了 10%;并且纳米 WS_2 的加入还使得 UHMWPE 纤维的耐热性也有了显著提高.这项研究表明相比于原始 UHMWPE 纤维, UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维具有更优异的防弹性能,因此,可以展望本实验所制备的 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维在新型防弹材料领域具有很大的开发价值和良好的应用前景,可广泛应用于个体防护装甲、车辆装甲等领域.

表 2 UHMWPE/纳米 WS_2 复合纤维的防弹性能

类别	面密度(kg/m ²)	总层数	穿透层数	鉴证靶凹陷深度(mm)	鉴证靶凹陷直径(mm)
UHMWPE	6.58	40	40	19.62	48.37
UHMWPE/ WS_2 -1%	6.56	40	40	15.66	43.86
UHMWPE/ WS_2 -2%	6.59	40	40	16.90	52.01
UHMWPE/ WS_2 -3%	6.56	40	27	15.87	42.56
UHMWPE/ WS_2 -4%	6.57	40	29	17.38	44.37

参考文献

1 Tenne R. Advances in the synthesis of inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 5124–5132
2 Rapoport L, Nepomnyashchy O, Lapsker I, et al. Behavior of fullerene-like WS_2 nanoparticles under severe contact conditions. *Wear*, 2005, 259: 703–707
3 Rapoport L, Fleischer N, Tenne R. Applications of WS_2 (MoS_2) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites. *J Mater Chem*, 2005, 15: 1782–1788
4 Zhu Y Q, Sekine T, Li Y H, et al. WS_2 and MoS_2 inorganic fullerenes-super shock absorbers at very high pressures. *Adv Mater*, 2005, 17: 1500–1503
5 Zhu Y Q, Sekine T, Li Y H, et al. Shock-absorbing and failure mechanisms of WS_2 and MoS_2 nanoparticles with fullerene-like structures under shock wave pressure. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16263–16272
6 Zhu Y Q, Sekine T, Brigatti K S, et al. Shock-wave resistance of WS_2 nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1329–1333

- 7 Kaplan-Ashiri I, Tenne R. Mechanical properties of WS₂ nanotubes. *J Clust Sci*, 2007, 18: 549–563
- 8 Tenne R, Redlich M. Recent progress in the research of inorganic fullerene-like nanoparticles and inorganic nanotubes. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 1423–1434
- 9 Wiesel I, Arbel H, Albu-Yaron A, et al. Synthesis of WS₂ and MoS₂ fullerene-like nanoparticles from solid precursors. *Nano Res*, 2009, 2: 416–424
- 10 Naffakh M, Marco C, Gomez M A, et al. Unique isothermal crystallization behavior of novel polyphenylene sulfide/inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 14819–14828
- 11 Naffakh M, Marco C, Gomez M A, et al. Use of inorganic fullerene-like WS₂ to produce new high-performance polyphenylene sulfide nanocomposites: Role of the nanoparticle concentration. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 10104–10111
- 12 雷毅, 郭建良, 张雁翔. 纳米氧化锌填充超高分子量聚乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究. *摩擦学学报*, 2006, 26: 54–56
- 13 于俊荣, 栾秀娜, 胡祖明, 等. 纳米 SiO₂ 改性超高分子量聚乙烯纤维的制备及其结构性能研究. *高分子学报*, 2005, 764–768
- 14 王超英, 黄承亚. 纳米填料在超高分子量聚乙烯改性中的应用. *合成材料老化与应用*, 2006, 35: 33–37
- 15 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. 硕士学位论文. 上海: 东华大学, 2005. 66–67