复 合 材 料 学 报　　第 18 卷　第 4 期　11 月　2001 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 18　No. 4　November　2001

文章编号: 1000-3851(2001) 04-0029-05

超高分子量聚乙烯纤维紫外接枝处理

骆玉祥[1], 吴　越[1], 胡福增[1], 吴叙勤[1], 关淑英[2]
(1. 华东理工大学 高分子材料系, 上海 200237; 2. 中国船舶总公司第七二五研究所, 洛阳 471039)

摘　要: 以超高分子量聚乙烯纤维布为处理对象,研究了紫外接枝处理过程中各种因素对处理后复合材料层间剪切强度的影响,发现以丙烯酰胺为接枝单体时的处理效果最好,并用扫描电镜、红外光谱以及 XPS 研究了纤维处理前后表面性能、表面形貌的变化。

关键词: 超高分子量聚乙烯纤维; 紫外接枝; 层间剪切强度
中图分类号: TB332　　**文献标识码:** A

UV-PHOTO INITIATED GRAFTING TREATMENT OF UHMWPE FIBERS

LUO Yu-xiang, WU Yue, HU Fu-zeng, WU Xu-qin, GUAN Shu-ying
(Department of Polymer Science & Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract: Factors in process of UV photo-initiated grafting treatment to UHMWPE fibers woven are discussed. The inter-laminar shear strength (ILSS) of composites was used to characterize the treatment effect. The results show that UV photo-initiated grafting acrylamide is the best. After treatment, the ILSS of composites increased up to 18.85 MPa, almost twice that of untreated. The surface properties and morphologies of UHMWPE fibers before and after treatment were studied by SEM, FTIR and XPS.

Key words: UHMWPE fiber; UV photo-initiated grafting; ILSS

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维,是继碳纤维、Kevlar 纤维之后出现的一种高性能纤维。由于其性能优异,原材料易得,因而自 1979 年荷兰 DSM 公司申请专利后,立即引起世界上工业强国的关注和兴趣[1]。

与其它纤维相比,UHMWPE 纤维具有比强度比模量高,综合性能好,密度低(只有 0.97 g/cm^3),耐腐蚀以及透波性优良等特点,在航空航天和军事工业等尖端领域中已日益受到人们的重视。但 UHMWPE 纤维表面惰性,表面能低,难与树脂基体结合,限制了它的使用,必须进行表面处理以提高其与基体树脂的界面结合力。

目前,国内外用于 UHMWPE 纤维表面处理的方法很多,如:低温等离子,辐射接枝,电晕和氧化等,其中紫外接枝的工业化前景看好[2]。Zhenguo Feng, B. Rendy[3~5] 和袁茂全,吴承训[6] 等人都曾采用紫外接枝法研究了 UHMWPE 纤维单丝处理后的效果。考虑到很多实际使用场合,需采用织物而非单向纤维,因此本文中以 UHMWPE 纤维织物为处理对象,以紫外接枝作为处理方法,研究了处理过程中,各种因素对处理后复合材料层间剪切强度的影响。

1　实验部分

1.1　原材料

(1) UHMWPE 纤维织物:荷兰 DSM 高性能纤维公司(DSM High Performance Fibers)进口的斜纹布,纤维牌号为 Dyneema SK66,拉伸强度> 30.1 CN/dTex,模量> 933 CN/dTex。

(2) 环氧树脂(E-51),上海树脂厂生产,固化剂三乙烯四胺。

(3) 接枝单体和引发剂:丙烯酰胺(AM),化学纯,熔点 83～85℃;丙烯酸(AA),化学纯,熔点> 8℃;丙烯酸羟乙酯(HEA),工业级,自己精制,沸点

收修改稿日期: 2001-04-23
基金项目: 国防科工委军工配套项目
作者介绍: 骆玉祥(1972),男,博士研究生,从事纤维表面处理以及塑料加工等方面的工作研究。

79～81℃(1kPa)；甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)，工业级；二苯甲酮(BP)，化学纯，熔点 47～49℃。

1.2 处理方法

将经清洗的 UHMWPE 纤维布在单体和引发剂配成的预浸液中浸渍一定时间。取出，在紫外光照下，进行紫外接枝处理。紫外光源是功率为 1000 W 的高压汞灯。处理时布的中心线与灯的距离为 22 cm。处理采用间歇式进行，实验流程如下：

UHMWPE 纤维布→清洗→预浸→紫外接枝处理→后处理→制样测试

接枝过程的表观接枝率和接枝率按下式计算：

$$\text{表观接枝率} = \frac{\text{接枝后布的质量} - \text{接枝前布的质量}}{\text{接枝前布的质量}} \times 100$$

$$\text{接枝率} = \frac{\text{萃取后布的质量} - \text{接枝前布的质量}}{\text{接枝前布的质量}} \times 100$$

1.3 性能测试

(1) 层间剪切强度(ILSS)的测试

按 ASTM D 2344—84 和国标 GB 3357—82 测量复合材料的 ILSS 为

$$ILSS = 3P_b/(4bd) \quad (1)$$

式中：P_b 为破坏时载荷，b 和 d 分别为样条的实际宽和厚。并借用统计中的标准方差来表示 ILSS 的分散程度

$$SD = \sqrt{\sum (ILSS_i - \overline{ILSS})^2/(n-1)} \quad (2)$$

(2) 处理后纤维的表面性能分析

红外测试：纤维经丙酮清洗，烘干后切末，在 Nicolet Magna-IR550 型红外测试仪进行红外测试。

电镜测试：用 Cambridge S-250 型电子显微镜观察纤维表面形貌。

XPS 分析：测试仪器是 PHI550 ESCA SAM 多功能电子能谱仪。

2 结果与讨论

实验中看到，用未处理的布(经清洗)制成复合材料的 ILSS 仅为 9.81 MPa(SD= 0.23)，不能满足使用需要，为此实验采用紫外接枝法进行处理。

2.1 单因素数据处理法分析紫外接枝 AM 的效果

单体浓度，引发剂浓度以及紫外光照时间等各因素对处理前后复合材料的层间剪切强度的影响如表 1 和表 2 所示。处理后的 UHMWPE 纤维布，不经萃取，直接糊制复合材料，测得其 ILSS 值。

表 1 单体和引发剂浓度对层间剪切强度的影响

Table 1 The influence of monomer and photo-initiator concentration on treatment effect

Monomer concentration/(mol·L^{-1})	1.4	1.4	1.4	1.4	0.8	0.4
Photo-initiator concentration/(mol·L^{-1})	0.2	0.1	0.05	0.025	0.1	0.1
Appearance grafting efficiency/%	18.80	16.53	16.59	18.02	7.8	3.61
ILSS/MPa	16.52	15.83	16.02	15.82	15.73	15.72
SD	0.29	0.25	0.40	0.50	0.36	0.42

表 2 紫外光照时间对层间剪切强度的影响

Table 2 The influence of UV irradiation time on treatment effect

Irradiation time / min	0.5/0.5	1/1	2/2	4/4	8/8	4/0
Appearance grafting efficiency /%	7.55	8.69	8.92	7.80	8.24	8.01
ILSS /MPa	14.90	15.33	15.79	15.73	15.19	14.27
SD	0.35	0.24	0.33	0.36	0.35	0.36

注：紫外光照时间中的“0.5/0.5”表示对布的正反两面各处理 0.5 min。

从表 1 可以看出，随着单体 AM 浓度的降低，表观接枝率减小，而 ILSS 的变化却不甚明显。这是因为，虽然当单体的浓度降低后，单位面积纤维布所吸附的单体量减少，布的增重量变小，表观接枝率减小，但由于纤维表面仍有吸附的均聚物没有洗去，致使所制备的复合材料中纤维和树脂的界面层间结合，部分实际成了均聚物与树脂的结合。同样原因，引发剂浓度的变化，对 ILSS 和表观接枝率的影响均不显著。

从表 2 可以看出，预浸液相同时，随着紫外接枝时间的变化，表观接枝率的变化不明显。对层间剪切强度而言，如果总的光照时间相同，则单面光照处理 t 时间的效果不如正反两面各处理 t/2 时间的效果好，其原因是由于未经处理的那一面的接枝效果差，从而影响到整个材料的性能。对正反两面均处理的情况而言，正反各处理 2 min 即已足够。

另外，实验还以 AM 为接枝单体，BP 为光引发剂，水和丙酮为溶剂，处理时间和处理工艺相同，研究萃取对处理后的复合材料的 ILSS 的影响，结果见表 3。

表 3 萃取对层间剪切强度的影响

Table 3 The influence of extraction on treatment effect

	Fiber volume/ %	Appearance grafting efficiency / %	Grafting efficiency / %	ILSS/ MPa
No extraction	49.5	8.92	—	15.79
Extraction	49.5	—	1.74	17.19

表 4 紫外接枝丙烯酸(AA)实验设计和结果表

Table 4 The table of design and result of UV irradiation grafting AA

No.	Monomer concentration	Photo-initiator concentration	Irradiation time	Method	ILSS/ MPa	SD
1	1 (1 mol/ l)	1 (0.1 mol/ l)	1 (0.5 min)	1 (t+ t')	13.09	0.39
2	1	2 (0.2 mol/ l)	2 (1 min)	2 (t+ t)	16.19	0.33
3	1	3 (0.3 mol/ l)	3 (0.5 min)	3 (t× 2)	15.08	0.47
4	2 (2 mol/ l)	1	2	3	13.67	0.12
5	2	2	3	1	14.27	0.31
6	2	3	1	2	13.25	0.33
7	3 (4 mol/ l)	1	3	2	16.92	0.45
8	3	2	1	3	12.82	0.47
9	3	3	2	1	13.28	0.24
I_j	44.36	43.68	39.16	40.64		
II_j	41.19	43.28	43.14	46.36		
III_j	43.02	41.61	46.27	41.57		
S_j	1.688	0.804	8.465	6.281		

注: 处理方法“t+ t'”表示先一面接枝 t 时间, 然后浸入处理液 1 小时, 再对另一面进行接枝处理 t 时间; “t+ t”表示正反两面各处理 t 时间; “t×2”表示对布仅一面接枝处理 2 倍 t 时间。

表 5 单体种类和溶剂的影响

Table 5 The influence of kinds of monomer and solvent on treatment effect

Monomer	AM	AM	AM	AA	AA	GMA	GMA	HEA
Solvent	water/ acetone	acetone	ethanol	acetone	ethanol	ethanol	acetone	acetone
ILSS/ MPa	17.19	17.86	17.98	16.41	16.45	15.89	14.70	16.33
SD	0.47	0.49	0.24	0.41	0.41	0.35	0.34	0.44

注: 表中“乙醇”和“丙酮”分别指无水乙醇和无水丙酮。“水和丙酮”则指水和丙酮体积比为 1∶2 的混合溶剂。

从表 3 可以看出, 经过萃取后, 复合材料的层间剪切强度明显提高。因此为提高处理效果, 必须进行萃取处理。

2.2 用正交设计数据处理法来分析紫外接枝 AA 的效果

对于紫外接枝丙烯酸(AA)效果的分析, 实验采用正交设计数据处理法。纤维布经接枝处理并萃取后, 手糊制成复合材料, 实验设计和结果分析见表 4。

从表 4 可以看到, 处理时间和处理方法这两个因素对处理效果影响较为显著, 而单体和引发剂浓度的影响则相对较小。考虑到成本和因素对结果影响的显著性, 本次实验设计各因素变化范围内的最优条件为: AA 浓度为 1 mol/ l, BP 的浓度为 0.1 mol/ l, 处理方法和时间为正反面处理各 2 min。在此条件下的 ILSS 的估计值为

$$ILSS_{最优估计值} = III_{时间}/3 + II_{方法}/3 - \sum ILSS_i/9 = 16.59(MPa)$$

经实验证明在此最优条件下, 测得 AA 紫外接枝处理后复合材料的层间剪切强度值为 16.45 MPa, 与预测值几乎相同。

2.3 各种单体和溶剂对 ILSS 的影响

以 AM、AA、HEA 和 GMA 等为接枝单体, 以 BP 为引发剂, 采用表 4 结果, 研究了单体和溶剂的种类对紫外接枝处理效果的影响, UHMWPE 纤维布经接枝后均经萃取处理。

由表 5 可以看出, 采用不同的单体来进行紫外接枝, 以 AM 为最好, AA 和 HEA 其次。从上表还可以看出, 当采用 AM, AA, GMA 为接枝单体进行紫外接枝时, 采用无水乙醇为溶剂的效果稍好, 这可能

是因为在紫外接枝处理过程中,处理室中由于紫外灯的作用,温度在 60℃左右, 采用无水丙酮作为溶剂,它很快就挥发,影响到接枝效果,而用无水乙醇作为溶剂,在接枝两分钟后,溶剂还没有完全挥发,有利于接枝反应的进行。

实验中还分别以丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯和丙烯酸环氧酯等为单体,研究了经两次紫外处理后的复合材料的层间剪切强度的变化,见表 6。

表 6　两次紫外接枝处理后复合材料的层间剪切强度

Table 6　The ILSS of compositions after once more photo-grating treatment　　MPa

Monomer	AM	AA	HEA	GMA
Once treatment	17.98	16.45	16.33	15.89
Twice treatment	18.85	17.12	16.90	16.19

从表 6 可以看出,对同一种接枝单体而言,UHMWPE 纤维经过两次接枝处理后,复合材料的层间剪切强度值总体有所提高。尤其是对 UHMWPE 纤维布经两次 AM 紫外接枝以后,相应复合材料的层间剪切强度达到 18.85 MPa,几乎达到未处理前的 2 倍。

2.4　紫外接枝处理后纤维表面性能分析

(1) 扫描电镜分析

UHMWPE 纤维束经 AM 紫外接枝后,用水萃取烘干。在扫描电镜下观察纤维表面形态,并与未处理的纤维进行比较。图 1 分别是未处理和经处理纤维的电镜照片。

由图 1 可以看出,未处理(图 1(a))的纤维表面比较光滑,而经紫外接枝处理后(图 1(b)),在纤维表面接枝有一层不均匀的聚合物,这有利于纤维与树脂基体之间的界面粘结,从而使复合材料的 ILSS 大大提高。

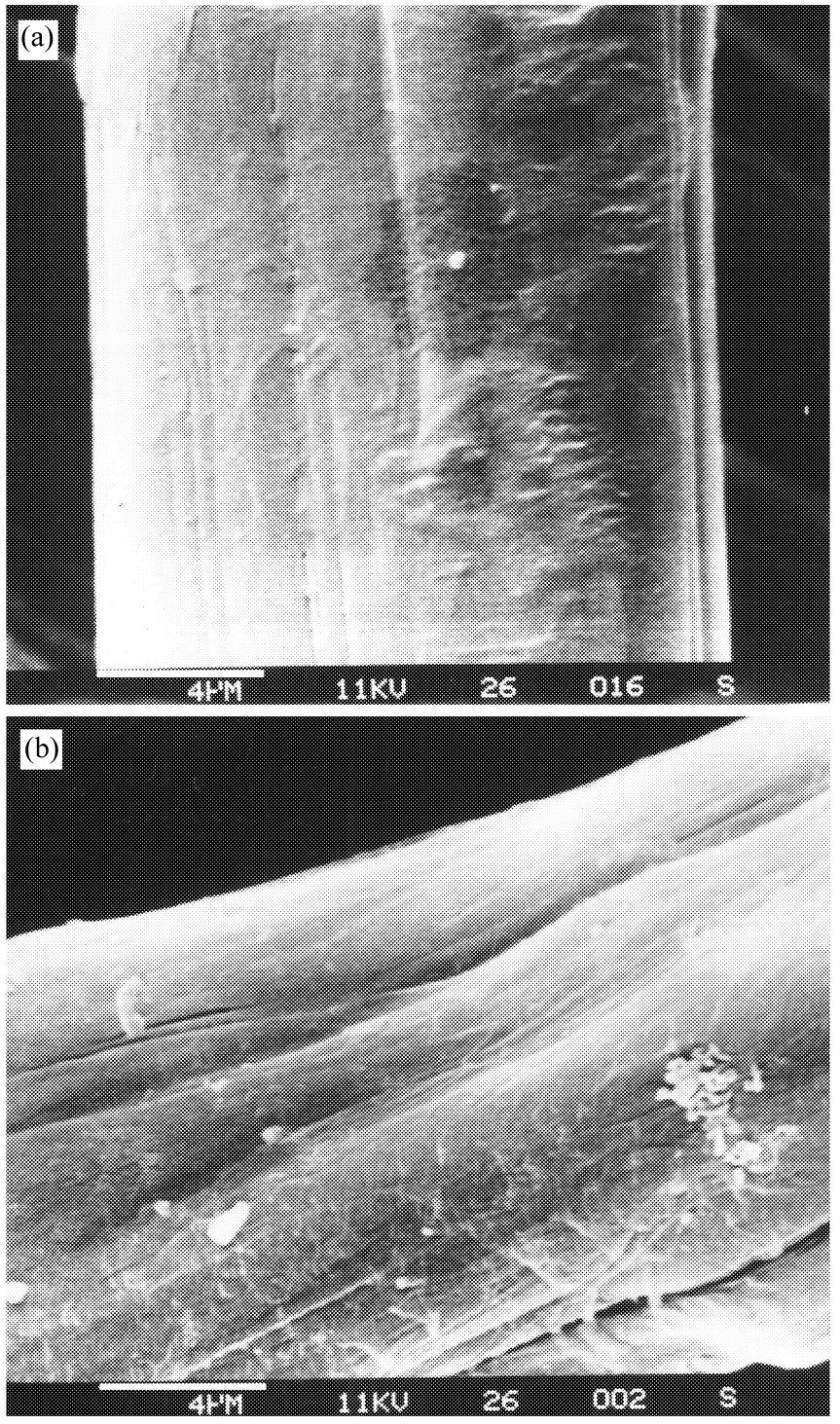

图 1　未处理和紫外接枝后 UHMWPE 纤维的电镜照片

Fig. 1　SEM micrographs of untreated(a) and treated (b) UHMWPE fibers

(2) 红外光谱的分析

将 UHMWPE 纤维用上述方法进行 AM 紫外接枝处理,用 KBr 压片法进行红外光谱分析,实验发现经过 AM 接枝处理后,在 1650 cm^{-1}附近出现了 C=O 的伸缩振动峰(见图 2),通过元素分析可显示处理后纤维表面含有 N,说明经过接枝处理后,在聚乙烯纤维表面接枝上了丙烯酰胺。

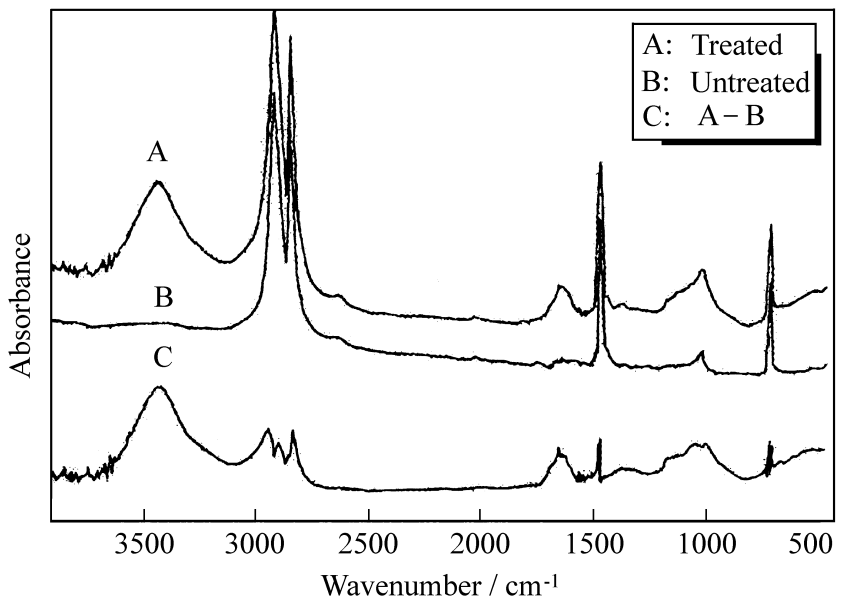

图 2　未处理和紫外接枝后 UHMWPE 纤维的红外光谱图

Fig. 2　FT-IR spectra of untreated and treated UHMWPE fibers

(3) XPS 测试

UHMWPE 纤维在紫外光下辐射 4 min(正反各 2 min)后,用 XPS 进行表面元素分析,见图 3。

由图 3 可见,在- 285 eV 附近出现 C_{1S}峰,在-533eV 附近出现 O_{1S}峰。根据峰高,计算两者的峰

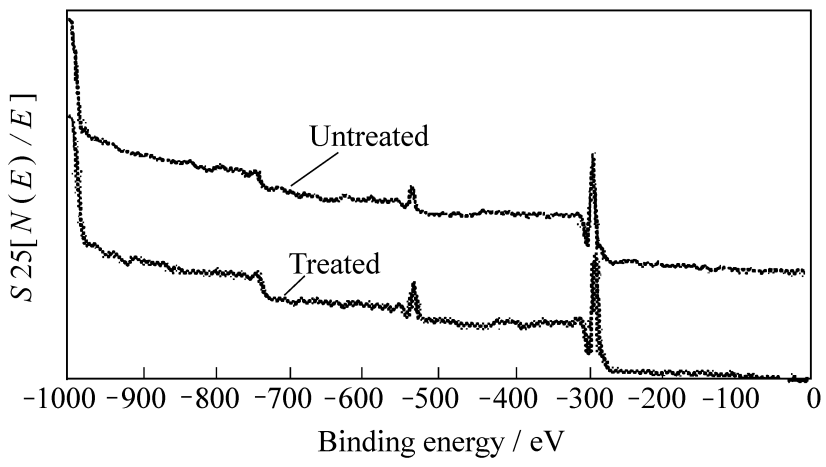

图 3 未处理和紫外光照后 UHMWPE 纤维的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of untreated and treated UHMWPE fibers

比[O_{1S}]/[C_{1S}]，其数值从未处理的 0.266 提高到 0.402。这说明仅紫外光辐射，也可使表面氧元素的量有所提高。

3 结 论

(1) 在不萃取的情况下，单体浓度、引发剂浓度等因素对处理后复合材料的 ILSS 影响不显著，紫外光照时间一般以正反两面各 2 min 为宜。后处理过程较为重要，经萃取处理去除表面附着的均聚物后，复合材料的 ILSS 仍能进一步提高。

(2) 采用不同的单体和溶剂对 UHMWPE 进行紫外接枝，发现接枝单体选用 AM，溶剂选用乙醇时为最佳。经一次紫外接枝丙烯酰胺处理后，复合材料的层间剪切强度可从未处理的 9.5～10 MPa 提高到 17.98 MPa，再次处理可进一步提高至 18.85 MPa。

(3) 通过红外光谱、电镜照片等测试发现，经紫外接枝处理后，在纤维表面有接枝物。XPS 的分析证明，仅紫外光辐射，也能使纤维表面的含氧量增加，[O_{1S}]/[C_{1S}] 从未处理的 0.266 提高到 0.402。

参考文献:

[1] 杨年慈. 超高分子量聚乙烯纤维——超高分子量聚乙烯纤维发展概况 [J]. 合成纤维工业, 1991, 14(2): 48.

[2] 骆玉祥, 胡福增, 郑安呐, 等. 超高分子量聚乙烯纤维表面处理 [J]. 玻璃钢/复合材料, 1998(5): 9.

[3] Feng Z G, Rendy B. Photoinitiated surface grafting of synthetic fibers Photoinitiated surface grafting of ultra high strength polyethylene fibers [J]. Die Angew Makromol Chem, 1992, 195: 17.

[4] Rendy B, Feng Z G. Surface-photografting: new applications to synthetic fibers [J]. Polym for Adv Tech, 1994, 12(5): 829.

[5] Rendy B, Feng Z G. Surface modification of PE fibers by photoinitiated grafting [J]. Polym Preprints, 1990, 31(2): 446.

[6] 袁茂全, 吴承训, 施飞舟. 紫外辐照表面接枝纤维表征 [J]. 中国纺织大学学报, 1995, 21(3): 17.