

文章编号: 1000-3851(2003) 06-0098-06

超高分子量聚乙烯纤维 的低温等离子处理

王书忠¹, 吴越¹, 骆玉祥¹, 胡福增¹, 崔维成²

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 上海交通大学 海洋船舶学院, 上海 200030)

摘要: 研究了超高分子量聚乙烯纤维的低温等离子表面处理。经低温等离子处理, 超高分子量聚乙烯纤维对乙二醇的浸润性提高, 接触角降低, 纤维表面产生了活性自由基, 纤维对亚甲基蓝的吸附性增强。等离子处理使纤维含氧量增加, 表面产生沟槽, 比表面积增大, 纤维/环氧复合材料的层间剪切强度提高 3 倍以上。

关键词: 低温等离子; 超高分子量聚乙烯; 表面处理

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

PLASMA TREATMENT OF UHMWPE FIBERS

WANG Shuzhong¹, WU Yue¹, LUO Yuxiang¹, HU Fuzeng¹, CUI Weicheng²

(1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The surface of UHMWPE fiber was treated by a low temperature plasma. After the plasma treatment, the wetting power of UHMWPE fiber to ethylene glycol is improved and the contact angle is reduced. The active free radicals are produced on the fiber surface and the absorbability to methene blue is enhanced. The plasma treatment makes the fiber increase the oxygen content and surface area. The ILSS of UHMWPE/ epoxy composite is enhanced more than 3 times.

Key words: plasma; UHMWPE fiber; surface treatment

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维轻质、高强度、耐腐蚀、透波性好, 是继碳纤维、Kevlar 纤维之后出现的又一种高性能复合材料用增强纤维, 在航天、航空、军事工业及国民经济等领域有重要应用^[1, 2]。但是 UHMWPE 纤维表面能低, 表面无活性官能团, 很难与基体树脂结合, 因而其复合材料的界面结合弱, 层间剪切强度低, 限制了它的应用。对 UHMWPE 纤维进行表面处理以提高其复合材料的界面结合强度, 已成为复合材料科学研究的重要课题之一。UHMWPE 纤维的表面处理有多种方法, 如液态氧化法、电晕处理、紫外接枝、辐射接枝、低温等离子处理等^[4~7]。本文中采用低温等离子方法对 UHMWPE 纤维进行表面处理, 使其与环氧复合材料的层间剪切强度提高了 3 倍以上, 并对表面处理 UHMWPE 纤维的表面物理、化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

UHMWPE 纤维: 采用荷兰 DSM 公司产的 UHMWPE 纤维, 编织成斜纹布。环氧树脂: 上海树脂厂生产的 E-51。其他材料均为 CP 或 AR 级试剂。

1.2 低温等离子处理

将经清洁处理的 UHMWPE 纤维布置于等离子处理装置的两极板之间, 抽真空。在低于 40 Pa 的高真空下, 启动等离子发生装置, 对纤维进行一定时间的低温等离子处理后, 取出纤维, 测试其性能。

1.3 性能测试

纤维浸润性测试采用电子天平法, 实验装置如图 1 所示。将 UHMWPE 纤维置于塑料管中, 塑料管上端连接在电子天平的测量臂上, 纤维束的另一端与浸润液接触, 因毛细作用, 浸润液沿着纤维间隙

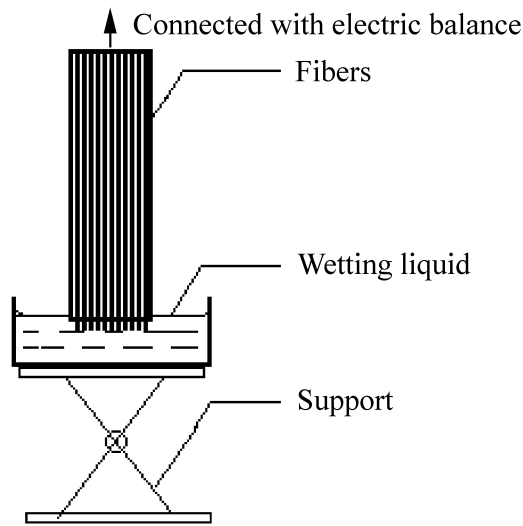


图 1 电子天平法测定纤维的浸润性
Fig. 1 Wetting power measurement of fibers by electric balance

上升,电子天平测出纤维增重随时间的变化,通过记录仪记下浸润曲线。由浸润曲线可求出纤维对浸润液的接触角。

纤维表面自由基的测定采用如下方法:将 UHMWPE 纤维浸于一定浓度的 DPPH 溶液中,避光反应 6 h,用紫外分光光度计测定反应前后溶液吸光度的变化,推算出纤维表面自由基浓度。

亚甲基蓝吸附测定方法如下:将纤维浸于一定浓度的亚甲基蓝溶液中,室温下使其充分反应、吸附,用紫外分光光度计测定纤维浸泡前后亚甲基蓝浓度的变化,可知道纤维表面对亚甲基蓝的吸附能力。将浸泡后纤维取出清洗干净,在 90 ℃ 热水中煮 4 h,用紫外分光光度计测定水煮液的吸光度,可了解纤维对亚甲基蓝的解吸附程度。

其他性能测试:用 XPS 测定纤维表面的元素组成;用扫描电镜(SEM)观察纤维表面的形貌;按 ASTM D 2344- 84 或 GB 3357- 82 测定 UHMWPE 纤维/环氧复合材料(纤维体积含量约 50%)的层间剪切强度(ILSS)。

2 结果和讨论

2.1 纤维表面的浸润性

图 2 为 UHMWPE 纤维对乙二醇的浸润曲线。由图可见,未处理纤维因表面非极性,对极性溶剂乙二醇的浸润性差,毛细增重缓慢。经低温等离子处理后,毛细增重速度明显加快,且浸润速度随处理时间的延长而加快。由浸润曲线求出 UHMWPE 纤维对乙二醇的接触角随低温等离子处理时间的变化如表 1。由表可见,等离子处理 3 min,纤维对乙二醇的接触角就从未处理的 87.1° 下降到 81.4°;而更长的处理时间对接触角影响不大。

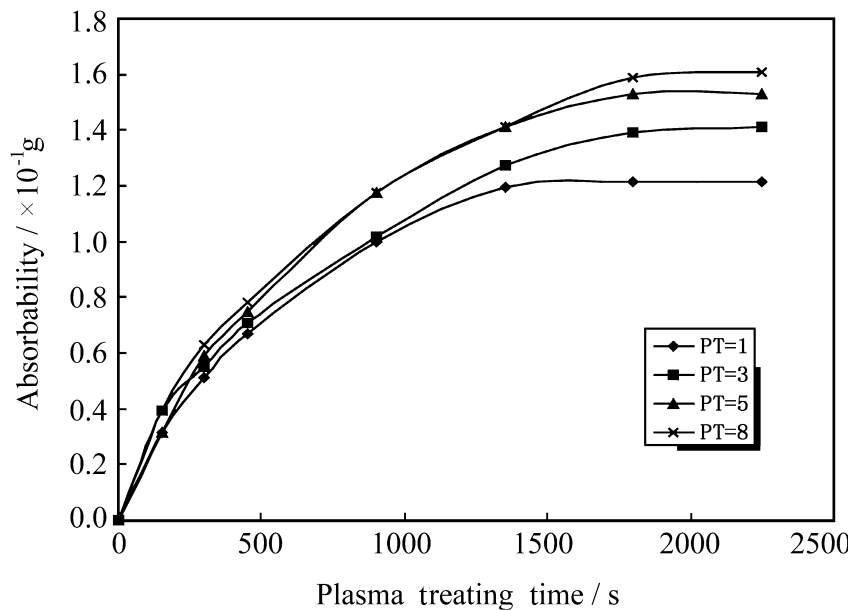


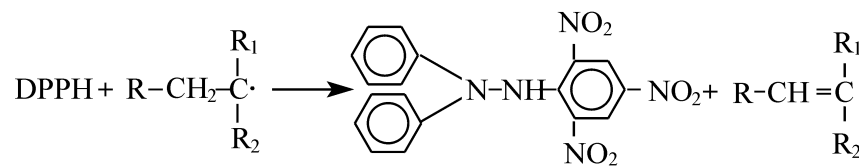
图 2 UHMWPE 纤维对乙二醇的浸润曲线
Fig. 2 Wetting curves of UHMWPE fiber to ethylene glycol

表 1 低温等离子处理对 UHMWPE 纤维性能的影响
Table 1 Effect of plasma treatment on the properties of UHMWPE fibers

处理时间/min	0	1	3	5	8
接触角 [/ (°)	87.1	85.0	81.4	81.2	81.4
664 nm					
紫外吸光度	1.451	1.165	1.015	1.104	
失重率 / %	0.009		0.03	0.09	
[O1s] / [C1s]	0.27	0.54			
LLSS / MPa	5.98	16.0	16.3	18.2	15.3

2.2 纤维表面的自由基浓度变化

DPPH 为 1, 1-二苯基-2-苦基肼自由基,是一种“自由基捕捉剂”。DPPH 可与活性自由基发生定量反应,反应式如下:



反应中可看到紫红色的 DPPH/ CCl₄ 溶液颜色逐渐变淡,直至无色。DPPH 对紫外敏感,其溶液在紫外光谱中 520 nm 附近处有特征吸收峰,该吸收峰的强度与 DPPH 的浓度有关。若用一系列已知浓度的 DPPH 溶液,测定其在 520 nm 附近的紫外吸收峰强度,可得到如图 3 的标准曲线。

将经等离子处理的 UHMWPE 纤维浸在 DPPH 的 CCl₄ 溶液中,避光下反应 6 h,若纤维表面经等离子处理产生了自由基,则自由基与 DPPH 反应而消耗掉部分 DPPH,使 DPPH 溶液的浓度下降,520 nm 吸收峰的强度减弱。因此,测定与 UHMWPE 纤维反应前后的 DPPH 溶液 520 nm 峰强度的变化,可根据标准曲线求出纤维表面的自由基浓度。

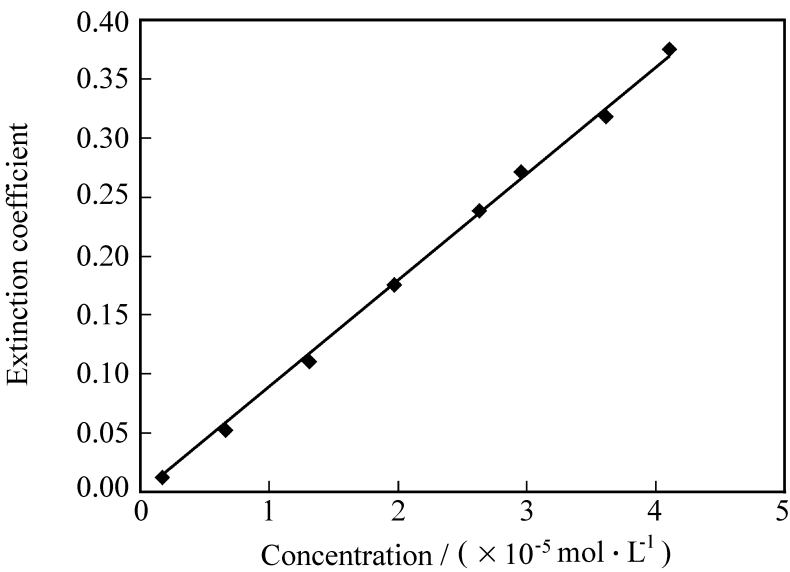


图 3 DPPH 消光度与浓度的关系

Fig. 3 Relationship between the extinction coefficient of DPPH and its concentration

图 4 是 520 nm 吸收峰强度随纤维等离子处理时间的变化曲线。由图可见,随处理时间的延长,吸收峰强度逐渐减弱,经 5 min 的等离子处理后,该吸收峰已基本消失, DPPH 溶液的颜色也由紫红色变成无色。

通过标准曲线,由该吸收峰强度变化求得纤维表面自由基含量随等离子处理时间的变化如图 5。由图 5 可见,低温等离子处理可在纤维表面有效地产生自由基,处理初期纤维表面的自由基增加很快,但处理 5 min 后,自由基不再增加。正是低温等离子处理使纤维表面产生了活性自由基,自由基进一步与氧等原子作用,在纤维表面生成了活性基团,成为可与基体树脂发生化学反应的结合点。纤维表面的自由基也为 UHMWPE 纤维的表面接枝提供了活性中心。

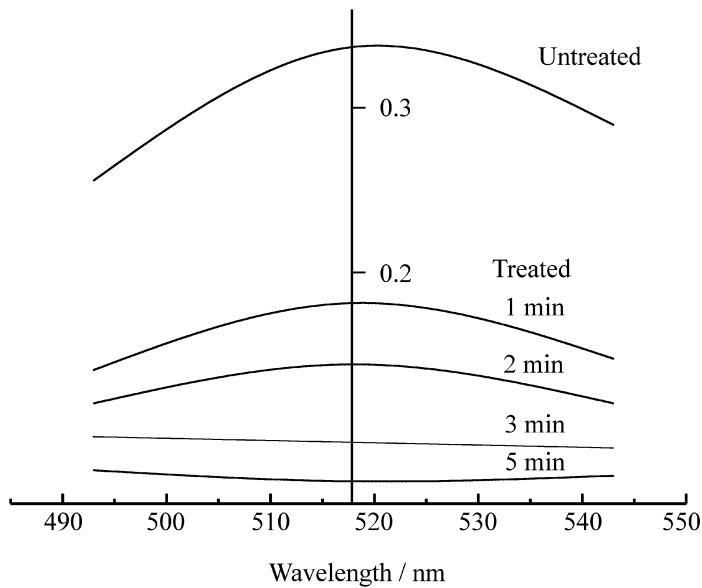


图 4 520 nm 峰随等离子处理时间的变化

Fig. 4 Changes of 520 nm peaks with plasma processing time

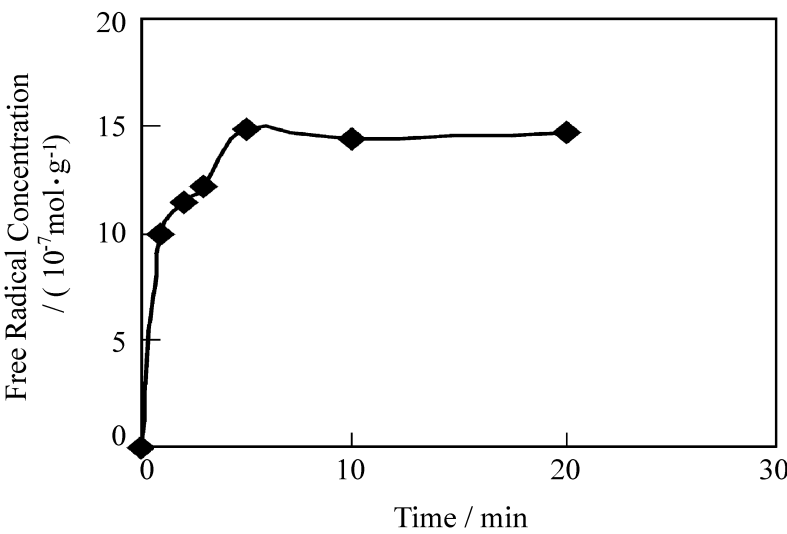


图 5 等离子处理时间对自由基浓度的影响

Fig. 5 Changes of free radical concentration with plasma processing time

许多研究者指出,低温等离子处理后的纤维表面活性随放置时间的延长而衰减^[8],但衰减的原因尚无定论。将低温等离子处理的纤维在空气中暴露一定时间后,再与 DPPH 溶液反应,测得纤维表面自由基浓度随放置时间的变化如图 6 所示。

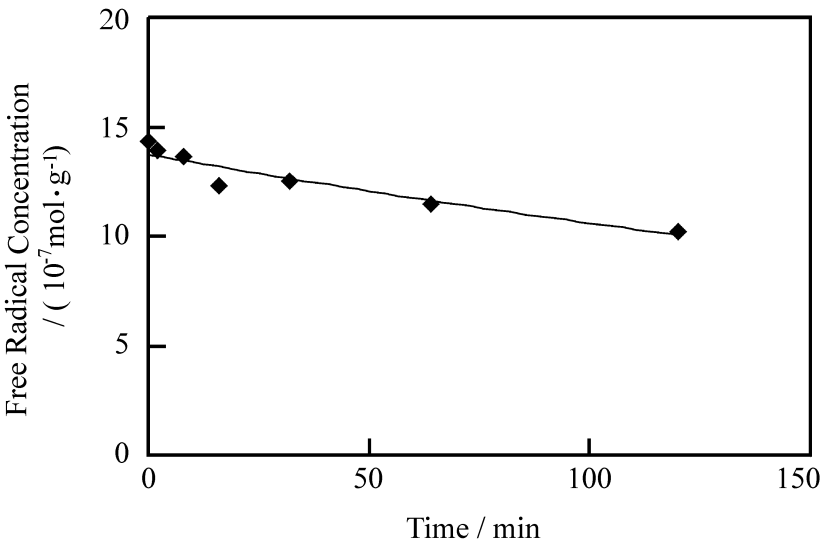


图 6 UHMPE 纤维表面自由基浓度的衰减

Fig. 6 Delay of radical concentration on UHMWPE fiber surface

由图 6 可见,纤维表面的自由基浓度随纤维放置时间的延长而衰减。暴露 2 h 后衰减了近 1/3。因此,在纤维放置过程中,纤维表面自由基浓度的下降可能是表面活性衰减的原因之一。

2. 3 纤维对亚甲基蓝的吸附和解吸附

亚甲基蓝是一种染色剂,对紫外光敏感。在紫外光谱图中,664 nm 处有亚甲基蓝的特征吸收峰。若以该吸收峰的强度对亚甲基蓝溶液的浓度作图,可得图 7 的标准曲线。由图可见,该吸收峰的强度与亚甲基蓝溶液的浓度成正比。因此,测定该吸收峰强度的变化,可知溶液中亚甲基蓝浓度的变化。

将经低温等离子处理的 UHMWPE 纤维浸泡

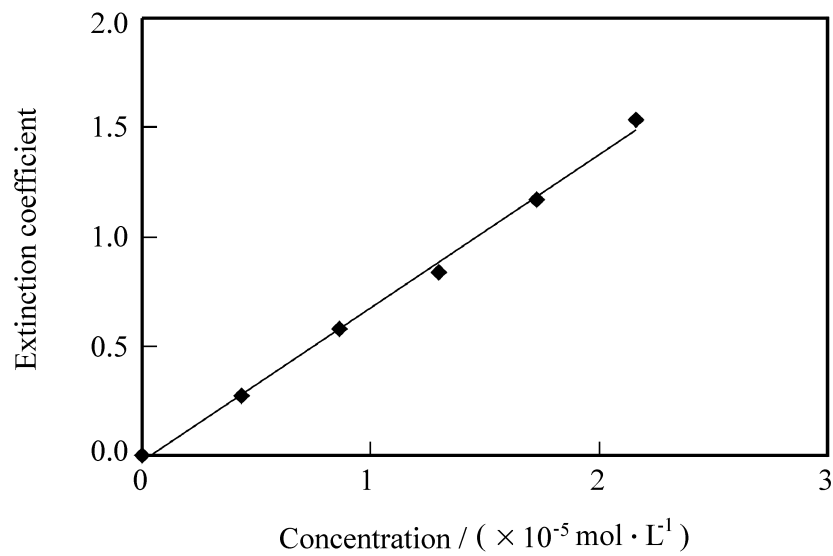


图 7 亚甲基蓝消光度与浓度的关系
Fig. 7 Relationship between the extinction coefficient and its concentration

在 2.16×10^{-5} mol/L 的亚甲基蓝溶液中, 由于纤维表面对亚甲基蓝有物理和化学吸附作用, 使亚甲基蓝分子被吸附在纤维表面, 溶液本体的浓度下降。表 1 展示了纤维等离子处理时间对 664 nm 吸光度的影响。由表可见, 纤维经低温等离子处理 5 min 后, 664 nm 处吸收峰的吸光度从 1.451 下降到 1.104。这一结果表明, 纤维经等离子处理后, 对亚甲基蓝的吸附能力增强, 使得溶液的亚甲基蓝浓度下降。

将吸附了亚甲基蓝的纤维清洗后置于 90 °C 的热水中煮, 使被吸附的亚甲基蓝分子脱落, 在一定时间内亚甲基蓝分子脱落的多少反映了纤维对亚甲基蓝吸附的强弱。脱落量的多少可通过溶液中亚甲基蓝浓度的测定获知。

图 8 是 UHMWPE 纤维的亚甲基蓝解吸附图。由图 8 可见, 随水煮时间的延长, 纤维表面的亚甲基蓝分子不断被解吸附出来, 并逐渐趋于恒值。等离子处理时间越长, 解吸附出来的亚甲基蓝分子越多, 到达解吸附平衡的时间也越长。等离子处理 5 min 的纤维要水煮 130 min 才达到解吸附平衡, 而处理 1 min 的纤维水煮 100 min 就已达解吸附平衡。这一结果表明, 随着等离子处理时间的延长, 纤维表面的吸附能力增强, 吸附了更多的亚甲基蓝分子, 因而解吸附的量也增多, 纤维对亚甲基蓝的吸附也更牢固, 要水煮更长时间才能达到解吸附平衡。

实验发现, 等离子处理纤维与亚甲基蓝溶液作用后, 溶液的紫外光谱在 196 nm 处也发生了明显的变化。由图 9 可见, 等离子处理 1 min, 196 nm 峰的吸光度为 0.25, 而等离子处理 5 min 的吸光度达 1.25, 增加到 5 倍。这表明, 经低温等离子处理, 纤维表面产生了对 196 nm 具有活性的基团。探明该基团的结构, 有助于了解低温等离子处理的机理。

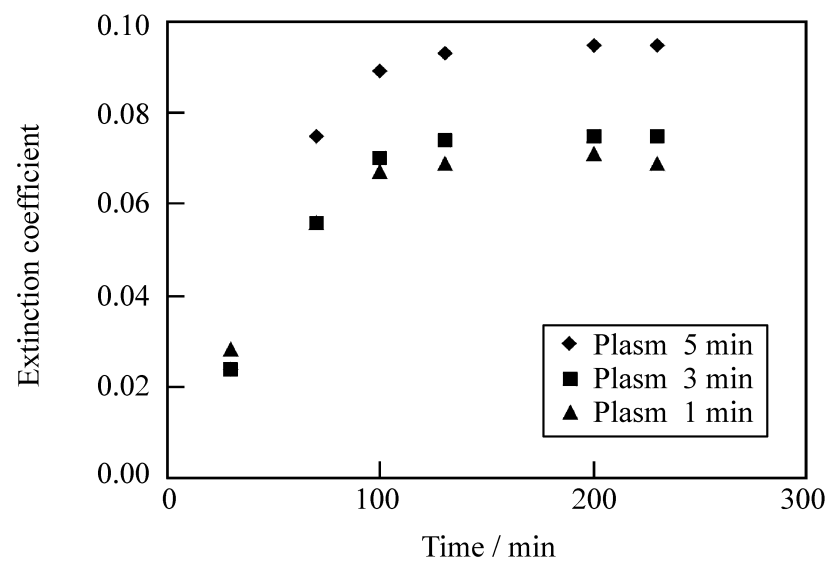


图 8 亚甲基蓝解吸附图
Fig. 8 Deabsorption of methene blue

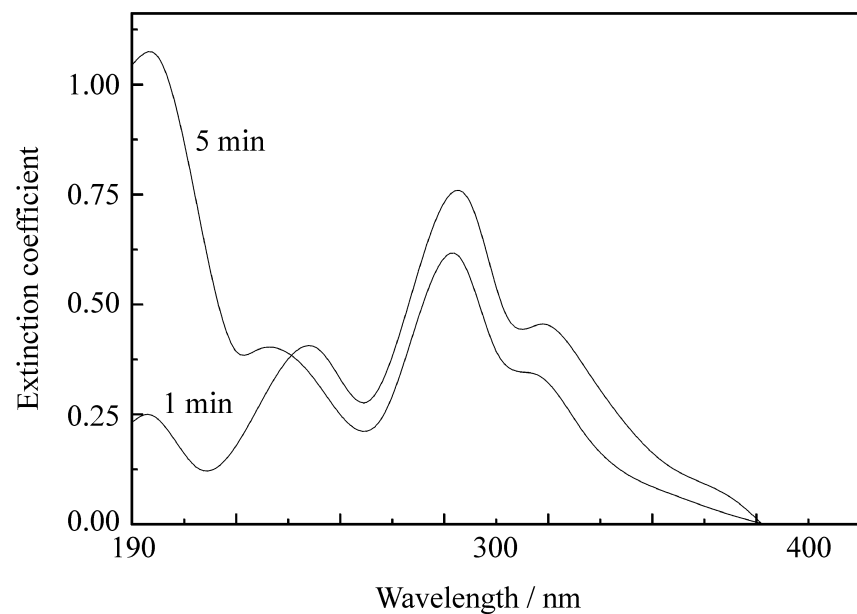


图 9 196 nm 峰变化
Fig. 9 Change of 196 nm peak

一般认为, 低温等离子处理产生的自由基与氧反应, 可使纤维表面产生 -COOH、-OH 等活性基团, 196 nm 峰的变化, 是否可能与含氧的活性基团有关? 为证实这一推测, 分别用甲基丙烯酸缩水甘油

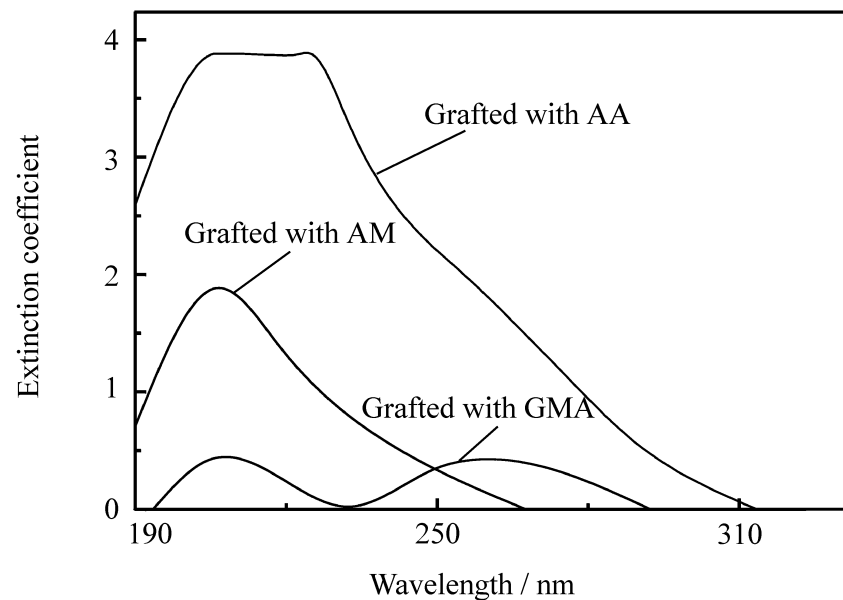


图 10 接枝纤维的 196 nm 峰
Fig. 10 196 nm peaks of grafted fibers

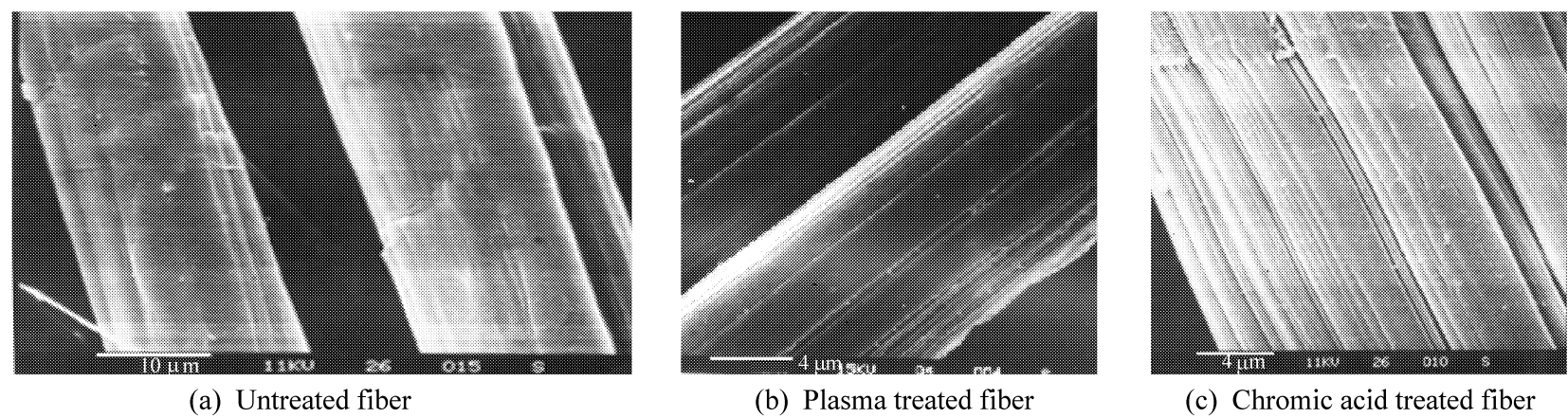


图 11 UHMWPE 纤维电镜照片
Fig. 11 SEM photographs of UHMWPE fibers

油酯 (GMA)、丙烯酸 (AA) 和 丙烯酰胺 (AM) UHMWPE 纤维进行表面接枝, 将接枝纤维分别与亚甲基蓝溶液作用, 考察其紫外光谱的变化, 结果如图 10。由图 10 可见, 分子中没有活性氢的 GMA 接枝的纤维, 196 nm 峰的强度最低, 而分子中含有活性氢的 AA 和 AM, 特别是含羧基的 AA 接枝的纤维, 196 nm 峰的强度显著增大。由此证明, 196 nm 峰的强度确实与纤维表面的含活性氢基团密切相关。经低温等离子处理, 纤维表面很可能产生了与 196 nm 峰有强烈作用的羧基等基团。

2.4 纤维的表面形貌

图 11 是等离子处理前后 UHMWPE 纤维的电镜 (SEM) 照片。由图 11 可见, 未处理纤维表面光滑, 仅有少量沟槽。经等离子处理后纤维表面被刻蚀, 产生凹槽状条纹, 且随等离子处理时间延长, 凹槽加深, 比表面积增大, 有利于纤维与基体树脂的结合。但与铬酸氧化处理相比, 等离子处理纤维表面的凹槽, 明显不如铬酸处理刻蚀那样深、密, 表明等离子处理对纤维的损伤较小。表 1 的失重率数据证明, 等离子刻蚀对纤维质量的损失极小, 处理 5 min 失重率不到 0.1%; 而铬酸氧化刻蚀, 对纤维的损伤较大, 80 ℃ 下氧化处理 10 min 就使纤维质量损失 2% 以上。

2.5 XPS 分析

图 12 是低温等离子处理 1 min 后 UHMWPE 纤维表面元素的 XPS 谱。图中 - 285 eV 附近为 C_{1s} 峰, - 533 eV 附近为 O_{1s} 峰。若以两者峰高比 [O_{1s}] / [C_{1s}] 表示氧元素和碳元素的相对含量, 结果如表 1。由表可见, 经低温等离子处理 1 min, 纤维表面的含

氧量增加了 1 倍, 表明等离子处理使纤维表面产生了含氧基团, 有利于纤维与基体树脂的界面结合。

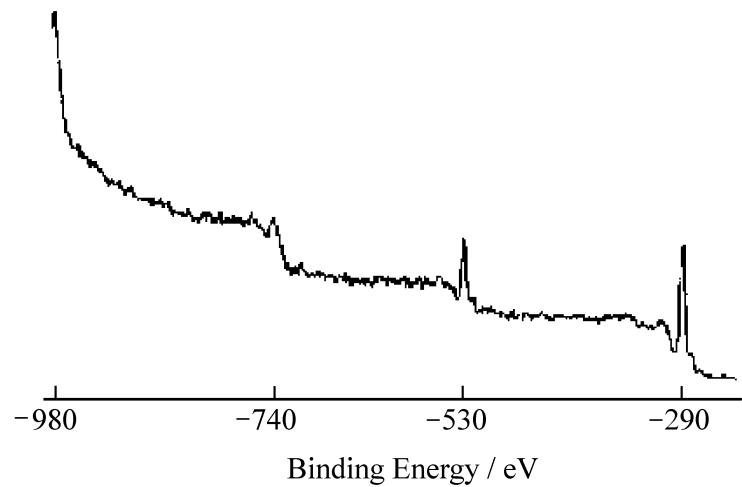


图 12 等离子处理 UHMWPE 纤维的 XPS 谱
Fig. 12 XPS spectrum of plasma treated UHMWPE fibers

2.6 复合材料的层间剪切强度

表 1 展示了等离子处理对 UHMWPE 纤维 / 环氧复合材料 (纤维体积含量 50%) 层间剪切强度的影响。由表可见, 等离子处理有效地提高了 UHMWPE 纤维 / 环氧复合材料的层间剪切强度, ILLS 从未处理的 5.98 MPa 提高到经 5 min 处理的 18.1 MPa, 提高了 3 倍以上。

综上所述, 低温等离子处理对 UHMWPE 纤维产生多方面的作用: (1) 刻蚀作用, 增加了纤维的比表面积, 有利于纤维与基体树脂产生机械锚合作用; (2) 氧化作用, 使纤维表面产生含氧活性基团, 可与基体树脂发生化学反应, 形成化学键; (3) 浸润作用, 提高了纤维的表面能, 增强了纤维对基体树脂的亲和力。等离子处理的这些作用, 有效地增强了纤维与基体树脂的界面结合, 提高了复合材料的层间剪切强度。

3 结 论

(1) 低温等离子处理提高了 UHMWPE 纤维对极性溶剂乙二醇的浸润性,减小了接触角。

(2) DPPH 和亚甲基蓝法证明,低温等离子处理使 UHMWPE 纤维表面产生了活性自由基,增强了纤维对亚甲基蓝的吸附性。

(3) 低温等离子处理使纤维表面产生沟槽,增大了纤维的比表面积,有利于纤维对基体树脂的机械锚合作用。

(4) 经低温等离子处理,有效地提高了 UHMWPE 纤维/ 环氧复合材料的层间剪切强度。

参考文献:

[1] 蔡忠龙, 冼杏娟. 超高分子量聚乙烯纤维增强复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

[2] 杨年慈. 超高分子量聚乙烯纤维 [J]. 合成纤维工业, 1991, 11(2):48- 54.

[3] 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- 13.

[4] 吴 越, 骆玉祥, 胡福增, 等. 液态氧化法处理超高分子量聚乙烯纤维 [J]. 功能高分子学报, 1999, 12(4): 427- 430.

[5] Netravali A N, Caceres J M, Thompson M O, et al. Surface modification of ultra-high strength polyethylene fibers for enhanced adhesion to epoxy resins using intense pulsed ion beam [J]. J Adhes Sci Technol, 1999, 13(11): 1331- 1342.

[6] Li Z F, Netravali A N. Surface modification of UHSOE fibers through allylamine plasma deposition [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 44(2): 333- 46.

[7] 骆玉祥, 吴 越, 胡福增, 等. 超高分子量聚乙烯纤维紫外接枝处理 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 29- 33.

[8] 吴人洁. 聚合物的表面与界面 [M]. 科学出版社, 北京: 1998. 185.