

UHMWPE纤维的PEW-g-MAH 涂层改性及性能研究

田永龙^{1,2}, 郭腊梅^{1,2}

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 201620;

2. 东华大学 产业用纺织品教育部工程研究中心, 上海 201620)

摘要: 为了提高超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维与环氧树脂之间的黏结性, 以马来酸酐接枝聚乙烯蜡(PEW-g-MAH)为表面功能处理剂, 对UHMWPE纤维进行表面涂层改性。详细介绍PEW-g-MAH的制备及纤维改性工艺, 并对纤维的力学性能、形态结构、红外光谱及单纤维抽出性能进行测试, 分析改性前后纤维表面极性基团、结晶度、断裂强度、表面形态及其与环氧树脂之间黏结性的变化。结果表明, 改性纤维表面引入了一定数量的极性基团而且变得更加粗糙, 纤维结晶度和断裂强度没有发生明显变化, 单纤维抽出试验表明改性后纤维与环氧树脂之间的黏结力提高了49.68%。

关键词: 超高分子量聚乙烯纤维; 纤维改性; 表面涂层改性; 马来酸酐接枝聚乙烯蜡; 界面黏结强度; 断裂强度; 红外光谱

中图分类号: TS 102.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-4033(2019)03-0022-04

Surface Modification of UHMWPE Fiber Using PEW-g-MAH

Tian Yonglong^{1,2}, Guo Lamei^{1,2}

(1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Engineering Research Center of the Ministry of Industrial Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyethylene wax grafted maleic anhydride (PEW-g-MAH) was used as surface treating agent and deposited on the UHMWPE fiber's surface by coating method to improve the adhesion between UHMWPE fibers and epoxy resin. The preparation of PEW-g-MAH and fiber modification process was introduced in detail, and the mechanical properties, morphological structure, infrared spectrum and single fiber pulling-out properties of the fiber were tested. The changes of surface polar groups, crystallinity, breaking strength, surface topography of fibers and adhesion between fiber and epoxy resin were studied. The results show that some polar groups are introduced onto the fiber surface and the fiber's surface became more roughness after finishing. The crystallinity and breaking strength of the fibers don't change significantly, and the bonding strength between the modified fibers and epoxy resin increases by 49.68%.

Key words: UHMWPE Fiber; Fiber Modification; Surface Coating Modification; PEW-g-MAH; Interface Bond Strength; Breaking Strength; Infrared Spectrum

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是继碳纤维和芳纶纤维之后出现的第3代高性能纤维, 具有优异的物理机械性能, 以及耐化学

性、耐磨性、密度低等许多优异性能, 其在海洋产业、航空航天、安全防护等领域具有广泛的应用前景, 其中UHMWPE纤维防护织物主要

是针织品^[1], 用于防切割、防刺、防链齿等领域, 如手套、击剑套服、防护头盔等。然而, 由于UHMWPE纤维的表面能较低, 纤维表面缺乏极

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(102552016011)。

专利名称: 一种改性超高分子量聚乙烯纤维的制备方法(ZL 201610422582.1)。

作者简介: 田永龙(1988—), 男, 博士生。主要从事超高分子量聚乙烯纤维表面涂层改性方面的研究。

通讯作者: 郭腊梅(1962—), 女, 教授, 博士。E-mail: nhytian@163.com。

性基团,使得其表面加工性能较差^[2-5],集中体现在纤维与树脂基体之间的界面结合力较低,而且纤维易产生静电。因此,为了进一步拓展 UHMWPE 纤维的应用范围,对其进行特定的改性处理具有十分重要的意义。

目前,国内外关于 UHMWPE 纤维的改性方法主要有表面化学氧化法^[6]、等离子体改性^[7]、表面接枝改性^[8]、表面涂层改性^[9]、辐射改性^[10]、交联改性^[11]等。但是,近几年很少有新的改性方法出现,而原有改性方法又都存在缺陷,如资金投入大、对设备要求高、环境污染严重等。因此,对 UHMWPE 纤维的改性研究仍需要进一步完善和发展,以满足工业化生产需要。

本文在前人研究的基础上,制备马来酸酐接枝聚乙烯蜡(PEW-g-MAH)表面功能处理剂,并使用其对 UHMWPE 纤维进行表面改性处理,提高 UHMWPE 纤维表面粗糙度和表面极性,从而提高 UHMWPE 纤维与环氧树脂之间的黏结力,为 UHMWPE 纤维的表面改性提供一种新方法。

1 试验

1.1 材料与试剂

材料:UHMWPE 纤维(SK-75, DSM 公司)。

试剂:PEW-g-MAH(自制), E-51 型环氧树脂、HZ8801 固化剂(南京昊卓材料科技有限公司),过氧化二苯甲酰(BPO,化学纯,上海中利化工厂助剂分厂),丙酮(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),煤油(试剂级,上海麦克林生化科技有限公司)。

1.2 PEW-g-MAH 的制备

以马来酸酐(MAH)为接枝单体,以过氧化二苯甲酰为引发剂,使用溶液法制备 PEW-g-MAH。所

用材料及条件为:聚乙烯蜡(PEW) 10.0 g, MAH 1.4 g, BPO 0.1 g;反应温度为 110 ℃;反应时间为 60 min。试验操作如下:首先,在三口烧瓶中加入一定量的 PEW、MAH 和二甲苯(溶剂),加热溶解并搅拌;待 PEW 和 MAH 完全溶解后,升温至反应温度,开始滴加 BPO 并计时;反应结束后,将反应物倒入盛有大量丙酮的烧杯中,剧烈搅拌,得到大量白色沉淀,经抽滤和 3 次丙酮洗涤后干燥备用。最后通过滴定法^[12]测得 PEW-g-MAH 的接枝率为 2.95%。

1.3 UHMWPE 纤维的涂层处理

UHMWPE 纤维经丙酮浸泡 30 min 后洗涤,除去纤维油剂和其他杂质后烘干备用。按照 PEW-g-MAH:煤油:BPO 为 5.00:95.00:0.01(质量比)的比例配制纤维处理液,然后对 UHMWPE 纤维进行浸轧处理,浴比为 30:1,轧余率为 110%。将试样在 50 ℃下烘干,然后在 110 ℃下焙烘 5 min,再经水洗及 50 ℃烘干后得到改性 UHMWPE 纤维。

1.4 性能测试

1.4.1 力学性能

参照 GB/T 31290—2014《碳纤维 单丝拉伸性能的测定》,采用 LLY-06 型电子纤维强力仪(山东莱州电子仪器公司),测试单纤维的力学性能。测试夹距为 20 mm,拉伸速率为 10 mm/min,纤维用夹片加持以防打滑,每个样品测试 30 次,结果取平均值。

1.4.2 纤维表面形态和结构

采用 Nicolet6700 型傅立叶红外光谱仪测试改性前后 UHMWPE 纤维表面官能团的变化;采用 Quanta250 型环境扫描电子显微镜观察纤维表面形态;采用 Saxessmc2 型 X 射线散射仪分析改性前后 UHMWPE 纤维的结晶度。

1.4.3 单纤维抽出试验

采用 LLY-06 型电子纤维强力仪(山东莱州电子仪器公司)进行单纤维抽出试验,测试夹距为 20 mm,拉伸速率为 20 mm/min,每个样品测试 10 次,结果取平均值。单纤维抽出试验的示意图如图 1 所示。

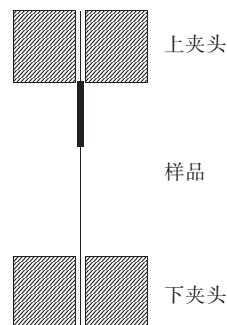


图 1 单纤维抽出试验示意图

用黏结强度来表征纤维与环氧树脂之间的黏结性能,黏结强度计算公式见式(1)。

$$\text{黏结强度} = \text{实测强度} \div H \quad (1)$$

式中: H 为纤维在树脂中的包埋长度,mm。

2 结果与分析

2.1 改性前后 UHMWPE 纤维的力学性能

对改性前后的 UHMWPE 纤维进行拉伸性能测试,以评价改性处理对 UHMWPE 纤维力学性能的影响,测试结果见表 1。

表 1 改性前后 UHMWPE 纤维拉伸性能测试结果

项目	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸 长率/%	拉伸模量/ (cN·dtex ⁻¹)
未改性	38.83	3.18	1 100.01
改性	39.10	3.12	1 242.39

由表 1 可知,改性 UHMWPE 纤维的断裂强度和拉伸模量与未改性 UHMWPE 纤维相比变化不大,表明此改性方法对 UHMWPE 纤维的力学性能影响不大。

2.2 PEW-g-MAH 的红外光谱图

纯 PEW 和 PEW-g-MAH 的红

外光谱图如图2所示。

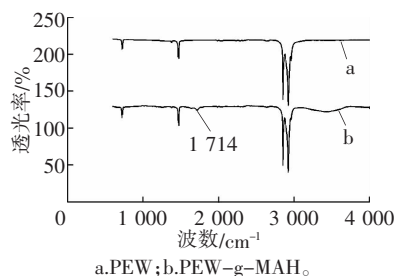


图2 PEW和PEW-g-MAH的红外光谱图

由图2可知,与纯PEW相比,经提纯后的PEW-g-MAH的红外光谱图在 1714 cm^{-1} 处出现较强的羰基吸收峰,证明MAH已经接枝到了PEW的分子链上。

2.3 改性前后 UHMWPE 纤维的红外光谱图

改性前后 UHMWPE 纤维的傅立叶红外光谱图如图3所示。

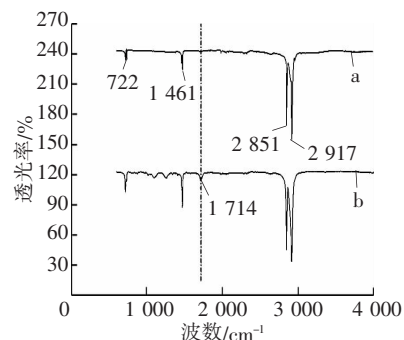


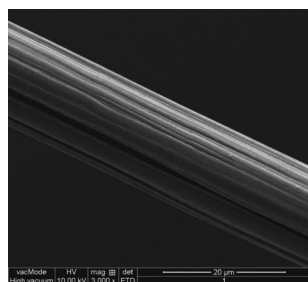
图3 改性前后 UHMWPE 纤维的红外光谱图

由图3可知,未改性和涂层改性 UHMWPE 纤维的红外光谱相似,其中在 722 、 1461 、 2851 、 2917 cm^{-1} 处分别出现了 UHMWPE 纤维的亚甲基平面摇摆振动峰、亚甲基非对称改变振动峰、亚甲基对称伸缩振动峰和亚甲基非对称伸缩振动峰。经5%PEW-g-MAH涂层改性后,UHMWPE纤维的红外光谱在 1714 cm^{-1} 附近出现了较强的羰基吸收峰,这表明经过涂层改性后纤维表面引入了一定数量的极性基团,这在一定程度上改善了

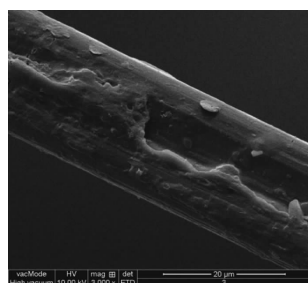
UHMWPE 纤维与极性基体的黏接性能。

2.4 改性前后 UHMWPE 纤维的表面形态

改性前后 UHMWPE 纤维的表面形态如图4所示。



(a)未改性纤维



(b)5%PEW-g-MAH 改性纤维

图4 改性前后 UHMWPE 纤维的表面形态

由图4可知,未改性UHMWPE纤维表面光滑并且存在轴向的沟槽,而改性 UHMWPE 纤维的表面轴向沟槽被 PEW-g-MAH 不完全填覆而变得不清晰,而且纤维表面由光滑变得粗糙,粗糙的表面可以增加 UHMWPE 纤维与基体之间的机械啮合作用。

2.5 改性前后 UHMWPE 纤维的 X 衍射分析

改性前后 UHMWPE 纤维的 XRD 图谱如图5所示。

由图5可知,未改性纤维和改性 UHMWPE 纤维均在 21.68° 和 24.04° 处出现了 UHMWPE 纤维的(110)和(200)晶面的特征衍射峰,表明 UHMWPE 纤维改性前后的结晶度没有发生变化,均为65.95%,这表明改性工艺过程对纤维的晶

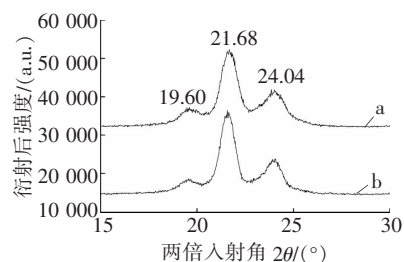


图5 改性前后 UHMWPE 纤维的 XRD 图谱

型和结晶度不会产生影响。

2.6 单纤维抽出强度

单纤维抽出强度的测试结果如图6所示。

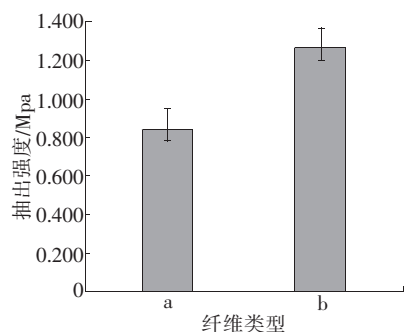


图6 单纤维抽出强度测试结果

a.未改性纤维;b.5%PEW-g-MAH 改性纤维。

由图6可知,经5%PEW-g-MAH改性后,UHMWPE纤维与环氧树脂之间的黏结强度由原来的0.849 Mpa提高到1.271 Mpa,提升了约49.68%。这是因为本文设计的PEW-g-MAH作为纤维和树脂的中间过渡层,其分子中存在疏水长链烃段和极性基团,它们分别与UHMWPE纤维和环氧树脂具有一定的相容性;此外,在纤维改性加工的过程中,烃链与烃链之间在引发剂BPO的作用下可产生一定数量的化学交联,对黏接牢度产生贡献,而且经过涂层改性后,纤维的表面粗糙度增大,增加了环氧树脂与纤维的机械啮合作用,进一步提高了纤维与树脂基体之间的黏结力。

3 结论

本文使用 PEW-g-MAH 表面

处理剂对UHMWPE纤维进行涂层改性,以改善UHMWPE纤维与环氧树脂之间的黏结性,经性能测试,得出以下主要结论。

3.1 红外光谱分析表明,经PEW-g-MAH涂层改性的UHMWPE纤维的表面引入了一定数量的极性基团。

3.2 X衍射和拉伸性能测试结果表明,改性UHMWPE纤维的结晶度和拉伸性能与改性前相比基本没有发生变化。

3.3 扫描电镜观察结果表明,改性UHMWPE纤维的表面粗糙度得到提升。

3.4 单纤维抽出试验结果表明,经过PEW-g-MAH改性后,UHMWPE纤维与环氧树脂之间的黏结强度由原来的0.849 Mpa提高到1.271 Mpa,提升了49.68%。

参考文献

- [1]刘晓巧,孟家光,田萌.UHMWPE纤维立体成形针织复合材料的设计制作[J].针织工业,2017(2):21-24.
- [2]赵晓琳,杜建华,杨宏伟,等.超高分子量聚乙烯纤维的表面改性[J].粉末冶金技术,2015,33(1):58-63.
- [3]FAZAL A, FANCEY K S. Viscoelastically generated prestress from ultra-high molecular weight polyethylene fibres[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(16):5559-5570.
- [4]KIM T, JEON S. Coloration of ultra high molecular weight polyethylene fibers using alkyl-substituted monoazo yellow and red dyes[J].Fibers and Polymers, 2013,14(1):105-109.
- [5]李建利,张新元,贾哲昆,等.超高分子量聚乙烯纤维性能及生产现状[J].针织工业,2016(6):21-25.
- [6]李春阳,李微微,李瑞培,等.超高分子量聚乙烯纤维液相氧化改性及其橡胶基复合材料制备[J].现代化工,2015,35(2):77-82.
- [7]YAKUSHEVA D E, YAKUSHEV R

M, OSCHEPKOVA T E, et al. Properties of ultra high molecular weight polyethylene fibers after ion beam treatment [J].Journal of Applied Polymer Science, 2011,122(3):1628-1633.

[8]XING Z, WANG M, LIU W, et al. Effect of radiation grafting polymerization on the properties of UHMWPE fiber [J].Polymer Materials Science and Engineering, 2013,29(10):36-40.

[9]HU W, ZENG Z, WANG Z, et al. Facile fabrication of conductive ultrahigh molecular weight polyethylene fibers via mussel-inspired deposition[J].Journal of Applied Polymer Science, 2013,128(2):

1030-1035.

[10]张晓娇,魏征,张立群.大剂量范围电子束辐照超分子量聚乙烯纤维结构与性能研究[J].高分子通报,2014(10):86-91.

[11]XU M, ZHAO G. Surface crosslinking modification of UHMWPE fibers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012,28(10):5962.

[12]王玉东,赵清香,刘民英,等.马来酸酐接枝改性高密度聚乙烯引发剂的选择[J].郑州大学学报,1995,27(2):54-58.

收稿日期 2018年10月20日

信息直通车

“针织书屋”淘宝店欢迎您!

为方便广大读者购买针织类相关书籍、期刊和资料,本刊特在淘宝网上开设“针织书屋”网店,欢迎读者光临,订阅相关书籍。

《针织工业》,全国中文核心期刊,是针织行业权威专业期刊,月刊,邮发代号6-24,国内定价15元/期,全年12期共计180元(含邮费)。

《针织大圆机实用宝典》是针织大圆机生产及使用的必备工具书,对针织大圆机技术人员在实际工作中遇到的各类技术问题进行了详细解答,可以帮助技术人员更加深入地理解大圆机的原理、性能、调试方法以及面料生产的相关工艺。

《针织工程手册 染整分册》(第2版)系统介绍了各类纤维针织物及纱线、合纤丝的练漂、染色、印花、后整理等工艺,也对针织厂漂染化验、漂染用水及废水处理做了详细叙述,在阐述各种加工工艺时都附有实际案例,便于读者查阅。

读者可扫描右下方二维码,直接进入淘宝网“针织书屋”界面购买或了解其他详情。

地址:天津市南开区鹊桥路25号《针织工业》编辑部

邮编:300193

电话:022-27380390-8116

传真:022-27384456

联系人:刘老师(13352067246)

网店:<http://zhenzhishuwu.taobao.com>

