

文章编号 :0253-9721(2006)11-0036-05

常压氩等离子体改善超高分子量 聚乙烯纤维的界面性能

姜生¹, 晏雄², 蔡永东¹

(1.南通纺织职业技术学院,江苏南通 226007; 2.东华大学 教育部纺织面料技术重点实验室,上海 201620)

摘要 改变低温常压氩等离子体处理条件,考察处理后超高分子量聚乙烯纤维束强度与环氧树脂层间剪切应力与各变化因子的关系曲线,通过比较性能的变化,研究氩等离子体处理条件对纤维界面性能的影响。观察处理后纤维束纵向的微观结构,测试用最优化工艺参数处理的纤维束制成的纤维增强复合材料的单向性能,进一步论述等离子体处理对纤维束黏合性能的影响。

关键词 超高分子量聚乙烯纤维; 氩等离子体; 层间剪切; 纤维增加复合材料

中图分类号:TQ342 文献标识码:A

Improvement of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers' interface property by atmospheric argon plasma

JIANG Sheng¹, YAN Xiong², CAI Yong-dong¹

(1. Nantong Textile Vocational Technology College, Nantong, Jiangsu 226007, China;

2. The Key Laboratory of Textile Science and Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract The curves showing the relationship between the strength of the ultrahigh molecular weight polyethylene fiber bundle treated by atmospheric argon plasma and the epoxy resin interlaminar shear strength were investigated by varying technical conditions of low temperature and atmospheric argon plasma. The effect of argon plasma conditions on the fibers' interface property was studied by comparing the changes of the strength of fiber bundle and the interlaminar shear strength. The influences of plasma treatment on bonding properties of fiber assemblies were further discussed by observing longitudinal microstructure of the treated tow and testing unidirectional properties of fiber reinforced composite which was made of the treated fiber tow by optimum technical parameters.

Key words ultrahigh molecular weight polyethylene fiber; argon plasma; interlaminar shear; fiber reinforced composite

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维具有高结晶度、高取向度,该特征赋予纤维高强、高模、高耐磨等优良的力学性能,而且纤维材料质轻,还具有良好的耐化学、耐冲击、不吸水、生物相容性等优点,是一种很有发展前途的产业用纤维。由其作增强体的复合材料具有质轻、高强、高模和耐磨、耐冲击性能。

但超高分子量聚乙烯纤维并没有因为性能优越而得到很好的应用,这主要是受纤维本身的缺陷所制约。一方面 UHMWPE 纤维熔点低(常在 145 ℃左

右),纤维材料及复合材料加工和使用时对温度的敏感性大,使其加工温度一般不超过 135 ℃,现通过分子间生成架桥结构,已可使纤维耐受 220 ℃的高温^[1];另一方面由于纤维大分子没有极性基团,表面光滑且没有活性点,使纤维复合材料的界面黏合性能极差,这是限制其在复合材料领域中应用的“瓶颈”。只有对纤维材料进行表面改性才能使纤维在复合材料的应用中获得新生。

提高纤维材料黏合性能的表面改性技术,不仅

收稿日期:2005-05-16 修回日期:2005-09-12

作者简介:姜生(1971-),男,讲师,硕士。主要从事纺织材料改性的研究。

要求在处理过程中不改变纤维材料的本体组织,还应在提高纤维表面黏合性能的同时,将表面组织的损伤限制在极小的程度。本文以低温常压氩等离子体连续化处理 UHMWPE 纤维,以改善其性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

186.7 tex/200 f 超高分子量聚乙烯纤维,中国浙江宁波大成新材料股份有限公司生产;E-51618 环氧树脂,主要用于黏合剂、浇注、涂料、复合材料等,中国上海树脂厂生产;5769 固化剂,与环氧树脂的配比是 1:3 ~ 1:4;低密度聚乙烯薄膜,厚度 0.05 mm,密度 0.92 g/cm^3 ,市购;工业用氩。

1.2 样品制备

1.2.1 单纤维拔出试样的制作

复合材料的性能受界面结构的影响较大。单纤维拔出测试法是评价增强纤维表面改性效果好坏的重要手段。单纤维拔出试样制备的好坏是测试数据能否真实反应界面性能的关键,而纤维的埋置深度是否合理是样品制备好坏的重点。

单纤维的临界抽拔长度通常是用拉伸碎断法加以确定的。实验中由于采用的是纤维束,难以用此法来完成。利用经验公式包埋纤维长度不能大于纤维直径的 50 倍^[2],经反复实验最终确定包埋长度为 15 mm(约是纤维束直径的 30 倍)。抽拔试样的罐装如图 1 所示。

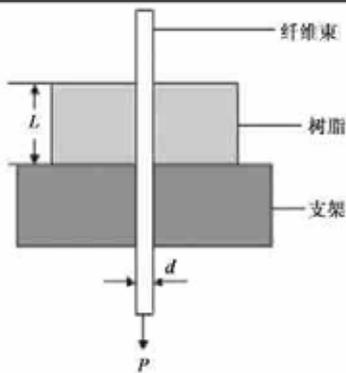


图 1 抽拔试样罐装示意图

纤维束上端由夹持器夹持,纤维束穿过抽拔空罐底部的小孔(小孔直径略大于纤维束直径,因为既要保证纤维束能顺利穿过,又要保证灌入的基体从小孔渗出量尽可能的少),空罐平放在支架平台上,纤维束下端加上预加张力。将环氧树脂与固化剂混

合好的基体灌入,经充分自然冷却后,切去下端就形成了抽拔试样。

1.2.2 纤维增强复合材料的制备

为了评价等离子体处理后纤维束对纤维增强复合材料所产生的效果,制作单向纤维增强复合材料进行性能研究。纤维复合材料的成型技术是复合材料研究和应用的关键。实验中采用手工成型加工技术。

将等离子体处理前、后的纤维束均匀平行缠绕在芯板上,而后按工艺要求^[3]与聚乙烯薄膜在大中华橡胶机械公司生产的平板硫化机上完成模压成型,制成纤维增强复合材料。

1.3 实验方法

1.3.1 常压等离子体处理

常压等离子体连续处理装置如图 2 所示。矩形电极长度为 25.00 cm,宽度为 5.50 cm,频率为 10 ~ 20 kHz,工作条件气压 $10^4 \sim 10^6 \text{ Pa}$ (实验采用频率为 11 kHz,氩气气压为 0.2 MPa 进行处理),两极板间间距通过垫片进行调节,实验间距为 1 mm。

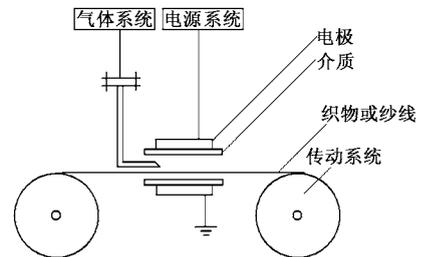


图 2 常压等离子体连续处理装置

1.3.2 纤维束力学性能测试

按 GB/T 14344—1993 在 SANS 公司的 CMT 5204 型电子多功能试验机上测试超高分子量聚乙烯纤维束的力学性能。实验中由于纤维束表面太光滑,常在拉伸过程中发生打滑失效,为此采用改装夹持装置以使夹持有效,改造后纤维束先在圆柱上缠绕几圈后再夹持。两夹持头间距为 $(250 \pm 1) \text{ mm}$,拉伸速度为 100 mm/min ,预加张力为 93 cN。

1.3.3 纤维束拔出测试

将制备好的纤维束拔出试样在 CMT5204 型电子多功能试验机上测试纤维束与环氧树脂的抽拔作用力。实验中上夹持装置为平台夹持,下夹持方式与纤维束力学测试夹持方式相同。两夹持头间距为 $(100 \pm 1) \text{ mm}$,拉伸速度为 2 mm/min ,预加张力为 93 cN。每个方案测 10 个样品^[4],层间剪切应力采用公式 $\tau_y = P_{\max} / \pi dl$ 进行计算后再平均求取每一方案

的最终层间剪切应力。式中： τ_y 为层间剪切应力； P_{max} 为抽拔过程中的最大拉伸作用力； d 为纤维束的直径； l 为纤维的包埋深度。

1.3.4 纤维微观形态测试

采用仪器为 JSM5600-LV 型扫描式电子显微镜，日本 JEOL 电子株式会社产。分辨率：高真空状态 3.5 nm；低真空状态 4.5 nm。放大倍数 18 ~ 300 000 倍。分别观察处理前后纤维束中单纤维纵向截面的微观结构。

1.3.5 纤维增强复合材料单向性能测试

纤维增强复合材料按 GB 1446—2005 规定的方法进行取样，所取样品距板材边缘 2 cm 以上，同时要避开有气泡、分层、翘曲的部位，分别按平行于纤维束、垂直于纤维束及与纤维束呈 45° 的方向取样，样品规格按 GB/T 3354—1982 规定的方法进行裁剪。

样品的厚度按 GB/T 13761—1992《土工布厚度测试方法》在 YG(B) 141D 型织物测厚仪上进行测试，样品宽度用游标卡尺测定。

力学性能测试在 CMT5204 电子多功能试验机上完成。在复合材料纵向拉伸时由于材料表面十分光滑，且拉伸强力很高，拉伸过程中常会在夹持钳口处发生打滑，实验中在夹持钳口处以 4 号氧化铝砂纸作为增强片。

2 结果与讨论

2.1 处理电压的影响

氩等离子体处理时间设为一定值，分别为 1、3、5 min，处理电压从 6.5 kV 升到 8.0 kV，将处理后的纤维束进行拉伸测试，结果见图 3。将处理后的纤维束分别制作成纤维束拔出试样，经测试计算后作图，结果见图 4。

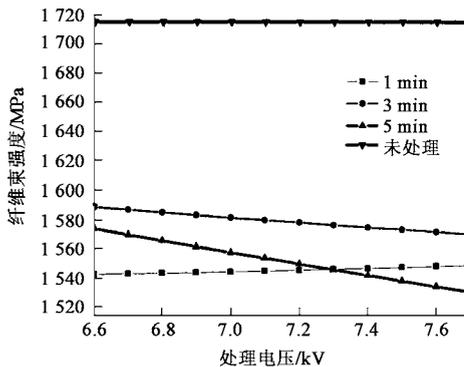


图 3 处理电压与纤维束强度关系

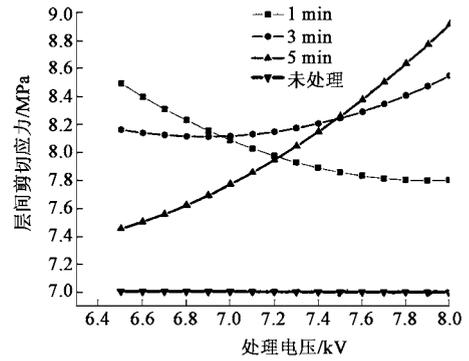


图 4 处理电压与层间剪切应力的关系

由图 3 可见，处理后的纤维束强度均比未处理纤维束的强度低（大约受损 10% 左右）。产生这种现象的主要原因是纤维束在处理前的准备过程中受到了损伤，在处理过程中纤维束表面因等离子体作用而受到了刻蚀作用，纤维浅表面受到损伤等；由图 4 可见，处理后的纤维束与环氧树脂界面的层间剪切应力较未处理纤维束均有了很大的提高，这主要是由于经等离子体处理后纤维束中的单纤维受到刻蚀作用，在纤维的表面产生了浅坑，纤维表面的粗糙度有了提高，所有这些使得纤维与树脂间有了机械啮合，所以才会有这种变化表现出来。

2.2 处理时间的影响

氩等离子体处理电压设为一定值，分别为 6 500、7 250、8 000 V，处理时间从 1 min 不断增加到 5 min，处理后的纤维束强度、层压剪切应力与处理时间的关系分别见图 5、6。

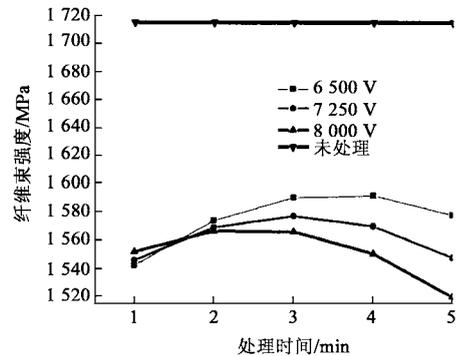


图 5 处理时间与纤维束强度的关系

由图 5 可见，处理后的纤维束强度均比未处理纤维束的强度低（大约受损 10% 左右）；由图 6 可见，处理后的纤维束与环氧树脂界面的层间剪切应力较未处理纤维束均有了很大的提高。产生这种现象的主要原因同 2.1 中所述一致。

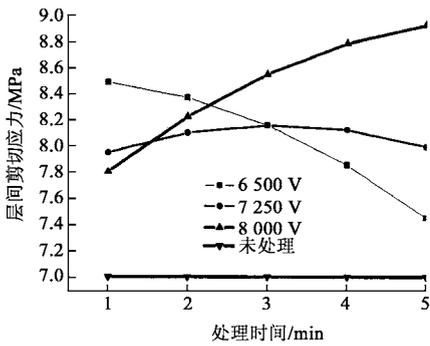


图 6 处理时间与层间剪切应力的关系

2.3 纤维束纵向外观形态结构

用扫描电镜对未处理的纤维束和经 7.8 kV 及 4 min 工艺条件处理后的纤维束进行了观察,其纵向外观形态如图 7 所示。可以看到,未处理纤维纵向表面光滑,纤维具有明显的原纤化结构特征;处理后的纤维表面粗糙度有了明显的增加,纤维表面有刻蚀而产生浅坑,这是使纤维束的界面性能得以改善的主要原因。

2.4 纤维增加复合材料的力学性能

处理电压在 6.5 ~ 8.0 kV 之间,处理时间在 1 ~ 5 min 的处理工艺区域,利用通用旋转组合设

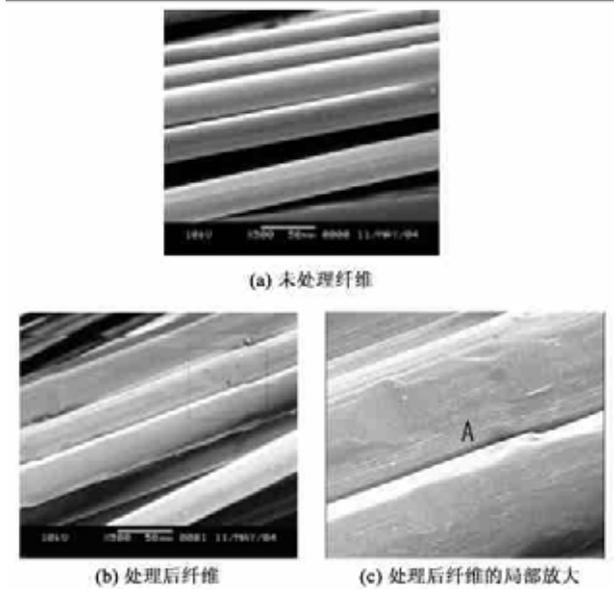


图 7 处理前后纤维的纵向外观形态

计方法,用随机方向搜索法^[5]得最优化工艺参数^[6]:时间 4.67 min,处理电压 7 370 V。经实验检验在这个工艺条件下处理后的纤维束能获得较强的界面性能和较小的损伤。

将用最优化工艺参数处理后的纤维束制成单向纤维增强复合材料,对其进行单向拉伸性能测试,结果见表 1。

表 1 纤维增强复合材料的单向拉伸力学性能

方向	热压工艺			纤维体积比/ %	复合材料强度/ MPa	
	温度/ °C	压力/ MPa	时间/ min		未处理	处理后
纵向	120	1.0	5	25	195.273 [#]	216.251 [#]
横向	135	0.5	15	15	5.220 [#]	5.795 [#]
45°偏轴向	135	0.5	15	15	2.954 [*]	3.321 [*]

注: * 表示的是偏轴向的剪切强度, # 表示的是拉伸强度。

从表 1 可以看出,经等离子体处理后的纤维增强复合材料的纵向、横向的拉伸强度和 45°偏轴向剪切强度均比未处理时提高了 11% 以上。这主要是由于纤维束经等离子体处理后界面性能得以改善。

3 结 论

纤维束经低温常压氩等离子体处理后,在大气中放置 15 d,纤维束与环氧树脂的层间剪切应力提高了 20% 左右(各组层间剪切应力平均值为 7 ~ 8.6 MPa,标准差为 0.2 ~ 0.5 MPa),且纤维束强度损伤较小。当改变处理电压和处理时间的某一因素

时,发现层间剪切应力呈现规律性的变化,每个因素都存在相应的最适合条件。以最优化处理工艺参数处理纤维增强复合材料后其力学性能提高,进一步说明等离子体处理使纤维束的界面性能获得了较大的改善。

通过低温常压氩等离子体改善超高分子量聚乙烯纤维的界面性能要实现工业化生产是可行的,随着工业化低温常压连续化等离子体处理装置研发的深入,超高分子量聚乙烯纤维的应用前景将更加广阔。

FZXB

(下转第 51 页)

参考文献:

- [1] 蔡忠龙, 冼杏娟. 超高模量聚乙烯纤维复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] Drazal L T, Madhukar M. Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties [J]. J Materials Science, 1993, 28 :569 - 610 .
- [3] 高小玲. PE/PE 复合材料的制备和界面性能研究 [D]: [硕士论文]. 上海: 东华大学, 2002 .
- [4] Li Z F, Netravali A N. Surface modification of UHSPE fibers through allylamine plasma deposition. II . effect on fiber and fiber/epoxy interface [J]. J Applied Polymer Science, 1992, 44 :333 - 346 .
- [5] 郁崇文, 汪军, 王新厚. 工程参数的最优化设计[M]. 上海: 东华大学出版社, 2003. 108 - 128, 187 - 191 .
- [6] 姜生. 介质阻挡放电氩等离子体处理超高分子量聚乙烯纤维的性能研究[D]: [硕士论文]. 上海: 东华大学, 2005 .