

低温等离子体对超高分子聚乙烯纤维表面改性研究

顾如茜, 于俊荣*, 陈 蕾, 诸 静, 胡祖明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 介绍了低温等离子放电技术的概念、原理、实施方法及其在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维表面改性方面的应用。综述了国内外低温等离子体对 UHMWPE 纤维表面改性的最新研究成果, 阐述了气体等离子体种类、处理功率和处理时间等因素对 UHMWPE 纤维表面改性效果的影响机理, 以及低温等离子设备对 UHMWPE 纤维表面改性连续化的初步尝试。通过等离子体处理, UHMWPE 纤维表面产生了很多纵向沟壑以及新的活性官能团, 从而使它与树脂的粘结性能明显改善, 浸润性也有所提高。

关键词: 低温等离子体; 超高分子量聚乙烯纤维; 表面改性

引言

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是继碳纤维、芳纶纤维之后的又一种高性能纤维。由于它耐化学腐蚀, 具有高强度、高模量、低密度以及其低廉的价格而成为一种极具竞争力的高性能纤维。UHMWPE 纤维一直被广泛应用于军事、医用和化工领域^[1,2]。其优良的耐冲击性能使其在防弹复合材料上广泛应用, 而其生物相容性则延伸了它在医用复合材料领域的应用; 良好的耐化学性能在水上用品等应用方面得以体现^[3]。然而, UHMWPE 纤维的高取向度、高结晶度以及非极性和高惰性, 使它与树脂基体的表面结合力较差, 难以与树脂基体产生化学交联^[3], 随着其应用的不断拓宽, 使 UHMWPE 纤维的表面改性技术成为了一个越来越重要的研究方向。针对 UHMWPE 纤维的表面处理方法主要包括液相氧化处理法^[3]、辐射表面接枝法^[4]和等离子处理法等^[4~6]。

相比于其它的处理方法, 等离子改性表面处理技术仅仅作用于纤维表面几个分子的深度内, 对纤维内部结构和力学性能的破坏极其有限^[4], 它是一种环境友好的实验方式, 并且处理效率高, 改性效果好, 对处理纤维的形状、大小以及结构具有普适性, 因此已经日渐成为了国际上对 UHMWPE 纤维进行表面改性的主流方式^[1]。随着近年来低温等离子表面改性技术的不断改进, UHMWPE 纤维的等离子改性已经逐步尝试连续处理以争取进入产业化阶段^[1]。

1 等离子放电技术

在物理学上提及“等离子”这一词条是指正极和负极的混合气体作为载流子(一般而言混合气体呈电中性), 在一定浓度下呈现电中性的载流子在库伦力的相互作用下产生的一种集体行为^[7]。这些等离子体一般产生于闪电球、极光和氦信号等情况下。想要得到连续的带电等离子体一般将直流或者交流电作用于气体物质, 由电激发等离子体的方法在最近几十年已经被大量实验, 并且现在这一领域已经取得了越来越广泛的应用^[7]。

等离子通常按照其载流子密度和电子的热能进行分类。对纤维进行处理并且通过载流子在纤维表面进行刻蚀或者涂覆, 这一方法被称之为辉光放电(GD, glow-discharge)^[7]。辉光放电一般在高能下进行, 纤维在气氛中表面被电离, 分子在气相中被解离, 在整个处理过程, 辉光放电都在室温下进行, 这是因

收稿: 2010-11-22; 修回: 2011-01-13;

基金项目: 国家 863 项目(编号: 2009AA034602);

作者简介: 顾如茜(1987—), 女, 东华大学材料学院 2010 级硕士研究生, 主要研究方向为高性能纤维改性;

*通讯联系人: E-mail: yjr@dhu.edu.cn, Tel: 021-67792945.

为这些带电基团都是由非常小的分子组成的, 正极离子和中性粒子通过电极得到的电能都可以忽略不计, 这也是此方法得以应用的优势之一^[7]。

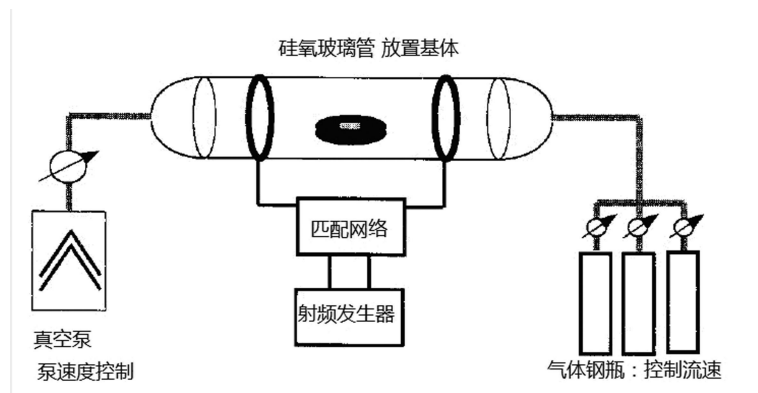


图 1 辉光放电反应器组成的原理图^[7]

Figure 1 Schematic set-up of a glow-discharge reactor

辉光放电反应器的简单原理图如图 1 所示, 反应气体(如 He、O₂、N₂、有机单体等)的流速可以由流量计控制, 而通过控制真空泵的回转速率来改变玻璃管内部的总压力^[7]。对于 UHMWPE 纤维等进行辉光放电等离子处理, 对其表面结构的处理效果主要受制于辉光放电的内部基本参数和外部实验参数的改变。除此之外, 反应基质的形状、种类、温度和材料表面的带电潜能都成为了决定最终改性效果的重要因素。这些参数的内在关联由图 2 可以清晰的展现出来^[7]。

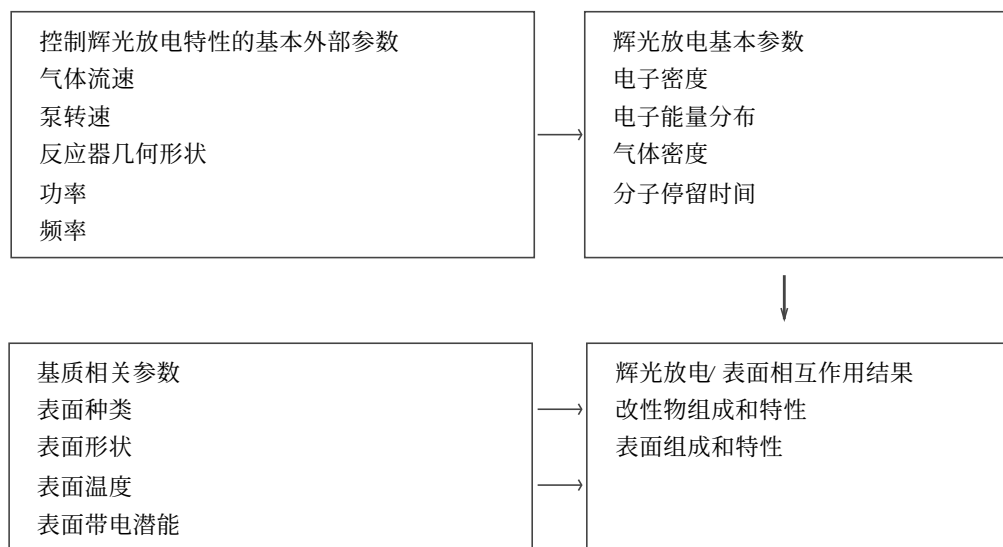


图 2 辉光放电控制参数和表面涂层和改性过程的相互关系

Figure 2 Interrelations of process parameters controlling the result of glow discharge-based surface coating and modification processes

采用辉光放电等离子技术对 UHMWPE 纤维等进行表面改性主要目的在于, 提高材料表面的分子粘结能力以及其表面亲水性能, 从而加深其在复合材料中的应用。近年来, 等离子处理气氛主要包括诸如氩气、氮气等的惰性气体、O₂、N₂、胺类物质和水蒸气等, 主要通过电激发在纤维表面产生含有[O]的官能团, 如 OH⁻、-C=O、-C-O 等。Lee 等^[8]通过实验证明了在 O₂ 和水蒸气下辉光处理 PE、PP、PS、PET、PMMA 等材料能显著增加其表面分子的粘结性能, 其中, 作用于 PE 纤维产生的效果最为明显。下文将详述 UHMWPE 纤维在低温等离子处理下的研究进展。

2 应用于 UHMWPE 纤维的等离子技术

由于 UHMWPE 纤维耐温性差的原因,对 UHMWPE 纤维进行等离子处理主要采用低温等离子处理方式,现阶段广泛采用的主要是电晕放电和介质阻挡放电两种放电模式。之所以这种方式可以广泛推行,主要是因为它在对聚乙烯纤维进行等离子改性过程中展现了如下优势^[5]: (1)属于干式工艺,无需进行三废处理; (2)作用时间短(几秒到几分钟); (3)对材料具有普适性; (4)反应温度低,改性只发生在材料表面层(几十到几百个纳米深度),因此不影响材料的固有特性; (5)工艺简单,操作方便。

UHMWPE 纤维的表面改性需要通过断开或者激活纤维表面的旧化学键并形成新的化学键才能实现,因为低温等离子体作为一种非热平衡等离子体,其中电子、亚稳态粒子、离子和光子的能量参数范围分别为 $0 \sim 20\text{eV}$ 、 $0 \sim 20\text{eV}$ 、 $0 \sim 2\text{eV}$ 和 $3 \sim 40\text{eV}$,而 $\text{H}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 化学键的键能是 $3.2 \sim 4.7\text{eV}$ 和 $2.6 \sim 5.2\text{eV}$ 。由此可见,低温等离子体大多数粒子的能量均高于这两种化学键的键能,这一数据表明,采用低温等离子体对 UHMWPE 纤维进行表面改性赋予其新的性能具有可能性^[5,6,9~11]。

采用低温等离子处理,对 UHMWPE 纤维性能最大的提升表现在纤维表面的粘结性能上,大大提高了纤维与基体树脂的结合能力。对于纤维表面的抗剪切强度用强力仪来测试,除此之外,对于处理前后的纤维通常还利用自由基清除法(DPPH)检测纤维表面自由基的产生和变化,并用 X 射线光电子能谱(XPS)分析表面元素、化学分析光电子能谱(ESCA)对纤维表面进行化学分析,通过扫描电镜(SEM)观察探讨了处理前后纤维表面形态结构的变化。用接触角表征纤维亲水性能的改变并且用原子力显微镜(AFM)来表征纤维放电处理后表面形态结构的变化^[5,12,13]。Moon 等^[14]用氩等离子体来处理 UHMWPE 纤维,等离子体在 UHMWPE 纤维表面上产生刻蚀点,而这些刻蚀点通过在 UHMWPE 纤维和树脂间的化学交联作用来增加其表面粘结性能,在氩等离子体处理时间较长后,UHMWPE 纤维表面的化学特性会改变,含氧基团减少,从而降低机械粘合作用。因此,通过化学交联作用而增加纤维表面粘结性的前提条件是 UHMWPE 纤维与树脂间相互浸润。采用同样的方式,Moon 等^[15]采用氧等离子体替代氩等离子体重复实验,研究 UHMWPE 纤维增强聚乙烯树脂复合材料的界面抗拉伸强度和断裂应力,发现断裂起点从处理前的纤维表面转移到了纤维内部,从而提升了纤维和树脂之间的粘结性能。纤维和树脂界面的粘结性能一般采用测试复合材料界面抗剪切强度或层间抗剪切强度(ILSS)来研究和判断,与 UHMWPE 纤维复合的基体树脂通常采用聚氨酯和环氧树脂等^[12,13,16,17]。吴涛等^[18]采用电晕放电对 UHMWPE 纤维进行了放电处理,结果发现纤维接触角从 87° 下降到 71° ,浸润性提高,而且表面产生了含氧基团,纵向沟槽增加,从而提高了纤维的表面粘结性,UHMWPE/环氧复合材料的抗剪切强度从未处理的 5.98MPa 提高到 14.3MPa 。而王书忠等^[19]也发现经过低温等离子处理,UHMWPE 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。

3 UHMWPE 纤维等离子改性的最新进展

等离子改性是现阶段对于 UHMWPE 纤维表面改性最佳的方法之一,这已成为国内外科发展的共识。近两年的研究一般集中于寻找等离子改性的最佳条件,从单一气体作为气氛转向多种气氛混合作用相互增强效果。Yeh 等^[12]研究了 $\text{He}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 作为气氛对 UHMWPE 纤维进行介质阻挡放电等离子改性,改变了三种气体的组成,调节了等离子处理时间和处理功率等参数,采用 UHMWPE 纤维与聚氨酯(PU)的剥离强度来表征纤维的表面粘结性的变化。实验表明,在 $\text{He}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 含量为 100/80/20 时,其剥离强度增加最为明显,是未处理前的 5 倍。另外, $\text{He}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 三种气体共同作用对剥离强度的提升要明显优于 He/O_2 和 He/N_2 两种组分组成的气氛。由此推断,在等离子处理过程中,可能会发生 O_2 和 N_2 的相互作用,由此加剧在纤维表面的刻蚀作用,产生更多的活性带电体^[12]。

此外,改变等离子体的浓度也会对 UHMWPE 纤维的表面性能产生一定的影响,Lorusso 等^[20]对等离子体使用剂量和纤维的表面微观硬度之间的关系进行了研究,实验表明,在低剂量等离子体作用下,

UHMWPE 纤维表面微观硬度提高了 85% 左右,但在高剂量作用下,对微观硬度几乎没有影响。Liu 等^[21, 22] 也做了相关方面的研究,对 UHMWPE 纤维进行 Ar 等离子体的处理后,纤维表面的浸润性能和表面硬度有了明显的提高,通过 FTIR 光谱的表征表明,纤维极性基团的产生(主要是羰基、羟基和羧基)是提高浸润性的原因所在,而硬度提高的原因是等离子和自由电子的轰击作用,使得 C—C 和 C—H 键断裂,产生了活性自由基,促进了分子链之间更多的交联作用,增加了分子间作用力,从而有利于纤维表面硬度的增加。

等离子体的处理时间和处理功率也会对纤维的表面改性效果产生一定的影响,Cireli 等^[23] 的研究表明,增加等离子处理时间可以有效提高 UHMWPE 纤维的表面改性程度,这是因为随着处理时间的增加或者处理功率的提高,纤维表面的化学组成发生了更加明显的改变,从而提高了纤维的化学和物理性能^[14]。

除此之外,Yeh 等^[12] 通过接触角测试得出处理后纤维的亲水性能与其等离子处理时间呈现正相关作用,通过 ESCA 和 FTIR 分析,在等离子处理后,UHMWPE 纤维表面的 C—C/C—H 产生了氧化和降解作用,产生了 C—O/C=O/COOH 等新的官能团^[24, 25],并且其表面的粗糙程度明显增加,这是其粘结性能和亲水性能提高的内因所在^[13]。

近年来,引入 AFM 来观测改性后的 UHMWPE 纤维,发现不同气氛对处理后的纤维表面形态也具有很大的影响。当仅采用 He 进行等离子处理时,纤维表面相对比较平滑,相比于未处理纤维产生了层状条纹。这可能因为 He 处理后在 UHMWPE 纤维的表面产生了 α 和 β 晶系的转变作用^[1, 25, 26],即从单斜晶系转化为了准六方晶系。在 He/O₂ 等离子体处理下会在 UHMWPE 纤维表面引入微孔,这可能是由于在处理过程中聚乙烯分子的交联和链断裂所引起的^[1, 27]。在 Ar 等离子体处理下纤维表面的刻蚀效果具有更明显的均匀性,而且处理后的纤维表面更加干净。而在 N₂ 等离子体下纤维表面形成微孔,并且产生了沟沟壑壑的崎岖状^[1, 28]。在 O₂ 等离子体下纤维表面可以看到按照取向重新排列的结果。相对于原来的结晶态,O₂ 下的刻蚀作用在一定的区域内趋于有选择性的进行^[1, 29]。图 3 所示的即为不同气体等离子体下的表面形态结构 AFM 图像^[1]。

此外,随着 UHMWPE 纤维等离子体改性的研究不断深入,将等离子改性技术更加成熟的运用到工业上成为了共识。Teodoru 等^[1] 已经在实验室中实现了 UHMWPE 纤维在大气压下进行等离子改性,它们采用了介质阻挡放电,分别在 Ar、He、He/O₂、N₂ 或者 O₂ 等离子体下进行。实验表明,纤维表面的极性官能团和表面的粗糙度都产生了显著的提高,从而推断纤维的表面粘结性能也会有很大的提高。

不过尚无文献对连续性等离子处理下的 UHMWPE 纤维表面的抗剪切强度进行具体的测试,缺乏在纤维表面粘结性提升的定量分析。这一点在今后的工作中可以继续展开,以增加连续化等离子放电在 UHMWPE 纤维表面改性中的实际应用价值。

4 UHMWPE 纤维等离子改性机理的探究

一般而言,UHMWPE 纤维表面经过等离子体处理后,与聚氨酯或者环氧树脂等复合后产生粘结性能提高的原因有三种可能性。首先是在纤维表面产生了裂纹从而增加了纤维与树脂间的结合力,其次是纤维表面在等离子处理下产生了活性官能团,可以与树脂基体产生化学相互作用,第三种可能是前两种原因的共同作用^[12]。而经过 AFM、SEM 分析的共同对比,纤维表面确实产生了裂痕,并且其表面改性的程度直接决定了纤维表面粘结性能的提升倍数。此外,采用红外光谱(FTIR)和 ESCA 探究发现,在等离子处理下,纤维表面会发生一定程度的 C—C/C—H 断裂,并且诱发产生新的官能团,从而增加纤维表面的粘结活性^[14]。Kostov 等^[30] 采用 N₂ 作为气氛,并用 XPS 对 N 元素进行跟踪,实验表明,在 UHMWPE 纤维表面产生了一C—N,等离子体进入 UHMWPE 形成了化学键,而不是由元素的自聚集在纤维表面堆积。因此,根据现有的实验研究结果可以推断,UHMWPE 纤维表面粘结性能的提升可能是因为纤维表面产生了沟壑,增加了比表面积,并且有活性基团产生,从而增加了纤维的复合效果。

Lin 等^[16] 提出对于 UHMWPE 纤维等离子改性,纤维表面发生的主要是链断裂和交联作用。在 O₂ 等离子体处理下的可能反应如机理图 1 所示^[26]。

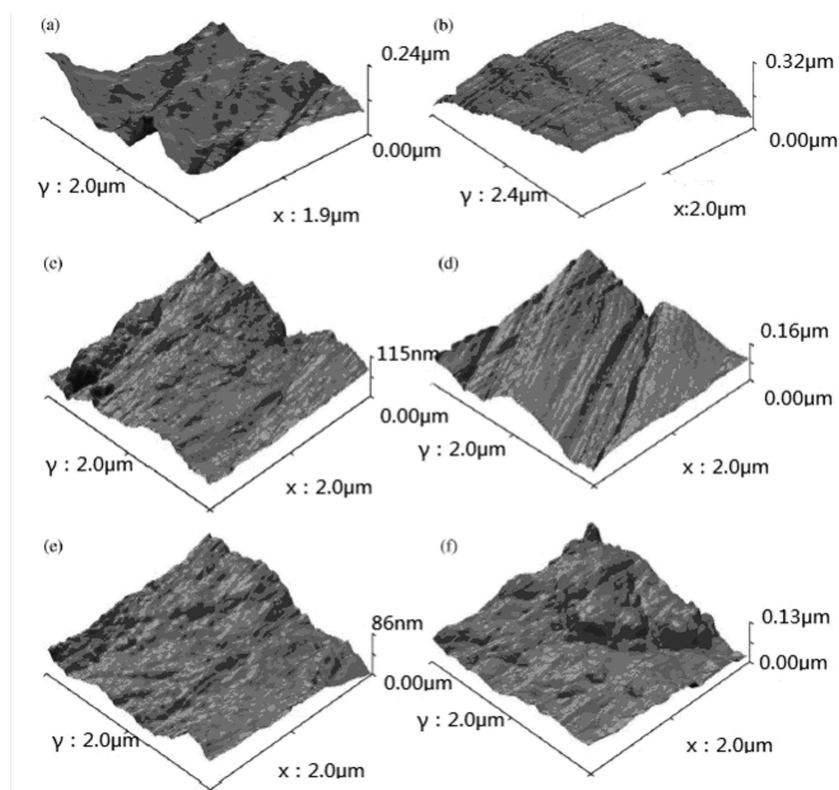


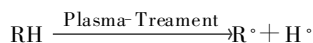
图 3 UHMWPE 纤维的 AFM 图像

(a) 未处理; (b) He 等离子体 $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) He/O₂ 等离子体 $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; (d) Ar 等离子体 $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;
(e) N₂ 等离子体 $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; (f) O₂ 等离子体 $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$

Figure 3 The AFM images of UHMWPE fibres

(a) untreated; (b) He plasma $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) He/O₂ plasma $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; (d) Ar plasma $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;
(e) N₂ plasma $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; (f) O₂ plasma $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$

链引发:



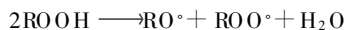
形成活氧自由基:



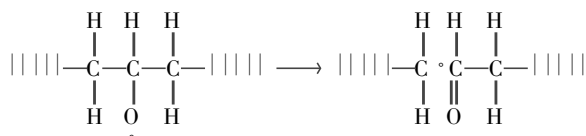
或者氢过氧化物和新的自由基:



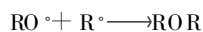
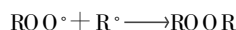
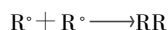
链断裂:



或者歧化作用:



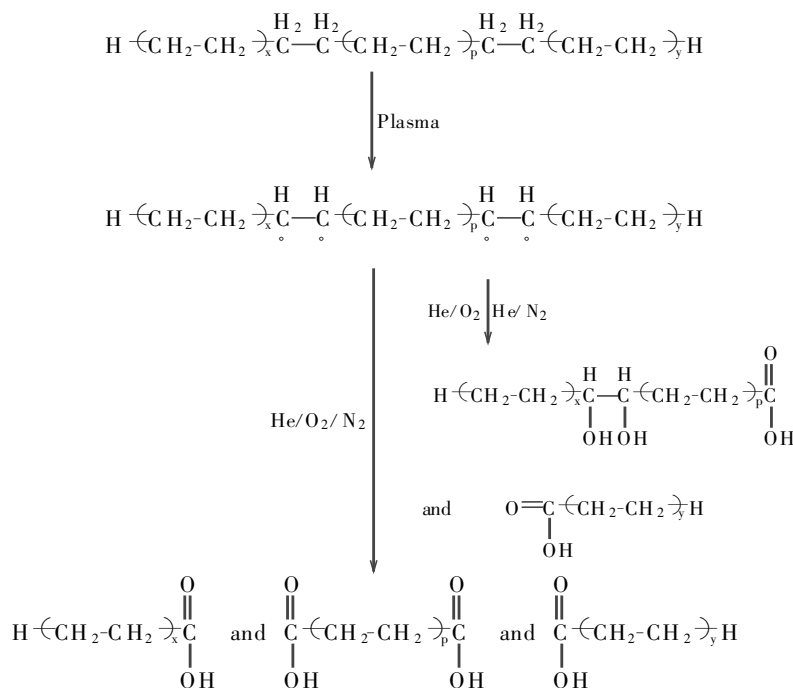
交联作用:



机理图1 UHMWPE 纤维在氧等离子体作用下的机理

Scheme 1 Scheme of oxygen plasma treated UHMWPE fiber

Yeh 等^[12]通过分析 FTIR 和 ESCA, 提出 UHMWPE 纤维在 He/N₂/O₂ 等离子体对 UHMWPE 纤维的改性机理主要体现在氧化、降解两个方面, 并且在不同的作用气氛下发生的机理并不完全相同。机理图 2^[13] 表明纤维在 He/N₂/O₂ 相比于 He/N₂ 或者 He/O₂ 等离子体处理, 可能会产生降解反应, 将 PE 聚合物分解为一些更短的分子链, 从而增加了纤维的失重, 在纤维表面产生了更多的沟壑, 提升纤维的表面粘结性能。不过, N₂ 和 O₂ 共同作用下的机理还需要进一步探究, 可以在今后的工作中, 只选用 N₂/O₂ (或者直接采用空气处理) 不加任何的惰性气体进行实验, 倘若可以得到同样可观的改性效果, 则取之不尽的空气源将进一步推动 UHMWPE 纤维等离子改性产业化的进程。

机理图 2 He/N₂/O₂ 等离子体在 UHMWPE 纤维表面的作用机理

Scheme 2 The possible mechanism of the surface of UHM WPE fiber modified with He/ N₂/ O₂- plasma

5 结语

(1) 等离子体是由大量的带电粒子组成的非束缚态的宏观体系。采用低温等离子放电处理纤维表面, 由于等离子体对纤维表面化学键的轰击, 引起旧键断裂和新键形成:

(2)现阶段低温等离子放电的表面改性技术已经成为 UHMWPE 纤维表面改性的主流方法,特别是电晕放电和介质阻挡放电技术,通过低温等离子体放电处理,在纤维表面产生了很多纵向沟壑和新的活性官能团,从而增加了其表面的化学交联,主要提高了纤维的表面抗剪切强度、浸润性和微观硬度等性能,使得 UHMWPE 纤维在复合材料中的应用价值大大提高;

(3) UHMWPE 纤维在不同的等离子体气氛中会产生不同的影响, 并且在 O_2/N_2 同时作用下比单一气氛作用下, 对纤维表面粘结性能的提升更有利。

参考文献:

- [1] Teodoru S, Kusano Y, Rozlosnik N, Michelsen P K. *Plasma Process Polym*, 2009, 6: 375 ~ 381.
- [2] 姜生, 晏雄. 玻璃钢/ 复合材料, 2004, (3): 47 ~ 49.
- [3] 金军. 中国优秀硕士学位论文全文数据库. 2010 (08).
- [4] 田晓伟. 纤维复合材料, 2006, (4): 60 ~ 63.
- [5] 唐久英. 高科技纤维与应用, 2006, 31(10): 31 ~ 36.
- [6] Wang T, Wang C, Qiu Y. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(1): 25 ~ 33.

- [7] Klages C P. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 1999, 30(12): 767~774.
- [8] Lee J H, Park J W, Lee H B. Biomaterials, 1991, 12(5): 443~448.
- [9] Boeing H V. Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology. Lancaster: Technomic Publishing Co. Inc. 1989.
- [10] 赵化桥, 等离子体科学与工艺, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
- [11] 王守国, 常压低温冷等离子体实用技术研究进展(PPT), 2006 年中日韩材料研讨会.
- [12] Yeh J T, Lai Y C, Suen M C, Chen C C. polym Adv Technol 2010(Publish Online in Wiley InterScience)
- [13] Rose J C, Gunter W, Diether K, Andreas W. B. G., 64942. 2006. 10 31.
- [14] Moon S I, Jang J. J Mater Sci, 1999, 34(17): 4219~4224.
- [15] Moon S I, Jang J. Compos Sci Technol, 1999, 59(4): 487~493.
- [16] Lin S P, Han J L, Yeh J T, Chang F C, Hsieh K H. J Appl Polym Sci, 2007, 104(1): 655~665.
- [17] John M R, Joseph P G, Huang S X, Wayde A J, Kristopher M M, Gerald L M, Willam R P, Brian J P, Joseph C V. U. S., 2007010612. 2007. 1 11.
- [18] 吴涛. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6): 14~16.
- [19] 王书忠, 吴越, 骆玉祥, 胡福增, 崔维成. 复合材料学报, 2003, 20(6): 98~103.
- [20] Lorusso A, Velardi L, Nassisi D, Paladini F, Visco A M, Campo N, Torrisi T, Margarone D, Giuffrida L, Raino A. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2008, 266(10): 2490~2493.
- [21] Liu H J, Pei Y N, Xie D, Deng X R, Leng Y X, Jin Y, Huang N. Appl Surf Sci, 2010, 256(12): 3941~3945.
- [22] Liu H J, Pei Y N, Xie D, Deng X R, Leng Y X, Jin Y, Huang N. Surf and Coat Technol, 2011, 205(8-9): 2697~2701.
- [23] Cireli A, Kutlu B, Mutlu M. J Appl Polym Sci, 2007, 104(4): 2318~2322.
- [24] Choi D M, Park C K, Cho K, Park C E. Polym, 1997, 38(25): 6243~6249.
- [25] Kim K S, Ryu C M, Park C S, Sur G S, Park C E. Polym, 2003, 44(20): 6287~6295.
- [26] Alon Y, Marom G. Macromol Rapid Commun, 2004, 25(15): 1387~1391.
- [27] Qiu Y, Hwang Y J, Zhang C, Bures B L, McCord M. J Adhes Sci Technol, 2002, 16(4): 449~457.
- [28] Lynch J B, Spence P D, Baker D E, Postlethwaite T A. J Appl Polym Sci. 1999, 71(2): 319~331.
- [29] Roylance D, Roylance M. Polym Eng Sci, 1978, 18: 249.
- [30] Kostov K G, Ueda M, Tan H I, Leite N F, Beloto A F, Gomes G F. Surf Coat Technol, 2004, 186(1-2): 287~290.

The Progress on the Application of Low Temperature Plasma Technique in Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Fibers

GU Ru-xi, YU Jun-rong^{*}, CHEN Lei, ZHU Jing, HU Zu-ming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In this paper, the concept, principle and treating methods of low temperature plasma technique and its application in the surface modification of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers were introduced. The recent research on the surface modification of UHMWPE fibers was summarized. In addition, the influencing mechanisms of gas plasma variety, treating power and treating time on the plasma treating effects were further expound. Moreover, a brief introduction of the continuous plasma treatment has been recommended. After plasma treatment, the interfacial adhesive properties between UHMWPE fiber and resin matrix and the wettability were obviously improved owing to the enhancement of the roughness and crosslinking on the surface of fiber.

Key words: Low temperature plasma; Ultra high molecular weight polyethylene fibers; Surface modification