



文章编号: 0253-9721(2009)06-0010-05

UHMWPE 纤维处理条件对其性能的影响

朱旭朝¹, 熊杰¹, 许淑燕², 宋叶萍¹, 霍鹏飞¹

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;

2. 杭州职业技术学院 艺术系, 浙江 杭州 310018)

摘要 研究常规环境下的热处理、湿处理以及等离子体处理对 UHMWPE 纤维力学性能的影响, 并初步探讨其影响规律和机制。研究表明: 在实验测试范围内, 经热处理后, 随着温度的升高, UHMWPE 纤维的断裂强度有一定程度的下降, 而断裂伸长率呈小幅上升趋势; 湿处理时间对纤维的拉伸性能没有显著影响, 而随着湿处理温度的升高, 纤维的断裂强度有所下降; 等离子体处理后, 纤维表面有刻蚀, 纤维的断裂强度和断裂伸长率均下降。

关键词 UHMWPE 纤维; 热处理; 湿处理; 等离子体处理; 力学性能

中图分类号: TS 101 文献标志码: A

Influence of treatment conditions on properties of UHMWPE fibers

ZHU Xuzhao¹, XIONG Jie¹, XU Shuyan², SONG Yeping¹, HUO Pengfei¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

2. Art Department, Hangzhou Vocational & Technical College, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract The influences of heat, wet, and plasma treatments on mechanical properties of UHMWPE fibers under normal environmental conditions were studied, and the rules and mechanism of the influence were preliminarily discussed. The results show that the tensile strength of UHMWPE fibers decreases considerable after heat treatment, while breaking elongation increases slightly with rising temperature of heat treatment. The duration of wet treatment has no prominent influence on the mechanical properties of the fibers and the tensile strength decreases with rising temperature of wet treatment. Plasma treatment results in some pickling on the surface of the fibers and their tensile strength and breaking elongation decrease.

Key words UHMWPE fibers; heat treatment; wet treatment; plasma treatment; mechanical properties

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是继碳纤维、芳纶之后出现的又一高性能纤维品种,它具有高强度、高模量、低密度、耐腐蚀、耐冲击、自润滑、防中子和 γ 射线等优异的综合性能,主要作为增强材料而广泛地应用于诸多领域中^[1-2]。UHMWPE纤维在实际使用和制备复合材料过程中,要受到各种环境因素和处理条件的影响,包括热、湿以及为提高UHMWPE纤维表面粘接性能而进行的等离子体处理的影响^[3-8],使得在位纤维的性能与原纤维的性能有很大的不同。鉴于此,本文将通过实验研究考察实际使用及制备复合材料过程中的热处理、湿处

理以及真空等离子体处理对 UHMWPE 纤维力学性能的影响,并初步探讨其影响规律和机制,以期为 UHMWPE 纤维的实际应用提供参考依据。



1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:DC88 型 UHMWPE 纤维,由宁波大成新材料有限公司提供。

仪器:DHG-9123C 型全自动电脑干燥箱,上海康

收稿日期:2008-06-28 修回日期:2009-02-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10372092);长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)

作者简介:朱旭朝(1983—),男,硕士生。研究方向为高性能纤维及其复合材料。熊杰,通讯作者, jxiong@zist.edu.cn。

路仪器设备有限公司;电热恒温水浴锅,江苏金坛宏凯仪器厂;HD-1A型冷等离子体改性设备,常州世泰等离子体技术开发有限公司;Instron2365型强力仪,美国INSTRON公司;JSM-5610型扫描电镜,日本电子公司;D8-Discover型X射线衍射仪(Cu靶, K_{α} 射线,波长0.154 0 nm),德国布鲁克公司;SCY-III型声速取向测量仪,东华大学材料学院。

1.2 试样预处理

试样分3组分别进行热、湿及等离子体处理。

热处理:将试样平铺在方盘里,置于烘箱中,分别在60、80、100、120、140℃各处理6、8、10、12 h。

湿处理:将试样放入盛有蒸馏水的烧瓶中,置于恒温水浴锅中,水浴温度为60、80和100℃时分别处理6、8、10、12、14 h,取出并在室温下干燥24 h。

等离子体处理:将纤维束经过丙酮清洗多次。随后将其取出用氧气进行等离子体处理,在40、50、60 W功率下各处理2、4、6、10 min。

1.3 试样测试

单纤维强度测试:在恒温恒湿室中,温度(20 ± 1)℃,湿度(65 ± 2)%,用Instron2365型强力仪进行拉伸实验,预加张力为0.05 cN/dtex,夹持长度为100 mm,拉伸速度为75 mm/min,每种情况均取20根单纤作为测试试样。所有测试均有未处理试样作为参比物。

SEM分析:观察等离子体处理UHMWPE纤维的表面形貌;观察热、湿和等离子体处理纤维的断口形貌。

XRD分析:考察热处理后UHMWPE纤维的结晶情况。管压40 kV,扫描范围 $10^{\circ} \sim 50^{\circ}$,步进速率 $4(^{\circ})/\text{min}$ 。

纤维声速取向测试:考察热处理后UHMWPE纤维的取向变化。

2 结果与讨论

2.1 热处理对纤维拉伸性能的影响

UHMWPE纤维由高度取向的大分子链组成,有着较高的结晶度,从而使纤维具有高断裂强度^[9]。由于UHMWPE纤维大分子链上基本为无极性基团—CH₂—,纤维的熔点及玻璃化温度都较低,耐热性能较差^[10],因此,研究温度和时间对UHMWPE纤维拉伸性能的影响十分重要。图1示出UHMWPE纤维断裂强度与热处理时间的关系。可以看出:对

UHMWPE纤维进行60~140℃,6~12 h范围内的热处理,在相同的处理时间下,断裂强度随着处理温度的升高而降低;在相同的处理温度下,断裂强度随着处理时间的延长而下降。图2示出热处理状态下UHMWPE纤维断裂伸长率与处理时间的关系。可以看出,除140℃外,断裂伸长率均随着处理时间的延长而增加。

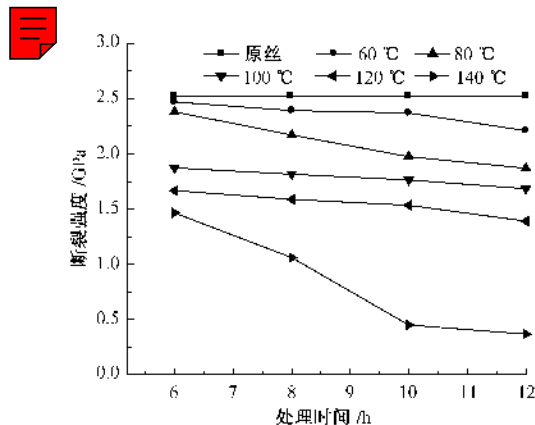


图1 UHMWPE纤维断裂强度与热处理时间的关系

Fig.1 Effect of heat treatment time on tensile strength of UHMWPE fibers

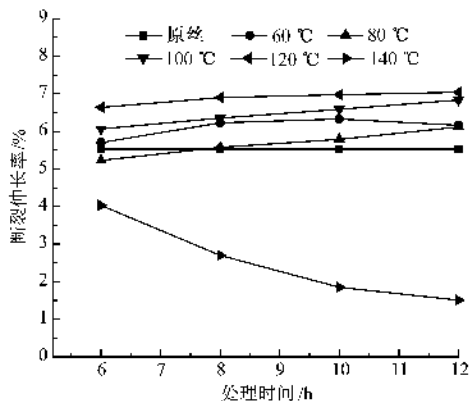


图2 UHMWPE纤维断裂伸长率与热处理时间的关系

Fig.2 Effect of heat treatment time on elongation at break of UHMWPE fibers

纤维长时间暴露在高温下,内部分子链会发生各种形式的热运动^[11],无规性增加,从而对纤维的拉伸性能产生影响,因此,可以通过考察纤维取向度来研究处理条件对纤维拉伸性能的影响。热处理时间及热处理温度对UHMWPE纤维取向因子的影响见表1、2。可以看出,随着热处理时间的延长或温度的增加,纤维的取向因子下降,即取向度下降。首先讨论热处理时间对纤维性能的影响,由于高分子的热运动是一个松弛的过程,随着时间的延长,纤维内部分子链段排列规整性受到的破坏程度增加;温

度对高分子热运动有 2 方面的作用,一是使运动单元活化,二是使高聚物发生体积膨胀,加大分子间的自由空间^[11],导致纤维取向度降低,从而使强度下降。而在低于 140℃ 进行热处理时,内部分子链段无序度增加,纤维的断裂伸长率略有增加。

表 1 热处理时间对纤维声速取向因子的影响

Tab.1 Effect of heat treatment time on UHMWPE fibers' orientation factor

处理时间/h	取向因子	
	60 ℃	140 ℃
6	0.848	0.696
10	0.835	0.629
12	0.813	0.612

注:原丝的取向因子为 0.995。

表 2 热处理温度对纤维声速取向因子的影响

Tab.2 Effect of heat treatment temperature on UHMWPE fibers' orientation factor

处理温度/℃	取向因子
60	0.835
100	0.739
140	0.629

140 ℃ 已经非常接近 UHMWPE 纤维的熔点 (145 ℃),纤维受到破坏的程度非常巨大。图 3 为 140 ℃ 热处理 UHMWPE 纤维的 XRD 图。可以看出,随着时间的延长,纤维的结晶度下降,说明在该处理温度下,纤维的部分结晶结构已经发生破坏,分子链受到的束缚减弱,体现出来的是断裂强度和断裂伸长率的大幅下降。

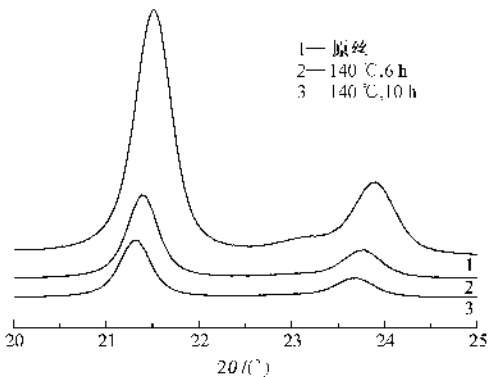


图 3 140 ℃ 热处理 UHMWPE 纤维的 XRD 图

Fig.3 XRD profiles of UHMWPE fiber after heat treatment

2.2 湿处理对纤维拉伸性能的影响

湿热状态下 UHMWPE 纤维断裂强度与处理时间的关系见图 4,纤维断裂伸长率与处理时间的关系见图 5。湿处理结果表明,随着温度的升高,经湿

处理的 UHMWPE 纤维与原丝相比,断裂强度均略有下降,但是没有呈现出干热处理时的趋势,且处理时间的延长对强度的影响并不大。湿处理温度和时间对纤维断裂伸长率的影响不是很明显。

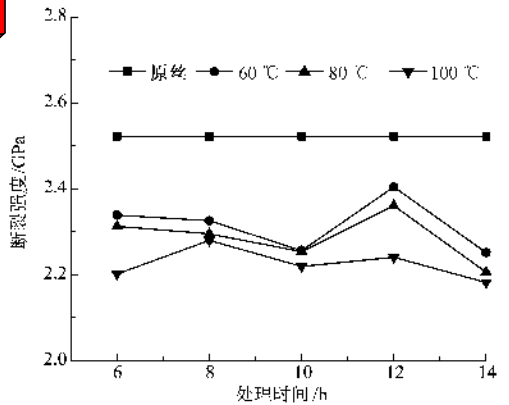


图 4 湿热状态下 UHMWPE 纤维断裂强度与处理时间的关系

Fig.4 Effect of wet treatment time on tensile strength of UHMWPE fibers

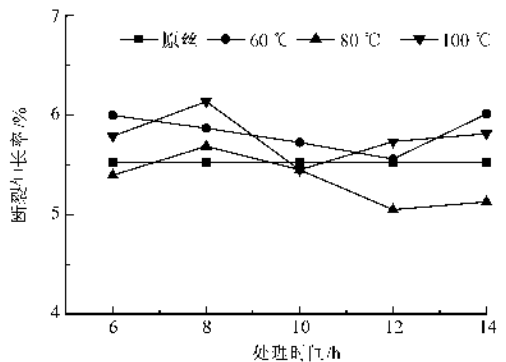


图 5 湿热状态下 UHMWPE 纤维断裂伸长率与处理时间的关系

Fig.5 Effect of wet treatment time on elongation at break of UHMWPE fiber

UHMWPE 纤维没有亲水基团,又由于其致密的结晶层,水仅对纤维的表面有影响。在湿热处理下,引起纤维强度下降的主要原因是由温度造成的,而时间对纤维拉伸性能的影响较弱。

2.3 等离子体处理对纤维拉伸性能的影响

等离子体处理状态下 UHMWPE 纤维断裂强度与处理时间的关系见图 6,纤维断裂伸长率与处理时间的关系见图 7。实验结果表明,随着处理功率的增加和处理时间的延长,纤维的强度和断裂伸长率总体上出现下降的趋势。这是由于等离子体处理对纤维表面的刻蚀作用造成纤维在拉伸时的受力截面减小,从而导致纤维断裂强度和断裂伸长率的下降。

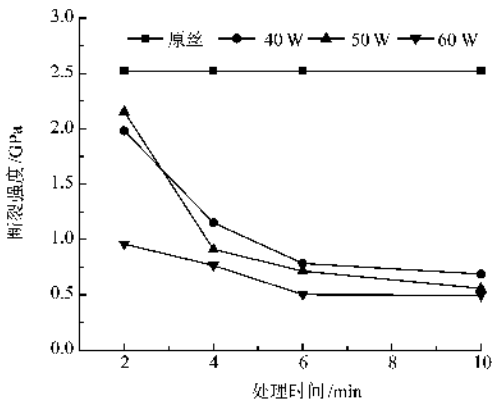


图 6 等离子体处理 UHMWPE 纤维断裂强度与处理时间的关系

Fig.6 Effect of plasma treatment time on tensile strength of UHMWPE fiber

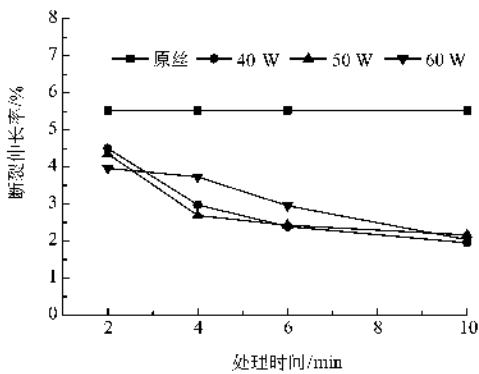


图 7 等离子体处理 UHMWPE 纤维断裂伸长率与处理时间的关系

Fig.7 Effect of plasma treatment time on elongation at break of UHMWPE fiber

2.4 扫描电镜形貌观察

从以上分析可知,热、湿及等离子体处理对 UHMWPE 纤维的拉伸性能都产生不利影响,而纤维拉伸性能的变化是由其结构变化引起的。图 8 示出等离子体处理前后 UHMWPE 纤维的表面形貌。可以看出,经等离子体处理后 UHMWPE 纤维的表面变得粗糙,这是由于等离子体处理对纤维表面的刻蚀作用造成的。图 9 是经不同条件处理后纤维与原丝拉伸断口形貌的比较图。可以看出,除热处理外,经过其他处理后 UHMWPE 纤维的拉伸断头都出现原纤化的现象,其中经湿处理的纤维断头原纤化更加明显。

3 结 论

1)UHMWPE 纤维在经过热处理后,其力学性能有一定程度的下降。在本文测试的温度和时间范围

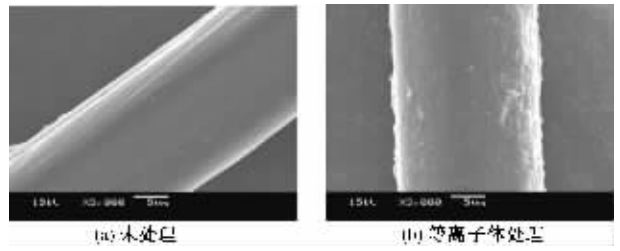


图 8 UHMWPE 纤维表面形貌 SEM 照片

Fig.8 SEM images of UHMWPE fiber. (a)Untreated fiber;(b)Plasma treated fiber

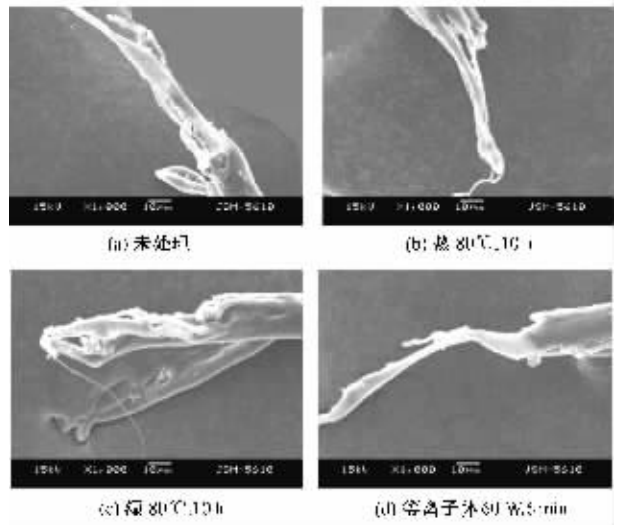


图 9 UHMWPE 纤维拉伸断头的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of UHMWPE fiber's fracture surfaces.

(a)Untreated; (b)Heat 80 °C, 10 h;

(c)Wet 80 °C, 10 h; (d)Plasma 60 W, 6 min

内,纤维的断裂强度随热处理温度的升高和时间的延长而有所下降,且温度(除 140 °C 外)的影响更为明显;热处理温度(除 140 °C 外)和时间对断裂伸长率影响作用较小,但仍然表现出随着温度的增加而有所伸长。

2)UHMWPE 纤维经湿热处理后,纤维的断裂强度随着处理温度的升高而略有下降,处理时间对纤维强度的影响不是很明显;湿处理温度和时间对纤维断裂伸长率的影响不是很明显。

3)经氧等离子体处理后,在总体上 UHMWPE 纤维的断裂强度和断裂伸长率下降;经等离子体处理后的纤维表面变得粗糙。

FZXB

参考文献:

[1] RUAN S L, GAO P, YU T X. Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes[J]. Polymer, 2006, 47 (5): 1061 - 1064.
 [2] IVAN'KOVA E M, KRUMOVA M, MYASNIKOVA L P, et

- al. Time-resolved X-ray scattering studies of creep in oriented UHMWPE films[J]. *Polymer*, 2006, 47(15): 5623 – 5629.
- [3] ZHUANG Xingmin, YAN Xiong. Investigation of damage mechanisms in self-reinforced polyethylene composites by acoustic emission[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 66(3): 793 – 797.
- [4] COATES J, DEVRIES K L. Effects of stress and sulfur dioxide on Spectra[®][J]. *Polymer*, 2000, 41(12): 4661 – 4669.
- [5] 姜生, 晏雄, 蔡永东. 常压氩等离子体改善超高分子量聚乙烯纤维的界面性能[J]. *纺织学报*, 2006, 27(11): 36 – 40.
- JIANG Sheng, YAN Xiong, CAI Yongdong. Improvement of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers' interface property by atmospheric argon plasma[J]. *Journal of Textile Research*, 2006, 27(11): 36 – 40.
- [6] WANG J L, LANG G Z, ZHAO W, et al. Studies on surface modification of UHMWPE fibers via UV initiated grafting[J]. *Applied Surface Science*, 2006(2): 668 – 673.
- [7] OOSTEROM R, AHMED T J, POULIS J A, et al. Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques[J]. *Medical Engineering Physics*, 2006, 28(4): 323 – 330.
- [8] 刘晓艳, 徐鹏, 张华鹏, 等. 超高分子量聚乙烯纤维热处理研究[J]. *合成纤维*, 2004, 33(1): 25 – 26.
- LIU Xiaoyan, XU Peng, ZHANG Huapeng, et al. Research of heat treatment on properties of UHMWPE fibers[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2004, 33(1): 25 – 26.
- [9] HEARLE J W S. *High-performance Fibres* [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2001: 69 – 70.
- [10] BERGER L, KAUSCH H H, PLUMMER C J G. Structure and deformation mechanisms in UHMWPE-fibres [J]. *Polymer*, 2003, 44(19): 5877 – 5884.
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. *高分子物理*[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 224 – 228.
- HE Manjun, CHEN Weixiao, DONG Xixia. *Polymer Physics*[M]. Shanghai: Fudan Publishing House, 1990: 224 – 228.

(上接第 9 页)

参考文献:

- [1] MOTWANI J G, TOPOL E J. Aortocoronary saphenous vein graft disease: pathogenesis, predisposition, and prevention[J]. *Circulation*, 1998, 97(9): 916 – 931.
- [2] BUJAN J, GARCIA Honduvilla N, BELLON J M. Engineering conduits to resemble natural vascular tissue[J]. *Biotechnol Appl Biochem*, 2004, 39(1): 17 – 27.
- [3] NEREM R M, SELIKTAR D. Vascular tissue engineering[J]. *Annu Rev Biomed Eng*, 2001, 3: 225 – 243.
- [4] LEE S J, YOO J J, LIM G J, et al. In vitro evaluation of electrospun nanofiber scaffolds for vascular graft application[J]. *J Biomed Mater Res A*, 2007, 83: 999 – 1008.
- [5] STITZEL J, LIU J, LEE S J, et al. Controlled fabrication of a biological vascular substitute[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(7): 1088 – 1094.
- [6] MIN Byung Moo, LEE Gene. Electrospinning of silk fibroin nanofibers and its effect on the adhesion and spreading of normal human keratinocytes and fibroblasts in vitro[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(7 – 8): 1289 – 1297.
- [7] KOBAYASHI, TAKASHI. The character and function of gelatin[J]. *Foods Food Ingredients Japan*, 1996, 170: 82 – 88.
- [8] YANG F, MURUGAN R, WANG S. Electrospinning of nano/micro scale poly(L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2603 – 2610.
- [9] VAZ C M, TUIJL S Van, BOUTEN C V C. Design of scaffolds for blood vessel tissue engineering using a multi-layering electrospinning technique[J]. *Acta Biomaterialia*, 2005(5): 575 – 582.
- [10] PAN Huan, LI Luming, HU Long, et al. Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method[J]. *Polymer*, 2006, 47: 4901 – 4904.
- [11] HUANG Zhengming, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 2223 – 2253.
- [12] STITZEL Joel, LIU Jie, LEE Sang Jin, et al. Controlled fabrication of a biological vascular substitute [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(7): 1088 – 1094.
- [13] KIM H M, KOKUBO T, FUJIBAYASHI S, et al. Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, 52: 553 – 557.