

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

李春阳, 李微微, 李瑞培, 陈忠仁*

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波市特种高分子材料制备与应用技术重点实验室, 浙江宁波315211)

摘要:为了增强超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维与橡胶基体之间的界面粘结强度,采用高锰酸钾溶液对UHMWPE纤维进行表面处理,并将处理后的纤维加入到天然橡胶中制备短切UHMWPE纤维/橡胶复合材料。结果表明,高锰酸钾溶液处理可有效增加纤维表面粗糙度及表面含氧官能团含量,最佳改性工艺条件是:按照 $m(\text{高锰酸钾}):m(\text{浓硝酸})=1:30$ 配置高锰酸钾溶液,在室温下将UHMWPE纤维放入上述溶液中处理1 min。与纯橡胶样品相比,在 $m(\text{UHMWPE纤维}):m(\text{天然橡胶})=0\sim6:100$ 范围内,随着处理后短纤维质量分数的增加,复合材料的硬度不断增大,最大增加量达到94%;复合材料的撕裂强度先增大后减小,在 $m(\text{UHMWPE纤维}):m(\text{天然橡胶})=4:100$ 时达到最大值,最大增加量达到43%。

关键词:超高分子量聚乙烯纤维;高锰酸钾溶液;表面改性;复合材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0077-04

Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber by chemical etching method and its rubber matrix composites

LI Chun-yang, LI Wei-wei, LI Rui-pei, CHEN Zhong-ren*

(Laboratory of Preparation and Application of Specialty Polymers, Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The effects of potassium permanganate etching on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber are investigated to improve the interfacial adhesion between UHMWPE fiber and natural rubber (NR) matrix. The UHMWPE fibers/NR composites are prepared with potassium permanganate-treated UHMWPE fibers. The results show that the potassium permanganate etching can effectively increase the roughness and the oxygen-containing groups on the surface of the fibers. The optimum modification conditions can be achieved under the following conditions: preparing potassium permanganate etching by mixing 1:30 mass ratio of potassium permanganate and nitric acid, and then putting the UHMWPE fibers into this potassium permanganate etching solution to oxidize for 1 minute at room temperature. The as-prepared fibers are added to NR with the mass fraction short fibers ranged from 0 to 6%. Compared with the pure rubber samples, the hardness of UHMWPE fibers/NR composites is increased by 87% and the tear strength is increased by 43% when the UHMWPE fibers to NR is 4:100.

Key words: UHMWPE fiber; potassium permanganate etching solution; surface modification; composites

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维具有质轻、高强、耐腐蚀等优良性能,但与基体之间弱的界面结合强度影响了其复合材料的力学性能,限制了其作为结构材料的应用^[1]。

为了增强UHMWPE纤维与基体界面之间的粘结强度,进一步拓展UHMWPE纤维作为复合材料增强体的应用范围,国内外众多研究人员通过各种方法对UHMWPE纤维进行表面改性,主要包括等离子体处理法、电晕放电处理法、辐射引发接枝处理法、液相氧化处理法、复合表面处理法等^[2-6]。

笔者利用高锰酸钾溶液对UHMWPE纤维进行表面处理,利用高锰酸钾的强氧化性刻蚀纤维表面及在纤维表面引入—OH、—C=O等含氧官能团,通过机械啮合及分子间的相互作用增加纤维与橡胶

基体之间的界面粘结强度。将处理后的纤维加入到天然橡胶(NR)中制备UHMWPE纤维/橡胶复合材料,同时研究了短纤维用量对复合材料性能的影响。

1 实验方法

1.1 原料

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维,宁波大成新材料股份有限公司生产;高锰酸钾,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司生产;浓硝酸,分析纯,兰溪市六洞山化工试剂厂生产;天然橡胶,海宁市华达塑胶有限公司生产。

1.2 试样制备

1.2.1 高锰酸钾溶液处理UHMWPE纤维

将高锰酸钾和浓硝酸按照质量比为1:30制备

高锰酸钾溶液;在室温下将一定量的 UHMWPE 纤维放入上述高锰酸钾溶液中处理一定时间;将处理后的纤维用去离子水清洗数次,在 50℃ 的真空干燥箱中干燥后装袋备用。

1.2.2 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料制备

按照实验配方进行配料,其中天然橡胶为 100%,UHMWPE 纤维为 0~6%,氧化锌为 5%,硬脂酸为 2%,促进剂 M 为 1%,促进剂 TT 为 0.5%,防老剂 4010 为 1%,防老剂 RD 为 1.5%,硫磺为 1% (以上配比均为质量比);打开冷却水,在开炼机上进行混炼,待橡胶包辊后依次加入(氧化锌、硬脂酸)、(4010、RD)、(M、TT)、(硫磺),最后加入 UHMWPE 短纤维;打三角包,待填料及纤维分散均匀后,调整辊矩,对纤维进行取向后下片;将混炼好的橡胶放置一夜,消除轴向应力;根据平板硫化仪的测试结果,在平板硫化机上对胶料进行硫化。

1.3 分析测试

1.3.1 UHMWPE 纤维表面官能团表征

利用 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱分析仪对液相氧化改性前后的 UHMWPE 纤维进行测试,根据红外谱图分析高锰酸钾溶液处理对 UHMWPE 纤维表面官能团的影响。

利用日本岛津公司生产的 AXIS UTLTRADLD 型多功能 X 射线光电子能谱定量分析高锰酸钾溶液处理前后纤维表面官能团的变化。

1.3.2 UHMWPE 纤维及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的表面形貌表征

利用日立高新技术国际贸易有限公司生产的 TM3000 型扫描电子显微镜,在电压为 15 kV 的条件下观察高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维表面形貌的变化;观察 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的拉伸断面,确定短纤维在橡胶基体中的分散情况以及界面粘结情况。

1.3.3 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料力学性能表征

利用天津市美特斯试验仪器厂生产的 WDW-20 型美特斯微机控制电子万能试验机,按照 GB/T 528—2009 标准^[7]测试 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的拉伸强度;按照 GB/T 529—2008 标准^[8]测试 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的撕裂强度,最终结果均为 5 次测量结果的平均值。

1.3.4 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料硬度表征

利用乐清市艾德堡仪器有限公司制造的 LX-A 型邵氏橡胶硬度计,按照 GB/T 531—2008 标准^[9]

测试 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的硬度,最终结果为 5 次测量结果的平均值。

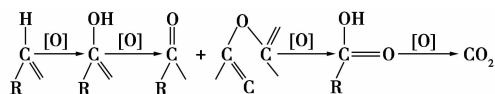
1.3.5 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的动态力学性能表征

利用法国 MetraviB 公司生产的 DMA + 1000 测量纯橡胶样品及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的损耗因子($\tan \delta$)随温度的变化规律,其中频率为 10 Hz,升温速度为 5℃/min,然后根据公式表征复合材料的界面结合强度 α 。

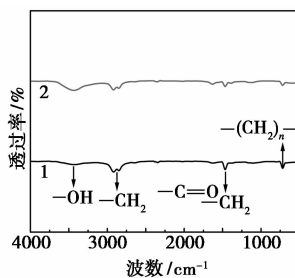
2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾溶液对 UHMWPE 纤维表面化学的影响

高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维的红外谱图如图 1 所示。由图 1 可知,原始纤维在波数 2 840~2 940 cm^{-1} 范围内存在 2 个强吸收峰,属于 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动;波数 1 470 cm^{-1} 处存在 1 个中等强度吸收峰,属于 $-\text{CH}_2$ 的变形振动;波数 720 cm^{-1} 处存在 1 个强度可变的吸收峰,属于 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的面内摇摆振动^[10],这 4 个特征峰是 UHMWPE 纤维自身所具有的碳骨架峰。此外,在波数 3 440 cm^{-1} 处存在较弱的 $-\text{OH}$ 吸收峰;波数 1 630 cm^{-1} 处存在微弱的 $-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰;这是由于纤维在纺丝过程中被轻微氧化、含氧助剂没有完全洗去以及表面胶的存在。经高锰酸钾溶液处理后,波数 3 440 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰明显加强,波数 1 630 cm^{-1} 处的 $-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰也有一定程度的增强,说明高锰酸钾溶液处理有效地增加了 UHMWPE 纤维表面含氧官能的含量,具体的氧化过程如下^[11]:



其中 R 为 UHMWPE 纤维分子主链。



1—原始纤维;2—处理后纤维

图 1 高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维的红外谱图

UHMWPE 纤维的 X 射线光电子能谱图在 535 eV 附近出现 O_{1s} 峰,在 285 eV 附近出现 C_{1s} 峰。高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维 $[O_{1s}]/[C_{1s}]$ 的比值如表 1 所示。由表 1 可知,高锰酸钾溶液处理前后, UHMWPE 纤维表面的氧元素与碳元素的比值从 0.041 上升到 0.154,增加量达到了 275%。

表 1 高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维 $[O_{1s}]/[C_{1s}]$ 的比值

纤维类别	原始纤维	处理后纤维
$[O_{1s}]/[C_{1s}]$	0.041	0.304

2.2 高锰酸钾溶液对 UHMWPE 纤维表面形貌的影响

高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维的电镜图片如表 2 所示。由图 2(a)可知,原始 UHMWPE 纤维表面相当光滑,只存在少量较浅的纵向凹槽,这是由于纤维在较高的熔融纺丝温度下和超拉伸过程中,表面发生轻微氧化以及分子链来不及响应外界拉力而出现局部整体位移所致^[11];由图 2(b)可知,经高锰酸钾溶液处理后,UHMWPE 纤维表面发生刻蚀,其刻蚀过程近似于“剥洋葱”似的层层逐步刻蚀,产生片状物质。

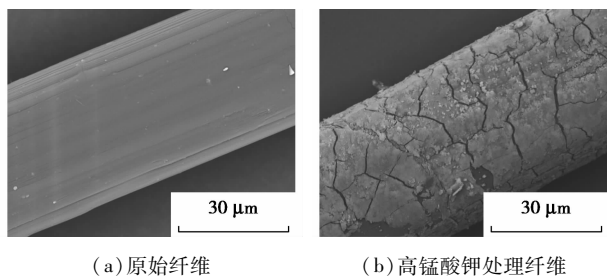


图 2 高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维的电镜图

综合以上分析,兼顾高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维表面形貌及含氧官能团的变化,最佳处理工艺条件是:按照 $m(\text{高锰酸钾}):m(\text{浓硝酸})=1:30$ 配置高锰酸钾溶液,在室温下将 UHMWPE 纤维放入上述溶液中处理 1 min。

2.3 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料最佳硫化时间和硫化温度的确定

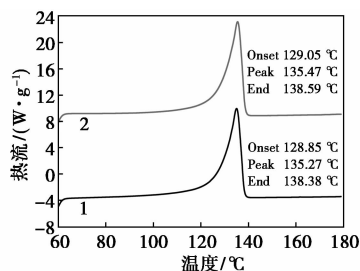
纯橡胶样品及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料硫化完成 90% 的时间 (t_{90}) 如表 2 所示。由表 2 可知,纯橡胶样品、添加原始纤维及高锰酸钾溶液处理后纤维的 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的 t_{90} 分别为 37.58、38.34、38.56 min。橡胶的硫化时间一般

选取硫化完成 90% 的时间 t_{90} ,为了保持硫化条件的一致性,便于后续的性能比较,确定最终的硫化时间为 40 min。

表 2 纯橡胶样品及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料 t_{90} 数值

样品类别	t_{90}/min
纯橡胶	37.58
处理后纤维/橡胶复合材料	37.68
原始纤维/橡胶复合材料	38.56

高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维的 DSC 谱图如图 3 所示。由图 3 可知,高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维的起始熔融温度分别为 128.85、129.05℃。UHMWPE 纤维的耐热性较差,这是限制其橡胶基复合材料发展尤为重要的一个原因,因此选择合适的硫化温度是制备 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的关键。根据纤维的 DSC 谱图,优化橡胶填料配方及比例,最终确定硫化温度为 125℃。



1—原始纤维;2—处理后纤维

图 3 高锰酸钾溶液处理前后 UHMWPE 纤维的 DSC 谱图

2.4 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的断面形貌

UHMWPE 纤维/橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可知,原始纤维与橡胶基体之间界面粘结性差,断面处没有粘附物质;高锰酸钾溶液处理后,UHMWPE 纤维与橡胶基体之间界面粘结性较好,断面处 UHMWPE 纤维与橡胶基体之间有丝状的粘附物质。

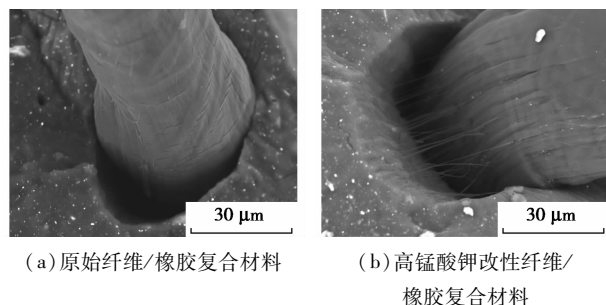
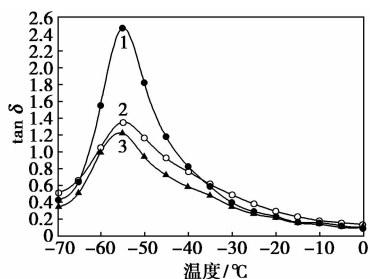


图 4 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图

2.5 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的动态力学性能

纯橡胶样品及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的损耗角正切曲线如图 5 所示。由图 5 可知,添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的 $\tan \delta$ 峰值大于添加高锰酸钾溶液处理后纤维的 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的 $\tan \delta$ 峰值。 $\tan \delta$ 峰值越大,复合材料的界面结合性越差^[12],因此高锰酸钾溶液处理后 UHMWPE 纤维与橡胶基体之间的界面粘结性要好于原始纤维与橡胶基体之间的界面粘结性。

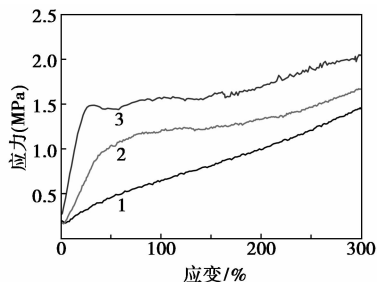


1—纯橡胶;2—原始纤维/橡胶复合材料;
3—处理后纤维/橡胶复合材料

图 5 纯橡胶样品及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的损耗角正切曲线

2.6 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的定拉应力

纯橡胶样品及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的应力-应变曲线如图 6 所示。由图 6 可知,与纯橡胶样品相比,复合材料的定拉应力显著增加,且添加高锰酸钾溶液处理后纤维的复合材料的定拉应力均高于对应的添加原始纤维的复合材料的定拉应力,其中 100% 定拉应力、300% 定拉应力最大增加量依次为 145%、42%。一般情况下,短纤维补强橡胶制品如轮胎、传送带等形变不会很大,因此 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料在低形变下的性能更具参考价值和实用价值。

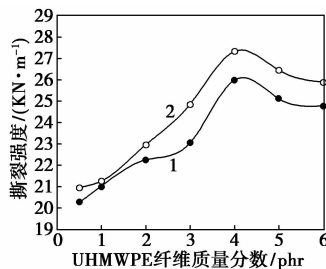


1—纯橡胶;2—原始纤维/橡胶复合材料;
3—处理后纤维/橡胶复合材料

图 6 纯橡胶样品及 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的应力-应变曲线

2.7 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的撕裂强度

UHMWPE 纤维/橡胶复合材料撕裂强度曲线如图 7 所示。由图 7 可知,随着 UHMWPE 纤维质量分数的增加,复合材料的撕裂强度先增大后减小,在质量分数为 4% 时达到最大值。与纯橡胶样品相比,添加原始纤维的复合材料与添加高锰酸钾溶液处理后纤维的复合材料撕裂强度最大增加量分别达到 36% 和 43%,因此,高锰酸钾溶液处理增加了纤维与橡胶基体之间的界面粘结强度。

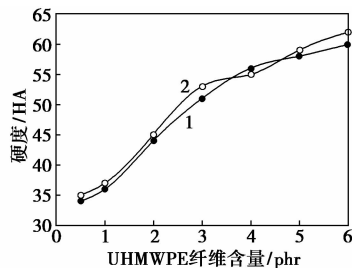


1—原始纤维/橡胶复合材料;2—处理后纤维/橡胶复合材料

图 7 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料撕裂强度

2.8 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的硬度

UHMWPE 纤维/橡胶复合材料硬度曲线如图 8 所示。由图 8 可知,复合材料的硬度随着 UHMWPE 纤维质量分数的增加而逐渐增大。与纯橡胶样品相比,添加原始纤维的复合材料的硬度与添加高锰酸钾溶液处理后纤维的复合材料的硬度最大增加量分别达到 92% 和 94%。这是由于 UHMWPE 纤维的刚性大,因此纤维加入的越多,其硬度越大。



1—原始纤维/橡胶复合材料;2—处理后纤维/橡胶复合材料

图 8 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料的硬度

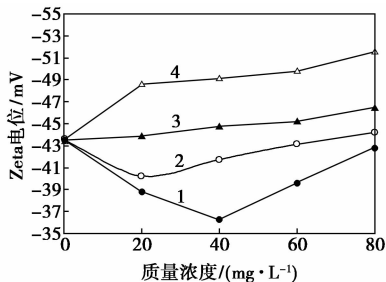
3 结论

(1)高锰酸钾溶液处理可有效增强超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维与橡胶基体之间的界面粘结强度。最佳改性工艺条件是:按照 m (高锰酸钾): m (浓硝酸) = 1:30 配置高锰酸钾溶液,在室温下将 UHMWPE 纤维放入上述溶液中处理 1 min。

(下转第 82 页)

1.3.2 有机絮凝剂筛选

通过烧杯试验分别加入 4 种有机絮凝剂,考察有机高分子絮凝剂的种类和加入量对三元复合驱采油污水 Zeta 电位的影响,结果如图 2 所示。



1—E 剂 Zeta 电位;2—F 剂 Zeta 电位;
3—G 剂 Zeta 电位;4—H 剂 Zeta 电位

图 2 有机絮凝剂及加入量对于三元驱采油污水 Zeta 电位影响

1.3.3 絮凝剂复配实验

根据絮凝理论,无机絮凝剂主要起到中和脱稳作用,有机絮凝剂则起到絮凝桥连作用,基于此,试验选择效果较优的无机絮凝剂 PFS 和有机絮凝剂 UT6-4 为对象,按照质量浓度不同进行复配,采用三水平二因素进行正交试验,正交表格分别如表 1 和表 2 所示。研究不同比例无机和有机絮凝剂复配后絮凝效果,结果如表 3 所示。

表 1 絮凝剂正交试验的组分及剂量选择

配方组分	1 水平	2 水平	3 水平
PFS 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	400	500	600
UT6-4 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	20	30	40

表 2 正交试验表格设计 L₉(3²)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PFS	1	1	1	2	2	2	3	3	3
UT6-4	1	2	3	1	2	3	1	2	3

表 3 正交试验结果

序号	D(PFS)	E(UT6-4)	Zeta 电位
1	1	1	-18.9
2	1	2	-20.6
3	1	3	-10.3
4	2	1	-15.6
5	2	2	-10.8
6	2	3	-9.2
7	3	1	-10.9
8	3	2	-9.4
9	3	3	-16.3
K1	-16.6	-15.1	
K2	-11.9	-13.6	
K3	-12.2	-11.9	
R	-4.7	-1.7	
优水平	D2	E3	
主要次序		DE	
最优组合		D2E3	

(上接第 80 页)

(2)将原始 UHMWPE 纤维与高锰酸钾溶液处理后的 UHMWPE 纤维加入到天然橡胶基体中制备 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料。与纯橡胶样品相比,复合材料的 100% 定拉应力、300% 定拉应力、撕裂强度、硬度均有明显地提升,且加入高锰酸钾溶液处理后纤维的增强效果更好。

参考文献

[1] Vaisman L, González M F, Marom G. Transcrystallinity in brominated UHMWPE fiber reinforced HDPE composites: Morphology and dielectric properties[J]. Polymer, 2003, 44(4): 1229 - 1235.
 [2] 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]. 上海: 东华大学, 2004.
 [3] Ogawa T, Mukai H, Osawa S J. Effects of functional groups and surface roughness on interfacial shear strength in ultrahigh molecular weight polyethylene fiber/polyethylene system[J]. Applied Polymer Science, 1999, 71(2): 243 - 249.
 [4] Sakurai K, Kondo Y, Miyazaki K, et al. Ultrahigh molecular weight polyethylene fiber surface treatment by electron beam irradiation induced graft polymerization and its effect on adhesion in a styrene

butadiene rubber matrix[J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 2595 - 2603.

[5] 贺建强, 于俊荣, 张绣雨, 等. 铬酸氧化法改善超高分子量聚乙烯纤维表面粘结性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(5): 57 - 61.
 [6] Moon S I, Jang J. Effect of polybutadiene interlayer on interfacial adhesion and impact properties in oxygen-plasmas-treated UHMWPE fiber/epoxy composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30: 1039 - 1044.
 [7] 中华人民共和国国家标准. GB/T 528—2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
 [8] 中华人民共和国国家标准. GB/T 529—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
 [9] 中华人民共和国国家标准. GB/T 531—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
 [10] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 300 - 301.
 [11] 何洋, 梁国正, 吕生华, 等. 超高分子量聚乙烯纤维表面的铬酸处理及表征[J]. 材料科学与工程, 2004, 13(5): 528 - 530.
 [12] 孙亚平. 超高分子量聚乙烯纤维填充天然橡胶复合材料的界面特性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012. ■