

超高分子量聚乙烯纤维预辐照接枝丙烯酸甲酯

魏寒¹ 邢哲² 王谋华² 吴国忠² 沈青¹

¹ (东华大学材料科学与工程学院 上海 201620)

² (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 采用预辐照接枝的方法研究了丙烯酸甲酯(MA)单体在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维表面的接枝聚合反应。考察了吸收剂量、单体浓度、接枝聚合反应温度对接枝率的影响。结果表明:UHMWPE纤维接枝MA的接枝率较高,最高可达约151%,接枝率随吸收剂量、单体浓度、反应温度升高而增加。用红外光谱法分析了接枝前后纤维官能团的变化,通过扫描电镜观察了接枝前后纤维表面的形貌。

关键词 超高分子量聚乙烯, 丙烯酸甲酯, 辐射接枝

中图分类号 TQ342, O611, TQ225.13, TL342

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是由平均分子量150万以上的聚乙烯树脂经凝胶高倍拉伸纺丝工艺制成的新一代高性能纤维,具有密度小、比强度高、比模量高、耐化学腐蚀性、耐光辐射性能好、耐冲击、耐磨损、抗切割、低温耐挠曲性好、电磁波透射率高、生物相容性好等优点^[1],与碳纤维和芳纶并称为三大高性能纤维。UHMWPE纤维可用于军事装甲防弹装备、航天航空结构件、轻质高压容器、远洋船舶绳缆、深海抗浪网箱、渔网、体育器材、医用移植物、整形缝合材料等领域。由于UHMWPE纤维的高结晶度、高取向度和亚甲基长直链结构的化学稳定性,使得纤维具有表面光滑、表面能低、非极性、化学惰性以及较低的熔融温度等特点,限制了纤维的用途。目前,对UHMWPE纤维表面进行物理或化学改性是拓展UHMWPE纤维用途、改善复合材料中纤维增强体与基体粘合性能的主要途径。常见的表面改性方法有等离子体处理法^[2,3]、辐射接枝处理、电晕辉光放电处理^[4,5]和化学氧化处理等^[6],其中辐射接枝因对纤维损伤小,可连续操作,易于工业化而受到关注。辐射接枝是将UHMWPE纤维经高能射线照射产生自由基,自由基引发接枝单体在纤维表面发生接枝聚合反应,使聚乙烯分子主链上接入由单体分子组成的支链结构,引入带腈基、磺酸基、羧基、酯基、羰基、羟基等活性官能团的支链,使UHMWPE纤维表面极化和功能化,改善复合材料中UHMWPE纤维增强体与基体树脂的粘合性能等。

辐射接枝法的辐射源分为紫外光、 γ 射线、电

子束。本实验以⁶⁰Co源为 γ 射线辐射源、以丙烯酸甲酯为接枝单体进行UHMWPE纤维的辐射接枝研究。UHMWPE纤维经 γ 射线辐照,在丙烯酸甲酯溶液中进行接枝聚合反应。通过对吸收剂量、单体浓度、接枝聚合反应温度等实验条件的考察,研究接枝反应条件对接枝率的影响,用FT-IR、SEM对接枝纤维表面活性官能团及形貌进行表征。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料和仪器

UHMWPE纤维($d=11.5\text{ }\mu\text{m}$): FT-103, 北京同益特种纤维技术开发有限公司; 丙烯酸甲酯(A.R.)、甲醇(A.R.)、丙酮(A.R.)、浓 H_2SO_4 (98%)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.), 国药集团化学试剂有限公司。

钴源: 圆柱体式, 源强 $1.85\times 10^{14}\text{ Bq}$, 中国科学院上海应用物理研究所。傅立叶红外光谱仪: 美国NICOLET公司, AVATAR-560型。扫描电子显微镜: 日本JEOL公司, JSM-6360LV型。

1.2 UHMWPE纤维的预辐照接枝

纤维依次用丙酮、去离子水清洗并烘干, 室温下在空气气氛下, 用 γ 射线进行辐照至所需吸收剂量, 分别为10、25、50、75和100 kGy, 经预辐照后的UHMWPE纤维在 -10°C 下保存备用。

称取一定质量(W_0)经预辐照处理的UHMWPE纤维, 置于事先经过通氮气除氧的接枝溶液中进行接枝反应, 接枝溶液为丙烯酸甲酯的甲醇溶液,

国家自然科学基金(10905088)资助

第一作者: 魏寒, 女, 1987年8月出生, 2010年毕业于青岛农业大学, 现为东华大学材料科学与工程学院, 材料加工专业, 硕士研究生

通讯作者: 吴国忠, Email: wuguozhong@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2012-04-18, 修回 2012-06-12

阻聚剂为莫尔盐 ($2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 另加入 H_2SO_4 (0.1 mol/L) 作为催化剂, 反应过程中保持通入氮气。反应一段时间后, 将 UHMWPE 纤维取出, 用不锈钢网包裹, 于索氏提取器中用丙酮清洗 48 h, 取出 60°C 下烘干至恒重, 称量纤维质量 (W_g), 计算接枝率 ($DG/\%$), 计算式如下:

$$DG/\% = \left(\frac{W_g - W_0}{W_0} \right) \times 100$$

2 结果和讨论

2.1 反应温度对接枝率的影响

图 1 是反应温度对接枝率的影响。其中, UHMWPE 纤维的吸收剂量为 50 kGy , 辐照气氛为空气, 接枝溶液中丙烯酸甲酯单体体积浓度为 60% 。图中, 30°C 时反应 60 min 后 UHMWPE 纤维的接枝率不会增加, 温度从 40°C 升高到 50°C , 接枝率快速增加, 50°C 以后继续升温, 接枝率增加不明显。当温度升高到 50°C , 接枝率显著提高, 60 min 内接枝增重为 101.7% 。这可能是由于空气条件下对 UHMWPE 纤维进行辐照时, 由于氧气的存在, 纤维表层氧气扩散部分烷基自由基很容易与氧分子反应生成过氧化物或氢过氧化物^[7]。过氧化物或氢过氧化物常温下比较稳定, 较高温度下分解产生烷氧自由基。在较低温度 ($<40^\circ\text{C}$) 下进行接枝反应, 烷氧自由基生成速率较慢, 而纤维表面烷基自由基极少, 所以自由基引发的接枝反应速率极慢; 随着反应时间延长, 单体向纤维内层的扩散、纤维内层的烷基自由基迁移以及烷氧自由基生成, 使接枝反应速率逐渐加快, 较长时间后也能达到一定的接枝率。较高温 (高于 50°C) 下, 烷氧自由基生成速率明显加快, 单体扩散及烷基自由基迁移速率亦有所增加, 因此高温下参与接枝反应的自由基浓度更高, 接枝反应速率迅速增加。

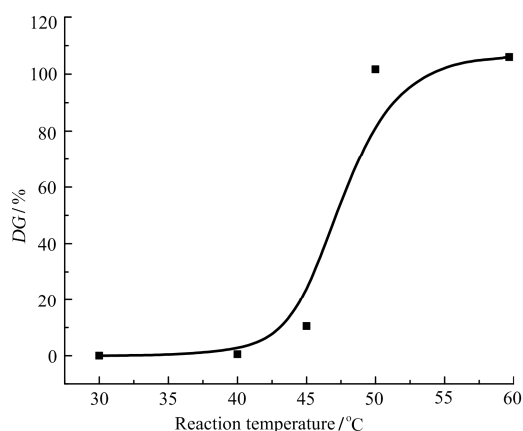


Fig.1 Graft polymerization of MA monomer onto the UHMWPE fiber with absorbed dose of 50 kGy at different temperature: 30°C , 40°C , 45°C , 50°C , 60°C , in the monomer solution of 60% for 60 min

2.2 反应时间对接枝率的影响

将 UHMWPE 纤维在空气中预辐照 50 kGy , 在单体体积浓度为 60% 的甲醇溶液中固定接枝反应温度为 60°C , 所得接枝率随反应时间的变化曲线见图 2。接枝率随反应时间的延长而增大, 当反应时间为 10 min 时, UHMWPE 纤维的接枝率仅为 1.4% , 反应时间为 80 min 时, UHMWPE 纤维的接枝率为 97.2% , 反应时间为 160 min 时, 接枝率可达 151% 。这是由于 UHMWPE 纤维的接枝具有一个引发的阶段, 接枝聚合反应引发阶段, 接枝反应速率很低; 随着反应时间的延长, 自由基浓度增加, 接枝反应速率快速增加, 接枝分子链逐渐增长; 反应时间继续增加, 自由基容易发生链终止反应, 反应速率趋缓。

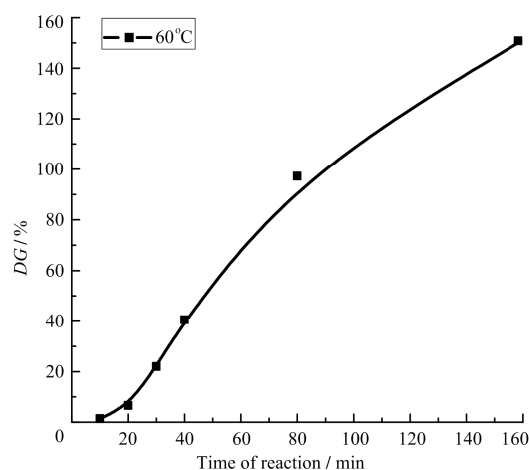


Fig.2 Graft polymerization of MA monomer onto the UHMWPE fiber with absorbed dose of 50 kGy and different reaction time: 10, 20, 30, 40, 80, 160 min, in the monomer solution of 60% at 60°C

2.3 吸收剂量对接枝率的影响

将 UHMWPE 纤维在空气气氛下辐照不同剂量, 配制单体浓度为 60% 的甲醇溶液, 于 60°C 下反应 60 min 的接枝率变化见图 3。图中接枝率随吸收剂量的增加而增大。吸收剂量为 10 kGy 时, UHMWPE 纤维接枝率为 11.1% ; 剂量为 100 kGy 的 UHMWPE 纤维接枝率为 126.1% 。这是因为高辐照剂量时, 纤维中自由基浓度较高, 反应速率快, 一样的时间内接枝率大。尤其注意, 当吸收剂量为 10 kGy 时, UHMWPE 纤维就具有一定的接枝率, 考虑到 γ 射线照射对 UHMWPE 纤维的损伤^[8], 可在保证接枝率改性效果的情况下适当减小辐照剂量。

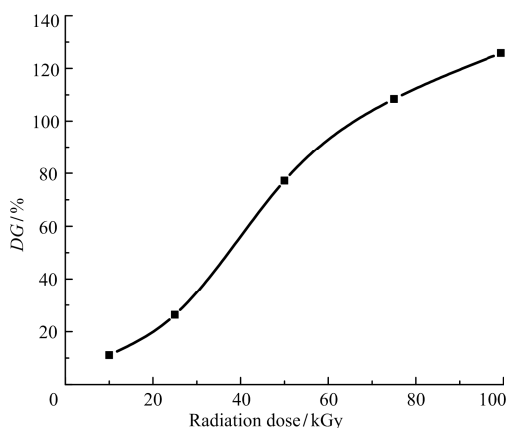


Fig.3 Graft polymerization of MA monomer onto the UHMWPE fiber with different absorbed dose: 10, 25, 50, 75, 100 kGy, at 60°C and 60 min in the monomer solution of 60%

2.4 单体浓度对接枝率的影响

图4为接枝率随单体浓度的变化过程,其中UHMWPE纤维在空气气氛下的吸收剂量为50 kGy,反应温度为60°C在不同浓度单体溶液中反应60 min后接枝率的变化。单体浓度增大,接枝反应速率加快,接枝率升高。体积浓度低于20%时,MA在UHMWPE纤维表面不能有效进行接枝反应,单体体积浓度为40%时,开始发生接枝反应,单体体积浓度为80%,接枝率可达126.2%。这是由于单体浓度增加,使UHMWPE纤维辐照产生的自由基与单体分子碰撞的机率增加,从而提高接枝聚合反应速率和接枝率。

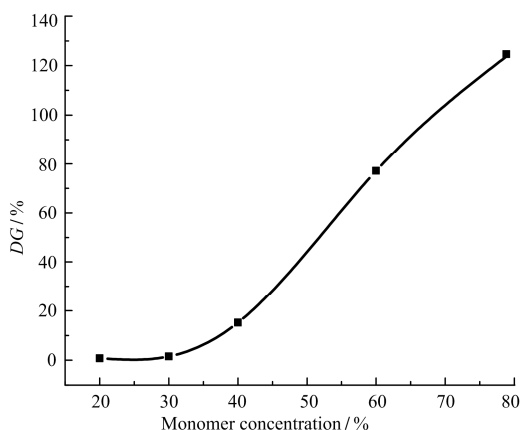


Fig.4 Graft polymerization of MA monomer onto the UHMWPE fiber with absorbed dose of 50 kGy at 60°C and 60 min in the different concentration of monomer solution: 20, 30, 40, 60, 80%

2.5 接枝率对纤维力学性能的影响

图5为不同接枝率的UHMWPE纤维单丝力学强度。可以看出不同接枝前后UHMWPE纤维力学强度变化不大,这说明接枝改性过程不影响

UHMWPE纤维力学强度。这可能是因为纤维的接枝主要是在纤维的表面进行的,内部的接枝反应只占了很少部分,不会对内部的结构造成很大的影响,所以纤维强度变化不大。

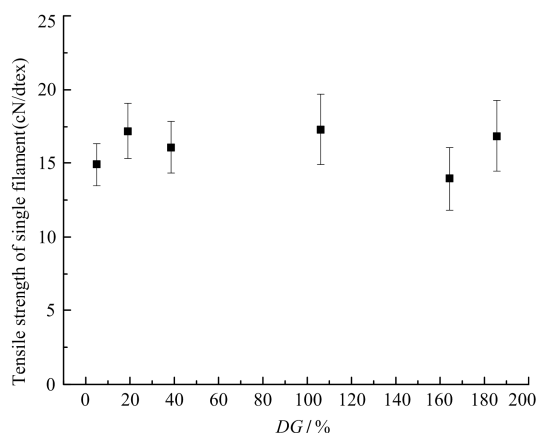


Fig.5 The change of tensile strength of single filament with different grafting degree at 25°C

2.6 UHMWPE 纤维的 FTIR

UHMWPE纤维原丝与接枝纤维的红外谱图见图6,图中显示接枝后的UHMWPE纤维在1735 cm⁻¹和1210—1163 cm⁻¹波数处出现多个红外吸收峰,它们分别归属于接枝链段PMA中的C=O和C-C(=O)-O的特征吸收^[9],说明UHMWPE纤维上接枝了聚丙烯酸甲酯。

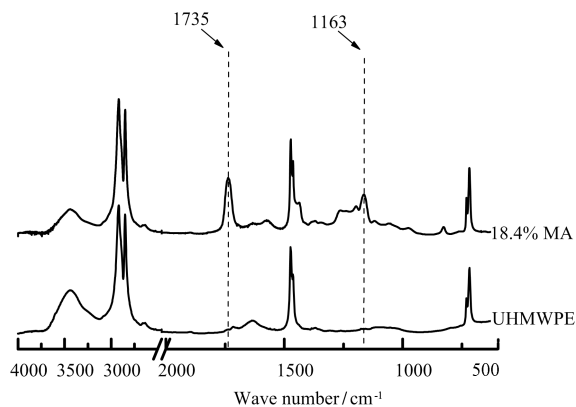


Fig.6 FT-IR spectra of un-grafted and grafted UHMWPE fibers

2.7 UHMWPE 纤维的 SEM

为了观察UHMWPE纤维表面接枝层形貌,UHMWPE原纤维和接枝后纤维表面经喷金处理,用扫描电子显微镜进行观察。图7(a)是原丝的电镜照片,纤维表面光滑,纺丝过程中留下的轴向微痕清晰可见。图7(b)一图7(c)分别是接枝率为3.7%、53.4%和138%的UHMWPE纤维电镜照片。随着接枝率的增加,纤维表面轴向微痕消失,纤维表面由

光滑变粗糙。这是因为此接枝反应大部分是在纤维的表面进行的, 随着接枝反应的进行, MA 单体不断接枝到纤维上, 使得接枝上的单体不断积累在纤

维的表面。这说明 UHMWPE 纤维的表面被 PMA 接枝层所覆盖。

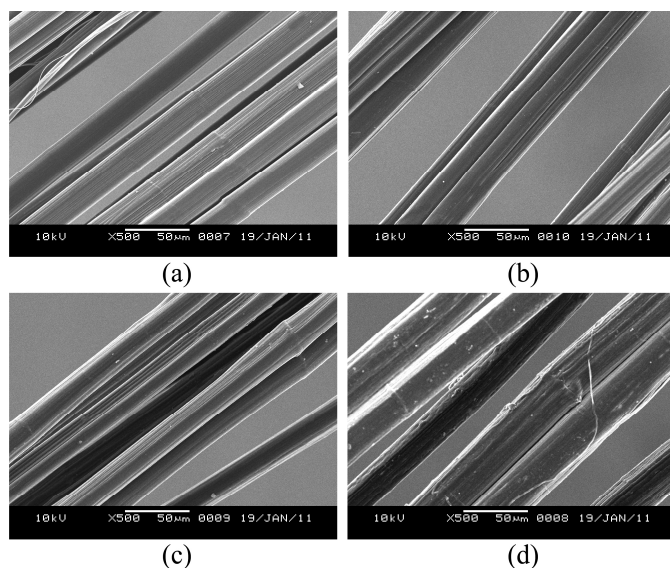


Fig.7 SEM micrographs of (a) UHMWPE fiber, (b) 3.7% grafted fiber and (c) 53.4% grafted fiber, (d) 138% grafted fiber

3 结论

UHMWPE 纤维经 γ 射线辐照后, 在 MA 的甲醇溶液中进行接枝聚合反应, 制备了接枝 MA 的 UHMWPE 纤维。通过对接枝纤维样品的接枝率、傅立叶红外谱图和电镜照片进行分析, 得到以下结论:

(1) MA 在 UHMWPE 纤维上具有较高接枝率; 接枝率随吸收剂量、单体浓度、反应温度的升高而增加。

(2) 接枝前后, UHMWPE 纤维的强度并没有发生较大的变化。

(3) 红外分析表明 UHMWPE 纤维已经接枝聚甲基丙烯酸甲酯; SEM 照片显示 UHMWPE 纤维表面被 MA 的接枝层所覆盖, 纤维表面由光滑变粗糙。

参考文献

- 1 罗益锋. 世界超高分子量聚乙烯纤维发展概况与对策建议[J]. 高科技纤维与应用, 1999, **24**(5): 13-19
LUO Yifeng. General situation of World's ultra high molecular weight polyethylene fiber and some suggestions [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 1999, **24**(5): 13-19
- 2 姜生. 等离子体处理后 UHMWPE 纤维与 LDPE 复合材料的性能[J]. 纺织学报, 2007, **28**(9): 57-60
JIANG Sheng. Properties of plasma treated UHMWPE/LDPE Composites [J]. Journal of Textile Research, 2007, **28**(9): 57-60

- 3 吴越, 张洪生, 薛志云, 等. 等离子接枝处理超高分子量聚乙烯纤维[J]. 功能高分子学报, 2001, **14**: 76-80
WU Yue, ZHANG Hongsheng, XUE Zhiyun, *et al.* Plasma grafting treatment of UHMWPE fibers [J]. Journal of Functional Polymers, 2001, **14**: 76-80
- 4 李焱, 李常胜, 黄献聪. 电晕处理对 UHMWPE 纤维的性能影响[J]. 合成纤维工业, 2010, **33**(3): 36-38
LI Yan, LI Changsheng, HUANG Xiancong. Effect of corona treatment on properties of UHMWPE fiber [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2010, **33**(3): 36-38
- 5 吴涛. 电晕法处理超高分子量聚乙烯纤维[J]. 高科技纤维与应用, 2005, **30**(6): 14-16
WU Tao. Surface modification of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber by chemical etching method [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005, **30**(6): 14-16
- 6 景强. 超高分子量聚乙烯纤维的表面处理[J]. 化学工业与工程技术, 2008, **29**(3): 24-27
JING Qiang. Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber [J]. Chem Ind & Eng, 2008, **29**(3): 24-27
- 7 ZHAO Yanning, WANG Mouhua, TANG Zhongfeng, *et al.* ESR study of free radicals in UHMWPE fiber irradiated by gamma rays [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, **79**: 429-433
- 8 赵艳凝, 王谋华, 唐忠锋, 等. γ 射线辐照对超高分子量聚乙烯纤维结构与力学性能的影响[J]. 高分子材料科

- 学与工程, 2010, **26**(10): 32-35
- ZHAO Yanning, WANG Mouhua, TANG Zhongfeng, *et al.* Effect of γ -ray irradiation on the structure and mechanical properties of UHMWPE Fibers [J]. Polym Mater Sci Eng, 2010, **26**(10): 32-35
- 9 Robert M, Silverstein, Francis X. Webster, *et al.* 有机化合物的波谱解析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 94-95
- Robert M, Silverstein, Francis X. Webster, *et al.* Spectrometric Identification of Organic Compounds [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2007: 94-95

Preirradiation graft copolymerization of methyl acrylate onto ultra-high molecular weight polyethylene fiber induced by γ -rays

WEI Han¹ XING Zhe² WANG Mouhua² WU Gouzhong² SHEN Qing¹

¹(Donghua University, Material Science and Engineering, Shanghai 201620, China)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT Methyl acrylate (MA) monomer was grafted onto ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers after irradiation by γ -rays. The effects of absorption dose, monomer concentration and temperature on the degree of grafting (*DG*) were investigated. The grafting yield of MA reached to a considerable degree, approximately 151% at the maximum value. The *DG* of MA on UHMWPE fibers increased with the increment of absorption dose, temperature and concentration of MA. The function groups and morphologies of the UHMWPE fibers before and after graft polymerization were characterized by FT-IR and SEM.

KEYWORDS Ultra-high molecular weight polyethylene fiber, Methyl acrylate, Graft polymerization

CLC TQ342, O611, TQ225.13, TL342