

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.004

超倍热拉伸 PE-UHMW 干法纤维的结构与性能^{*}

郑晗^{1,2,3}, 孙勇飞^{1,2,3}, 王新威^{1,2,3}, 张玉梅^{1,2,3}, 吴向阳^{1,2,3}

(1. 上海化工研究院, 上海 200062; 2. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062;

3. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062)

摘要:以黏均分子量为 600 万的超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 树脂为原料, 通过干法路线纺丝制备出了具有较高拉伸性能的 PE-UHMW 纤维。测试研究了纤维在热拉伸过程中的力学性能变化, 发现纤维在拉伸 40 倍时断裂强力出现最大值。利用动态扫描量热、X 射线衍射、扫描电子显微镜表征了 PE-UHMW 纤维在拉伸过程中结构变化, 分析了结构变化对力学性能的影响, 发现过高的拉伸倍数反而会破坏纤维的结晶结构从而导致断裂强力的下降。最后对热拉伸中纤维微观结构变化机理进行了推导。

关键词:超高分子量聚乙烯; 纤维; 干法路线纺丝; 结晶结构; 力学性能; 拉伸倍率

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0014-06

Structures and Properties of Ultra Hot-Drawing PE-UHMW Fibers Fabricated by Dry Spinning Method

Zheng Han^{1, 2, 3}, Sun Yongfei^{1, 2, 3}, Wang Xinwei^{1, 2, 3}, Zhang Yumei^{1, 2, 3}, Wu Xiangyang^{1, 2, 3}

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China; 3. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai 200062, China)

Abstract: Ultrahigh molecular weight polyethylene (PE-UHMW) fibers with high tensile strength were prepared via dry spinning method. Raw material is PE-UHMW resin with 6 million viscosity molecular weight in average. Changes of mechanical properties of the fibers during hot drawing process were studied. The results show that there is a maximum value of the breaking strength(F) at draw ratio of 40. Furthermore, structure evolution was characterized by DSC, XRD and SEM. Relationship between structural changes and mechanical performance was carried out. Excessive draw ratio can destroy crystal structures in fibers and lead to decreasing in F value. Finally, mechanism of microstructural changes during hot drawing process is deduced.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene; fiber; dry spinning; crystal structure; mechanical performance; draw ratio

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 纤维是一类具有伸直链结构且高度取向的高性能纤维, 其加工方法包括高压固态挤出法、增塑熔融纺丝法、表面结晶生长法、凝胶纺丝-热拉伸法等, 其中凝胶纺丝-热拉伸法是目前唯一实现产业化的方法^[1]。该方法是将 PE-UHMW 在双螺杆挤出机中同溶剂剪切共炼制成半稀溶液, 骤冷后形成凝胶原丝, 对凝胶丝去溶剂化并进行超倍热拉伸, 制得高强高模纤维^[2]。凝胶纺丝以溶剂的不同主要分为两种工艺路线: 以矿物油为溶剂的湿法路线和以十氢萘为溶剂的干法路线^[3], 其中湿法路线有萃取、干燥过程; 而干法路线仅有溶剂挥发过程。

干法路线纺丝与湿法路线纺丝都需要经过对初生纤维的超倍拉伸以提升纤维的性能。而在拉伸的过程中^[4], 纤维的微观结构必将发生一系列的变化。初生纤维虽然已有一定的结晶度和取向度, 但

主要以串晶结构为主。串晶在超倍热拉伸过程中会发生晶型转化, 熔点增大, 同时纤维的表观力学性能得到显著提高^[5-7]。刘兆峰等^[8]发现在拉伸过程中, 纤维的结晶度先迅速增大后趋于平稳; 但力学性能在很小的结晶度变化范围内仍有较大的提高; 同时, 纤维的缺陷度在整体拉伸过程中呈现减小趋势且逐步趋于稳定; 当拉伸倍数较高时 X 射线小角散射强度很小, 微小的缺陷度变化难以表征。较多的研究都证明^[9-14], 纤维的强度在拉伸中存在极限值, 当拉伸倍数充分高时, 纤维的强度和初始模量增长放缓, 而总拉伸倍数也已经接近可拉伸的极限值, 使纤维的性能很难进一步提高。目前国内外均很少有关于

^{*} 上海市科委社会发展项目 (15DZ1203200)

联系人: 王新威, 工学博士, 高级工程师, 研究功能高分子材料

收稿日期: 2016-12-15

干法路线纤维热拉伸结构变化的研究,其结构的变化规律是否与湿法纤维相同仍有待探索。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW 树脂:黏均分子量 600 万,上海联乐化工科技有限公司;

助剂:抗氧化剂 1076,瑞士汽巴精化股份公司;

溶剂:十氢萘,进口分析纯,上海展云化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

PE-UHMW 干法纺丝成套设备:上海化工研究院;

电子式拉力机: DLL-5000 型,上海德杰仪器设备有限公司;

纱线捻度仪: Y331A-II 型,南通宏大实验仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-100 型,南京大展机电技术研究所;

强力仪: DXLL-2000 型,上海德杰仪器设备有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: RigakuD/MAX-RB 型,日本理学株式会社;

扫描电子显微镜 (SEM): Merlin Compact 型,德国 ZEISS 公司。

1.3 PE-UHMW 初生纤维制备

PE-UHMW 树脂与十氢萘混合进料喂入双螺杆挤出机,挤出后经纺丝组件、甬道预拉伸得到初生纤维。初生纤维的预拉伸倍率为 10 倍。

1.4 PE-UHMW 超倍热拉伸实验

将初生丝直接从卷丝筒上退下并上油,经牵引辊牵引进入热拉伸风箱中,设定前后两台牵引辊电机的转动频率使转速比为所需要的拉伸倍率,经充分热拉伸后卷绕。重复进行拉伸可得到多次拉伸的纤维,多次拉伸纤维的总拉伸倍率 ($DR_{总}$) 为各次拉伸倍率之积。

拉伸实验方案如表 1 所示。表 1 中 DR_1 , DR_2 , DR_3 分别为第 1, 2, 3 次拉伸的牵伸倍率,据前期所做的探索实验,拉伸温度为梯度上升时最有利于拉伸的进行。笔者设定的拉伸温度分别为 125, 135, 140℃。实验得到 12 个 (含初生丝) 不同 $DR_{总}$ 的 PE-UHMW 纤维样品。

1.5 测试表征

(1) 纤维纤度力学性能测试。

表 1 超倍拉伸实验方案

样品编号	DR_1	DR_2	DR_3	$DR_{总}$
1 [#]	/	/	/	10(初生丝)
2 [#]	1.5	/	/	15
3 [#]	2	/	/	20
4 [#]	2.5	/	/	25
5 [#]	3	/	/	30
6 [#]	4	/	/	40
7 [#]	1.5	3	/	45
8 [#]	2.5	2	/	50
9 [#]	3	1.8	/	54
10 [#]	2	3	/	60
11 [#]	4	1.7	/	68
12 [#]	2.5	2	1.5	75

纤维纤度依据 GB/T 14343-2008 测试,在缕纱测长仪上取 10 m 长待测纤维,在分析天平上称重,连续取 10 次样。取平均值,并计算平均值和变异系数。若变异系数大于 10%,重新取样,直到变异系数小于 10% 视为数据可信。

力学性能通过强力仪在室温下测试,其中测试夹具 500 mm,横杆下降速度为 250 mm/min,测 10 次取平均值和变异系数。变异系数小于 10% 视为数据可信。

(2) 热分析。

取少量纤维样品剪碎,称取 5~10 mg,置于坩埚中,放在样品室以待观察,采用自动基线系统做升温 and 降温曲线。氮气保护,升温速率为 10℃/min,温度范围设定为 25~200℃,获得纤维样品的升温 DSC 曲线并计算结晶度,结晶度 (X_c) 的计算公式 (1) 为:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH ——纤维样品的熔融焓, J/g;

ΔH_f ——100% 结晶的聚乙烯熔融热焓,取值 285 J/g。

(3) XRD 分析。

将纤维样品剪碎成粉末,在 2θ 为 5°~90° 内进行常规扫描,扫描速度为 4(°)/min,在 Jade 中分峰拟合,使用 Sherrer 公式计算各晶面晶粒的横向平均尺寸,其计算公式 (2) 为:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中: L_{hkl} ——垂直于晶面方向上的晶粒大小, nm;

λ ——衍射光线波长, 0.15046 nm;

β ——半峰宽,弧度;

k——常数,对球状微晶,取 0.89;

θ —衍射角,°。

(4) 表面形貌表征。

利用 SEM 观察纤维表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 超倍拉伸中纤维力学性能的变化

纤维的强度由公式 (3) 计算:

$$P = \frac{100F}{D} \quad (3)$$

式中: P ——纤维的断裂强度, cN/dtex ;

F ——纤维的最大断裂强力, N ;

D ——纤维的纤度, dtex 。

表 2 为不同 $\text{DR}_{\text{总}}$ 纤维样品的力学性能。

表 2 不同 $\text{DR}_{\text{总}}$ 纤维样品的力学性能

$\text{DR}_{\text{总}}$	纤度 / dtex	F/N	断裂伸 长率 /%	断裂强度 / ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)	初始模 量 / ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)	断裂模 量 / ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)
10	1237.4	55.56	25.70	4.49	26.15	18.24
15	707.94	59.96	12.18	8.46	61.3	71.8
20	618.69	66.49	7.30	10.75	116.39	152.23
25	472.63	73.22	6.32	15.49	142.63	176.78
30	412.47	77.21	5.93	18.72	204.24	253.15
40	309.35	83.53	3.68	27.00	419.73	403.45
45	274.97	81.18	4.04	29.52	581.55	583.82
50	247.48	75.66	3.33	30.57	616.6	601.64
54	229.11	71.44	3.25	31.18	620.05	635.04
60	206.23	67.72	2.93	32.84	866.13	889.36
68	181.96	60.89	5.09	33.48	1078.15	1109.93
75	164.96	57.8	2.85	35.04	1231.69	1269.14

从表 2 可以看出,随着 $\text{DR}_{\text{总}}$ 的增大,纤维的纤度、断裂伸长率都随之降低,而表征力学性能的断裂强度、断裂模量和初始模量都随之增大。在拉伸过程中纤维不断取向结晶,内部结构更加完善,使纤维性能提高。

以 $\text{DR}_{\text{总}}$ 为横轴,对不同拉伸倍数试样所受的断裂强力 (F) 做图, F 随 $\text{DR}_{\text{总}}$ 的变化规律如图 1 所示。

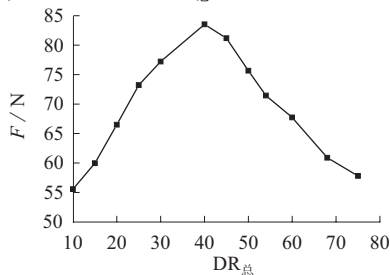


图 1 纤维的 F 随 $\text{DR}_{\text{总}}$ 的变化

从图 1 可以看出,随着 $\text{DR}_{\text{总}}$ 的增大,单束纤维所能承受的最大断裂强力呈现先增大后减小的明显

趋势。在纤维拉伸过程中,当 $\text{DR}_{\text{总}}$ 较小 ($\text{DR}_{\text{总}} < 40$) 时,纤维所能承受的断裂强力随拉伸的进行增大,而纤度降低,纤维强度迅速增大;当达到较高的 $\text{DR}_{\text{总}}$ ($\text{DR}_{\text{总}} > 40$) 后,虽纤维截面的断裂强力和纤度都有所下降,但强度却在缓慢上升,最终趋于平稳。这是由于纤维在拉伸初期 ($\text{DR}_{\text{总}} < 40$) 时,大量的取向和结晶使纤维断裂时所承受的力快速增大;至拉伸后期 ($\text{DR}_{\text{总}} > 40$) 时,纤维结构趋于完整,结晶和取向的贡献逐渐减弱,纤维直径变小导致所能承受的力相应减小。

2.2 热性能分析

由于实验使用的是同一原料、相同工艺制成的初生丝,所以热性能的差异 (热历史) 完全是由拉伸工艺引起的。不同样品的 DSC 曲线是对拉伸引起的结构变化的直接表现。

图 2 为不同 $\text{DR}_{\text{总}}$ 样品的 DSC 图。从图 2 可以看出,不同拉伸倍率的纤维其熔融吸热曲线基本相似,但随着拉伸倍率的增大, DSC 的吸热峰峰值 (T_{m1}) 在不断右移,面积不断增大;且与此同时,吸热曲线逐渐在主峰的右侧 (约 154°C 处) 出现一个小的肩峰,肩峰峰值为 (T_{m2})。该峰的强度越来越大,峰面积也越来越大,当 $\text{DR}_{\text{总}}$ 为 75 时,肩峰已经非常明显。说明该峰的出现是由相应的纤维结构引起的,而这种结构在较低的 $\text{DR}_{\text{总}}$ 中含量较少,并且会随着拉伸的进行增多。

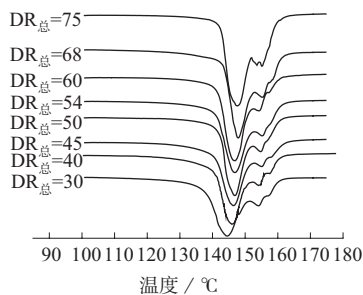


图 2 不同 $\text{DR}_{\text{总}}$ 样品的 DSC 图

主峰的峰值从 30 倍时的 144.7°C 上升到了 75 倍时的 147.7°C ,说明随着 $\text{DR}_{\text{总}}$ 的增大,纤维的熔融变得困难,需要更高的温度,吸收更多的热量才能完全熔融。

图 3 为纤维的热性能随 $\text{DR}_{\text{总}}$ 的变化关系。由图 3 看出,在拉伸的过程中,纤维的结晶度呈现先增大后趋于平稳的趋势,由于 PE-UHMW 为低极性柔性链,极易结晶,冻胶挤出后在甬道中便已经开始结晶,形成初生丝时结晶度就已大于 50%;而拉伸诱导取向,取向诱导结晶,经过 3 倍后拉伸的后纺纤维

(5[#] 样品) 结晶度达到 72.3%。当 $DR_{总}$ 达到 75 倍 (8[#] 样品) 时, 结晶度已经高于 80%。这说明虽然在拉伸过程中发生着结构变化, 但纤维总体的变化趋势还是向着规整化、致密化进行, 结晶结构不断完善, 结晶度不断增大。

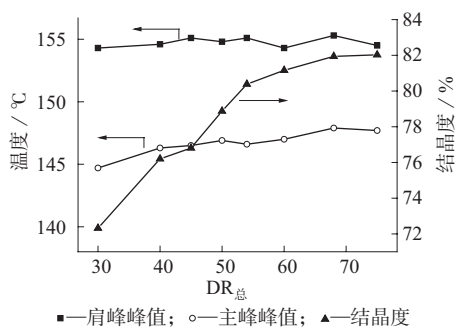


图3 纤维的热性能随 $DR_{总}$ 的变化关系

从 DSC 数据可以看出, 纤维的拉伸存在极限, 并不是拉伸倍数越大便可以制得强度越高的纤维, 由于在高倍拉伸时, 纤维结构已经相当完善, 想要实现拉伸必须提供足够的热量以保证链段的运动, 而同样形变时间的情况下, 提供更多的热量意味着需要更高的拉伸温度。在实验中, 当拉伸温度接近于或高于 T_{m2} 时, 纤维的已有结晶结构开始在外力下遭到破坏, 表现为以链段滑移为主的无效拉伸。这样条件下的拉伸不仅对纤维强度的提升贡献小, 反而会使纤维内部产生大量缺陷, 不利于高强高模纤维的制备。

2.3 XRD 分析

图4为不同拉伸倍率的 PE-UHMW 纤维样品的 XRD 衍射曲线。由图4可以看出, 衍射峰形基本相似, 所有样品都有3个明显的衍射峰。

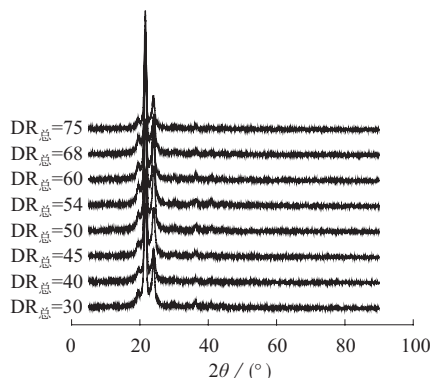


图4 不同拉伸倍率样品的 XRD 衍射曲线

普通低密度聚乙烯的 XRD 衍射峰谱图中, 19.5°附近为弥漫非晶峰; 但对于 PE-UHMW, 明显的衍射峰有3个: 19.57°附近是属于单斜晶系的 (001) 晶面, 21.6°附近是属于正交晶系的 (110) 晶面,

24.1°附近是属于正交晶系的 (200) 晶面^[15]。其余的衍射峰均为正交晶系中较弱的衍射峰, 与普通低密度聚乙烯相同。据文献报道^[16], 湿法纤维在拉伸较高倍率时才会出现单斜晶的衍射峰^[17], 因此笔者推断单斜晶的出现是纤维强度提升的原因之一。若能提高单斜晶的含量, 可能有助于纤维性能的进一步升高。

图5为纤维晶粒尺寸随 $DR_{总}$ 的变化。由图5可以看出, 随着 $DR_{总}$ 的增大, 纤维中垂直于正交晶系 (110) 和 (200) 晶面的晶粒尺寸都有减小的趋势, 单斜晶系垂直于 (001) 晶面的晶粒尺寸也随着 $DR_{总}$ 的增大而减小。

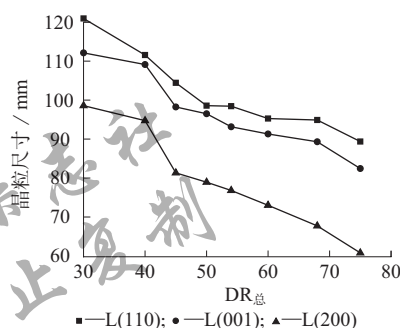


图5 纤维晶粒尺寸随 $DR_{总}$ 的变化

由于随着 $DR_{总}$ 的增大, 纤维内松散的折叠链晶体被拉开, 片晶同周围连结分子一起形成了新的晶粒尺寸较小的晶体; 并且随拉伸的进一步进行, 纤维的结晶结构逐渐变得紧密规整, 从而使晶粒尺寸进一步缩小, 纤维内部结构就变得更致密规整, 无规分子也会参与到结晶中来; 在更高的拉伸倍率下, 开始产生链段滑移, 晶粒尺寸同样会变小。

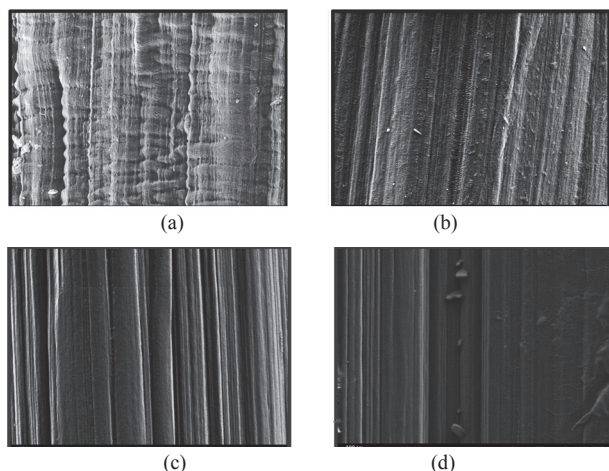
表3 不同拉伸倍率样品的结晶度

$DR_{总}$	30	40	45	50	54	60	68	75
结晶度 / %	65.39	66.95	67.81	68.17	69.24	69.77	71.87	73.64

从表3可以看出, 随着拉伸倍数的增大, 纤维的结晶度逐渐上升。同 DSC 结果相比较, 虽两者结晶度的绝对大小不同, 但两种方法得到的总体趋势相同。可以很好地说明纤维在拉伸过程中结构不断完善、结晶度升高的趋势。结晶度绝对值不同是由于两种测定方法的原理不一样, 导致了采用结晶峰强面积积分和热焓变化面积积分表述化合物或材料的结晶度, 不可能完全一致。若用标准样品对数据进行校正, 也许可以得到相近的结果。

2.4 表面形貌分析

选取拉伸倍率相差梯度较大的5个样品, 放大倍率均为10000倍, 图6为不同 $DR_{总}$ 的纤维的



a—初生纤维; b— $DR_{总}$ 为 30 倍纤维; c— $DR_{总}$ 为 50 倍纤维;
d— $DR_{总}$ 为 75 倍纤维,纵方向为纤维轴向

图6 不同 $DR_{总}$ 的纤维的 SEM 照片

SEM 照片。

由图6可以看出,初生丝(图6a)在拉伸的过程中会逐步转化为伸直、轴向有序的纤维结构,进而转化为取向更明显且表面平整的纤维结构(图6b)。当拉伸倍数进一步增大时,纤维的表面开始出现缺陷,除了沟槽结构外,还能观察到熔融再结晶的结构(图6c)。这说明超高倍的拉伸会使链段滑移和晶区破裂,有一定成分的无效拉伸,使纤维表面产生缺陷;同时过高的拉伸温度会使纤维表面先达到其熔点,导致部分表面结构熔融。在SEM照片上表现为明显的涂抹痕迹(图6d)。

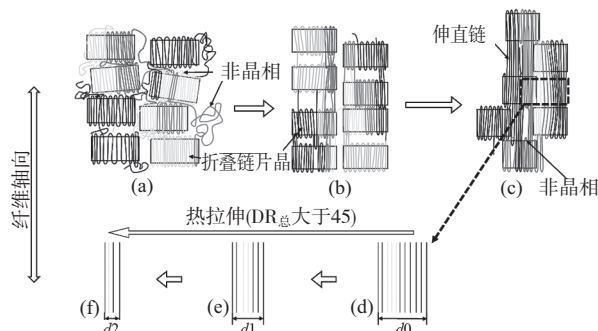
2.5 纤维结构与性能的关系

综合上述表征结果可以得出,在纤维拉伸过程中,当总拉伸倍数较小时,纤维所能承受的拉力随拉伸的进行而增大,但纤度降低,纤维强度迅速增大;这与纤维的结晶结构有关。在晶界处,纤维链段的排列处于过渡态,纤维受到外力作用时发生的断裂一定是先从晶界处开始,若晶粒较小,那么在一个颗粒中,会有更大的晶界面积。晶界之间的相互作用力是纤维强度的来源。晶粒越小,会有较多的晶界阻碍纤维发生断裂。相反,若晶粒尺寸较大,晶界数目少,纤维发生断裂所需的能量就小,即强度较差。

随着拉伸的进行,纤维的断裂伸长率也呈现先陡降后缓慢趋于平稳的规律。这说明纤维内的微纤结构排列趋于规整、致密,结晶逐渐完善,伸直链比例逐渐上升。

笔者对微观结构变化进行了机理推断,拉伸引起的结构变化过程可以用图7所示模型进行描述。

假定纤维内部晶区的分子链排列为理想的无



a—晶区还未完整取向大部分分子未参与结晶,处于晶区间的分子链缠结较多; b—由于拉伸的作用,晶区取向,排列规整,且未结晶的分子链被拉直; c—进一步的拉伸使晶区和晶区充分靠拢,纤维中的分子链已经大量参与结晶,甚至形成新的晶区;

d~f——图c中框选区域的局部放大

图7 纤维在超倍拉伸过程中的结构演变模型

缠结的完全伸直链。在较低倍率时 $DR_{总}$ 小于 40(图7a~7c),以晶型转换和非晶区结晶为主;当倍率较高时 $DR_{总}$ 大于 40(图7d~图7f),随着拉伸的进行,分子链开始滑移,单位截面上的分子链数目减少,纤维变细,但是结晶结构不再发生大的变化,因此结晶度趋于定值。纤维的取向度仍然在增加,以链段滑移为主,垂直于纤维有序结构的微观尺寸 d 不断减小($d_0 \sim d_2$),同一受力截面上分子链数目越来越少。再增加总拉伸倍数,拉伸很难进行,力学性能提高不显著。

非晶区在拉伸过程中取向、排列,未结晶链段运动并嵌入形成新的晶区。在 $DR_{总}$ 较低时($DR_{总} < 40$),纤维内部结构变化以外力作用下的链段和晶区运动为主,随着拉伸倍数的增加,纤维结晶缺陷逐步减少,非晶大分子也逐渐参与到结晶中,结晶结构逐渐变得紧密和规整,非晶区的含量越来越少,表现为 DSC 主峰的峰值不断升高。

拉伸使纤维疏松的溶剂化晶体结构逐渐向紧密的折叠链晶体结构转化,使纤维熔点迅速上升,到一定程度后纤维内部结晶规整度的提高变得平稳,因而纤维熔点和结晶度的增加也变缓,当 $DR_{总} > 40$ 后,在非晶区转化为晶区的同时,还伴随着已结晶链段的晶区破裂和再结晶。晶区破裂会产生缺陷,再结晶后可形成新的晶型,这也可能是肩峰出现的原因。

3 结论

(1) 随着总拉伸倍率的增加,纤维的纤度降低,断裂强力呈现先增大后减小的趋势,在总拉伸倍数为 40 时出现峰值。纤维的强度随拉伸的进行逐步

升高。

(2) 超倍拉伸的纤维 DSC 曲线出现肩峰,并且随着拉伸的进行,主峰的峰值不断升高,肩峰峰值在 154℃ 左右保持不变。纤维的结晶度先迅速增大后趋于平稳。

(3) 拉伸后的纤维均有 3 个明显的 XRD 衍射峰,分别对应 19.57° 左右的单斜晶和 21.6°, 24.1° 左右的正交晶。随着总拉伸倍数的增大,3 个晶面的平均晶粒尺寸都逐渐减小,纤维的结构越来越完善致密。

(4) 纤维的表面结构随着拉伸的进行,逐渐由具有横向纹理的折叠链结构转变为沿纤维轴向取向的沟槽结构,纤维表面变得平整光滑。

参考文献

- [1] 王非,刘丽超,薛平.超高分子量聚乙烯纤维制备技术进展[J].塑料,2014,43(5):31-35.
Wang Fei, Liu Lichao, Xue Ping. Research progress in preparation technology of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. Plastics, 2014, 43(5):31-35.
- [2] 于俊荣.高强高模聚乙烯纤维成形机理与工艺研究[D].上海:东华大学,2002.
Yu Junrong. Study on the formation mechanism and preparation technology of high strength high modulus UHMWPE fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2002.
- [3] 王萍,王新威,张玉梅,等.干法与湿法凝胶纺丝 UHMWPE 纤维的结构与性能[J].合成纤维工业,2014(4):67-70.
Wang Ping, Wang Xinwei, Zhang Yumei, et al. Structure and properties of UHMWPE fibers prepared by dry and wet gel spinning process[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2014(4):67-70.
- [4] Murase H, Ohta Y, Hashimoto T. A new scenario of shish-kebab formation from homogeneous solutions of entangled polymers: visualization of structure evolution along the fiber spinning line[J]. Macromolecules, 2011, 44(18):7335-7350.
- [5] 潘婉莲,刘兆峰,胡祖明,等.多级拉伸中超高相对分子量聚乙烯纤维的结构与性能研究[J].合成纤维,2006(11):6-8.
Pan Wanlian, Liu Zhaofeng, Hu Zuming, et al. Study on structure and properties of multistage drawing UHMWPE fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2006(11):6-8.
- [6] Xiao Mingming, Yu Junrong, Zhu Jiajian, et al. Effect of UHMWPE concentration on the extracting, drawing, and crystallizing properties of gel fibers[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(17):5690-5697.
- [7] Smook J, Pennings J. Influence of draw ratio on morphological and structural changes in hot-drawing of uhmw polyethylene fibres as revealed by dsc[J]. Colloid and Polymer Science, 1984, 262(9):712-722.
- [8] 刘兆峰,陈自力,胡祖明.超高分子量聚乙烯(UHMWPE)凝胶丝在超拉伸过程中结构变化的表征[J].中国纺织大学学报,1992(1):46-53.
Liu Zhaofeng, Chen Zili, Hu Zuming. Characterization of structure changes of gel-spun UHMWPE fibers in ultra-Drawing process[J]. Journal of china textile university, 1992(1):46-53.
- [9] Liu Hongli, Lyu Fei, Li Jing, et al. Two-stage drawing process to prepare high-strength and porous ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers: cold drawing and hot drawing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(47):1-10.
- [10] 张强,王庆昭,陈勇.熔纺 UHMWPE 纤维在拉伸过程中的结构与力学性能[J].高分子材料科学与工程,2014(3):80-84.
Zhang Qiang, Wang Qingzhao, Chen Yong. Structure and tensile properties of melt spun UHMWPE fibers in drawing process[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014(3):80-84.
- [11] 张其海,李志强.超高相对分子量聚乙烯纤维热拉伸性能研究[J].高科技纤维与应用,2013(6):18-20.
Zhang Qihai, Li Zhiqiang. The study of hot drawing properties on the ultra high molecular weight polyethylene fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2013(6):18-20.
- [12] 甄万清.熔纺纺丝法制备超高分子量聚乙烯纤维[D].济南:山东科技大学,2011.
Zhen Wanqing. The preparation of UHMWPE fiber by melt spinning process[D]. Jinan: Shandong University of Science and Technology, 2011.
- [13] 程玉洁.后纺工艺对不同冻胶浓度 UHMWPE 纤维结构性能的影响[D].北京:北京服装学院,2010.
Cheng Yujie. After the spinning process for different concentrations of gel structure and properties of UHMWPE fiber[D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology, 2010.
- [14] 刘海,周玉惠,胡晓方,等.凝胶纺丝法制备超高分子量聚乙烯纤维延伸性能的研究[J].胶体与聚合物,2008,26(1):20-22.
Liu Hai, Zhou Yuhui, Hu Xiaofang, et al. The drawing property research of gel-spun UHMWPE fiber[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2008, 26(1):20-22.
- [15] 肖长发,安树林,贾广霞,等.超高分子量聚乙烯冻胶纺丝-拉伸纤维结构的研究[J].高分子学报,1999(2):171-177.
Xiao Changfa, An Shulin, Jia Guangxia, et al. Investigation on structural changes of gel-drawn ultra-high molecular weight polyethylene fibers[J]. Acta Polymerica Sinica, 1999(2):171-177.
- [16] Yeh J T, Lin S C, Tu C W, et al. Investigation of the drawing mechanism of uhmwpe fibers[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(14):4892-4900.
- [17] Xu Haojun, An Mingfang, Lyu You, et al. Structural development of gel-spinning UHMWPE fibers through industrial hot-drawing process analyzed by small / wide-angle X-ray scattering[J]. Polymer Bulletin, 2016, 43(1):1-16.