

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.013

干法工艺制备 PE-UHMW 纤维^{*}孙勇飞^{1,2,3}, 王新威^{1,2,3,4}, 郑晗^{1,2,3}, 张玉梅^{1,2,3}, 吴向阳¹, 李建龙^{1,2,3,4}

(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; 4. 上海联乐化工科技有限公司, 上海 201512)

摘要: 采用干法纺丝工艺, 以超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 纤维专用树脂为原料, 制备高性能 PE-UHMW 纤维, 通过电子拉力机、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪对不同后拉伸倍率的纤维进行力学性能和微观结构分析。结果表明, 随着拉伸倍率的增加, 纤维初生丝结晶度由 49.57% 逐渐提高至 72.17%, 拉伸倍率 50 倍以后, 结晶度逐渐趋于平稳; 随着拉伸倍率的增加, 纤维的力学性能逐渐增强, 在拉伸倍率达到 83.3 倍时, 纤维的力学性能达到最佳, 纤维断裂强度为 31.53 cN/dtex, 断裂伸长率为 2.69%, 断裂模量为 1 054.78 cN/dtex; 纤维微观表面结构也发生有规律的变化。

关键词: 超高分子量聚乙烯纤维; 干法纺丝; 拉伸倍率; 结晶; 力学性能

中图分类号: TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0058-04

Preparation of PE-UHMW Fiber by Dry Spinning

Sun Yongfei^{1, 2, 3}, Wang Xinwei^{1, 2, 3, 4}, Zheng Han^{1, 2, 3}, Zhang Yumei^{1, 2, 3}, Wu Xiangyang¹, Li Jianlong^{1, 2, 3, 4}

(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;

4. Shanghai Lianle Chemical Industry Science and Technology Co. Ltd., Shanghai 201512, China)

Abstract: High-performance ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) fibers were prepared using advanced dry spinning process, with fiber special resin as raw materials. The mechanical properties and microstructure of PE-UHMW fibers with different draw ratio were characterized and analyzed through electronic testing machine, SEM and DSC. The results show that the crystallinity degree of PE-UHMW fibers increases from 49.57% to 72.17% with the increase of drawing ratio, and gradually stabilizes when drawing ratio is more than 50 times. With the increase of drawing ratio, the mechanical properties of the PE-UHMW fiber enhances gradually. When the drawing ratio is 83.3 times, the mechanical properties reaches the maximum, the breaking strength of the fibers is 31.53 cN/dtex, the elongation at break is 2.69% and the breaking modulus is 1 054.78 cN/dtex. The surface of PE-UHMW micro fibers structure also begin to vary regularly.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene fiber; dry spinning process; draw ratio; crystallization; mechanical property

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 纤维是由相对分子量在 100 万以上的 PE-UHMW 经凝胶纺丝法制备而成的, 是世界三大高性能纤维之一。PE-UHMW 分子链为柔性链, 纤维取向度高, 结晶度高, 密度低^[1], 这些特点赋予了 PE-UHMW 纤维很多优异的理化性能^[2-6], 包括介电常数低、抗冲击性能强、模量高、抗疲劳、耐辐射、摩擦系数低、耐磨、耐切割、自润滑性好、疏水、生物相容性好、耐低温等。因此 PE-UHMW 纤维在安全防护、航空航天、国防工业、海洋工程、生物医用材料等众多领域都有着极为重要应用。凝胶纺丝法制备 PE-UHMW 纤维是由 P. Smith 等^[7-8]在 20 世纪 70 年代发明的, 目前, 工

业上制备 PE-UHMW 纤维技术^[9]分为两种: 一种是使用高挥发性溶剂 (十氢萘) 干法纺丝工艺路线 (简称干法路线), 另一种是使用低挥发性溶剂 (矿物油、白油等) 的湿法冻胶纺丝工艺路线 (简称湿法路线)。国内企业多采用湿法路线^[10-11], 湿法路线由于其溶剂为低挥发性溶剂, 后续工艺必须经过萃取后才能得到成品纤维, 工艺复杂, 成本较高。而

^{*} 上海张江国家自主创新示范区专项发展资金项目 (201501-PT-B108-003, 201505-PT-C104-018)

联系人: 王新威, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2016-08-26

干法路线国内开展研究较晚,相关报道较少,纺丝技术难度大,但其具有工艺流程短、纺丝速度快、产品质量好、溶剂可直接回收、经济环保等优点^[12],笔者采用自主设计的 PE-UHMW 干法路线试验线制备高性能 PE-UHMW 纤维,重点研究纤维后拉伸与其力学性能、结晶行为^[13-15]的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

十氢萘:分析纯,上海展云化工有限公司;

PE-UHMW 树脂:相对分子质量为 400 万,上海化工研究院;

抗氧化剂:1076,瑞士汽巴精化股份公司。

1.2 仪器及设备

电子拉力试验机:上海登杰机器设备公司;

扫描电子显微镜 (SEM):Merlin Compact 型,德国蔡司公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC-100 型,南京大展机电技术研究所;

PE-UHMW 干法纺丝试验线:上海化工研究院。

1.3 PE-UHMW 纤维的制备

上海化工研究院 PE-UHMW 干法纺丝试验线工艺流程如图 1 所示。取一定量 PE-UHMW 树脂,加入盛有一定体积十氢萘的溶胀釜中,配制质量浓度 6% 的 PE-UHMW 溶液,并加入一定量抗氧化剂,质量浓度为 1%。溶胀釜升温至 95℃,进行 PE-UHMW 树脂在十氢萘溶液中的溶胀,保持 1 h 后,降温至室温,然后釜内溶液经过双螺杆挤出机、计量泵、纺丝箱体、喷丝板、甬道、牵伸机、热风箱等过程制得初生丝纤维,初生丝纤维再经过超倍后拉伸最终制得 PE-UHMW 纤维。PE-UHMW 纤维的拉伸的工艺参数如表 1 所示。

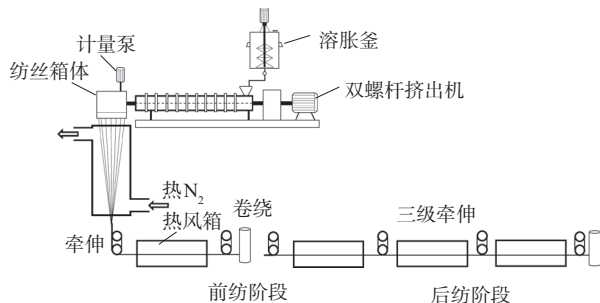


图 1 PE-UHMW 干法纺丝流程图

1.4 性能测试

密度按 GB/T 14343-2008 测试,在缕纱测长

表 1 PE-UHMW 干法纺丝工艺参数

拉伸步骤	进丝速度 / (m · min ⁻¹)	出丝速度 / (m · min ⁻¹)	拉伸温 度 / °C	总拉伸 倍率
预拉伸 1(甬道内)	2.42	7.2	90	2.98
预拉伸 2(初生丝)	7.2	22.4	100	9.27
第一次拉伸	5.8	8.8	125	14.10
第二次拉伸	5.8	10	130	24.25
第三次拉伸	5.8	12	135	50.20
第四次拉伸	5.8	9.6	138	83.33

仪上取 10 m 长待测纤维,连续取 10 次样。在分析天平上称重,取平均值,并计算标准差和变异系数。若变异系数大于 4% 则重新取样,直到变异系数小于 4%。

拉伸性能按 GB/T 19975-2005 测试。

结晶度测试: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。采用 DSC 计算结晶度,以 10℃/min 的升温速率从 25℃升至 200℃,在 200℃维持 10 min,以 10℃/min 的速率降温至 25℃,在 25℃维持 10 min,消除热历史后再以 10℃/min 的速率升温至 200℃,氮气流量为 20 mL/min。结晶度按式 (1) 计算。

$$\theta = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \quad (1)$$

式中: θ ——结晶度;

ΔH_f ——试样的熔融热, J/g;

ΔH_f^* ——PE-UHMW 的熔融热, 288.42 J/g^[16]。

2 结果与讨论

2.1 PE-UHMW 纤维结晶性能分析

不同拉伸倍率 PE-UHMW 纤维的 DSC 曲线及相关测试结果如图 2 和表 2 所示。由图 2 和表 2 可知,随着拉伸倍率的增加, PE-UHMW 纤维的熔点由最初的 142.84℃逐渐提高至 146.40℃。这可能是因为纤维内部缠结的大分子链逐渐被拉直,大分子链结构逐渐趋于紧密,纤维熔融所需的能量也越来越大,故纤维熔点随着拉伸倍率增加而逐渐升高。

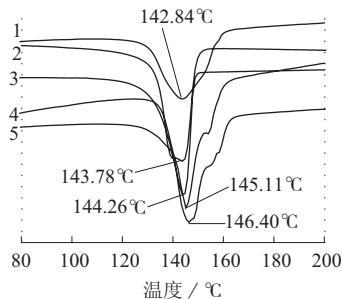


图 2 不同拉伸倍率纤维 DSC 图谱

表2 不同拉伸倍率纤维的DSC测试结果

拉伸倍率	峰面积 / (J·g ⁻¹)	峰值温 度 / °C	起始点温 度 / °C	终止点温 度 / °C	熔程 / °C
9.27	142.97	142.84	130.87	156.26	25.39
14.10	160.53	143.78	131.25	148.75	17.50
24.25	181.53	144.26	131.40	148.84	17.44
50.20	202.38	145.11	133.11	159.11	26.00
83.33	208.15	146.40	132.84	160.40	27.56

不同拉伸倍率PE-UHMW纤维的结晶度如图3所示。初生丝结晶度即达到49.57%,这是因为PE-UHMW分子链柔顺性较好,极易结晶,高温的纺丝溶液经喷丝板挤出后进入甬道中,经过温度的骤降产生大量的结晶。随着拉伸倍率的增加,PE-UHMW纤维的结晶度由最初的49.57%逐渐提高至72.17%。结晶随着拉伸倍率的变化大致可以分为3个阶段:第一阶段,初生纤维预拉伸15倍左右,此阶段拉伸温度较低,纤维结晶度随着拉伸倍率增加变化较少,纤维内部大分子链随着拉伸的进行,大分子链主要发生滑移。第二阶段,纤维拉伸15~50倍,此阶段纤维结晶度随着拉伸倍率的增加快速增大,主要是由于PE-UHMW分子链经过超倍拉伸取向,非晶区中大部分缠结分子链在应力作用下被逐渐拉直形成新品区,纤维结晶度迅速提高,PE-UHMW分子链结构越来越趋于紧密规整。第三阶段,拉伸倍率50倍以上,纤维结晶度随着拉伸倍率增加变化缓慢,纤维内部结构经过之前应力拉伸已经高度致密化,结构已较为紧密,随着拉伸倍率的增加,结晶度变化缓慢,但晶型趋于完整。由此可知,纤维的结晶度可以作为表征纤维内部结构紧密规整的重要参数。

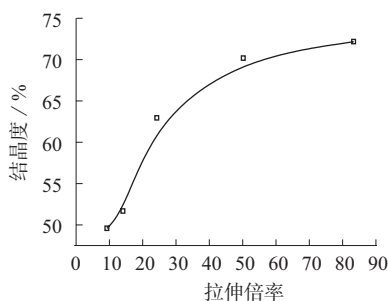


图3 不同拉伸倍率纤维的结晶度

2.2 PE-UHMW纤维的物理力学性能分析

不同拉伸倍率纤维的物理力学性能如表3所示。由表3可知,随着拉伸倍率的增加,纤维的断裂强度和断裂模量逐渐提高。这说明,随着拉伸倍率的增加,纤维内部紊乱的大分子链逐渐趋于伸直,纤维非晶大分子链逐渐发生结晶取向,纤维微观大分

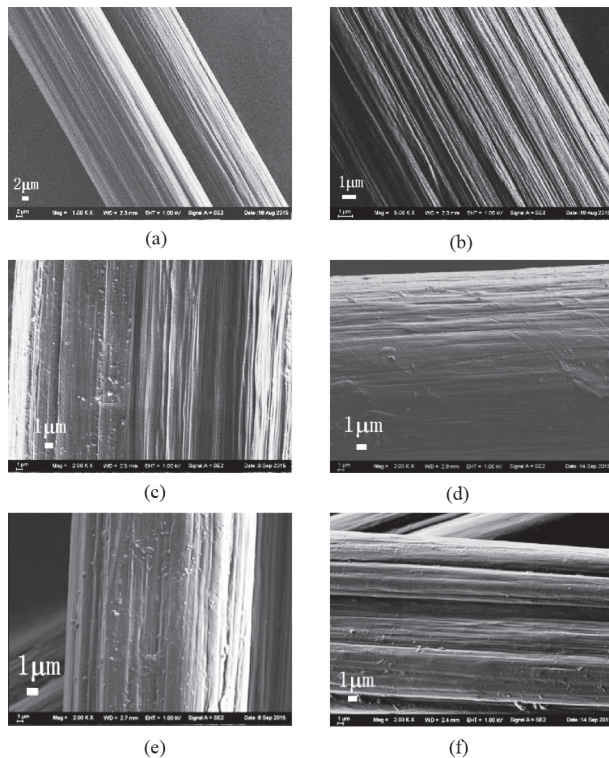
子结构逐渐趋于紧密规整,断裂该分子链需要更大能量,反映到纤维力学性能上,表现为更大的断裂强度和断裂模量。纤维的断裂伸长率随着拉伸倍率增加逐渐降低,呈现指数变化,这是因为,随着拉伸倍率的提高,纤维内部分子链被慢慢拉直,分子链之间的滑移由最初的较为容易变得逐渐困难,其所承受的强度越来越大,产生的形变越来越小。由此可知,纤维大分子链微观结晶变化直接影响纤维宏观力学性能,两者呈现一定的对应关系。

表3 不同拉伸倍率纤维的力学性能

拉伸倍率	线密度 / dtex	断裂强度 / (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长 率 / %	断裂模量 / (cN·dtex ⁻¹)
9.27	1 237.42	2.35	25.70	15.68
14.10	812.91	7.35	12.18	135.92
24.25	689.25	12.35	7.30	326.03
50.20	356.50	25.47	4.32	882.06
83.33	205.80	31.53	2.69	1 054.78

2.3 PE-UHMW纤维的SEM分析

不同拉伸倍率纤维的SEM照片如图4所示。由图4可知,随着拉伸倍数的增加,纤维表面微观结构的光滑度和平整度都在下降,并不断出现沟槽。在拉伸过程中,纤维内部折叠链大分子不断向伸直链过渡,纤维内部在拉伸应力作用下,大分子链被张



a—拉伸9.27倍,放大1000倍;b—拉伸9.27倍,放大5000倍;
c—拉伸14.10倍,放大2000倍;d—拉伸24.25倍,放大2000倍;
e—拉伸50.20倍,放大2000倍;f—拉伸83.33倍,放大2000倍

图4 不同拉伸倍率纤维的SEM照片

紧,纤维内部残留的十氢萘逐渐挥发,在纤维内部及表面留出空隙,平行于拉伸方向的大分子链逐渐靠拢,纤维内部变得紧密,纤维表面呈现出多条平行于拉伸方向的线条和由十氢萘挥发产生的表面不规整凹凸结构。

3 结论

(1) 采用 PE-UHMW 干法纺丝制备 PE-UHMW 纤维过程中,随着拉伸倍率的增加,纤维初生丝结晶度由 49.57% 逐渐提高至 72.17%,纤维内部非晶区大分子逐渐参与结晶,纤维内部大分子结构逐渐紧密规整,拉伸倍率高于 50 倍后,结晶度逐渐趋于平稳,纤维的结晶度可以作为表征纤维内部结构紧密规整的重要参数。

(2) 纤维力学性能随着拉伸倍率增加逐渐增强,纤维大分子链微观结晶变化直接影响纤维宏观力学性能,两者呈现一定对应关系,即纤维力学性能随着结晶率的提高而增大;在拉伸倍率为 83.33 倍时,纤维力学性能最佳,断裂强度为 31.53 cN/dtex,断裂伸长率为 2.69%,断裂模量为 1054.78 cN/dtex。

(3) 随着拉伸倍率的增大,纤维微观表面结构的光滑度和平整度开始下降。

参考文献

- [1] Kondo Y, Miyazaki K, Yamaguchi Y, et al. Mechanical properties of fiber reinforced styrene-butadiene rubbers using surface-modified UHMWPE fibers under EB irradiation[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(5):1008-1014.
- [2] Maity J, Jacob C, Das C K, et al. Direct fluorination of UHMWPE fiber and preparation of fluorinated and non-fluorinated fiber composites with LDPE matrix[J]. *Polymer Testing*, 2008, 27(5):581-590.
- [3] Liu H, Xie D, Qian L, et al. The mechanical properties of the ultrahigh molecular weight polyethylene(UHMWPE) modified by oxygen plasma[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(8-9):2697-2701.
- [4] Fernández-Pradas J M, Naranjo-León S, Morenza J L, et al. Surface modification of UHMWPE with infrared femtosecond laser[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(23):9256-9259.
- [5] Xing Z, Wang M, Liu W, et al. Crystal structure and mechanical properties of UHMWPE-g-PMA fiber prepared by radiation grafting[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2013, 86(6):84-89.
- [6] Holloway J L, Lowman A M, Vanlandingham M R, et al. Chemical grafting for improved interfacial shear strength in UHMWPE / PVA-hydrogel fiber-based composites used as soft fibrous tissue replacements[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 85(9):118-125.
- [7] Smith P, Lemstra P J. Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning / drawing. 2. Influence of solvent on the drawability[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, 180(12):2983-2986.
- [8] Smith P, Lemstra P J. Ultra-high strength polyethylene filaments by solution spinning / drawing. 3. Influence of drawing temperature[J]. *Polymer*, 1980, 21(11):1341-1343.
- [9] 杨正国. 国内外超高分子量聚乙烯纤维产业化及开发应用进展 [J]. *合成技术及应用*, 2014, 29(1):34-37.
Yang Zhengguo. Industrialization of UHMWPE fibre and its market conditions[J]. *Synthetic Technology and Application*, 2014, 29(1):34-37.
- [10] 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]. *Plastic*, 2014, 43(5):31-35.
- [11] 崔福兴, 赵兴波, 党婧. 高性能纤维加工技术——凝胶纺丝 [J]. *玻璃钢 / 复合材料*, 2011(4):32-35.
Cui Fuxing, Zhao Xingbo, Dang Jing. The processing technology of gel spinning for high-performance fiber[J]. *FRP / CM*, 2011(4):32-35.
- [12] 王萍, 王新威, 张玉梅, 等. 干法与湿法凝胶纺丝 PE-UHMW 纤维的结构与性能 [J]. *合成纤维工业*, 2014, 37(4):67-70.
Wang Ping, Wang Xinwei, Zhang Yumei, et al. Structure and properties of UHMWPE fibers prepared by dry and wet gel spinning processes[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2014, 37(4):67-70.
- [13] 顾超英, 赵永霞. 国内外超高分子量聚乙烯纤维的生产与应用 [J]. *纺织导报*, 2010(4):52-55.
Gu Chaoying, Zhao Yongxia. Production and application of UHMWPE fiber at home and abroad[J]. *Fiber Technology*, 2010(4):52-55.
- [14] 于俊荣, 胡祖明, 刘兆峰. 超拉伸 PE-UHMW 纤维的超分子结构变化 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(4):260-263.
Yu Junrong, Hu Zuming, Liu Zhaofeng. Super molecular structure changing of UHMWPE fibers during ultra-drawing process[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, 21(4):260-263.
- [15] 张强, 王庆昭, 陈勇. 超拉伸熔纺 PE-UHMW 纤维结晶结构的变化 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014(10):100-103.
Zhang Qiang, Wang Qingzhao, Chen Yong. Crystal structure transitions in drawing process of UHMWPE fibers prepared by the melt spun method[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014(10):100-103.
- [16] 刘颖, 吴大鸣, 陈卫红, 等. 化学交联超高分子量聚乙烯的结晶行为与力学性能分析 [J]. *塑料*, 2004, 33(1):1-4.
Liu Ying, Wu Daming, Chen Weihong, et al. Crystallization behaviors and the mechanical properties of the chemical crosslinked Ultra-high Molecular Weight Polyethylene[J]. *Plastic*, 2004, 33(1):1-4.