

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.020

PE-UHMW 纤维拉伸蠕变性能的测试方法研究^{*}

王新威^{1,2}, 张玉梅¹, 王萍¹, 侯秀红¹, 徐静安¹

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

摘要:以蠕变载荷、拉伸速度、蠕变时间、纤维测试长度为自变量,蠕变伸长率为因变量,采用均匀设计、多项式回归等方法研究了超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维拉伸蠕变性能的测试方法,采用预测的因变量对不同线密度 PE-UHMW 纤维进行测试,结果表明回归模型优化的自变量参数能够用于测试 PE-UHMW 纤维的拉伸蠕变性能。

关键词:超高分子量聚乙烯纤维; 拉伸蠕变; 均匀设计; 多项式回归

中图分类号: TQ342+.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0088-04

Study on Test Method of PE-UHMW Tensile Creep Properties

Wang Xinwei^{1,2}, Zhang Yumei¹, Wang Ping¹, Hou Xiuhong¹, Xu Jingan¹

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

Abstract: Uniform design and polynomial regression were used to research the test method of the tensile creep of ultra high molecular weight polyethylene(PE-UHMW) fibers. The creep load, drawing speed, creep time and fiber test length were used as the independent variables, and the ration of creep elongation was used as the dependent variable. PE-UHMW fibers with different linear density were tested by using predict ependent variables. The results show that independent variables of regression model can be used to test the tensile creep properties of PE-UHMW fibers.

Keywords: ultra high molecular weight polyethylene; tensile creep; uniform design; polynomial regression

蠕变现象普遍存在于有机纤维的应用过程中。超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维分子链长,分子间作用力小,在应力作用下更容易产生分子间滑移,蠕变现象相对突出,容易在应用过程中造成尺寸、形态的不稳定^[1-2]。目前,PE-UHMW纤维蠕变性能按照GB/T 19975-2005《高强化纤长丝拉伸性能试验方法》测试。该标准规定试验的有效夹持长度至少为200 mm,施加负荷为初负荷和重负荷,初负荷为 $(0.05 \pm 0.01)\text{cN/dtex}$,重负荷规定为断裂负荷的5%,10%,20%等,加载时间即重负荷终止时间为1,5,30 min,及1,4,8,24 h或至断裂等。这些规定还没有完全确认测试参数,特别是没有提到由初负荷加载到重负荷过程中的拉伸速度以及这一过程所发生的样品尺寸变化,所以还需通过试验研究,确定各参数的数值以及蠕变性能指标,才能对PE-UHMW纤维等高强纤维的蠕变性能进行准确评价。

笔者将蠕变伸长率分成两个部分:1)蠕变载荷从初负荷到重负荷这一区间的试样伸长率叫预伸长率;2)到达重负荷后在设定时间(蠕变时间)内的

试样伸长率叫定载荷伸长率。其中,蠕变载荷从初负荷到重负荷的这段时间内拉伸速度的大小对蠕变伸长率的大小有重要影响。

前期研究中,笔者通过单因素试验和正交试验发现测试过程中蠕变载荷、拉伸速度、蠕变时间、纤维测试长度是影响测试结果的主要因素^[3],以蠕变载荷、拉伸速度、蠕变时间、纤维测试长度为自变量,蠕变伸长率为因变量,用均匀设计、多项式回归等方法,对1555 dtex纤维样品的拉伸蠕变伸长率进行测试分析,得出较合理的测试方法^[4]。其中所谓“合理的测试方法”即所测得蠕变伸长率数值大小适宜(一般要求 $>1.0\%$),而且数据稳定(一般要求变异系数 $<10\%$)。在这些研究工作的基础上,笔者通过不同线密度纤维的拉伸蠕变伸长率的测试研究,确定PE-UHMW纤维拉伸蠕变性能的测试方法。

^{*} 上海市科技启明星项目资助项目(13QB1402000)

联系人: 王新威,博士,高级工程师,从事超高分子量聚乙烯材料的制备与产品改性研究工作

收稿日期: 2013-08-19

1 试验部分

1.1 主要原材料

表 1 列出试验用 PE-UHMW 纤维样品的线密度及断裂强度,均为市售。

表 1 试验用的 PE-UHMW 纤维样品的线密度及断裂强度

样品编号	线密度 / dtex	断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)
1 [#]	111	33.30
2 [#]	222	32.02
3 [#]	444	28.19
4 [#]	889	30.23
5 [#]	1 555	33.80
6 [#]	1 778	36.03
7 [#]	2 667	31.08
8 [#]	3 555	29.10

1.2 设备

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。

1.3 试验方法

将测试的 PE-UHMW 纤维样品在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度 $(65 \pm 3)\%$ 的标准大气压下至少平衡 48 h；在该环境条件下使纤维样品加捻，剪取纤维的测试长度，然后将样品的一端夹入夹持器，另一端不解捻的夹入另一夹持器中。施加初负荷 $(0.05 \pm 0.01) \text{ cN/dtex}$ ，此后在一定拉伸速度下逐渐施加蠕变载荷，蠕变载荷数值为纤维断裂负荷的 10%，20%，30%，40% 等。到达蠕变载荷时，再观察并记录试样的预伸长率 (G_0) 后，维持一定的蠕变时间，再观察并记录试样的定载荷伸长率 (G_1) 。蠕变伸长率 (G) 的计算公式如下。

$$G = G_0 + G_1$$

$$G_0 = [(l_1 - l_0)/l_0] \times 100\%$$

$$G_1 = [(l - l_1)/l_1] \times 100\%$$

式中: G ——蠕变伸长率, %;

G_0 ——预伸长率, %;

G_1 ——定载荷伸长率, %;

l_1 ——达到重负荷时试样的长度, mm;

l_0 ——试样的初始长度, mm ;

l ——加重负荷后一定蠕变时间后试样的长度, mm。

1.4 试验设计

以蠕变载荷、拉伸速度、蠕变时间、纤维测试长度为自变量,蠕变伸长率为因变量,参考线密度为 1555 dtex 纤维测试过程中各自变量的取值范围,采用 U_8^* 均匀设计表进行测试^[5],表 2 列出均匀设计表及其测试结果。

借助 DPS 分析软件对均匀设计的试验结果进行二次多项式逐步回归:

$$Y=1.583486928+6.874643127X_1+16.833528252X_1*X_1-0.025360334042X_1*X_4+0.000017818097413X_2*X_3+0.0000018190836081X_2*X_4+0.000013277854719X_3*X_4$$

式中: X_1 ——蠕变载荷, N;

X_2 ——拉伸速度, mm/min;

X_3 ——蠕变时间, min ;

X_4 ——纤维测试长度, mm ;

Y ——蠕变伸长率, %。

对回归模型进行显著性检验,如表3、表4所示。

表 2 PE-UHMW 纤维蠕变性能测试的 U_8^* 均匀设计表及其结果

样品 编号	纤维线密度 (因素 A)/ dtex	蠕变载荷 (因素 B)/ %(N)	拉伸速度 (因素 C)/ (mm · min ⁻¹)	蠕变时间 (因素 D)/ min	纤维测试长 度 (因素 E)/ mm	试验结果	
						蠕变伸长 率 / %	变异系 数 / %
1 [#]	111	20 (7.4)	100	140	550	2.145	2.152
2 [#]	222	30 (21.3)	200	100	500	2.631	3.254
3 [#]	444	40 (50.1)	75	60	450	3.025	3.785
4 [#]	889	50 (134.4)	175	20	400	4.387	4.128
5 [#]	1 555	15 (78.9)	70	160	350	2.721	5.321
6 [#]	1 778	25 (160.1)	150	120	300	3.254	4.285
7 [#]	2 667	35 (290.1)	50	80	250	4.136	6.367
8 [#]	3 555	45 (465.6)	125	40	200	6.108	9.158

表3 回归模型的显著性检验结果

因素	偏相关	<i>t</i> 检验值	<i>P</i> 值
$r(y, X_1 \cdot X_1) =$	0.809 3	1.378 0	0.302 1
$r(y, X_4 \cdot X_4) =$	0.890 3	1.955 1	0.189 8
$r(y, X_1 \cdot X_3) =$	-0.988 4	6.510 0	0.022 8
$r(y, X_1 \cdot X_4) =$	0.343 6	0.365 8	0.749 6
$r(y, X_3 \cdot X_3) =$	0.170 3	0.172 9	0.878 7
$r(y, X_2 \cdot X_4) =$	0.787 8	1.278 9	0.329 3

表4 回归模型的检验结果

相关系数	0.998 4
<i>F</i> 值	51.703 8
<i>P</i> 值	0.106 1
剩余标准差 <i>S</i>	0.191 9

表3、表4表明回归模型能够很好地拟合蠕变性能测试的过程。从回归模型得出优化的蠕变性能测试参数,结果如表5所示。

根据表5中优化的蠕变性能测试参数,对表1中不同线密度 PE-UHMW 纤维样品的蠕变性能进行测试验证,选取的蠕变载荷为纤维断裂载荷的50%,拉伸速度为120 mm/min,蠕变时间为40 min,纤维测试长度为200 mm,测试结果如表6所示,由表6可见,蠕变伸长率大小合理,变异系数<10%,能够较好地评价测试样品的蠕变性能。

表5 最优指标各个因素的组合

自变量	优化值	因变量	模型预测值
X_1	50%	<i>Y</i>	7.104
X_2	121.188 9		
X_3	39.199 5		
X_4	201.177 8		

2 结论

以蠕变载荷、拉伸速度、蠕变时间、纤维测试长度为自变量,蠕变伸长率为因变量,采用 U_s^* 均匀设计试验,研究了不同线密度 PE-UHMW 纤维拉伸蠕变性能的测试方法。对试验结果采用多项式回归的方法进行处理,建立了拉伸蠕变性能测试的回归模型,回归模型的相关系数达到0.9984,采用得出的测试参数优化值对不同线密度 PE-UHMW 纤维进行拉伸蠕变率的测试,不同线密度纤维拉伸蠕变伸长率大小合理,变异系数<10%,能够较好地评价测试样品的蠕变性能。

此结果说明,可以通过此参数进行 PE-UHMW 纤维蠕变性能的测试。

表6 不同线密度 PE-UHMW 纤维蠕变性能比较

样品 编号	纤维线密度 (因素 A)/ dtex	蠕变载荷 (因素 B)/ %(N)	拉伸速度 (因素 C)/ (mm·min ⁻¹)	蠕变时间 (因素 D)/ min	纤维测试长 度(因素 E)/ mm	试验结果	
						蠕变伸长 率/%	变异系 数/%
1 [#]	111	50 (18.5)	120	40	200	4.916	3.245
2 [#]	222	50 (35.6)	120	40	200	4.014	4.012
3 [#]	444	50 (62.6)	120	40	200	4.333	3.798
4 [#]	889	50 (134.4)	120	40	200	4.185	4.684
5 [#]	1 555	50 (262.9)	120	40	200	4.843	5.715
6 [#]	1 78	50 (320.3)	120	40	200	5.327	4.577
7 [#]	2 667	50 (414.4)	120	40	200	5.607	6.818
8 [#]	3 555	50 (517.3)	120	40	200	6.718	9.823

参考文献

- [1] 樊愈波. 超高相对分子质量聚乙烯长丝蠕变性能的研究[J]. 合成纤维, 2011(1):28-32.
Fan Yubo. The research of UHMWPE filament creep properties[J]. Synthetic Fiber in China, 2011(1):28-32.
- [2] 徐明忠. 超高分子量聚乙烯纤维蠕变性能研究进展[J]. 合成纤维工业, 2012, 35(2):44-47.
Xu Mingzhong. Research progress in creeping property of UHMWPE fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(2): 44-47.
- [3] 张玉梅, 王新威, 王萍, 等. UHMWPE 纤维拉伸蠕变性能的测试方法研究[J]. 合成纤维工业, 2013, 36(3): 1-3.
Zhang Yumei, Wangxinwei, Wang Ping, et al. Measurement techniques of tensile creep behavior of UHMWPE fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(3): 1-3.
- [4] 潘丽军, 陈锦权. 试验设计与数据处理[M]. 南京: 东南大学出版社, 2008: 165-190.
Pan Lijun, Chen Jinquan. Test design and statistics methods[M].

Nanjing : Southeast University Press, 2008 : 165-190.

- [5] 王新威,张玉梅,王萍,等. 基于均匀设计的 UHMWPE 纤维拉伸蠕变性能的测试方法 [J]. 合成纤维工业, 2013, 36 (4): 71-73.

Wang Xinwei, Zhang Yumei, Wang Ping, et al. Method of testing tensile creep properties of UHMWPE fiber by uniform design[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 36 (4): 71-73.

华丽塑料投资国内首个秸秆木塑复合板项目

日前,由泰州市华丽塑料有限公司投资的国内首个秸秆木塑复合板项目,在泰州市姜堰区张甸镇工业园区破土动工。

据悉,该项目是由华丽塑料公司、南京航空航天大学共同研发的。早在 2013 年 4 月,该项目就成立了科研攻关小组并进行了上百次实验,最终确定用稻麦秸秆磨成粉,加入多种配方发泡后代替石粉。

经权威机构检测,该秸秆木塑复合板所含的成分符合国家行业标准,具有较高的物理强度和外表面耐磨性,而且质量减轻了 30%,成本减少了 10%。目前,该项目的相关技术正在申报国家发明专利。(工程塑料网)

广州石化大棚膜专用料 DFDA-1808 量产

10 月 10 日,广州石化聚乙烯装置顺利产出 500 t 大棚膜专用料 DFDA-1808,标志着该品种由小批量试产正式转为工业化生产。经分析,产品各项指标均达到优一级的标准。

临近省份云南的烟草、茶叶、鲜花产业对大棚膜需求旺盛,但云南用户主要从北方进货,运输成本高,交货周期长。得知这一消息后,广州石化公司 2013 年 4 月根据用户指标要求,成功试生产出第一批 DFDA-1808,6 月该产品经云南省玉溪市某公司试用,各项性能指标达到甚至超过了大棚膜专用料的要求,产品质量和性能受到客户的充分肯定。

为做好本次专用料的工业化生产,广州石化对聚乙烯装置采用了标准化的工作表单,严控各项工艺参数和切换过程,确保了牌号的平稳切换。此外,工业化生产选用了高效催化剂,提高了催化剂的活性,有效地降低了催化剂单耗,每吨可节约生产成本 20 元。

大棚膜专用料 DFDA-1808 的工业化生产,标志着广州石化聚乙烯产品正式进军大棚膜市场,不仅优化了广州石化的树脂产品结构,也让华南地区和云南省大棚膜用户借助地域优势大幅地降低了采购成本。(工程塑料网)

威格斯推出新型聚醚醚酮材料

近日,威格斯推出一款名为 VICTREXPEEK 的可替代金属用于 X 射线平板连接夹具的新型聚醚醚酮(PEEK)材料。与金属相比,该材料的耐磨损性、韧性、抗蠕变性、耐化学药品性和阻燃性更为优良,且具有优良的介电强度,可在医疗部件和仪表的电气连接和电缆应用中起到良好的绝缘作用。

除此之外,采用该材料制作的医疗夹具还可降低成本,并且比金属材料轻 70%,便于加工成各种几何形状和结构。

(工程塑料网)

帝斯曼 Stanyl ForTii 应用于 DDR4 插槽外壳

日前,帝斯曼集团推出的 Stanyl ForTii H11 聚酰胺 4T

材料被台湾内存连接器龙头制造商嘉泽端子工业股份有限公司选用,制造全新系列 DDR4 插槽的外壳。

随着新型 DDR4 电脑内存目前正在加快市场渗透的步伐,嘉泽端子也为了挑选新款 DDR4 内存连接器的外壳材料,对液晶聚合物(LCPs)和聚邻苯二甲酰胺材料(PPAs)进行了应用试验。最终,帝斯曼的 Stanyl ForTii 材料脱颖而出。由于该公司希望设计长条形的连接器,并采用一模多腔的注塑模具,因此要求材料具有高流动性,而所有无卤 PPAs 的流动性都无法与 Stanyl ForTii 相媲美。

为了保证连接器在 FR4 印刷线路板(PCB)上实现高共面性,FR4 和连接器外壳材料之间的线性热膨胀系数(CLTE)必须高度匹配。Stanyl ForTii 不仅能满足这些要求,还拥有高刚度和高负载变形温度两大特点。因此,回流焊接到印刷线路板后,Stanyl ForTii 连接器的极低翘曲力优于任何 LCPs 或 PPAs。

此外,DDR4 连接器的针脚间距为 0.85 mm,比 DDR3 短 0.15 mm,对针脚的耐拉强度提出了严峻的考验,在这一点上,Stanyl ForTii 的连接器再次超越了 LCPs 以及 LCPs/聚苯硫醚,在回流焊接电路板装配完成后仍能保证 2.94 N 的最低耐拉强度标准。

嘉泽端子产品设计总监 Bill Lee 表示,Stanyl ForTii 回流焊接后变形程度小,韧性和刚度好,针脚的耐拉强度高,生产部件时颜色种类丰富,因而能为顾客带来更多选择。此外,在制造其它采用表面贴装技术(SMT)的连接器和插座、外部控制器接口(PCI)和通用串行总线(USB)时,Stanyl ForTii H11 也是他们的首选材料。(工程塑料网)

巴斯夫 Ultramid 包装薄膜生产线在德启动

近日,巴斯夫在路德维希港生产基地启动了一条为包装和工业用薄膜量身定制的聚酰胺共挤生产线。

据悉,该生产线将用于与薄膜行业客户合作开发 Ultramid 聚酰胺产品的新应用,以及 Ultramid 薄膜产品的研发和材料测试。

目前,该生产线可生产多达七层的流延薄膜和吹塑薄膜。

该生产线还可以根据需要用于流延薄膜或吹塑薄膜生产。它能够以最快 50 m/min 的速度挤出 20~250 μm 厚,最宽 750 mm 的对称结构或非对称结构薄膜。吹塑薄膜可风冷,或在必要时使用水冷。流延薄膜可在冷却辊上冷却,温度在 20~130℃之间可调。

在软包装解决方案中采用 Ultramid,能够以更少的包装材料为产品提供更出色的保护。此外, Ultramid 还有助于延长贮藏期限,并在减少包装材料用量的同时还可保护环境、节约成本。(工程塑料网)