

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.020

不同改性方法对超高分子量聚乙烯纤维蠕变行为的影响

郑晗^{1,2}, 孙勇飞^{1,2}, 王新威^{1,2}

(1.上海化工研究院有限公司,上海 200062; 2.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: 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维因其优异的性能广泛应用于多个领域,但其在长时间负载下易蠕变的问题限制了其更广泛的应用。关于PE-UHMW纤维的研究多关注于纤维本身的蠕变性能优化,对蠕变过程和蠕变行为讨论较少。通过石墨烯共混改性和支化改性两种方法制备得到了不同性能的耐蠕变纤维样品,通过力学性能表征、40%断裂载荷下3 h的蠕变测试和差示扫描量热(DSC)测试,探讨了不同纤维的蠕变行为和对应的蠕变机理。实验对比了常规纤维、掺杂不同含量石墨烯的PE-UHMW纤维以及不同支化度的PE-UHMW纤维和商业耐蠕变纤维Dyneema DM20纤维,研究发现,共混改性和支化改性均能提高PE-UHMW纤维的耐蠕变性能,但表现出不同的蠕变行为和机理。石墨烯的添加能够有效降低PE-UHMW纤维的初始蠕变量,尤其是在石墨烯质量分数为8%时,纤维的蠕变变形减少了37.6%,当石墨烯质量分数大于8%后,初始蠕变量反而增加;支化改性对纤维蠕变性能的影响主要体现在恒定载荷下的抗形变能力。包含支链的纤维初始蠕变量要大于未改性纤维,但其在第二阶段的蠕变速率显著降低,显示出更好的耐蠕变性能。通过对蠕变曲线进行时间外推验证了改性纤维在长期载荷下的稳定性。石墨烯共混改性使纤维的DSC吸热峰值升高至146℃以上,支化改性纤维则展现3个独立吸热峰,表明支链引入新的微观结构。最后讨论分析了不同改性方法对PE-UHMW纤维蠕变行为的影响机制。

关键词: 超高分子量聚乙烯纤维;蠕变行为;共混改性;支化改性;分子链滑移;石墨烯

中图分类号: TQ342+.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0140-08

Impact of different modification methods on creep behavior of ultra-high molecular weight polyethylene fibers

ZHENG Han^{1,2}, SUN Yongfei^{1,2}, WANG Xinwei^{1,2}

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China;

2. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai 200062, China)

Abstract : Ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) fibers are widely used in various fields due to their excellent properties. However, their tendency to creep under long-term load limits their broader applications. Most research on PE-UHMW fibers focuses on optimizing the creep performance of the fibers themselves, with less discussion on the creep process and behavior. Creep-resistant fiber samples with different properties through two modification methods were prepared: graphene blending and branching modification. The creep behavior and corresponding mechanisms of different fibers were investigated through mechanical performance characterization, a 3-hour creep test at 40% of the breaking load, and differential scanning calorimetry (DSC) testing. Conventional fibers, PE-UHMW fibers doped with varying amounts of graphene, PE-UHMW fibers with different degrees of branching, and commercial creep-resistant fibers Dyneema DM20 were compared. It was found that both blending and branching modifications could enhance the creep resistance of PE-UHMW fibers, but they exhibit different creep behaviors and mechanisms. The addition of graphene effectively reduce the initial creep deformation of PE-UHMW fibers, particularly at a graphene content of 8%, where the creep deformation decreased by approximately 30%. However, when the graphene content exceed 8%, the initial creep deformation increase instead. The impact of branching modification on fiber creep performance mainly manifest in improving deformation resistance under constant load. Fibers with branches has a greater initial creep deformation than

基金项目: 上海市青年科技启明星计划资助项目(21QB1402600)

通信作者: 王新威,工学博士,正高级工程师,主要研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2024-06-05

引用格式: 郑晗,孙勇飞,王新威.不同改性方法对超高分子量聚乙烯纤维蠕变行为的影响[J].工程塑料应用,2024,52(8):140-147.

ZHENG Han, SUN Yongfei, WANG Xinwei. Impact of different modification methods on creep behavior of ultra-high molecular weight polyethylene fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 140-147.

unmodified fibers, but their second-stage creep rate significantly decrease, showing better creep resistance. Time extrapolation of the creep curves verify the stability of modified fibers under long-term load. Graphene blending modification increase DSC endothermic peak of the fibers to above 146 °C, while branched fibers exhibit three distinct endothermic peaks, indicating that branches introduce new microstructures. Finally, the mechanisms by which different modification methods affect the creep behavior of PE-UHMW fibers were discussed and analyzed.

Keywords : ultra-high molecular weight polyethylene fibers ; creep behavior ; blending modification ; branching modification ; molecular chain slippage ; graphene

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维是世界三大高性能纤维之一,具有高强高模、耐低温、耐化学腐蚀等诸多优异性能,被广泛应用在航空航天、国防军事、海洋养殖、生物医药、个体防护等领域^[1-3]。但其单一的碳氢长链分子结构也使其存在耐热性差、在长时间负载下较同类型纤维易蠕变变形等缺陷,限制了PE-UHMW纤维在缆绳、海洋养殖等领域更广泛的应用^[4-5]。

改善PE-UHMW纤维的耐蠕变性能可以通过增加纤维内分子链间的相互作用力实现,常见的方法包括:①交联改性,即通过辐照交联、表面接枝、硅烷偶联等自由基反应,通过在分子链之间进行“搭桥”形成交联键,提高相互作用力^[6-10];②提高结晶和取向度,即通过优化纺丝及后处理的工艺,形成更为规整、取向度更高的分子链排列,调控结晶结构以获得更强的范德华力^[11-14];③支化改性,即通过共聚等方式在长分子链上引入侧基、短支链等结构,减缓分子链之间的相互滑动^[15-16];④共混改性,即通过向超高分子量聚乙烯中添加无机或有机高分子组分,增强聚乙烯分子间的相互作用力^[17-18]。

目前国际上还未形成统一的蠕变性能测试方法,关于聚乙烯纤维蠕变的讨论也以各研究测试得到的总蠕变量作为蠕变性能优劣的评价依据,造成不同测试方法测得的蠕变性能难以被横向对比^[19-20],但Dyneema DM20纤维(荷兰帝斯曼公司生产,现属埃万特公司)是当今行业公认的蠕变性能最好的PE-UHMW纤维,在各类测试下均能表现优异^[21]。

笔者针对PE-UHMW纤维蠕变过程,探究其在固定载荷下进行形变的行为特征,对不同技术路线制备的耐蠕变纤维进行评价、规律探索和机理分析,为PE-UHMW抗蠕变纤维的制备产业化应用提供支撑。

1 实验部分

1.1 实验试剂

PE-UHMW树脂:X-600,,黏均分子量600万,分子量分布[重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n)]为3.5,上海联乐化工科技有限公司;

PE-UHMW/ α -己烯共聚支化改性树脂:含正丁基短支链,黏均分子量300万~600万,分子量分布(M_w/M_n)为2.0~4.0,自制;

白油:纺丝溶剂,68#,浙江正信石油科技有限公司;

改性石墨烯:厚度1~5层,横向尺寸0.5~5 μm ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

耐蠕变PE-UHMW纤维:Dyneema DM20, 1600D,荷兰帝斯曼公司。

1.2 仪器及设备

圆形喷丝板:75孔,孔径0.8 mm,常州喷丝板厂有限公司;

双螺杆挤出机:TSE-30,南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

高速均质混合机:Fisco-5s-A,上海弗鲁克科技有限公司;

万能拉力机:3360双柱台式,配备2714系列纤维夹具、3119-600系列恒温环境箱,美国英斯特朗(Instron)公司;

缕线测长仪:YG086C,南通宏大实验仪器有限公司;

纱线捻度仪:Y331A-II,南通宏大实验仪器有限公司;

电子天平:XS205DU,瑞士梅特勒-托利多有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204F1 Phoenix,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 纤维样品制备

(1)常规PE-UHMW纤维制备。

PE-UHMW树脂黏均分子量(M_v)为612万,与

溶剂白油混合形成悬浮液,其中PE-UHMW树脂在悬浮液中的质量分数为7%。将混合物喂入双螺杆挤出机,200℃挤出后经纺丝组件、凝固浴、萃取、干燥、超倍热牵伸得到纤维。超倍热牵伸倍率为6倍,收卷得到作为比对的样品BLK-1,此样品为未作任何耐蠕变改性的常规PE-UHMW纤维。

(2) 石墨烯改性PE-UHMW纤维制备。

将改性石墨烯粉末按表1所列不同添加量先与溶剂白油进行预混,充分搅拌、剪切30 min使石墨烯分散在白油中。随后将PE-UHMW树脂与含石墨烯的白油混合,其中树脂在悬浮液中的质量分数为7%。将混合物喂入双螺杆挤出机,200℃挤出后经纺丝组件、凝固浴、萃取、干燥、超倍热牵伸后收卷得到纤维。

表1 不同石墨烯添加量制备的耐蠕变纤维样品

Tab. 1 Anti-creep fiber samples prepared with different amounts of graphene addition

Sample	Content of graphene/%	$M_{\eta}/(\times 10^6)$
Co-1	5.0%	612
Co-2	8.0%	612
Co-3	10.0%	612
Co-4	15.0%	612

Note: Content of graphene represents the mass content of graphene in PE-UHMW.

(3) 支化改性PE-UHMW纤维制备。

将表2所列不同支化程度的PE-UHMW支化树脂与溶剂白油进行混合,树脂占悬浮液的质量分数为7%。将混合物喂入双螺杆挤出机,200℃挤出后经纺丝组件、凝固浴、萃取、干燥、超倍热牵伸得到纤维^[22]。

表2 不同支链含量制备的改性纤维样品

Tab. 2 Anti-creep fiber samples prepared with different branch content

Sample	Degree of branching in resin (Average number of side chains per 100 000 backbone carbon atoms)	$M_{\eta}/(\times 10^6)$
BR-1	150	550
BR-2	630	420
BR-3	950	380

1.4 测试与表征

(1) 线密度及力学性能。

纤维线度测试:依据GB/T 14344-2022,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。

力学性能测试:依据GB/T 19975-2005,采用万能拉力机在室温下进行测试,其中测试夹具距离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。可以测得纤维样品的断裂强力、断裂强度、断裂伸长率及初始模量。

(2) 蠕变性能表征。

使用万能拉力机并采用Bluehill程序中自行开发的测试方法对纤维样品进行测试。测试方法参数设定如下:纤维的夹持长度为200 mm,在测试开始前,对纤维施加0.1 N的预张力以实现纤维的刚好张紧。在测试过程中,恒定载荷被设定为纤维断裂强力的40%。加载过程从0至100%载荷时间为10 s^[23],加载完成后,载荷保持动态恒定,同时实时监测并记录纤维的伸长情况。测试总时长为10 800 s(180 min),且测试过程中环境温度保持在25℃。

纤维的伸长率 ε_t 通过式(1)计算:

$$\varepsilon_t = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: L_0 为试样的初始夹持长度,mm; L_t 为施加恒定张力 t 时间后的长度,mm。

纤维的蠕变速率 $\varepsilon^*(t)$ 通过式(2)计算:

$$\varepsilon^*(t) = \frac{d\varepsilon_t}{dt} \quad (2)$$

(3) DSC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。氮气保护,升温速率为10℃/min,温度范围设定为35~180℃,获得纤维样品的升温DSC曲线。

2 结果与讨论

2.1 纤维力学性能测试

表3为不同纤维样品的力学性能测试结果。从表3可以看出,未经改性的纤维样品BLK-1具有最高的拉伸强度。通过石墨烯共混,纤维强度由于杂质的引入而降低了近25%,但也同时降低了纤维的断裂伸长率,但添加量的变化对于纤维的力学性能影响不明显;随着支链数的增加,支化改性的纤维则表现出较为明显的强度损失趋势,但断裂伸长率没有明显变化。DM20则具有最低的强度和最大的断裂伸长率。根据测试得到的纤维断裂强力,可以

表3 不同纤维样品的力学性能测试结果

Tab. 3 Mechanical properties of different fiber samples

Samples	Linear Density/dtex	Tensile strength/(cN·dtex ⁻¹)	Elongation/%	Breaking strength/N	Modulus/(cN·dtex ⁻¹)
BLK-1	102.30	40.41	2.62	41.34	1 366.75
Co-1	140.47	32.15	2.41	45.16	1 631.59
Co-2	134.47	31.39	2.40	42.21	1 636.45
Co-3	127.99	30.83	2.43	39.46	1 578.38
Co-4	89.45	31.08	2.30	27.80	1 600.66
BR-1	564.25	38.10	2.85	214.98	1 263.00
BR-2	732.40	37.47	2.68	274.43	1 666.37
BR-3	451.78	35.03	2.66	158.26	1 618.22
DM20**	1741.24	25.87	3.83	450.46	835.82

Note:** In this study, DM20 is adopted for a comparative study as it is currently the best commercial fiber product in terms of creep resistance.

计算得到蠕变测试所需的载荷条件以进行蠕变测试,见表4。

表4 不同纤维样品的蠕变测试载荷设置

Tab. 4 Creep test load settings for different fiber samples

Samples	Test load/N
BLK-1	16.54
Co-1	18.06
Co-2	16.88
Co-3	15.78
Co-4	11.12
BR-1	85.99
BR-2	109.77
BR-3	63.30
DM20	180.18

2.2 蠕变行为

纤维在测试过程中表现出两个阶段的蠕变行为。第一阶段发生在加载初期,即前10 s内,纤维经历了一次快速变形;第二阶段则在载荷保持恒定后,表现为纤维的缓慢变形。纤维的最终蠕变变形量为这两个阶段变形的总和。

将纤维的应变 ΔL (即蠕变伸长量 $L_t - L_0$),与时间 t 进行作图,即可得到纤维的蠕变曲线。

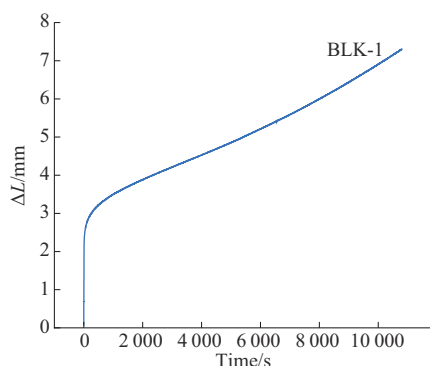


图1 典型的PE-UHMW纤维蠕变曲线

Fig. 1 Typical creep curve of PE-UHMW fiber

图1为典型PE-UHMW纤维蠕变过程。从图1可以明确观察到,在第一阶段,纤维快速发生形变 L_{10} ,形成了瞬时的蠕变伸长率 ε_{10} ,即初始蠕变量。进入第二阶段后,纤维的形变速率 ε^* 几乎保持恒定,在蠕变曲线上表现为近似直线状,直至测试结束,最终的蠕变伸长率为 ε_{10800} 。

2.3 不同抗蠕变纤维的蠕变性能

表5为不同纤维样品的蠕变测试结果。图2为不同抗蠕变纤维的蠕变曲线及蠕变曲线的0~60 s局部放大图。通过观察纤维的蠕变曲线可以发现,不同纤维存在明显的蠕变行为差异。如图2所示,选取的3个纤维样品在同样的测试条件下,表现出了3种截然不同的蠕变形变特征。

表5 不同纤维样品的蠕变测试结果

Tab. 5 Creep test results of different fiber samples

Samples	$\varepsilon_{10}/\%$	$\varepsilon_{10800}/\%$	$\varepsilon_{10}^*/s^{-1}$	$\varepsilon_{10800}^*/s^{-1}$
BLK-1	1.09	3.65	0.109	2.475×10^{-6}
Co-1	0.81	2.32	0.081	9.501×10^{-7}
Co-2	0.68	1.92	0.068	4.375×10^{-7}
Co-3	1.36	2.94	0.294	7.505×10^{-7}
Co-4	2.17	3.53	0.217	8.875×10^{-7}
BR-1	1.32	2.27	0.132	2.875×10^{-7}
BR-2	1.20	2.02	0.120	2.625×10^{-7}
BR-3	1.06	1.93	0.106	2.503×10^{-7}
DM20**	1.83	2.67	0.183	8.75×10^{-8}

Notes: ε_{10} is creep elongation rate of the fiber sample at 10 s, representing the creep elongation rate occurring in the first stage; ε_{10800} is creep elongation rate of the fiber sample at 10800 s, representing the total creep elongation rate at the end of the 3-hour test; ε_{10}^* is average creep rate of the fiber within the first 10 s; ε_{10800}^* is average creep rate of the fiber during the second stage.

其中,空白纤维BLK-1作为对照,本身不具备明显的抗蠕变性能,其在载荷作用下以最快的速率进行形变伸长,在测试终止时,总蠕变 ε_{10800} 高达3.65%(表5),在恒张力测试过程中,其蠕变速率 ε^* 随

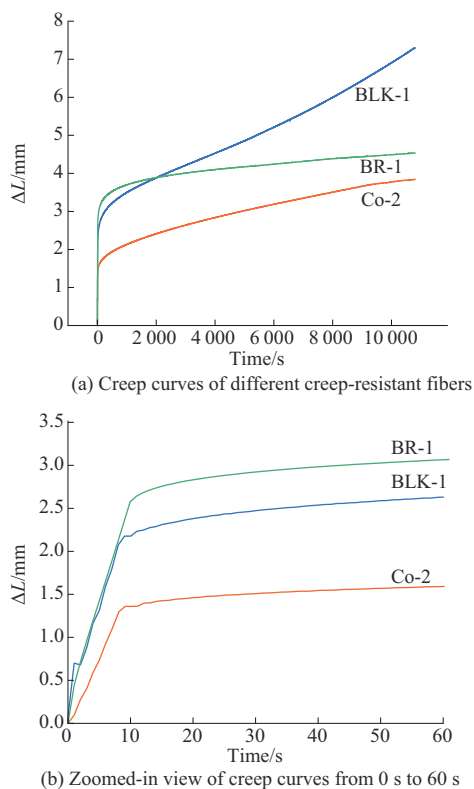


图2 不同抗蠕变纤维的蠕变曲线及蠕变曲线的0~60 s局部放大图
Fig. 2 Creep curves of different creep-resistant fibers and zoomed-in view of creep curves from 0 to 60 seconds

时间呈现增加趋势,在蠕变曲线上显示为逐渐增大的曲线斜率。这表明为维持固定的载荷,纤维需持续伸长,因此显示出最差的抗蠕变性能。这是由于空白纤维未进行任何耐蠕变改性,分子链在外力作用下极易滑移,导致蠕变伸长^[24];这不仅导致原有晶区被破坏,且滑移后的分子链难以形成新的晶区,因此进一步降低了纤维整体横截面上的分子间作用力,从而加剧分子的滑移,最终可能导致纤维的快速蠕变,直至断裂^[25]。

由表5可知,含8%石墨烯共混改性的纤维(Co-2)在第一阶段的蠕变伸长率为0.68%,远低于未改性纤维(BLK-1)的1.09%,因此在3 h内的总蠕变伸长率1.92%也低于未改性纤维的3.65%;而支化改性纤维(BR-1)在第一阶段的蠕变伸长率为1.32%,甚至大于未改性纤维。

相较于BLK-1, Co-2和BR-1两个耐蠕变纤维样品则均在一定程度上表现出了抵抗形变的能力。从图2b可以看出:经过共混改性,Co-2纤维在阶段一的蠕变量 L_{10} 要显著小于未经过改性的纤维BLK-1,降幅达到37.6%,且在阶段二形变过程中,蠕变速率降低(图2a),即表现出了对伸长的抑制作用;经过

支化改性,BR-1纤维在阶段一蠕变量要大于空白纤维,但在阶段二,样品BR-1的 ε^* 要远小于空白纤维,表现出极佳形态稳定性。

2.4 两种蠕变行为对比

2.4.1 蠕变行为A(石墨烯改性纤维)

图3为不同石墨烯添加量的PE-UHMW纤维蠕变曲线。从图3中Co-1, Co-2曲线可以看出,石墨烯的添加有效降低了PE-UHMW纤维在第一阶段的蠕变量。

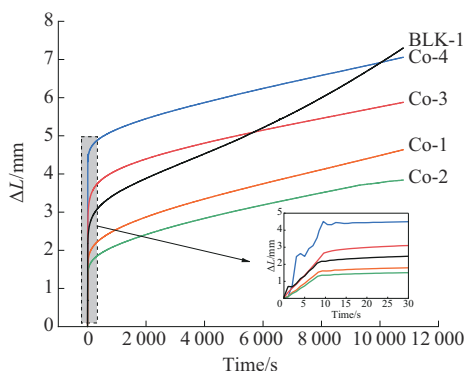


图3 不同石墨烯添加量的PE-UHMW纤维蠕变曲线
Fig. 3 Creep curves of PE-UHMW fibers with different graphene content

当石墨烯质量分数为5%并且随着添加量的增加,其初始蠕变量在同步降低。然而,当质量分数增加到10%时,石墨烯的存在反而增大了纤维的初始蠕变量。在后续恒定载荷的第二形变阶段,虽然添加量在变化,但其蠕变速率却未有显著差异,蠕变曲线表现为三条近似平行的直线。从这一趋势推断,在相同的测试时间内,纤维的最终蠕变量与其第一阶段的蠕变量呈正相关。

2.4.2 蠕变行为B(支化改性纤维)

图4为不同支化度改性纤维及DM20的蠕变曲线。从图4可以看出,短支链的引入,有效降低了纤维在第二阶段的蠕变速率。

提高支化度可以一定程度地降低支化改性纤维的初始蠕变量,但进一步提升支化度无法再次有效地降低第一阶段的蠕变量。值得注意的是,通过支化改性,纤维在第二阶段的蠕变速率得到了有效控制,表现出了蠕变行为B的特征。同样地,在相同的测试时间内,纤维的最终蠕变量与其第一阶段的蠕变量呈正相关。

将支化改性纤维BR系列样品与Dyneema DM20纤维进行比较可以发现,两者表现出的耐蠕变行为较为接近,在本研究的测试时间范围内蠕变

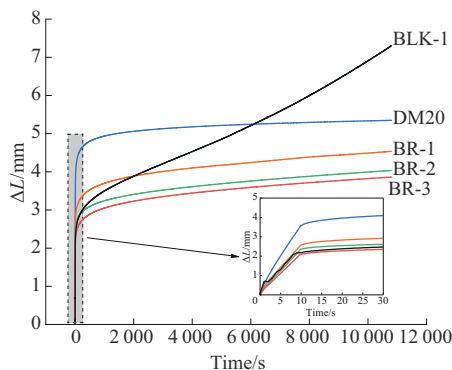


图4 不同支化度改性纤维及DM20的蠕变曲线

Fig. 4 Creep curves of modified fibers with different degrees of branching and DM20

率甚至优于DM20纤维。但需要注意的是,其 ε^* 依然要高于后者,经过足够长时间后结果将发生转变,如图5所示。

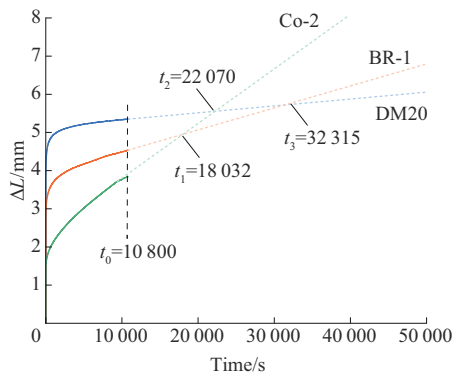


图5 纤维蠕变曲线的时间外推

Fig. 5 Time extrapolation of fiber creep curves

接下来对这两种具有明显差异的蠕变行为为分别进行讨论研究。尽管在本研究设定的测试时间内,共混改性表现最佳的纤维样品Co-2(蠕变行为A)的变化要优于支化改性纤维(蠕变行为B),即最终达到180 min (10 800 s)时,前者的总蠕变量要小于后者。

然而,通过对恒定蠕变速率的分析,不难发现如果延长测试时间,蠕变行为B的最终蠕变率将会更低。这一结果的转变预计将在两条蠕变曲线的线性外推交点处发生,如图5所示。

2.5 耐蠕变纤维的DSC测试

图6为常规PE-UHMW纤维的DSC曲线。由图6可知,常规PE-UHMW纤维在DSC曲线上具有141 °C和151 °C两个明显吸热峰,这分别对应着PE-UHMW纤维内分子的片晶和伸直链晶的熔融^[26]。通过DSC测试研究两种不同蠕变行为纤维样品以及未改性纤维的结晶行为和熔融行为,可以看出三

者在升温过程中表现出了不同的熔融吸热行为。

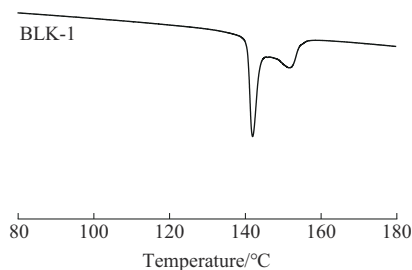


图6 常规PE-UHMW纤维的DSC曲线

Fig. 6 DSC curve of typical PE-UHMW fiber

图7为共混改性纤维的DSC曲线。由图7可知,由于石墨烯的加入,PE-UHMW纤维的第一个吸热峰峰值提高至146 °C以上,表现出了一定的耐热性。当石墨烯添加质量分数小于8%时(Co-1, Co-2),第二个吸热峰的峰值温度最高可至155 °C,但两个峰未观察到明显的分离,显示出较大的重叠,这可能是由于石墨烯增加了纤维的导热性,使伸直链晶提前开始熔融;当石墨烯的质量分数大于8%时(Co-3、Co-4),两个峰的重叠进一步明显,甚至无法看出明显的双吸热峰。第二个峰的峰值也降低至152 °C且峰面积很小,这说明大量石墨烯的存在影响了纤维伸直链晶的生成。

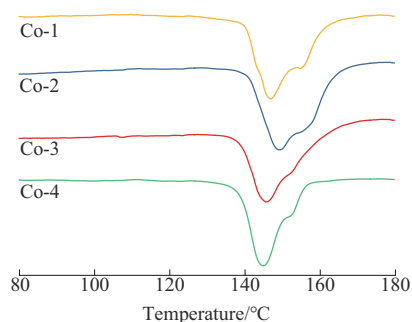


图7 不同石墨烯含量时PE-UHMW纤维的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PE-UHMW fibers with different graphene content

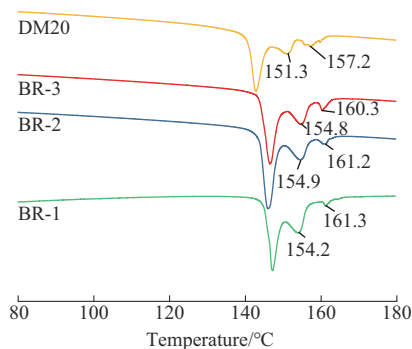


图8 支化改性纤维及DM20的DSC曲线

Fig. 8 DSC curves for branched modified fibers and DM20

图8为支化改性纤维及DM20的DSC曲线。由图8可知,支化改性的几个纤维样品(BR-1, BR-2, BR-3)均具有3个明显的相互分离的吸热峰。3个峰分别位于145, 55, 160 °C附近。这说明支链的存在使纤维内部产生了不同于聚乙烯长链的新的结晶结构,该结构的熔融温度在160 °C左右,是提供纤维抗蠕变性能的主要因素。加入了DM20纤维的DSC曲线与之进行对比,可以看出同为蠕变行为B,在结晶结构上也表现出一定的相似性。

2.6 蠕变机理分析

纤维表现出两种截然不同的蠕变行为,反映出其内部分子链的结晶结构的差异。对于蠕变行为A,共混改性的纤维通过共混加工引入了物理交联点,因此可以一定程度上抑制分子链在外力下的滑移。但点状的缚结并未改变聚乙烯分子链之间作用力较弱的本质,在长久负载下依然容易发生蠕变,且过大的添加量还相当于引入了杂质影响晶区的形成;对于蠕变行为B,短支链的引入一定程度上减弱了规整晶区的形成,因此导致纤维在载荷下会首先将非晶区的分子链张紧,从而产生较大的初始蠕变;但短支链同时增加了分子之间的缠结度,这种缠结会极大地提高其抵御滑移的能力,因此在恒定载荷下表现出更低的蠕变速率^[27-29]。

3 结论

(1)共混改性和支化改性均有益于PE-UHMW纤维耐蠕变性能的提升,但它们表现出了两种不同的蠕变行为和机理。共混改性(蠕变行为A)使纤维在第一阶段蠕变率有所降低,支化改性(蠕变行为B)使纤维在第二阶段的蠕变速率明显降低。具体表现为:含8%石墨烯共混改性的纤维在第一阶段的蠕变伸长率为0.68%,远低于未改性纤维的1.09%,因此在3 h内的总蠕变伸长率1.92%也低于未改性纤维的3.65%;而支化改性纤维(BR-1)在第一阶段的蠕变伸长率为1.32%,甚至大于未改性纤维。

(2)短期测试中,蠕变行为A的总蠕变率可能会小于蠕变行为B。但从长期测试看,由于蠕变行为B具有更低的蠕变速率,最低(BR-3)仅有 $2.503 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$,从数量级上小于未改性纤维(BLK-1)的 $2.475 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 和石墨烯改性纤维(CO-2)的 $4.375 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$,最终具有更低的长时总蠕变率。

(3)石墨烯共混改性纤维的第一个吸热峰峰值

升高至146 °C以上,显示出增强的耐热性;当石墨烯添加量增加时,两个吸热峰逐渐重叠,伸直链晶峰面积显著下降,表明大量石墨烯影响了伸直链晶的形成。支化改性纤维则在DSC曲线上展现出三个相互独立的吸热峰,分别位于145, 155, 160 °C附近,这表明支链的存在引入了新的微观结构。

(4)真正的耐蠕变性应体现为蠕变行为B中的特征。支化改性纤维前期较大的初始伸长率不应被视为促进了纤维的蠕变,由于支链比通过物理共混形成的交联点更能有效地阻止分子链的滑移,支化改性纤维在长时间负载下更能维持形态的稳定,纤维也更能承受实际应用中长达数月甚至数年的持续负载考验。

参考文献

- [1] 王新威, 张玉梅, 孙勇飞, 等. 超高分子量聚乙烯材料的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(9): 3 403-3 420.
WANG Xinwei, ZHANG Yumei, SUN Yongfei, et al. Research progress of ultra high molecular weight polyethylene[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9): 3 403-3 420.
- [2] 赵莹, 王笃金, 于俊荣. 超高分子量聚乙烯纤维[M]. 北京: 国防工业出版社, 2018.
ZHAO Ying, WANG Dujin, YU Junrong. Ultra-high molecular weight polyethylene fiber[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2018.
- [3] 吕佳滨, 张冬霞, 王军锋, 等. 我国超高分子量聚乙烯纤维的发展现状与建议[J]. 高科技纤维与应用, 2024, 49(1): 13-16.
LYU Jiabin, ZHANG Dongxia, WANG Junfeng, et al. Development status and suggestions of ultra-high molecular weight polyethylene fiber in China[J]. High-Tech Fiber and Application, 2024, 49(1): 13-16.
- [4] 薛淑云, 叶伟, 王征, 等. 超高分子量聚乙烯纤维的耐高温性能[J]. 现代纺织技术, 2024, 32(3): 53-60.
XUE Shuyun, YE Wei, WANG Zheng, et al. High-temperature resistance of ultra-high molecular weight polyethylene fibers[J]. Advanced Textile Technology, 2024, 32(3): 53-60.
- [5] VAN D W H, HEISSERER U. Advanced fibrous composite materials for ballistic protection[M]. Amsterdam: Elsevier Inc., 2016: 71-107.
- [6] 刘群. 超高分子量聚乙烯的交联改性研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.
LIU Qun. Research on crosslinking modification of ultra high molecular weight polyethylene[D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [7] WEN Xin, LI Zhiyao, YANG Chengguang. Electron beam irradiation assisted preparation of UHMWPE fiber with 3D cross-linked structure and outstanding creep resistance[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, 199. DOI:10.1016/j.radphyschem.2022.110370.
- [8] 李美霞, 吕汪洋, 王刚强, 等. 超高分子量聚乙烯纤维表面改性研究进展[J]. 现代纺织技术, 2022, 30(5): 235-245.

- LI Meixia, LYU Wangyang, WANG Gangqiang, et al. Research progress on surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fibers[J]. *Advanced Textile Technology*, 2022, 30(5): 235–245.
- [9] 李志尧, 文鑫, 杨晨光, 等. 表面具有交联结构的UHMWPE纤维的制备及抗蠕变性能研究[J]. *材料导报*, 2023, 37(21):283–288.
- LI Zhiyao, WEN Xin, YANG Chenguang, et al. Study on preparation and creep resistance of UHMWPE fiber with crosslinked structure on the surface[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(21):283–288.
- [10] 张秀雨, 于俊荣, 彭宏, 等. 硅烷交联改性对UHMWPE纤维蠕变性能的影响[J]. *东华大学学报:自然科学版*, 2015, 41(1):1–5, 27.
- ZHANG Xiuyu, YU Junrong, PENG Hong, et al. Effect of silane crosslinking on the creep behavior of UHMWPE fibers[J]. *Journal of Donghua University: Natural Science*, 2015, 41(1): 1–5, 27.
- [11] 邵钰淦. 抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的研制[D]. 上海: 东华大学, 2018.
- SHAO Yusong. Preparation of creep resistant ultra high molecular weight polyethylene fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [12] 文鑫. 高抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2023.
- WEN Xin. The Preparation and properties of high creep resistance UHMWPE fiber[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2023.
- [13] DUNBAE J J, KAVESH S, PREVORSEK D C, et al. Very low creep, ultra high modulus, low shrink, high tenacity polyolefin fiber having good strength retention at high temperatures and method to produce such fiber:EP0205960A2[P]. 1986-05-26.
- [14] 郑硕, 王勇军, 金依林, 等. 超高强度超高分子量聚乙烯纤维多级热拉伸过程中的蠕变行为[J/OL]. *现代纺织技术*, 2024[2024-05-29] <https://link.cnki.net/urlid/33.1249.TS.20240418.1045.010>.
- ZHENG Shuo, WANG Yongjun, JIN Yilin, et al. Creep behavior of ultra high strength ultra high molecular weight polyethylene fiber during multistage thermal stretching[J/OL]. *Advanced Textile Technology*, 2024. [2024-05-29]. <https://link.cnki.net/urlid/33.1249.TS.20240418.1045.010>.
- [15] LEMSTRA P J. High-performance polyethylene fibers[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2022, 5(2):49–59.
- [16] 乔恩·鲍伊斯顿, 马丁·皮耶特·瓦拉斯布鲁姆, 皮奥特·马特洛克, 等. 蠕变优化的UHMWPE纤维: CN106245135B[P]. 2018-10-16.
- BOEYSTON J, WALRUSBLUM M P, MATLOCK P, et al. Creep optimized UHMWPE fiber: CN106245135B[P]. 2018-10-16.
- [17] 严成, 颜甜甜, 何勇. 超高分子量聚乙烯纤维及其复合材料的共混改性[J]. *合成纤维*, 2022, 51(5):9–14.
- YAN Cheng, YAN Tiantian, HE Yong. Blending modification of ultra high molecular weight polyethylene fiber and its composites [J]. *Synthetic Fiber in China*, 2022, 51(5):9–14.
- [18] 王新鹏. 超高相对分子质量聚乙烯/环氧树脂复合纤维的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2006.
- WANG Xinpeng. Study on preparation and characterization of UHMWPE/epoxy resin composite fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2006.
- [19] 董天泓, 王新鹏, 郭俊谷, 等. UHMWPE纤维抗蠕变改性的研究进展[J]. *合成纤维*, 2023, 52(1):13–19, 33.
- DONG Tianhong, WANG Xinpeng, GUO Jungu, et al. Research progress in creep resistance modification of UHMWPE fibers[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2023, 52(1):13–19, 33.
- [20] 梁燕, 邱星翔, 蒋干兵, 等. 我国超高分子量聚乙烯纤维产业检测标准现状及需求[J]. *纺织报告*, 2018(11):36–38, 40.
- LIANG Yan, QIU Xingxiang, JIANG Ganbing, et al. The present situation and demand of testing standard of ultra high molecular weight polyethylene fiber in China[J]. *Textile Reports*, 2018(11): 36–38, 40.
- [21] VLASBLOM M, BOESTEN J, LEITE S, et al. Creep and stiffness of hmpe fiber for permanent deepwater offshore mooring[C]// 2012 Oceans-Yeosu. Korea (South): IEEE, 2012:1–7.
- [22] 孙勇飞, 王新威, 李济祥, 等. 一种抗蠕变超高分子量聚乙烯纤维的制备方法: CN111172607B[P]. 2022-11-25.
- SUN Yongfei, WANG Xinwei, LI Jixiang, et al. A preparation method of creep-resistant ultra-high molecular weight polyethylene fiber: CN111172607B[P]. 2022-11-25.
- [23] 王新威, 张玉梅, 王萍, 等. PE-UHMW纤维拉伸蠕变性能的测试方法研究[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(11):88–91.
- WANG Xinwei, ZHANG Yumei, WANG Ping, et al. Study on test method of PE-UHMW tensile creep properties[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(11):88–91.
- [24] BONNER M, DUCKETT R A, WARD I M. The creep behavior of isotropic polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34:1 885–1 897.
- [25] WARD I M, WILDING M A. Creep behavior of ultrahigh - modulus polyethylene: influence of draw ratio and polymer composition[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1984, 22(4):561–575.
- [26] 郑晗, 孙勇飞, 王新威, 等. 超倍热拉伸PE-UHMW干法纤维的结构与性能[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(3):14–19.
- ZHENG Han, SUN Yongfei, WANG Xinwei, et al. Structures and properties of ultra hot-drawing PE-UHMW fibers fabricated by dry spinning method[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(3):14–19.
- [27] 徐建军. 超高分子量聚乙烯纤维的工业化制备和构效关系综述[J/OL]. *高分子通报*, 2024. [2024-05-29]. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.337.
- XU Jianjun. A review on industrial preparation and structure-property relationships of ultra high molecular weight polyethylene fiber[J/OL]. *Polymer Bulletin*, 2024. [2024-05-29]. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.337.
- [28] TAN N, BEN J P Y. Reanalysis of the creep test data and failure behavior of polyethylene and its copolymers[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022, 31:2 182–2 192.
- [29] MOSTAFA A, SANCHEZ D G S, SIRACH N, et al. Analytical, numerical and experimental analysis of the creep behaviour of polyethylene polymers[C]// *International Conference on Numerical Modelling in Engineering*. Singapore: Springer Singapore, 2021:49–80.