

知识介绍

超高相对分子质量聚乙烯纤维

肖长发

(天津工业大学材料科学系, 天津 300160)

摘要:超高相对分子质量聚乙烯是一种重要的高性能纤维, 本文介绍了该纤维的制备、结构、性能以及应用等方面的研究情况。

关键词:超高相对分子质量聚乙烯纤维; 制备; 结构与性能; 应用

引言

通常条件下聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、脂肪族聚酰胺及聚酯等柔性成纤聚合物在熔融或溶液纺丝成形及后处理过程中, 大分子多呈折叠结构, 只能制成满足一般要求的化学纤维。1975 年荷兰 DSM 公司以十氢萘为溶剂, 采用凝胶纺丝-超拉伸技术试制出具有优异抗张性能的超高相对分子质量聚乙烯(UHMW-PE)纤维, 打破了只能由刚性高分子制取高强高模纤维的传统局面, 从 1990 年开始 DSM 公司在荷兰生产商品名为“Dyneema”的高性能聚乙烯(HP-PE)纤维^[1~3]。DSM 公司申请专利后, 立即引起人们极大重视。1985 年美国 Allied Signal(现为 Honeywell)公司购买了 DSM 公司专利权, 并对制造技术加以改进, 以矿物油为溶剂开发出商品名“Spectra”的 HP-PE 纤维, 纤维强度和模量都超过了杜邦公司的“Kevlar”; 其后日本东洋纺公司与 DSM 公司合作生产商品名“Dyneema”的 HP-PE 纤维; 从 1980 年代开始, 日本三井石化公司以石蜡为溶剂, 采用凝胶挤压-超拉伸技术研制和生产商品名“Tekmilon”的 UHMW-PE 纤维, 其纺丝溶液浓度高达 20%~40%, 但残余石蜡不易除净, 纤维蠕变较大, 近年来有一定改进^[3~5]。目前国外 UHMW-PE 纤维的主要生产厂家包括 DSM 公司、Honeywell 公司、DSM-东洋纺公司、三井石化公司等, 总产量约 3000t^[6]。国内在 UHMW-PE 纤维方面的研究始于 20 世纪 80 年代, 先后由中国纺织科学研究院、中国纺织大学(现东华大学)、天津纺织工学院(现天津工业大学)、总后勤部军需装备研究所、北京合成纤维技术研究所等单位完成了小试工作。目前我国浙江、江苏、湖南和北京等地先后建成具有数十~数百吨/年规模的纤维生产线, 为 HP-PE 纤维的国产化奠定了基础。

1 制备方法

PE 大分子链呈平面锯齿形构象, 结晶密度小, 分子柔性强, 在有机纤维材料中理论强度和理论模量是最高的, 因此早在 1930 年代科研工作者就开始了有关 HP-PE 纤维的研究。为实现 PE 纤维的高强化, 首先要减少纤维结构的缺陷如分子末端、分子间及自身的缠结、折叠等, 使大分子处于伸直的单相结晶状态。

作者简介:肖长发(1953-)男, 教授, 博导, 主要从事高性能及功能纤维材料研究。

减少分子末端数量的有效方法是增加分子量。近年来随着高分子合成技术的进步,相对分子质量在 1000 万以上的 PE 也已实现工业规模生产。目前制造高性能纤维所使用的 PE,其平均相对分子质量一般在 1×10^6 以上,即所谓 UHMW-PE。通常,PE 相对分子质量 (M) 与纤维强度 (σ) 的关系可用如下经验式表示^[7]:

$$\sigma \propto M^k \quad (k = 0.2 \sim 0.5)$$

显然,纤维强度随相对分子质量增加而增大。然而,随相对分子质量增加,纤维成形过程中大分子缠结程度亦随之明显增大,宏观上表现为熔体粘度急剧升高,很难利用常规熔融纺丝技术纺丝成形。如图 1 所示,稀溶液时 PE 大分子间容易发生相对滑移,使初生纤维在拉伸过程中的有效拉伸性变差;浓度过高,大分子缠结程度大,不利于拉伸过程中大分子链的解缠和伸直^[8]。既要保证大分子有足够高的相对分子质量,又要尽量减少大分子的缠结,使大分子在拉伸过程中能够由折叠链状态转变为伸直链结构。为此,科技工作者进行了大量研究工作,提出了许多有意义的方法。

1.1 纤维状结晶生长法

如图 2 所示,将 UHMW-PE/二甲苯稀溶液(浓度 0.4%~0.6%, 100~125℃)置于由两个同心圆筒构成的结晶化容器中,使溶液发生泊肃叶流动,在旋转内筒(转子)表面形成凝胶膜并与加入的晶种接触,同时以结晶生长速度将凝胶膜连续卷绕成纤维状结晶^[9,10]。由于纤维的卷取与内圆筒的旋转方向相反,纤维状结晶的生长受到轴向张力作用,因此纤维具有图 3 所示串晶结构。若对卷取后的纤维状结晶进一步施以热拉伸,则串晶中折叠链片晶部分可转变成伸直链结构,最后所得纤维的强度和模量可达 48cN/dtex 和 1200cN/dtex,但因溶液浓度低,结晶生长速度缓慢(0.3~0.6m/min)以及纤维的纤度、缺陷等难于控制,该方法工业实施的难度很大。

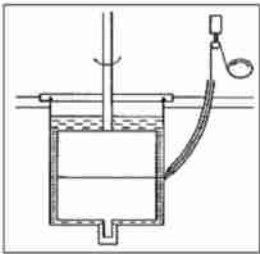


图 2 纤维状结晶装置示意图

Figure 2 Couette-flow apparatus for continuous growth of PE fibers from dilute *p*-xylene solution

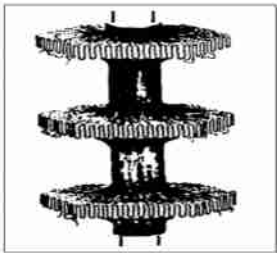


图 3 串晶结构示意图

Figure 3 Schematic illustration of shish-kebab structure

1.2 单晶片·超拉伸法

该方法在研究折叠链拉伸变形机理方面很早就为人们采用,使 UHMW-PE 稀溶液(0.05%~

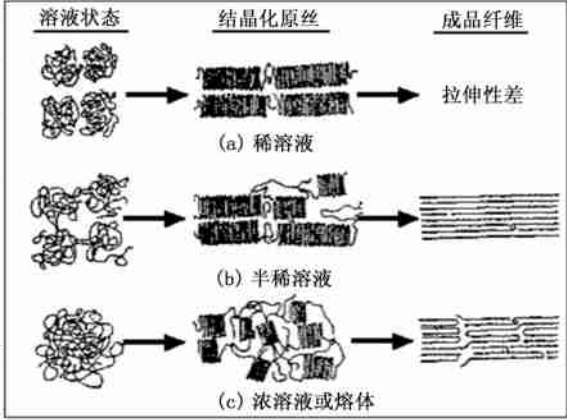


图 1 UHMW-PE 纺丝及拉伸过程中分子形态示意图
Figure 1 Schematic illustration of the morphologies of UHMW-PE fiber during drawing

0.2%)缓慢冷却或等温结晶化得到 PE 单晶,将单晶聚集并压制成片状物进行 200 倍以上超拉伸,最后拉伸物的强度和模量可达 45cN/dtex 和 2100cN/dtex ^[11]。该方法主要用于实验室规模的基础研究。

1.3 凝胶挤压-超拉伸法

将 UHMW-PE 溶液缓慢冷却制成凝胶状球晶,通过模口挤压成形并进行总拉伸倍数 150~200 的超拉伸,可制成直径约 1mm 的高强度 PE 纤维,其工艺过程比较复杂,一般只在纺制粗纤度 PE 纤维时才有意义^[12,13]。

1.4 凝胶纺丝-超拉伸法

DSM 公司采用凝胶纺丝-超拉伸技术比较好的解决了 HP-PE 纤维工业化生产的关键性技术问题,其制备原理是以十氢萘、石蜡油、矿物油等碳氢化合物为溶剂将 UHMW-PE 调制成半稀溶液(浓度 4%~12%),由喷丝孔挤出后骤冷成为凝胶原丝,经萃取、干燥后进行 30 倍以上的热拉伸,制成具有伸直链结构、高强高模 PE 纤维^[14~16]。目前工业规模生产的 HP-PE 纤维均采用凝胶纺丝-超拉伸工艺,图 4 为其工艺流程示意图。

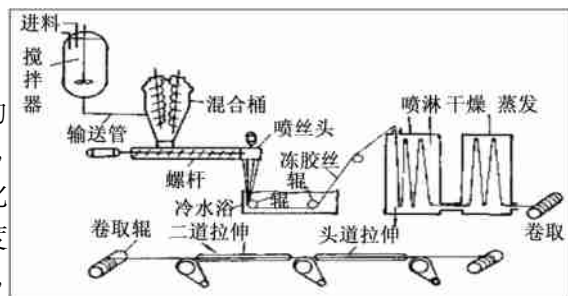


图 4 凝胶纺丝-超拉伸工艺示意图

Figure 4 Schematic illustration of gel spinning process of UHMW-PE

2 纤维结构与性能

就高性能纤维的分子结构而言,一般成纤聚合物应具有以下特点:(1)构成主链的键强大;(2)大分子构象线性化,具有伸直链结构;(3)大分子横截面积小;(4)链缠结程度低;(5)分子链中分子末端数少。

通常,纤维的力学性能取决于大分子主链中最弱的键合。碳-碳双键和叁键的键强都高于单键。对碳-碳键而言,单键、双键和叁键的键角分别为 112° 、 122° 和 180° ,显然含不饱和键的分子有利于制成高性能成纤聚合物,但合成含不饱和键的高相对分子质量聚合物的技术难度较大。同样,如果每个大分子的横截面积越小,即单位纤维横截面积上所能容纳的分子数量越多,则所得纤维的抗张性能越好。因此,作为高性能成纤聚合物,大分子线性化和具有横截面对称性是必要的。如图 5 所示,PE 是典型的柔性大分子,非晶态时大分子易呈无规线团状,缠结程度大,而结晶时则易形成折叠链结构,纤维受外力作用时,主要由少数连接晶区与非晶区的的缚结分子承受外力作用,很容易断裂,所以其实际强度远低于理论强度(见表 1)^[17]。

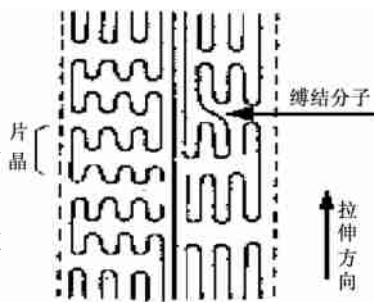


图 5 纤维折叠链结构模型

Figure 5 Schematic representation of the folded-chain structure of fiber

在通常环境温度和压力下,由线性 PE 溶液或熔体得到的结晶为具有折叠链结构的斜方晶系结晶。将线性 PE 稀溶液等温结晶,可得到具有折叠链结构的 PE 单晶片,在接近和低于熔点温度下进行拉伸,PE 折叠链可以转变为伸直链结构。制备伸直链结构 PE 的另一途径是在高温和高压下使 PE 结晶,也可以制成具有伸直链结构的 PE 单晶^[8]。

表 1 纤维理论强度和理论模量

Table 1 Theoretical and achieved properties of fibers

纤维品种(缩写)	分子横截面积/ nm^2	理论强度/ $(\text{cN} \cdot \text{dtex})^{-1}$	实际强度/ $(\text{cN} \cdot \text{dtex})^{-1}$	理论模量/ $(\text{cN} \cdot \text{dtex})^{-1}$	实际模量/ $(\text{cN} \cdot \text{dtex})^{-1}$
聚乙烯(PE)	0.193	328	7.9	2448	88
聚己内酰胺(PA-6)	0.192	299	8.4	1240	44
聚甲醛(POM)	0.185	233	—	374	—
聚乙烯醇(PVA)	0.228	208	8.4	1984	221
聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)	0.205	207	22.1	1323	882
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	0.217	205	8.4	902	141
聚丙烯(PP)	0.348	192	7.9	373	106
聚丙烯腈(PAN)	0.303	173	4.4	735	75
聚氯乙烯(PVC)	0.294	149	3.5	—	40

在高温(熔点以下)或高压条件下,PE 可发生晶型转变,即由常规斜方晶系转变为六方晶系。图 6 为 Spectra⁹⁰⁰ 纤维试样的升温 DSC 曲线,(a)和(b)分别为试样在定长和自由状态(将纤维剪碎)下测定的结果,可观察到三个明显的吸热峰^[19]。其中,自由状态下(b)峰 1(约 144℃)对应着由伸直链构成的斜方结晶的熔融,而定长状态下(a)峰 2(约 155℃)和峰 3(约 159℃)分别与斜方结晶转变为六方结晶和六方结晶熔融有关。如图 7 所示,在经 153℃和 154℃处理后试样广角 X 射线衍射(WAXD)曲线上,可观察到斜方结晶(110)_h和(200)_h衍射峰,而六方结晶(100)_h衍射峰出现在经 155℃以上热处理试样的曲线上,即在 155℃热处理过程中纤维的结晶结构发生了由斜方结晶向六方结晶的转变^[19]。

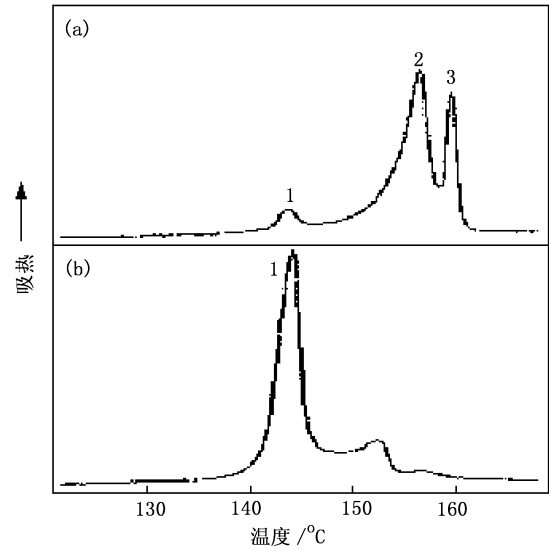


图 6 Spectra⁹⁰⁰ 纤维 DSC 曲线

Figure 6 DSC melting curves of UHMW-PE fibers, measured under (a)constrained and (b) unconstrained states.

The heating rate was $5.0\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

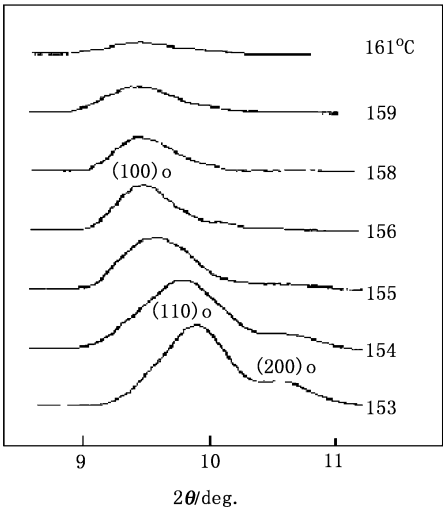


图 7 热处理定长 Spectra⁹⁰⁰ 纤维 X 射线赤道线衍射强度曲线

Figure 7 Temperature change of WAXD equatorial diffraction pattern of constrained UHMW-PE fibers, measured in the heating process with the apparatus. (110)_o and (200)_o represent orthorhombic reflection and (100)_o does hexagonal one

以煤油为溶剂凝胶纺丝、不同拉伸倍率 UHME-PE 纤维 DSC 曲线如图 8 所示^[20]。对于 20 倍以下的拉伸纤维,随拉伸倍率增大,纤维中折叠链结构向伸直链结构转变,纤维结晶的三维有序程度增强,结晶度增大,主转变峰明显向高温一侧漂移,但观察不到晶型转变现象。当拉伸倍率超过 20 倍以后,DSC 曲线变得复杂,峰形变宽,出现肩峰,这种变化在拉伸 40 倍试样 DSC 曲线上更为突出,表明在此阶段的拉伸过程中,不仅发生了由折叠链向伸直链的转变,而且 PE 晶型也发生了相应变化。

图 9 为三种纤维的 WAXD 图^[21]。容易看出,初生纤维(a)为典型的结晶无定型结构,虽然 PE 是一种柔性强、易形成折叠链结晶结构的大分子,其纺丝溶液流经喷丝孔道时会发生某种程度的流动取向,但由于 UHMW-PE 分子量大,弹性效应强,纺丝细流离开喷丝孔道时解取向效应显著,因此在未拉伸纤维的 WAXD 图中只能观察到各向同性的衍射环。随拉伸进行,WAXD 图上赤道线附近衍射强度迅速增大,而子午线附近衍射强度减小,其中最强的衍射为位于 $2\theta \approx 21.9^\circ$ 和 24° 附近的斜方晶(110)和(200)面衍射。在高倍拉伸纤维的 WAXD 图和衍射强度曲线上,还可观察到(210)、(020)、(310)以及层线方向的(011)、(111)、(201)和(211)面衍射。另外,在最强的(110)面衍射内侧,即使在较低拉伸倍率(如 5 倍以上)纤维的 WAXD 图上也能观察到位于 $2\theta = 19.5^\circ$ 左右的衍射,它与 PE 单斜结晶有关。不考虑 $2\theta = 19.5^\circ$ 附近的一个衍射,根据赤道线方向(200)和(020)衍射,可求出 UHMW-PE 纤维斜方结晶的晶胞 a 轴和 b 轴尺寸,由 WAXD 图第一层线的衍射可求出纤维周期,即晶胞 c 轴的长度,所得结果如表 2 所示。可见,随拉伸倍率增大,晶胞 a 轴和 b 轴长度及 a/b 有减小趋势,而 c 轴几乎不变,纤维密度则增大。晶胞参数的变化意味着拉伸过程中纤维大分子运动的结果使常规折叠链片晶结构向伸直链结构转变的同时,晶胞尺寸也相应发生了变化,晶胞体积趋于减小而密度至拉伸倍率 30 倍左右几乎一直呈线性增大,表明拉伸过程中伴随着折叠链向伸直链转变,纤维中斜方结晶的规整度提高,尺寸分布变窄并趋于均匀,堆砌密度增大。

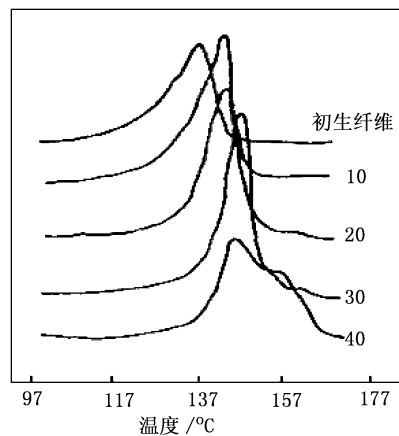


图 8 不同拉伸倍率 UHMW-PE 纤维 DSC 谱图
Figure 8 DSC thermograms showing the melting behavior of unstrained UHMW-PE fibers with various draw ratios (The numbers on the right of the curves are draw ratios)

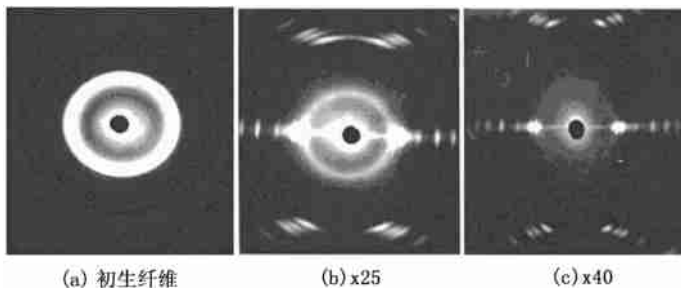


图 9 不同拉伸倍率 UHMW-PE 纤维 WAXD 图
Figure 9 WAXD patterns of UHMW-PE fiber with the draw ratio
(a) as-spun; (b) 25; (c) 40

表 2 不同拉伸倍率 UHMW-PE 纤维的晶胞参数

Table 2 Drawing ratio dependences of lattice parameters and specific volume of UHMW-PE fibers

Draw ratio	a 轴/nm	b 轴/nm	c 轴/nm	a/b	比密度/(cm ³ ·g ⁻¹)
初生纤维	0.749	0.499	0.254	1.501	1.033
5	0.748	0.498	0.255	1.502	1.029
10	0.747	0.497	0.253	1.503	1.024
15	0.742	0.497	0.253	1.493	1.022
20	0.740	0.495	0.254	1.495	1.018
25	0.739	0.495	0.253	1.493	1.016
30	0.737	0.494	0.253	1.492	1.014
35	0.734	0.492	0.254	1.492	1.013
40	0.732	0.491	0.254	1.491	1.011

通过测定 WAXD 子午线(002)方位角方向的强度分布,可以求出纤维大分子结晶的取向函数,所得结果如图 10 所示^[21]。取向函数是基于子午线(002)衍射强度计算得到的结果,显然结晶的取向程度基本随拉伸倍率增加而增大。

由 Sherrer 方程^[22],利用 WAXD 强度曲线可以计算出微晶尺寸,即

$$D_{hkl} = \frac{\lambda \cdot (180/\pi)}{(H^2 - 0.01)^{1/2} \cdot \cos \theta}$$

式中,λ 为 X 射线波长;θ 为与(hkl)对应的 Bragg 衍射角;D_{hkl}为垂直于衍射面的微晶尺寸;H 为(khl)衍射峰的半高宽;0.01 为衍射仪的校正系数。研究表明,在以煤油为溶

剂、汽油为萃取剂凝胶纺丝-拉伸得到的 UHMW-PE 纤维中,其微晶尺寸随拉伸倍率增大而有所增大,拉伸 40 倍纤维在结晶 C 轴方向的微晶厚度约 50nm,而其侧向宽度约 10nm^[21]。可以想象,随拉伸倍率增大,折叠链吸收能量熔融-重排-再结晶向三维有序程度更高的伸直链结构转变,所以伴随着此过程,纤维的结晶度以及微晶尺寸相应增大。对于具有伸直链结构的 PE 纤维,用小角 X 射线衍射仪观察不到长周期,红外光谱中也不出现旁式吸收带,表明纤维具有单相的结晶结构,即结晶度接近 100%。

图 11 为用偏光显微镜(POM)观察拉伸 40 倍 UHMW-PE 纤维的结果^[21]。可见,在纤维中存在着与纤维轴呈 75~80°左右的折皱带,由于位于折皱带的大分子沿纤维轴的取向态结构受到严重破坏,所以即使在 POM 的消光位也能观察到明亮的视野(图 11(b))。图 12 为 Spectra900 原子力电子显微镜(AFM)的结果,在原试样(a)中可看到直径约 100~200nm 的原纤结构,同时还存在着与纤维轴约呈 45~60°折皱变形带,其宽度在 50nm 以上^[23]。若将纤维在 100℃热空气中处理 30min 后,如图 12(b)所示,原纤结构趋于致密化,而变形带依然存在。

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)是一种典型的液致性液晶聚合物,将其配置成溶液纺丝成形时,PPTA 大分子在喷丝孔道中流动过程中受到剪切作用,使成形后的纤维含有残余应力而导致纤

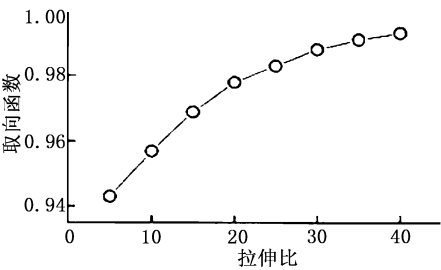


图 10 UHMW-PE 纤维拉伸倍率与取向函数的关系

Figure 10 Relationship between the meridional orientation parameter and draw ratio

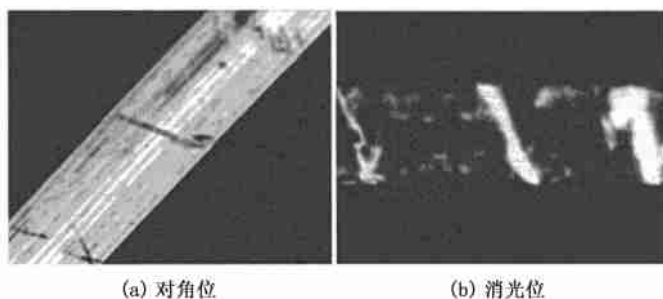


图 11 拉伸 40 倍 UHMW-PE 纤维 POM 图

(a) 对角位

(b) 消光位

Figure 11 POM patterns of UHMW-PE fiber with the draw ratio 40

(a) diagonal position, (b) orthogonal position

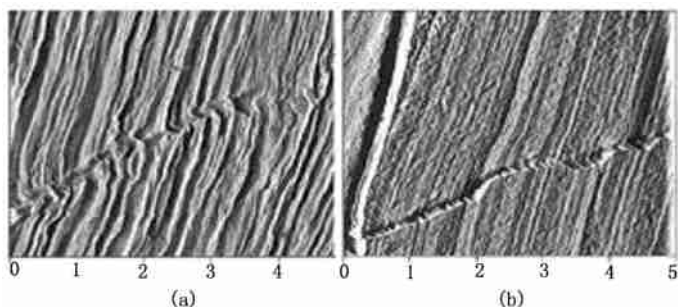
图 12 Spectra900 纤维 AFM 图(尺寸/ μm)

Figure 12 AFM surface photographs of UHMW-PE fiber

维趋于收缩,在纤维中产生与纤维轴约呈 90° 、沿纤维径向分布的折皱带,在 POM 下可观察到明暗相间的折皱带结构^[24,25]。另外,在采用凝胶纺丝-拉伸技术制成的聚乙烯醇(PVA)纤维中,拉伸后残余应力即收缩应力作用的结果,使 PVA 结晶中 $(101)\langle 010 \rangle$ 晶面体系滑移,形成与纤维轴呈 $75^\circ \sim 90^\circ$ 夹角、尺寸 $\sim 1\mu\text{m}$ 左右的折皱带结构^[26]。与具有刚性伸直链分子结构的纤维不同,UHMW-PE 大分子是一种典型的柔性分子,其伸直链结构是在特定条件下由折叠链结构转变而成的。同样的柔性大分子,其链结构形态不同,受载荷作用时的变形机理亦不同。例如,具有折叠链结构的线性 PE 挤出物受到压缩载荷作用时产生许多与挤出方向呈约 50° 的折皱带,而经凝胶挤出-拉伸技术成形的具有伸直链结构的 UHMW-PE 纤维,其折皱带与纤维轴的夹角约为 75° 或 90° 。对于折皱带结构的形成,前者是由于无定型区大分子间的相对滑移,而后者则与结晶中某些晶面滑移有关^[26,27]。对于低倍率拉伸或未经卷绕的纤维试样,基本观察不到折皱带,而当增大卷绕罗拉直径(如由 95mm 增大为 150mm)时,所得纤维的折皱带结构亦随之弱化,因此如图 13 所示,可以设想,高倍拉伸后在纤维中出现的折皱带可能是由于基本处于伸直链状态的纤维大分子在卷绕过程中受到非平行于拉伸方向的分力所致,而这一分力与卷绕过程中纤维所受卷绕弯曲张力的大小即罗拉直径有关,即卷绕罗拉的直径越小越容易产生折皱带^[21]。值得指出的是,虽然在高倍拉伸后的纤维中出现了微结构缺陷,即在折皱带结构中大分子的取向态结构被破坏,而这种微结构缺陷还不足以对纤维整体的取向态和结晶态结构产生明显的影响。

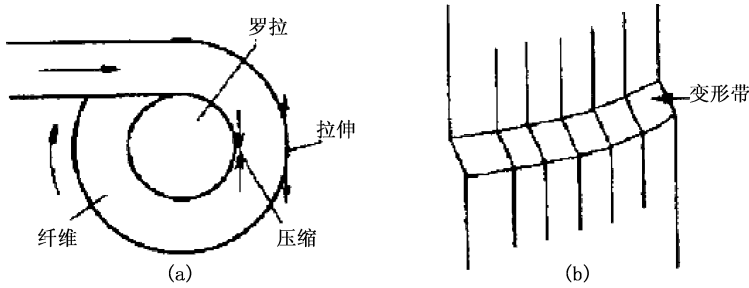


图 13 纤维卷绕过程中受力示意图

Figure 13 Schematic representation of the difference of contraction strain between the two sides of the fiber when wound up

通常高强高模型高性能纤维都具有伸直链结构,大分子沿纤维轴方向高度取向和结晶,使纤维显示出优异的抗张性能,但这类纤维在垂直于拉伸轴方向分子间作用力弱,受到轴向压缩作用时因晶面滑移而产生变形带,导致纤维损伤和破坏,因此研究变形机理,对于合理使用以及探索改进高性能纤维抗轴向压缩性能的途径都是有意义的。图 14 为凝胶纺丝-拉伸 120 倍 UHMW-PE 纤维经

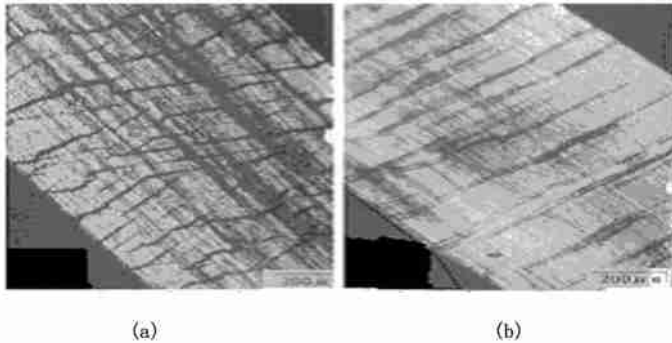


图 14 轴向压缩 UHMW-PE 纤维的 POM 图

Figure 14 POM patterns of UHMW-PE fiber axially compressed by about 15%

轴向压缩后的 POM 结果,可见沿拉伸方向有许多几乎均匀分布的变形带,变形带与拉伸轴(纤维轴)的夹角因拉伸条件不同而出现两种情况,即 $75\sim 80^\circ$ (a) 和 90° (b),对应着两种不同的变形机理^[28]。图 15 是通过 WAXD 研究得出的 UHMW-PE 纤维压缩变形结构示意图,其中(a)和(b)分别表示由晶面系(100) $\langle 001 \rangle$ 和(110) $\langle 001 \rangle$ 滑移形成的变形结构^[29]。在高度取向和结晶的 UHMW-PE 纤维中,结晶(110)面和(100)面的原子堆砌密度相近,(110) $\langle 001 \rangle$ 和(100) $\langle 001 \rangle$ 是两个最容易发生滑移的晶面体系。当(100) $\langle 001 \rangle$ 滑移时,按照 Bragg 条件,(100)面沿垂直于纤维表面边缘的轴向旋转,其结果出现了子午线方向的(200)衍射弧,同时(110)面衍射在赤道线 $0\sim 35^\circ$ 范围内扩展。同理,出现(110) $\langle 001 \rangle$ 滑移时,(110)面围绕垂直(100)面的轴向旋转。

纤维的抗张强度取决于主价键和次价键的键强,而实际过程中结构缺陷对纤维强度的影响更为突出,所以强度的理论计算值与实测值往往差异较大。Termonia 等根据动力学理论建立了纤维断裂模型^[30]。该模型假设化学键的断裂速率随其所受应力增大而增大,纤维中主价键和次价键分别与共价键和范德华力相对应,图 16 是利用该模型计算得到的各种相对分子质量 PE 纤维的应力-应变曲线,显然,PE 纤维的最大强度随其相对分子质量增大而增大。

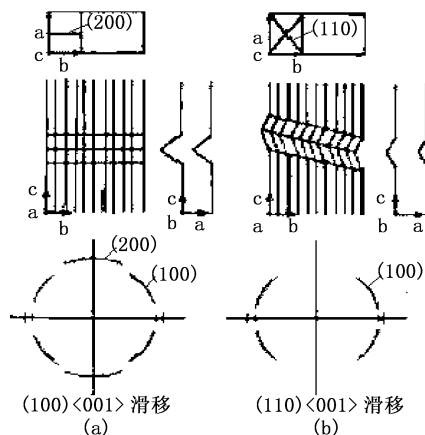


图 15 轴向压缩 UHMW-PE 纤维变形结构示意图

Figure 15 Schematic representations of WAXD patterns of the axially compressed UHMW-PE fibers. (a) and (b) correspond to the kink bands formed by $(100)\langle 001 \rangle$ and $(110)\langle 001 \rangle$ slip, respectively

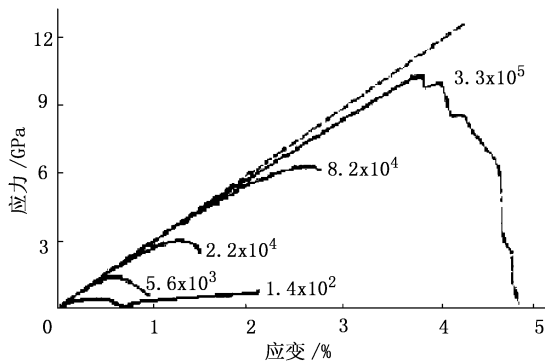


图 16 各种相对分子质量 PE 纤维应力-应变曲线计算值

Figure 16 Calculated stress-strain curves for PE fibers of various molecular weights

直径(纤度)也是影响纤维力学性能的重要因素,图 17 为 PE 纤维直径与强度的关系^[30]。容易看出,PE 纤维强度与纤维直径的平方根呈反比,将直线外推至零,纵轴截距即极限强度为 26GPa。图中纤维的强度是基于断裂活化能通过测定纤维大分子中侧向键能(分子间作用力)得到的,其数值约 60~75kJ/mol,明显低于主价键 C—C 的键能(约 300kJ/mol),也低于张力作用下 PE 的解离能(113 kJ/mol)。

图 18 是不同制备方法所得 PE 纤维强度与模量平方根的关系^[30]。与固态挤出、熔融纺丝和区域拉伸相比,凝胶纺丝所得纤维的缺陷少,较易制成高强高模纤维。

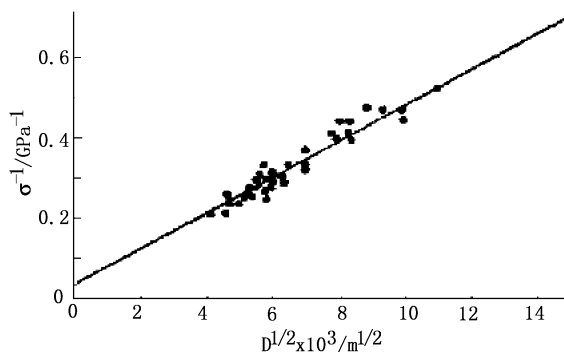


图 17 PE 纤维强度(σ_b)与直径(D)的关系

Figure 17 Dependence of tensile strength σ_b on fiber diameter D for highly drawn UHMW-PE fiber

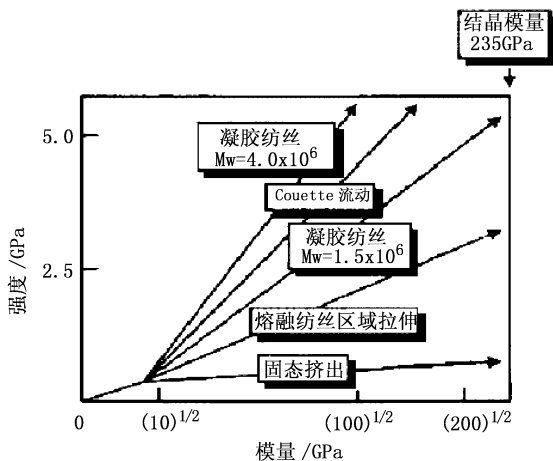


图 18 各种制备方法所得 UHMW-PE 纤维强度与模量的关系

Figure 18 Relationship between strength and square root of modulus for UHMW-PE fibers prepared through various drawing processes

要制取具有伸直链结构的 HP-PE 纤维,拉伸过程是必不可缺的。初生纤维的可拉伸性和拉伸的有效性是能否获得高性能纤维的重要因素,它们与大分子链的缠结程度有关。减小链缠结程度的有效方法是降低纺丝溶液的浓度,而对于熔体或浓溶液,则很难控制链缠结程度。对 PE 而言,溶液中大分子链缠结的密度正比于 PE 的浓度(ϕ),而最大拉伸倍率($\lambda_{\max}$)则正比于大分子链节数量的平方根,反比于链缠结密度,所以用 $\lambda_{\max}$ 对 $(1/\phi)^{1/2}$ 作图应为线性关系,图 19 为不同温度条件下 PE 纺丝溶液浓度与所得初生纤维最大拉伸倍率的关系^[31]。图 20 为拉伸倍率与纤维强度和模量的关系^[32]。

由图 21 可见,HP-PE 纤维的抗张强度和模量分别在 25~40g/d (2.2~3.5GPa) 和 600~1800g/d (52~156GPa) 范围,超过了高强型碳纤维,断裂伸长为 3%~6%,大于芳香族聚酰胺(如 PPTA)纤维、碳纤维和玻璃纤维,意味着使其断裂时需要更大的断裂能^[11]。表 2 列出 HP-PE 纤维的主要物理-化学性能参数^[33]。

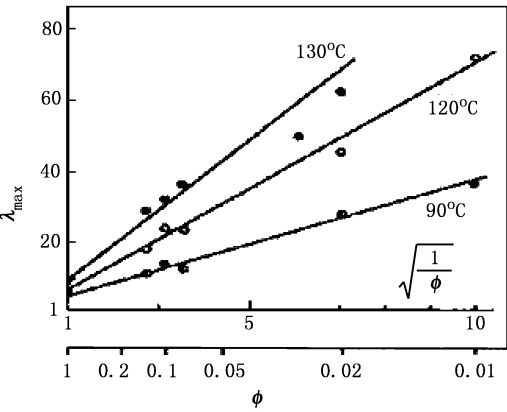


图 19 不同温度下 PE 纺丝溶液浓度(ϕ)与初生纤维最大拉伸比($\lambda_{\max}$)的关系

Figure 19 Maximum draw ratio versus concentration of solution at various temperatures for PE

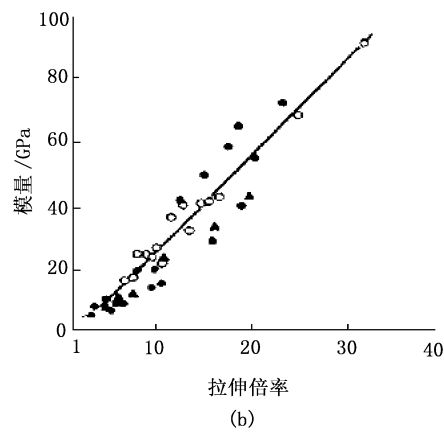
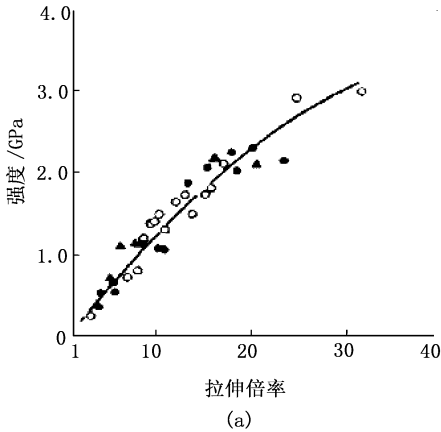


图 20 拉伸倍率与 UHMW-PE 纤维强度和模量的关系

Figure 20 Relationship between draw ratio and strenght (a), modulus (b) of UHMW-PE fibers

HP-PE 纤维的密度小(约 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$),其比强度和比模量是现有纤维材料中最高的。它的抗冲击性能仅次于聚己内酰胺(PA-6)纤维而优于聚酯、PPTA 和碳纤维,受到高速运动物体冲击作用时,其所能吸收的能量是 PPTA 纤维、PA-6 纤维的 2 倍左右,表明它更适于作为防护材料使用。若将玻璃纤维或碳纤维弯曲,则容易折断,很难打结。PPTA 纤维在打节或弯曲时纤维的伸长面往往也会出现破损现象(见图 22)^[11],而 HP-PE 纤维的勾结强度和结节强度都较高,弯曲或打结时不会断裂或破损。HP-PE 纤维的摩擦系数小,耐磨性优于其它产业用纤维,可以进行各种纺织加工,它还具有良好的耐紫外线辐照性能,在日光下照射 1000h 后强度保持率为 70%,而同样条件下 PPTA 纤维仅为 30%左右。此外,HP-PE 纤维具有优良的耐化学试剂性以及不吸水、电磁波透过性强等。

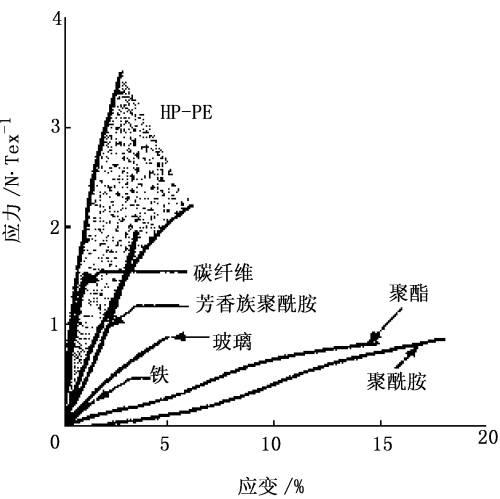


图 21 几种类型纤维的应力应变曲线
Figure 21 Stress-strain curves of various fibers

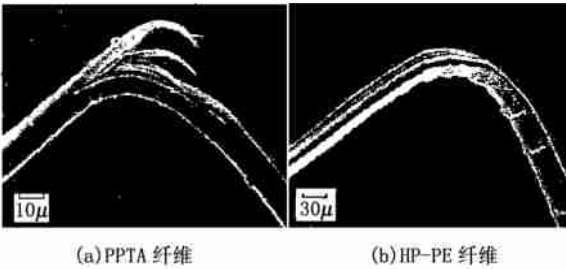


图 22 单纤维弯曲表面形态
Figure 22 SEM patterns of fibers bended
(a)PPTA fiber and (b) UHMW-PE fiber

虽然 HP-PE 纤维大分子具有高度的取向和结晶结构,使其熔点比常规 PE 纤维高 10~20℃,但耐热性仍然较差,熔点较低,约 144~155℃左右。例如,在硅油浴中纤维自由收缩状态下的熔点为 144℃,而将其包埋在环氧树脂中测定时,则为 155℃。将 DyneemaSK60 纤维在 130℃ 热空气中处理 3h 后,其强度和模量保持率约 80%。HP-PE 纤维的另一不足是易发生蠕变,图 23 为在 80℃、500MPa 条件下 UHMW-PE 纤维的蠕变行为^[11]。可见,纺丝成形时所用溶剂对最终纤维的蠕变行为有很大影响,链烷烃类溶剂的挥发性差,使所得纤维在较短时间内即产生较大的蠕变,而用挥发性较强的溶剂纺制的 DyneemaSK60 纤维,则表现出较好的

表 3 高性能 PE 纤维物理-化学性能参数

Table 3 Overview of chemical and physical properties of UHMW-PE fiber

耐水和耐化学药品性	
回潮率	0
水浸蚀	无
耐酸性	好
耐碱性	好
耐常规化学药品性	好
耐紫外光性	好
热性能	
熔点/℃	144~155
沸水收缩率/%	<1
热导率(纤维轴方向)/W·mK ⁻¹	20
热膨胀系数/K ⁻¹	-12×10 ⁻⁶
电性能	
电阻/Ω	>14
介电强度/kV·cm ⁻¹	900
介电常数(22℃,10GHz)	2.25
损耗角正切值	2×10 ⁻⁴
力学性能	
抗张强度/GPa	3
抗张模量/GPa	100
蠕变(22℃,20%负荷)/%·日 ⁻¹	1×10 ⁻² %
轴向压缩强度/GPa	0.1
轴向压缩模量/GPa	100
剪切强度/GPa	0.03
剪切模量/GPa	3

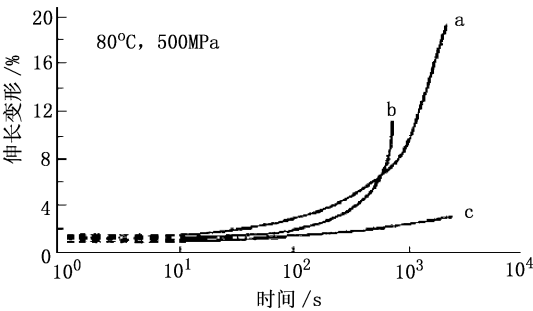


图 23 高性能 PE 纤维蠕变行为
Figure 23 Creep-strain of UHMW-PE fibers prepared by gel spinning with different solvent
(a)paraffin oil;(b)paraffin wax;(c) Dyneema60

抗蠕变行为。通过紫外、电子或离子辐照、表面氧化、接枝处理等使 PE 大分子之间形成交联结构或在纤维表面引入极性基团,可改进纤维的抗蠕变性、与热固型树脂基体的粘结性等。从图 24 可见,用紫外线照射交联后 UHMW-PE 纤维的抗蠕变性能有了明显的改善^[34]。图 25 为 UHMW-PE 纤维的 SEM 结果,其中(a)为 Spectra¹⁰⁰⁰ 纤维原试样,表面致密和较为平滑,将 UHMW-PE 纤维浸在 80℃ 吡咯单体中,使吡咯聚合反应并沉积在纤维表面,得到(b)所示结果^[35]。纤维表面的聚吡咯(PPy)不仅可有效增加纤维的表面积,改进纤维与环氧树脂的粘结性能,而且由于 PPy 是一种具有共轭结构的刚性大分子,沉积在纤维表面后可抑制 PE 纤维大分子的热运动,提高纤维/树脂复合材料的耐热性。如图 26 所示,在 UHMW-PE 纤维表面沉积 PPy 后,其玻璃化转变温度(T_g)提高了 20℃ 以上,而且吡咯在纤维表面沉积聚合反应的温度越高,所得纤维复合材料的 T_g 越高^[35]。

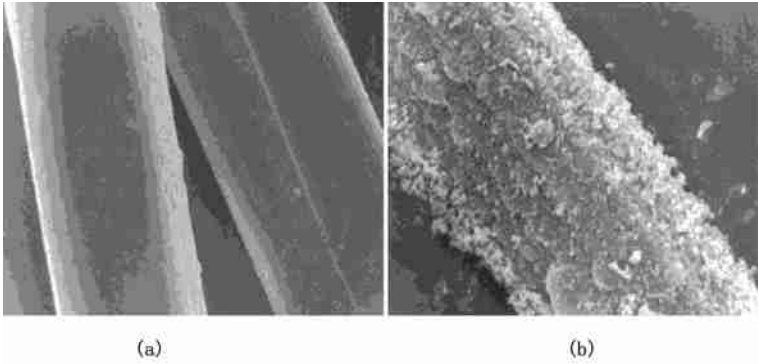


图 25 Spectra¹⁰⁰⁰ 纤维 SEM 结果

Figure 25 SEM surface photograph of UHMW-PE fibers

(a)original fiber, (b)the fiber modified by PPy at 80℃

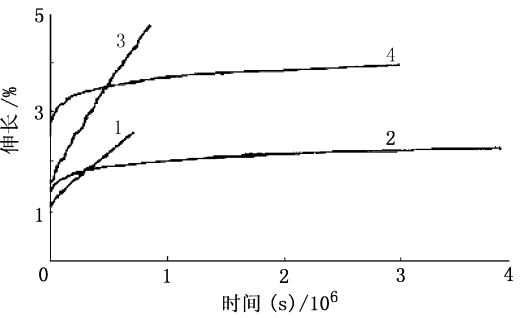


图 24 UHMW-PE 纤维蠕变实验曲线

Figure 24 Creep strain as a function of time in creep tests at room temperature

(1) Non-crosslinked fiber, creep stress: 0.5GPa, (2) Crosslinked fiber, UV-irradiated for 3 min, creep stress: 0.5GPa, (3) Non-crosslinked fiber, creep stress: 0.7GPa, (4) Crosslinked fiber, UV-irradiated for 3 min, creep stress: 0.7GPa

3 应用和发展前景

HP-PE 纤维具有质量轻、高强度、高模量、耐化学试剂、耐气候、高能量吸收、耐切割、电绝缘、防水、可透过 X 射线等特性,已被广泛用于防弹服、装甲车外壳、雷达罩、绳索、电缆增强材料、体育用品、纤维增强复合材料等方面。

UHMW-PE 纤维受冲击作用时应变波的传递速度很高,能够迅速消耗弹丸冲击能量并向四周扩展,是目前理想的防弹纤维材料之一。织物结构是影响 UHMW-PE 纤维材料防弹效果的重要因素。平纹织物的交织点较多,能够减少弹丸冲击作用下纱线的侧移,因而表现出比斜纹织物和缎纹织物更好的防弹性能,但由于纱线间隙的存在,不能完全消除纱线的侧移。为此,Allied Signal 公司开发

出一项单向排列技术,如图 27 所示,将纤维束经导丝辊展开后浸胶(通常为热塑性基体),在 0° 和 90° 两个方向正交排布,形成用于软质防弹的有膜结构和用于硬质防弹的无膜结构^[36]。

对于防弹材料,决定防弹效果的关键因素之一是材料对子弹的能量吸收,图 28 为纤维材料的能量吸收与声速的关系^[33]。可见,UHMW-PE 纤维的声速和比能量吸收都很高,子弹的冲击能可迅速分散到周围较大面积上,从而缩小了“背凸”的凹陷深度,减轻非贯穿性伤害。我国开发的 UHMW-PE 纤维防弹片材,当面密度为 7 kg/m^2 时,可有效抵挡“五四”式手枪“五一”铅芯弹在 5 m、7 m、10 m 射距的弹击;面密度为 8 kg/m^2 时,可防御“七九”微型冲锋枪“五一”铅芯弹在 5 m、7 m、10 m 射距的弹击;实验时靶片背材(通常是用橡皮泥模拟的人体躯干模)上弹击后留下的凹陷深度均小于 17 mm,低于 GAI41-2001 规定的 25 mm 标准^[36]。

在防弹头盔方面,同样防护等级的头盔,UHMW-PE 纤维制品比对位型芳香族聚酰胺纤维的轻 30%~50%,所以使用 UHMW-PE 纤维制成的头盔可以减轻佩戴者的疲劳程度和不舒适感,有利于集中精力执行任务。防弹头盔的生产工艺较之软质防弹片材复杂,需将无膜结构的正交铺层 UHMW-PE 纤维预浸料裁剪成适当的形状,放入特定的模具中压制。

用 UHMW-PE 纤维制成的轻型复合装甲,具有优良的防破甲和防穿甲性能,适用于装甲车、防弹运钞车、军用头盔、胸甲、盾、飞机、船艇、汽车等的复合装甲。警车用的防弹板主要用于阻挡 9 mm 子弹的穿透,Dyneema 防护板面密度仅 6.5 kg/m^2 ,在警车车门安装这种防弹板时无需改变门枢或车门。

UHMW-PE 纤维防护织物可用于防切割、防刺、防链齿等,如手套、击剑套服、摩托车头盔等。例如,用 Dyneema 纤维制成的防护手套具有良好的防切割性,其击剑套服的防刺能力达 1000 N,高于规定要求的 800 N;用 Dyneema 纤维制成的摩托车头盔,可比传统材料的质量减轻 300~400 g。

UHMW-PE 纤维在绳索及其制品如高强度水上浮绳、船只的拖引绳、抛锚绳、鱼网、拖网等方面已有很多应用。图 29 为各种纤维自重断裂长度示意图,HP-PE 纤维的密度小,强度高,自重断裂长度远大于其它纤维,达到 400 km 左右,图 30 为几种绳索断裂强度与绳索质量的关系^[33]。可见,同

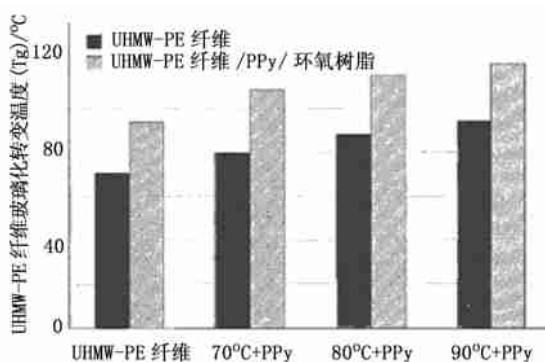


图 26 PPy/UHMW-PE 纤维与 UHMW-PE/PPy/环氧树脂复合材料 T_g 比较

Figure 26 Influence of the interphase on T_g in comparison with both the PPy/UHMW-PE fiber and UHMW-PE fiber/PPy/epoxy composites

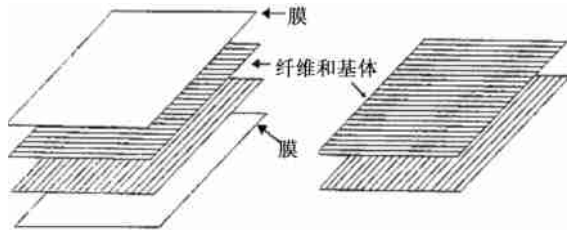


图 27 UHMW-PE 纤维单向排列结构示意图

Figure 27 Schematic representations of unidirectional construction for UHMW-PE fiber composite

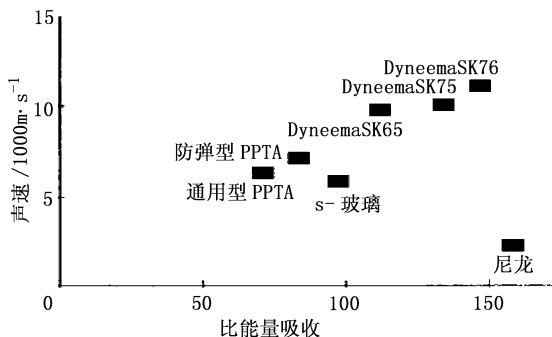


图 28 各种纤维比能量吸收与声速的关系

Figure 28 Energy absorption and velocity in ballistic fibers

样质量的绳索,HP-PE 纤维的断裂强度是钢丝绳的 8 倍以上。HP-PE 纤维质量轻和伸长小的特点可以减弱绳索断裂时的“后冲”效应,提高其使用过程中的安全可靠性能。

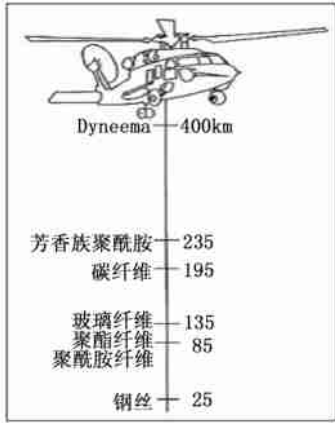


图 29 各种纤维自重断裂长度示意图

Figure 29 Free breaking length of various fibers

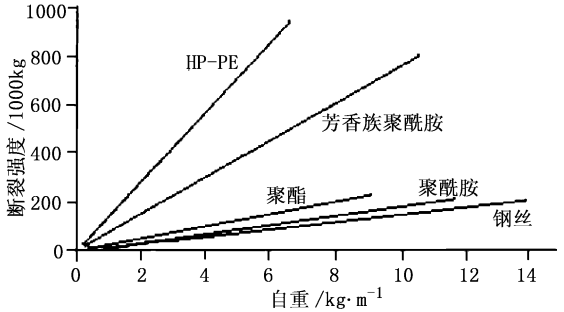


图 30 各种绳索断裂强度与自重的关系

Figure 30 Breking strength vs weight of various laid ropes

在体育用品方面,UHMW-PE 纤维可用于船体增强板、船帆、风筝、运动服装等。低温时 UHMW-PE 纤维为负膨胀,极低温下具有高绝缘性和比钢高的热导率,可将其用于超导、电力、车辆、医疗等方面的增强材料;用 UHMW-PE 纤维制成的大型海水养殖网箱,由于其伸长率小,可减少网箱变形,降低因海流、风浪所造成的养殖容积损失。

迄今,有关 UHMW-PE 纤维的研究与开发应用都取得了很大进展,今后的重点是研究新的纺丝方法,提高生产效率和降低成本,完善纤维结构,进一步强化纤维的力学性能,抑制蠕变,改进纤维与热固性树脂基体的粘结性,不断扩大其在航空航天、光缆增强材料、复合材料、耐压容器等方面的应用。UHMW-PE 纤维已是当今高性能纤维的第三大品种,其生产技术和纤维品种发展很快,在高新技术领域有着其它材料不可替代的作用。我国在 UHMW-PE 纤维研究与开发应用方面已经取得很大进展,工业化生产已初具规模,产品性能接近国外同类产品水平。我们要抓住时机,不断深入研究纤维结构与性能的关系,结合国情,开发具有独立知识产权的新技术、新品种,为我国的国防和经济建设作出大的贡献。

参考文献:

- [1] Smith P, Lemstra P J. Makromol Chem, 1979, 180, 2983.
- [2] Smith P, Lemstra P J, Pijpers J P L, et al. Colloid Polym Sci, 1981, 259, 1070.
- [3] 杨念慈. 合成纤维工业, 1991, 14(3): 48.
- [4] 井口正俊, 京谷裕子. 纤维学会志, 1990, 46(10): 471.
- [5] 罗益锋. 高科技纤维与应用, 1999, 24(5): 13.
- [6] 吕生华, 梁国正, 等. 化工新型材料, 2002, 30(8): 13.
- [7] 大田康雄, 杉山博茂. 高分子加工, 1989, 38(2): 16.
- [8] Graessley W W. J Chem Phys, 1971, 54, 5143.
- [9] Zweijnenburg A, Pennings A J. Colloid & Polym Sci, 1976, 254, 868.
- [10] Pennings A J. J Polym Sci Symp, 1977, 59, 55.
- [11] 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之. 高强度・高弹性率纤维, 日本东京: 共立出版株式会社, 1988, 22~47.
- [12] Perkins M W, Capitani N J, Porter R S. Polym Eng Sci, 1976, 16, 200.

- [13] Zacharides A E, Kanamoto T, Porter R S. J Polym Sci Polym Phys, 1981, 18, 575.
- [14] Smith P, Lemstra P J. J Mater Sci, 1980, 15, 505.
- [15] Torfs J C M, Pennings A J. J Appl Polym Sci, 1981, 26, 303.
- [16] Zhang Y F, Xiao C F, Jia G X, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74, 670.
- [17] 肖长发. 纤维复合材料, 北京: 中国石化出版社, 1995, 25.
- [18] Lemstra P J, van Aerle N A J M, Bastiaansen C W M. Polym J, 1987, 19, 85.
- [19] Shinsuke T, Atsushi N, Munchisa Y. Polym J, 1996, 28, 489.
- [20] Xiao C F, Zhang Y F, An S L, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 159, 931.
- [21] Xiao C F, Zhang Y F, An S L, et al. Polym Eng Sci, 2000, 40, 238.
- [22] Zwijnenburg A, Vanhутten P F, Pennings A J, et al. Colloid Polym Sci, 1978, 256, 729.
- [23] Hu W B, Alexander B, Lin J S, et al. J Polym Sci Phys, 2003, 41, 403.
- [24] Dodd M G, Johnson D J, Saville B P. J Polym Sci Polym Phys, 1977, 15, 2201.
- [25] Panar M, Avakim P, Blume R C, et al. J Polym Sci Polym Phys, 1983, 21, 1955.
- [26] Takahashi T, Suzuki K, Aoki T, Sakurai K. J Macromol Sci Phys, 1991, B30, 101.
- [27] Takahashi T, Suzuki K, Sakurai K. J Macromol Sci Phys, 1990, B29, 101.
- [28] 肖长发. 高等学校化学学报, 1995, (6), 1143.
- [29] 肖长发. 高分子通报, 1994, (4), 234.
- [30] Kikutani T. J Appl Polym Sci, 2002, 83, 559.
- [31] Smith P, Lemstra P J, Booji H C. J Polym Sci Phys 1981, 19, 877.
- [32] 新机能纤维活用ハンドブック編集委員会, 新机能纤维活用ハンドブック, 日本东京: 工业调查会, 1988, 56.
- [33] Hearle J W S. High-performance fibers, Cambridge England: Woodhead Publishing Ltd, 2001, 62~92.
- [34] Jacobs M, Heijnen N, Bastiaansen C, et al. Macromol Mater Eng, 2000, 283, 120.
- [35] Chiu H T, Wang J H. J Appl Polym Sci, 1998, 68, 1387.
- [36] 梁子青, 王韬. 纺织科学研究, 2002, (3), 14.

Introduction to the Research of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fiber

XIAO Chang-fa

(*Department of Materials Science, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, Chin*)

Abstract: Ultra-high molecular weight polyethylene fiber is an important high-performance fiber. In the paper, the principle of manufacture technique, structure and properties as well as the application of the fibers are presented.

Key words: Ultra-high molecular weight polyethylene fiber; Manufacture technique; Structure and properties; Application