



学 校 代 码 10459

学号或申请号 201212192233

密 级

# 郑 州 大 学

## 硕 士 学 位 论 文

高强多孔 UHMWPE 纤维成型工艺  
与结构性能研究

作 者 姓 名：刘红利

导 师 姓 名：申长雨 教授

李良彬 研究员

学 科 门 类：工 学

专 业 名 称：材料加工工程

培 养 院 系：材料科学与工程学院

完 成 时 间：2015 年 4 月

A thesis submitted to  
Zhengzhou University  
for the degree of Master

**Study on the Formation Technology of High Strength  
and Porous UHMWPE Fiber and Influence on  
Its Structure and Properties**

By Hongli Liu  
Supervisor: Prof. Changyu Shen  
Prof. Liangbin Li  
Materials Processing Engineering  
School of Materials Science and Engineering  
April 2015

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是由本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，本文不包含任何其他集体或个人已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的集体和个人，均已在文中做了明确的说明并表示谢意。本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者：刘永利

日期：2015年5月30日

## 学位论文使用授权声明

本人在导师指导下完成的论文及相关的职务作品，知识产权属于郑州大学。根据郑州大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权郑州大学可以将本学位论文的全部或部分编入有关的数据库进行检索，可以采用影印、缩印或者其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。本人离校后发表、使用学位论文或与该学位论文直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为郑州大学。保密论文在解密后应仍遵守此规定。

学位论文作者：刘永利

日期：2015年5月30日

## 摘要

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维因具有许多优异的性能, 被广泛应用于众多领域。制备 UHMWPE 纤维通常采用“冻胶纺丝-超倍热拉伸”工艺。UHMWPE 经冻胶纺丝和萃取干燥后会产生大量孔洞, 如果在赋予纤维高强度的前提下保留部分多孔结构, 那么 UHMWPE 纤维将在很多领域具有广阔的应用前景, 例如: 海水提铀, 污水处理等。所以成功制备高强多孔 UHMWPE 纤维有望在开发新能源和治理环境污染等方面迈出新的一步。

本文以初纺冻胶纤维为原料, 采用一级拉伸冻胶原丝、定长萃取和干燥、二级拉伸萃取后纤维的两级拉伸工艺制备高强度和高孔隙率的 UHMWPE 纤维。借助拉伸测试、小角 X 射线散射 (SAXS)、扫描电子显微镜 (SEM) 和二甲苯溶剂填充纤维等手段研究拉伸应变速率 (SR)、拉伸比 (DR) 和拉伸温度 (T) 对纤维微观结构、力学性能和孔隙率的影响。主要工作如下:

1. 搭建一套纤维连续拉伸装置并完成冻胶原丝的一级室温拉伸。拉伸过程中无规的分子链网络沿纤维轴向取向排列同时纤维表层的溶剂向外溢出。随应变速率和拉伸比增大, 堆叠片晶取向程度增强, 纤维强度和模量增大。拉伸后的冻胶纤维经萃取干燥处理, 纤维呈现特殊的皮芯结构, 表层为沿纤维轴向松散堆叠的片晶, 芯层为多孔网络。

2. 二级高温拉伸萃取后纤维。拉伸过程中纤维逐渐发生片晶破碎再重组、折叠链片晶向微纤转变和微纤滑移。整个过程纤维强度和模量不断增大, 孔隙率不断降低; 随温度升高, 片晶发生熔融再结晶, 温度越高, 片晶熔融效应越显著, 纤维强度和模量先增大后减小, 孔隙率逐渐降低。SEM 结果表明纤维表面呈串晶结构, 片晶之间产生大量孔洞, 芯层为交叉纤维状的多孔网络。实验结果表明, 制备高强多孔 UHMWPE 纤维的最佳拉伸成型工艺为: 一级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ , 拉伸比为 10; 二级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ , 拉伸比为 3, 拉伸温度为  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 对应纤维的拉伸强度为  $1.31 \text{ GPa}$ , 模量为  $10.1 \text{ GPa}$ , 孔隙率为 35 %。

3. 高温下采用不同的应变速率和拉伸比拉伸冻胶原丝。应变速率由低到高, 纤维分子链会发生由链拉伸取向占主导向链滑移占主导的转变。随拉伸比增大纤维依次发生片晶的生长、滑移、破碎、再结晶以及微纤滑移。冻胶纤维经萃取干燥处理得到萃取后纤维, 实验结果表明萃取后纤维含有大量孔洞, 不同条

件拉伸的萃取后纤维的孔隙率可达 60-70 %。

4. 采用不同应变速率、拉伸比和拉伸温度拉伸萃取后纤维。应变速率在  $0.1-2 \text{ s}^{-1}$  之间，随应变速率增大，分子链沿纤维轴向取向，纤维强度和模量迅速增大；应变速率在  $2-10 \text{ s}^{-1}$  之间，片晶发生破碎再结晶，纤维强度增大趋势变缓，模量稍有下降，纤维孔隙率降低。随拉伸比增大，分子链趋于紧密排列，部分折叠链片晶向伸直链晶转变，纤维强度和模量近线性增大，孔隙率先增大后几乎不变。随拉伸温度升高，片晶熔融显著，纤维强度和模量均降低，孔隙率也降低。SEM 结果显示纤维表面为串晶结构，片晶之间分布孔洞，芯层为纤维状多孔网络。实验结果表明，制备高强多孔 UHMWPE 纤维的最佳拉伸成型工艺为：一级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 10，拉伸温度为  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ；二级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，对应纤维的拉伸强度为  $1.63 \text{ GPa}$ ，模量为  $10.5 \text{ GPa}$ ，孔隙率为 47.7 %。

**关键词：**超高分子量聚乙烯纤维 多孔结构 强度 串晶 拉伸

## Abstract

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber possesses various excellent properties and has been widely applied in many fields, which is always prepared via “gel spinning and ultra hot-drawing” method. It is worth noting that large amount of voids can be produced when UHMWPE is subjected to gel spinning, extraction and drying process. If the voids can be survived on the premise that fiber possesses high strength, a potential functional material with high adsorptivity and strength may be born which can be applied in harsh or corrosive environment, such as acting as adsorbent adsorbing uranium from seawater, adsorbing and filtrating heavy metals in rivers and leaking oil in sea. Therefore, successful preparation of high strength and porous UHMWPE fibers is expected to take a new step in the development of new energy and managing the environment pollution.

In this paper, we innovate the drawing process, on the basis of preparing UHMWPE gel-spun fibers via gel spinning, which is first-stage drawing, extraction, drying and second-stage drawing process. Two routes are divided to prepare porous fibers with high strength and high specific surface area by first-stage cold-drawing and hot-drawing, respectively. Then extracting and drying fibers with constant length followed by second-stage hot-drawing. The tensile test, small-angle X ray scattering (SAXS), scanning electron microscope (SEM) and filling fibers with dimethylbenzene are used to analyze the strain rate (SR), draw ratio (DR) and draw temperature (T) on the effect of fibers' microstructure, mechanical property and porosity. The main results are as follows:

1. Fabricating a set of fiber continuous drawing apparatus and carrying out the first-stage cold-drawing of gel-spun fibers. In the process of drawing the random molecular chain networks orient along fiber axis accompanied by extrusion of solvent through fiber surface. The greater the SR1 and DR1, the higher degree the orientation of lamellae, the stronger the tensile strength and modulus of fibers. The fibers after extraction and drying exhibit skin-core structure where the skin layer shows oriented lamellae along fiber axis and the core layer shows porous networks.

2. Second-stage hot-drawing of extracted fibers. With drawing processing, transition develops from lamellae breakage and reorganization to chain-folded lamellae transformation into microfibrils and microfibril slipping. The tensile strength and modulus of fibers increase monotonously while the porosity goes the opposite trend during the whole drawing process. With draw temperature increasing, lamellae melting and recrystallization appears. The higher the temperature, the more remarkable the melting of lamellae. The tensile strength and modulus of fibers increase at first and then decrease slightly, and the porosity decreases gradually. SEM results indicate that the skin layer of fibers shows shish-kebab structure with voids filling in between lamellae. The core layer appears interlinked fibrillar porous networks. Combining the experimental results, the drawing parameters for fibers with optimal mechanical strength and porosity are as follows: SR1 is  $1 \text{ s}^{-1}$ , DR1 is 10; SR2 is  $1 \text{ s}^{-1}$ , DR2 is 3, T2 is  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . The corresponding tensile strength is 1.31 GPa, modulus is 10.1 GPa and porosity is 35 %.

3. First-stage hot-drawing of gel-spun fibers with different SR1 and DR1 at  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . As SR1 increases, the molecular chains are dominated from relaxation to orientation to slipping, respectively. With increasing DR1, the lamellae grow up at first then slip, break and recrystallize, finally leading to microfibril slipping. The two-dimensional (2D) SAXS intensity of extracted fibers is much higher than that of gel fibers implying that the scattering intensity of the former mainly comes from voids. The porosity of extracted fibers is about 60-70 %.

4. Second-stage hot-drawing of extracted fibers with different SR2, DR2 and T2. As SR2 increases, the molecular chains orient along fiber axis at first then stacked lamellae break and recrystallize when SR2 is higher than  $2 \text{ s}^{-1}$ . The corresponding tensile strength and modulus increases linearly with increase of SR2 then the increasing trend of tensile strength is slower and modulus slightly decreases when SR2 is higher than  $2 \text{ s}^{-1}$ . At the same time, the porosity of fibers also decreases gradually. As DR2 increases, the molecular chains arrange densely and partial chain-folded crystals may transform into chain-extended crystals. The tensile strength and modulus increase almost linearly and the porosity increases at first then keeps constant. As T2 increases, the melting behavior of lamellae becomes stronger leading

to decrease of tensile strength, modulus and porosity of fibers. SEM results indicate that the fiber surface appears shish-kebab structure and voids exist between lamellae. The core layer appears backbone network comprised of loosed packed lamellae and large amount of voids. Combing the experimental results, the drawing parameters for fibers possessing optimal mechanical strength and porosity are as follows: SR1 is  $1 \text{ s}^{-1}$ , DR1 is 10, T1 is  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; SR2 is  $1 \text{ s}^{-1}$ , DR2 is 3 and T2 is  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . The corresponding tensile strength is 1.63 GPa, modulus is 10.5 GPa and porosity is 47.7 %.

**Key words:** UHMWPE fibers; porous structure; strength; shish-kebab, drawing



# 目录

摘要 .....	III
Abstract.....	III
目录 .....	VI
图和附表清单 .....	IX
1 绪论 .....	1
1.1 超高分子量聚乙烯纤维 .....	1
1.1.1 超高分子量聚乙烯纤维的性能 .....	1
1.1.2 超高分子量聚乙烯纤维的发展概况 .....	1
1.2 超高分子量聚乙烯纤维的生产方法 .....	3
1.2.1 固体挤出法 .....	3
1.2.2 增塑熔融纺丝法 .....	3
1.2.3 表面结晶生长法 .....	3
1.2.4 冻胶纺丝-超倍拉伸法 .....	4
1.3 拉伸对超高分子量聚乙烯纤维结构与性能的影响 .....	5
1.3.1 拉伸应变速率.....	5
1.3.2 拉伸比 .....	5
1.3.3 拉伸温度.....	6
1.4 聚乙烯拉伸形变机理 .....	7
1.5 多孔超高分子量聚乙烯纤维的需求及发展 .....	9
1.6 本论文的目的、意义 .....	10
1.7 本论文的主要研究内容及创新点 .....	11
1.7.1 主要研究内容.....	11
1.7.2 创新点 .....	12
2 一级室温二级高温拉伸制备高强多孔超高分子量聚乙烯纤维 .....	13

2.1 引言 .....	13
2.2 纤维连续拉伸装置的研制 .....	14
2.2.1 纤维连续拉伸装置的结构设计 .....	14
2.2.2 纤维连续拉伸装置控制系统.....	16
2.2.3 纤维连续拉伸装置的应用 .....	17
2.3 实验部分 .....	18
2.3.1 原料试剂及主要仪器装置 .....	18
2.3.2 超高分子量聚乙烯冻胶原丝的制备 .....	19
2.3.3 一级室温拉伸冻胶原丝.....	19
2.3.4 萃取和干燥 .....	19
2.3.5 二级高温拉伸萃取后纤维 .....	19
2.3.6 力学性能测试.....	20
2.3.7 小角 X 射线散射 (SAXS) .....	20
2.3.8 扫描电子显微镜 (SEM).....	20
2.3.9 纤维孔隙率测定 .....	21
2.4 结果与讨论 .....	21
2.4.1 一级室温拉伸冻胶纤维.....	21
2.4.2 二级高温拉伸纤维.....	23
2.4.3 纤维多孔结构分析.....	27
2.5 本章小结 .....	31
3 两级高温拉伸制备高强多孔超高分子量聚乙烯纤维 .....	32
3.1 引言 .....	32
3.2 实验部分 .....	33
3.2.1 原料试剂及主要仪器装置 .....	33
3.2.2 超高分子量聚乙烯冻胶原丝的制备 .....	33
3.2.3 一级高温拉伸冻胶原丝.....	33
3.2.4 萃取和干燥 .....	34
3.2.5 二级高温拉伸萃取后纤维 .....	34

## 目录

---

3.2.6 力学性能测试.....	35
3.2.7 小角 X 射线散射 (SAXS) .....	35
3.2.8 扫描电子显微镜 (SEM).....	36
3.2.9 纤维孔隙率测定 .....	36
3.3 结果与讨论 .....	36
3.3.1 一级高温拉伸冻胶纤维.....	36
3.3.2 二级高温拉伸纤维.....	42
3.3.3 纤维 SEM 形貌分析.....	47
3.3.4 纤维孔隙率 .....	48
3.4 本章小结 .....	49
4 总结与展望 .....	50
4.1 总结 .....	50
4.2 展望 .....	51
参考文献.....	52
个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果 .....	58
致谢.....	59

## 图和附表清单

图 1.1 表面结晶生长法示意图 .....	4
图 1.2 冻胶纺丝-超拉伸过程示意图 .....	5
图 1.3 Pennings 提出的串晶结构模型 .....	7
图 1.4 UHMWPE 快速纺冻胶纤维萃取后形成的串晶结构 .....	8
图 2.1 UHMWPE 冻胶原丝制备流程示意图 .....	14
图 2.2 五辊牵引装置二维主视图 (左上) 和左视图 (右上) 及左视图的局部放大图 (下) ..	15
图 2.3 五辊牵引装置二维俯视图 .....	16
图 2.4 电机控制 LabVIEW 程序面板 .....	16
图 2.5 纤维拉伸装置实物图 (上) 及工作状态 (左下: 拉伸, 右下: 牵引) .....	17
图 2.6 纤维 1-10 萃取后的 SEM 形貌: (a) 表面形貌, (b) 断面形貌及其 (c) 皮层和 .....	22
图 2.7 不同拉伸比纤维的 (a) 拉伸强度和 (b) 模量与拉伸温度的关系 .....	23
图 2.8 不同二级拉伸条件下纤维的二维小角散射图 .....	24
图 2.9 二级拉伸纤维沿子午线方向的一维散射强度曲线 .....	25
图 2.10 二级拉伸纤维沿子午线方向的一维相关函数 .....	26
图 2.11 (a) 110 °C 拉伸纤维的长周期、片晶厚度和非晶厚度与拉伸比的关系及二级拉伸比分 别为 (b) 1.5、(c) 3 和 (d) 6 的纤维长周期、片晶厚度和非晶厚度与拉伸温度的关系	27
图 2.12 不同拉伸比纤维沿赤道方向与子午方向的散射强度比与拉伸温度的关系 .....	28
图 2.13 二级高温拉伸纤维表面的 SEM 显微图片 .....	29
图 2.14 (a) 纤维 B3 的断面 SEM 显微图片及其 (b) 局部放大图 .....	29
图 2.15 不同拉伸比纤维的孔隙率随拉伸温度的变化关系 .....	30
图 2.16 纤维在两级拉伸过程中的结构演变模型 .....	30
图 3.1 冻胶纤维在不同应变速率下拉伸的工程应力应变曲线 .....	37
图 3.2 (a) 不同应变速率拉伸冻胶纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长 周期随应变速率的变化曲线。拉伸比为 10, 拉伸温度为 110 °C .....	38
图 3.3 (a) 不同应变速率萃取后纤维的小角二维散射图 (拉伸比为 10, 拉伸温度为 110 °C), (b) 萃取后纤维孔隙率与应变速率的关系 .....	38
图 3.4 冻胶纤维拉伸时的工程应力随拉伸比的变化曲线 .....	41
图 3.5 (a) 不同拉伸比冻胶纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长周期随 拉伸比的变化曲线。拉伸应变速率为 $1\text{ s}^{-1}$ , 拉伸温度为 110 °C .....	41
图 3.6 (a) 不同拉伸比萃取后纤维的小角二维散射图 (应变速率为 $1\text{ s}^{-1}$ , 拉伸温度为 110 °C), (b) 萃取后纤维孔隙率与拉伸比的关系 .....	42
图 3.7 不同应变速率拉伸萃取后纤维的拉伸强度和模量与应变速率的关系 .....	43
图 3.8 (a) 不同应变速率拉伸萃取后纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长周期随应变速率的变化曲线。(拉伸比为 3, 拉伸温度为 115 °C) .....	44
图 3.9 不同拉伸比拉伸萃取后纤维的拉伸强度和模量与拉伸比的关系 .....	45
图 3.10 (a) 不同拉伸比拉伸萃取后纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长	

图和附表清单

---

周期随拉伸比的变化曲线。(应变速率为 $1\text{ s}^{-1}$ ，拉伸温度为 $115\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	45
图 3.11 不同拉伸温度拉伸萃取后纤维的拉伸强度和模量与拉伸比的关系.....	46
图 3.12 (a) 不同拉伸温度拉伸萃取后纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长周期随拉伸温度的变化曲线。(应变速率为 $1\text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3).....	46
图 3.13 二级拉伸纤维的 SEM 表面形貌: (a) 应变速率为 $0.1\text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为 $115\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) 应变速率为 $10\text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为 $115\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) 应变速率为 $1$ $\text{s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) 应变速率为 $1\text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ ，(纤维轴向为竖直方向); (e) 纤维断面形貌.....	47
图 3.14 二级拉伸纤维孔隙率与 (a) 应变速率, (b) 拉伸比和 (c) 拉伸温度的关系.....	48
表 1.1 UHMWPE 纤维与其他高性能纤维力学性能比较.....	1
表 2.1 冻胶原丝一级室温拉伸参数.....	19
表 2.2 萃取后纤维二级高温拉伸参数.....	20
表 2.3 萃取后纤维的强度和模量.....	22
表 3.1 冻胶纤维一级高温拉伸工艺参数.....	34
表 3.2 萃取后纤维二级高温拉伸参数.....	35

# 1 绪论

## 1.1 超高分子量聚乙烯纤维

### 1.1.1 超高分子量聚乙烯纤维的性能

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维又称高强高模聚乙烯 (PE) 纤维, 由平均相对分子质量在 100 万以上的 PE 纺制而成, 是继碳纤维和芳纶纤维之后出现的又一种高强度、高模量的高性能纤维。UHMWPE 与普通 PE 具有相同的分子结构, 主链链节均为 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 但极高的分子量赋予 UHMWPE 许多普通 PE 所无法比拟的优异性能<sup>[1-5]</sup> (表 1.1)。此外, 它还具有优异的耐冲击、耐化学腐蚀、耐磨损和自润滑等性能<sup>[6-11]</sup>, 卫生安全、抗冲击性能在所有高分子塑料中为最高值, 并可长期在 -169 ~ +80 °C 条件下工作, 被称为“令人惊异”的工程材料。因其优异的性能, UHMWPE 纤维已被广泛应用于纺织、化工、食品、农业、建筑、医疗、体育、军事国防和航空航天等领域, 例如防护材料、高强绳索、复合材料、人工关节、运动器械和防弹衣等<sup>[12-17]</sup>。

表 1.1 UHMWPE 纤维与其他高性能纤维力学性能比较

Sample	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Tensile strength (GPa)	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)
UHMWPE(sk66)	0.97	3.1	100	3.5
Kevlar (HM)	1.44	2.7	58	3.7
Kevlar (LM)	1.45	2.7	120	1.9
Carbon fiber (HM)	1.85	2.3	390	1.5
Carbon fiber (LM)	1.78	3.4	240	1.4
E-glass fiber	2.55	2.0	73	2.0
Nylon 66 (HT)	1.14	0.9	6	20

### 1.1.2 超高分子量聚乙烯纤维的发展概况

近年来各种有机高性能纤维的研究与开发取得了很大进展，尤其是 UHMWPE 纤维的研制成功打破了只能由刚性高分子制取高强、高模纤维的传统局面。目前制备高强、高模纤维的方法可分为两大类：(1) 由刚性链聚合物经液晶纺丝制备而成，其中芳纶是此类纤维的典型代表；(2) 由柔性链聚合物经冻胶纺丝制得，UHMWPE 纤维是此类纤维的代表。

高强 PE 纤维是 20 世纪 70 年代由英国 Leeds 大学的 Capaccio 和 Ward 首先研制成功，当时所用 PE 的分子量只有 10 万。1979 年荷兰 DSM 公司高级顾问 Pennings Smith 等人利用十氢萘做溶剂，发明了冻胶纺丝法制备出 UHMWPE 纤维，并申请了世界上用“冻胶纺丝-超倍热拉伸”技术制得该纤维的第一个专利。它的问世代表了合成纤维技术史上一个新的里程碑。1985 年美国 Allied Signal 公司购买了该专利使用权，并在此基础上将溶剂换成了矿物油，改进后建立生产线实现了工业化生产，纤维商品名为 Spectra900、spectra1000，并于 1988 年开始进行商品的开发与应用。1984 年荷兰 DSM 公司与日本东洋纺 (Toyobo) 合资建成 50 吨/月的中试工厂，纤维商品名为 DyneemaSK-60。1990 年 DSM 公司在国内 Heerlern 的工厂进行工业化生产。日本的另一家企业三井石化公司在 1983 年以石蜡为溶剂，利用“冻胶挤压超倍拉伸”法生产高强高模 PE 纤维，商品名为 Tekmilon<sup>[18-21]</sup>。

中国纺织科学研究院在 20 世纪 80 年代开展了 UHMWPE 纤维生产工艺的研发工作并取得中国专利。东华大学“高强高模 PE 纤维产业化”课题组与世界同步进行着冻胶纺丝技术的研究，于 1985 年从基础理论研究开始，逐步攻克了冻胶纺丝技术、萃取技术、萃取装备、纳米颗粒使用技术和超倍拉伸技术等一系列技术难题，并取得了一批专利，在一些关键技术上走在了世界前列。此外，科研成果也逐步实现工业化。还根据工艺需要研制出了全套纺丝、拉伸装备，完成了包括溶剂回收、萃取剂回收和再生等工艺优化工作，形成了完整的软、硬件生产技术，并建成了 250 吨/年的高强高模 PE 纤维产业化生产线<sup>[22]</sup>。1999 年宁波大成新材料股份有限公司实现了 UHMWPE 纤维的工业化生产，其后又有中纺投资北京同益中、湖南中泰等公司开始生产，近些年又有北京特斯顿、山东爱地和高鸿等国内公司的产品开始进入市场<sup>[23-27]</sup>。

国家十一五规划中，UHMWPE 纤维项目被列为国家重点发展的高科技项目，是国家鼓励发展的特种纤维之一。随着 UHMWPE 纤维的进一步开发和应用，

其必将在越来越多的领域施展独特魅力。

## 1.2 超高分子量聚乙烯纤维的生产方法

UHMWPE 纤维是完全柔性链纤维。随着分子量的提高，熔体粘度剧增，难以用常规的熔融纺丝技术来制备。70 年代以来，人们研究出了许多制备 UHMWPE 纤维的方法，主要包括固体挤出法<sup>[28, 29]</sup>、增塑熔融纺丝法<sup>[30-32]</sup>、表面结晶生长法<sup>[33-35]</sup>和冻胶纺丝-超拉伸法<sup>[36, 37]</sup>等。

### 1.2.1 固体挤出法

固体挤出法是将一定相对分子质量的 PE 置于挤出装置内加热熔融，在高压下将 PE 熔体从锥形喷孔中挤出，随即进行高倍拉伸。在高剪切力和拉伸张力的共同作用下，使 PE 大分子链充分伸展，以此来提高纤维的强度。由于 PE 分子量的选择受到工艺装备的限制，制得纤维的强度在 0.9 GPa 以下，使高压挤出法很难进行工业化生产。

### 1.2.2 增塑熔融纺丝法

该方法是在 PE 中加入稀释剂，PE 与稀释剂的混合比为 20:80-60:40，经双螺杆熔融挤出纺丝。所用稀释剂可以是 PE 的溶剂，其沸点要比 PE 熔点高出 20 °C 左右；或者是能与 PE 相配的蜡质物质，最好是常温下为固态的蜡。混合物经熔融挤出成形后可在加热介质中直接进行多级拉伸，选用的热介质是一种能去除稀释剂的溶剂（即萃取剂）；也可先在萃取剂中浸泡一定时间，待稀释剂完全去除后再进行多级热拉伸，最终得到强度为 2-2.6 GPa，模量为 77-98 GPa 的 UHMWPE 纤维。

### 1.2.3 表面结晶生长法

该方法是由荷兰 Groningen 州立大学的 A. Zwiijnenburgh 和 A. J. Pennings 首先发现并进行研究的。工艺步骤为：首先将 UHMWPE 的极稀溶液放置于 Couette 装置内（图 1.1），转动纺丝液中的转子，使转子表面生成 PE 分子的冻胶薄膜，然后在均匀流动的纺丝液中加入小晶种，并使晶种与转子表面的冻胶薄膜接触，在 100-125 °C 下可以生长成纤维状晶体。从接触部分连续地取出纤维，且取出速度与沿流动方向增长的纤维状晶体的生长速度相同。由于纤维取出的方向与



内圆柱的旋转方向相反，所以纤维状晶体的生长受到沿纤维轴向的力，导致纤维骨干上为伸直链大分子串着一串折叠链片晶，这种所谓串晶 (shish-kebab) 结构的纤维具有高强高模的特性。但由于纤维状晶体生长速度缓慢，难以实现工业化生产<sup>[38]</sup>。

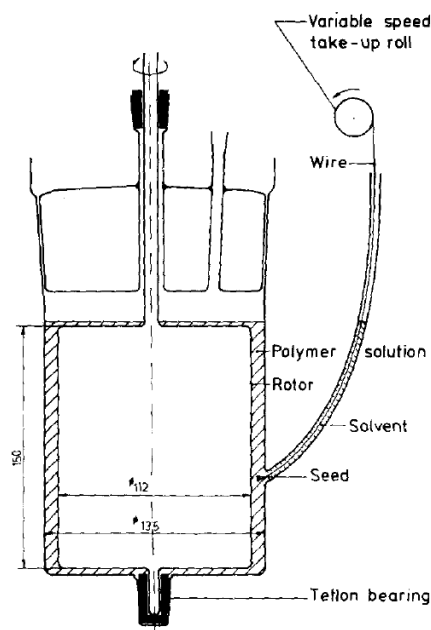


图 1.1 表面结晶生长法示意图

#### 1.2.4 冻胶纺丝-超倍拉伸法

该方法是将 UHMWPE 粉末 ( $M_w$  一般早  $1 \times 10^6$  以上) 放置于适当溶剂 (一般为十氢萘、石蜡油、煤油或植物油等) 中，加入适量抗氧化剂并均匀搅拌制备成半稀溶液，经过喷丝孔挤出后骤冷形成冻胶原丝。根据初生冻胶纤维的外形特征将该工艺命名为冻胶纺丝。然后对冻胶原丝进行萃取和干燥处理，再经过超倍拉伸即可制得强度为 6 GPa、模量为 220 GPa 的 UHMWPE 纤维。PE 的溶解其实是大分子链解缠的过程，冻胶原丝中 PE 大分子保持高度的解缠状态，这为后拉伸过程中大分子的充分伸展奠定了基础。超倍拉伸不仅提高了纤维的取向度和结晶度，更促使折叠链片晶向伸直链晶转化，在很大程度提高了纤维的强度和模量。

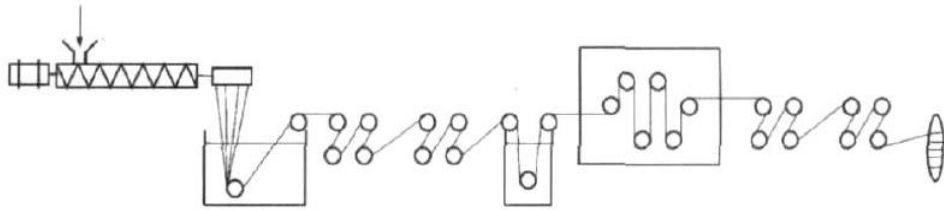


图 1.2 冻胶纺丝-超拉伸过程示意图

### 1.3 拉伸对超高分子量聚乙烯纤维结构与性能的影响

UHMWPE 纤维通常采用“冻胶纺丝-超倍拉伸”工艺制备，而初生的冻胶原丝中含有大量溶剂，较长的分子链处于低缠结状态。经过萃取干燥处理，纤维具有疏松的微纤大网络结构，但纤维缺陷较大，力学性能很低。一般通过拉伸使分子链沿纤维轴向充分伸展，由折叠链片晶向伸直链晶转变，使纤维结构变得紧密规整，从而提高其力学性能<sup>[4, 39, 40]</sup>。而拉伸速率的快慢、形变的大小、拉伸温度的高低对分子链的运动状态有很大影响，进而影响到纤维的结构与性能。下面将分别分析拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度对 PE 纤维结构与性能的影响。

#### 1.3.1 拉伸应变速率

拉伸应变速率 (SR) 是指在拉伸应力作用下单位时间内发生的应变。对纤维施加拉伸作用，一方面分子链受拉伸应力作用由卷曲状态向伸展状态转变 (即取向过程)，另一方面分子链在张紧力作用下同时发生着由伸展状态向卷曲状态转变的松弛过程 (即解取向过程)。分子链始终处于取向和解取向的相互竞争状态。当拉伸应变速率很低时，松弛过程显著，分子链最终得不到有效取向，纤维强度难以提高；当拉伸应变速率很高时，大分子链来不及快速变形，使得部分张紧的分子链产生断裂甚至滑移，导致纤维性能降低。因此，只有在适当的拉伸应变速率下，大分子才能充分有效的取向，发生由折叠链片晶向伸直链晶转变，最终得到高强度的纤维<sup>[41, 42]</sup>。

#### 1.3.2 拉伸比

拉伸比 (DR) 是指纤维一定拉伸时间后的长度与初始拉伸长度之比。它反映了纤维整体取向的强弱。关于拉伸比对纤维结构与性能的研究有很多<sup>[3, 14, 36, 43]</sup>。

<sup>44]</sup>，其中 Pennings 等人<sup>[2]</sup>在研究拉伸比对纤维热性能和力学性能的影响时，将冻胶原丝在 120 °C 的热空气中以 1 s<sup>-1</sup> 的应变速率拉伸，发现纤维模量线性依赖于拉伸比；与模量相似，随拉伸比增大，拉伸强度也随拉伸比线性增大。当拉伸至大拉伸比时，强度逐渐趋于一平衡值。最终得到最佳拉伸比为 31.7，此时拉伸强度达到 3.0 GPa，模量达到 90 GPa。结果发现高度拉伸纤维中的大分子链沿纤维轴向发生高度取向，纤维表面均匀而光滑，呈现伸直链晶组成的纤维晶结构。国内学者于俊荣<sup>[21, 45]</sup>在研究超倍拉伸 UHMWPE 纤维时认为对萃取干燥后的纤维施加一定拉伸比，纤维中松散缠结的非晶部分逐渐被拉长，连接片晶的部分缠结较少的缚结分子先后被拉直张紧，并在拉伸应力和拉伸温度的作用下，与部分张紧缚结分子相邻的折叠链片晶逐渐发生解折叠，同相邻的张紧缚结分子一起形成新的伸直链晶，导致纤维长周期和结晶度迅速增加；同样地，纤维强度与拉伸比正相关。随拉伸比增大，部分与张紧缚结分子相连的折叠链继续获得能量而解折叠，参与到缚结分子的行列，另外一部分折叠链也可能与相邻缚结分子一起形成新的伸直链晶区。以上结果说明增大拉伸比促进折叠链片晶向伸直链晶转变，从而使纤维强度和模量得到很大提高。另外，随拉伸比增大，纤维结构逐渐致密化，导致纤维的熔点随拉伸比增加而增大<sup>[46, 47]</sup>。

### 1.3.3 拉伸温度

纤维要想实现大形变，除了要受到一定的拉伸应力作用外，还要获得足够的能量使分子链的运动能力满足大形变的要求。因此拉伸温度 (T) 也是影响纤维拉伸性能的一个重要参数。有研究<sup>[48]</sup>在高温拉伸多孔 UHMWPE 纤维时表明，拉伸温度在 100-133 °C 范围，PE 活化能约为 50 KJ/mol，主要发生独立纤维单元的滑移运动；在 133-143 °C 范围，活化能约为 150 KJ/mol，纤维表面独立的小纤维单元发生部分熔融并凝聚在一起，导致纤维孔隙率降低。拉伸温度高于 143 °C，活化能极大程度上受到纤维初始形貌和拉伸比的影响，取值范围在 200-600 KJ/mol，这时该区域内的大分子缠结作为半固定性交联点，分子链发生滑移和取向。此外，潘力军等人<sup>[41]</sup>认为拉伸温度较高时，随拉伸进行，折叠链片晶发生部分熔融，大分子链能够在张应力作用下发生较大位移，形成伸直链晶，有利于纤维力学性能的提高。而拉伸温度很高时，纤维接近粘流态，大分子间极易发生相对滑移，导致纤维熔融断裂，反而导致纤维力学性能大大降低。

## 1.4 聚乙烯拉伸变形机理

自从 1965 年 Pennings 等人<sup>[49]</sup>在搅拌 PE 的二甲苯稀溶液中第一次发现纤维状结构以后, 包括 Pennings 在内的很多研究者便开始详细地研究这种结构。Lindenmeyer<sup>[50]</sup>和 Keller<sup>[51]</sup>第一次把这种特殊的结构命名为串晶。1970 年 Pennings<sup>[52]</sup>提出了串晶结构模型, 该模型包含由伸展的分子链组成的骨干晶体, 并且在晶体上附生长由折叠分子链组成的层状晶体 (如图 1.3 所示)。

聚合物的力学性能源于其微观结构和形貌, PE 结晶形成晶区和非晶区交叉堆叠的周期性半结晶结构<sup>[53]</sup>。排列较致密的晶区为材料提供刚度, 而较疏松的非晶区提供韧性<sup>[54, 55]</sup>。因此研究 PE 的结构变形机理可以为提高力学性能提供参考价值。

Pennings 等人在研究 UHMWPE 冻胶纺丝时通过 SEM 也观察到串晶结构 (图 1.4), 并对该结构的形成过程进行了分析。在 UHMWPE 快速纺丝过程中, 稳定缠结点中的大分子被拉开形成了由伸直的分子链凝聚体构成的流动单元, 而非取向的大分子构成的大凝聚体在伸直链凝聚体之间的剪切流动作用下发生破裂形成小的晶体单元, 最终变形的缠结网络结晶后形成串晶结构。在快速纺丝中这种串晶结构被看作是慢速纺丝形成的多孔层状片晶网络和完全伸直链晶之间的中间体<sup>[37]</sup>。

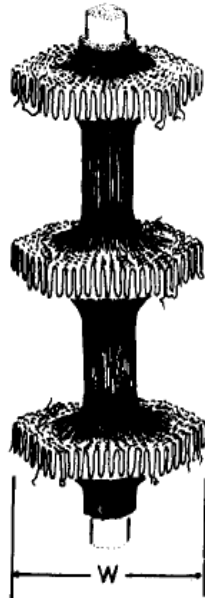


图 1.3 Pennings 提出的串晶结构模型

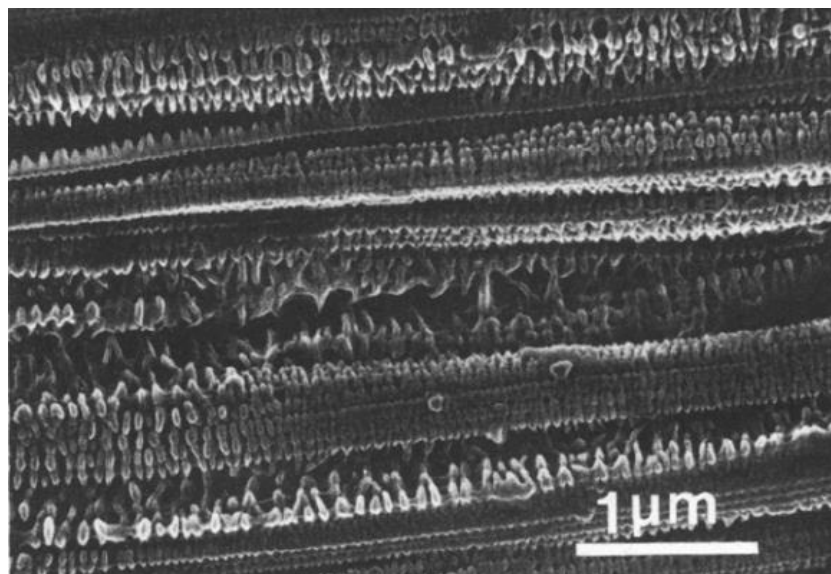


图 1.4 UHMWPE 快速纺冻胶纤维萃取后形成的串晶结构

随着对 PE 的深入研究以及高分子检测手段的快速发展,近几十年来,在串晶结构的形成机理方面取得了重大进展。化学纤维研究所陈自力等人<sup>[56]</sup>于 1992 年初步研究和探讨了 UHMWPE 冻胶纤维在拉伸过程中串晶结构形成机理,初纺冻胶原丝在萃取干燥等预处理过程中形成具有部分折叠链结构的大网络体系,在拉伸初期网络体系中的大块片晶因受到拉伸应力的作用发生倾斜、取向和破裂,同时也形成了许多连接片晶之间的缚结分子;随着拉伸的进行,缚结分子逐渐被拉伸形成张紧缚结分子,它同高度取向的折叠链片晶一起组成特征串晶结构;在拉伸的高级阶段,折叠链片晶因拉伸而逐渐发生破坏进而转化成连续晶体结构即完全伸直链结晶结构,从而使该结构的纤维具有超高的强度和模量。

关于 PE 拉伸形变机理一直存在两个普遍但明显不同的争论。第一,拉伸形变被认为主要发生包括片晶内部和片晶间晶块之间的滑移<sup>[57-61]</sup>,其次,拉伸诱导熔融再结晶被认为是导致形变过程中形貌变化的原因<sup>[62,63]</sup>。针对这两种争论,显微镜观察和 X 射线衍射研究结果支持滑移理论<sup>[58,64]</sup>,而小角 X 射线散射 (SAXS) 实验倾向于熔融再结晶理论<sup>[65]</sup>。Strobl 等人<sup>[54,66]</sup>通过真应力-应变实验研究发现以上两个过程在 PE 拉伸形变过程中都会发生。一般认为在拉伸过程中,首先发生片晶块间的滑移,随着拉伸形变增加,发生应力诱导聚合物分子链的破碎再结晶过程,且应力诱导破碎再结晶的发生依赖于非晶相的缠结状态和晶

相的稳定状态<sup>[55]</sup>。中科院长春应用化学研究所门永锋课题组近年来对拉伸诱导破碎再结晶理论做了详细研究<sup>[55, 67-69]</sup>，在密度聚乙烯拉伸形变过程中，小形变时发生片晶块的滑移，随后发生应力诱导破碎再结晶，该拉伸过程产生厚度较薄的片晶，且片晶法向平行于拉伸方向。初始被剪切的片晶由于经历严重的内部变形，因此新形成的薄片晶比初始片晶更加稳定。退火处理后，初始片晶熔融并形成沿拉伸方向排列的片晶。密度聚乙烯拉伸至大形变时，发生微纤滑移，且微纤中晶区和非晶区的分子链都高度取向。随拉伸形变增大，微纤之间的分子链被拉直张紧阻碍微纤之间的滑移最终导致整个纤维束的滑移。

关于拉伸诱导破碎再结晶和熔融再结晶两种形变机理，二者在实验方面很难严格区分，极为可能的是 PE 的形变机理在不同的形变条件（例如：应变速率和温度）下会有所不同。低应变速率下，可以不考虑材料的熔融再结晶<sup>[70]</sup>；高应变速率下，除了要考虑片晶的破碎发生塑性形变外，部分片晶的熔融也很重要<sup>[71]</sup>。

### 1.5 多孔超高分子量聚乙烯纤维的需求及发展

与其他材料相比，UHMWPE 纤维因其高强高模、抗冲击、耐腐蚀、耐磨、卫生无毒和质轻等特点，在众多应用领域逐渐替代传统的无机、金属及其他高分子材料。

随着时代飞速的发展，一些新的问题开始出现，其中传统能源（煤炭、石油等）面临枯竭，人类面临严重的能源危机。众多研究者开始开发新能源以替代传统能源。因海水中的核燃料铀蕴藏量丰富（约 45 亿吨），人类于是将开发新能源投向海水提铀。20 世纪 60 年代起，日本、美国和法国等国家开始从事海水提铀的研究和试验，并逐渐建立了从海水中提取铀的多种方法<sup>[72-75]</sup>。而我国在 20 世纪 70 年代开始研究海水提铀<sup>[76-78]</sup>。研究发现海水提铀的关键是获得合适的吸附剂。吸附剂需要满足吸附容量大、效率高、选择性好、化学稳定、机械强度高、耐腐蚀、无污染和价格低廉等特点。如果 UHMWPE 纤维在保持原来特性的基础上，能够产生具有高比表面积的多孔结构，通过在 PE 主链上接枝丙烯酸、丙烯腈等基团，生成丙烯酰胺、偕胺肟类共聚物，那么 UHMWPE 纤维将可以实现选择性吸附功能。

另一方面，人类也面临着严重的水体环境污染，例如：海洋石油泄漏，河

流湖泊中的重金属污染，因氮、磷等微量元素富集导致的水体富营养化等。而解决这些问题的关键是制备一种具有多孔结构的高吸附性材料，可以吸附、过滤石油、重金属及微量元素等。由于这种吸附材料应用在水体环境中，材料本身除了具有多孔结构以外，还要具备较高的强度、耐磨、抗冲击和耐腐蚀等特点。考虑到不能对环境造成二次污染，材料还需要具备卫生无毒和可循环利用的特点。由于使用时材料不能沉入水底，所以材料密度不能太大。综合以上，多孔结构的 UHMWPE 纤维将是作为水体吸附过滤剂的最佳选择之一。

关于制备多孔结构的 UHMWPE 纤维，早在 1976 年已有专利<sup>[79]</sup>提出制备多孔 UHMWPE 纤维的方法。该方法是将大量的某种沸点在 215-246 °C 范围内的碳氢化合物与少量重均分子量超过 100 万的 PE 在 PE 熔融温度以上共混加热，之后使发生相分离的 PE 颗粒通过 200 目的过滤筛过滤。再用一种低沸点的有机溶剂从均相的 PE 结构中提取碳氢化合物，进入 PE 中的低沸点有机溶剂很容易挥发出去，从而在 PE 内产生孔洞，得到多孔结构的 UHMWPE 纤维。之后 Pennings 等人通过冻胶纺丝方法也得到了多孔 UHMWPE 纤维，即将 UHMWPE 粉末在高温下混入白油中，得到质量分数为 5 % 的混合溶液，经挤出形成冻胶原丝。随后用正己烷萃取冻胶纤维，随着白油的萃取和正己烷的挥发，纤维内部原来溶剂的位置变为孔洞，从而得到多孔结构的纤维<sup>[3, 80]</sup>。

## 1.6 本论文的目的、意义

因对高强多孔 UHMWPE 纤维的迫切需求，需要探索制备同时满足高强度和高孔隙率纤维的方法。结合以往制备多孔 UHMWPE 纤维的方法以及超倍拉伸高强 UHMWPE 纤维的工艺，本文通过冻胶纺丝法制备 UHMWPE 冻胶原丝，采用一级拉伸、定长萃取和干燥、二级拉伸的工艺制备得到同时具备高强度和高孔隙率的多孔 UHMWPE 纤维，通过改变拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度等拉伸工艺条件，探索拉伸条件对 UHMWPE 纤维微观结构、力学性能和孔隙率的影响。采用 SAXS 和 SEM 分析 UHMWPE 纤维的微观结构及其在不同拉伸条件下的结构演变过程，并提出纤维在拉伸过程中的结构演变模型。

分析高强多孔 UHMWPE 纤维的结构与性能，探索制备多孔 UHMWPE 纤维的拉伸工艺，一方面制得的高强多孔 UHMWPE 纤维经过特定的改性处理后可作为专门的吸附剂，实现其功能化作用，例如：用于海水提铀或者用来提取河流

湖泊中的重金属及富营养化的微量元素，治理水体环境污染等；另一方面可为今后制备更高强度和高孔隙率的多孔纤维提供拉伸工艺参考。

## 1.7 本论文的主要研究内容及创新点

### 1.7.1 主要研究内容

1. 搭建冻胶纺丝生产线，并自主研发了一套可实现多功能化的纤维连续拉伸装置，该装置可在冻胶纺丝时对纤维进行牵引；另外，通过调节拉伸距离和辊筒转速，可对纤维进行不同条件下的拉伸，得到不同结构与性能的纤维。

2. 采用一级室温拉伸冻胶纤维、定长萃取干燥、二级高温拉伸萃取后纤维的拉伸工艺，通过改变拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度等拉伸条件得到不同结构与性能的纤维。利用实验室自制微型拉伸装置测定纤维的力学性能，采用 SAXS 研究纤维长周期、片晶厚度和侧向尺寸随拉伸条件的演变过程，分析不同拉伸条件下纤维微观结构的形变机理。另外，通过三种方法确定纤维多孔结构的存在并计算纤维的孔隙率：(1) 结合 SAXS 二维图，利用赤道方向（垂直于拉伸方向）和子午线方向（沿拉伸方向）的散射强度比估计纤维孔体积含量；(2) 通过 SEM 直观观察纤维表面和断面结构形貌；(3) 通过二甲苯溶剂填充纤维的方法，定量测定纤维的孔隙率。结合纤维的力学性能和孔隙率，得到最佳力学性能和孔隙率，并确定最佳拉伸工艺。通过纤维微观结构的形变过程和孔隙率结果，建立纤维在拉伸过程中的结构演变模型。

3. 采用一级高温拉伸、萃取干燥和二级高温拉伸萃取后纤维的拉伸工艺，通过改变拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度等拉伸条件得到不同结构与性能的纤维。结合冻胶纤维在一级拉伸过程中拉伸应力的变化趋势和 SAXS 分析冻胶纤维在拉伸过程中微观结构的变化过程以及纤维萃取前后的结构变化。并测定萃取后纤维的孔隙率。二级高温拉伸萃取后纤维，通过自制微型拉伸装置得到纤维在不同应变速率、拉伸比和拉伸温度下的力学性能，采用 SAXS 分析不同拉伸条件下纤维微观结构的形变过程。采用 SEM 直接观察纤维表面和断面结构形貌，并测定纤维孔隙率。结合纤维最终的力学性能和孔隙率，确定最佳拉伸工艺。



### 1.7.2 创新点

1. 自制纤维连续拉伸装置，可实现多功能化应用。
2. 改变以往制备 UHMWPE 纤维的拉伸工艺，本文采用一级拉伸，定长萃取和干燥，二级拉伸的方法制备高强多孔 UHMWPE 纤维。一级拉伸冻胶纤维然后采用定长萃取和干燥处理的目的是在纤维形成一定取向程度的基础上同时给予纤维大量孔结构。二级拉伸萃取后纤维可以使纤维保留一定多孔结构的前提下进一步提高力学性能。

zkq 20150910

## 2 一级室温二级高温拉伸制备高强多孔超高分子量聚乙烯纤维

### 2.1 引言

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维因其优异的力学性能、抗冲击、耐磨、耐腐蚀、卫生无毒和低密度等特性广泛应用于众多领域<sup>[2, 48, 81, 82]</sup>。近些年来, 随着海水提铀研究对高性能吸附剂的需求以及治理水体环境污染工作对吸附过滤剂的需求, 制备高吸附性功能材料成为研究的热点。因上述吸附材料需应用在水体环境中, 其除应具备高吸附性能外, 还需要具备高强度、抗冲击、耐磨、耐腐蚀、无污染等特点。如果在保持 UHMWPE 纤维高机械性能的基础上, 制备得到具备高比表面积的多孔结构, 那么这种多孔结构的 UHMWPE 纤维将可以满足吸附剂材料的要求。UHMWPE 纤维常采用“冻胶纺丝-超倍拉伸”技术制备。经冻胶纺丝和萃取干燥处理后纤维可产生相互缠结的大分子网络结构, 在溶剂挥发的位置留下大量空穴<sup>[21, 56, 83]</sup>。此时可得到疏松多孔的 UHMWPE 纤维, 但由于结构疏松, 纤维机械强度很低, 无实际利用价值。因而需要对纤维进行后拉伸, 而现有的研究基本都是对纤维进行超倍拉伸, 使大分子网络发生分子链取向到折叠链片晶再到伸直链晶的转变, 而纤维分子链的规整紧密排列使纤维强度和模量提高的同时也使多孔结构大大减少<sup>[1, 3, 48, 80, 84, 85]</sup>。因此选择合适的拉伸工艺制备同时满足高强度和高孔隙率的 UHMWPE 纤维是研究的重点。

本章介绍了纤维连续拉伸装置的研制及用途, 并采用特殊的拉伸工艺制备高强多孔 UHMWPE 纤维。首先室温拉伸冻胶原丝, 使纤维分子链发生取向, 再经正己烷超声萃取使纤维产生大量孔洞, 然后二级高温拉伸萃取后纤维以提高纤维的力学性能。借助拉伸测试、小角 X 射线散射 (SAXS)、扫描电子显微镜 (SEM) 和二甲苯溶剂填充纤维等手段研究拉伸应变速率 (SR)、拉伸比 (DR) 和拉伸温度 (T) 对 UHMWPE 纤维微观结构、力学性能和孔隙率的影响, 并提出了纤维在两级拉伸过程中的微观结构演变模型。

## 2.2 纤维连续拉伸装置的研制

### 2.2.1 纤维连续拉伸装置的结构设计

制备 UHMWPE 纤维常用的方法为冻胶纺丝-后拉伸法。工业上的纺丝流程一般包括制备 UHMWPE 半稀溶液、挤出、冷却、牵引、收集等，图 2.1 为冻胶纺丝流程模型图。为了能够在实验室环境下实现冻胶纺丝，需搭建纺丝生产线。实验室用双螺杆挤出机和冷却水槽均由南京科亚化工成套设备有限公司生产及代为生产。工业上的牵引部分规模较为庞大，结构复杂。另外，冻胶纤维的后续拉伸过程需要一个纤维拉伸系统。纺丝和后拉伸连在一起形成冗长的生产线，这在实验室环境下难以实现。为了既能满足实验室空间要求，又能搭建冻胶纺丝-后拉伸生产线，本人研制了一台结构较为简单同时可实现多功能化的纤维连续拉伸装置。

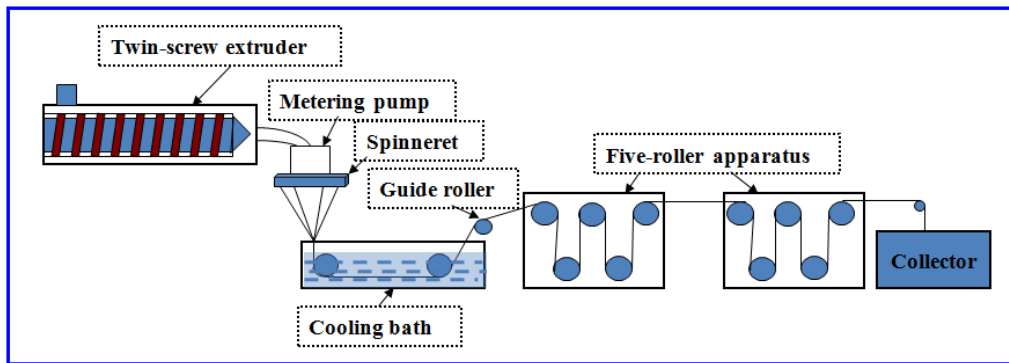


图 2.1 UHMWPE 冻胶原丝制备流程示意图

纤维连续拉伸装置由两个相同的五辊牵引装置构成，每个五辊牵引装置主要包括五个直径为 100 mm 的辊筒、支撑架、辊筒支撑板、电机支撑板、轴承、同步带、同步带轮、电机和减速机等。支撑架尺寸为  $700 \times 300 \times 1000 \text{ mm}^3$ ，对所有零部件起支撑作用。辊筒支撑板通过螺钉竖直固定在支撑架上。辊筒排列方式如图 2.2 (左上)。辊筒支撑板在与辊筒相对应的位置留有直径为 60 mm 的圆孔，辊筒支撑套与圆孔进行过盈配合。辊筒支撑套的作用是使辊筒轴心处于水平状态，工作时可保证辊筒同心转动。在辊筒支撑套两端嵌入两个型号为 6204 的深沟球轴承。辊筒呈阶梯状，直径较小的轴水平穿过轴承并与之进行过渡配合，采用并帽将辊筒支撑套与辊筒支撑板紧密固定。辊筒穿过辊筒支撑板的轴端通过弹性联轴器与电机轴连接，保证辊筒轴与电机轴同心，具体连接方式如

图 2.2 (下)。电机支撑板水平固定在支撑架上，电机通过 L 型固定块与电机支撑板连接。采用两个电机控制辊筒的运转，其中上下两排各一个电机。其余辊筒通过同步带与带有电机的辊筒连接，具体连接方式如图 2.3。除轴承外以上所有零件均由中国科学技术大学学校加工厂和合肥松明机械配件经营部共同加工，并自主装配而成。装配完成后的实物图如图 2.5 (上)。

在动力方面，选用型号为 SGMAH-04AAA21 (功率 400 W，额定转速 3000 rpm，额定扭矩为 1.27 N.m) 的伺服电机带动辊筒转动。由于装置工作时会受到辊筒与轴承、联轴器和同步带轮之间的摩擦以及电机与联轴器、同步带与同步带轮等之间的摩擦，电机实际需要提供扭矩远大于 1.27 N.m。因此，为使电机可提供足够大的扭矩，为电机增加减速比为 10:1 的行星减速机 (型号：AB060-S2-P2)。根据电机额定转速、额定功率和辊筒直径，辊筒可实现转速范围为 0-94.2 m/min。

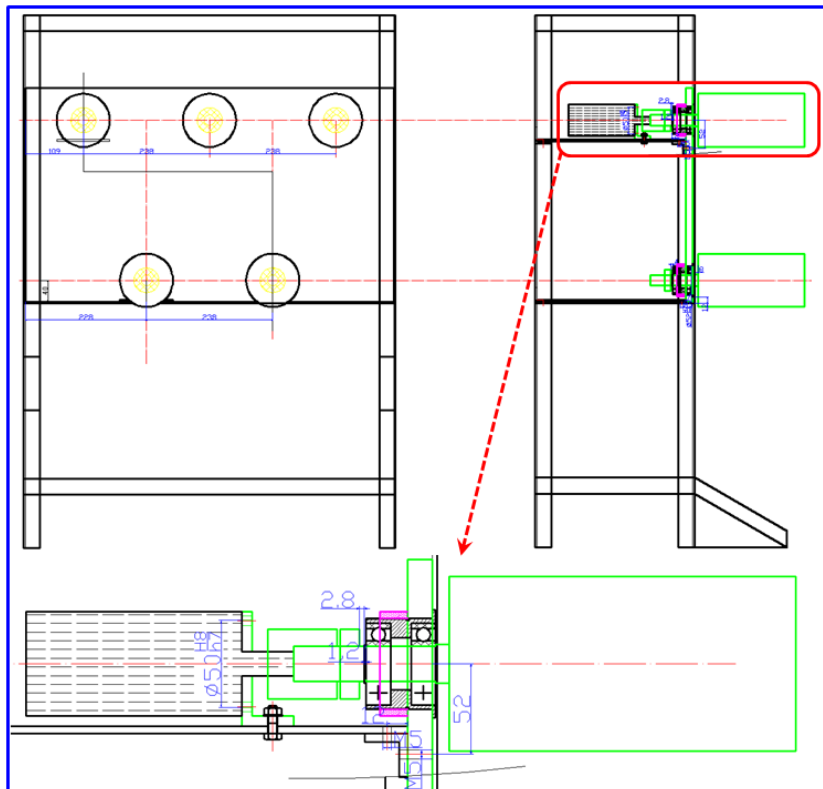


图 2.2 五辊牵引装置二维主视图 (左上) 和左视图 (右上) 及左视图的局部放大图 (下)

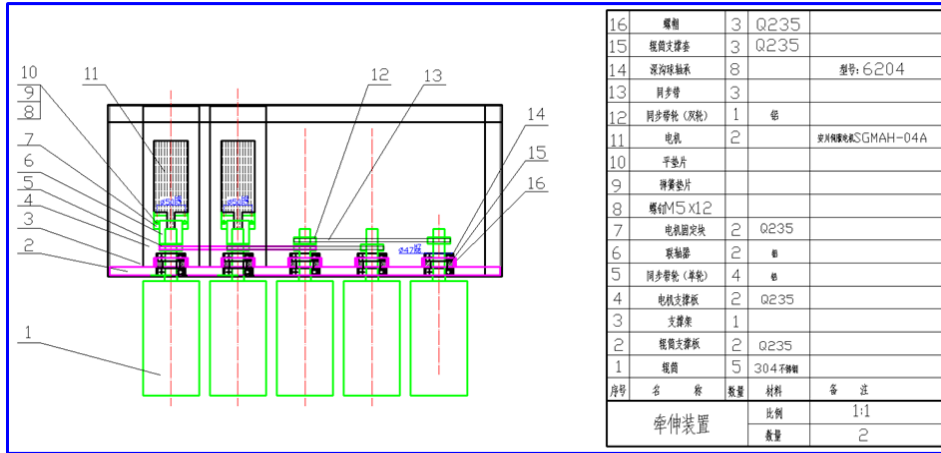


图 2.3 五辊牵引装置二维俯视图

### 2.2.2 纤维连续拉伸装置控制系统

根据实验室以往经验，采用隔离转换器将电机与电脑连接，软件采用 LabVIEW 程序控制。电机控制程序面板如图 2.4 所示。在 comport 窗口设定转换器与电脑连接的端口，下面 SPEED 窗口设定辊筒转速。右边启动、下位按钮控制电机的给断电状态，正转、反转和停止按钮控制电机的转向及停止转动。程序设计简单，可以灵活控制电机的转向及转速。

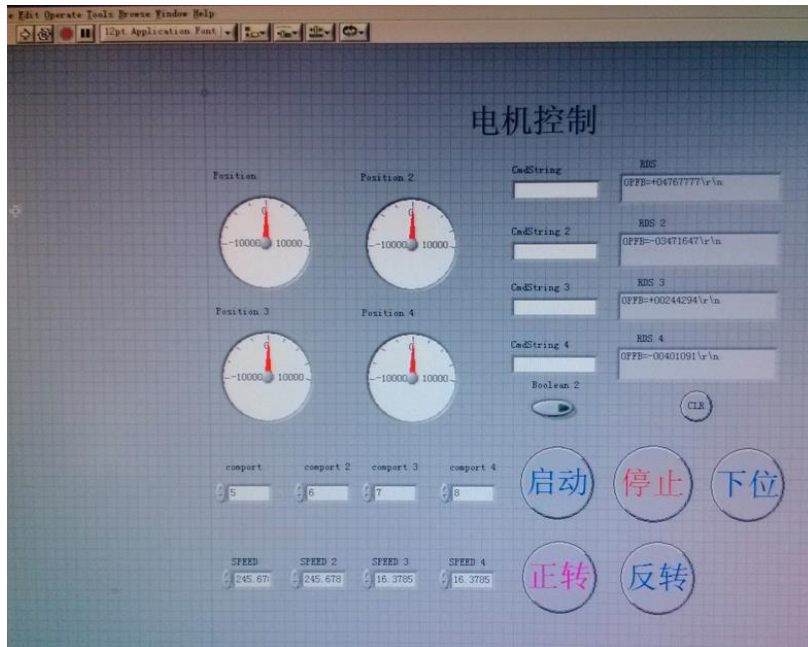


图 2.4 电机控制 LabVIEW 程序面板

### 2.2.3 纤维连续拉伸装置的应用

与工业纤维连续拉伸装置相比，该装置结构设计较为简单。装置装配完成后在底部增加万向脚轮能够对装置进行灵活移动和定位。将双螺杆挤出机、冷却水槽、纤维连续拉伸装置和集丝箱搭建在一起，可以构成冻胶纺丝生产线。图 2.5 (右下)为实验室纺丝流程实物图。

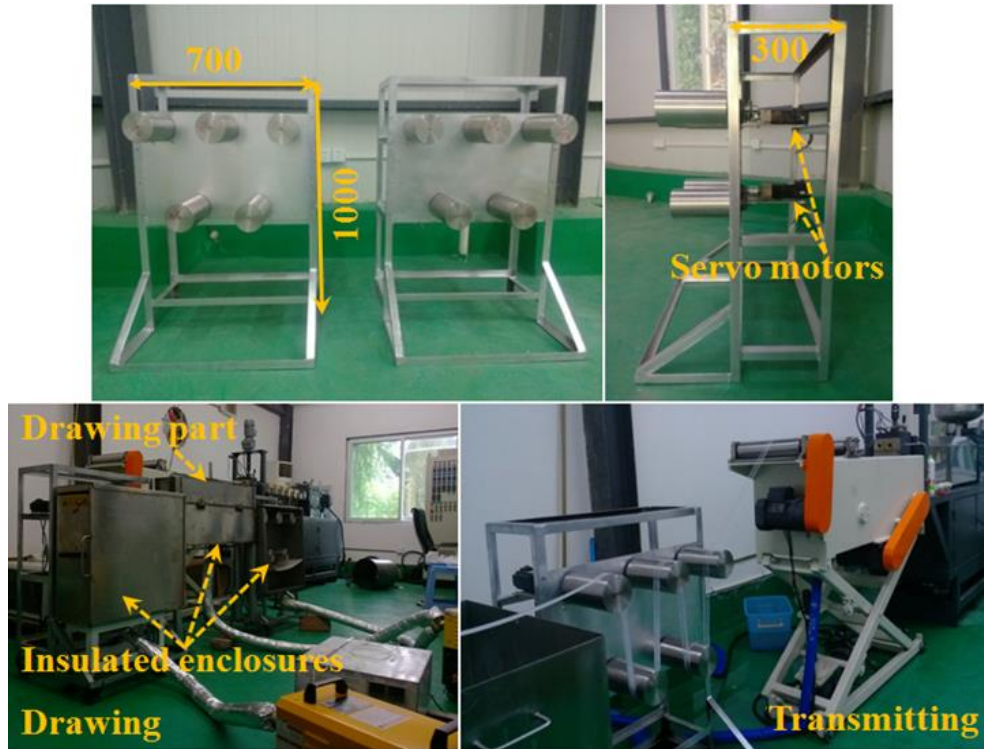


图 2.5 纤维拉伸装置实物图 (上) 及工作状态 (左下: 拉伸, 右下: 牵引)

纺丝完成后，若想获得不同结构与性能的纤维，就需要对其进行不同条件下的拉伸。以往研究通常考虑拉伸比和拉伸温度对纤维的影响<sup>[43, 86]</sup>，而拉伸应变速率也是影响高分子结构与性能的一个重要参数<sup>[41, 48, 70, 71]</sup>。在我们的设计中，通过调节两个五辊牵引装置之间的距离  $L$ ，可以灵活控制拉伸应变速率。设两个五辊牵引装置的转速分别为  $V_1$  和  $V_2$  ( $V_2 > V_1$ )。选择要拉伸的应变速率和拉伸比，根据公式 (2.1)和(2.2)

$$SR = \frac{V_2 - V_1}{L} \quad (2.1)$$

$$DR_2 = \frac{V_2}{V_1} \quad (2.2)$$

可以得到相应的V1和V2。将V1和V2输入到电机控制程序内，按设定条件拉伸即可得到目标参数的纤维。

另外在装置上以及纤维拉伸区域增加了保温箱体，以满足纤维在不同温度下拉伸。实际结构如图 2.5 (左下) 所示 (图中右边箱体门处于打开状态，便于观察内部结构)。其中在保温箱体上方侧面打开宽度为 1-2 cm 的狭缝，供纤维进入和离开拉伸区域。在加热方面，由于保温箱体体积较大，采用热风形式加热。在装置底部打开一个通风孔，热风机通过送风管道与通风孔连接。此外，在箱体底部放置有多孔板以使箱体内的热空气尽量流动均匀。但在实际工作中发现箱体内仍存在 5 °C 的温差，因此还需要进一步改善。

总体来说纤维连续拉伸装置可以实现两种用途，实现了冻胶纺丝和拉伸纤维的目的。另外也节省了实验室空间、降低了纺丝生产线的搭建成本。在实验室条件下可以发挥很好的应用。

### 2.3 实验部分

#### 2.3.1 原料试剂及主要仪器装置

##### 原料试剂:

UHMWPE,  $M_w = 4.0 \times 10^6$  g/mol, 北京助剂二厂;

白油: 70# HPE 纺丝专用白油, 上虞市正源油品化工有限公司;

抗氧化剂: BHT, Aladdin Industrial Corporation;

硬脂酸铝: Aladdin Industrial Corporation;

正己烷: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

二甲苯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

##### 主要仪器装置:

双螺杆挤出机: TSE-35/400-11-52, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

纤维连续拉伸装置: 自制;

超声仪: PS-20A, 深圳市华深科工设备有限公司;

伸展流变仪: 实验室自制。

### 2.3.2 超高分子量聚乙烯冻胶原丝的制备

UHMWPE 冻胶原丝在中科院宁波材料技术与工程研究所制备，将固含量为 5 % 的 UHMWPE 粉末加入到盛有白油的搅拌筒内，同时加入质量分数均为 0.5 % 的抗氧化剂和硬脂酸铝，机械搅拌 20-30 min。将搅拌为悬浮状的混合液加入 110 °C 左右的热炉中溶胀 6 h 制成半稀溶液，随后加入双螺杆挤出机进行纺丝。纺丝温度为 270 °C，纺丝速度为 1 m/min，卷取速度为 5 m/min。

### 2.3.3 一级室温拉伸冻胶原丝

采用自制纤维连续拉伸装置 (图 2.5) 室温拉伸冻胶原丝，拉伸距离设为 1.2 m。通过设置不同的应变速率 (SR1) 和拉伸比 (DR1) 得到了不同拉伸条件的冻胶纤维，具体拉伸参数如表 2.1。

表 2.1 冻胶原丝一级室温拉伸参数

Sample (SR1-DR1)	SR1 (s <sup>-1</sup> )	DR1	V1 (m/s)	V2 (m/s)
0.1-3	0.1	3	0.06	0.18
0.1-5	0.1	5	0.03	0.15
0.1-10	0.1	10	0.013	0.13
0.5-10	0.5	10	0.067	0.67
1-10	1.0	10	0.133	1.33

### 2.3.4 萃取和干燥

固定上述拉伸冻胶纤维的长度，放置于正己烷萃取剂中超声萃取，萃取 6 次，每次萃取 15 min，待纤维萃取完全后仍以固定长度形式转移到 40 °C 真空干燥箱干燥。

### 2.3.5 二级高温拉伸萃取后纤维

采用实验室自制伸展流变仪高温拉伸萃取后纤维，由于在探索拉伸温度对纤维的影响时，温度控制要尽量精确，而自制的纤维连续拉伸装置如第二节所述难以提供精确的温度。另一方面自制伸展流变仪腔体小，且腔体内自上而下通入氮气流，控制温差在  $\pm 0.5$  °C，为探索纤维最佳拉伸温度提供了很大方便。关于伸展流变仪的详细介绍请参考文献<sup>[87, 88]</sup>。实验开始前首先将纤维两端固定



在两个反向旋转的转轴上，通过弧形夹具固定纤维。然后将温度升高到设定的拉伸温度，待温度稳定 5 min 后，通过电脑程序控制伺服电机带动转轴向外反向旋转，使纤维向外拉伸。具体拉伸参数如表 2.2，其中拉伸应变速率 (SR2) 为  $1 \text{ s}^{-1}$ 。为方便表示，将二级拉伸比 (DR2) 分别为 1.5、3 和 6 的纤维标记为 A、B 和 C，二级拉伸温度 (T2) 分别为 110、120、130 和 140 °C 的纤维标记为 1、2、3 和 4。总的拉伸比定义为

$$DR = DR1 \times DR2 \quad (2.3)$$

表 2.2 萃取后纤维二级高温拉伸参数

Sample	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C1	C3	C4
DR2	1.5	1.5	1.5	1.5	3	3	3	3	6	6	6	6
DR	15	15	15	15	30	30	30	30	60	60	60	60
T2 (°C)	110	120	130	140	110	120	130	140	110	120	130	140

### 2.3.6 力学性能测试

采用实验室自制的微型拉伸装置，将一束纤维端部固定在装置两端的夹具上，用螺钉并紧。纤维初始长度  $l_0$  为 4 mm，拉伸速率为  $50 \mu\text{m/s}$ 。拉伸过程中拉力  $F$  及拉伸位移  $\Delta l$  通过自制程序采集，结合光学显微镜测定的纤维直径  $D$  以及一束纤维的根数  $N$ ，则可以通过公式 (2.4) 和 (2.5) 得到工程应力和应变。

$$\sigma_e = \frac{4F}{\pi D^2 N} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.5)$$

### 2.3.7 小角 X 射线散射 (SAXS)

在上海光源 BL16B 小角散射线站进行测试，X 射线波长为 0.124 nm，探测器到样品距离为 5360 mm，采用 Fit2D 处理数据，SAXS 散射图已经修正空气背底散射。

### 2.3.8 扫描电子显微镜 (SEM)

将纤维置于液氮中，在超低温冷却状态下折断制得横断面，然后对纤维表

面和断面进行喷金处理,采用美国 FEI 电子光学公司产 SIRION200 SEM 观察纤维表面和断面形貌并拍照。

### 2.3.9 纤维孔隙率测定

实验之前测定纤维干重  $m_1$ ,然后将纤维置于盛有二甲苯溶剂的锥形瓶中并完全浸没。在真空状态下使二甲苯溶剂填充纤维内部孔洞,直至溶剂中不再有气泡溢出。纤维取出后用浸有二甲苯溶剂的滤纸轻轻吸附纤维表面的残余溶剂,并称量纤维重量  $m_2$ 。采用溶剂填充纤维实验测定纤维孔隙率的原理是纤维自由孔洞的体积近似等于进入纤维的溶剂的体积。利用公式 (2.6) 即可得到纤维的孔隙率  $Porosity\%$ 。

$$Porosity\% = \frac{(m_2 - m_1)\rho_p}{(m_2 - m_1)\rho_p + m_1\rho_x} \quad (2.6)$$

其中  $\rho_p$  和  $\rho_x$  分别指 UHMWPE 和二甲苯溶剂的密度,取值分别为  $0.97 \text{ g/cm}^3$  和  $0.86 \text{ g/ml}$ 。

## 2.4 结果与讨论

### 2.4.1 一级室温拉伸冻胶纤维

#### 2.4.1.1 力学性能分析

分析纤维力学性能之前,需要指出的是纤维在拉伸测试过程中,纤维伸长到装置量程时仍未断裂,说明纤维具有很好的柔韧性。表中所列的强度是纤维在拉伸范围内的最大拉伸强度而不是断裂强度。测得的纤维强度和模量如表 2.3。随拉伸比增大,纤维强度和模量均增大。我们知道冻胶原丝是由分布在白油中的各向同性的分子链网络构成,其中白油主要有两个作用:(1) 支撑分子链网络,抑制纤维在拉伸过程中沿径向收缩;(2) 润滑作用,减少分子链之间的阻力。在拉伸过程中,分子链沿着拉伸方向取向并伴随着白油向纤维外溢出。由于白油的润滑作用,分子链之间发生相互滑移。随拉伸比增大,分子链取向和滑移趋势增加,导致强度和模量单调增大。纤维在不同应变速率下拉伸至相同拉伸比,纤维强度和模量也增大,这是由于应变速率加快,分子链加速取向和滑移,使取向进一步增强,导致强度和模量增大。

表 2.3 萃取后纤维的强度和模量

Sample (SR1-DR1)	0.1-3	0.1-5	0.1-10	0.5-10	1-10
Tensile strength (GPa)	0.02	0.025	0.07	0.1	0.17
Modulus (GPa)	0.25	0.38	0.46	0.69	0.86

## 2.4.1.2 SEM 结构分析及孔隙率测定

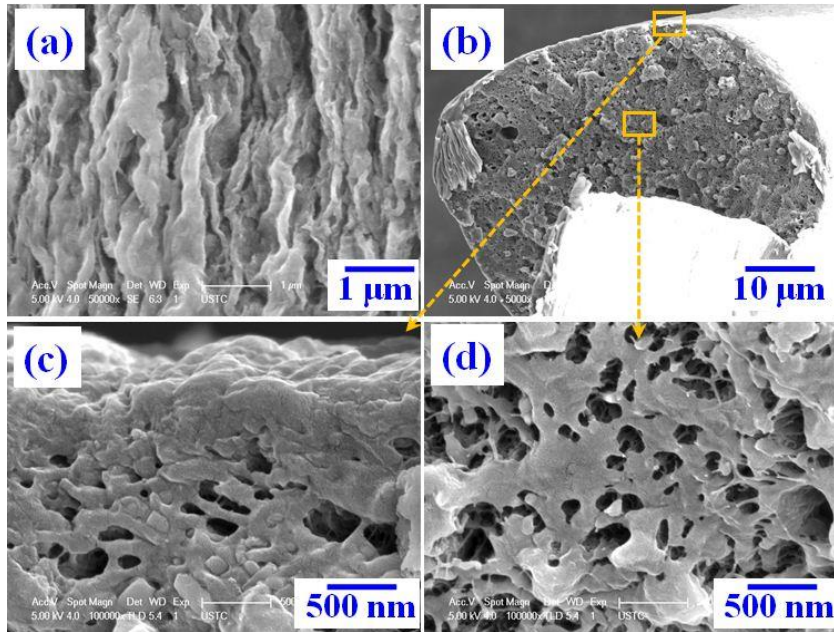


图 2.6 纤维 1-10 萃取后的 SEM 形貌: (a) 表面形貌, (b) 断面形貌及其 (c) 皮层和 (d) 芯层放大图

经 SEM 观察发现萃取后纤维的表面形貌基本相似 (除了随拉伸比增大纤维取向程度有一定增加)。这里以纤维 1-10 为代表对纤维表面和断面形貌 (图 2.6) 进行分析。从图 2.6a 可以看出纤维表面呈现沿纤维轴向松散堆叠的片晶, 该结构与 Jian 等人<sup>[86]</sup>研究的纤维原丝表面分布的串晶前驱体类似。这种疏松的结构可以很好地解释纤维的柔韧性。有趣的是, 纤维横断面呈现特殊的“皮芯”结构 (图 2.6b), 皮层是厚度为 300-500 nm 的松散堆叠片晶 (图 2.6c), 芯层则为相互交叉的纤维构成的多孔网络, 孔直径约为 200 nm (图 2.6d)。对该结构的形成可进行如下解释: 拉伸过程中纤维表面及近表面的白油比较容易溢出, 从而使表面分子链聚集。而远离纤维表面的白油难以从纤维内溢出从而留在纤维内支

撑网络。随后经正己烷超声萃取白油以及正己烷的挥发，纤维内原来被白油填充的位置最终被孔洞所取代。

SEM 可以直接证明纤维多孔结构的存在，但并不能定量估计纤维孔隙率。通过二甲苯溶剂填充纤维实验测定纤维孔隙率，得到孔隙率为 54.8 %。该结果远高于萃取后高温拉伸纤维的孔隙率<sup>[85]</sup>。以上研究说明拉伸含溶剂的纤维可以很好的保留 UHMWPE 纤维的多孔结构。

## 2.4.2 二级高温拉伸纤维

### 2.4.2.1 力学性能分析

经一级室温拉伸冻胶纤维和萃取干燥处理已经得到高孔隙率的纤维，但纤维强度很低 (表 2.3)。Pennings 等人<sup>[35, 80, 89]</sup>认为高温拉伸多孔纤维可以提高其力学性能，本实验在 110-140 °C 的温度范围进行二级拉伸以提高纤维的力学性能。由于一级拉伸纤维 1-10 具有相对较高的强度和模量，因此选择该纤维进行二级高温拉伸。图 2.7 绘出了不同拉伸比纤维的拉伸强度和模量随纤维拉伸温度的关系。随拉伸温度升高，拉伸强度和模量均线性增大。对较大拉伸比纤维，拉伸强度和模量在 130 °C 达到最大值，之后反而下降。这说明不同拉伸比的纤维表现出不同的温度依赖性。拉伸温度一定时，随拉伸比增大，拉伸强度和模量基本随拉伸比增大而增大。下面将通过纤维的微观结构对力学性能进行解释。

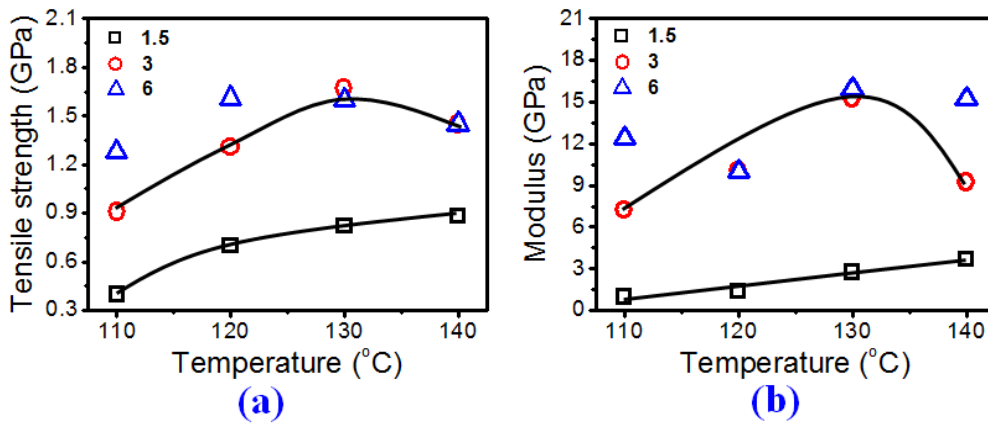


图 2.7 不同拉伸比纤维的 (a) 拉伸强度和 (b) 模量与拉伸温度的关系

### 2.4.2.2 SAXS 分析

为揭示纤维力学性能与微观结构的关系，采用 SAXS 分析纤维在高温拉伸

过程中的结构变化。测试前首先将纤维 1-10 升温到 110 °C 并恒温保持 5 min (相当于拉伸比为 0)，标记为 S1。图 2.8 为不同二级拉伸条件下纤维的二维 SAXS 散射图。 $q_1$  和  $q_2$  分别为子午线方向 (拉伸方向) 和赤道方向 (垂直拉伸方向) 的散射矢量,  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $\lambda$  指 X 射线波长,  $2\theta$  指散射角。对纤维 S1, 二维 SAXS 散射图呈椭圆形且长轴垂直于拉伸方向, 说明分子链沿拉伸方向呈现较弱的取向。对二级拉伸纤维, 随拉伸比或拉伸温度变化散射图相应发生很大变化。以纤维 A1 为例, 在赤道方向呈现条纹信号, 该信号的形成一般归因于微纤结构或者多孔结构<sup>[82, 84]</sup>。此外在 beam stop 两侧呈现沿子午线方向上的斑点散射信号, 说明产生了垂直于拉伸方向的规整排列的折叠链片晶<sup>[90-92]</sup>。随拉伸比增大, 条纹信号逐渐增强, 而斑点散射信号逐渐减弱, 说明拉伸过程中折叠链片晶逐渐向微纤结构转变<sup>[84]</sup>。随拉伸温度升高, 条纹信号逐渐减弱, 斑点散射信号逐渐向 beam stop 靠近。由于温度升高, 片晶熔融趋势显著, 导致片晶增厚。另外, 由于不同样品之间存在一定的差异, 且难以控制 X 射线检测样品的含量完全相同, 所以检测得到的样品二维散射信号存在一定的强度差异。

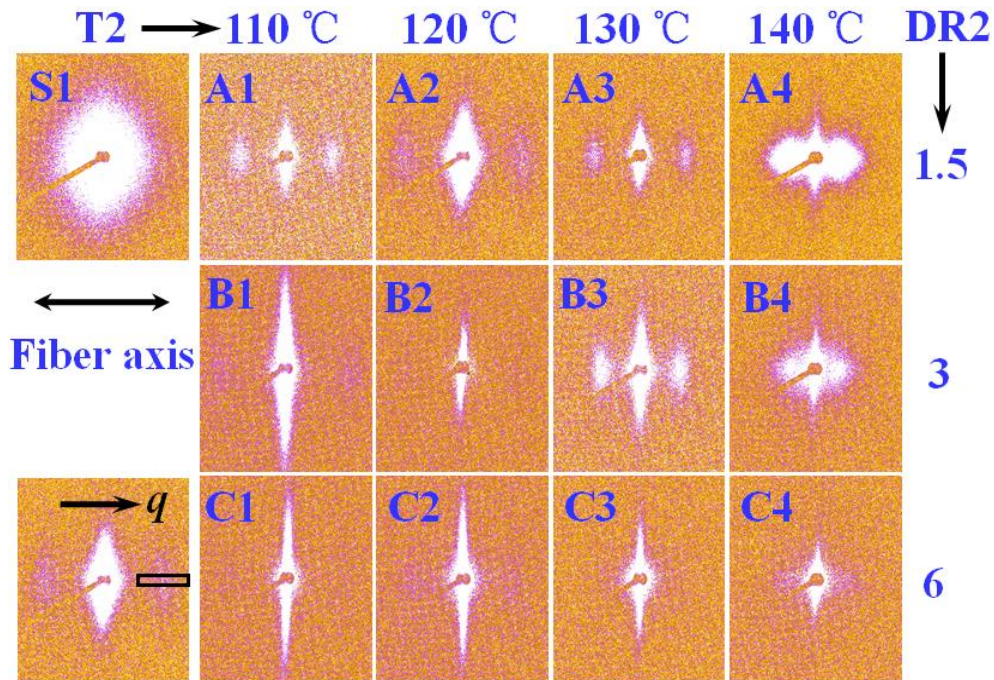


图 2.8 不同二级拉伸条件下纤维的二维小角散射图

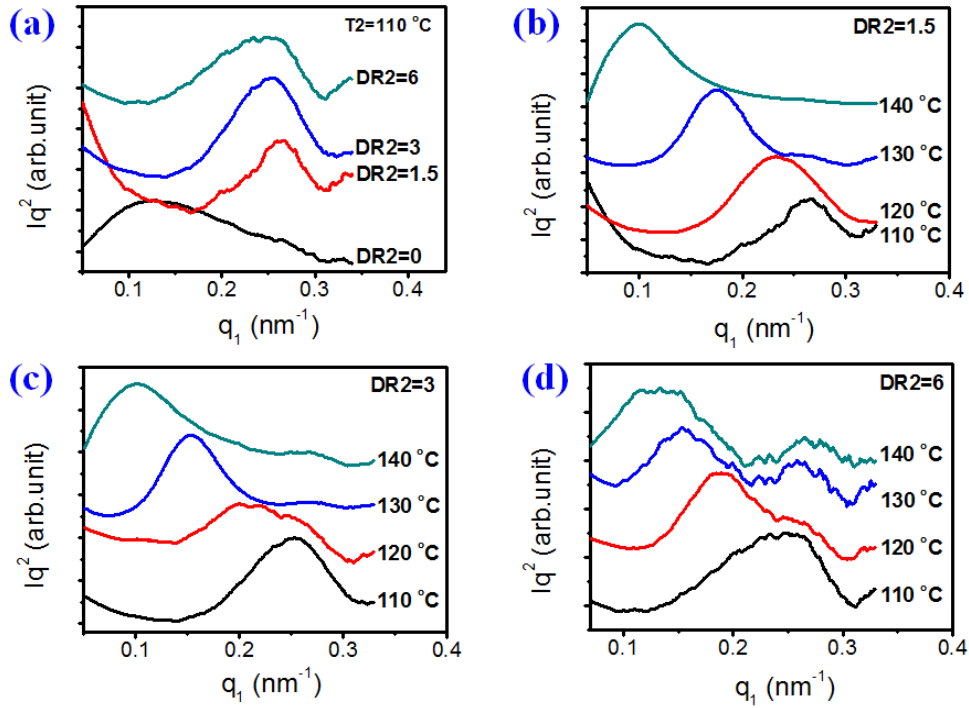


图 2.9 二级拉伸纤维沿子午线方向的一维散射强度曲线

为了获得更详细的信息，下面提出几个与片晶和孔洞结构相关的参数。通过 SAXS 子午线方向信息提出两个参数描述片晶结构，即片晶长周期  $L_{ac}$  ( $L_{ac} = L_c + L_a$ ，其中  $L_c$  和  $L_a$  分别指晶区和非晶区的平均厚度)。由于二维小角散射图没有呈现四点散射花样，所以在这里不考虑片晶的倾斜。

图 2.9 是纤维沿子午线方向的一维小角散射强度分布，散射峰值即对应着片晶堆叠尺寸。根据布拉格公式 (2.7) 可得到片晶长周期  $L_{ac}$ 。

$$L_{ac} = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (2.7)$$

片晶厚度  $L_c$  和非晶厚度  $L_a$  可通过电子密度分布的一维相关函数 (2.8) 得到。

$$K(z) = \frac{\int_0^{\infty} I(q)\cos(qz)dq}{\int_0^{\infty} I(q)dq} \quad (2.8)$$

其中  $z$  是拉伸方向。图 2.10 是纤维沿子午线分布的电子密度一维相关函数，图 2.10a 中的插图给出了长周期  $L_{ac}$  和非晶厚度  $L_a$  的计算方法，晶区厚度  $L_c$  由

$L_c = L_{ac} - L_a$  计算得出。长周期、片晶厚度和非晶厚度与不同拉伸条件纤维的关系如图 2.11。拉伸温度为 110 °C 时，对纤维施加较小拉伸比 (1.5)，长周期从 60 nm 大幅度降至 20 nm，对应于片晶厚度的急剧减小，该过程说明松散的折叠链片晶因拉伸破碎形成新的厚度较薄的片晶<sup>[59, 69, 93]</sup>，同时拉伸过程中新片晶可能插入到原来的片晶中形成片晶内插<sup>[59, 94, 95]</sup>，使片晶堆积密度变大，长周期减小，这也可以通过纤维强度和模量的迅速增大来体现。继续拉伸纤维，片晶长周期增加不到 10 nm，而片晶厚度也基本不变。说明随拉伸比增大，折叠链片晶逐渐向微纤结构转变，甚至伴有微纤滑移。微纤结构的形成使纤维拉伸强度和模量迅速增大。对于固定拉伸比的纤维，随拉伸温度升高长周期均呈单调增加趋势，这是由于片晶发生了熔融再结晶，晶体结构更加完善，纤维强度和模量增大。图 2.7 显示不同拉伸比纤维的力学性能表现出不同的温度依赖性，这里通过长周期的变化也可以看出。随温度升高，拉伸比越小片晶厚度增加趋势也越显著。这应该是由拉伸比较小的纤维取向程度较低，纤维熔点也较低，随温度升高纤维更易熔融；另外，拉伸比较小的纤维可能具有更丰富的孔结构，导致纤维较易熔融。

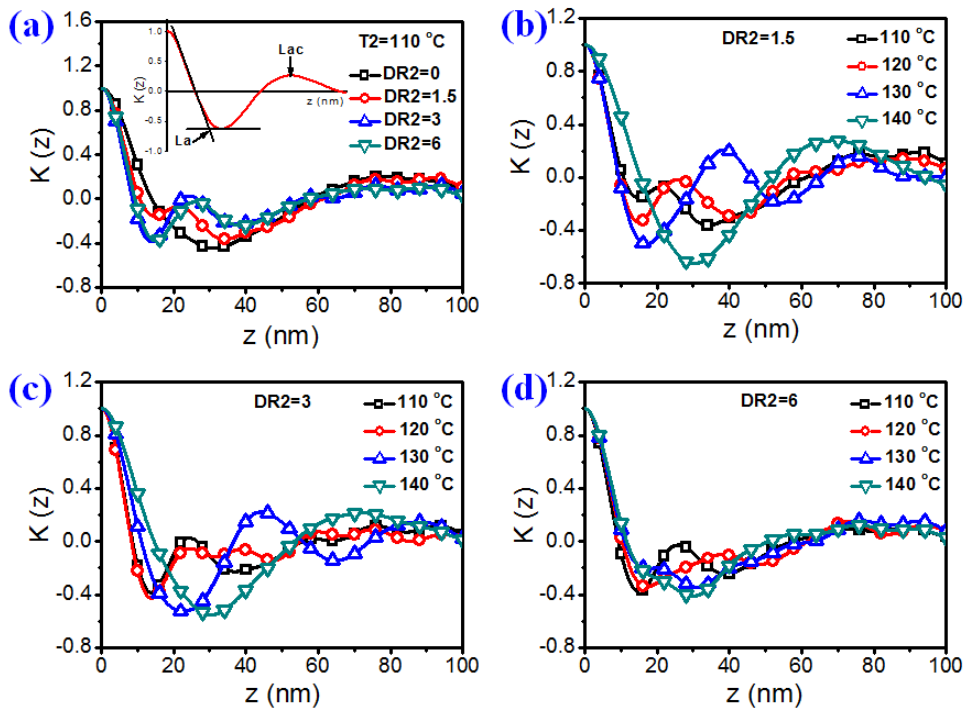


图 2.10 二级拉伸纤维沿子午线方向的一维相关函数

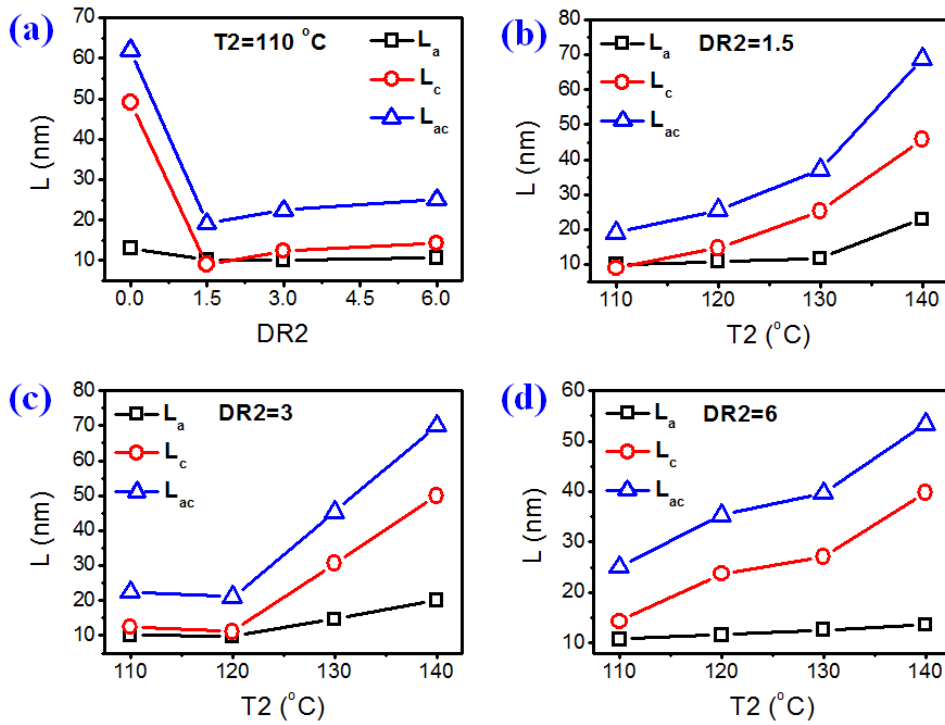


图 2.11 (a) 110 °C 拉伸纤维的长周期、片晶厚度和非晶厚度与拉伸比的关系及二级拉伸比分别为 (b) 1.5、(c) 3 和 (d) 6 的纤维长周期、片晶厚度和非晶厚度与拉伸温度的关系

### 2.4.3 纤维多孔结构分析

通过 SAXS 的电子散射强度可以反应纤维孔隙率随拉伸条件的发展变化。二维 SAXS 散射图上赤道或子午方向信号的积分不变量可以表示为

$$Q = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = V^2 \langle \rho^2 \rangle \quad (2.9)$$

$Q$  只与散射体积  $V$  和电子密度差  $\rho$  相关。在 PE 中,  $(\rho_c - \rho_a)^2 \approx 6.7 \times 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ electron}^2 \text{ cm}^{-6}$ ,  $(\rho_c - \rho_v)^2 \approx 3.26 \times 10^{-1} \text{ mol}^2 \text{ electron}^2 \text{ cm}^{-6}$ ,  $(\rho_a - \rho_v)^2 \approx 2.39 \times 10^{-1} \text{ mol}^2 \text{ electron}^2 \text{ cm}^{-6}$ ; 其中下标 a、b、c 分别指非晶区、晶区和孔洞<sup>[85]</sup>。由孔洞与晶区和非晶区引起的电子密度差是晶区和非晶区电子密度差的 30-50 倍, 如果赤道条纹信号来自孔洞结构那么散射强度将会显著增强。因此, 孔隙率的大小可以通过赤道条纹的散射强度来反映。本实验考虑到样品之间的差异性, 为避免不同样品引起较大差异, 这里采用相对散射强度  $I_{\text{equ}}/I_{\text{mer}}$  (赤道信号散射强度/子午线方向信号散射强度) 来反映孔隙率大小。图 2.12 绘出不同拉伸比纤维的  $I_{\text{equ}}/I_{\text{mer}}$  随拉伸温度的变化关系。 $I_{\text{equ}}/I_{\text{mer}}$  随拉伸温度的升高逐渐降低, 温度超



过 130 °C,  $I_{\text{equ}}/I_{\text{mer}}$  下降更加显著, 该现象意味着孔隙率的迅速降低。结合前面  
对纤维的微观结构分析, 孔隙率的降低应该归因于片晶的熔融再结晶过程。

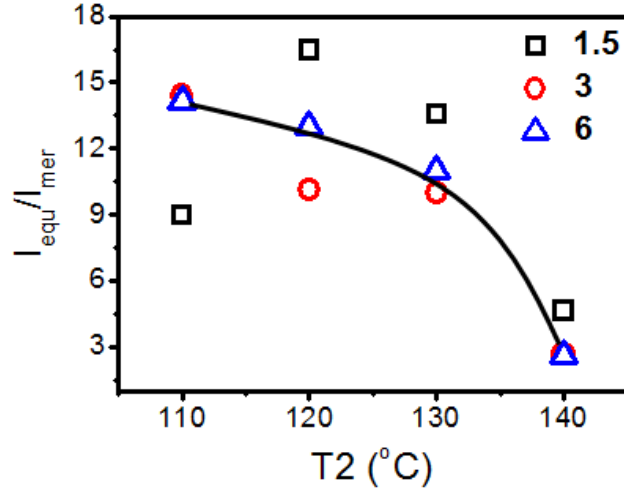


图 2.12 不同拉伸比纤维沿赤道方向与子午方向的散射强度比与拉伸温度的关系

高温拉伸纤维孔结构的存在可通过 SEM 观察得到证实。选择不同条件的纤维进行分析, 其表面形貌如图 2.13 所示, 纤维 A1 表面呈现典型的串晶结构, 片晶堆砌较紧密。片晶间分布尺寸大小约  $100 \times 30 \text{ nm}^2$  的孔洞。温度升高至 140 °C (纤维 A4), 纤维表面由串晶结构转变为紧密堆积的大片晶同时孔洞消失。该过程进一步说明片晶在高温下发生了熔融。通过图 3.3 可知纤维 B3 和 C3 具有相同的强度和模量, 然而其表面形貌却存在很大差异。纤维 B3 表面呈现较大较厚的片晶, 片晶间分布较多孔洞, 而纤维 C3 表面呈微纤结构, 堆积紧密且分布较窄的片晶间零星分布着极小的孔洞。这种显著差异可以理解如下: 对适当拉伸比的纤维, 垂直拉伸方向的片晶的生长可以阻止 shish 之间的紧密靠近从而在片晶之间产生较多孔洞。拉伸至大拉伸比, 折叠链片晶向微纤结构转变, 甚至可能发生微纤滑移, 导致孔洞减少甚至消失。因纤维 B3 表面孔洞结构较多同时具备较高的拉伸强度和模量, 以该纤维为例分析纤维的断面形貌, 结果如图 2.14 所示。与纤维表面形貌不同, 断面分布着较粗大的片晶网络骨架, 大网络由相互交叉的小纤维状网络构成, 这些交叉网络之间分布着平均直径约为 320 nm 的孔洞。纤维的大网络结构可以使其具备较高的力学强度同时多孔结构使其具备高孔隙率和较大的比表面积。该特殊结构为其在极端环境中的应用发挥很大优势。

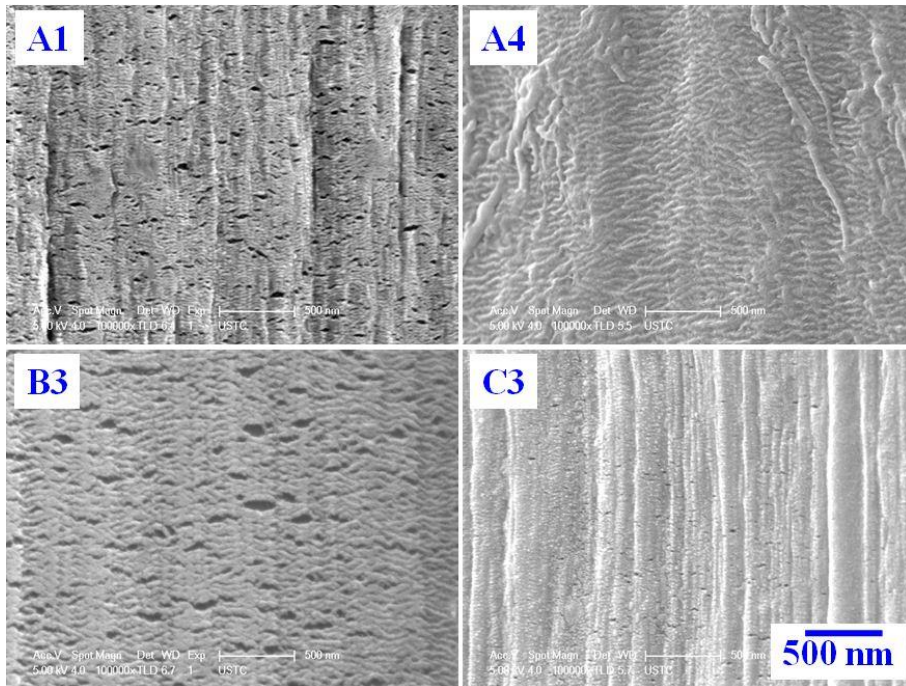


图 2.13 二级高温拉伸纤维表面的 SEM 显微图片

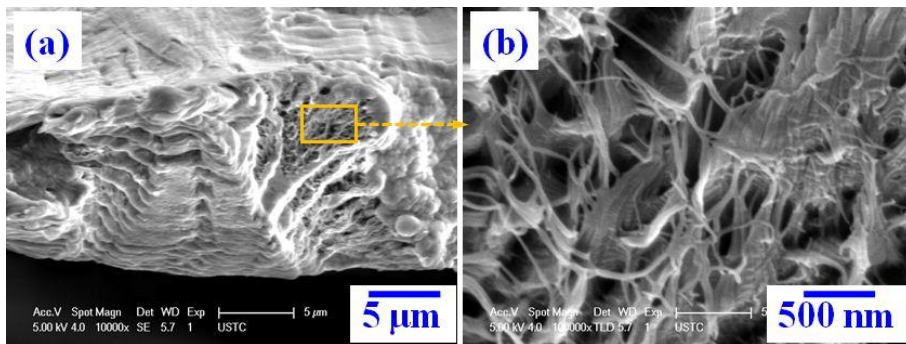


图 2.14 (a) 纤维 B3 的断面 SEM 显微图片及其 (b) 局部放大图

采用二甲苯溶剂吸附纤维实验测定纤维孔隙率，结果如图 2.15。可见，随拉伸比增大，孔隙率先基本不变后迅速降低。随拉伸温度升高，孔隙率逐渐降低。结合图 3.3 纤维的力学性能分析，可知纤维的孔隙率与其力学强度呈负相关趋势。虽然拉伸比为 3，拉伸温度为 130 °C 的纤维拥有最高的力学强度但孔隙率却较低。综合纤维的力学性能和孔隙率，纤维同时满足高强、高孔隙率的最佳二级拉伸条件是拉伸比为 3、拉伸温度为 120 °C；此时，纤维拉伸强度为 1.31 GPa，模量为 10.1 GPa，孔隙率为 35 %。

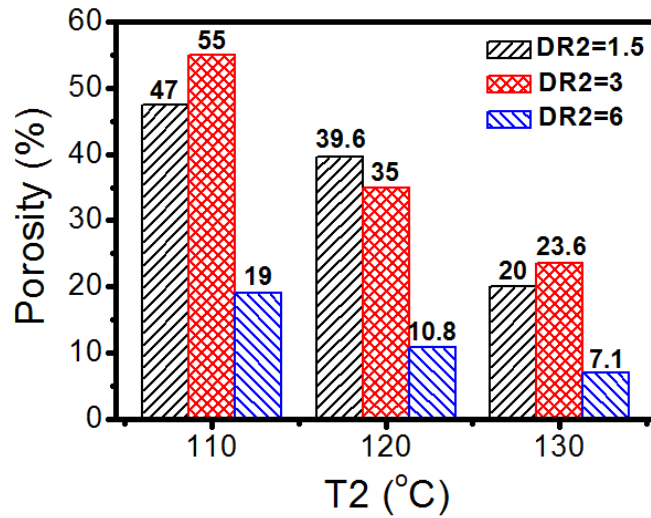


图 2.15 不同拉伸比纤维的孔隙率随拉伸温度的变化关系

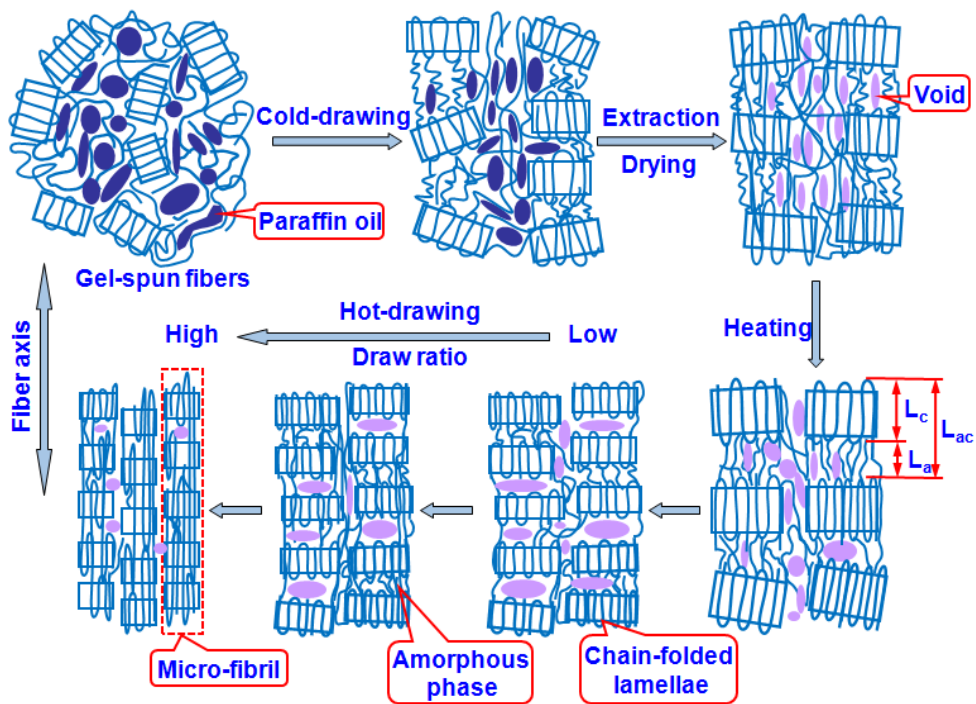


图 2.16 纤维在两级拉伸过程中的结构演变模型

基于前面的实验结果，提出了 UHMWPE 纤维在拉伸过程中结构演变模型，如图 2.16。冻胶原丝是由各项同性的分子链、折叠链片晶和白油构成的网络。在室温拉伸过程中因白油的润滑作用分子链之间阻力减小发生滑移，导致分子链网络沿拉伸方向取向同时纤维表层的部分白油被挤出。随后经定长萃取和干

燥处理，纤维内原来白油的位置最终被孔洞所取代。将纤维升高到拉伸温度并恒温 5 min，片晶结构因高温作用变得较为完善。高温拉伸至较低拉伸比，松散片晶因外力作用发生破碎再结晶，并伴随新片晶的内插过程，最终二者共同作用导致纤维长周期急剧减小。此时片晶间仍然存在大量孔洞。增大拉伸比，折叠链片晶逐渐向微纤结构转变，并伴随微纤滑移。此外，在整个高温拉伸过程中均伴随有片晶的熔融再结晶过程。

## 2.5 本章小结

本章首先介绍了纤维连续拉伸装置的研制和应用，然后通过一级室温拉伸冻胶原丝、定长萃取干燥、二级高温拉伸纤维的拉伸工艺制备高强多孔 UHMWPE 纤维。探究了不同拉伸工艺条件对萃取后纤维和二级拉伸纤维的微观结构、力学性能和孔隙率的影响。具体总结如下：

(1) 室温拉伸冻胶纤维，增大应变速率和拉伸比均促使松散堆叠片晶的取向，萃取后纤维的强度和模量增大。SEM 结果表明萃取后纤维呈现皮芯结构，皮层为松散堆叠片晶，芯层为多孔网络。

(2) 高温拉伸萃取后纤维，拉伸过程中纤维逐渐发生片晶破碎再重组、折叠链片晶向微纤转变和微纤滑移。纤维拉伸强度和模量增大，孔隙率先基本不变后迅速降低；随拉伸温度升高，片晶熔融再结晶过程显著，纤维拉伸强度和模量先增大后降低，孔隙率逐渐降低。

(3) 结合实验结果，纤维获得最佳强度和孔隙率时的拉伸工艺为：一级室温拉伸应变速率  $1\text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 10，二级拉伸应变速率为  $1\text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。此时纤维拉伸强度为 1.31 GPa，模量为 10.1 GPa，孔隙率为 35%。

## 3 两级高温拉伸制备高强多孔超高分子量聚乙烯纤维

### 3.1 引言

第二章已经介绍了通过一级室温拉伸冻胶原丝、定长萃取和干燥、二级高温拉伸萃取后纤维的拉伸工艺制备同时具备高强度和高孔隙率的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维, 该实验的研究在制备高强多孔 UHMWPE 纤维方面迈出了崭新的一步。

初纺 UHMWPE 冻胶丝为半结晶状态, 由卷曲的分子链组成的非晶区和规整折叠的分子链构成的晶区组成<sup>[21, 56]</sup>。室温拉伸冻胶原丝时, 半结晶网络沿拉伸方向取向; 实验发现纤维拉伸完成后立即去除外力, 纤维呈现一定程度的收缩, 即非晶区分子链和连接片晶之间的张紧缚结分子均发生松弛, 从而使纤维强度降低。前人研究表明, 串晶结构赋予纤维较高的强度和模量<sup>[1, 3, 96]</sup>, 且较多的张紧缚结分子可以使纤维具有较高的强度<sup>[4, 21, 97-99]</sup>。因此, 在保证纤维具有多孔结构的前提下进一步提高纤维的力学强度, 则需在一级拉伸冻胶原丝时最大程度抑制分子链的松弛。一般增大拉伸比和拉伸温度均可提高纤维强度<sup>[3, 40, 43]</sup>, 但随拉伸比增大, 折叠链片晶会发生向伸直链晶的转变, 虽提高了纤维强度但同时也降低了孔隙率; 而较高的拉伸温度可提高分子链的运动能力, 有利于串晶结构和片晶之间张紧缚结分子的形成, 从而使纤维的力学性能大大改善。

本章在第二章的拉伸工艺研究基础之上, 采用一级高温拉伸冻胶纤维, 待拉伸后的纤维降至室温后解除纤维两端的外力, 然后定长萃取和干燥, 二级高温拉伸萃取后纤维。通过小角 X 射线散射 (SAXS) 分析萃取前后纤维多孔结构及片晶长周期的变化, 并测定萃取后纤维的孔隙率。借助拉伸测试、SAXS、扫描电子显微镜 (SEM) 和二甲苯溶剂填充纤维等手段研究拉伸应变速率 (SR)、拉伸比 (DR) 和拉伸温度 (T) 对二级拉伸纤维微观结构、力学性能和孔隙率的影响。综合纤维最终的力学性能和孔隙率结果, 确定得到最佳拉伸强度和孔隙率时纤维的拉伸工艺条件。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 原料试剂及主要仪器装置

#### 原料试剂:

UHMWPE,  $M_w = 4.0 \times 10^6$  g/mol, 北京助剂二厂;

白油: 70# HPE 纺丝专用白油, 上虞市正源油品化工有限公司;

抗氧化剂: BHT, Aladdin Industrial Corporation;

硬脂酸铝: Aladdin Industrial Corporation;

正己烷: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

二甲苯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

#### 主要仪器装置:

双螺杆挤出机: TSE-35/400-11-52, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

伸展流变仪: 实验室自制;

超声仪: PS-20A, 深圳市华深科工设备有限公司。

### 3.2.2 超高分子量聚乙烯冻胶原丝的制备

本章所用冻胶原丝的制备工艺与第二章相同。

### 3.2.3 一级高温拉伸冻胶原丝

冻胶原丝采用实验室自制伸展流变仪拉伸, 首先将纤维两端固定在反向旋转的两个转轴上, 通过弧形夹具固定纤维。然后将温度升高到设定的拉伸温度, 待温度稳定 5 min 后, 通过电脑程序控制伺服电机带动转轴向外反向旋转, 使纤维向外拉伸。同时与夹具连接的扭矩传感器记录纤维在拉伸过程中受到的扭矩。纤维受到拉伸的长度为转轴间距  $d=20$  mm, 拉伸过程中纤维长度不随应变增加而变化, 应变速率保持恒定。这样得到的应变为 Hencky strain。我们通过  $\varepsilon_e = e^{\varepsilon_i} - 1$  将 Hencky strain 转换成工程应变 ( $\varepsilon_e$ )。应变速率数值上等于  $\Delta V/d$ ,  $\Delta V$  为轴的线速度,  $d$  为轴间距。具体拉伸工艺条件如表 3.1。其中一级拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度分别简写为 SR1、DR1 和 T1。

表 3.1 冻胶纤维一级高温拉伸工艺参数

Sample	SR1(s <sup>-1</sup> )	DR1	T1 (°C)
S0.1	0.1	10	110
S0.3	0.3	10	110
S0.5	0.5	10	110
S1	1	10	110
S3	3	10	110
S5	5	10	110
S8	8	10	110
S10	10	10	110
S15	15	10	110
S20	20	10	110
D1.5	1	1.5	110
D2	1	2	110
D5	1	5	110
D15	1	15	110
D20	1	20	110
D25	1	25	110
D30	1	30	110
D35	1	35	110
D40	1	40	110
D50	1	50	110

### 3.2.4 萃取和干燥

固定纤维长度，在室温下放置于正己烷萃取剂中超声萃取，萃取 6 次，每次萃取 15 min，待纤维萃取完全后仍以固定长度形式转移到 40 °C 真空干燥箱干燥。

### 3.2.5 二级高温拉伸萃取后纤维

萃取纤维的二级高温拉伸仍采用伸展流变仪，拉伸过程同一级高温拉伸。具体拉伸参数如表 3.2。其中二级拉伸时的应变速率、拉伸比和拉伸温度分别简称为 SR2、DR2 和 T2。

表 3.2 萃取后纤维二级高温拉伸参数

Sample	SR1(s <sup>-1</sup> )	DR1	T1 (°C)
A0.1	0.1	3	115
A0.5	0.5	3	115
A1	1	3	115
A2	2	3	115
A3	3	3	115
A4	4	3	115
A6	6	3	115
A8	8	3	115
A10	10	3	115
B1.5	1	1.5	115
B2	1	2	115
B4	1	4	115
B6	1	6	115
C90	1	3	90
C100	1	3	100
C110	1	3	110
C120	1	3	120
C130	1	3	130
C140	1	3	140

### 3.2.6 力学性能测试

本实验采用自制的微型拉伸装置测定纤维力学性能，测试方法同第二章实验部分 2.3.6。

### 3.2.7 小角 X 射线散射 (SAXS)

在上海光源 BL16B 小角散射线站进行测试，X 射线波长为 0.124 nm，探测器到样品距离为 2309 mm，采用 Fit2D 处理数据，SAXS 散射图已经修正背景散射。



### 3.2.8 扫描电子显微镜 (SEM)

将纤维置于液氮中，在超低温冷却状态下折断制得横断面，然后对纤维表面和断面进行喷金处理，采用美国 FEI 电子光学公司产 SIRION200 SEM 观察纤维表面和断面形貌并拍照。

### 3.2.9 纤维孔隙率测定

先测定纤维干燥时的重量  $m_1$ ，再将纤维置于盛有二甲苯溶剂的锥形瓶中，在真空状态下浸泡使纤维内空气排出，并使溶剂进入纤维，直至溶剂中不再有气泡溢出。取出纤维后用浸有二甲苯溶剂的滤纸轻轻吸附纤维表面的残余溶剂，并称量纤维重量  $m_2$ 。利用第二章公式 (2.6) 即可得到纤维的孔隙率 *Porosity* %。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 一级高温拉伸冻胶纤维

#### 3.3.1.1 不同应变速率一级拉伸冻胶纤维

拉伸应变速率的快慢对聚合物分子链的运动状态有重要影响。图 3.1 绘出了初纺冻胶原丝在不同应变速率下拉伸的工程应力应变曲线，其中拉伸比为 10，拉伸温度为 110 °C。从图 3.1a 可以看出拉伸应变速率不同，纤维的应力应变曲线形式也不同。为便于清晰观察各应变速率下的应力应变曲线特征，对图 3.1a 中的纵坐标进行调整，并将虚线方框中的曲线放大得到图 3.1b。拉伸初期应力均随应变线性增大，但之后随应变速率不同，曲线逐渐发生变化。应变速率很低时，曲线没有发生明显屈服；随应变速率升高，曲线产生明显屈服点。根据曲线特征，将应变速率分为低应变速率和高应变速率。将图 3.1b 中虚线方框部分放大得到图 3.1c，应变速率为  $3 \text{ s}^{-1}$  时，在应变为 0.12 处曲线开始出现屈服点，之后产生较短的平台区。根据曲线的发展趋势，将高应变速率 ( $3\text{-}30 \text{ s}^{-1}$ ) 下的应力应变曲线分为 3 个区域：I：线弹性区，II：应变软化区，III：应变硬化区；低应变速率 ( $0.1\text{-}1 \text{ s}^{-1}$ ) 下的应力应变曲线只有 I 和 III 区。应力应变曲线表现出的不同的力学行为，说明纤维在拉伸过程中发生不同的微观结构演变，下面通过 SAXS 分析这些结构的演变过程。

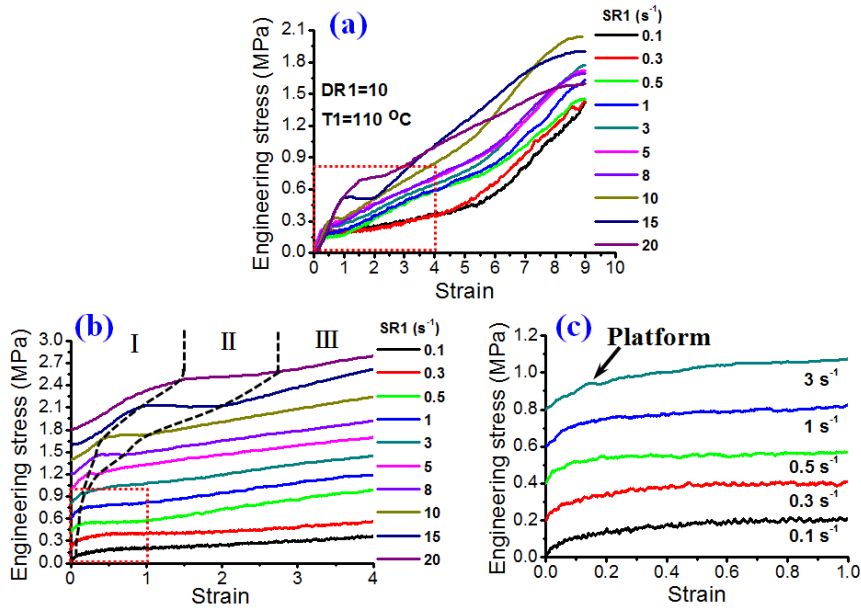


图 3.1 冻胶纤维在不同应变速率下拉伸的工程应力应变曲线

图 3.2a 是不同应变速率拉伸冻胶纤维的小角二维散射图，沿纤维拉伸的方向（水平方向）为子午线方向，垂直于纤维拉伸的方向（竖直方向）为赤道方向。对不同应变速率拉伸的纤维，赤道方向均有条纹散射信号，该信号一般表示沿着纤维轴向排列的微纤结构或者微孔结构。对于本实验，由于纤维内含有溶剂，即使有孔洞也会被溶剂填充，所以该信号可表示为微纤结构。在子午线方向均有代表折叠链片晶结构的斑点散射信号。说明不同应变速率拉伸的冻胶纤维均产生了串晶结构。对子午线方向的斑点散射信号进行积分得到一维散射强度曲线如图 3.2b。根据公式 (2.7) 计算得到片晶长周期如图 3.2c。其中未拉伸冻胶纤维的长周期为 43 nm，不同的应变速率拉伸纤维至拉伸比为 10 时片晶长周期均增大（最小长周期为 45 nm）。纤维的拉伸过程实际上是分子链取向和解取向的竞争过程。以较低的应变速率拉伸至相同拉伸比，应变速率越小，则取向的分子链就有更长的时间松弛，削弱了分子链的取向程度，导致长周期增大趋势减弱。当应变速率较高 ( $3-8 \text{ s}^{-1}$ ) 时，分子链松弛时间缩短，取向程度增强，导致长周期迅速增大。当应变速率很高 ( $10-20 \text{ s}^{-1}$ ) 时，一方面分子链因拉伸发生取向，另一方面溶剂的润滑作用使分子链发生相对滑移，导致长周期增大趋势大大减弱。因此，应力应变曲线中的线弹性区为非晶区分子链的伸展；应变软化区主要为分子链的破坏和滑移，应变硬化区主要为晶区和非晶区分子链的取向以及连接

晶区和非晶区的缚结分子的伸展，使纤维长周期变大，同时也提高了纤维的强度和模量。

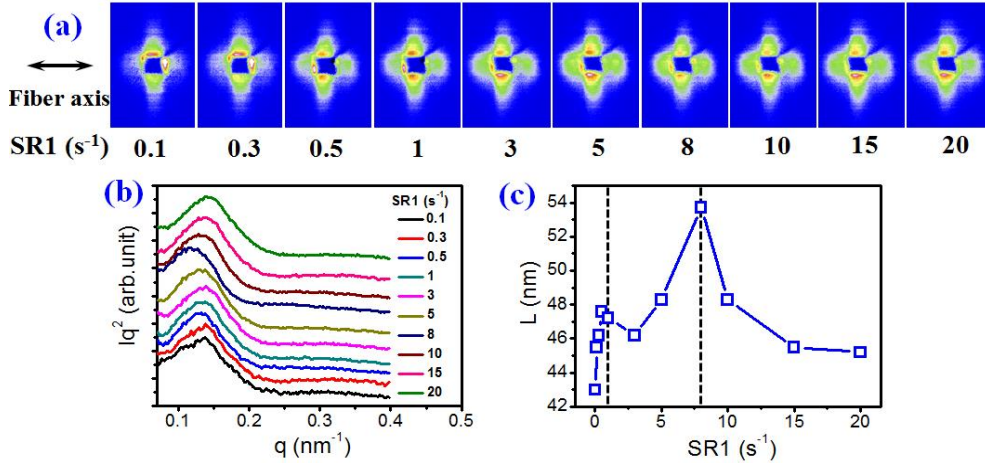


图 3.2 (a) 不同应变速率拉伸冻胶纤维的小角二维散射图，(b) 一维散射强度曲线，(c) 长周期随应变速率的变化曲线。拉伸比为 10，拉伸温度为 110 °C

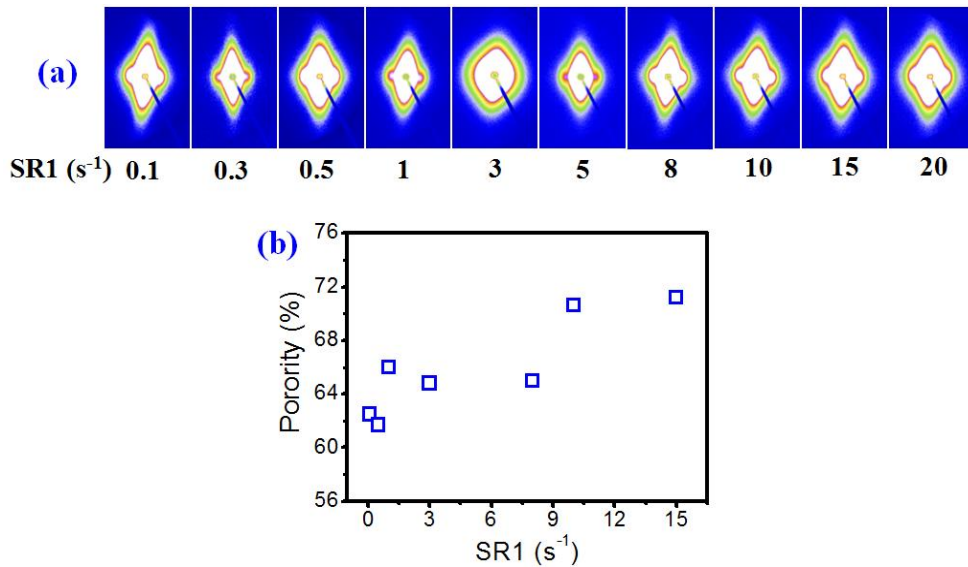


图 3.3 (a) 不同应变速率萃取后纤维的小角二维散射图 (拉伸比为 10，拉伸温度为 110 °C)，(b) 萃取后纤维孔隙率与应变速率的关系

Pennings 等人对初纺冻胶纤维萃取干燥处理后，纤维内存在大量微孔结构<sup>[3, 48, 85]</sup>，本文第二章室温拉伸的冻胶纤维经萃取干燥处理后也有大量微孔存在。那么高温拉伸的冻胶纤维经萃取干燥处理也应该产生大量微孔。为了探索冻胶纤维萃取后的微观结构，对冻胶纤维进行萃取干燥处理并做了 SAXS 测试。如图

3.3a 所示, 与冻胶纤维小角二维散射图比较, 萃取后纤维呈现高强的散射强度。第二章已经讨论散射强度可以反映孔洞的存在及含量。由此可以确定萃取后纤维产生大量孔洞。此外, 纤维的萃取干燥过程采用的是定长处理, 纤维宏观长度基本不变, 只发生径向收缩。那么其在微观上会如何变化呢? 为此对二维散射图的子午线信号进行积分得到一维散射强度曲线, 结果发现萃取后纤维的散射峰比较发散, 不能准确对应某一  $q$  值。这种特征说明萃取后纤维片晶周期性变差。导致片晶周期性变差的因素有: (1) 萃取过程中溶剂与萃取剂的双扩散作用扰乱了晶区折叠链片晶的规整排列, 同时晶区与晶区、非晶区之间、非晶区与非晶区之间的分子链也会相互扩散干扰; (2) 干燥过程中萃取剂的挥发导致纤维内分子链之间以及分子链自身产生张紧力, 促使分子链发生不同程度的收缩; (3) 纤维直径只有几十微米, 较大的表面张力促使纤维发生径向收缩。对不同拉伸比纤维计算片晶长周期, 虽然片晶长周期规律性较差, 但其平均值基本在 45 nm 左右浮动。与萃取前的长周期相比较, 萃取后长周期变化不大, 这说明萃取干燥过程中纤维在微观上沿拉伸方向收缩不大, 那么纤维宏观上的收缩应该主要归因于垂直于纤维拉伸方向的分子链的收缩。

通过二甲苯填充纤维测定萃取后纤维孔隙率, 利用公式 (2.6) 计算纤维孔隙率得到结果如图 3.3b。对相同拉伸比的纤维, 随应变速率增大纤维孔隙率逐渐增大。低应变速率拉伸纤维的孔隙率约为 62 %, 高应变速率拉伸纤维的孔隙率最大可达 71 %。

### 3.3.1.2 不同拉伸比一级拉伸冻胶纤维

前面已经讨论了应变速率对纤维微观结构的影响, 但尚不清楚纤维在拉伸形变过程中的结构变化。下面以应变速率为  $1\text{s}^{-1}$  拉伸冻胶纤维为例讨论纤维在不同拉伸比条件下以及萃取前后片晶堆叠和孔结构的变化。图 3.4 是应变速率为  $1\text{s}^{-1}$ , 拉伸温度为  $110\text{ }^\circ\text{C}$  条件下拉伸冻胶纤维的工程应力随拉伸比的变化曲线。根据曲线特征将冻胶纤维的拉伸过程分为 5 个阶段。右图为左图虚线方框中的放大。第一个阶段为线弹性区 (拉伸比为 1-1.5), 应力随应变线性增大; 第二个阶段 (拉伸比为 1.5-6.5) 曲线发生屈服后应力仍随应变线性增大, 增加速率减缓; 第三个阶段 (拉伸比为 6.5-25) 应力比第二阶段增加速率加快; 第四个阶段 (拉伸比为 25-32) 曲线发生明显屈服, 随应变增加应力稍有减小; 第五个阶段 (拉伸比为 32-50) 应力随应变线性增大。这种特殊的力学行为可以通过冻胶纤维在

拉伸过程中微观结构的演变体现出来。图 3.5a 为冻胶纤维拉伸至不同拉伸比时的小角二维散射图。拉伸比为 1.5 时，散射图呈现微弱的椭圆形，长轴沿赤道方向。拉伸比达到 2 以后，赤道方向出现清晰的条纹状散射信号，说明此时已经形成了沿着纤维轴向取向的伸直链晶结构。在子午线方向也产生了斑点状散射信号，说明垂直纤维轴方向折叠链片晶的存在。以上结果与之前研究相符，即在较小的形变量诱导下就可以使聚乙烯产生伸直链晶，形成串晶结构。而不是一定要发生卷曲分子链到伸直链 (coil-stretch) 的转变<sup>[69, 82, 92, 94, 100]</sup>。随拉伸比增大，子午线方向斑点散射信号逐渐减弱，赤道方向条纹散射信号逐渐增强，说明越来越多的分子链被拉伸开始向伸直链转变。将子午线方向散射信号积分得到一维散射强度曲线如图 3.5b，散射峰随拉伸比增大逐渐向大  $q$  值偏移。长周期与拉伸比关系如图 3.5c，前面知道未拉伸冻胶纤维长周期为 43 nm，拉伸 1.5 倍后长周期达到 57 nm，拉伸过程对应工程应力应变曲线的第一个阶段，应力应变关系符合胡克定律，该阶段纤维发生弹性形变过程，施加拉力时非晶区结构较为疏松的分子链容易被拉伸，导致长周期迅速增大，同时应力稍微增大。进入拉伸的第二个阶段，应力发生屈服后仍随应变线性增大但增加速率减小，与之对应的纤维长周期也迅速减小。由于 PE 较长的分子链之间及分子链自身存在一定的缠结，若继续拉伸纤维则需要克服缠结作用，超出缠结点能承受的临界应力后分子链将发生断裂、滑移，导致排列规整的片晶破碎成较小的片晶单元，同时小片晶插入到原来片晶中形成片晶内插，最终导致长周期减小。进入拉伸的第三个阶段，长周期随拉伸比增大基本不变，该阶段应该发生两个过程：(1) 继续发生片晶的破坏和滑移；(2) 片晶之间的缚结分子逐渐取向张紧，片晶生长。拉伸的第四个阶段，随应变增加应力稍有减小，但长周期反而增大，该阶段由于拉伸应力较大，而张紧的缚结分子阻碍片晶之间的滑移，所以应该发生微纤的滑移，同时伴随着小片晶单元的生长，使长周期呈现较小程度的增加。拉伸第五个阶段，纤维拉伸比已超过 30 倍，长周期在一定范围内波动，说明新片晶在较大的拉伸作用下再次发生滑移、破坏，同时发生微纤的滑移。因片晶破坏需要克服一定的外力，所以应力又逐渐增大。

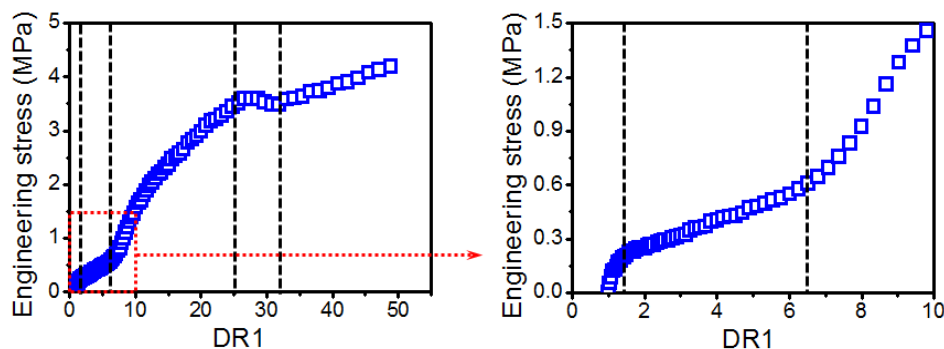
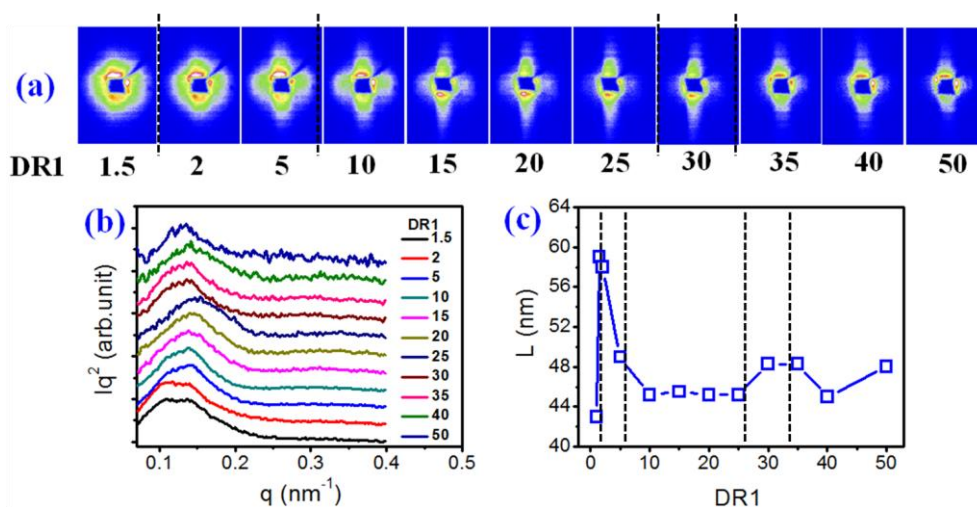


图 3.4 冻胶纤维拉伸时的工程应力随拉伸比的变化曲线

图 3.5 (a) 不同拉伸比冻胶纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长周期随拉伸比的变化曲线。拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ , 拉伸温度为  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 

将不同拉伸比冻胶纤维萃取干燥后进行 SAXS 测试, 得到小角二维散射图如图 3.6。同样, 萃取后纤维的散射强度远大于冻胶纤维的散射强度。由于萃取后纤维需要经过冻胶纤维萃取和干燥处理后得到, 所以对冻胶纤维和萃取后纤维的 SAXS 测试需要分两次进行, 这样不能保证两次 SAXS 测试时 X 射线扫描纤维的量以及纤维测试的位置一致; 另外, 由于萃取后纤维散射强度极强, 测试时间比冻胶纤维测试所用时间短, 所以综合上述原因无法对萃取前后纤维的散射强度进行定量比较, 但通过萃取前后纤维小角二维图中强烈的散射强度差异可以确定萃取后纤维高强的散射强度主要来自于微孔结构。对不同拉伸比的散射图进行分析, 可见拉伸比为 1.5 时, 散射图为长轴沿赤道方向的椭圆形, 随拉伸比增大, 椭圆形逐渐向包含串晶结构信息的形状发展。至拉伸比为 50, 赤

道方向已呈现尖锐的条纹信号，说明纤维内形成了伸直链晶体结构。对萃取后纤维进行孔隙率计算，结果如图 3.6b，随拉伸比增大，孔隙率逐渐变小。萃取干燥过程使分子链沿径向收缩，拉伸比增大，则分子链排列越紧密，导致孔隙率降低。因此若获得较高的孔隙率，一级拉伸比不能太大，对本实验，拉伸比为 10 或 15 较好，既可以使纤维有较高程度的取向，赋予其一定的力学强度，又可以使其具有相对较高的孔隙率。

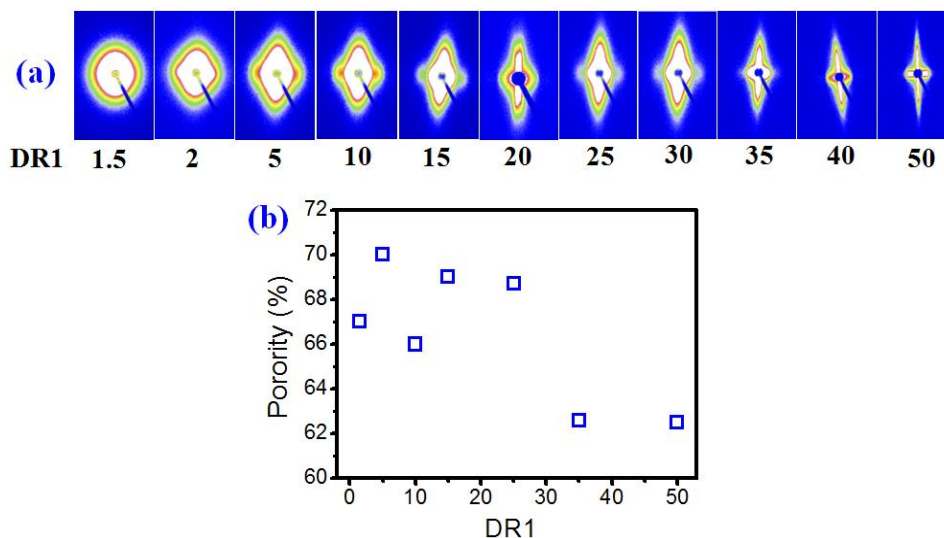


图 3.6 (a) 不同拉伸比萃取后纤维的小角二维散射图 (应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ , 拉伸温度为  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  
(b) 萃取后纤维孔隙率与拉伸比的关系

### 3.3.2 二级高温拉伸纤维

#### 3.3.2.1 不同应变速率二级拉伸纤维

采用不同的应变速率和拉伸比在高温下拉伸冻胶纤维，经萃取和干燥处理后纤维孔隙率均在 60 % 以上，说明先拉伸后萃取的工艺能够很好地保留孔结构。但萃取干燥过程同时会导致纤维结构周期性变差，使纤维内存在各种缺陷从而使力学性能难以提高。为此，需要对萃取后纤维进行适当程度的二级拉伸。

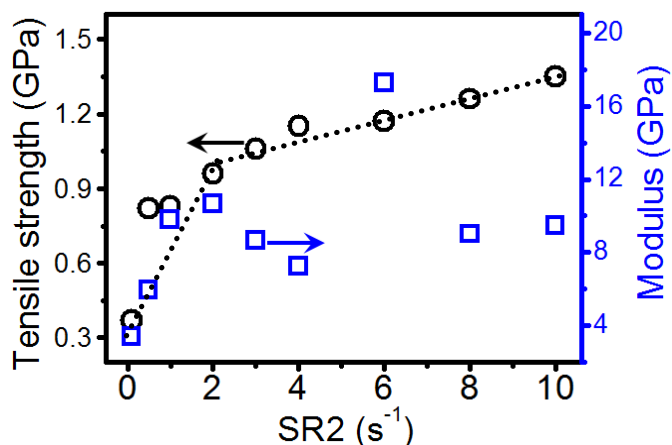


图 3.7 不同应变速率拉伸萃取后纤维的拉伸强度和模量与应变速率的关系

首先讨论应变速率对纤维结构与性能的影响，采用不同应变速率拉伸纤维，拉伸比均为 3，拉伸温度为 115 °C。图 3.7 为二级拉伸纤维的拉伸强度和模量与应变速率的关系曲线，应变速率低于 2 s<sup>-1</sup> 时，拉伸强度和模量均线性增大；应变速率超过 2 s<sup>-1</sup>，拉伸强度仍线性增大，但增加速率缓慢，同时模量逐渐降低。下面通过 SAXS 分析不同应变速率拉伸纤维的微观结构并解释其力学性能。图 3.8a 是不同应变速率拉伸萃取后纤维的小角二维散射图，可见散射信号呈现典型的串晶结构<sup>[39, 55, 67, 84, 90, 92, 94, 101-103]</sup>。对子午线斑点散射信号积分得到一维曲线如图 3.8b，应变速率低于 2 s<sup>-1</sup>，散射峰向小 q 值偏移，超过 2s<sup>-1</sup> 以后又移向大 q 值。通过公式 (2.7) 计算长周期结果如图 3.8c，应变速率在 2 s<sup>-1</sup> 以内，随应变速率增大长周期迅速由 33 nm 增加到 50 nm，该结果与纤维拉伸强度和模量的增大相对应，说明以较低的应变速率拉伸纤维，分子链在拉伸应力和拉伸温度的作用下逐渐被拉直并规整排列。而应变速率较高时 (大于 2 s<sup>-1</sup>)，长周期又逐渐减小。由于拉伸速率很快，晶区规整折叠的分子链和非晶区疏松缠结的分子链没有足够的时间进行伸展和解缠结，导致折叠链片晶和部分缠结的分子链发生滑移和断裂。结构上来说，纤维长周期比低应变速率拉伸时较小；性能上来说，模量稍降低，拉伸强度的提高应该是有部分折叠链片晶向伸直链晶发生了转变。



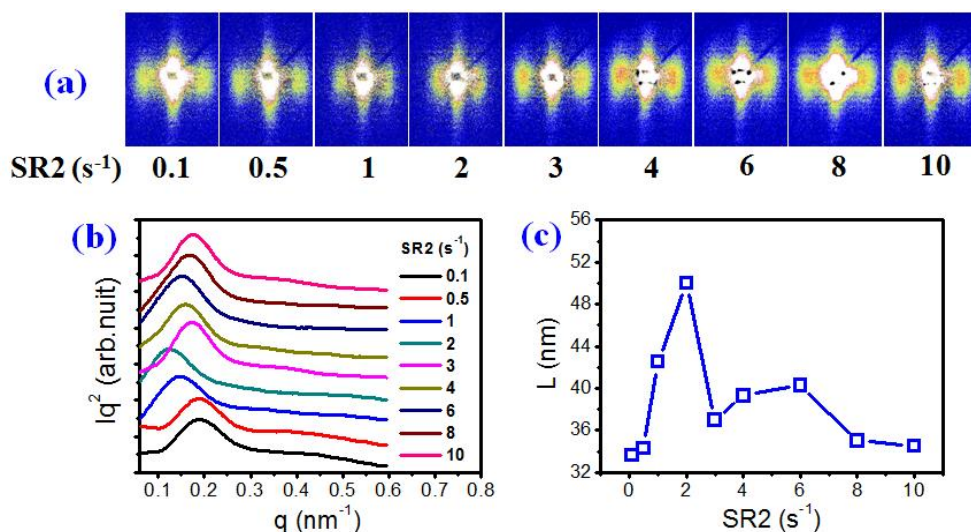


图 3.8 (a) 不同应变速率拉伸萃取后纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长周期随应变速率的变化曲线。(拉伸比为 3, 拉伸温度为 115 °C)

### 3.3.2.2 不同拉伸比二级拉伸纤维

PE 在拉伸过程中, 拉伸形变量的多少对其微观结构的演变和性能的高低有重要影响。因此本实验对萃取后多孔纤维在不同拉伸形变过程中的结构与性能进行研究。萃取后纤维经不同拉伸比拉伸后的拉伸强度和模量如图 3.9 所示。随拉伸比增大, 拉伸强度和模量均增大。通过 SAXS 对纤维在不同拉伸比下的结构进行分析, 小角二维散射图 (图 3.10a) 显示赤道方向条纹状散射信号逐渐增强, 子午线斑点状散射信号逐渐向 beam stop 靠近, 说明沿纤维拉伸方向的分子链排列趋于紧密规整。对子午线方向信号进行积分得到一维强度散射曲线如图 3.10b, 散射峰位排列不太规律但整体趋势向小  $q$  值偏移。对长周期进行计算得到图 3.10c, 纤维未拉伸时长周期为 24 nm, 拉伸较小的形变 (拉伸比为 2), 长周期迅速增大, 由于纤维结构中包含由排列较密集的折叠链构成的晶区和结构较为疏松的部分缠结分子链构成的非晶区, 拉伸较小形变时, 较为疏松的非晶区分子链容易受到拉伸作用发生伸展, 长周期迅速变大, 同时纤维强度和模量也稍有增大。不过强度和模量只有 0.9 GPa 和 6 GPa, 说明此时纤维中缺陷较多且分子链取向较弱。随拉伸比增大长周期逐渐增大, 说明纤维发生较大形变时分子链趋于紧密排列, 缺陷减少结构更加规整, 部分折叠分子链可能向伸直链转变, 使纤维拉伸强度和模量几乎呈线性增大。

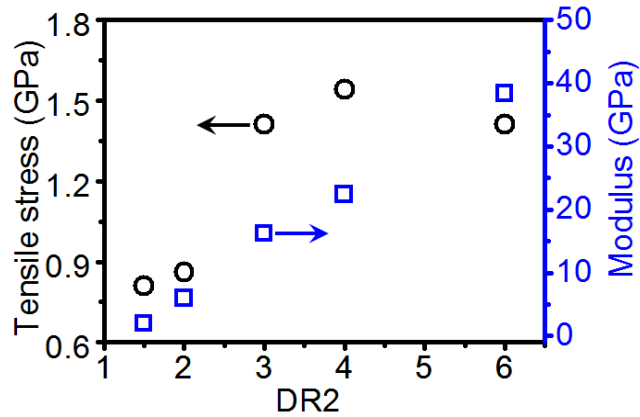


图 3.9 不同拉伸比拉伸萃取后纤维的拉伸强度和模量与拉伸比的关系

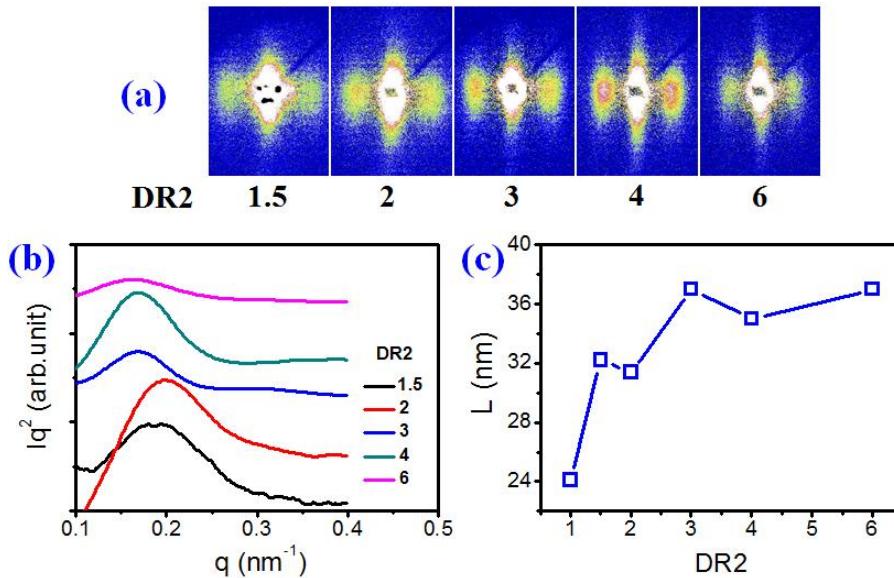


图 3.10 (a) 不同拉伸比拉伸萃取后纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长周期随拉伸比的变化曲线。(应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ , 拉伸温度为  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### 3.3.2.3 不同拉伸温度二级拉伸纤维

拉伸温度也是影响纤维结构与性能的重要参数, 本实验在不同温度下拉伸萃取后的多孔纤维, 固定拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ , 拉伸比为 3。实验发现拉伸温度低于  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  时纤维均从中间发生断裂, 萃取后纤维因孔隙率较高, 结构缺陷较多, 导致可拉伸性能较差。拉伸温度超过  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  时纤维发生熔融断裂, 根据纤维可拉伸温度范围, 在  $90\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$  之间对纤维进行拉伸。纤维的拉伸强度和模量如图 3.11。随拉伸温度升高, 拉伸强度和模量呈线性降低。图 3.12a 是不同拉伸温度下纤维的小角二维散射图, 随温度升高, 赤道方向条纹散射信号强度减弱, 说

明沿纤维拉伸方向伸直链逐渐减少；同时散射强度逐渐减少，对应多孔纤维的孔体积分数降低。对于子午线方向积分得到一维散射强度曲线如图 3.12b，散射峰整体上向小  $q$  值偏移，长周期随拉伸温度的关系如图 3.12 c，随温度升高，长周期先缓慢增大后迅速增大，这种现象可以归因于两个过程：(1) 规整折叠排列的分子链发生解取向即熔融过程；(2) 拉伸应力诱导分子链取向即再结晶过程。拉伸温度越高熔融过程越显著，则纤维孔体积分数就越少。所以若获得高强度和高孔隙率的纤维，拉伸温度不能太高。

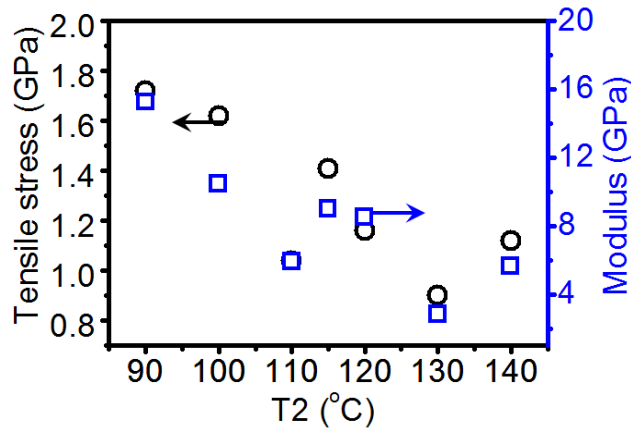


图 3.11 不同拉伸温度拉伸萃取后纤维的拉伸强度和模量与拉伸比的关系

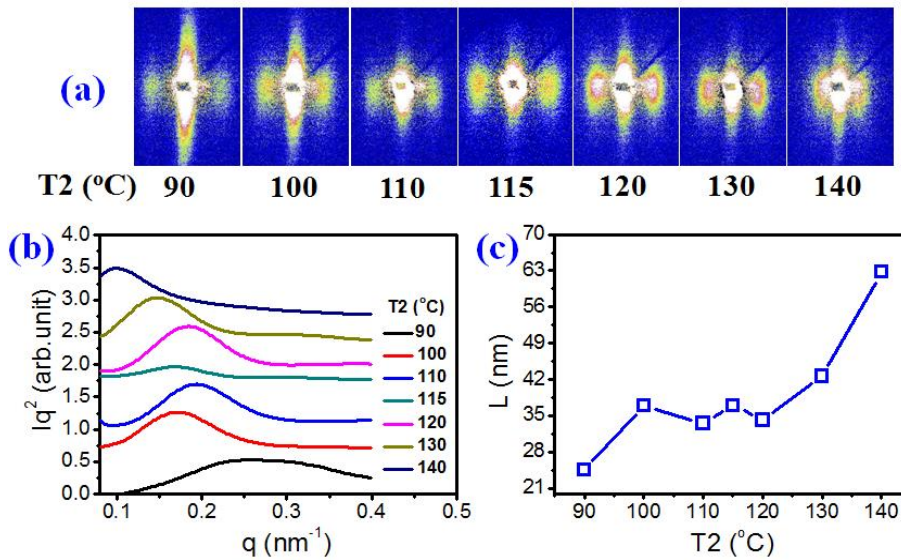


图 3.12 (a) 不同拉伸温度拉伸萃取后纤维的小角二维散射图, (b) 一维散射强度曲线, (c) 长周期随拉伸温度的变化曲线。(应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ , 拉伸比为 3)

## 3.3.3 纤维 SEM 形貌分析

萃取后的多孔纤维经过不同条件下的二级拉伸得到了不同结构与性能的纤维。前面已经研究了不同拉伸条件下纤维的力学性能，并通过 SAXS 分析了纤维的微观结构演变，但纤维经历不同条件的拉伸后是否仍具有多孔结构？如果有，孔尺寸如何？结构如何分布？对此采用 SEM 对纤维的表面和断面结构进行观察。

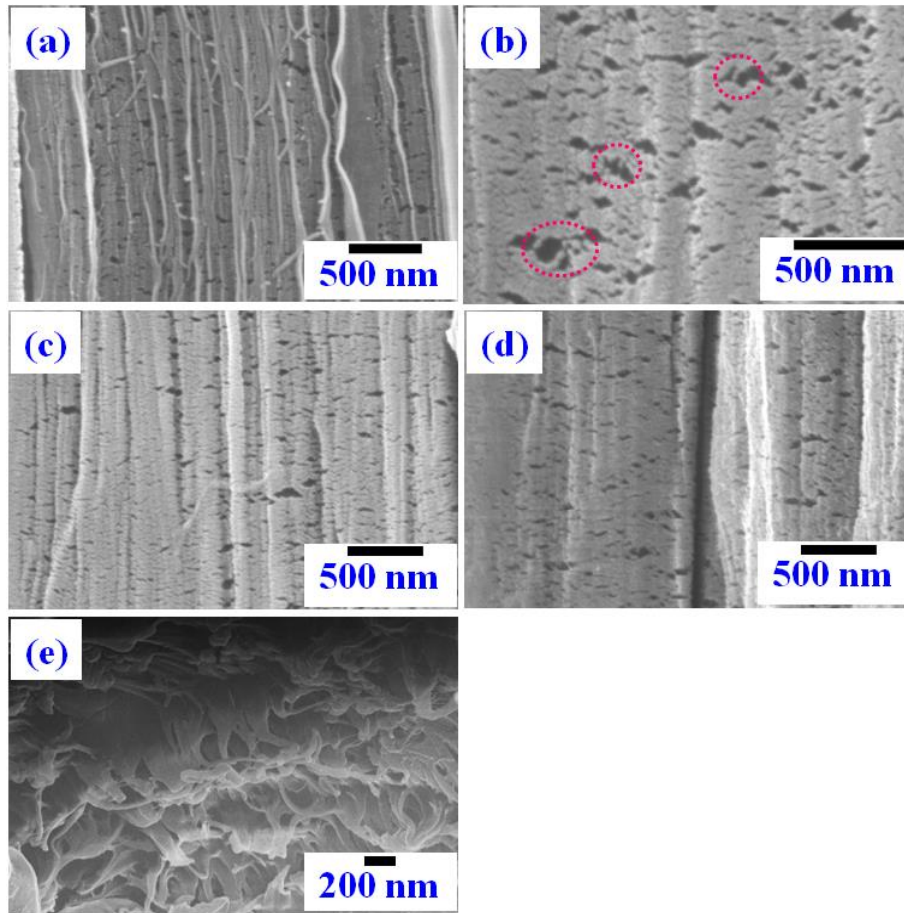


图 3.13 二级拉伸纤维的 SEM 表面形貌：(a) 应变速率为  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $115 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；(b) 应变速率为  $10 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $115 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；(c) 应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；(d) 应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，(纤维轴向为竖直方向)；(e) 纤维断面形貌

图 3.13 展示了几个比较典型的纤维结构，其中表面形貌图中纤维轴向为竖直方向。图 3.13a 和 b 分别是在应变速率为  $0.1 \text{ s}^{-1}$  和  $10 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $115 \text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下拉伸纤维的表面形貌。应变速率很低时，纤维表面较粗糙，

仔细观察发现表面上分布着垂直于纤维轴向密集排列的片晶，且片晶之间产生较多狭长的孔洞，孔长度约为 100 nm。应变速率很高时，片晶与片晶之间的孔洞被拉开，一些片晶甚至被拉破 (图 3.13b 中的红色线框所示)，此时孔的尺寸约为 100-300 nm。图 3.13 c 和 d 分别是在拉伸温度为 100 °C 和 130 °C，应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3 条件下拉伸纤维的表明形貌。100 °C 拉伸纤维表面呈现独立的串晶结构，在串晶内的片晶之间产生较多狭长孔洞，孔长度约 100-200 nm。而 130 °C 拉伸纤维因高温熔融缘故，表面只呈现相互连接的片晶结构，片晶之间同样分布着狭长的孔洞，孔长度约为 100-200 nm。考虑到纤维直径只有几十微米，存在较大的表面张力，这样纤维很容易形成皮芯结构。第二章也已经证实纤维皮芯结构的存在。这里同样制得了纤维的断面结构，如图 3.13e 所示，排列松散的片晶交织在一起形成骨架，这些骨架构成了大的片晶网络，网络之间产生较大的孔体积。这种特殊结构既能使纤维满足较高的强度和模量，又使纤维产生较高的孔隙率和比表面积。

### 3.3.4 纤维孔隙率

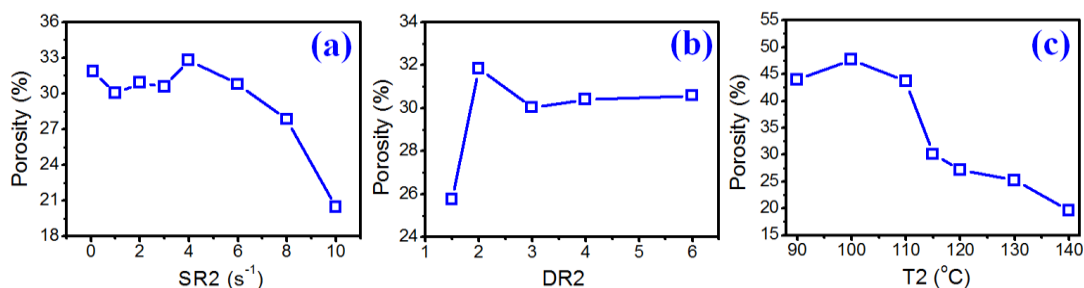


图 3.14 二级拉伸纤维孔隙率与 (a) 应变速率，(b) 拉伸比和 (c) 拉伸温度的关系

通过二甲苯溶剂填充纤维实验测定不同拉伸条件下纤维的孔隙率，结果如图 3.14。对不同应变速率的纤维 (图 3.14a)，随应变速率增大，纤维孔隙率逐渐降低，说明较高的应变速率会导致片晶来不及变形而发生破坏，新片晶的密堆积导致孔体积减少。因此拉伸应变速率不易太高，结合纤维的力学性能和微观结构，应变速率为  $1-2 \text{ s}^{-1}$  为宜。对不同拉伸比的纤维，随应变速率增大，孔隙率先迅速升高后基本不变。在该拉伸范围内纤维强度和模量均线性增大，分子链逐渐被拉直，堆叠片晶长周期变大。因此较适宜的拉伸比为 3-6。对不同拉伸温度的纤维，温度不超过 110 °C 时，纤维孔隙率基本不变，高于 110 °C 时，孔隙率迅速降低。这说明温度较高，片晶部分熔融，导致孔洞较少。结合纤维力学

性能与微观结构,最佳拉伸温度为 100 °C。根据本实验所采用的二级拉伸工艺,拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ,拉伸比为 3,拉伸温度为 100 °C 时可获得强度和孔隙率最佳的纤维,此时纤维拉伸强度为 1.63 GPa,模量为 10.5 GPa,孔隙率为 47.7 %。

### 3.4 本章小结

本章介绍了通过一级高温拉伸冻胶原丝、定长萃取和干燥、二级高温拉伸萃取后纤维的工艺流程,研究了不同拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度下冻胶纤维的微观结构演变过程、萃取后纤维的微观结构及孔隙率、二级高温拉伸纤维的微观结构演变过程、力学性能和孔隙率。具体总结如下:

(1) 一级拉伸冻胶纤维。由于纤维内含有大量溶剂,拉伸过程中始终伴随着分子链滑移。当拉伸应变速率和拉伸比较低时,主要发生分子链取向;随应变速率和拉伸比增大,溶剂润滑效应显著,主要发生分子链滑移。

(2) 冻胶纤维经萃取干燥处理后产生大量孔洞,孔隙率可达 60~70 %。同时萃取干燥过程使纤维结构规整性变差。

(3) 二级拉伸萃取后纤维。以较低的应变速率拉伸时,分子链在拉伸应力和拉伸温度的作用下逐渐被拉伸并进行规整排列,纤维拉伸强度和模量均线性增加,孔隙率基本不变;应变速率较高时,折叠链片晶和部分缠结的分子链发生滑移和断裂,模量降低,孔隙率也逐渐降低。拉伸初期,较为疏松的非晶区分子链伸展,纤维拉伸强度和模量稍微增大,孔隙率迅速增大;随拉伸比增大,分子链趋于紧密排列,缺陷减少,部分折叠链片晶向伸直链晶转变,纤维拉伸强度和模量几乎呈线性增大,此时孔隙率较稳定。不同拉伸温度拉伸纤维,随温度升高,片晶熔融过程显著,纤维强度和模量降低,纤维孔隙率也随之降低。SEM 结果显示纤维表面呈串晶结构,片晶之间分布孔洞。芯层松散堆积的片晶构成多孔网络骨架。

综合本实验拉伸工艺条件,在一级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ,拉伸比为 10,拉伸温度为 110 °C 条件下拉伸冻胶纤维,经定长萃取和干燥处理,在二级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ,拉伸比为 3,拉伸温度为 100 °C 条件下拉伸萃取后纤维,可使最终纤维获得最佳的力学强度和孔隙率,此时纤维拉伸强度为 1.63 GPa,模量为 10.5 GPa,孔隙率为 47.7 %。

## 4 总结与展望

### 4.1 总结

本文以初纺冻胶纤维为原料，采用一级拉伸冻胶原丝、定长萃取干燥、二级拉伸萃取后纤维的拉伸成型工艺制得了高强多孔 UHMWPE 纤维。研究了纤维在不同拉伸阶段的结构演变过程，分析拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度对纤维拉伸强度、模量和孔隙率的影响。主要工作如下：

1. 搭建一套可实现多功能性的纤维连续拉伸装置，拉伸冻胶原丝并进行萃取和干燥处理，结果表明增大应变速率和拉伸比均促进纤维强度和模量的增加。萃取后纤维存在皮芯结构，皮层为沿纤维轴向松散堆叠的片晶，芯层为多孔网络，纤维孔隙率高达 54.8 %。

2. 采用不同拉伸比和拉伸温度高温拉伸萃取后纤维，拉伸过程中纤维逐渐发生片晶破碎再结晶、折叠链片晶向微纤转变和微纤滑移。纤维拉伸强度和模量逐渐增大，孔隙率先基本不变后迅速降低；随拉伸温度升高，除了拉伸诱导结晶外，同时高温促使片晶发生熔融再结晶。拉伸比较低的纤维熔点相对较低，随温度升高片晶更易熔融。纤维强度和模量逐渐减小，孔隙率逐渐降低。实验结果表明，制备高强多孔 UHMWPE 纤维的最佳拉伸工艺条件为：一级室温拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 10；二级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，对应纤维拉伸强度为 1.31 GPa，模量为 10.1 GPa，孔隙率为 35 %。综合以上分析提出了纤维在两级拉伸过程中微观结构演变模型。

3. 一级高温拉伸冻胶原丝。不同应变速率拉伸纤维时分子链主要有三种运动形式：松弛、取向和滑移。低应变速率( $0.1-1 \text{ s}^{-1}$ ) 下分子链主要发生取向和松弛，应变速率增大，取向作用会变显著；应变速率为  $3-8 \text{ s}^{-1}$ ，分子链同时发生松弛、取向和滑移过程，但取向作用更显著；应变速率为  $10-20 \text{ s}^{-1}$ ，分子链滑移效应显著。不同拉伸比拉伸纤维，拉伸初期，非晶区分子链伸展，长周期迅速增大；进一步拉伸，纤维逐渐发生晶体破碎、折叠链片晶向微纤转变、新片晶生长和微纤滑移；拉伸比很大时，微纤滑移显著。冻胶纤维经萃取干燥处理后结构规整性变差，萃取后纤维产生大量孔洞，孔隙率在 60-70 % 之间。

4. 二级高温拉伸萃取后纤维。不同应变速率拉伸纤维，应变速率低于  $2 \text{ s}^{-1}$  时，分子链沿纤维轴向取向，纤维拉伸强度和模量均增大；应变速率超过  $2 \text{ s}^{-1}$ ，

片晶发生破碎再结晶，纤维拉伸强度增大趋势缓慢，模量基本不变，孔隙率降低。不同拉伸比拉伸纤维，分子链趋于紧密排列，部分折叠链片晶向伸直链晶转变，纤维拉伸强度和模量近线性增大，孔隙率先增大后几乎不变。不同拉伸温度拉伸纤维，随温度升高，片晶熔融趋势显著，纤维强度和模量均降低，孔隙率降低。二级拉伸纤维表面呈串晶结构，片晶之间以孔洞形式存在。芯层为纤维状多孔网络。实验结果表明，制备高强多孔 UHMWPE 纤维的最佳拉伸工艺条件为：一级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 10，拉伸温度为  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ；二级拉伸应变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$ ，拉伸比为 3，拉伸温度为  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，此时纤维拉伸强度为  $1.63 \text{ GPa}$ ，模量为  $10.5 \text{ GPa}$ ，孔隙率为  $47.7 \%$ 。

本课题采用两种不同的拉伸成型工艺分别制得了同时具备高强度和高孔隙率的 UHMWPE 纤维，并揭示了纤维在不同拉伸条件下微观结构的演变过程，研究了纤维的力学强度和孔隙率的变化关系，该研究工作可为将来制备结构与性能更优异的多孔纤维提供理论指导。

## 4.2 展望

本文在冻胶原丝法制备 UHMWPE 纤维的基础上，采用两级拉伸法制备同时具有高强度和高孔隙率的纤维，通过调控拉伸应变速率、拉伸比和拉伸温度探究拉伸成型工艺条件对纤维微观结构、力学性能和孔隙率的影响。该工作可为今后优化高强多孔纤维的结构与性能提供理论指导，但目前工作还不够完善，有些问题尚待解决。

(1) 实验中纤维的皮芯结构较为明显，纤维皮层的孔洞尺寸为几十纳米到一百纳米，对纤维进行接枝处理时，体积较大的基团难以进入纤维内部，这样导致纤维吸附面积大大降低。因此，需要进一步改善实验方法，尽量增加纤维皮层结构的孔尺寸；

(2) 针对已经制得的高强多孔 UHMWPE 纤维，下一步通过对纤维进行改性处理，在 PE 大分子主链上接枝高选择性吸附树脂，比如丙烯酸、丙烯腈等，生成丙烯酰胺、偕胺肟类等共聚物，从而对铀、重金属等实现高选择性吸附，以进行海水提铀和治理水体环境污染等。



## 参考文献

- [1] Kalb B, Pennings A. Maximum strength and drawing mechanism of hot drawn high molecular weight polyethylene[J]. *J Mater Sci*, 1980, 15(10): 2584-2590
- [2] Smith P, Lemstra P J. Ultra-high-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing[J]. *J Mater Sci*, 1980, 15(2): 505-514
- [3] Smook J, Flinterman M, Pennings A. Influence of spinning/hot drawing conditions on the tensile strength of porous high molecular weight polyethylene[J]. *Polym Bull*, 1980, 2(11): 775-783
- [4] 陈自力, 刘兆峰. 聚乙烯冻胶丝萃取超拉伸的研究[J]. *中国纺织大学学报*, 1993, 19(6): 68-74
- [5] Berger L, Kausch H, Plummer C. Structure and deformation mechanisms in UHMWPE-fibres[J]. *Polymer*, 2003, 44(19): 5877-5884
- [6] 刘功德. 超高分子量聚乙烯的加工与高性能化研究[D]. [博士学位论文]. 成都: 四川大学, 2003
- [7] 刘广建. 超高分子量聚乙烯的改性及摩擦磨损研究[J]. *塑料*, 2000, 29(1): 35-37
- [8] 李启厚, 刘志宏. UHMWPE 结晶形态对冲击性能的影响[J]. *现代塑料加工应用*, 2000, 12(1): 10-13
- [9] 张多默, 李启厚. 超高分子量聚乙烯热降解行为与冲击性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(2): 144-147
- [10] Muratoglu O K, Bragdon C R, O'Connor D O, et al. Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE)[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(16): 1463-1470
- [11] McKellop H, Shen F, Lu B, et al. Development of an extremely wear-resistant ultra high molecular weight polyethylene for total hip replacements[J]. *J Orthopaed Res*, 1999, 17(2): 157-167
- [12] Pal K, Bag S, Pal S. Development of porous ultra high molecular weight polyethylene scaffolds for the fabrication of orbital implant[J]. *J Porous Mat*, 2008, 15(1): 53-59
- [13] Yeh J-t, Tsai C-C, Wang C-K, et al. Ultradrawing novel ultra-high molecular weight polyethylene fibers filled with bacterial cellulose nanofibers[J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 1-10
- [14] Ruan S, Gao P, Yu T. Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes[J]. *Polymer*, 2006, 47(5): 1604-1611
- [15] 袁承军. 高性能纤维和材料在防弹衣上的应用[J]. *中国个体防护装备*, 2005, (3): 28-29
- [16] 许元巨. 美国开发超高强聚乙烯纤维产业用纺织品[J]. *产业用纺织品*, 1998, (2): 13
- [17] 罗益锋. 主要高新技术纤维的最新发展[J]. *高科技纤维与应用*, 2012, 37(5): 1-7
- [18] 尹晔东. 超高分子量聚乙烯纤维的发展状况[J]. *化工新型材料*, 2009, 36(10): 51-53
- [19] 罗益峰. 近期国外高强高模纤维发展概况[J]. *高科技纤维与应用*, 2011, 36(6): 1-4

- [20] 罗益峰. 世界超高相对质量聚乙烯纤维发展概况与对策建议[J]. 高科技纤维与应用, 1999, 10(5): 13-18
- [21] 于俊荣. 高强高模聚乙烯纤维成形机理与工艺研究[D]. [博士学位论文]. 上海: 东华大学, 2002.
- [22] 沈镇平. 东华大学研制成功超高相对分子质量聚乙烯纤维[J]. 合成纤维, 2006, 35(7): 3-3
- [23] 达巍峰. 超高分子量聚乙烯纤维产业现状与发展[J]. 新材料产业, 2011, (9): 17-20
- [24] 梁子青, 王弢. “孚泰”牌 UHMWPE 纤维的性能与应用[J]. 纺织科学研究, 2002, (3): 14-18
- [25] 李斌太, 邢丽英, 周正刚等. 高性能蒙皮材料力学性能研究[J]. 材料工程, 2010, (12): 1-4
- [26] 汪家铭. 高强高模聚乙烯纤维生产现状与市场前景[J]. 化工文摘, 2008, (6):21-24
- [27] 陈兵. 超高分子量聚乙烯纤维实现自主生产[J]. 上海塑料, 2009, (1): 14-14
- [28] Weeks N E, Porter R S. Mechanical properties of ultra-oriented polyethylene[J]. J Polym Sci Pol Phys, 1974, 12(4): 635-643
- [29] Southern J H, Porter R S. The properties of polyethylene crystallized under the orientation and pressure effects of a pressure capillary viscometer[J]. J Appl Polym Sci, 1970, 14(9): 2305-2317
- [30] 于俊荣, 闵惠玲. HMWPE 增塑熔纺纤维的萃取工艺[J]. 合成纤维工业, 2001, 24(3): 1-4
- [31] 俞波, 刘兆峰. 高相对分子质量 PE 的增塑熔融纺丝: I. 纺丝工艺[J]. 合成纤维工业, 1997, 20(6): 16-20
- [32] 闵惠玲, 于俊荣. 超高分子量聚乙烯熔纺丝的拉伸行为及其对结构性质的影响[J]. 合成技术及应用, 1997, 12(3): 25-30
- [33] Zwijnenburg A, Pennings A. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions III. Polyethylene crystals in Couette flow[J]. Colloid Polym Sci, 1976, 254(10): 868-881
- [34] Zwijnenburg A, Van Hutten P, Pennings A, et al. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions V.: Structure and morphology of fibrillar polyethylene crystals[J]. Colloid Polym Sci, 1978, 256(8): 729-740
- [35] Smook J, Torfs J, Van Hutten P, et al. Ultra-high strength polyethylene by hot drawing of surface growth fibers[J]. Polym Bull, 1980, 2(5): 293-300
- [36] Barham I P, Keller A. High-strength polyethylene fibres from solution and gel spinning[J]. J Mater Sci, 1985, 20(7): 2281-2302
- [37] Smook J, Pennings A. Preparation of ultra-high strength polyethylene fibres by gel-spinning/hot-drawing at high spinning rates[J]. Polym Bull, 1983, 9: 75-80
- [38] Hill M, Barham P, Keller A. On the hairdressing of shish-kebabs[J]. Colloid Polym Sci, 1980, 258(9): 1023-1037
- [39] Ohta Y, Murase H, Hashimoto T. Structural development of ultra-high strength polyethylene fibers: Transformation from kebabs to shishes through hot-drawing process of gel-spun

- fibers[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 2010, 48(17): 1861-1872
- [40] Huang W, Wang Y, Xia Y. Statistical dynamic tensile strength of UHMWPE-fibers[J]. *Polymer*, 2004, 45(11): 3729-3734
- [41] 潘力军, 胡祖明. 超高分子量聚乙烯冻胶纤维伸流变性能的研究[J]. *中国纺织大学学报*, 1993, 19(6): 62-67
- [42] 张宇峰, 安树林. 超拉伸过程中 UHMWPE 冻胶丝结构与性能关系的研究[J]. *天津工业大学学报*, 2002, 21(2): 43-45
- [43] 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 Polym Sci*, 1984, 262(9): 712-722
- [44] Hobeika S, Men Y, Strobl G. Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate)[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1827-1833
- [45] 于俊荣, 胡祖明, 刘兆峰. 超拉伸 UHMWPE 纤维的结晶结构及其形成机理[J]. *合成纤维工业*, 2005, 27(6): 7-10
- [46] 潘力军, 刘兆峰, 胡祖明等. 超高倍拉伸聚乙烯凝胶纤维熔融行为的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1993, 9(3): 89-92
- [47] 于俊荣, 杨新戈. 高密度聚乙烯熔纺纤维的拉伸工艺[J]. *合成纤维工业*, 1999, 22(2): 1-5
- [48] Smook J, Pennings A. The effect of temperature and deformation rate on the hot-drawing behavior of porous high-molecular-weight polyethylene fibers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27(6): 2209-2228
- [49] Pennings A, Kiel A. Fraction of polymers by crystallization from solutions, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. *Kolloid Z u Z Polymere*, 1965, 205: 160-162
- [50] Lindenmeyer P. A molecular theory of polymer chain folding[J]. *J Polym Sci Pol Sympo* 1967, 20(1): 145-158
- [51] Keller A, Machin M. Oriented crystallization in polymers[J]. *J Macromol Sci B*, 1967, 1(1): 41-91
- [52] Pennings A, Mark J, Kiel A. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution III. morphology[J]. *Kolloid Z u Z Polymere*, 1970, 237(2): 336-358
- [53] Strobl G R. *The physics of polymers*[M]. New York: Springer, 1997.175-178
- [54] Men Y, Strobl G. Critical strains determining the yield behavior of s-PP[J]. *J Macromol Sci B*, 2001, 40(5): 775-796
- [55] Men Y, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Phys Rev Lett.*, 2003, 91(9): 095502
- [56] 陈自力, 刘兆峰, 胡祖明. 超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 凝胶纤维串晶结构形成机理的研究[J]. *中国纺织大学学报*, 1992, 18(1): 12-18
- [57] Bartczak Z, Lezak E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various

- polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression[J]. *Polymer*, 2005, 46(16): 6050-6063
- [58] Bowden P, Young R. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *J Mater Sci.*, 1974, 9(12): 2034-2051
- [59] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. *J Mater Sci*, 1971, 6(6): 490-508
- [60] Young R, Bowden P, Ritchie J, et al. Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene[J]. *J Mater Sci*, 1973, 8(1): 23-36
- [61] Galeski A, Bartczak Z, Argon A, et al. Morphological alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high-density polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(21): 5705-5718
- [62] Flory P J. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*, 1978, 272226-272229
- [63] Wu W, Wignall G, Mandelkern L. A SANS study of the plastic deformation mechanism in polyethylene[J]. *Polymer*, 1992, 33(19): 4137-4140
- [64] Keller A, Pope D. Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene[J]. *J Mater Sci*, 1971, 6(6): 453-478
- [65] Peterlin A, Meinel G. Small-angle X-ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene. III. Small draw ratios[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1971, 142(1): 227-240
- [66] Hiss R, Hobeika S, Lynn C, et al. Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(13): 4390-4403
- [67] Jiang Z, Tang Y, Rieger J, et al. Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering studies[J]. *Polymer*, 2009, 50(16): 4101-4111
- [68] Tang Y, Jiang Z, Men Y, et al. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*, 2007, 48(17): 5125-5132
- [69] Jiang Z, Tang Y, Rieger J, et al. Two lamellar to fibrillar transitions in the tensile deformation of high-density polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(10): 4727-4732
- [70] Reed P, Zhao G. Structural deformation in polyethylene during cold-drawing[J]. *J Mater Sci*, 1982, 17(11): 3327-3335
- [71] Phillips P, Philpot R. Direct evidence for melting during drawing of polyethylene[J]. *Polymer communications*, 1986, 27(10): 307-309
- [72] Oshita K, Sabarudin A, Takayanagi T, et al. Adsorption behavior of uranium (VI) and other ionic species on cross-linked chitosan resins modified with chelating moieties[J]. *Talanta*, 2009, 79(4): 1031-1035
- [73] Sakamoto N, Kano N, Imaizumi H. Biosorption of uranium and rare earth elements using biomass of algae[J]. *Bioinorg chem appl*, 2008, 2008: 1-8

- [74] Sodaye H, Nisan S, Poletiko C, et al. Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants[J]. *Desalination*, 2009, 235(1): 9-32
- [75] Das S, Pandey A, Athawale A, et al. Chemical aspects of uranium recovery from seawater by amidoximated electron-beam-grafted polypropylene membranes[J]. *Desalination*, 2008, 232(1): 243-253
- [76] 陈慧贞, 蒋安兆. 海水提铀水合氧化钛吸附剂的研究: HTO 表面的研究[J]. *海洋学报*, 1990, 12(3): 333-339
- [77] 沈江南, 林龙, 陈卫军等. 吸附法海水提铀材料研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 30(12): 2586-2592
- [78] 陆春海, 倪师军, 张成江等. 利用吸附法从水中提铀的技术及其研究进展[J]. *矿物学报*, 2011, 273-274
- [79] Duling I N, Merges Jr J C. Method of making porous objects of ultra high molecular weight polyethylene[P]. USA, 3954927, 1976-05-04
- [80] Kalb B, Pennings A. Hot drawing of porous high molecular weight polyethylene[J]. *Polymer*, 1980, 21(1): 3-4
- [81] Kalb B, Pennings A. Spinning of high molecular weight polyethylene solution and subsequent drawing in a temperature gradient[J]. *Polym Bull*, 1979, 1(12): 871-876
- [82] Hsiao B S, Yang L, Somani R H, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(11): 117802
- [83] 刘兆峰, 陈自力, 于翠华等. 超高分子量聚乙烯冻胶纤维萃取干燥工艺的研究[J]. *合成纤维工业*, 1993, 16(2): 25-30
- [84] Tian Y, Zhu C, Gong J, et al. Lamellae break induced formation of shish-kebab during hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene precursor fibers investigated by in situ small angle X-ray scattering[J]. *Polymer*, 2014, 55(16): 4299-4306
- [85] Hoogsteen W, Ten Brinke G, Pennings A. SAXS experiments on voids in gel-spun polyethylene fibres[J]. *J Mater Sci*, 1990, 25(3): 1551-1556
- [86] Jian T, Shyu W D, Lin Y T, et al. Spinning and drawing properties of ultrahigh--molecular--weight polyethylene fibers prepared at varying concentrations and temperatures[J]. *Polym Eng Sci*, 2003, 43(11): 1765-1777
- [87] 颜廷姿. 伸展流变装置的研制与伸展诱导的高分子结晶[D]. [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010
- [88] Liu Y, Zhou W, Cui K, et al. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer[J]. *Rev Sci Instrum*, 2011, 82(4): 045104
- [89] 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
- [90] Cui K, Meng L, Ji Y, et al. Extension-Induced Crystallization of Poly (ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 677-686
- [91] Keum J K, Zuo F, Hsiao B S. Formation and stability of shear-induced shish-kebab structure

- in highly entangled melts of UHMWPE/HDPE blends[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4766-4776
- [92] Liu D, Tian N, Huang N, et al. Extension-Induced Nucleation under Near-Equilibrium Conditions: The Mechanism on the Transition from Point Nucleus to Shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(19): 6813-6823
- [93] Peterlin A, Plastic deformation of unoriented crystalline polymers under tensile load[J]. *Adv Polym Sci Eng*, 1972, 1-19.
- [94] Tian N, Zhou W, Cui K, et al. Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7704-7712
- [95] Talibuddin S, Runt J, Liu L-Z, et al. Microstructure development and crystallization of poly (ethylene oxide) and melt-miscible PEO blends[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(5): 1627-1634
- [96] Pennings A, Smook J, De Boer J, et al. Process of preparation and properties of ultra-high strength polyethylene fibers[J]. *Pure Appl Chem*, 1983, 55(5): 777-798
- [97] 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, 1(2): 171-177
- [98] Peterlin A. Plastic deformation of polymers with fibrous structure[J]. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253(10): 809-823
- [99] Dijkstra D, Pennings A. The role of taut tie molecules on the mechanical properties of gel-spun UHMWPE fibres[J]. *Polym Bull*, 1988, 19(1): 73-80
- [100] Cui K, Meng L, Tian N, et al. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-5486
- [101] Jiang Z, Tang Y, Men Y, et al. Structural evolution of tensile-deformed high-density polyethylene during annealing: scanning synchrotron small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(20): 7263-7269
- [102] Men Y, Rieger J, Lindner P, et al. Structural changes and chain radius of gyration in cold-drawn polyethylene after annealing: Small-and wide-angle X-ray scattering and small-angle neutron scattering studies[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(35): 16650-16657
- [103] Liu L, Hsiao B, Fu B, et al. Structure changes during uniaxial deformation of ethylene-based semicrystalline ethylene-propylene copolymer. 1. SAXS study[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(6): 1920-1929

## 个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

### 个人简历

刘红利，女，1988.08

2008.09-2012.07 郑州大学 材料科学与工程学院 工学学士学位

2012.09-2015.07 郑州大学 材料科学与工程学院 工学硕士学位

2013.04-2015.04 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室 联合培养硕士

### 研究项目

1. 酸刻蚀玻纤/等规聚丙烯复合材料界面结晶研究
2. 高强多孔超高分子量聚乙烯纤维的拉伸工艺及结构与性能研究

### 论文

1. **Liu H**, Lv F, Li J, Cao T, Wan C, Zhang W, Li L, Zheng G, Shen C. A two-stage drawing process to prepare high strength and porous ultrahigh molecular weight polyethylene fibers: cold-drawing and hot-drawing[J]. Submitted
2. Xie M, Chang B, **Liu H**, Dai K, Zheng G, Liu C, Shen C, Chen J. Enhanced  $\beta$ -crystal formation of isotactic polypropylene under the combined effects of acid-corroded glass fiber and preshear[J]. Polymer Composites, 2013, 8: 1250-1260
3. **刘红利**, 谢满存, 陆波等. 等规聚丙烯/酸刻蚀无碱玻纤复合材料的界面结晶行为[J]. 上海塑料, 2013, 161: 30-34

### 专利

李良彬, 曹田, **刘红利**等. 一种超高分子量聚乙烯多孔纤维的制备方法[P]. 申请号 201510160662. X.

### 其他

2014年6月获南京大学高分子先进热分析技术研讨会“优秀海报奖”.

## 致谢

春风袭卷书屋，夏花垂入眼帘。蓦然回首，三年硕士生涯转瞬即逝，一幅幅画面浸入脑海，有导师的辛勤指导，同学的交流互助，朋友的温馨呵护，亲人的时刻叮嘱。

硕士生涯选择了校外联合培养，倍感幸运，有机会得到两位导师的悉心指导。首先向我的导师申长雨院士致以崇高的敬意，感谢申老师给予我学习的机会。相距虽远，但您的言谈举止和您认真、专注、自信的精神气质是我所崇敬的，也是我内心所无法超越的。有机会做您的学生，今生无憾。

其次，特别感谢刘春太教授、郑国强教授和代坤副教授对我的指导和帮助。感谢郑州大学材料科学与工程学院给予我研究生学习的机会，每年的奖学金支持，助我顺利完成学业。

最后，特别感激我在中国科学技术大学国家同步辐射实验室联合培养的导师李良彬研究员。对您的感激之情，无以言表。能够成为您的学生是我在学习生涯中最大的荣幸。您对待科研工作的严肃认真与专注、对待生活的幽默风趣与乐观，对待学生如待子女般的关心与疼爱，都是我最乐于学习和向往的。感谢您在研究经费、仪器设备和生活资金等方面给予的支持，帮助我顺利完成科研工作。

感谢国家同步辐射实验室的张文华老师在论文写作与修改方面的悉心指导和帮助，还有戚泽民老师、陈亮老师、吴利徽老师、黄宁东老师在实验方面的关心与指导，感谢汪啸老师和周银贵老师在装置控制程序调控方面给予的指导和帮助。

感谢上海光源和中科院宁波材料技术与工程研究所在实验方面给予的帮助。

在科大联合培养期间得到崔昆朋师兄、刘艳萍师姐、周韦明师兄、刘栋师兄、田楠师兄、孟令蒲师兄等在实验和生活上的指导和帮助，感谢你们。特别感谢纺丝组合作伙伴：曹田、李静、吕飞、万彩霞的合作与支持。感谢王震、李静、卢杰、李薛宇、徐佳丽等好友在工作和生活中的关心与支持。

在郑州大学期间得到石素宇师姐、张娜师姐、谢满存师兄、常宝宝师兄、刘双阳师姐、刘忠柱师姐等在实验和生活上的指导与关心。还有陆波、冯跃战、潘亚敏、郑海丽、吴沙沙、韦越、李一龙、徐亚虎等同学的帮助，再次真心地感谢你们，祝福你们，工作生活更上一层楼。

感谢室友雷君、屈莹莹、葛连方在生活中的关心照顾、支持与帮助。

感谢我的父母不辞劳苦养育我、关心支持我到现在，还有哥哥、姐姐对我无微不至的关怀与照顾。有了你们，才有我的现在。祝你们一生平安幸福。

刘红利  
2015年4月