

· 研究论文 ·

不同分子量超高分子量聚乙烯凝胶纺丝和纤维成型加工工艺研究

金帅^{1,2,3} 鲁瑞瑶¹ 闫婧瑶¹ 薛彦虎^{1,2*}

(天津科技大学¹ 化工与材料学院² 生物基纤维材料全国重点实验室 天津 300457)

(³山东如意恒成产研新材料科技有限公司 济宁 272000)

摘要 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维的高性能化是高强高模聚合物纤维领域的关键问题,而原料分子量、微观结构与加工路径之间的协同机制仍不清晰.本研究以不同分子量纺丝级UHMWPE为对象,基于凝胶纺丝与多阶段牵伸这一非平衡过程,系统揭示了原料结构、链拓扑演化与牵伸行为之间的内在关联.结果表明,单纯提高分子量难以直接提升力学性能,其优势需通过缠结解构与取向重组加以释放.粒径分布集中且孔结构适中的原料更有利于形成稳定凝胶网络.通过调控螺杆温度与转速,不同初始黏均分子量的冻胶纤维可被调控至约 $3.60 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,但不同温度—剪切路径会引入非平衡链拓扑结构,并在牵伸过程中产生拓扑记忆效应,持续影响链柔顺性与力学性能,链柔顺性较高的中等分子量体系更有利于实现高倍牵伸取向.本工作为高性能UHMWPE纤维的工程化制备提供了新的设计思路.

关键词 超高分子量聚乙烯;凝胶纺丝;拓扑记忆效应;牵伸动力学;力学性能

引用: 金帅,鲁瑞瑶,闫婧瑶,薛彦虎.不同分子量超高分子量聚乙烯凝胶纺丝和纤维成型加工工艺研究.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26034.

Citation: Jin, S.; Lu, R. Y.; Yan, J. Y.; Xue, Y. H. Study on gel spinning and fiber formation processing technology of ultra-high molecular weight polyethylene with different molecular weights. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26034.

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维,以其卓越的比强度、高模量、优异的耐冲击性和化学稳定性,在高端防护装备、海洋工程、航空航天及生物医疗等领域具有不可替代的战略价值.其性能的核心来源于极高的分子量(百万级),这赋予了分子链极长的构建单元,但也同时导致了严重的链缠结与极高的熔体黏度,使得传统的熔融纺丝技术几乎失效.目前,工业上主要采用凝胶纺丝-超倍热牵伸技术路线来制备高性能UHMWPE纤维,其核心在于通过溶剂稀释并解缠结,再通过极高的牵伸倍数诱导大分子链高度取向与结晶,从而将分子量优势转化为宏观力学性能.

尽管该技术已成功商业化,但面向更高性能的追求,尝试使用更高分子量(如600万以上)的UHMWPE树脂作为原料是进一步提升UHMWPE纤维力学性能的重要思路之一.然而,已有研究表明,UHMWPE的聚合催化剂和工艺对UHMWPE树脂的参数有很大的影响,其初始颗粒形态、缠结密度和热行为等本征特性对后续加工和最终性能有显著影响^[1~3],单纯提高原料分子量并不能提升成品纤维性能.例如Cheng等^[4]研究了黏均分子量区间在 6.62×10^6 至 $1.03 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ UHMWPE树脂参数对纤维的线密度一致性和力学性能的影响,发现窄的分子量分布和粒径分布能显著提高纤维一致性、拉伸强度和弹性模量,而与分子量

2026-02-03 收稿, 2026-03-31 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22273064).

* 通信联系人, E-mail: xueyh@tust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26034; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7598

高低无显著相关性; Wang等^[2,4]通过对凝胶纺丝过程中链运动与结构形成机制的分析发现, 缠结密度及其在加工过程中的演化行为直接决定了后续牵伸过程中分子链取向的有效性, 而并不简单取决于分子量的绝对大小; Wu等^[5]在高度取向UHMWPE纤维体系中的研究进一步证实, 当分子链能够在牵伸过程中充分解缠并实现协同取向时, 纤维的拉伸强度和弹性模量主要受结构完善程度控制, 而与分子量高低之间不存在一一对应关系. 与此同时, 多项研究还指出, 原料颗粒形貌及其溶解与凝胶化行为会显著影响冻胶纤维的结构均匀性, 通过改善UHMWPE在溶剂体系中的溶解行为或调控凝胶结构, 可以有效降低结构缺陷并提高纤维力学性能, 这一过程同样并非依赖于分子量的单调提升^[2,6,7]. 此外, 在高温和强剪切条件下, UHMWPE分子链在加工过程中不可避免地发生断裂与重排, 合理控制这一过程可使分子量稳定在有利于牵伸的区间, 从而获得结构更均一、性能更稳定的纤维^[7-9]. 上述研究共同表明, UHMWPE纤维性能的提升依赖于原料结构特征、加工历史与牵伸路径的协同调控, 而非

单纯追求更高的分子量水平. 然而, 不同分子量UHMWPE凝胶纺丝与纤维成型加工工艺的关系尚缺乏系统研究.

本工作剖析了5种不同分子量UHMWPE树脂的颗粒形貌、热性能与力学特性, 系统地在工业中试装置上研究了纺丝温度与机械剪切对分子链断裂的动力学影响, 通过分析不同工艺历史下冻胶纤维的收缩行为来评估其内部链的柔顺性, 进而动态设计与之匹配的牵伸配比、温度与速度梯度, 为UHMWPE纤维的高性能工程化制备提供工艺依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

采用5种具有不同黏均分子量(\bar{M}_v)的纤维级UHMWPE粉末, 其主要物理化学指标如表1所示. 5种原料均来源于中国石化企业, 是在同一工业生产装置上, 在相同催化体系与聚合工艺条件下制备, 仅通过反应条件调控获得不同黏均分子量等级. 所有原料粉末的灰分 $\leq 0.01\%$, 密度 $\approx (930 \pm 10) \text{ kg/m}^3$, 颗粒度($X \pm 20$)目 $\geq 80\%$.

Table 1 Physical parameter of raw materials.

Sample	Intrinsic viscosity $[\eta]$ ($\times 10^3 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	\bar{M}_v * ($\times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Median particle size D_{50} (μm)	Particle size distribution
UH-1#	1.79	391	131.52	0.869
UH-2#	1.91	430	159.95	1.158
UH-3#	2.31	572	165.95	0.978
UH-4#	2.62	692	186.93	0.962
UH-5#	2.99	842	206.90	0.993

* The \bar{M}_v was calculated according to the Mark-Houwink equation $[\eta]=KM^\alpha$, where $K=0.7-0.8$ and $\alpha=0.65-0.70$, as determined by industrial production practice.

实验仪器包括: Mastersizer 3000 激光粒度仪, 英国马尔文帕纳科公司; YG(B)026HC-250 电子织物强力机, 大荣纺织仪器; Discovery25 示差扫描量热仪, 美国TA; JSM-6380LV 扫描电镜, 日本电子株式会社; 摆锤冲击试验机, 深圳市新三思公司; 电子万能试验机, 美特斯(中国); R3202 热压机, 武汉启恩公司; CU-I 纤维细度分析仪, 北京合众视野.

1.2 实验过程

UHMWPE原料的力学性能测试样品采用模具压制标准样条, 压制温度 200°C , 预热 7 min , 保压 10 min , 冷压 5 min . UHMWPE纤维在山东

如意恒成产研新材料科技有限公司工业化生产线上制备, 该生产线采用凝胶纺丝法(湿法), 制备过程: 将UHMWPE粉末倒入含有石蜡油的搅拌釜中, 同时加入质量分数为 0.5% 的抗氧化剂1010和168(巴斯夫, 复配比例 $1:1$), 在 120°C 下搅拌 2 h , 制备成UHMWPE质量分数为 5% 的半稀溶液, 然后将半稀溶液注入双螺杆挤出机中. 针对不同原料控制螺杆最高温度和转速, 通过喷丝板(200 孔, $\phi=1.0 \text{ mm}$)经冷水浴获得具有不同 \bar{M}_v 的初生冻胶原丝. 所有冻胶原丝在恒温恒湿下放置 24 h 后, 在含溶剂状态下进行低温预牵伸(CDR), 随后经充分萃取(碳氢清洗剂, 36.5°C)以去除溶

剂并干燥处理, 再依次进行三段高温热牵伸(HDR), 最终获得成品纤维。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试

原料的拉伸性能按照 GB/T 1040.2—2006《塑料 拉伸性能的测定 第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》进行测试, 样条为1 BA哑铃型, 宽度×厚度为(5.0±0.5) mm×2 mm, 标距为25 mm, 拉伸速度为50 mm/min。

简支梁缺口冲击强度按照 GB/T 1043.1—2008《塑料 简支梁冲击性能的测定 第1部分: 非仪器化冲击试验》进行测试, 不同含量样品测试4个样条, 取平均值作为该样品的简支梁缺口冲击强度, 缺口断面的截面积为无缺口截面的0.8倍, 冲击强度计算公式如式(1):

$$A_k = \frac{A}{bd} \quad (1)$$

其中 A_k 为冲击强度, $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$; A 为冲断试样所消耗的功, J ; b 为试样宽度, mm ; d 为试样厚度, mm 。

UHMWPE纤维的拉伸性能按照ASTM D2256/D2256M-21《Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single-Strand Method》进行测试, 使用气动平压夹具(压力 ≥ 0.4 MPa), 标距长度为250 mm, 预张力0.05 cN/dtex, 拉伸速度为10 mm/min。所有样品测试前在(20±1) °C温度、(65±5)%湿度条件下静置24 h, 每个样品测试10次, 获取强度、模量和断裂伸长率平均值。

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

对UHMWPE原料采用常规扫描电镜(SEM)进行形貌观察。测试前, 将原料样品固定在样品台上, 经适当干燥与清洁处理后, 对其表面进行喷金处理, 随后在常规扫描电镜中观察其表面微观形貌。

1.3.3 示差扫描量热分析(DSC)

通过示差扫描量热仪记录样品的非等温热特性, 所有样品的热表征均在氮气气氛下进行, 将5~8 mg的纤维样品置于铝坩埚中, 在50~180 °C下加热, 升温速率为10 °C/min, 通过DSC获得的结晶度(X_c)计算如下:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{293} \times 100\% \quad (2)$$

其中 ΔH_m 是由DSC实测样品的熔融焓(DSC曲线熔融峰积分面积), 293 J/g是所报道的100%结晶PE的标准熔融焓^[10,11]。

1.3.4 粒径分析

将样品分散于去离子水中, 并加入少量分散剂, 经超声处理形成稳定悬浮液, 测试时, 设置样品折射率为1.54, 控制遮光比在5%~15%, 保持搅拌速度约1000 r/min以确保悬浮均匀, 每个样品进行3次重复测量。

1.3.5 纤维形貌分析

采用纤维细度仪对纤维形貌进行表征, 在光学显微镜模式下, 对纤维的纵向表面形貌及轮廓特征进行观察, 测量精度为1 μm 。

2 结果与讨论

2.1 原料性能分析

2.1.1 原料粒径与溶胀性能分析

UHMWPE树脂的分子量及粒径分布直接决定其在凝胶纺丝过程中的溶胀均匀性和溶液流变稳定性, 这是实现纤维高性能化的前提。由表1可见, 树脂样品的 \bar{M}_w 与原料粒径呈显著正相关关系, 这是因为分子量增加提高了链长, 使得链段之间的物理缠结显著增强, 链段在溶剂中的松弛与迁移能力受到限制, 促使聚合物颗粒在生长阶段保持更大的结构完整性并降低颗粒破碎概率, 最终形成平均粒径更大的树脂颗粒^[12]。

在白油溶剂体系中, UHMWPE树脂的溶胀过程受到2种竞争性动力学机制的共同控制: 一是溶剂分子沿浓度梯度向颗粒内部的扩散过程, 二是高分子链段缠结网络的逐步解构与重排过程。当2种过程速率不匹配时, 容易在颗粒内部产生显著的溶胀梯度。对于粒径过小的UHMWPE树脂, 颗粒表层在早期溶胀过程中易形成高聚合物浓度的致密“溶胀壳层”, 显著阻碍溶剂向内部进一步渗透; 而当粒径较大时, 过长的扩散路径使得溶剂难以在有限时间内到达颗粒核心区域, 导致内部溶胀不足, 从而在后续纺丝过程中诱发气泡缺陷或未完全溶解的凝胶颗粒^[13]。图1展示了5种UHMWPE树脂的粒径分布情况, 与UH-2#相比, UH-1#、UH-3#、UH-4#和UH-5#表现出更为集中的粒径分布, 表明其颗粒内部结构与聚合生长过程具有更高的一致性, 有利于溶剂在颗粒尺度上的同步渗透与溶胀行为的协同演化。

表2给出了5种树脂在200 °C条件下完全溶胀(透明凝胶状态)所需时间。可以看出, UH-1#、

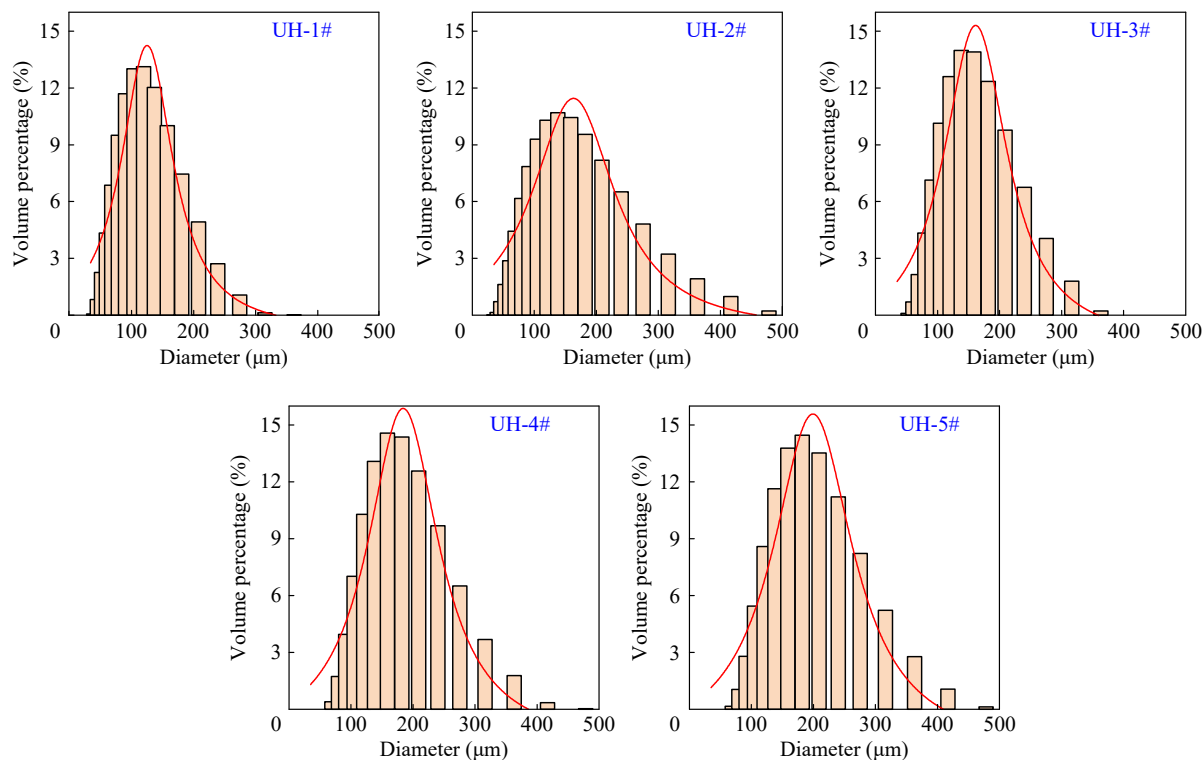


Fig. 1 Particle size distribution curves of UHMWPE powders with different \bar{M}_v .

Table 2 Swelling time of UHMWPE powders with different \bar{M}_v .

Sample	Relative concentration (wt%)	Dissolution temperature (°C)	Swelling time (min)	Swelling level
UH-1#	5%	200	59	Complete swelling
UH-2#	5%	200	66	A small fraction of particles remained
UH-3#	5%	200	55	Complete swelling
UH-4#	5%	200	61	Complete swelling
UH-5#	5%	200	69	A small fraction of particles remained

UH-3#和UH-4#样品分别在59、55和61 min内即可达到体积溶胀平衡,明显低于粒径分布较宽的UH-2#和粒径较大的UH-5#.这一差异表明,粒径分布的集中化不仅缩短了溶剂扩散所需的特征时间,也显著缓解了链段解缠过程中的动力学滞后效应,这一结果与Alexandridis等^[14]的研究结果一致,即粒径大小会破坏溶胀扩散与链段解缠之间的动力学平衡.

2.1.2 微观形貌分析

SEM可以观察不同分子量原料的微观形貌,清晰辨识颗粒表面孔隙结构与缠结状态的差异.如图2所示,UH-1#与UH-5#样品表面较为致密,孔洞数量较少且分布不均;而UH-2#、UH-3#与UH-4#样品表面相对疏松,存在大量的微孔,这些微孔为溶剂分子提供了渗透通道,有利于溶胀

过程的进行.然而,从实际溶胀时间结果(表2)来看,各样品之间并未呈现出与表面孔结构完全对应的变化规律,这说明溶胀行为不仅受表面微观形貌影响,还与粒径分布、分子链缠结程度及晶体结构等多因素共同作用有关.值得注意的是,在放大10000倍的图像中,高分子量样品(UH-4#和UH-5#)颗粒表面可观察到纤维状微晶结构,这表明在聚合过程中已经形成了局部取向结晶,此类微纤晶结构提高了树脂的初始结晶度和熔点,在溶胀阶段限制了溶剂渗透,阻碍凝胶的形成,达到完全溶胀所需时间更长^[15].以上研究表明,UHMWPE的溶胀过程本质上是“溶剂扩散—链解缠—微晶重组”的协同过程:表面孔洞结构控制扩散速率,颗粒大小决定解缠速率,微晶度影响链重排能力,微观结构差异直接导致溶胀

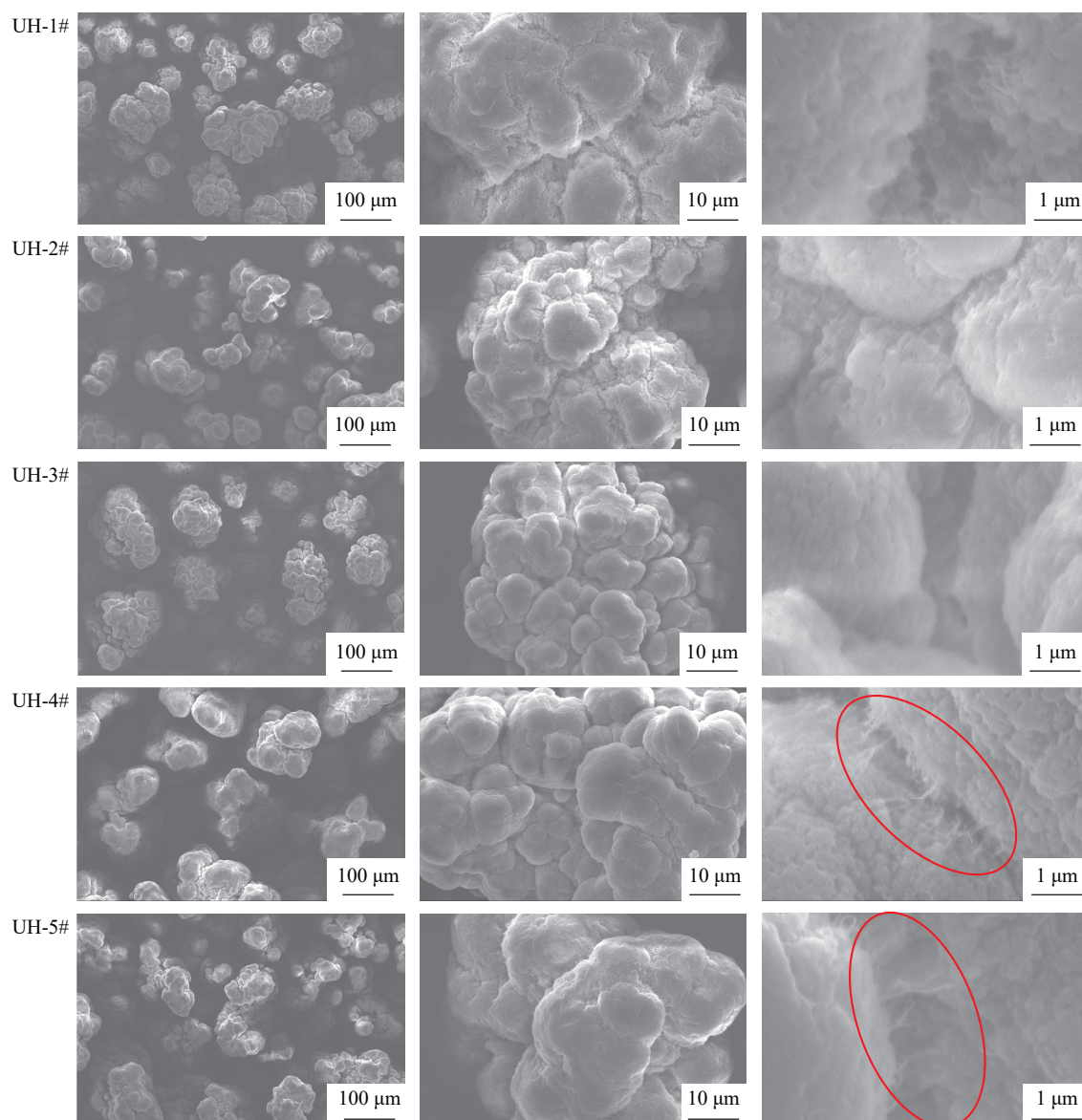


Fig. 2 SEM images of UHMWPE powders with different \bar{M}_n under different magnificants.

行为的宏观差异。

2.1.3 热性能分析

图3(a)和3(b)给出的DSC结果分析发现, 5种UHMWPE原料的熔融曲线均呈现单一熔融峰, 说明样品未表现出明显的多重熔融行为或多晶型转变现象。随着分子量的提高, 熔融峰温度由143.1 °C逐步上升至145.2 °C, 同时结晶度由61.19%提高至71.98%, 熔融焓 ΔH_m 亦呈现增加趋势, 说明高分子量体系中晶区数量及其结构完善程度整体提高。上述结果表明, 分子量增加对UHMWPE的结晶行为具有显著影响, 随着分子链长度的增加, 样品的熔融温度和表观结晶度呈现一定的上升趋势, 这可能与较长分子链在结晶

过程中形成更加稳定的晶区结构或较厚的晶层有关。需要指出的是, 较高的结晶度和熔点虽然有助于提高材料的热稳定性, 但同时也意味着分子链在熔融状态下需要克服更高的有序结构约束才能实现充分松弛。因此, 随着原料分子量的提高, UHMWPE体系在获得更高结晶度和热稳定性的同时, 其完全熔融与链段充分松弛所需的加工温度窗口逐渐上移并趋于收窄, 这为后续凝胶纺丝过程中温度-剪切参数的精细调控提出了更高要求。在分子量UHMWPE体系中, 若熔融与混合过程不充分, 体系中可能仍存在少量未完全熔融或短程有序结构, 这些结构在剪切流动过程中可能被部分保留, 并在随后的流动与成形过

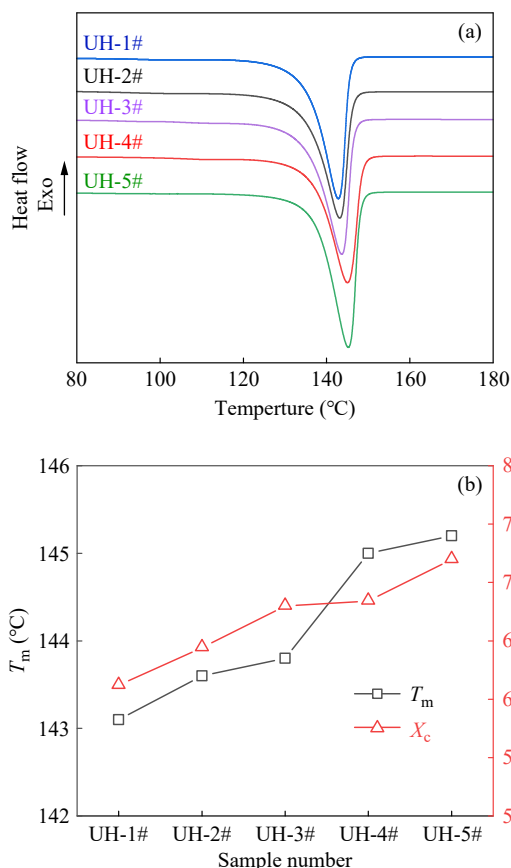


Fig. 3 (a) DSC curves of UHMWPE powders with different \bar{M}_v . (b) Variation of T_m and X_c of UHMWPE powders with different \bar{M}_v .

程中诱导非均匀取向甚至局部提前结晶, 从而不利于获得结构均匀的初生纤维^[2].

2.1.4 力学性能分析

图4给出了5种UHMWPE原料的力学性能测试结果. 可以看出, 随着分子量的提高, 原料树脂的冲击强度、断裂伸长率及拉伸强度呈现出不同程度的下降趋势. 该结果表明, 在未经历取向加工的树脂原料阶段, 分子量的提高并未直接转化为宏观力学性能的提升, 反而在一定程度上削弱了材料的塑性变形能力. 这一现象可能与高分子量UHMWPE在模压加工过程中链段流动能力受限、结构致密化程度不足等因素有关, 因此所得力学性能未必能够充分体现高分子量所带来的潜在优势. 随着分子量升高, 长链分子之间形成更强的拓扑约束, 使链段在外力作用下的协同滑移和松弛过程受到明显抑制, 从而限制了塑性形变的发生. 结合SEM与DSC的分析结果可以看出, 高分子量样品中颗粒表面孔洞数量减少, 同时其结晶度略有提高. 这种结构特征, 容

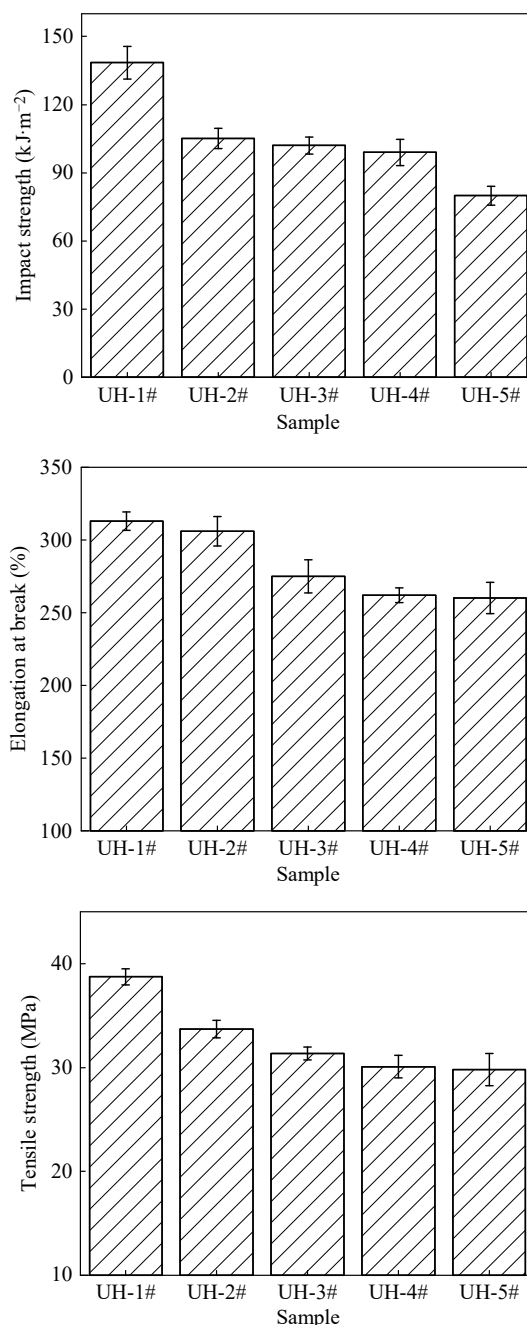


Fig. 4 Mechanical properties of UHMWPE powders with different \bar{M}_v .

易在受力过程中引发局部应力集中, 削弱应力在体系中的连续传递能力, 最终表现为原料阶段力学性能的下降.

因此, 在未取向的初始状态下, 分子量的提高主要强化了链间约束和结构刚性, 而未能有效构建有利于承载与能量耗散的连续结构网络. 这一现象与Smith等^[16]的研究结果一致, 其指出UHMWPE体系在凝胶纺丝与牵伸之前通常表现出高缠结、低可变形性的力学特征, 仅在高度取

向后长链优势才得以体现. 因此, 在溶剂高温溶解过程中分子链逐渐发生松弛并实现一定程度的解缠, 结合后续高倍牵伸过程中进一步实现高度取向和结构重排后, 长链分子在承载能力和能量传递方面的潜在优势才能得以充分释放.

2.2 纺丝条件对结构演化影响分析

UHMWPE 凝胶纺丝过程中, 温度与机械剪切是决定体系流变稳定性与分子链初始取向状态的关键工艺参数, 不同分子量树脂在该阶段的熔体松弛能力、解缠结方式及热降解性均存在显著差异. 基于前述原料性能分析结果, 本工作选取 UH-3# 与 UH-5# 树脂作为代表性样品开展对比研究. 其中, UH-3# 树脂具有适中的分子量水平、较集中的粒径分布以及良好的溶胀均匀性, 在前期实验中表现出稳定的溶胀和解缠行为, 代表了工业上易于加工、性能窗口较优的典型体系. 而 UH-5# 树脂则具有更高的初始分子量和链缠结网络, 其溶胀与解缠过程对温度和剪切更为敏感, 代表高分子量 UHMWPE 在凝胶纺丝中的极限加工状态. 通过对 2 种体系加工条件的对比分析, 可系统揭示分子量差异与加工路径对熔体拓扑状态的协同影响.

虽然 SEM 结果显示 2 种树脂原始颗粒在形貌上存在一定差异, 但在凝胶制备过程中, UH-3# 与 UH-5# 树脂均经历充分的溶剂溶胀及双螺杆高温、高速剪切等链松弛过程, 原始颗粒形貌的局部影响已在很大程度上被削弱. 本工作在保持溶剂体系、聚合物浓度、纺丝温度和拉伸条件一致的前提下进行对比, 因此凝胶纺丝后观察到的结构差异主要反映不同分子量体系的特征.

图 5(a) 给出了不同螺杆温度条件下 UHMWPE 树脂分子量保持率的变化趋势. 对于 UH-3#, 其适宜加工温度窗口为 240~265 °C, 而 UH-5# 则为 265~290 °C, 2 种原料加工温度窗口的差异主要来源于其分子量及初始链缠结程度的不同, 较高的分子量使得分子链间缠结更加密集, 链段运动能力受限, 在加工过程中需要更高的温度以促进分子链松弛与解缠结, 从而保证体系具有足够的流动性以实现稳定纺丝; 若温度偏低, 则可能导致解缠结不充分, 进而影响纺丝过程的连续性甚至无法成形. 需要指出的是, 上述温度范围为基于企业实际生产经验优化得到的工艺参数, 具有一定的工程适用性. 可以看出, 随着加工温度升

高, 两种样品的分子量保持率均呈下降趋势, 但高分子量体系的下降速率明显更快. 对于中等分子量的 UH-3# 样品, 在 260 °C 条件下其分子量保持率仍高于 55%, 对应 \bar{M}_v 约为 $3.30 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该分子量水平与市售高性能 UHMWPE 纤维原料相当, 表明在该温度区间内主链断裂程度有限, 体系仍可维持相对稳定的熔体流动状态. 相比之下, UH-5# 样品需在更高温度 (约 280 °C) 下才能获得相近的可加工性, 但此时分子量保持率不足 40%, 显示出明显的热降解特征. 该差异主要源于高分子量 UHMWPE 体系中更高的链缠结密度及更长的特征松弛时间, 随着分子量升高, 链段解缠所需的热激活能显著增加, 体系需要更高的热能输入以实现充分松弛, 高温同时会加速聚乙烯主链的 β -裂解反应, 使分子量迅速下降. 因此, 在分子量体系中, 链段解缠与热降解之间存在更为尖锐的竞争关系, 加工窗口明显收窄^[17].

在此基础上, 通过调控螺杆转速以改变熔体所受剪切强度与高温区停留时间, 可在一定范围内与温度形成协同调节作用. 图 5(b) 和 5(c) 表明, 在合适的温度-转速组合下, UH-3# 与 UH-5# 样品均可获得相近的目标分子量水平 (约 $3.60 \times 10^6 \text{ g/mol}$). 例如, UH-3# 在 245 °C、240 rad/min 以及 265 °C、180 rad·min⁻¹ 条件下均可获得约 $3.60 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的分子量; UH-5# 在 270 °C、240 rad/min 或 290 °C、180 rad/min 条件下亦表现出相近的分子量终点. 然而, 尽管最终分子量相当, 这些样品在加工过程中所经历的热历史与剪切历史并不等价, 其熔体内部的链取向程度与拓扑约束状态可能存在本质差异.

为进一步表征不同加工路径下熔体在喷丝口处的流动稳定性差异, 采用纤维细度仪对初生纤维 (萃取后) 表面形貌进行了观察. 如图 6 所示, 在 UH-3# 样品的最优加工温度区间内制备的初生纤维表面平整连续, 沿纤维轴向仅观察到轻微条纹, 表明该体系在挤出过程中具有较为均匀稳定的流动状态, 显示出中等分子量体系较好的加工窗口. 相比之下, UH-5# 样品在高温条件下制备的初生纤维表面出现明显的纵向条纹及局部粗糙区域, 部分样品沿轴向可观察到非周期性的纹路, 这反映出熔体在挤出过程中存在流动不稳定现象.

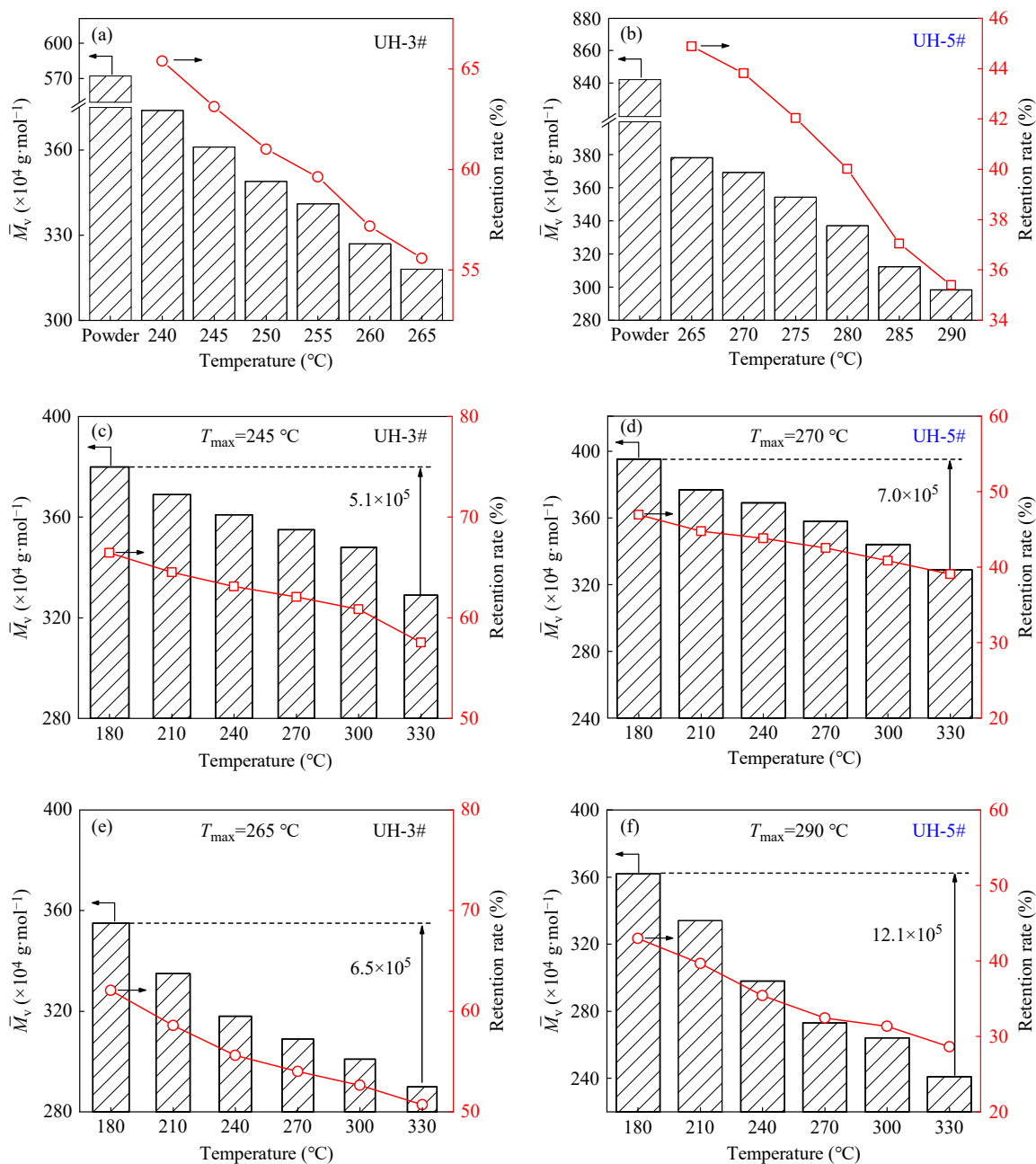


Fig. 5 (a, b) Effect of spinning temperature on raw materials with different \bar{M}_v at a fixed screw rotational speed of $240 \text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$; (c, e) Trend curves of \bar{M}_v and retention rate of UH-3# as a function of screw speed at a fixed temperature of 245 and 265 $^{\circ}\text{C}$. (d, f) Trend curves of \bar{M}_v and retention rate of UH-5# as a function of screw speed at a fixed temperature of 270 and 290 $^{\circ}\text{C}$.

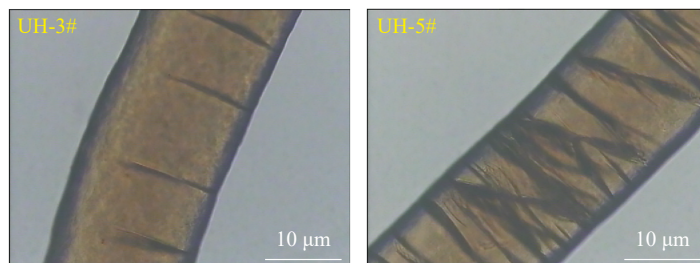


Fig. 6 Surface morphology of as-spun UH-3# and UH-5# fibers after solvent removal (UH-3# was spun at $245 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $240 \text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$, while UH-5# was spun at $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $240 \text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$).

上述形貌差异可能与高分子量体系中更高的链缠结密度及更长的松弛时间密切相关。在挤出流动过程中，当链段松弛与流动变形之间的时间尺度不匹配时，局部流动状态的不均匀性可能在纤维表面形貌中体现出来。值得注意的是，即使在分子量保持率相近的条件下，不同温度-转速组合所形成的初生纤维表面形貌仍存在明显差异，这表明熔体的结构状态不仅取决于分子量大小，更受到加工路径所诱导的非平衡链拓扑状态控制。高温条件下以热激活为主导的解缠过程更有利于缠结网络的整体松弛，而在较低温度下施加加强剪切则更易诱导链段取向并形成方向性缠结，从而对后续结构演化产生持续影响^[4]。

2.3 牵伸工艺与加工过程对纤维性能影响分析

UHMWPE 凝胶纺丝后所得原丝仍保留较高的链缠结密度与非均匀凝胶结构，需经多阶段牵伸过程实现分子链的取向与结晶重组，牵伸工艺参数对纤维最终性能具有决定性影响。

2.3.1 牵伸倍数对纤维性能的影响

分子链柔顺性是评估UHMWPE纤维可拉伸性能的重要依据，当分子链柔顺性较高时，链段可在短时间内完成取向应力的平衡释放，使分子链在后续牵伸时具备更大的延展空间与更低的屈服阻力^[17]。因此，冻胶阶段的平衡收缩率不仅反映体系的取向应力状态，也为后续纤维的可牵伸潜力提供依据。本工作对2种原料制备的上述4种冻胶纤维在室温下放置不同时间(0~72 h)后的平衡收缩率进行了测定，结果见图7(a)，4种冻胶纤维的平衡收缩率依次为UH-3#-245-240>UH-5#-270-240>UH-3#-265-180>UH-5#-290-180(以UH-3#-245-240为例，UH-3#为原料编号，245为双螺杆挤出机最高温度，240为双螺杆挤出机转速)。这表明在相同条件下，高剪切作用(240 rad/min)比升高螺杆温度更有利于分子链的充分伸展和解缠，使分子链在凝胶状态下获得更高的初始取向与柔顺度。需要说明的是，本文中所有冻胶纤维均在相同喷丝板结构及喷头牵伸倍率条件下制备，因此平衡收缩率的差异主要反映不同温度-剪切加工路径对分子链拓扑状态与柔顺性的影响。平衡收缩率越高，说明分子链的流动性与柔顺性越强，残余取向应力能够在凝胶网络中充分释放，纤维内部缺陷更少，更有利于后续高倍牵伸^[2,18]。

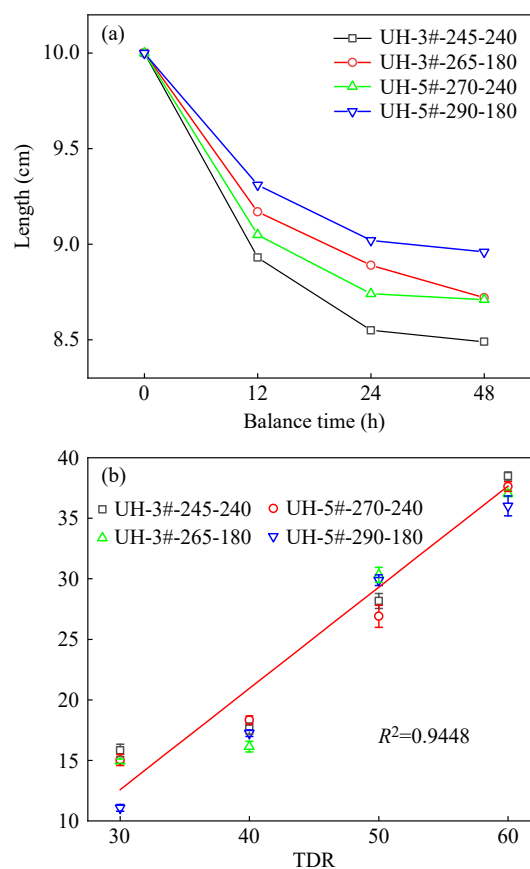


Fig. 7 (a) Time-dependent equilibrium shrinkage (0~72 h) of as-spun gel fibers prepared from different powders; (b) Relationship between fiber tensile strength and draw ratio.

牵伸倍数直接决定分子链伸展程度与取向度，是影响纤维强度的关键参数。如图7(b)所示，随着牵伸倍数由30倍提高至60倍，2种原料制备的纤维拉伸强度均显著提升，但在相同最终牵伸倍数及机械剪切下(60倍，240 rad/min)，UH-3#的纤维强度高于UH-5#，这一差异源于分子链缠结结构的本质不同，对中等分子量的UH-3#而言，链缠结密度适中，分子链可在牵伸过程中充分解缠并实现顺畅取向，其柔顺链段比例高、可滑移空间大，因此能更有效地将应力转化为结晶驱动力，形成连续而规整的晶区结构。相比之下，高分子量UH-5#由于分子链更长、初始结构调控难度较大，其初生纤维在形貌及结构均匀性方面与UH-3#存在一定差异。在后续牵伸过程中，这些初始结构差异可能影响分子链的有效取向与结构重排，从而导致其最终纤维强度略低于UH-3#^[19]。

为避免一次性高倍拉伸导致纤维断裂或取向不均，本工作采用两步牵伸策略，即先低温预牵伸(CDR)形成初步取向结构，再在三级高温下进

行热牵伸(HDR)以实现链段高取向.当总牵伸倍数(TDR)固定为60倍时,通过调整预牵伸与热牵伸的配比可显著影响纤维性能.如表3所示,对于高分子量原料,适当提高预牵伸占比(预:热=5:12),可获得强度38.43 cN/dtex的成品纤维,若过度增加热牵伸比例,则因链段松弛滞后导致结构不均,性能略降.而对于低分子量原料,适度提升热牵伸比例(3:20)更有利于应力诱导结晶,成品强度可达39.52 cN/dtex.这说明不同分子量体系冻胶纤维的链段响应机制存在差异,高分子量体系取向受限于缠结密度,宜先解缠再定向;低分子量体系则松弛快、需更强的热牵伸驱动以提高结晶完善度.因此,预牵伸阶段应以解除初始缠结、实现均匀流场定向为主,而热牵伸阶段则进一步促进链段规整化与晶区定向重排,二者比例协调不仅有助于消除凝胶结构遗留的应力梯度,也能最大限度发挥分子链的可拉伸潜能,从而获得取向均匀、结晶度高的高性能UHMWPE纤维.

Table 3 Effect of draw ratio on mechanical properties of fibers.

Sample	CDR	HDR	Tensile strength (cN/dtex)
UH-3#-245-3	3	20	39.52
UH-3#-245-5	5	12	37.19
UH-3#-265-3	3	20	36.53
UH-3#-265-5	5	12	33.17
UH-5#-270-3	3	20	37.39
UH-5#-270-5	5	12	38.43
UH-5#-290-3	3	20	36.81
UH-5#-290-5	5	12	37.26

需要说明的是,低温预牵伸阶段发生在溶剂存在条件下,其牵伸机理与后续无溶剂条件下的热牵伸存在本质差异,因此不同阶段牵伸下的纤维未进行直接比较,本工作仅讨论总牵伸倍数对纤维性能的影响.

2.3.2 牵伸温度及速度对纤维性能的影响

在热牵伸过程中,牵伸温度与牵伸速度会影响分子链取向与结晶重排的动力学过程,从而对UHMWPE纤维的结构演化及最终力学性能产生重要影响.因此,有必要进一步探讨不同温度-速度组合条件下纤维结构与性能的变化规律.从图8和表4可以看出,随着最高热牵伸温度由142 °C升高至155 °C,纤维强度与模量呈现出先升高后降低的趋势,在约147 °C附近达到较优水平.温度继续升高,性能开始出现下降,说明过高温度会引起链段回缩与取向松弛.这是因为温度升高使分子链的热活化能增加,链段迁移能力增强,应力诱导结晶过程更为充分,从而提升取向度与结晶度.然而,当链段松弛速率超过取向速率时,部分取向链结构发生恢复,导致晶区规整性下降.根据Hoffman-Lauritzen晶体生长理论,在140~145 °C区间链段迁移与晶体生长速率最为匹配,因此该区间被认为是UHMWPE纤维取向结晶的最佳温度窗口^[20,21].

不同分子量原料在该过程中表现出明显差异,对于中等分子量的UH-3#,链缠结密度较低、柔顺性较高,链段在中温下能充分伸展并形成均匀的取向晶区,得到较高强度和模量的纤维;而高分子量的UH-5#受缠结“记忆效应”限制,部分链结节点难以在有限时间内松弛解构,即便温度提高,链段取向仍受限,制得纤维强度

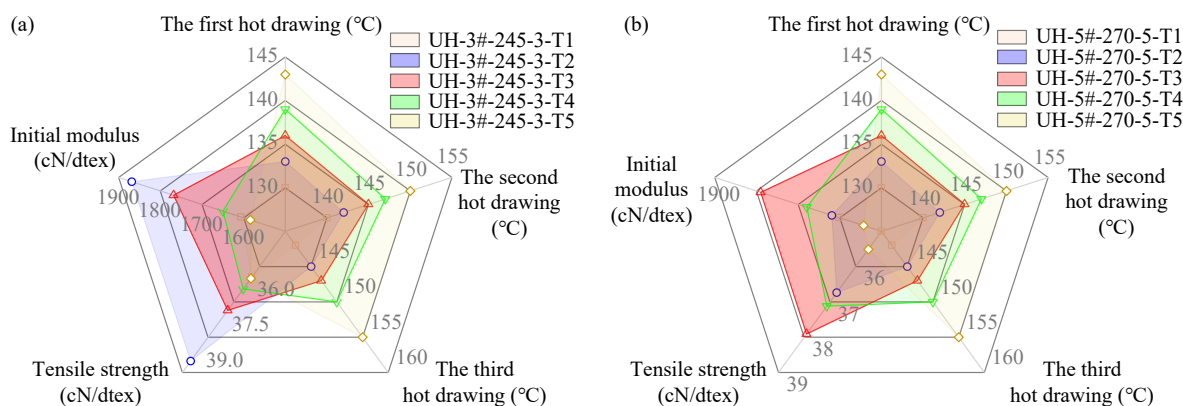


Fig. 8 Radar chart comparing the effects of different drawing temperature on the mechanical properties of UHMWPE: (a) UH-3#; (b) UH-5#.

Table 4 Effect of hot drawing temperature on mechanical properties of fibers (C:H=3:20).

Sample	The first hot drawing (°C)	The second hot drawing (°C)	The third hot drawing (°C)	Tensile strength (cN/dtex)	Initial modulus (cN/dtex)
UH-3#-245-3-T1	130	140	142	35.95	1607
UH-3#-245-3-T2	133	142	145	39.52	1869
UH-3#-245-3-T3	136	145	147	37.36	1768
UH-3#-245-3-T4	139	147	150	36.45	1650
UH-3#-245-3-T5	143	150	155	36.01	1584
UH-5#-270-5-T1	130	140	142	34.95	1602
UH-5#-270-5-T2	133	142	145	36.74	1619
UH-5#-270-5-T3	136	145	147	37.91	1790
UH-5#-270-5-T4	139	147	150	37.12	1679
UH-5#-270-5-T5	143	150	155	35.51	1543

和模量相对较低. 由此可见, 分子链柔顺性与缠结的共同作用是决定热牵伸效率与最终性能的关键因素, 高分子量样品的取向发展受限于链间缠结的保留结构, 而中等分子量体系的链段运动协调性更高, 取向结晶更完全^[19].

牵伸速度同样对纤维性能产生重要影响. 从图9和表5可以看出, 随着最高牵伸速度由18 m/min增至42 m/min, 纤维强度逐渐上升并在约30~36 m/min达到峰值, 此后开始下降. 这一变化主要与纤维在牵伸区的停留时间及有效受热过程有关. 在较低牵伸速度下, 纤维在加热区停留时间较长, 更容易达到晶区松弛或熔融温度, 从而发生晶区的重排与再结晶过程, 削弱原有取

向结构的稳定性, 导致纤维力学性能下降; 而当牵伸速度过高时, 纤维在加热区停留时间缩短, 实际受热温度可能低于设定温度, 导致链段运动与结构调整不足, 从而在高倍牵伸过程中产生局部取向不均或微观结构缺陷, 使纤维强度下降. 适中的牵伸速度能够在有效受热与牵取向之间取得较好的平衡, 从而形成较为连续和规整的取向结构. 对于UH-3#而言, 较高链段活动性与低缠结密度使其在中速牵伸下表现出更强的取向能力与结晶完善度; 而UH-5#样品因缠结松弛滞后, 局部链段无法同步取向, 导致强度增长幅度有限, 需要较低的速度及较长的停留时间^[17].

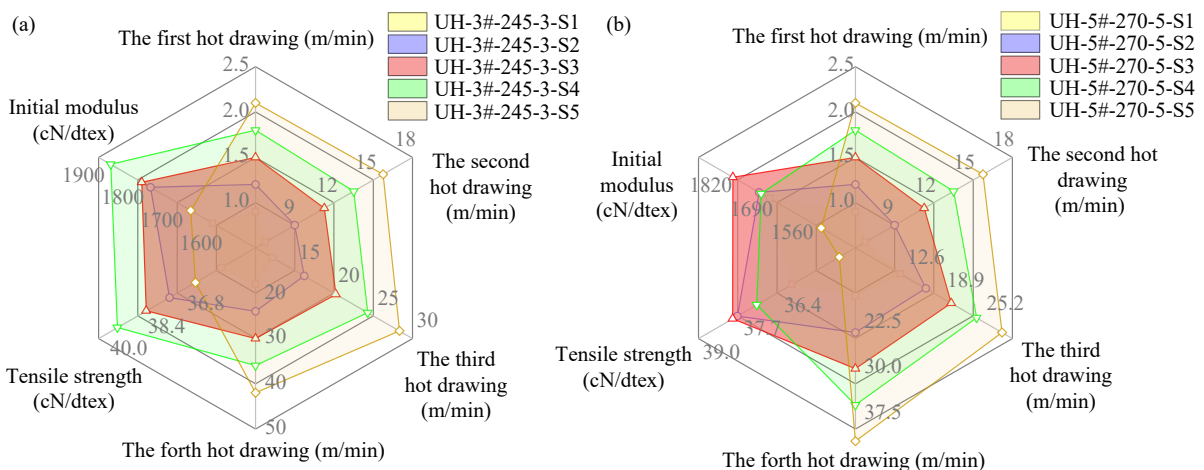


Fig. 9 Radar chart comparing the effects of different drawing speed on the mechanical properties of UHMWPE: (a) UH-3#; (b) UH-5#.

综合分析表明, 热牵伸温度与速度在纤维形成过程中存在显著的协同效应, 适中的温度可促进链段迁移与结晶重排, 而中速牵伸确保应力均

匀传递与取向结构稳定. 对比可知, UH-3#在最高145 °C、36 m/min条件下的取向结晶最充分, 纤维强度与模量分别达到39.52 cN/dtex与1869 cN/dtex,

Table 5 Effect of drawing speed on mechanical properties of fibers (C:H=3:20).

Sample	The firsthot drawing (m/min)	The secondhot drawing (m/min)	The thirdhot drawing (m/min)	The forthhot drawing (m/min)	Tensile strength (cN/dtex)	Initial modulus (cN/dtex)
UH-3#-245-3-S1	0.9	6.75	12.15	18	35.22	1609
UH-3#-245-3-S2	1.2	9.00	16.20	24	37.36	1768
UH-3#-245-3-S3	1.5	11.25	20.25	30	38.32	1790
UH-3#-245-3-S4	1.8	13.50	24.30	36	39.52	1869
UH-3#-245-3-S5	2.1	15.75	28.35	42	36.29	1665
UH-5#-270-5-S1	0.9	6.75	12.15	18	36.02	1673
UH-5#-270-5-S2	1.2	9.00	16.20	24	37.76	1707
UH-5#-270-5-S3	1.5	11.25	20.25	30	37.91	1790
UH-5#-270-5-S4	1.8	13.50	24.30	36	37.14	1700
UH-5#-270-5-S5	2.1	15.75	28.35	42	34.51	1509

该性能已接近文献报道中采用凝胶纺丝技术制备的商业化高强UHMWPE纤维, 如Dyneema®SK76 (比强度约37 cN/dtex)及SK90 (比强度约40 cN/dtex以上)^[17], 说明通过合理选择原料分子量并优化加工工艺参数, 可以获得具有较高力学性能的UHMWPE纤维.

综上所述, 分子链柔顺性与牵伸动力学的匹配程度决定了UHMWPE纤维的最终力学表现. 中等分子量体系因链段松弛与取向速率协调, 在中温中速条件下易形成高取向、高结晶度的结构, 而高分子量体系需通过更高温度和较低速度的工艺路径实现充分解缠与稳态取向, 该规律为不同分子量UHMWPE原料的牵伸工艺优化提供了理论依据与实践参考.

3 结论

系统分析了UHMWPE原料结构特征、凝胶纺丝加工路径及多阶段牵伸工艺对纤维结构与性能的协同影响. 结果表明, 原料分子量的提高并

不能直接保证纤维性能的提升, 其作用需通过加工过程中链缠结的演化与取向行为加以释放. 粒径分布集中、孔结构适中的原料更有利于获得均匀溶胀与稳定凝胶结构; 通过螺杆温度与转速的协同调控, 可使不同初始分子量体系的冻胶纤维分子量降解至相近水平, 但不同加工路径仍会在熔体中引入具有原料依赖性的非平衡拓扑结构. 该拓扑记忆效应在后续牵伸过程中持续影响链段柔顺性与取向效率. 相较高分子量体系, 中等分子量样品因缠结密度适中, 在多阶段牵伸中更易实现协同解缠与取向结晶, 从而获得更高的拉伸强度. 通过“低预牵伸-高倍热牵伸”的梯度策略, 并优化牵伸温度与速度窗口, 可在总牵伸60倍条件下制备出高性能UHMWPE纤维. 本工作表明, UHMWPE纤维高性能化的关键不在于单纯追求更高分子量, 而在于通过加工路径设计调控链拓扑记忆与牵伸动力学的匹配关系, 为高性能UHMWPE纤维的工程化制备提供了新的结构与工艺协同思路.

REFERENCES

- 1 Yan, C.; Yan, T. T.; Dong, T. H.; Xia, M. X.; Xia, Y. M.; He, Y. Effect of resin parameters on the consistency and mechanical properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber. *Polymers*, **2025**, 17(8), 1109.
- 2 Wang, Z. F.; Sangroniz, L.; Xu, J.; Zhu, C. Z.; Müller, A. Polymer physics behind the gel-spinning of UHMWPE fibers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(15), 2400124.
- 3 Zhang, Y.; Yan, X.; Tang, X. Enhancing gel spinning of ultra-high molecular weight polyethylene: insights into rheology and microstructure. *Fibres. Polym.*, **2024**, 25(12), 4587–4600.
- 4 Wang, Z. F.; Li, B. Y.; Christakopoulos, F.; Xie, K. F.; Zhu, C. Z.; Xu, J.; Müller, A. J. Structure formation and unexpected ultrafast re-entanglement dynamics of disentangled ultrahigh molecular weight polyethylene. *Macromolecules*, **2024**, 57(21), 10240–10252.
- 5 Wu, J. H.; Yang, T. H.; Wang, K.; Zhang, Q.; Fu, Q. Revealing the role of molecular weight on mechanical reinforcement of highly oriented UHMWPE fibers. *Polymer*, **2025**, 317, 127953.

- 6 Wang, Y.; Wang, X. W.; Fu, J. B.; Yu, J. R.; Wang, Y.; Hu, Z. M. Enhanced tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene fibers by solubility improvement with mixed solvents. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(15), e53715.
- 7 An, M. F.; Lv, Y.; Xu, H. J.; Gu, Q.; Wang, Z. B. Structure and properties of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers with high gel solution concentration. *Chinese. J. Polym. Sci.*, **2017**, 35(4), 524–533.
- 8 Wang, Z. B.; An, M. F.; Xu, H. J.; Lv, Y.; Tian, F.; Gu, Q. Structural evolution from shish-kebab to fibrillar crystals during hot-stretching process of gel spinning ultra-high molecular weight polyethylene fibers obtained from low concentration solution. *Polymer*, **2017**, 120, 244–254.
- 9 Ianniello, V.; Costanzo, S.; Pasquino, R.; Ianniruberto, G.; Troisi, E.; Tervoort, T. A.; Grizzuti, N. Determination of the molecular weight distribution of ultrahigh molecular weight polyethylene from solution rheology. *J. Rheol.*, **2022**, 66(5), 1079–1088.
- 10 Zhang, Q.; Wang, Q. Z.; Chen, Y. Structure evolution of ultra-high molecular weight polyethylene/montmorillonite nanocomposite fibers prepared by melt spinning. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 130(6), 3930–3936.
- 11 Yeh, J. T.; Lin, Y. T.; Jiang, H. B. Drawing properties of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers prepared at varying formation temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91(3), 1559–1570.
- 12 张文阳, 吴正文, 王新威. 超高分子量聚乙烯树脂颗粒形态与结构性能的关系. *高分子材料科学与工程*, **2021**, 36(12), 69–75.
- 13 吴正文, 郝敏, 王新威. 超高分子量聚乙烯在白油中的溶胀溶解行为研究. *化工新型材料*, **2021**, 49(1), 107–111.
- 14 Alexandridis, P.; Ghasemi, A.; Tsianou, M. Polypropylene dissolution kinetics: effects of solvent, temperature, and particle size. *Polymers*, **2025**, 17(23), 3213.
- 15 Zhang, W. Y.; Wu, Z. W.; Mao, H. J.; Wang, X. W.; Li, J. L.; Mai, Y. Y.; Yu, J. Y. Particle morphology, structure and properties of nascent ultra-high molecular weight polyethylene. *R. Soc. Open Sci.*, **2020**, 7(8), 200663.
- 16 Smith, P.; Lemstra, P.; Booij, H. Ultra-high strength polyethylene fibres by solution spinning/drawing. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, **1981**, 19, 887.
- 17 徐建军. 超高分子量聚乙烯纤维的工业化制备和构效关系综述. *高分子通报*, **2024**, 37(6), 776–791.
- 18 Ohta, Y.; Murase, H.; Hashimoto, T. Effects of spinning conditions on the mechanical properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2005**, 43(19), 2639–2652.
- 19 Gote, R. P.; van der Eem, J.; Zhao, J. Y.; Lolage, S.; Traidia, A.; Zhang, Y. P.; Romano, D.; Rastogi, S. Influence of molecular weight and entanglement density on the creep response of the uniaxially drawn tapes of *dis*-UHMWPE. *Macromolecules*, **2023**, 56(17), 6903–6919.
- 20 Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, **1962**, 66A(1), 13.
- 21 Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Isoconversional approach to evaluating the Hoffman-lauritzen parameters (U^* and K_g) from the overall rates of nonisothermal crystallization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25(6), 733–738.

Research Article

Study on Gel Spinning and Fiber Formation Processing Technology of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene with Different Molecular Weights

Shuai Jin^{1,2,3}, Rui-yao Lu¹, Jing-yao Yan¹, Yan-hu Xue^{1,2*}

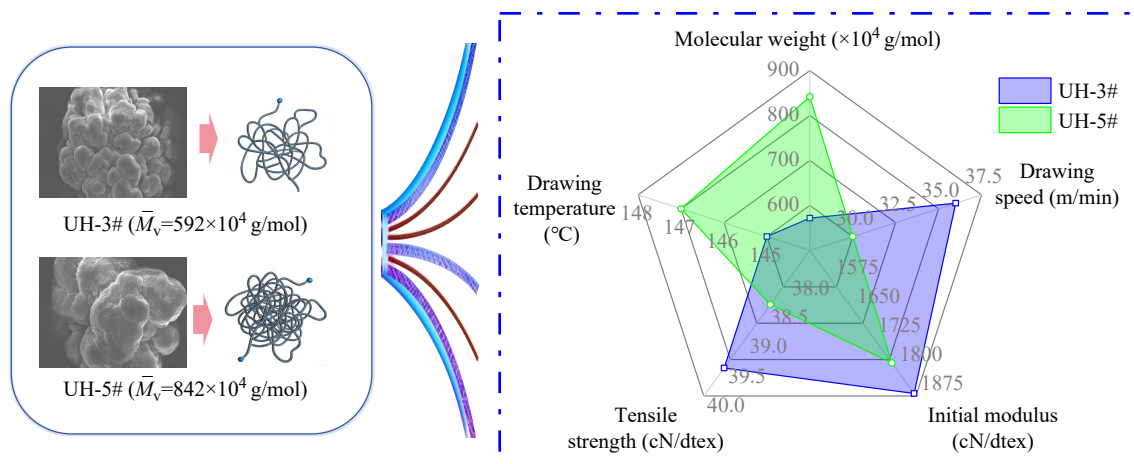
(¹College of Chemical Engineering and Material Science, ²State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457)

(³Shandong Ruyi Hengcheng Production Research New Materials Technology Co., Ltd., Jining 272000)

Abstract The high-performance development of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers has long been a central issue in high-strength and high-modulus polymer fibers, while the cooperative roles of

* Corresponding author: Yan-hu Xue, E-mail: xueyh@tust.edu.cn

raw material molecular weight, microstructure, and complex processing pathways remain insufficiently understood. In this study, spinning-grade UHMWPE resins with different molecular weights were investigated, focusing on gel spinning and multistage drawing as representative nonequilibrium processing routes. The relationships among the raw material structure, chain topological evolution, and drawing behavior were examined. It was found that increasing the molecular weight of the raw material alone did not directly improve the mechanical properties of the fiber; instead, its potential contribution was released through chain disentanglement and orientation reorganization during processing. Resins with a concentrated particle size distribution and moderate pore structures were more favorable for homogeneous swelling and the formation of stable gel network structures. By coordinating the screw temperature and rotational speed, the molecular weights of the gel fibers derived from different initial viscosity-average molecular weights were regulated and converged to approximately 3.60×10^6 g/mol. However, different temperature-shear pathways introduced path-dependent nonequilibrium chain topologies, which persisted during subsequent drawing as topological memory effects and continuously influenced the chain flexibility and fiber mechanical performance. Systems with higher chain flexibility, particularly those with intermediate molecular weights, were more suitable for achieving a high draw-ratio orientation. Overall, the results suggest that the high-performance fabrication of UHMWPE fibers depends on the cooperative regulation of chain topology and drawing kinetics rather than molecular weight maximization alone, providing a basis for structure-process design in UHMWPE fiber manufacturing.



Keywords Ultra high molecular weight polyethylene; Gel spinning; Topological memory effect; Drawing behavior; Mechanical properties