http://pmse.scu.edu.cn

过氧化二异丙苯交联对聚乙烯纤维抗蠕变性能的影响

刘 洋[1]，赵 晶[2]，王文娟[2]，盖景刚[1]

（1.高分子材料工程国家重点实验室 四川大学 高分子研究所，四川 成都 610065；
2.中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司研究院，辽宁 辽阳 111003）

摘要：聚乙烯（PE）纤维因其结构简单，无较大的侧基和支链，使其抗蠕变性能变差，限制了其应用范围。文中将过氧化二异丙苯（DCP）与低密度聚乙烯（LDPE）共混后进行熔融纺丝，制备了不同交联度的改性聚乙烯纤维，研究了DCP含量对改性后聚乙烯纤维性能的影响。结果表明，DCP的加入使得聚乙烯分子链发生了不同程度的交联，交联后的聚乙烯纤维熔点和结晶度有所下降，晶型结构和晶粒尺寸变化很小。相较于未交联的聚乙烯纤维，2% DCP含量的交联聚乙烯纤维的断裂强度和模量分别提高了9.2%和50.4%，断裂伸长率降低了78.0%。此外，随着DCP含量的增加，改性后LDPE纤维的抗蠕变性也逐渐提升，2% DCP交联改性的LDPE纤维，蠕变伸长率降低了50.0%。采用DCP作交联剂，聚乙烯纤维分子链通过化学交联形成了体型交联结构，减小了分子链之间的滑移，从而达到抗蠕变的目的。

关键词：聚乙烯纤维；熔融纺丝；过氧化二异丙苯；抗蠕变性能
中图分类号：TQ342^{+}.61　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）11-0060-07

聚乙烯（PE）具有易加工、价格低、耐低温、化学性质稳定等优点，是五大通用树脂中应用最广泛之一。此外，因其结构简单、结晶度高、高倍拉伸后易形成高度取向，在纤维领域也有巨大的应用潜力[1~3]。但正因为聚乙烯纤维分子链呈线型，无较大的支链和庞大的侧基，分子间的相互作用力较小，长时间承受外力作用时易发生蠕变[4,5]。为了改善其抗蠕变性差、强度低等缺点，目前多采用物理共混[6,7]、化学交联[8,9]及辐照交联[10,11]等方法对聚乙烯纤维进行改性。上述方法中，化学交联方法简单、成本较低，通过化学交联可以改善聚乙烯纤维的耐热性、力学性能、耐化学腐蚀性等综合性能，因此在聚乙烯抗蠕变领域得到了广泛的应用。

然而，化学交联反应需要精确控制交联剂的用量、反应温度和时间等参数，以确保良好的交联效果。此外，化学交联可能会对聚乙烯纤维的拉伸强度和断裂伸长率造成一定程度的损失，在交联剂选择和交联工艺优化方面需进行深入研究。过氧化二异丙苯（DCP）因其价格低、交联效果好，常用作高分子材料的交联剂，但目前尚未见到有关用DCP为交联用来改性聚乙烯纤维抗蠕变性能的报道。因此，本文采用化学交联法，将一定量的DCP与聚乙烯原料共混后进行熔融纺丝，通过调节纺丝过程中的工艺参数，制备了不同交联度的聚乙烯纤维。通过凝胶含量测试、拉伸蠕变测试、差示扫描量热仪（DSC）、X射线衍射仪（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）等方法对纤维性能进行了表征，探究了DCP含量对改性聚乙烯纤维的影响，结果表明，其强度和耐蠕变性都得到了显著提升。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0215
收稿日期：2024-06-11
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51473097）；PETG/PC共混合金技术研究项目（24H0892）；超高分子量聚乙烯纤维生产技术研究项目（24H0893）
通讯联系人：盖景刚，主要从事高分子加工研究，E-mail: gaijinggang@scu.edu.cn

低密度聚乙烯（LDPE）：纺丝级，2426H，扬子巴斯夫；抗氧剂1010：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；DCP：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

熔融法试验纺丝机：北京湃谷精密机械有限公司；高速混合机：RS-FS1406，合肥荣事达小家电有限公司；电子单纤维强力仪：YG-061FQ，莱州市电子仪器有限公司；万能拉伸试验机：68TM-10，美国Instron公司；差示扫描量热仪（DSC）：DSC 8500，PerkinElmer股份有限公司；扫描电子显微镜（SEM）：Apreo S HiVoc，美国赛默飞世尔科技公司；X射线衍射仪（XRD）：D8 DISCOVER，德国布鲁克AXS有限公司。

1.2　纤维的制备

将一定质量的DCP和聚乙烯粉料加入到少量无水乙醇中，在60 ℃溶解并超声分散30 min使其混合均匀，取出后在60 ℃鼓风烘箱中充分干燥。然后加入质量分数0.3%的抗氧剂1010，通过高速混合机充分混合，制备了不同DCP含量的可交联聚乙烯母料。最后采用熔融纺丝机，调整纺丝温度、熔体压力和拉伸速度，最终得到不同DCP含量的交联聚乙烯纤维。其中，纺丝温度为280 ℃，计量泵速度为10 r/min，熔体压力为10 MPa，拉伸速度为150 m/min。

1.3　测试与表征

1.3.1　*凝胶含量的测定*：称取一定量的纤维并用300目不锈钢网袋包好，将样品置于含1%抗氧剂1010的二甲苯中沸腾回流萃取24 h，萃取过程中每12 h更换1次萃取液。萃取结束后取出样包干燥称量，根据式(1)计算纤维凝胶含量（G）

$$G=\frac{m_3-m_1}{m_2-m_1} \tag{1}$$

式中：m_1——不锈钢网质量，g；m_2——不锈钢网和初始样品质量，g；m_3——不锈钢网和残余样品质量，g。

1.3.2　*差示扫描量热仪分析*：采用差示扫描量热仪（DSC）对纤维样品的热性能进行测试。在氮气氛围中，称取5 mg左右的纤维样品，从40 ℃升温至200 ℃，在200 ℃保持3 min，然后再从200 ℃降至40 ℃，其中升温速率为10 ℃/min，降温速率为20 ℃/min。根据熔融曲线，通过式(2)和(3)分别计算纤维的结晶度（X_c）及重结晶度（X_{rc}）

$$X_c=\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\ 0}} \tag{2}$$

$$X_{rc}=\frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^{\ 0}} \tag{3}$$

式中：ΔH_m——测试样品的熔融热焓，J/g；ΔH_c——测试样品的结晶焓，J/g；$\Delta H_m^{\ 0}$——100%结晶聚乙烯的熔融热焓，取290.0 J/g。

1.3.3　*X射线衍射仪分析*：采用X射线衍射仪（XRD）对纤维样品进行物相分析。配备单色化Cu Kα辐射（λ=0.1542 nm），管电压为40 kV，管电流为20 mA，扫描范围为10°~50°，扫描速率为5(°)/min，步长为0.02。根据式(4)计算各样品的结晶度（X），并由谢乐公式(5)计算得出各晶面法线方向晶粒的平均尺寸（L_{hkl}）

$$X=\frac{S_1}{S_1+S_2} \tag{4}$$

$$L_{hkl}=\frac{\lambda k}{H\cos\theta} \tag{5}$$

式中：S_1——结晶区的峰面积；S_2——非晶区弥散峰的面积；λ——所用X射线的波长，取0.1542 nm；k——Scherrer常数，取0.89；H——hkl衍射峰的半高宽；θ——hkl衍射的布拉格角。

1.3.4　*力学性能测试*：采用电子单纤维强力仪对纤维样品进行力学强度的测试。测试夹距100 mm，拉伸速度100 mm/min，每组样品测量5次，测试环境为室温恒湿。

1.3.5　*蠕变性能测试*：采用Instron 68TM-10万能拉伸试验机对纤维样品进行蠕变性能测试。测试时，恒定外力为30%F（F为纤维断裂载荷），测试长度为100 mm，测试时间为20 min，测试环境为室温恒湿。

1.3.6　*扫描电子显微镜分析*：采用扫描电子显微镜（SEM）观察纤维样品表面形貌和微观结构。为获得断面形貌，将样品在液氮中淬断，然后对样品断面进行表面喷金处理，加速电压为5~10 kV。

2　结果与讨论

2.1　凝胶含量分析

Fig.1是交联后聚乙烯纤维凝胶含量与DCP含量的关系图。结果表明，未交联聚乙烯纤维在二甲苯中萃取后几乎全被溶解，凝胶含量为0，当加入

0.5% DCP时，凝胶含量显著上升，达到了24.7%。随着DCP含量增加，凝胶含量逐渐增加，但增加的趋势变缓，DCP含量为2%时纤维凝胶含量为33.2%。这是由于未交联聚乙烯的分子链间作用力小，分子链在二甲苯中受热变得伸展而溶解，添加一定量的DCP后，分子链之间发生了化学交联，通过化学键形成了交联结构，在二甲苯中无法彻底溶解而以凝胶的形式存在。

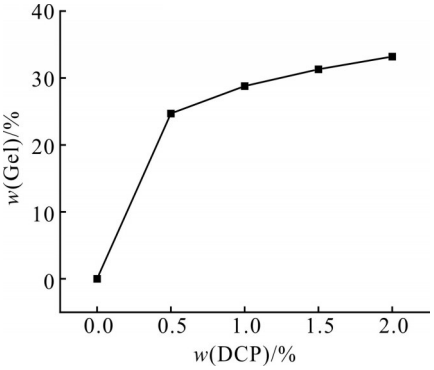


Fig. 1 Gel content of cross- linked LDPE fibers with different contents of DCP

2.2 DSC分析

Fig.2为不同含量DCP交联后聚乙烯纤维的升温熔融和降温结晶曲线图。如图所示，随着DCP含量的增加，熔融温度（T_m）逐渐降低，重结晶温度（T_c）则有所上升。Tab.1列出了不同含量DCP改性后纤维的熔点、熔融焓（ΔH_m）、结晶度、结晶温度、结晶焓（ΔH_c）和重结晶度变化情况。结果表明，相比于未交联的聚乙烯纤维，添加2% DCP的聚乙烯纤维，熔点由113.5 ℃降低至112.2 ℃，结晶度由52.9%降低至41.6%。Fig.2(b)降温结晶曲线表明，随着DCP含量的增加，结晶起始温度不断降低，最大结晶速率所对应的温度也不断降低，重结晶度也有所降低。此外，交联后样品的二次结晶峰强度也有所降低。

聚乙烯纤维属于结晶性高聚物，DCP的加入使得聚乙烯内部分子链发生交联，分子链之间相互缠结，从而破坏了其规整排列，使得纤维的熔点和结晶度均有所降低。DCP含量越大，交联程度越高，交联密度就越大，导致熔点和结晶度下降得越多。而在重结晶过程中，随着交联度的增加，链段和分子链的运动变得更困难，晶核的生长受到很大影响，因此结晶速率逐渐降低，而出现二次结晶峰的原因可能是初次结晶过程中结晶不完善导致的。

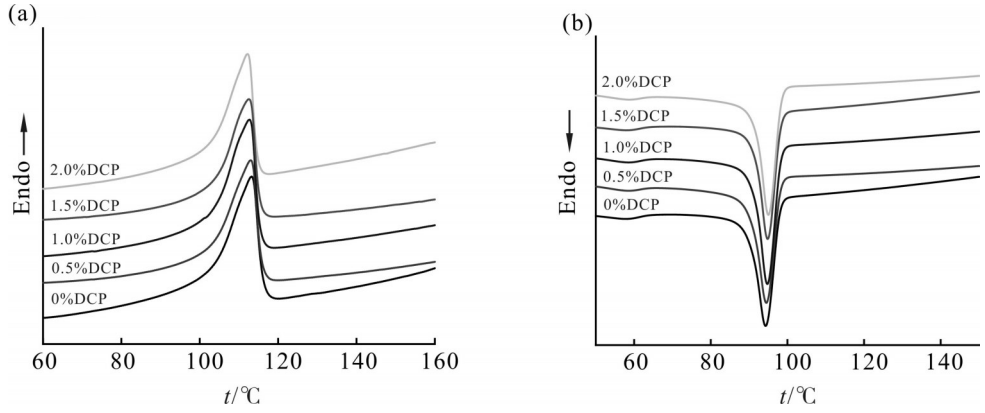


Fig. 2 DSC curves of LDPE fibers with different contents of DCP: (a) warming curves; (b) cooling curves

Tab. 1 Melting point and crystallinity of LDPE fibers with different contents of DCP

w(DCP)/%	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	X_{re}/%
0	113.5	153.3	52.9	94.3	167.7	57.8
0.5	113.2	143.1	49.3	94.5	151.2	52.1
1.0	112.9	136.8	47.2	94.6	143.5	49.5
1.5	112.7	129.1	44.5	94.7	134.6	46.4
2.0	112.3	120.7	41.6	94.9	128.8	44.4

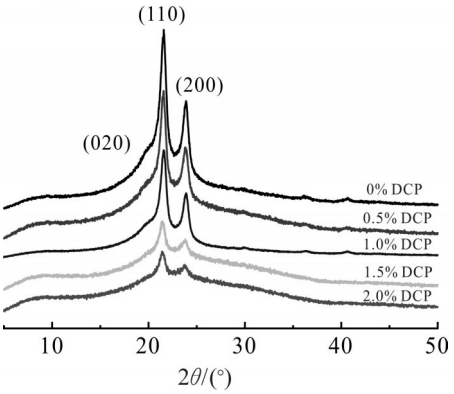


Fig. 3 XRD patterns of LDPE fibers with different contents of DCP

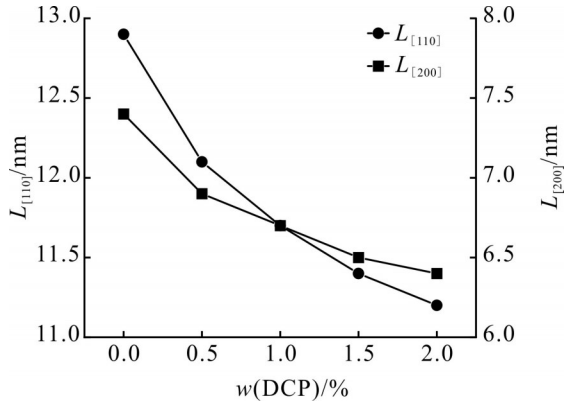


Fig. 4 Grain size of LDPE fibers with different contents of DCP

2.3 XRD分析

Fig.3为不同含量DCP交联后聚乙烯纤维的XRD谱图,Fig.4为晶粒尺寸随DCP含量变化图,晶体参数列于Tab.2。如图所示,在2θ=19.5°附近对应晶面(020)的特征峰,但是峰的强度比较弱,在21.5°和23.9°附近出现清晰的结晶峰,分别对应聚乙烯晶体中的(110)和(200)晶面,这3个特征峰均属于热力学稳定的α相聚乙烯衍射峰。随着DCP含量的增加,结晶峰的强度减弱,这可能是结晶度降低导致的,这与DSC分析中结晶度降低的结果是一致的。但是各晶面和其所对应的衍射角几乎没有变化,说明交联改性对晶型没有影响[12]。Tab.2和Fig.4表明,沿(020),(110)和(200)晶面法线方向的晶粒尺寸都随着DCP含量的增加而减小,这主要是因为交联网络的存在限制了分子链的紧密规整堆砌,限制了晶核和晶粒的长大,导致晶片厚度减小,晶粒尺寸也随之减小。

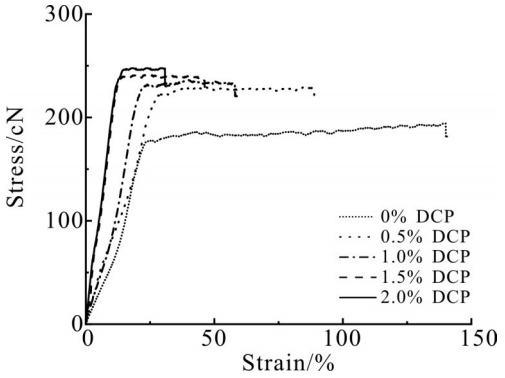


Fig. 5 Stress-strain curves of LDPE fibers with different contents of DCP

2.4 力学性能分析

Fig.5为不同含量DCP交联后聚乙烯纤维的应力-应变曲线图,Fig.6为改性后聚乙烯纤维断裂强度和断裂伸长率随DCP含量变化曲线,Tab.3列出了纤维纤度、断裂强度、断裂伸长率和模量随DCP含量变化的数据。应力-应变曲线表明,随着DCP含量的增加,聚乙烯纤维的断裂强度增加,断裂伸长率显著降低。相较于未交联的聚乙烯纤维,加入2% DCP的聚乙烯纤维,其断裂强度由3.91 cN/dtex提升至4.27 cN/dtex,断裂伸长率则由140.1%降低到30.8%,下降了78.0%。这是由于交联使得分子链之间相互缠结形成网状结构,分子链之间连接的更为紧密,从而使纤维的模量和断裂强度有所提高[13]。此外,网状结

Tab. 2 2θ and grain size of LDPE fibers with different contents of DCP

w(DCP)/%	$2\theta_{[020]}$/(°)	$L_{[020]}$/nm	$2\theta_{[110]}$/(°)	$L_{[110]}$/nm	$2\theta_{[200]}$/(°)	$L_{[200]}$/nm	X/%
0	19.92	2.7	21.58	12.9	23.90	7.4	53.7
0.5	19.88	2.5	21.56	12.1	23.84	6.9	44.6
1.0	19.82	2.5	21.58	11.7	23.90	6.7	42.1
1.5	19.86	2.4	21.44	11.4	23.88	6.5	39.3
2.0	19.92	2.3	21.40	11.2	23.86	6.4	37.8

Tab. 3 Stress, elongation and modulus at break of LDPE fibers with different contents of DCP

w(DCP)/%	Denier/dtex	Stress at break /(cN·dtex^{-1})	Elongation at break/%	Modulus at break /(cN·dtex^{-1})
0	50.2	3.91	140.1	19.33
0.5	55.7	4.11	88.8	31.43
1.0	56.3	4.15	58.1	32.87
1.5	57.1	4.22	46.7	35.36
2.0	57.8	4.27	30.8	38.97

构使得分子链和链段的运动变得困难，导致聚乙烯纤维延展性下降，断裂伸长率降低。DCP含量越高，分子间的交联点越多，纤维的断裂强度越高，断裂伸长率越低。

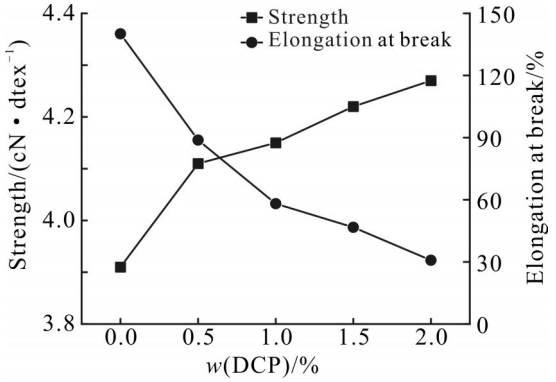


Fig. 6 Strength and elongation at break of LDPE fibers with different contents of DCP

2.5 蠕变性能分析

Fig.7为不同含量DCP交联后聚乙烯纤维在施加30%断裂应力下的20 min蠕变伸长率随时间的变化曲线，初始蠕变伸长是以20 mm/min的速度开始施加应力直至30%断裂应力时纤维的拉伸应变。在测试的开始阶段，蠕变呈现为明显的拉伸应变，该部分主要是由实验过程的预加载导致的，产生的应变属于普弹形变。只有在到达设定的应力不再变动，纤维均匀承受载荷后，纤维拉伸产生的应变才能反映纤维的真实蠕变，Tab.4列出了不同DCP含量的聚乙烯纤维的初始蠕变量和20 min的蠕变量。结果表明，随着DCP含量的增加，纤维的初始蠕变和20 min的蠕变量均有大幅度降低，添加2%的DCP，聚乙烯纤维蠕变率由7.34%下降到3.37%，蠕变伸长率降低了50.0%。这说明DCP的作用使分子链发生交联，自由基相互作用形成的网状结构限制了分子链的滑移，这与纤维断裂伸长率的测试结果一致。DCP含量越高，纤维形成的交联点越多，对分子链运动的阻碍作用就越大，纤维的延展性就越差，拉伸性能和抗蠕变性提高的越多。

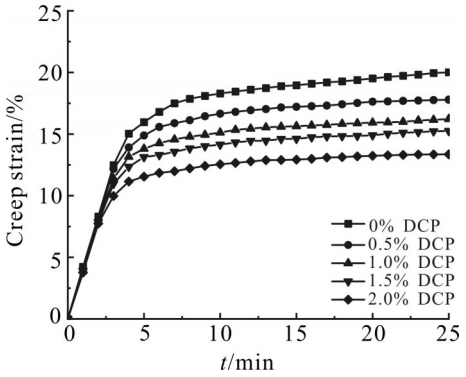


Fig. 7 Creep strain of LDPE fibers with different contents of DCP

Tab. 4 Initial creep and 20-minute creep of LDPE fibers with different contents of DCP

w(DCP)/%	Initial creep /%	20-minute creep/%	True creep/%
0	12.48	19.82	7.34
0.5	12.16	17.72	5.56
1.0	11.39	16.10	4.71
1.5	10.96	15.15	4.19
2.0	9.97	13.34	3.37

2.6 SEM分析

Fig.8为改性前后聚乙烯纤维SEM形貌图，其中Fig.8(a)和Fig.8(b)分别为改性前后样品表面图，Fig.8(c)和Fig.8(d)分别为改性前后样品断面图。如表面图Fig.8(a)和Fig.8(b)所示，未交联改性的聚乙烯纤维表面较为规整，而交联改性之后的纤维表面变得粗糙，并且沿轴方向上出现了条纹状的沟壑，这主要归因于纤维分子链在拉伸过程中发生了取向，拉伸倍数越高，取向度越高。在断面图Fig.8(c)和Fig.8(d)中，未交联纤维断面比较光滑，交联之后的纤维断面较为粗糙，这与纤维表面的情况类似，这主要是

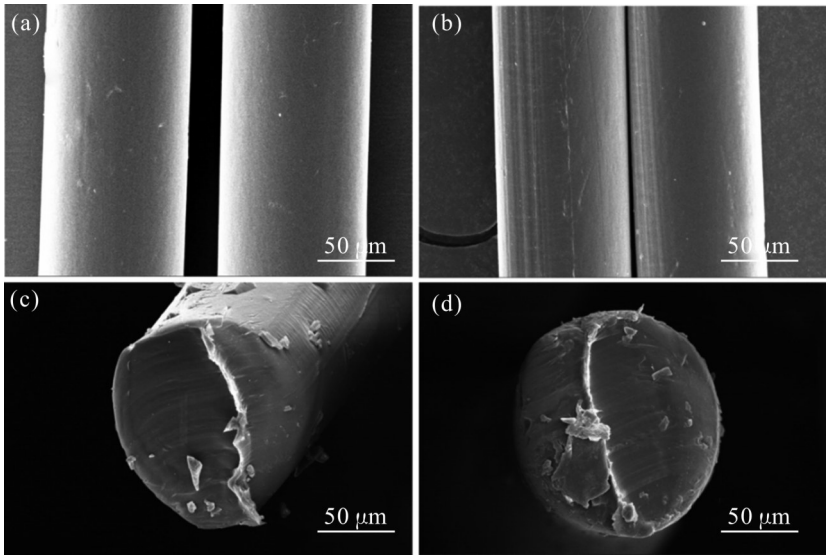


Fig. 8 SEM images of LDPE fiber: (a) 0% DCP surface; (b) 2% DCP surface; (c) 0% DCP section; (d) 2% DCP section

由于DCP加入后样品发生了交联反应,使得纤维结构产生了一定程度的改变,结构变得较为疏松,粗糙度增加,进而增大了拉伸过程中分子链的滑移,这也进一步验证了DCP交联提升了聚乙烯纤维抗蠕变性的结论。

3　结论

(1)本文通过向LDPE中引入适量的DCP并进行熔融纺丝,通过调整纺丝过程的工艺条件,成功地制备了具有不同DCP含量的交联LDPE纤维。当DCP含量超过2%时,纺丝过程中熔体黏度显著增加,导致纤维表面出现明显损伤或使纤维强度大幅度降低。因此,为了获得性能优良的交联聚乙烯纤维,DCP的含量应当控制在2%以内,这为PE纤维的化学交联改性提供了参考。

(2)DCP的加入促使聚乙烯纤维发生交联,导致纤维的熔点和结晶度下降,DCP含量越高,熔点和结晶度下降的幅度越大。当DCP含量为2%时,纤维的熔点下降了1.3 ℃,结晶度下降了11.3%,值得注意的是,这种交联反应并没有改变纤维的晶型结构。

(3)DCP交联使得聚乙烯纤维的断裂强度和模量均有提升,并且有效地提高了纤维的抗蠕变性能。当DCP添加量为2%时,交联聚乙烯纤维的综合性能最佳,其断裂伸长率降低了78.0%,抗蠕变性能提高了50.0%。

参考文献:

[1] Mohammad A, Ali F. Creep behavior and modeling of high-density polyethylene (HDPE) [J]. Polymer Testing, 2021, 94: 107031.

[2] Thomas C O, Mark O R. Molecular models for creep in oriented polyethylene fibers[J]. Journal of Chemical Physics, 2020, 153: 144904.

[3] Kanthabhabha J, Rahul P, Abdel-Hakim B. Compression creep and thermal ratcheting behavior of high density polyethylene (HDPE) [J]. Polymers, 2018, 10: 156.

[4] 段凯歌, 朱辉, 倪佳, 等. 热塑性交联聚乙烯(TPEXa)管材的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(1): 8-12.
Duan K G, Zhu H, Ni J, *et al*. Preparation and properties of cross-linked thermoplastic polyethylene (TPEXa) pipes[J]. China Plastics, 2023, 37(1): 8-12.

[5] Kolařík J, Pegoretti A, Fambri L, *et al*. Polyethylene/cycloolefin copolymer blends, part 2: nonlinear tensile creep[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46: 1363-1373.

[6] 谷士艳, 常兰兰, 张庆法, 等. 短切芳纶对生物炭/线型低密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 63-70.
Gu S Y, Chang L L, Zhang Q F, *et al*. Effect of cutting aramid fiber on the properties of biochar/linear low-density polyethylene composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 63-70.

[7] Wang W, Huang H, Du H, *et al*. Effects of fiber size on short-term creep behavior of wood fiber/HDPE composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 55: 693-700.

[8] 郎彦庆, 王耀先, 程树军. 超高分子量聚乙烯纤维的硅烷交联改

性[J]. 合成纤维, 2004, 33(4):1-3.
Lang Y S, Wang Y X, Cheng S J. Silane crosslinking modification of ultra-high molecular weight polyethylene fibers[J]. Synthetic Fiber in China, 2004, 33(4):1-3.

[9] Guimaraes R M C, Da Costa Moraes L R, Cella N. Thermal and mechanical properties of vinyl trimethoxysilane (VTMOS) cross-linked high molecular weight polyethylene (HMWPE) [J]. Materials Research-Ibero-American Journal of Materials, 2017, 20: 1332-1339.

[10] László M, Yahya K, Tamás F, *et al*. Development of self-reinforced low-density polyethylene using γ-irradiation cross-linked polyethylene fibers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 170: 108655.

[11] Dong T, Niu F, Qiang Z, *et al*. Structure and properties evolution of UV crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene fiber during processing[J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62: 2385.

[12] 谭志勇, 阙盼, 李丹, 等. 高密度聚乙烯的过氧化物交联行为及结晶行为研究[J]. 中国塑料, 2011, 25(12):35-38.
Tan Z Y, Que P, Li D, *et al*. Study on cross-linking behavior and crystallization behavior of dicumyl peroxide crosslinked high-density polyethylene[J]. China Plastics, 2011, 25(12):35-38.

[13] Simis K S, Bistolfi A, Bellare A, *et al*. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene[J]. Biomaterials, 2006, 27: 1688-1694.

Effect of Dicumyl Peroxide Crosslinking on the Creep Resistance of Polyethylene Fibers

Yang Liu[1], Jing Zhao[2], Wenjuan Wang[2], Jinggang Gai[1]

(*1. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Petro China Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang111003, China*)

ABSTRACT: Due to simple structure and lack of large side groups or branched chains, polyethylene (PE) fibers have disadvantages such as poor creep resistance, which limits their application in various fields. Modified polyethylene fibers with different contents of dicumyl peroxide (DCP) by melting spinning were prepared. The effect of DCP content on the properties of modified polyethylene fibers was studied. The results indicate that the addition of DCP leads to varying degrees of cross-linking of polyethylene molecular chains, resulting in decreasing of the melting point and crystallinity of crosslinked polyethylene fibers, with minimal changes in crystal structure and grain size. Compared to uncross-linked polyethylene fibers, the fracture strength and modulus of crosslinked polyethylene fibers with 2% DCP content are increased by 9.2% and 50.4%, respectively, while the elongation at break is decreased by 78.0%. In addition, with the increase of DCP content, the creep resistance of modified LDPE fibers gradually improves. The creep elongation of LDPE fibers cross-linked with 2% DCP is decreased by 50.0%. Using DCP as crosslinking agent, polyethylene fiber molecular chains are chemically crosslinked to form a cross-linked structure, which reduces the slip between molecular chains and achieves the goal of creep resistance.

Keywords: polyethylene fiber; melt spinning; dicumyl peroxide; creep resistance