http://pmse.scu.edu.cn

高耐热超高分子量聚乙烯/高密度聚乙烯/油酸改性埃洛石纳米管共混纤维制备及性能

唐文斌[1], 周 梦[1], 吴金山[2], 陈 林[2], 戴启胜[2], 徐荷澜[1], 侯秀良[1]
(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 盐城优和博新材料有限公司, 江苏 盐城 224345)

摘要: 为提高超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维的耐热性能,文中采用油酸(OA)改性的埃洛石纳米管(HNTs-OA)、可改善纺丝熔体流变性能的高密度聚乙烯(HDPE),与 UHMWPE 共混进行熔融纺丝,制备了不同比例的 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 共混纤维。采用动态力学热分析、差示扫描量热分析、热重分析、X 射线衍射分析、扫描电镜、拉伸力学实验等表征了共混纤维的结构与性能。结果表明,HNTs-OA 的引入提升了 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 共混纤维的耐热性及力学性能。当 HNTs-OA 添加量为 4% 时,共混纤维的热变形温度提升了 29.4 ℃,玻璃化转变温度提升了 33.9 ℃,软化温度提升了 52.9 ℃,拉伸强度提升了 29.9%。

关键词: 超高分子量聚乙烯;埃洛石纳米管;耐高温;熔融纺丝;共混纤维
中图分类号: TQ342^{+}.94 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)02-0131-10

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有高力学性能、耐冲击、耐腐蚀等优点,应用潜力巨大,但耐热性较差。如何对 UHMWPE 进行耐高温改性的同时,最大程度保持其原有优异性能,是亟需解决的问题。耐热改性方法众多,物理共混[3]、化学交联[4]和填料填充[5]是主要改性方式。Meng 等[6]以长链聚醚酰亚胺(PEI)为媒介,将凹凸棒石纳米纤维(ATP)接枝到碳纤维表面(CF),采用机械混合和热压烧结的方式,制备了 ATP-PEI-CF/UHMWPE 复合材料,有效改善了 UHMWPE 的热性能。Huang 等[7]利用偶联剂 KH550 和 KH570、硅酮粉末处理碳化硅(SiC),借助模压法制备了 UHMWPE/nano-SiC 复合材料,提高了热变形温度。

埃洛石纳米管(HNTs)作为无机纳米黏土材料,为 1∶1 型层状铝硅酸盐,内部呈中空管状结构,长径比约为 20,这种特殊结构赋予其高力学强度、良好的热稳定性及生物相容性等卓越特性[8~10]。目前,HNTs 在有机高分子材料中的应用已有一系列研究。Pi 等[11]利用 HNTs 对聚乳酸进行复合加工,达到了提高耐热性和延长高温使用时长的目的。贠鹏[12]采用 UHMWPE、聚丙烯和 HNTs 熔融共混挤出制备了三元共混复合板材,提高了热变形温度及力学性能。Qiao 等[13]采用熔融挤出和热延法制备了 UHMWPE/HNTs 纳米复合薄膜,发现引入 HNTs 显著加快了 UHMWPE 的结晶速率,强化了力学强度和润湿性。但是,根据笔者的检索,目前关于以 HNTs 为填料,提高熔体纺丝 UHMWPE 纤维耐热性能的报道较少,其原因可能是 HNTs 作为无机填料会影响纤维可纺性。

为提高 UHMWPE 纤维的耐热性,本文选取 HNTs 为填料进行改性。鉴于 HNTs 为亲水性材料,UHMWPE 为疏水性高分子,二者相容性差,故采用油酸(OA)改性 HNTs,使 HNTs 在 UHMWPE 中均匀分散。同时,选用高密度聚乙烯(HDPE)作为改善

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0021
收稿日期: 2025-01-11
基金项目: 2024 年度盐城市重点研发计划(工业)项目(YCBG2024037)
通讯联系人: 侯秀良, 主要从事生物基功能纺织材料研究, E-mail: houxiuliang@163.com

纺丝熔体流变性能助剂[14,15],采用熔融挤出纺丝方法制备了高耐热三元共混纤维,并对其性能进行了分析。结果表明,HNTs-OA 的引入提升了 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 共混纤维的耐热性及力学性能,为制备高耐热 UHMWPE 复合纤维提供了一种简单、可行的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

超高分子量聚乙烯:相对分子质量为 1×10^6,工业级,上海铠阳塑化有限公司;高密度聚乙烯:工业级,江苏宝文塑化有限公司;埃洛石纳米管:纯度>99.5%,古丈县山磷石语矿产品有限公司;油酸:分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司;聚乙烯蜡:分析纯,苏州格瑞特医药技术有限公司;抗氧化剂 B215:工业级,巴斯夫化工有限公司。

双螺杆挤出机:WLG10G 型,上海新硕精密机械有限公司;动态力学热分析仪:DMA-Q800 型,美国 TA 仪器公司;全自动热重分析仪:METTLER TGA2 型,瑞士梅特勒-托利多公司;差示扫描量热仪:METTLER DSC3+型,瑞士梅特勒-托利多公司;X 射线衍射仪:德国布鲁克 AXS 有限公司;场发射扫描电子显微镜:日本株式会社。

1.2 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 共混纤维的制备

UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 共混纤维的制备流程如下,主要包括 2 个步骤。

1.2.1 HNTs-OA 的制备:将 0.16 g OA 滴入 100 mL 去离子水中,以 200 r/min 均匀混合 5 min,然后加入 2 g HNTs,在 80 ℃的油浴锅中以 1000 r/min 磁力搅拌 0.5 h,所得悬浮液静置 0.5 h 后抽滤,用过量无水乙醇洗涤,除去多余 OA。所得滤渣在 70 ℃的真空干燥箱中干燥 10 h,经充分研磨,得到 OA 处理的 HNTs(简称 HNTs-OA)。

1.2.2 共混熔融纺丝:实验前将 UHMWPE 粉末、HDPE 粉末置于 60 ℃真空干燥箱中干燥 6 h 以除去水分。按照 UHMWPE 和 HDPE 质量比 8∶2 的比例准确称取 40 g,添加 1%抗氧化剂和 1%聚乙烯蜡,与不同用量的 HNTs-OA 混合均匀,将混合物加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出,温度为 230 ℃,螺杆转速为 20~30 r/min;然后进行剪切造粒,得到含有 HNTs-OA 的母粒。将母粒在 65 ℃的真空干燥箱中干燥 1 h,并与干燥后的 UHMWPE/HDPE 粉末进行熔融共混纺丝,纺丝温度为 230 ℃,螺杆转速为 20~30 r/min,HNTs-OA 质量分数分别为 1%,2%,3%,4%和 5%,不同用量的共混纤维在纺丝过程中均能连续、均匀纺出。制备出的共混纤维在 120 ℃下进行热牵伸 30 min,将热牵伸后的共混纤维命名为 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA,简称 UHMWPE/HNTs-1%~5%,未加 HNTs-OA 的对照纤维命名为 UHMWPE。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:将 HNTs 粉末和 HNTs-OA 粉末分别与 KBr 粉末充分研磨,粉末与 KBr 质量比为 2∶200,在压片模具中压成透明薄片,先进行背景采集,再在 400~4000 cm^{-1} 光谱范围内测试其红外特征吸收谱图,光谱分辨率为 2 cm^{-1},扫描次数为 32 次。

1.3.2 疏水性分析:分别将 2 份 0.05 g HNTs 和 HNTs-OA 加入 2 个玻璃管中,分别滴入 10 mL 甲苯,超声处理 10 min,超声结束后,再向 2 个玻璃管中滴入 10 mL 去离子水,超声处理 10 min。静置 20 min 后,观察 2 支玻璃管内样品分散情况。

1.3.3 动态力学热分析:使用动态力学热分析仪测试不同含量共混纤维的储能模量(E')、损耗模量(E'')和损耗因子($\tan\delta$)随温度变化情况。测试模式为拉伸模式,测试温度从 50 ℃到 140 ℃,升温速率为 5 ℃/min,振荡频率为 1 Hz,应变幅度为 0.2%。

使用动态力学热分析仪测试不同含量共混纤维热膨胀性质,测试温度从 20 ℃升到 150 ℃,测试过程中样品负重为 0.01 N,升温速率为 3 ℃/min。

1.3.4 热重分析:采用全自动热重分析仪测试不同含量共混纤维的热稳定性能。在氮气气氛下进行,测试温度从 30 ℃到 650 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.5 拉伸性能测试:采用万能拉伸试验机对不同含量共混纤维进行拉伸性能测试。夹持距离为 50 mm,拉伸速度为 50 mm/min。数据的统计分析通过 SPSS 软件完成,显著性水平 $\alpha=0.05$。

1.3.6 差示扫描量热分析:采用差示扫描量热仪分析不同含量共混纤维的结晶性能。在氮气条件下进行,样品以 10 ℃/min 从 30 ℃升到 200 ℃,恒温 2

min,然后以 10 ℃/min 降至 30 ℃,恒温 2 min,再以 10 ℃/min 从 30 ℃升到 200 ℃。

1.3.7 X 射线衍射分析:采用 X 射线衍射仪测定样品的晶面衍射峰,确定 HNTs-OA 在共混纤维中的存在形式。扫描范围为 5°~70°(2θ),扫描速率为 10 (°)/min。

1.3.8 形貌表征和元素:将不同含量共混纤维液氮脆断,真空干燥,喷金后使用场发射扫描电子显微镜观测纤维表面、断面和切面微观形貌。扫描电压为 2 kV。将电压调至 10 kV,对纤维切面进行面扫描。

2　结果与讨论

2.1　HNTs-OA 的疏水性能分析

Fig.1(a) 是 HNTs 和 HNTs-OA 分别在 50% 水/50% 甲苯的分散情况,左侧试管中的 HNTs 仅分散在水中,右侧试管中的 HNTs-OA 既能分散在水中,又能分散在甲苯中,这表明 OA 成功改性 HNTs,HNTs-OA 具有亲油性[16,17]。HNTs, HNTs-OA 及 OA 的 FT-IR 结果如 Fig.1(b)所示,HNTs 在 3696 cm^{-1} 和 3619 cm^{-1} 处存在 2 个伸缩振动峰,归属于其内腔面—OH 和位于硅氧四面体/铝氧八面体之间的—OH ,1106 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处的特征峰是 Si—O—Si 的不对称伸缩振动吸收峰,而小于 1000 cm^{-1} 的振动峰是 Si—O 或 Al—O 的对称或垂直振动产生的。对于 HNTs-OA,除开上述已有的特征峰,在 2850 cm^{-1} 和 2930 cm^{-1} 处出现特征峰,归属于 —CH_2 的不对称和对称伸缩振动,在 OA 的红外光谱中有相同的特征峰。1561 cm^{-1} 处的新峰是 C═C 伸缩振动的结果,这表明 OA 凭借 —COOH 与 HNTs 表面 —OH 发生酯化反应,成功实现改性。HNTs-OA 在 1704 cm^{-1} 处未出现 —COOH 的伸缩振动峰,说明 HNTs-OA 经无水乙醇洗涤后,无 OA 残留。HNTs-OA 经改性后具备亲油性,能提高与 UHMWPE 相容性,并发生物理吸附,HNTs-OA 表面的润滑作用也使 UHMWPE 分子链更易流动,可纺性增强。

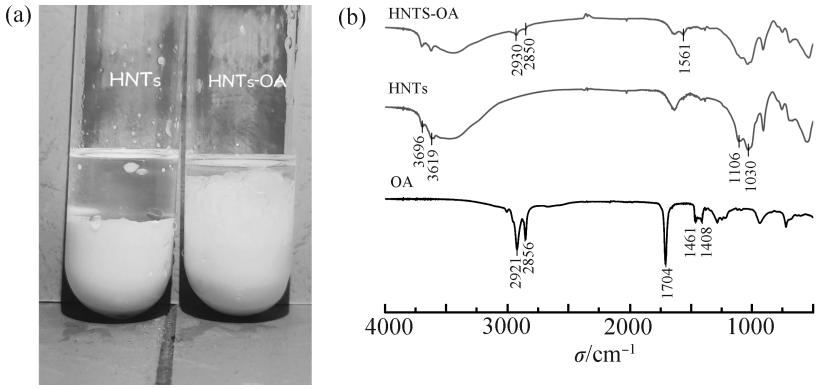


Fig. 1　(a) Dispersibility of HNTs and HNTs-OA in 50% water/50% toluene; (b) FT-IR spectra of HNTs, OA and HNTs-OA

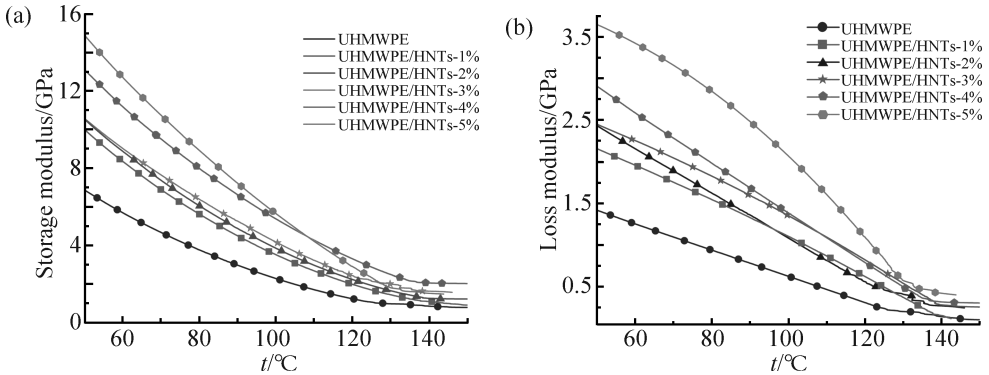


Fig. 2　(a) Storage modulus and (b) loss modulus of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

2.2 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 的动态力学性能分析

Fig.2 是不同含量共混纤维的储能模量及损耗模量随温度的变化曲线。加入 HNTs-OA 后,储能模量显著提升,且呈现出随 HNTs-OA 含量增加而递增的趋势。在 80 ℃时,UHMWPE/HNTs-5% 的 E' 比 UHMWPE 高 134.4%,充分表明 UHMWPE/HNTs-5%有更强的分子间相互作用力,在高温不易发生形变,热稳定性更佳。

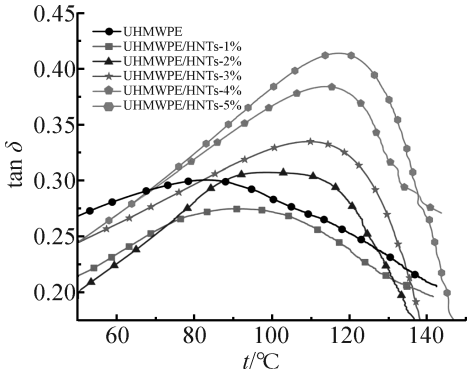


Fig. 3 tan δ curves of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

Fig.3 是损耗因子随温度变化的曲线,随着温度升高,tan δ 出现先增大后减小的变化,而 tan δ 对应峰值即为玻璃化转变温度(T_g),可以看出,随着 HNTs-OA 添加,T_g 显著提高。由 Tab.1 可知,UHMWPE 的 T_g 只有 80.9 ℃,而 UHMWPE/HNTs-5%的 T_g 达到 116.9 ℃,升高了 36 ℃。T_g 的提升证实 HNTs-OA 的添加使分子链间相互作用力增强,故而需要更高温度克服该作用力,促使分子链实现相对自由运动[18,19]。

Fig.4 是 TMA 模式下不同含量共混纤维的温度与位移曲线、纤维软化温度(T_s)及热变形温度(T_d)的曲线,计算出的平均线膨胀系数汇总于 Tab.1 中。添加 HNTs-OA 后,共混纤维的平均线膨胀系数较 UHMWPE 明显降低,UHMWPE/HNTs-5% 的平均线膨胀系数较 UHMWPE 降低了 42.9%,改性后的共混纤维随着温度升高,受热变形减少,展现出更优的尺寸稳定性,归因于 HNTs-OA 内部空腔结构能够有效阻碍热量传输,形成隔离屏障,进而改善共混纤维的热膨胀性能[20]。

T_d 是纤维受热开始出现变形的温度,T_s 是纤维在恒应力(0.01 N)载荷下,形变达到 2% 时的温度。不同含量共混纤维的 T_d 和 T_s 如 Tab.1 所示,共混纤维的 T_d 和 T_s 分别由 59.3 ℃和 82.2 ℃提升到 115.6 ℃和 135.3 ℃。HNTs-OA 在高温仍能保持其结构稳定性,并且可改变分子链的热行为,增强纤维抵抗热形变的能力,宏观上体现为共混纤维 T_d 和 T_s 提高。

2.3 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 的热稳定性分析

Fig.5 为不同含量共混纤维的热失重曲线图,共混纤维在热分解过程中均为一步分解,加入 HNTs-OA 后,共混纤维的热稳定性显著提高。通常将质量损失 5% 对应的温度($T_{5\%}$)视作纤维初始热分解温度,由 Tab.2 可知,随着 HNTs-OA 含量的增加,$T_{5\%}$ 逐步升高,当 HNTs-OA 含量为 4%时,$T_{5\%}$ 提升了 57.2 ℃,但 HNTs-OA 含量继续增加,$T_{5\%}$ 略有降低,这是由于过量的 HNTs-OA 在基体中分散不匀,出现团聚

Tab. 1 Heat transition temperature (T_d, T_g and T_s) and average coefficient of linear expansion of UHMWPE/HDPE/UHMWPE-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

Sample	T_d/℃	T_g/℃	T_s/℃	Average coefficient of linear expansion×10^4/℃$^{-1}$
UHMWPE	59.3	80.9	82.2	2.45
UHMWPE/HNTs-1%	62.1	85.7	86.4	2.28
UHMWPE/HNTs-2%	65.5	87.9	88.4	2.23
UHMWPE/HNTs-3%	85.1	109.3	111.4	1.62
UHMWPE/HNTs-4%	114.5	114.0	135.1	1.45
UHMWPE/HNTs-5%	115.6	116.9	135.3	1.40

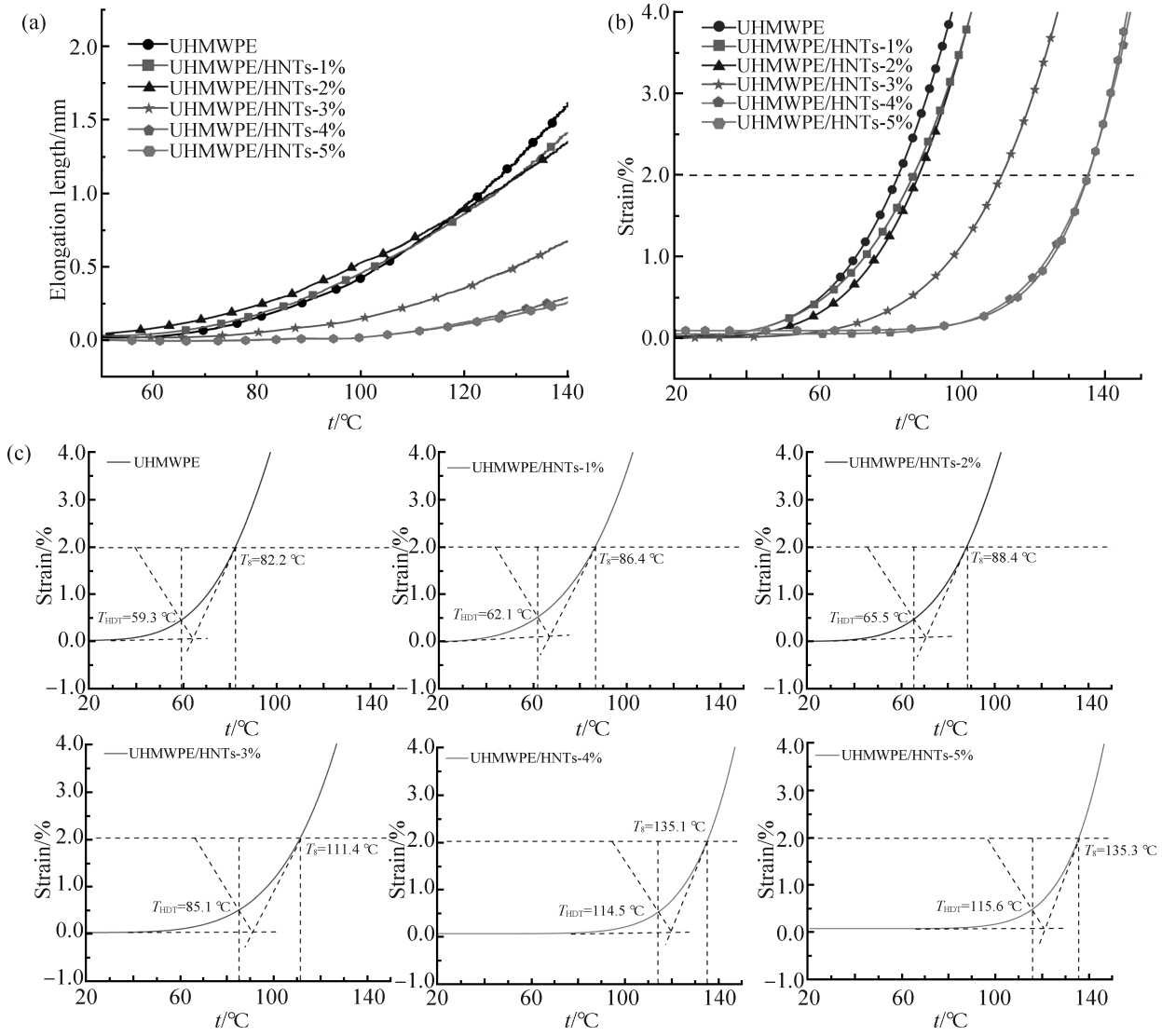


Fig. 4　(a) Elongation length-temperature curves, (b) strain-temperature curves and (c) heat distortion temperature of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

现象,从而不再提高热分解温度。共混纤维的最大热分解速率温度(T_{max})从最低的 466.3 ℃提高到 476.8 ℃,得益于 HNTs-OA 的纳米中空管状结构在共混纤维中形成物理屏障,阻碍了热量传递及分解产物扩散。通常采用统计法计算纤维的耐热指数温度(T_{HRI}),以表征纤维在高温能保持其原有物理力学性能和化学稳定性的最高温度[21],T_{HRI} 可以根据式(1)计算。由 Tab.2 可知,T_{HRI} 的变化趋势与 $T_{5\%}$ 一致。

$$T_{HRI}=0.49\times[T_{5\%}+0.6\times(T_{30\%}-T_{5\%})] \quad (1)$$

式中:$T_{5\%}$,$T_{30\%}$——分别是 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 质量损失为 5% 和 30% 的温度。

2.4　UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 的力学性能分析

Fig.6 为不同含量共混纤维的力学性能。HNTs-OA 的加入对 UHMWPE 的拉伸强度和断裂伸长率均有影响,二者都出现先增大后减小的趋势。UHMWPE/HNTs-4% 相较于 UHMWPE,拉伸强度增大了 29.9%。HNTs-OA 作为无机纳米材料,凭借其较大的长径比和较低的表面羟基密度,可以在 UHMWPE 中构建致密的物理交联点,强化分子链间相互作用力,从而增强拉伸强度。纤维较高的断裂伸长率是由于受实验条件所限,制备的共混纤维未得到充分热牵伸,纤维取向度较低。当 HNTs-OA 含量为 5% 时,其在共混纤维中发生团聚,不均匀分散

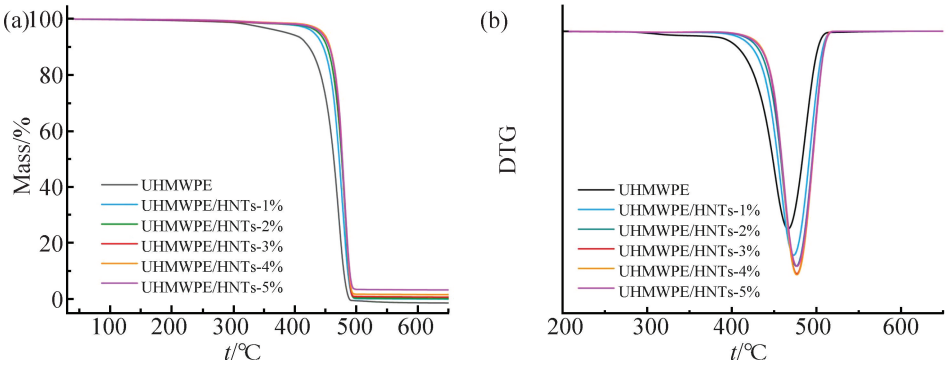


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

Tab. 2 Temperature corresponding to mass loss of 5% ($T_{5\%}$), 30% ($T_{30\%}$), the maximum degradation rate (T_{max}) and heat resistance index temperature (T_{HRI}) of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

Sample	$T_{5\%}$/℃	$T_{30\%}$/℃	T_{max}/℃	$T_{HRI\%}$/℃
UHMWPE	388.8	451.7	466.3	209.0
UHMWPE/HNTs-1%	431.5	464.0	473.0	221.0
UHMWPE/HNTs-2%	439.2	468.5	476.2	223.8
UHMWPE/HNTs-3%	443.7	470.5	476.8	225.3
UHMWPE/HNTs-4%	446.0	471.3	476.8	226.0
UHMWPE/HNTs-5%	443.0	471.0	477.0	225.3

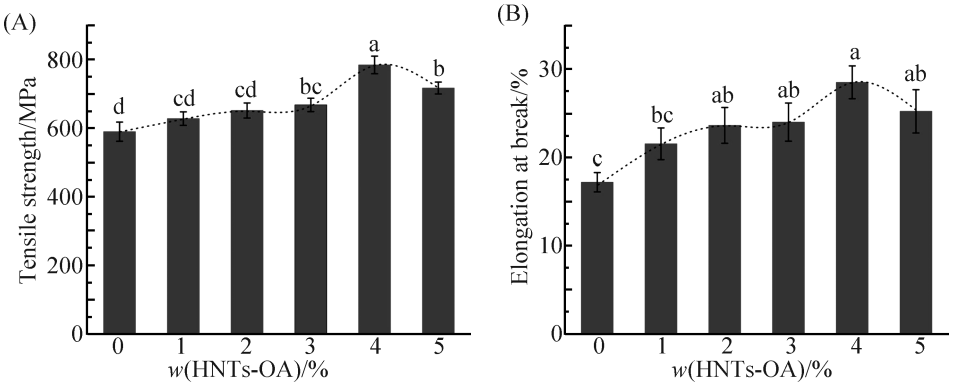


Fig. 6 Effect of HNTs-OA concentration on the (A) tensile strength and (B) elongation at break of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

a, b, c and d all prsent results from SPSS one-way anova tests. Identical letters indicate no significant difference between groups, while different letters indicate a significant difference

导致应力集中,拉伸强度和断裂伸长率均下降。

2.5 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 的熔融和结晶行为分析

Fig.7 是不同含量共混纤维的 DSC 曲线,参数如 Tab.3 所示。与 UHMWPE 相比,添加 HNTs-OA 后共混纤维熔点略有下降,结晶度先增后降,熔融的共混纤维经过重结晶,即在第 2 次熔融过程中,其结晶度从最低的 55.2% 达到最高的 65.6%,但熔点有略微下降,这可能是因为 HNTs-OA 可作为晶核促使共混纤维结晶,但由于晶粒尺寸小,所需熔融能量较低[22]。UHMWPE/HNTs-5% 的结晶度有所下降,可能是因为 HNTs-OA 含量超过临界值,在冷却阶段阻碍了 UHMWPE 分子链的流动。总体而言,适当含量的 HNTs-OA 可以充当润滑剂提高链迁移率,推动纤

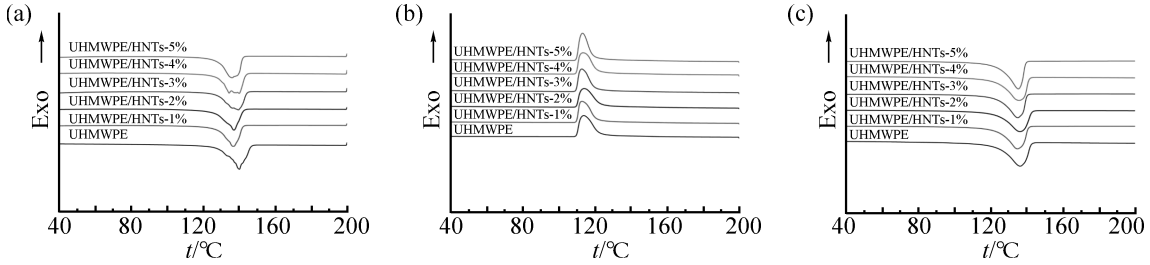


Fig. 7　DSC curves of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA: (a) the first melting curves; (b) crystallization curves; (c) the second melting curves

Tab. 3　DSC characteristic parameters of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

	T_{m1}/℃	ΔH_{m1}/(J·g^{-1})	X_{c1}/%	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	T_{m2}/℃	ΔH_{m2}/(J·g^{-1})	X_{c2}/%
UHMWPE	140.0	151.4	51.7	113.5	154.4	136.4	161.9	55.2
UHMWPE/HNTs-1%	136.7	153.3	52.3	113.8	161.0	136.2	163.6	56.4
UHMWPE/HNTs-2%	137.1	167.5	57.2	112.6	154.0	134.7	168.4	58.6
UHMWPE/HNTs-3%	139.7	167.9	57.3	112.5	163.4	135.0	172.8	60.8
UHMWPE/HNTs-4%	137.5	192.8	65.8	113.3	170.0	135.7	184.6	65.6
UHMWPE/HNTs-5%	136.2	183.8	62.7	112.9	168.7	135.3	180.2	64.7

note: melting temperature (T_{m1}), melting enthalpy (ΔH_{m1}), percent crystallinity (X_{c1}) for the first melting curves; crystallization temperature (T_c), crystallization enthalpy (ΔH_c) for the crystallization curves; melting temperature (T_{m2}), melting enthalpy (ΔH_{m2}), percent crystallinity (X_{c2}) for the second melting curves

维由层状片晶向伸直链片晶转化,让分子链伸展且规整排列,提高结晶度。

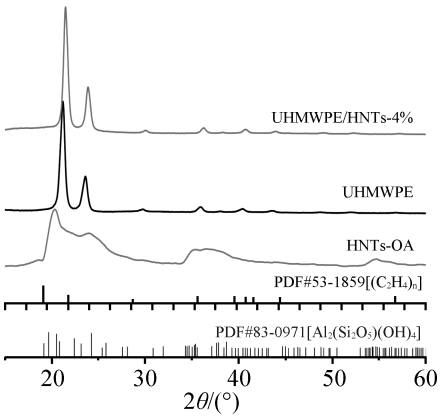


Fig. 8　XRD patterns of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different contents of HNTs-OA

2.6　UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 的 XRD 分析

Fig.8 是 HNTs-OA, UHMWPE 和 UHMWPE/HNTs-4% 的 XRD 分析。HNTs-OA 分别在 2θ = 20.4°, 24.0° 和 54.5° 有 3 个峰,分别对应(110),(002)和(110)晶面衍射,根据 HNTs 的 XRD 标准卡片(JCPDS:no.83-0971),均为 HNTs 晶面的特征峰。UHMWPE 和 UHMWPE/HNTs-4% 在 2θ = 21.4° 及 23.5°附近有 2 个峰,对应(110)和(200)晶面衍射,UHMWPE/HNTs-4%较 UHMWPE 衍射峰强度稍有增强,与 HNTs-OA 的引入增强了 UHMWPE 结晶的结论相符。UHMWPE/HNTs-4% 未出现 HNTs-OA 的衍射峰,表明 HNTs-OA 的引入未明显改变 UHMWPE 的结晶结构,仅在共混纤维中起到加速结晶的作用。

2.7　UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 纤维形貌及元素分析

Fig.9 为 UHMWPE 和 UHMWPE/HNTs-4% 2 种共混纤维的 SEM 图。Fig.9(a)和 Fig.9(b) 表明,UHMWPE 表面较为光滑平整,UHMWPE/HNTs-4% 表面更加粗糙,且存在明显纳米颗粒;Fig.9(c)和 Fig.9(d)表明,UHMWPE 和 UHMWPE/HNts-4% 切面都极为平整光滑,充分表明 HNTs-OA 与 UHMWPE 共混过程中混合均匀,也能从侧面看出,

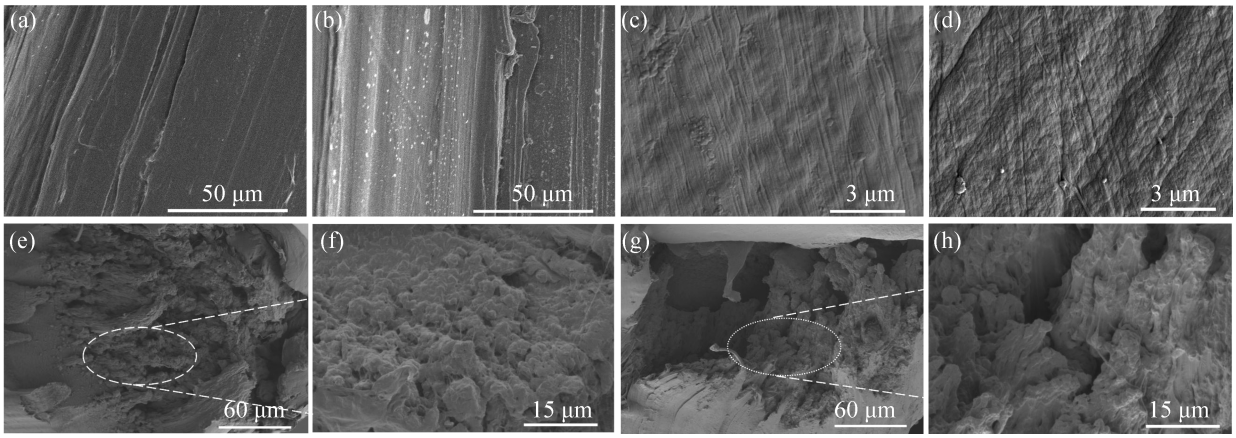


Fig. 9 SEM images of the (a) longitudinal surface, (c) cross-section and (e, f) fracture surfaces for UHMWPE composite fibers with the magnification of 500 and 1000; SEM images of the (b) longitudinal surface, (d) cross-section and (g, h) fracture surfaces for UHMWPE/HNTs-4% composite fibers with the magnification of 500 and 1000

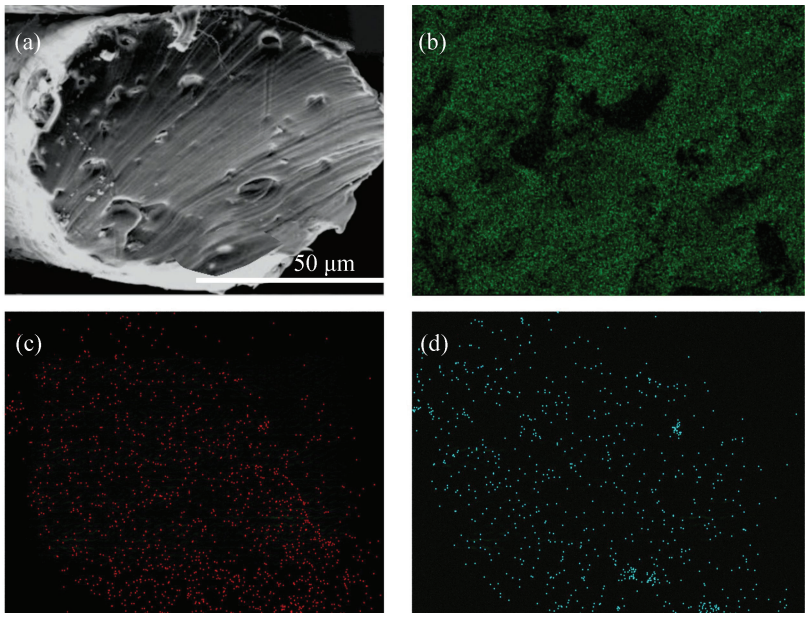


Fig. 10 EDS images of the (a) cross-section and distribution of (b) C element, (c) Al element, (d) Si element for UHMWPE/HNTs-4% composite fiber

经 OA 处理的 HNTs 与 UHMWPE 界面相容性良好；Fig.9(e) 表明，UHMWPE 纤维的断面较为平整，没有大量的裂纹或空隙，Fig.9(g) 和 Fig.9(h) 表明，UHMWPE/HNTs-4% 的断面相较于 UHMWPE 有明显的抽拔现象，意味着 UHMWPE/HNTs-4% 有着更好的韧性，这与拉伸实验测试结果相符。

Fig.10 为 UHMWPE/HNTs-4% 的 C，Al 和 Si 元素分布情况。鉴于 Si 和 Al 元素属于 HNTs 的特征元素，通过元素分布情况能看到，Al 和 Si 元素较为均匀的分散在共混纤维切面。

3 结论

HNTs-OA 可均匀分散在 UHMWPE 和 HDPE 熔体中，通过熔融共混纺丝方法，制备出了高耐热 UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 共混纤维。当 HNTs-OA 添加量为 4% 时，UHMWPE/HDPE/HNTs-OA 共混纤维的热性能明显提高，其热变形温度从 59.3 ℃提升到 114.5 ℃，玻璃化转变温度从 80.9 ℃提升到

114 ℃,软化温度从 82.2 ℃提升到 135.1 ℃,初始热分解温度从 388.8 ℃提升到 446 ℃。与 UHMWPE 纤维相比,UHMWPE/HNTs-4% 共混纤维的拉伸强度提高了 29.9%,断面有抽拔现象,具有更好的韧性。HNTs-OA 没有明显改变共混纤维的结晶结构,只是起到加速结晶与提高结晶度的作用。本文提高了 UHMWPE 纤维的耐热性能,且不损失共混纤维的力学性能,从而拓宽了其使用温度范围。

参考文献:

[1] Wang S, He J, Bai X, *et al*. Progress of heat resistance modification of UHMWPE by different processing methods[J]. Plastics, 2024, 53: 125.

[2] Li H, Wang D, Ban D, *et al*. Effect of activated carbon on heat resistance of UHMWPE[J]. New Chemical Materials, 2024, 52: 253-257.

[3] Meng Z J, Wang Y X, Xin X C, *et al*. The influence of several silicates on the fretting behavior of UHMWPE composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 49335.

[4] Chen T H, Li Q Y, Fu Z W, *et al*. The shape memory effect of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene prepared by silane-induced crosslinking method[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75: 2181-2196.

[5] 赵茜. 抗高温 UHMWPE 纳米复合材料的制备及其抗磨性研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2021.
Zhao Q. Preparation and wear resistance study of high-temperature-resistant UHMWPE nanocomposites[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2021.

[6] Meng Z J, Wang Y X, Liu H, *et al*. Carbon fiber modified by attapulgite for preparing ultra-high molecular weight polyethylene composite with enhanced thermal, mechanical, and tribological properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33: 4142-4151.

[7] Huang A M, Su R J, Liu Y Q. Effects of a coupling agent on the mechanical and thermal properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/nano silicon carbide composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129: 1218-1222.

[8] Chen X Y, Ding F, Hou X L, *et al*. Halloysite-based inorganic-organic hybrid coatings for durable flame retardant, hydrophobic and antibacterial properties of cotton fabrics[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 277: 134357.

[9] Jin J, Zhang Y, Ouyang J, *et al*. Halloysite nanotubes as hydrogen storage materials[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2014, 41: 323-331.

[10] Joussein E, Petit S, Churchman J, *et al*. Halloysite clay minerals-a review[J]. Clay Minerals, 2005, 40: 383-426.

[11] Pi H, Zhou Y, Guo Y, *et al*. Preparation and properties of halloysite nanotubes-reinforced polylactic acid composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50: 7246244.

[12] 贠鹏. 改性超高分子量聚乙烯复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
Yun P. Preparation and performance study of modified ultra-high molecular weight polyethylene composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.

[13] Qiao X Y, Na M Y, Gao P, *et al*. Halloysite nanotubes reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposite films with different filler concentration and modification[J]. Polymer Testing, 2017, 57: 133-140.

[14] Chen Y, Zou H W, Cao Y, *et al*. Melt miscibility of HDPE/UHMWPE, LDPE/UHMWPE, and LLDPE/UHMWPE blends detected by dynamic rheometer[J]. Polymer Science Series A, 2014, 56: 630-639.

[15] 郭浩东. HDPE/UHMWPE 共混改性研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
Guo H D. Research on the blending modification of HDPE/UHMWPE[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.

[16] Guo B C, Zou Q L, Lei Y D, *et al*. Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites[J]. Polymer Journal, 2009, 41: 835-842.

[17] Zhang W, Hu Z S, Zhang Y A, *et al*. Gel-spun fibers from magnesium hydroxide nanoparticles and UHMWPE nanocomposite: the physical and flammability properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 51: 276-281.

[18] Enriquez E, Mohanty A K, Misra M. Biobased polymer blends of poly (trimethylene terephthalate) and high density polyethylene[J]. Materials & Design, 2016, 90: 984-990.

[19] Lu S, Zhou Z, Li F, *et al*. Study on properties of UHMWPE fiber/carbon fiber hybrid composites[J]. Materials Review, 2006, 20: 135-137.

[20] 冯春亮. 油管内衬用耐磨隔热高分子复合材料的制备和性能[D]. 扬州: 扬州大学, 2018.
Feng C L. Preparation and performance of wear-resistant and heat-insulating polymer composite materials for oil pipe linings[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018.

[21] Gu J W, Meng X D, Tang Y S, *et al*. Hexagonal boron nitride/polymethyl-vinyl siloxane rubber dielectric thermally conductive composites with ideal thermal stabilities[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 92: 27-32.

[22] Li B, Li R L. Preparation and property of ultrahigh molecular weight polyethylene/halloysite nanotube fiber[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17: 1043-1047.

Preparation and Properties of High Heat-Resistant UHMWPE/HDPE/HNTs-OA Composite Fibers

Wenbin Tang[1], Meng Zhou[1], Jinshan Wu[2], Lin Chen[2], Qisheng Dai[2], Helan Xu[1], Xiuliang Hou[1]

(*1. School of Textile Science & Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;*
2. UHP FIBER(CHN), INC, Yancheng 224345, China)

ABSTRACT: In order to improve the heat resistance of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers, oleic acid (OA)-modified halloysite nanotubes (HNTs-OA) and high-density polyethylene (HDPE), which can improve the rheological properties of spinning melt, were used to blend with UHMWPE by melt spinning, and prepare UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers with different amounts of HNTs-OA. Dynamic thermo-mechanical analysis, differential scanning calorimetry analysis, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy analysis and tensile mechanics experiments were used to characterize the structure and properties of the composite fibers. The results show that the addition of HNTs-OA can enhance the heat resistance and mechanical properties of UHMWPE/HDPE/HNTs-OA composite fibers. When the mass fraction of HNTs-OA is 4%, the heat deflection temperature, the glass transition temperature and the softening temperature of the composite fibers are increased by 29.4 ℃, 33.9 ℃ and 52.9 ℃, respectively, and the tensile strength is increased by 29.9%.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene; halloysite nanotubes; high temperature resistance; melt spinning; composite fibers