



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

超高分子量 聚乙烯纤维

Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fiber

赵莹 王笃金 于俊荣 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

超高分子量 聚乙烯纤维

赵 莹 王笃金 于俊荣 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书基于作者多年的超高分子量聚乙烯纤维的研究积累,结合超高分子量聚乙烯纤维产业技术和基础研究的最新进展,系统介绍超高分子量聚乙烯纤维的制备技术、纤维的改性技术、纤维的结构和性能、纤维制品的制备和应用以及纤维和纤维应用的知识产权分析等。全书共分九章,主要内容包括超高分子量聚乙烯树脂、超高分子量聚乙烯纤维的制备技术、超高分子量聚乙烯纤维的物理化学性质、超高分子量聚乙烯纤维的微观聚集态结构、超高分子量聚乙烯纤维的结构-性能关系以及超高分子量聚乙烯纤维制品在防弹、绳缆、防切割领域以及网具等领域的应用。

本书可作为从事超高分子量聚乙烯纤维产业的专业技术人员和超高分子量聚乙烯纤维研究的科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超高分子量聚乙烯纤维/赵莹,王笃金,于俊荣编
著. —北京:国防工业出版社,2018.8

(高性能纤维技术丛书)

ISBN 978-7-118-11665-6

I. ①超… II. ①赵…②王…③于… III. ①聚乙烯纤维 IV. ①TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 178673 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 22 字数 44 千字

2018 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 98.00 元



(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

高性能纤维技术丛书

编审委员会

指导委员会

名誉主任 师昌绪

副主任 杜善义 季国标

委员 孙晋良 郁铭芳 蒋士成

姚 穆 俞建勇

编辑委员会

主任 俞建勇

副主任 徐 坚 岳清瑞 端小平 王玉萍

委员 (按姓氏笔画排序)

马千里 冯志海 李书乡 杨永岗

肖永栋 周 宏(执行委员) 徐樾华

谈昆仑 蒋志君 谢富原 廖寄乔

秘书 黄献聪 李常胜

序

Foreword

从 2000 年起,我开始关注和推动碳纤维国产化研究工作。究其原因,高性能碳纤维对于国防和经济建设必不可缺,且其基础研究、工程建设、工艺控制 and 质量管理等过程所涉及的科学技术、工程研究与应用开发难度非常大。当时,我国高性能碳纤维久攻不破,令人担忧,碳纤维国产化研究工作迫在眉睫。作为材料工作者,我认为我有责任来抓一下。

国家从 20 世纪 70 年代中期就开始支持碳纤维国产化技术研发,投入了大量的资源,但效果并不明显,以至于科技界对能否实现碳纤维国产化形成了一些悲观情绪。我意识到,要发展好中国的碳纤维技术,必须首先克服这些悲观情绪。于是,我请老三委(原国家科学技术委员会、原国家计划委员会、原国家国防科学技术工业委员会)的同志们共同研讨碳纤维国产化工作的经验教训和发展设想,并以此为基础,请中国科学院化学所徐坚副所长、北京化工大学徐樾华教授和国家新材料产业战略咨询委员会李克建副秘书长等同志,提出了重启碳纤维国产化技术研究的具体设想。2000 年,我向当时的国家领导人建议要加强对碳纤维国产化工作,中央前后两任总书记均对此予以高度重视。由此,开启了碳纤维国产化技术研究的一个新阶段。

此后,国家发改委、科技部、国防科工局和解放军总装备部等相关部门相继立项支持国产碳纤维研发。伴随着改革开放后我国经济腾飞带来的科技实力的积累,到“十一五”初期,我国碳纤维技术和产业取得突破性进展。一批有情怀、有闯劲儿的企业家加入到这支队伍中来,他们不断投入巨资开展碳纤维工程技术的产业化研究,成为国产碳纤维产业建设的主力军;来自大专院校、科研院所的众多科研人员,不仅在实验室中专心研究相关基础科学问题,更乐于将所获得的研究成果转化为工程技术应用。正是在国家、企业和科技人员的共同努力下,历经近十五年的奋斗,碳纤维国产化技术研究取得了令人瞩目的成就。其标志:一是我国先进武器用 T300 碳纤维已经实现了国产化;二是我国碳纤维技术研究已经向最高端产品技术方向迈进并取得关键性突破;三是国产碳纤维的产业化制备与应用基础已初具规模;四是形成了多个知识基础坚实、视野开阔、分工协作、拼搏进取的“产学研用”一体化科研团队。因此,可以说,我国的碳纤维工程

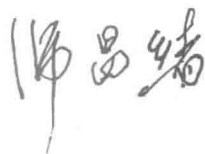
技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

同一时期,由于有着与碳纤维国产化取得突破相同的背景与缘由,芳纶、芳杂环纤维、高强高模聚乙烯纤维、聚酰亚胺纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等高性能纤维的国产化工程技术研究和产业化建设均取得了突破,不仅满足了国防军工急需,而且在民用市场上开始占有一席之地,令人十分欣慰。

在国产高性能纤维基础科学研究、工程技术开发、产业化建设和推广应用等实践活动取得阶段性成就的时候,学者专家们总结他们所积累的研究成果、著书立说、共享知识、教诲后人,这是对我国高性能纤维国产化工作做出的又一项贡献,对此,我非常支持!

感谢国防工业出版社的领导和本套丛书的编辑,正是他们对国产高性能纤维技术的高度关心和对总结我国该领域发展历程中经验教训的执着热忱,才使得丛书的编著能够得到国内本领域最知名学者专家们的支持,才使得他们能从百忙之中静下心来总结著述,才使得全体参与人员和出版社有信心去争取国家出版基金的资助。

最后,我期望我国高性能纤维领域的全体同志们,能够更加努力地去攻克科学技术、工程建设和实际应用中的一个个难关,不断地总结经验、汲取教训,不断地取得突破、积累知识,不断地提高性能、扩大应用,使国产高性能纤维达到世界先进水平。我坚信中国的高性能纤维技术一定能在世界强手的行列中占有一席之地。



2014年6月8日于北京

师昌绪先生因病于2014年11月10日逝世。师先生生前对本丛书的立项给予了极大支持,并欣然做此序。时隔三年,丛书的陆续出版也是对先生的最好纪念和感谢。——编者注

前言

Preface

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是继碳纤维和芳纶后实现工业化生产的高性能纤维,其工业化生产成功至今已近三十年。这期间纤维的制造技术、产品性能、下游产品的制造技术和品质不断提升,应用领域不断扩展,现已应用于航空航天、国防军事、海洋工程、生物医用、劳动保护、体育用品等诸多领域。UHMWPE 纤维及其制品在现代社会发展进程中发挥着越来越重要的作用。

我国广大科研工作者和企业工程技术人员经过不懈努力,在长碳链溶剂的湿法纺丝和采用十氢萘的干法纺丝方面开发出了具有自主知识产权的特色制造技术,纤维产品应用于防弹制品、防切割手套、高强绳缆等诸多领域。近些年来,随着 UHMWPE 纤维在军事和民用领域应用的不断扩展,吸引了越来越多的国内企业投入这一领域。但是与国外企业纤维的制造技术水平相比,我国 UHMWPE 纤维产业的技术水平还有待进步,体现在纤维的性能和稳定性、纤维制品的应用水平等都有待提高。

为了推动我国 UHMWPE 纤维产业的可持续创新发展,我们编写了《超高分子量聚乙烯纤维》。本书以 UHMWPE 纤维问世以来国内外公开发表的期刊论文、著作和学位论文,以及作者在这一领域多年的研究积累为主要素材,对 UHMWPE 纤维原料树脂、纤维制造技术、纤维的物理化学性质、纤维的微观结构、纤维制品(防弹制品、绳缆等)以及 UHMWPE 纤维制造技术专利分析进行了较为系统的阐述。

本书由中国科学院化学研究所的王笃金、赵莹、张宝庆、乔昕、刘琛阳、乌皓、王泽凡,北京东方石油化工有限公司助剂二厂的刘琪和陶俭,东华大学材料科学与工程学院的于俊荣,中国水产科学研究院东海水产研究所农业部绳索网具产品质量监督检验测试中心的马海友和李雄,中国科学院宁波材料技术与工程研究所的陈鹏,中国科学院天津工业生物技术研究所的顾群,宁波大学材料科学与化学工程学院的王宗宝,以及宁波工程学院的杨建等人撰写。第1章由赵莹和于俊荣撰写,第2章由刘琪、陶俭、张宝庆、乔昕和刘琛阳撰写,第3章由于俊荣撰写,第4章由王笃金、赵莹和王泽凡撰写,第5章由王笃金、赵莹、张宝庆、乔昕和刘琛阳撰写,第6章由王笃金和赵莹撰写,第7章由马海友和李雄撰写,第8

章由王笃金、赵莹、陈鹏和乌皓撰写,第9章由顾群、王宗宝和杨建撰写。

目前,包括 UHMWPE 在内的高性能纤维及其复合材料的发展方兴未艾,需要广大材料科学家、工程技术人员和企业家的共同参与,推动这一领域的技术和产业进步,为国民经济发展和国防建设做出应有的贡献。倘若本书的出版对相关领域的科学研究、技术开发和产业进步起到一点推波助澜的作用,所有作者将倍感自豪。

鉴于作者水平有限,书中内容难免有错漏之处,敬请读者批评指正。

作者

2017 年 10 月

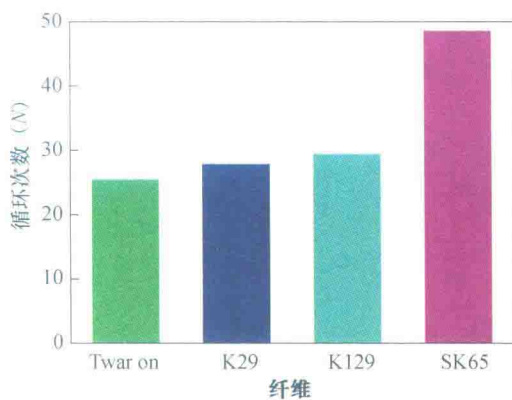


图 4-12 不同高性能纤维扭曲疲劳的寿命

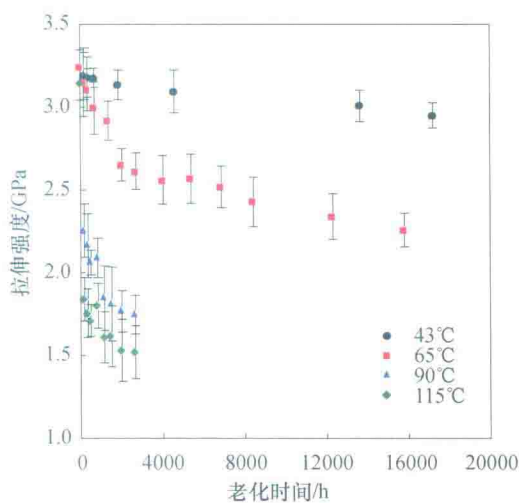


图 4-18 UHMWPE 纤维在不同温度人工加速老化时，拉伸强度随老化时间的变化

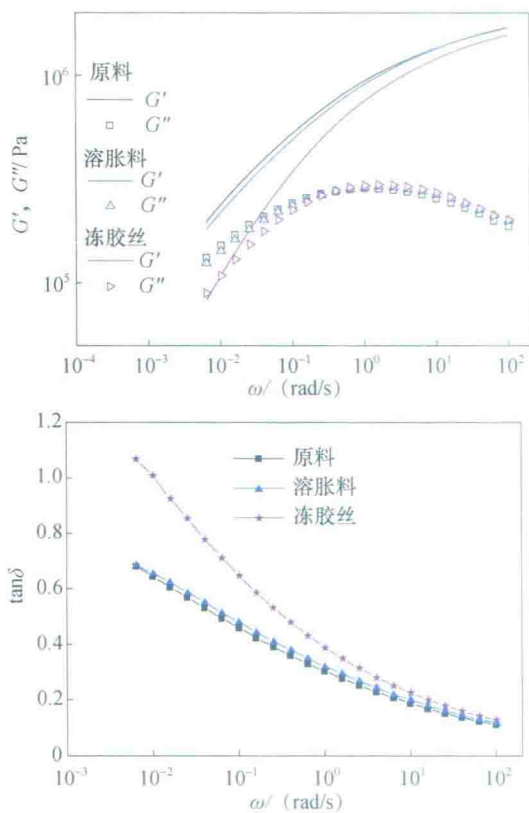


图 5-1 工业纺丝线上分段取样,得到原料、溶胀料和冻胶丝等三个样品对应的动态扫描流变测试曲线
($G', G'' \sim \omega$ 和 $\tan \delta \sim \omega$)

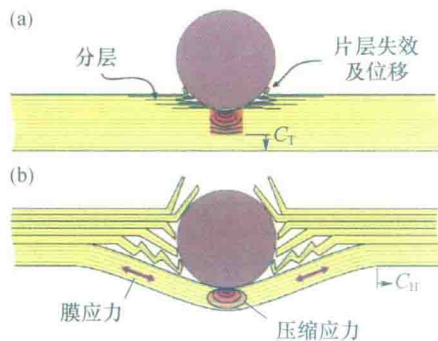


图 6-9 周边固定的 UHMWPE 纤维复合材料层压板的侵彻机理
(a) 冲击初始,冲击波还未从靶板后面发射回来;(b) 冲击波穿过层压板后,未被侵彻层板部分产生面外变形,被膜拉伸应力所抵抗。

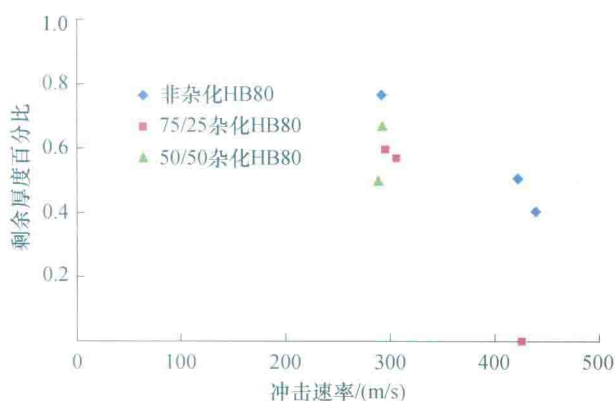


图 6-14 HB80 以正交铺层和组合铺层两种方式制备层压板在 1.1g 模拟破片冲击下未被侵入厚度的比例随冲击速率的变化

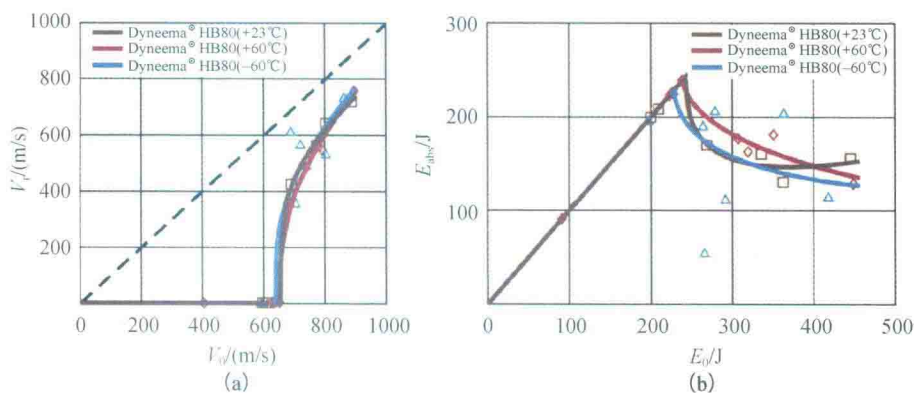


图 6-22 不同温度下 HB80 层压板入射速度和出射速度的关系以及冲击能量和吸收能量的关系

(a) 入射速度与出射速度的关系; (b) 冲击能量和吸收能量的关系。



图 8-8 采用三种不同织物的手套使用后的热力图



图 8-17 Force Fiber[®]缝线的实物图及 FiberWire[®]缝线的结构示意图

目录

Contents

第1章 绪论	001
1.1 超高分子量聚乙烯纤维发展历史	001
1.1.1 国外超高分子量聚乙烯纤维发展历史	001
1.1.2 我国超高分子量聚乙烯纤维发展历史	001
1.1.3 纤维特性	002
1.2 超高分子量聚乙烯纤维的制造过程	002
1.2.1 纺丝级树脂的制备	002
1.2.2 纺丝液的制备	003
1.2.3 纺丝	004
1.2.4 溶剂回收	004
1.2.5 产品安全与职业危害	005
1.3 超高分子量聚乙烯纤维技术的发展趋势	005
参考文献	005
第2章 超高分子量聚乙烯树脂	007
2.1 超高分子量聚乙烯树脂聚合用催化剂	007
2.1.1 多活性中心催化剂	007
2.1.2 单活性中心催化剂	016
2.2 超高分子量聚乙烯树脂的聚合工艺	021
2.2.1 连续聚合工艺	023
2.2.2 间歇式聚合工艺	024
2.3 超高分子量聚乙烯纺丝级树脂	025
2.3.1 分子量和分子量分布	025
2.3.2 树脂颗粒表现形貌	034

2.3.3 树脂的热性能	036
2.3.4 树脂的结晶结构	038
2.3.5 超高分子量聚乙烯纤维及树脂的力学性能	038
参考文献	039

第3章 超高分子量聚乙烯纤维制备技术 043

3.1 超高分子量聚乙烯纤维发展概况	043
3.1.1 国外超高分子量聚乙烯纤维技术进展	043
3.1.2 国内超高分子量聚乙烯纤维生产现状	049
3.2 超高分子量聚乙烯纤维的制备技术	057
3.2.1 纤维高强度基本原理	057
3.2.2 超高分子量聚乙烯纤维的主要制备方法	060
3.3 超高分子量聚乙烯的冻胶纺丝	066
3.3.1 原料的选择	068
3.3.2 超高分子量聚乙烯纺丝溶液的制备	073
3.3.3 超高分子量聚乙烯冻胶纤维的成形	079
3.3.4 冻胶纤维的脱溶剂(萃取干燥)及溶剂回收	084
3.3.5 纤维的高倍热拉伸	091
3.4 我国超高分子量聚乙烯冻胶纺丝技术进展	100
3.4.1 干法纺丝	101
3.4.2 高浓度冻胶纺丝	104
3.4.3 连续式冻胶纺丝工艺	108
3.5 冻胶纺丝所用主要设备	110
3.5.1 双螺杆纺丝机的结构及作用	110
3.5.2 多级萃取机的设计原则	115
3.5.3 超倍拉伸机的设计原则	117
3.6 超高分子量聚乙烯的熔融纺丝	118
3.6.1 超高分子量聚乙烯的流动改性	118
3.6.2 熔融纺丝进展	121
3.7 超高分子量聚乙烯纤维改性技术	122
3.7.1 表面改性技术	122
3.7.2 抗蠕变改性技术	128
参考文献	130

第 4 章 超高分子量聚乙烯纤维化学与物理性质	141
4.1 基本物理性质	141
4.2 力学性质	141
4.2.1 拉伸性能	142
4.2.2 蠕变性能	147
4.2.3 疲劳行为	150
4.2.4 抗摩擦性能	152
4.3 热性能	152
4.3.1 热稳定性	152
4.3.2 导热性能	153
4.4 稳定性	155
4.4.1 光氧老化和热氧老化	155
4.4.2 化学稳定性	158
4.5 生物相容性	159
参考文献	159
第 5 章 超高分子量聚乙烯纤维的结构	163
5.1 分子量及其分布	163
5.2 纤维物理结构	166
5.2.1 结晶结构	166
5.2.2 取向度	171
5.2.3 中间相	174
5.3 形态结构	174
5.4 结构与性能关系	182
参考文献	187
第 6 章 超高分子量聚乙烯纤维在防弹领域的应用	191
6.1 防弹用纤维和织物	191
6.1.1 防弹纤维	191
6.1.2 防弹织物	193
6.2 超高分子量聚乙烯纤维增强复合材料防弹机理	193
6.2.1 超高分子量聚乙烯纤维复合材料层压板的破坏模式	194

6.2.2	冲击过程中层压板着弹面变形情况	200
6.2.3	层压板的侵彻机理	201
6.3	影响超高分子量聚乙烯纤维复合材料弹道性能的因素	204
6.3.1	弹道性能指标	204
6.3.2	材料性能对弹道性能的影响	205
6.3.3	冲击条件	216
6.4	超高分子量聚乙烯纤维无纬布	224
6.5	防弹衣	226
6.5.1	防弹衣的发展历史	226
6.5.2	超高分子量聚乙烯纤维在防弹衣中的应用情况	227
6.5.3	防弹衣的分类与防弹机理	227
6.5.4	超高分子量聚乙烯纤维防弹衣防弹性能的影响因素	228
6.5.5	超高分子量聚乙烯纤维软质防弹衣的制备	231
6.5.6	硬质防弹衣防弹层的制备	231
6.6	防弹头盔	232
6.6.1	防弹头盔的发展历史	232
6.6.2	国内外超高分子量聚乙烯纤维增强复合材料头盔的生产 和应用情况	233
6.6.3	影响头盔性能的因素	234
6.6.4	盔壳制作工艺	236
6.6.5	超高分子量聚乙烯纤维头盔的发展趋势	238
6.7	防弹板	238
6.7.1	超高分子量聚乙烯复合材料防弹板的加工成型	239
6.7.2	防弹板材用于装甲的相关研究工作	239
6.8	超高分子量聚乙烯纤维防弹产品的耐老化性	242
6.8.1	影响超高分子量聚乙烯纤维防弹产品耐久性的因素	242
6.8.2	超高分子量聚乙烯纤维防弹产品耐久性的预测	244
	参考文献	245

第7章 超高分子量聚乙烯纤维在绳缆领域的应用 251

7.1	概述	251
7.1.1	国外开发和应用	251
7.1.2	国内开发和应用	252

7.1.3	绳索编织工艺设计	252
7.1.4	绳索树脂复合	253
7.1.5	复合编织层	253
7.2	物理性能	253
7.2.1	绳索代号	253
7.2.2	线密度	253
7.2.3	断裂强力	254
7.2.4	纤维绳索通用技术要求	254
7.2.5	影响超高分子量聚乙烯纤维绳缆使用性能 因素和安装使用中注意事项	256
7.3	工业吊缆	263
7.3.1	编织吊缆索	263
7.3.2	缠绕吊缆索	264
7.4	系泊缆和拖缆	264
7.4.1	材料	266
7.4.2	主要物理性能	267
7.4.3	绳索的分层与结构要求	268
7.4.4	断裂强力和刚度试验	269
7.5	钓鱼线	274
7.6	帆船绳缆	274
7.7	其他应用	275
	参考文献	276

第8章 超高分子量聚乙烯纤维在其他领域的应用 277

8.1	防切割手套	277
8.1.1	防切割手套的标准分析	277
8.1.2	防切割过程的机理研究	278
8.1.3	超高分子量聚乙烯防切割手套的结构与性能	279
8.1.4	超高分子量聚乙烯防切割手套的发展趋势	280
8.2	织物	282
8.2.1	防刺织物	282
8.2.2	凉感织物	284
8.2.3	高强织物	286