

文章编号: 1000-0615(2019)03-0697-09

DOI: 10.11964/jfc.20171111041

## 渔用超高分子量聚乙烯/石墨烯纳米复合纤维的 结构与蠕变性能

周文博<sup>1,2</sup>, 余雯雯<sup>2</sup>, 石建高<sup>2\*</sup>

(1. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

2. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090)

**摘要:** 采用熔融纺丝法制备渔用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)/石墨烯(GR)纳米复合纤维, 研究了GR含量对UHMWPE纤维结构、热性能、力学性能与蠕变性能的影响。结果显示, GR在UHMWPE纤维基体中的分散情况以纳米级厚度为主, 当GR含量为1‰和3‰时, GR在UHMWPE纤维基体中分散均匀, 当GR含量为5‰时, GR在UHMWPE纤维基体中出现大的团聚体。与纯UHMWPE纤维相比, UHMWPE/GR纳米复合纤维的断裂强度和结节断裂强度均有显著提高, 表明一定含量的GR可有效增强UHMWPE的抗蠕变性能且降低其蠕变速率。当GR含量为3‰时, 断裂强力提高了31.9%, 蠕变率降低了27.3%。当UHMWPE经GR改性后, 纳米粒子与聚乙烯链段相互作用力增强, 晶区附近受限的非晶区链段增多,  $\alpha$ 转变峰逐渐增强增宽。研究表明, 通过纳米改性技术, 可以显著提高超高分子量聚乙烯纤维的力学性能和抗蠕变性能, 为实现渔用材料的高性能化提供理论依据。

**关键词:** 渔用; 超高分子量聚乙烯; 石墨烯; 纳米复合; 结构与性能; 蠕变

**中图分类号:** S971

**文献标志码:** A

超高分子量聚乙烯(UHMWPE, ultra-high molecular weight polyethylene)指的是分子量在150万以上的无支链的线性聚乙烯, 分子链上基本不含极性基团<sup>[1-3]</sup>, 结晶度一般为65%~85%, 密度0.920~0.964 g/cm<sup>3</sup>。由于UHMWPE拥有其他工程塑料无法企及的耐冲击性、耐磨损性、耐化学腐蚀性、耐低温性、耐应力开裂性及抗黏附能力等优良性能, 使得其在国内各个领域发挥着至关重要的作用<sup>[4-5]</sup>。UHMWPE优良的物理性能可使其有效抵御恶劣海况条件, 在渔业领域得到广泛应用, 例如在钓线、绳网、深远海网箱、牧场化大型养殖围网等方面<sup>[6-9]</sup>。UHMWPE虽然拥有很多其他合成纤维材料不具有的优良特质, 但存在熔点高、抗蠕变性差、熔体黏度

大以及加工性能差等缺点, 与其他塑料相比还存在表面硬度较低、抗磨损能力差和热变形温度低等缺点<sup>[10-13]</sup>。渔具在海中作业时, 包括拖曳过程中以及养殖网具的投放使用过程中, 渔具材料受恒定力的影响时间长, 此时材料会发生蠕变。为制备高性能UHMWPE纤维材料, 近年来国内外学者将目标放在了UHMWPE材料的改性上<sup>[13-15]</sup>。

目前, 国内一般采用凝胶纺丝法来制备高强度UHMWPE复丝纤维<sup>[16-19]</sup>, 但凝胶纺丝法过程中大量使用有机溶剂易引起环境污染, 且工艺复杂、成本昂贵, 因此有必要寻找更加简便的方法进行制备。甄万清等<sup>[20]</sup>以在采用添加了蒙脱土的UHMWPE纳米复合材料为原料制得了高强度UHMWPE纤维。张强等<sup>[21]</sup>采用高流动性的

收稿日期: 2017-11-10 修回日期: 2018-05-04

资助项目: 国家自然科学基金(31502213); 中国水产科学研究院基本科研业务费专项(2018 HY-XKQ03-4); 现代农业产业体系专项(CARS-50); 浙江海洋大学“水产”省一流学科开放课题(20160014); 泰山英才领军人才专项

通信作者: 石建高, E-mail: jiangoshi666@163.com

UHMWPE树脂颗粒,用熔融纺丝法成功制备出了中等强度的UHMWPE纤维,并提出如果要进一步提高熔纺UHMWPE纤维的拉伸强度,还需要进一步优化拉伸工艺参数的观点。GR由 $sp^2$ 杂化的单层碳原子组成,碳原子连接在一起形成二维结构,具有优异的力、电、热学等性能和独特的结构。GR为制备高性能聚合物纳米复合材料提供了有效途径,是近年来材料科学领域的研究热点之一<sup>[22-25]</sup>。大量研究表明,少量添加GR能够显著地改善聚合物材料性能。蠕变性能对聚合物材料的使用寿命有着重要的影响。目前,关于GR对UHMWPE纳米复合材料的蠕变性能研究还很少。因此,系统开展GR对UHMWPE纳米复合材料的结构与蠕变性能影响的研究,具有重要的理论参考和工程应用价值。

本研究以UHMWPE粉末和GR为原料,通过熔融纺丝技术制备渔用UHMWPE/GR纳米复合纤维,通过透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察渔用UHMWPE/GR纳米复合纤维的微观分散形态;采用差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)测试研究渔用纳米复合纤维的热性能;通过万能测试机测试渔用纳米复合纤维的力学性能;利用动态力学分析仪(dynamic thermomechanical analysis, DMA)研究UHMWPE/GR的抗蠕变性能;同时研究GR对UHMWPE渔用纤维结构、热性能、力学性能、蠕变性能及动态力学行为的影响规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料与试剂

UHMWPE粉末,分子量 $M_w=2.5 \times 10^6$ ,上海业联联合化工科技有限公司生产;GR,增强型,常州第六元素材料科技股份有限公司生产;增塑剂、抗氧剂购自上海卜丁化工有限公司。

### 1.2 UHMWPE/GR纳米复合纤维的制备

将UHMWPE粉末、GR、增塑剂、抗氧剂等加入高速捏合锅中,在600 r/min的转速下进行高速捏合20 min后出料,获得UHMWPE共混料;UHMWPE共混料经过双螺杆挤出机在料筒加热区的第1区、第2区、第3区、第4区、第5区温度分别为240 °C、240 °C、240 °C、250 °C和250 °C下熔融共混,双螺杆长径比为1:28,螺杆转速为300 r/min;挤出造粒后再经单螺杆挤出机,

从喷丝孔熔融挤出,单螺杆挤出机机头温度为260 °C,喷丝板上喷丝孔的孔径为1 mm、孔数为320孔,挤出的初生丝经冷却水箱(20 °C低温水)冷却和9 m牵伸水浴槽进行热牵伸(牵伸水浴温度为100 °C)后,以收丝机收卷熔纺丝束,获得了UHMWPE/GR纳米复合纤维(纤维直径约为0.8 mm)。纳米GR的加入量分别为UHMWPE/GR纳米复合体系的1%、3%、5%,依次记为UHMWPE/GR-1%、UHMWPE/GR-3%、UHMWPE/GR-5%。

### 1.3 结构表征与性能测试

样品经冷冻超薄切片后通过透射电子显微镜(TEM)(JEM-1230型,日本)进行结构观察。

渔用UHMWPE/GR纳米复合纤维热性能分析使用差示扫描量热仪(DSC),Netzsch 204 F1型(德国)测试,氮气气氛保护。试样从常温(25 °C)升温至180 °C,升温速率均为10 °C/min,氮气流速为50 mL/min。

结晶度( $X_c$ )按以下公式进行计算:

$$X_c = \left( \frac{\Delta H_f^{\text{obs}}}{\Delta H_f^0} \right) \times 100\%$$

式中, $\Delta H_f^{\text{obs}}$ 为实测熔融焓, $\Delta H_f^0$ 为100%完全结晶的聚合物熔融热焓。聚乙烯的 $\Delta H_f^0$ 为288 J/g<sup>[26]</sup>。

渔用UHMWPE/GR纳米复合纤维的蠕变性能通过动态力学分析仪(DMA, Netzsch 242 C型,德国)拉伸模式来研究,分别在25 °C、40 °C以及55 °C温度下进行蠕变性能测试:纤维的直径测试结束之后,将UHMWPE纤维用特制夹子夹紧,两个夹子之间间距为80 mm,实验仪器将实验温度调控至所需温度后,对UHMWPE纤维施加一个固定的静态力,从施加静态力时开始计时,仪器传感器将记录测试纤维长度 $L$ 随时间的变化,按以下公式计算纤维的蠕变率 $\varepsilon(\%)$ <sup>[27]</sup>:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%$$

式中, $L$ 为施加静态力后的纤维长度, $L_0$ 为未施加静态力的纤维长度。

采用INSTRON-4466型万能试验机(Instron 4466型,美国)在拉伸模式下,根据SC/T 5005-2014标准测试纤维断裂强度、结节强度和断裂伸长率(纤维夹距为500 mm,拉伸速率为300 mm/min)。结节强度为纤维打单线结后的抗拉强度。

## 2 结果

### 2.1 UHMWPE/GR纳米复合纤维的形态结构

GR含量分别为1‰、3‰和5‰的纳米UHMWPE/GR纳米复合纤维的截面电镜照片结果显示, 经过改性的UHMWPE/GR纳米复合纤维中的

GR纳米基本呈纳米级厚度分散, 通过高速熔融共混, 1‰和3‰低含量的GR可以高度分散在UHMWPE基体中, 但仍存在一些小GR团聚体(图1-a, 图1-b); 随着GR含量的增加到5‰, 样品呈现黑色的团聚体(图1-c), GR堆叠团聚较为严重且分散不均匀。

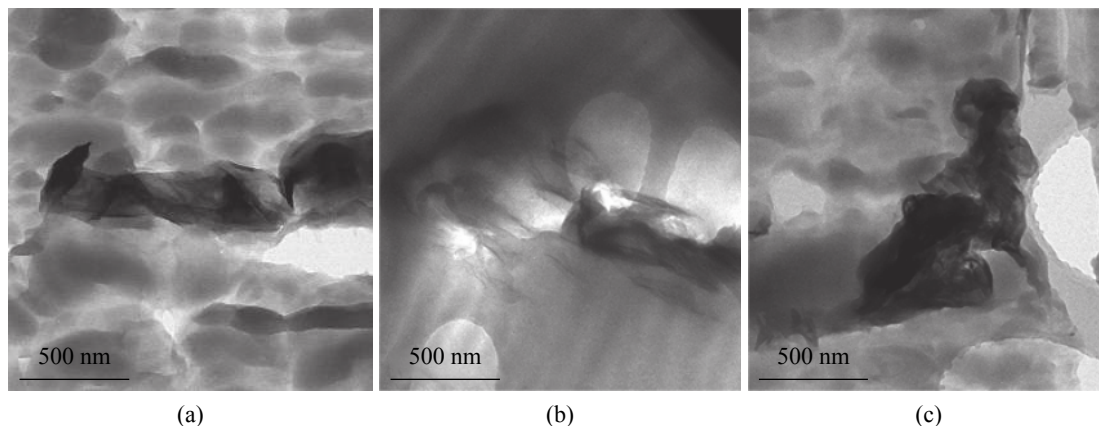


图1 不同GR含量的UHMWPE/GR纳米复合纤维电镜图

GR含量分别为1‰(a), 3‰(b), 5‰(c)

Fig. 1 Transmission electron microscopy for nanocomposite monofilament with different graphene content

The contents of the GR were 1‰(a), 3‰(b) 5‰(c), respectively

### 2.2 UHMWPE/GR复合纤维的热性能分析

采用DSC对纯UHMWPE纤维和经过GR改性的复合纤维进行热性能分析, 通过得到的不同GR含量的UHMWPE/GR纳米复合纤维的DSC分析曲线结果(图2), 以及根据熔融峰面积计算得到的纤维样品中的聚乙烯结晶度结果(图3)发现, 不同GR含量的UHMWPE的熔点变化不大, 这说明UHMWPE基体的片晶厚度不受GR含量的影响。结晶度变化曲线结果显示, GR的加入可以提高UHMWPE纤维的结晶度, 进而提高改性后纳米复合纤维的刚性, 其中GR含量为3‰的样品结晶度提高较为显著。

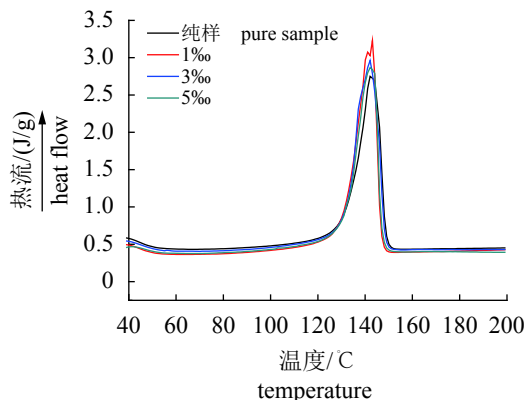


图2 不同GR含量的UHMWPE纳米复合纤维的DSC分析曲线

Fig. 2 DSC analysis curves of UHMWPE nanocomposite monofilaments with different graphene contents

### 2.3 UHMWPE/GR纳米复合纤维的力学性能

UHMWPE/GR纳米复合纤维的的力学性能测试结果显示, 经过GR改性的纳米复合纤维的断裂强度显著高于纯UHMWPE纤维, 其中, 当GR含量为3‰时, UHMWPE/GR纳米复合纤维的断裂强度提高最为显著, 断裂强度提高了31.9%(表1)。

渔具材料中网具的破坏一般是由网结节引

起的, 而纤维打结后的断裂强度(即纤维结节强度)一般是小于纤维断裂强度。通过对纯UHMWPE纤维和UHMWPE/GR纳米复合纤维结节强度的比较发现, GR含量为1‰与3‰的UHMWPE/GR纳米复合纤维结节强度均较纯UHMWPE纤维有所提高, 分别提高了6%与3%, 但5‰的UHMWPE/GR

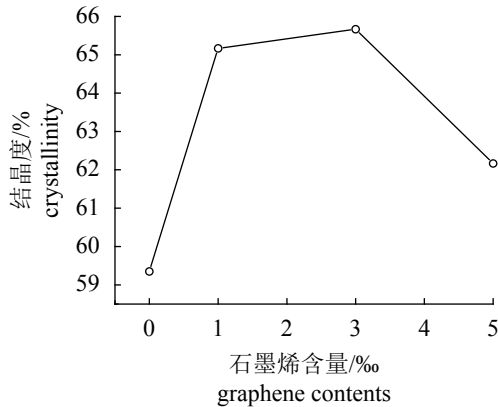


图3 纯UHMWPE纤维和UHMWPE/GR纳米复合纤维的结晶度

Fig. 3 The degree of crystallinity of UHMWPE monofilament and UHMWPE/GR nanocomposite monofilament

表1 纯UHMWPE纤维与不同GR含量的UHMWPE/GR纳米复合纤维的力学拉伸性能

Tab. 1 Mechanical tensile properties of pure UHMWPE monofilaments and nanocomposite monofilaments with different graphene contents

样品 samples	断裂强度/(cN/tex) breaking strength	断裂强度变异系数 coefficient of variation	结节强度/(cN/tex) knot breaking strength	结节强度变异系数 coefficient of variation
UHMWPE	57.13	1.43	41.11	7.83
UHMWPE/GR-1‰	67.73	4.73	43.69	5.52
UHMWPE/GR-3‰	75.33	4.32	42.40	4.63
UHMWPE/GR-5‰	63.02	2.32	28.55	7.66

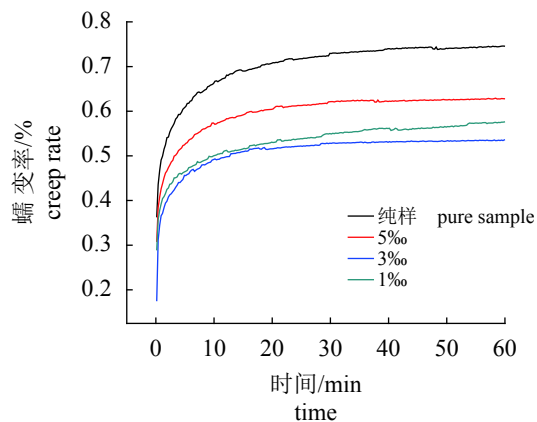


图4 不同石墨烯含量的UHMWPE纳米复合纤维在室温下的蠕变性能图

Fig. 4 Creep performance of UHMWPE nanocomposite monofilament with graphene contents at room temperature

无关(图5)。经过GR改性的UHMWPE/GR复合纤维在不同恒定力作用下的蠕变速率均得到了较

纳米复合纤维结节强度较纯UHMWPE纤维有较大幅度下降。

## 2.4 UHMWPE/GR纳米复合纤维的蠕变性能

UHMWPE/GR纳米复合纤维与未经过改性的UHMWPE纤维相比较,经过改性的纤维其蠕变速率和蠕变率显著下降,即抗蠕变性能得到了改善。纯UHMWPE纤维的蠕变速率稳定后约为0.73%,UHMWPE/GR-1‰纤维的蠕变速率稳定后为0.55%,UHMWPE/GR-3‰纤维的为0.53%,UHMWPE/GR-5‰纤维的为0.62%,其中以石墨烯含量为3‰时改善最为显著,蠕变率降低了27.3%(图4)。

随着施加应力的增大,纤维的蠕变速率变快,蠕变率显著提高,这点与是否经过GR改性

大改善。其中3 N恒定力时蠕变率降低了36.4%,5 N恒定力时降低了27.3%,7 N恒定力时降低了20.4%,即当施加的恒定力越低时蠕变性能的改善越明显。

## 2.5 UHMWPE/GR纳米复合纤维的力学性能

不同GR含量的UHMWPE纳米复合纤维在 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间的储能模量( $E'$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )变化曲线结果显示,UHMWPE/GR纳米复合纤维的 $E'$ 较纯UHMWPE纤维均有提高,GR含量为3‰的UHMWPE/GR纳米复合纤维的 $E'$ 相在同一温度下相比其他含量以及纯UHMWPE纤维样高最大,这与拉伸力学性能测试结果基本一致。在宽的测试温度范围内,不同GR含量的纳米复合纤维均被检测到了2个转变峰(图6-b), $\beta$ 转变峰对应为UHMWPE的玻璃化转变,不同GR含量对 $\beta$ 转变峰影响不大, $\alpha$ 转变峰与UHMWPE的结晶有关,其中经过GR改性后的UHMWPE的 $\alpha$ 转变内耗峰逐渐增宽增强。



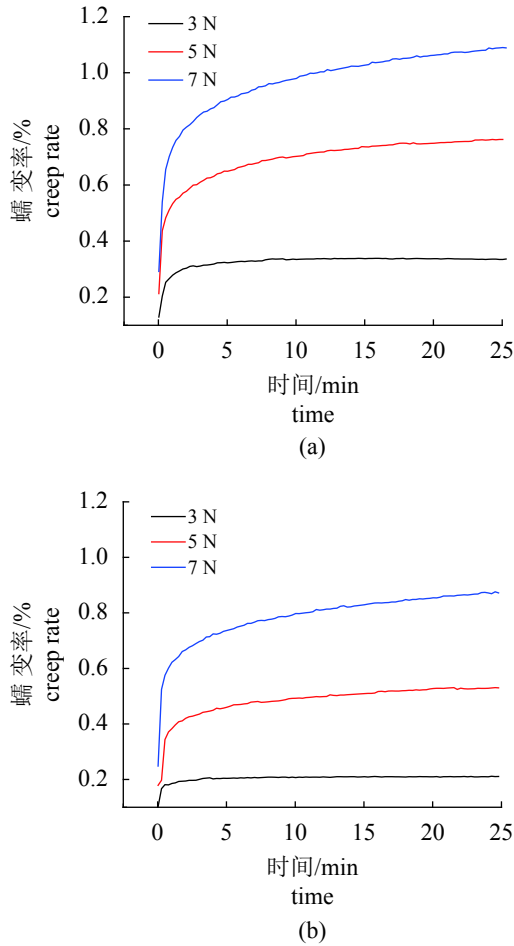


图 5 纯UHMWPE纤维与UHMWPE/GR在不同力作用下的蠕变率

(a)纯UHMWPE纤维, GR含量为(b)3%的UHMWPE/GR纤维

Fig. 5 Creep rate of pure UHMWPE monofilament and UHMWPE/GR under different forces

(a) pure, (b) UHMWPE/GR-3%

### 3 讨论

本研究通过熔融纺丝技术制备了UHMWPE/GR纳米复合纤维, 同时探讨了GR含量对UHMWPE纤维结构、热性能、力学性能及蠕变性能的影响。

从结构方面分析, GR在UHMWPE纤维基体中达到了纳米级厚度分散, 在GR含量为1%与3%分布较为均匀, 但当GR含量增大容易出现团聚现象, 含量为5%时团聚最为严重。DSC热分析结果显示, 经过GR改性后的UHMWPE纳米复合纤维的结晶度有了显著提高, 当GR含量为3%时结晶度提高了10.6%, 这可能是由于GR的引入造成了聚乙烯大分子链的进一步结晶, 使纤维结晶度增加。

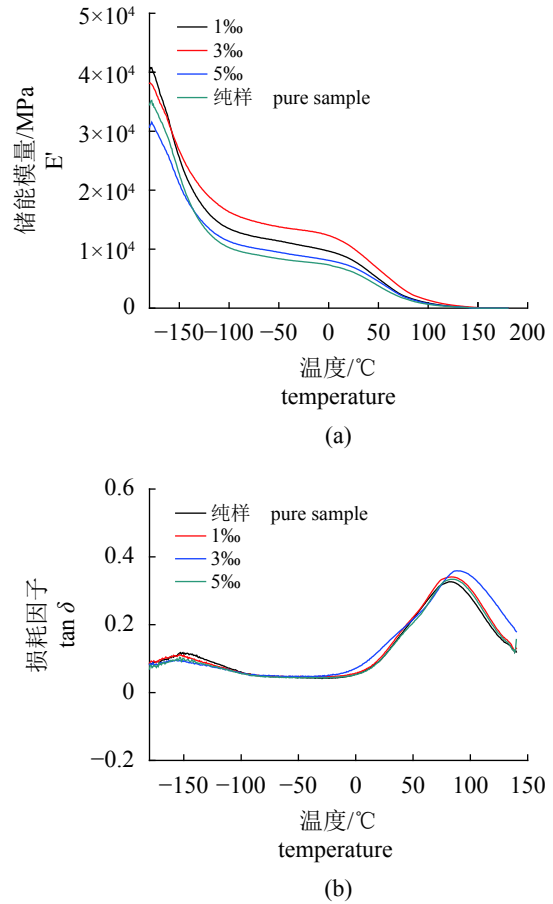


图 6 不同GR含量的纳米复合纤维的 $E'$ (a)和 $\tan \delta$ (b)与温度的关系

Fig. 6 Nanocomposite monofilaments with graphene content  $E'$  (a) and  $\tan \delta$  (b) vs. temperature

与纯UHMWPE纤维相比较, UHMWPE/GR纳米复合纤维具有更高的断裂强度和结节强度。当GR含量为3%时, 断裂强度提高了31.9%, 结节断裂强度也略有提高, 而GR含量为5%的纳米复合纤维结节断裂强度显著降低, 这是由于GR在UHMWPE基体中团聚严重造成, 当外力加载时, 易产生过度应力集中, 从而断裂强力下降。从蠕变性能方面分析, UHMWPE/GR纳米复合纤维的抗蠕变性能都得到了显著改善, 当GR含量为3%时抗蠕变性能提高最为明显, 使其蠕变率降低了27.3%, 且在不同恒定力的作用下的蠕变速率均得到了较大改善。纳米复合纤维受到应力作用下产生形变, 由于聚乙烯分子链段和GR片层间相互作用, GR的引入可以有效限制聚乙烯分子链的滑移, 降低蠕变形变。与纯UHMWPE纤维相比, 3 N恒定力时纳米复合纤维的蠕变率降低了36.4%, 5 N恒定力时降低了

27.3%，7 N恒定力时降低了20.4%，当施加的恒定力越低时蠕变性能的改善越显著。

经过GR改性的UHMWPE纤维的 $E'$ 相比纯UHMWPE纤维均有提高，这与Wang等<sup>[28]</sup>的研究结论一致，可能与高分子聚合物链段之间运动的能量损耗有关。这说明经过GR改性的共混纤维材料的刚性得到了显著改善，这与改性后的纳米复合纤维的总结晶度的提高有关。因此，经过GR改性可以大大提高纤维的承载能力。大量文献表明，UHMWPE在低温下的 $\beta$ 松弛峰为聚乙烯玻璃化转变峰<sup>[28-31]</sup>，表明GR对UHMWPE的玻璃化转变温度影响不显著。高温区出现了 $\alpha$ 转变(温度约为90 °C)对应为UHMWPE结晶区附近受限链段的运动<sup>[31]</sup>。 $\alpha$ 峰中显示经过纳米GR改性后的纳米复合纤维的 $\alpha$ 转变内耗峰逐渐增宽增强(图6-b)，表明纳米GR的加入可以使UHMWPE链段相互作用力增强，结晶度增大，受限的非晶区链段增多。进而可以加强UHMWPE链段间的相互作用力，增多受限区的非晶区链段。其中以纳米GR含量为3‰的UHMWPE/GR纳米复合纤维样品 $\alpha$ 转变内耗峰增强最明显。

UHMWPE/GR纳米复合纤维具有更好的综合力学性能以及更优良的抗蠕变性能，Tang等<sup>[32]</sup>指出与普通复合材料相比，使用GR添加剂进行改性的复合材料拥有更好的抗蠕变性和蠕变恢复性，这与本研究的结论一致，证明GR的添加可有效提高聚合物的抗蠕变性能。高性能UHMWPE/GR纳米复合纤维满足了远洋渔业生产、藻类离岸养殖、(超)大型围网养殖以及深远海网箱养殖等领域的工作需求。尤其是其大幅度改善了UHMWPE在蠕变性能上的缺陷，使在远洋捕捞、藻类离岸养殖设施、(超)大型水产养殖围网以及深远海养殖网箱等领域中渔具的适配性和安全性得到了大幅度提高，这为UHMWPE及其复合纤维应用领域的拓宽提供了一个新的途径。

#### 参考文献:

- [1] Debnath S, Ranade R, Wunder S L, *et al.* Chemical surface treatment of ultrahigh molecular weight polyethylene for improved adhesion to methacrylate resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 96(5): 1564-1572.
- [2] Gao P, Mackley M R. Surface treatment of ultra-high molecular weight polyethylene to enhance adhesion and conductivity properties[J]. *Polymer*, 1992, 33(19): 4075-4080.
- [3] Hofsté J M, Schut J A, Pennings A J. The effect of chromic acid treatment on the mechanical and tribological properties of aramid fibre reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composite[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998, 9(10): 561-566.
- [4] 黄安平, 朱博超, 贾军纪, 等. 超高分子量聚乙烯的研发及应用[J]. *高分子通报*, 2012(4): 127-132.  
Huang A P, Zhu B C, Jia J J, *et al.* Research progress and application of ultra high molecular weight polyethylene[J]. *Polymer Bulletin*, 2012(4): 127-132(in Chinese).
- [5] 刘英, 刘萍, 陈成泗, 等. 超高分子量聚乙烯的特性及应用进展[J]. *国外塑料*, 2005, 23(11): 36-40.  
Liu Y, Liu P, Chen C S, *et al.* Characteristic and application progress of UHMWPE[J]. *World Plastics*, 2005, 23(11): 36-40(in Chinese).
- [6] 王鲁民. 超强纤维材料的试验研究及其在渔业中的应用前景[J]. *水产学报*, 2000, 24(5): 480-484.  
Wang L M. Advances in the experiment study of ultra-high strength fibers and its application in fishery[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2000, 24(5): 480-484(in Chinese).
- [7] 石建高, 孙满昌, 余雯雯, 等. 渔业装备与工程用合成纤维绳索[M]. 北京: 海洋出版社, 2016: 1-57.  
Shi J G, Sun M C, Yu W W, *et al.* Fishing equipment and engineering synthetic fiber rope[M]. Beijing: China Ocean Press, 2016: 1-57(in Chinese).
- [8] 石建高, 孙满昌, 贺兵, 等. 海水抗风浪网箱工程技术[M]. 北京: 海洋出版社, 2016: 64-82.  
Shi J G, Sun M C, He B. Seawater anti-storm cage engineering technology[M]. Beijing: China Ocean Press, 2016: 64-82(in Chinese).
- [9] 李艳芹, 朱博超, 黄安平, 等. 超高分子量聚乙烯研究进展及应用领域[J]. *广州化工*, 2011, 39(2): 19-21.  
Li Y Q, Zhu B C, Huang A P, *et al.* Research progress and application of ultra high molecular weight polyethylene[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2011, 39(2): 19-21(in Chinese).
- [10] 王磊, 闵明华, 石建高, 等. UHMWPE纤维研发与生产现状[J]. *材料科学*, 2013, 3(5): 192-198.

- Wang L, Min M H, Shi J G, *et al.* Research progress and production status of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. *Material Science*, 2013, 3(5): 192-198(in Chinese).
- [11] 苏荣锦, 黄安民. 超高分子量聚乙烯改性研究进展[J]. *塑料科技*, 2010, 38(6): 93-97.  
Su R J, Huang A M. Progress in modification of ultra high molecular weight polyethylene[J]. *Plastics Science and Technology*, 2010, 38(6): 93-97(in Chinese).
- [12] 李超勤, 刘光焯, 涂劲松. 塑料改性技术研究进展[J]. *塑料*, 2000, 29(4): 35-37.  
Li C Q, Liu G Y, Tu J S. Advances of plastics modification technology[J]. *Plastics*, 2000, 29(4): 35-37(in Chinese).
- [13] 路琴. 超高分子量聚乙烯的性能改进及应用[J]. *农机化研究*, 2005(6): 232-234.  
Lu Q. Properties and modification of ultra-high molecular weight polyethylene and its application[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2005(6): 232-234(in Chinese).
- [14] 明艳, 贾润礼. 超高分子量聚乙烯的改性[J]. *塑料科技*, 2002(2): 31-33.  
Ming Y, Jia R L. Modification of UHMWPE[J]. *Plastics Science and Technology*, 2002(2): 31-33(in Chinese).
- [15] 陈聚文, 潘婉莲, 黎倩倩, 等. 超高分子量聚乙烯纤维蠕变性能改性研究[J]. *合成纤维*, 2003, 32(2): 15-17.  
Chen J W, Pan W L, Li Q Q, *et al.* Investigation on modification of creep behavior of UHMWPE fiber[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2003, 32(2): 15-17(in Chinese).
- [16] 王萍, 王新威, 张玉梅, 等. 干法与湿法凝胶纺丝 UHMWPE纤维的结构与性能[J]. *合成纤维工业*, 2014, 37(4): 67-70.  
Wang P, Wang X W, Zhang Y M, *et al.* Structure and properties of UHMWPE fibers prepared by dry and wet gel spinning processes[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2014, 37(4): 67-70(in Chinese).
- [17] 刘海, 周玉惠, 胡晓方, 等. 凝胶纺丝法制备超高分子量聚乙烯纤维延伸性能的研究[J]. *胶体与聚合物*, 2008, 26(1): 20-22.  
Liu H, Zhou Y H, Hu X F, *et al.* The drawing property research of gel-spun UHMWPE fiber[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2008, 26(1): 20-22(in Chinese).
- [18] 王非, 刘丽超, 薛平. 超高分子量聚乙烯纤维制备技术进展[J]. *塑料*, 2014, 43(5): 31-35.  
Wang F, Liu L C, Xue P. Research progress in preparation technology of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. *Plastics*, 2014, 43(5): 31-35(in Chinese).
- [19] 肖明明, 于俊荣, 朱加尖, 等. 纺丝溶液浓度对 UHMWPE冻胶纤维萃取及拉伸性能的影响[J]. *合成纤维工业*, 2011, 34(4): 1-4.  
Xiao M M, Yu J R, Zhu J J, *et al.* Effect of spinning solution concentration on extraction and tensile properties of UHMWPE gel fibers[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2011, 34(4): 1-4(in Chinese).
- [20] 甄万清, 王庆昭, 吴进喜, 等. 熔融纺丝法制备 UHMWPE/MMT复合纤维的研究[J]. *合成纤维*, 2011, 40(3): 5-9.  
Zhen W Q, Wang Q Z, Wu J X, *et al.* The preparation of UHMWPE/MMT composite fiber by melt spinning process[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2011, 40(3): 5-9(in Chinese).
- [21] 张强, 王庆昭, 陈勇. 熔纺UHMWPE纤维在拉伸过程中的结构与力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(3): 80-84.  
Zhang Q, Wang Q Z, Chen Y. Structure and tensile properties of melt spun UHMWPE fibers in drawing process[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2014, 30(3): 80-84(in Chinese).
- [22] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, *et al.* Ultrafast graphene photodetector[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(12): 839-843.
- [23] Kuila T, Bose S, Mishra A K, *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061-1105.
- [24] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [25] Balandin A A, Chosh S, Bao W Z, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [26] Jose S, Aprem A S, Francis B, *et al.* Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(9): 2105-2115.
- [27] 陈聚文, 潘婉莲, 于俊荣, 等. 纤维分子结构与蠕变性

- 能的关系[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(2): 114-117.
- Chen J W, Pan W L, Yu J R, *et al.* Relationship between molecular structure and creep properties[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2004, 20(2): 114-117(in Chinese).
- [28] Wang X, Gong L X, Tang L C, *et al.* Temperature dependence of creep and recovery behaviors of polymer composites filled with chemically reduced graphene oxide[J]. *Composites-Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 69: 288-298.
- [29] Sirotkin R O, Brooks N W. The dynamic mechanical relaxation behavior of polyethylene copolymers cast from solution[J]. *Polymer*, 2001, 42(24): 9801-9808.
- [30] Pegoretti A, Ashkar M, Migliaresi C, *et al.* Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(8): 1181-1189.
- [31] Alberola N, Cavaille J Y, Perez J. Mechanical  $\gamma$  and  $\beta$  relaxations in polyethylene-I glass transitions of polyethylene[J]. *European Polymer Journal*, 1992, 28(8): 935-348.
- [32] Tang L C, Wang X, Gong L X, *et al.* Creep and recovery of polystyrene composites filled with graphene additives[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 91: 63-70.



## Structure and creep properties of UHMWPE/GR fishing nanocomposite fibers

ZHOU Wenbo<sup>1,2</sup>, YU Wenwen<sup>2</sup>, SHI Jiagao<sup>2\*</sup>

(1. College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** The ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)/graphene (GR) nanocomposite fibers were prepared by melt-spinning. The effects of GR contents on the structure, thermal properties, mechanical properties and creep properties of UHMWPE fibers were studied. The results show that the GR in UHMWPE fiber matrix is uniformly dispersed at nanometer-scale thickness. When the graphene content increases to 5%, the GR shows large agglomerates in UHMWPE fiber matrix. Compared with that of pure UHMWPE fiber, the tensile strength and knot breaking strength of GR-modified nanocomposite fibers are significantly increased. Introducing a certain content of GR can effectively enhance the creep resistance of UHMWPE and reduce its creep rate. When the nano-graphene content is 3%, the breaking strength increases by 31.9% and the creep rate decreases by 27.3%. When the nano-GR was being introduced to UHMWPE, the interaction between the nanoparticles and the polyethylene segment was enhanced, and the limited amorphous regions near the grain boundary increased, and the  $\alpha$  transition peak increased and broadened gradually. The nano-modification technology can significantly improve the mechanical properties and creep resistance of ultra-high molecular weight polyethylene fibers. The results provide a theoretical basis for the high performance of fishing materials.

**Key words:** fishing; UHMWPE; graphene; nanocomposite; structure and properties; creep

**Corresponding author:** SHI Jiagao. E-mail: [jiangaoshi666@163.com](mailto:jiangaoshi666@163.com)

**Funding projects:** National Natural Science Foundation of China (31502213); Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (2018 HY-XKQ03-4); China Agriculture Research System (CARS-50); Open Project of First-Class Discipline for Aquatic Province of Zhejiang Ocean University(20160014); Taishan Talents Leadership Talent Project (R&D and Industrialization of New Materials for Graphene Composite Modified Rope Nets)