

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.011

PE-UHMW/PE-HD 熔融挤出初生丝挤出胀大现象模拟分析

付丽,薛平,刘丽超,贾明印
(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:以熔融纺丝过程为研究对象,采用 PTT 本构模型,运用有限元分析方法,对高密度聚乙烯 (PE-HD) 改性超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 共混物熔融法挤出初生丝的过程进行了数值模拟,对比分析了口模温度和熔体泵转速的变化对挤出过程速度场和剪切速率场分布的影响,探究了影响初生丝挤出胀大现象的因素。研究表明,随着挤出温度升高,初生丝挤出胀大现象明显减弱,挤出胀大比从 280℃ 的 1.318 降低到 310℃ 的 1.264。然而,随着熔体泵转速的增大,初生丝挤出胀大现象显著增强,挤出胀大比由转速为 1 r/min 的 1.258 增大到 5 r/min 的 1.318。

关键词:超高分子量聚乙烯纤维;共混改性;熔融纺丝;挤出胀大;数值模拟

中图分类号: TS155.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0053-06

Simulation Analysis of Extrusion Swelling in As-spun Filament of the PE-UHMW/PE-HD Blends Melt Extrusion Process

Fu Li, Xue Ping, Liu Lichao, Jia Mingyin

(Mechanical and Electrical Engineering College, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Taking the melt spinning process as the research object, the PTT constitutive model was used to simulate the process of extrusion of the as-spun filament by high-density polyethylene (PE-HD) modified ultra high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) blend by finite element analysis. The effects of temperature and the speed of melt pump on the velocity field and shear rate field distribution of the extrusion process were compared and analyzed, and the factors affecting the extrusion swell of the as-spun filament were explored. The studies show that as the temperature of extrusion die increases, the extrusion swell of the as-spun filaments is significantly reduced, and the extrusion swell ratio is reduced from 1.318 at 280 °C to 1.264 at 310 °C. However, as the speed of the melt pump increases, the extrusion swell of the as-spun filaments is significantly increased, and the extrusion swell is increased from 1.258 at 1 r/min to 1.318 at 5 r/min.

Keywords : ultra high molecular weight polyethylene fibers ; blending modification ; melt spinning ; extrusion swelling ; numerical simulation

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 纤维与碳纤维、芳纶纤维并称为世界三大高性能纤维,其优越的物理性能已使 PE-UHMW 纤维成为目前世界上比强度和比模量最高的纤维^[1]。目前工业上主要采用凝胶纺丝法进行 PE-UHMW 纤维的生产,但是凝胶纺丝法工艺复杂,需要使用溶剂,成本高,易造成环境污染^[2],而熔融纺丝法无需溶剂^[3],工艺路线简单,成本低^[4],具有很好的发展前景。

近年来,利用熔融法生产 PE-UHMW 纤维的研究越来越受到人们的关注。甄万清等^[2]研究了纳米蒙脱土 (MMT) 对 PE-UHMW 纤维性能的影响,并从晶格变化的角度分析了纤维性能发生变化的原因;郑艳超等^[5]则分析了不同聚烯烃改性材料对 PE-UHMW 纤维热性能、力学性能及纤维取向度等性能的影响,王非^[6]、A. K. Doufas 等^[7]也分别做了相关研究。聚合物在熔融纺丝过程中不可

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51673021)

通讯作者: 薛平,教授,研究方向为聚合物高端加工装备成型理论及技术、聚合物基增强复合材料成型加工和聚合物及固体废弃物高值化利用
E-mail : xueping@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2019-01-26

引用格式: 付丽,薛平,刘丽超,等. PE-UHMW/PE-HD 熔融挤出初生丝挤出胀大现象模拟分析 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4) : 53-58.

Fu Li, Xue Ping, Liu Lichao, et al. Simulation analysis of extrusion swelling in as-spun filament of the PE-UHMW/PE-HD blends melt extrusion process[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4) : 53-58.

避免的会出现挤出胀大以及熔体破裂现象,许多文献^[8-12]利用 Polyflow 软件探究了工艺参数对挤出加工过程中聚合物挤出胀大现象的影响,发现利用气辅成型的方法可以有效减小挤出胀大现象;相应的挤出胀大现象对熔融纺丝过程的影响主要表现为得到的 PE-UHMW 初生丝的直径大于口模直径,二次拉伸之后制得的纤维尺寸也无法得到保障,这为加工生产带来不可避免的困难。然而,目前针对纺丝过程中挤出胀大现象的模拟研究^[13]比较少见,尤其是 PE-UHMW 熔融纺丝的过程;因此笔者利用 Polyflow 软件进行数值模拟,对高密度聚乙烯 (PE-HD) 改性 PE-UHMW 共混物熔融纺丝过程中初生丝的挤出胀大现象进行分析研究。

1 模型建立

1.1 数学模型

根据 PE-UHMW / PE-HD 熔融纺丝过程中熔体在口模中的流动现象和特点,做出如下假设:

熔体不可压缩;流动方式为稳定的层流;忽略重力和惯性力的影响;熔体为黏弹性流体且等温流动。

连续性方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho(\nabla \cdot \vec{V}) = 0 \quad (1)$$

式中: $\vec{V}$ ——速度矢量;

ρ ——密度;

∇ ——哈密顿算子。

动量方程:

$$\rho \frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{\sigma} + \rho \vec{g} \quad (2)$$

式中: $\vec{\sigma}$ ——应力矢量;

$\vec{g}$ ——重力加速度。

1.2 材料模型

材料模型主要反映的是共混物料流动过程中应力和应变之间的关系。模拟过程中只有真实的反应这两者之间的关系,才能得到相对准确的模拟结果。此处采用 PTT 微分黏弹模型,因为该模型能够定量地描述聚合物的剪切黏度和法向应力差,对于粘弹性流体的流动来说,额外应力张量分为黏弹性张量 T_1 和牛顿分量 T_2 ,即 $T = T_1 + T_2$,其中牛顿分量 $T_2 = 2\eta_0 D$,其粘弹性分量 T_1 计算方法如式(3)所示:

$$\exp\left[\frac{\varepsilon \lambda}{\eta_1} tr(T_1)\right] T_1 + \lambda \left[\left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \frac{\nabla}{2} T_1 + \frac{\xi}{2} \frac{\Delta}{2} T_1 \right] = 2\eta_1 D \quad (3)$$

式中: η_0 ——零切黏度;

η_1 ——模型指定黏度系数;

λ ——松弛时间;

tr ——张量微量;

η_2 ——牛顿分量黏度系数;

D ——变形速率张量;

ξ ——与剪切有关的材料参数;

ε ——与拉伸黏度有关的材料参数;

∇ ——下随体时间导数;

Δ ——上随体时间导数。

1.3 几何模型

根据课题组之前的研究表明^[7], PE-UHMW / PE-HD 共混物熔融纺丝过程中圆柱形挤出口模长径比 L/D 为 5,口模直径 D 为 0.6 mm,口模收敛角为 70° 时,初生丝具有较好的挤出稳定性,同时模具也容易被清理,因此选用该结构的喷丝板,其物理模型如图 1 所示。

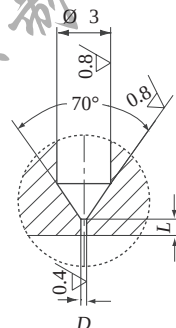


图1 挤出口模物理模型

2 数值模拟

2.1 三维模型建立

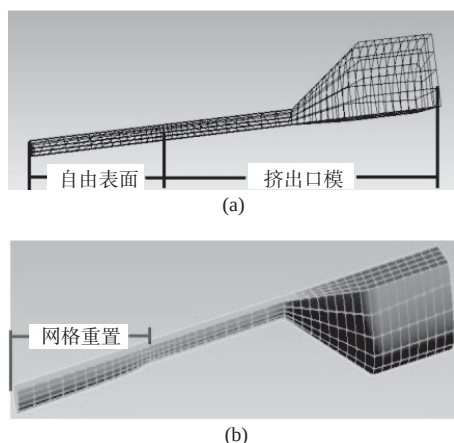
根据熔融纺丝挤出口模的物理模型,利用 Solid Works 软件建立三维模型,挤出口模三维模型示意图如图 2 所示。由于口模具有很好的对称性,为减少计算时间,方便分析,只对挤出口模的四分之一进行数值模拟。



图2 挤出口模三维模型

2.2 网格划分

将三维模型导入 GAMBIT 软件,利用 GAMBIT 软件对流动中的物料进行网格划分,挤出物网格划分的结果如图 3 所示。



a—初始网格划分; b—重置后网格划分

图3 挤出物网格划分

图3a显示是初始网格划分,共划分单元3096个,节点4420个,边界6个,邻域2个。挤出过程中,物料在挤出口模后,会发生挤出胀大现象,因此模拟过程中会发生网格重置现象,如图3b所示。

2.3 材料参数和工艺参数

笔者主要研究挤出口模温度和熔体泵转速对PE-UHMW/PE-HD共混物熔融纺丝挤出胀大现象的影响,而实验过程中挤出口模的温度一般设定在 $280 \sim 310^{\circ}\text{C}$ ^[15],熔体泵转速设定在 $1 \sim 5 \text{ r/min}$,因此模拟过程中温度和转速的变化也分别设定在这个范围内。

利用哈克旋转流变仪测定不同温度下PE-UHMW/PE-HD共混物的各项性能,发现其零切黏度、稳定剪切黏性流动的无量纲材料参数、稳态拉伸黏性流动的无量纲材料参数及纯黏性部分与总黏度的比值几乎不发生变化,分别为 $9000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 0.75 , 0.63 , $1/9$;松弛时间随着温度的升高而减小,在不同温度下,分别为 0.0155 , 0.0112 , 0.0091 , 0.0062 , 0.0059 , 0.0055 , 0.0034 s ($280 \sim 310^{\circ}\text{C}$,每 5°C 测一次)。

2.4 边界条件

口模入口处:分别设定入口体积流率为 $5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ (1 r/min), $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ (2 r/min), $1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ (3 r/min), $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ (4 r/min), $2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ (5 r/min)。

自由表面末端处: $f_n=f_s=0$;

口模内壁面: $v_n=v_s=0$;

初生丝表面:自由表面;

XY面和YZ面:对称面。

v_n 表示法向速度, v_s 表示切向速度;

f_n 表示法向力, f_s 表示切向力。

2.5 结果处理

综合上述的物料参数、本构模型及边界条件的设置,运用Polyflow进行数值计算,并利用该软件的CFD-post功能进行结果处理,输出挤出口模处的速度分布云图和剪切速率分布云图,分析挤出口模处的速度和剪切速率的变化趋势,计算挤出胀大比等数据。

3 结果分析

3.1 速度场分析

共混物挤出口模的过程中,受到壁面无滑移条件的影响,口模中熔体流动速率的梯度分布是发生挤出胀大的重要因素,尤其是挤出口模径向方向上的速度梯度。

图4是初生丝速度分布图。口模内物料的轴向流动在失去壁面的束缚后,在口模外表现为轴向流动和径向流动的叠加,从而产生明显的挤出胀大现象(如图4a所示)。不同加工温度、不同熔体泵转速下挤出口模的轴向速度和径向速度分布变化情况如图4b~图4e所示。由图4b和图4d可以看出,不同温度和转速下,物料在流出挤出口模的瞬间,轴向方向的速度急剧降低,根据公式(2)中的动量方程可以分析得出,此时物料的流动由口模内的轴向流动转变为径向流动和轴向流动的叠加,如图4c和图4e所示,而且挤出口模温度和计量泵转速越高径向速度越大,这主要是因为物料在口模中流动发生较高度取向,但是在离开口模后,失去口模的束缚,分子链发生解取向导致的弹性恢复现象;在离开口模一段时间后,分子链的解取向过程逐渐结束,径向速度逐渐减小,几乎变为0,此时物料的流动主要表现为轴向流动,即图4b和图4d中距口模出口 0.5 mm 的位置,轴向速度急剧增大的现象,相应地,当径向流动停止后挤出物的直径就不再发生变化。

3.2 剪切速率场分析

剪切速率的分布对分子链的取向和解取向过程有很大的影响。图5为初生丝剪切速率分布图。由图5a可见,受到口模壁面的作用,径向方向上的速度梯度较大,因此近壁面处物料受到的剪切速率最大,而在口模中心处,径向方向上速度梯度小,口模中心处的剪切速率也减小。共混物料流出挤出口模后,物料的流动由口模内的轴向流动变为口模外的轴向流动和径向流动的叠加,因此在挤出口模后,由于没有了壁面的作用,初生丝外壁面处的剪切速

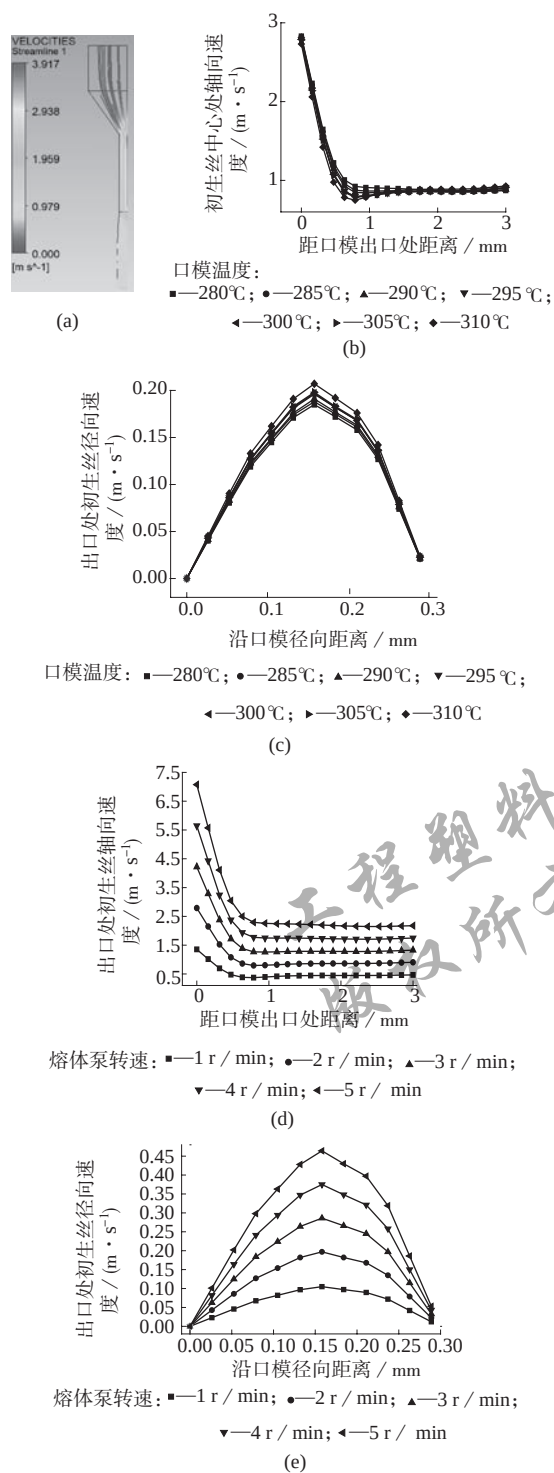


图 4 初生丝速度分布图

率最小,但是受到径向流动的影响,剪切速率由中心沿径向方向逐渐减小,直至径向方向上的速度变为 0,剪切速率变成均匀分布。由图 5b 和图 5c 可看出,熔体泵的转速不变时,随着温度的升高,最大剪切速率值沿径向方向几乎没有发生变化,而在温度不变时,随着熔体泵转速的增大,剪切速率在径向方向上的分布成比例的增大,说明物料挤出口模的过程中速度梯度是影响剪切速率的主要因素。图 5c 可以看出,熔体泵转速越大,口模内最大剪切速率和最小剪切速率的差值越大,说明在离开口模后,没有了壁面的约束,初生丝外壁面处剪切速率发生突变,但是中心处的剪切速率受到熔体的黏性作用,无法发生突变,因此剪切速率由梯度分布变为均匀分布的时间更长,挤出胀大现象更明显。

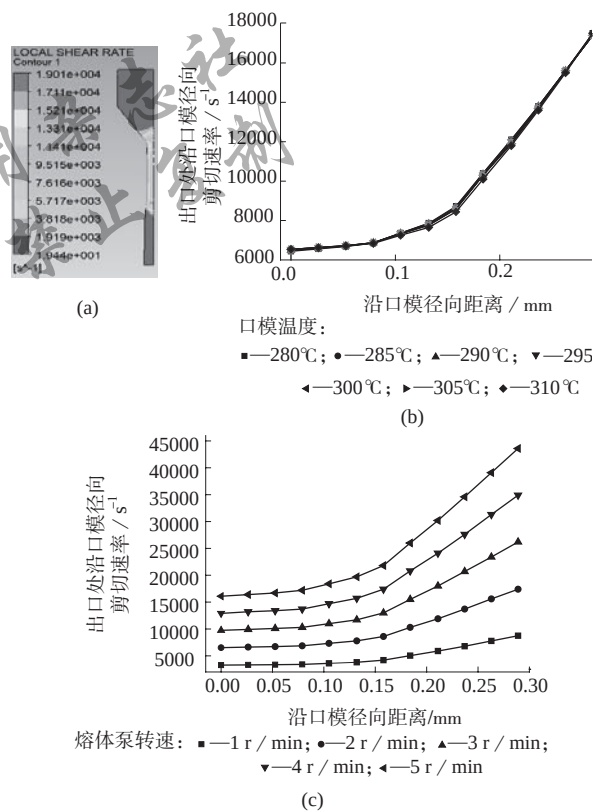


图 5 初生丝剪切速率分布图

3.3 挤出胀大现象分析

挤出胀大现象一般利用挤出胀大比来表征,此处将流出挤出口模后的初生丝直径和口模截面直径之比定义为挤出胀大比,其计算方法如式 (4) 所示。

$$B = D/D_0 \quad (4)$$

式中: B ——挤出胀大比;

D ——初生丝截面直径;

D_0 ——挤出口模截面直径。

纺丝过程中的挤出胀大现象,直观地表现为初生丝的直径大于挤出口模的直径,但是受到口模温度、熔体泵转速等工艺参数的影响,挤出胀大率会发生较大的变化。图6为常见挤出胀大现象示意图(1/4部分),其中内圈表示挤出口模,外圈表示初生丝。

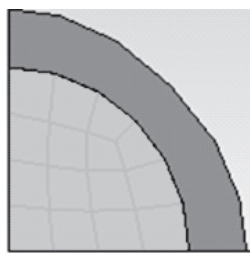


图6 纺丝过程中挤出胀大现象示意图

(1) 口模温度对挤出胀大比的影响。

纺丝过程中,挤出口模的温度是重要的工艺参数,直接影响了物料的塑化状况及分子链的取向及解取向状况。图7为初生丝挤出胀大比随温度变化。由图7可见,随着温度的升高,初生丝的挤出胀大比呈下降趋势,由280℃时的1.318降低到310℃的1.264,而且其减小趋势与物料松弛时间的减小趋势几乎相当。这主要是因为,在固定熔体泵转速的情况下,物料流经挤出口模的时间是相同的,而松弛时间的减小会使口模中取向的分子链更快地解取向,即在口模内已经发生解取向;此时,聚合物分子链的运动能力明显增大,熔体在流动过程中储存的形变能明显减小,弹性特性减弱,因此温度越高,离开挤出口模的初生丝取向度越低,初生丝因解取向而发生弹性恢复的可能性越小,挤出胀大现象越不明显,挤出胀大比越小。

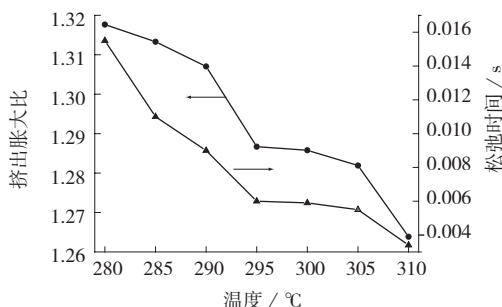


图7 初生丝挤出胀大比随温度变化

(2) 熔体泵转速对挤出胀大比的影响。

熔体泵转速对初生丝挤出胀大的影响主要表

现为:熔体泵转速的增加在一定程度上增大了口模径向方向的速度梯度,从而增大了分子链的取向度;熔体泵转速的增大使物料在挤出口模中的停留时间减小,使分子链在挤出口模内部发生解取向的可能性减小。

图8为初生丝挤出胀大比随熔体泵转速变化。由图8可见,随着熔体泵转速的增加,挤出胀大比逐渐增大,由转速为1 r/min的1.258增大到5 r/min的1.318。挤出胀大比随熔体泵转速的增大而增大,这是因为:一方面,熔体泵转速的增大使挤出口模径向方向的速度梯度增大,如图4e所示,微观上,径向速度梯度的分布增大了大分子链之间的内摩擦,内摩擦力使聚合物大分子链沿轴向方向取向,而且一定程度上速度梯度越大,内摩擦越大,分子链取向越明显,离开口模后的回弹现象越严重,挤出胀大现象越明显;宏观上,径向速度梯度的分布使口模内部物料受到的剪切速率增大,导致物料内部的法向应力差增大,挤出胀大比也增大。另一方面,熔体泵转速的增大使物料在口模的停留时间减小,但是相同时间聚合物熔体的松弛时间是不变的,因此停留时间的减小使取向的分子链在口模中发生解取向的可能性减小,也就是说,在一定范围内,熔体泵转速越大,聚合物熔体在口模内的停留时间越短,聚合物大分子链在口模内的解取向程度越小,挤出口模后初生丝的回弹能力越强,挤出胀大现象越明显,挤出胀大比越高。可以看出,速度梯度分布和停留时间对于PE-UHMW/PE-HD共混物熔融纺丝过程中的挤出胀大现象具有双重作用。

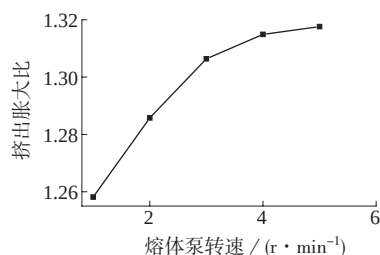


图8 初生丝挤出胀大比随熔体泵转速变化

4 结论

通过数值模拟分析PE-UHMW/PE-HD共混物纺丝过程中初生丝在不同温度和不同熔体泵转速下的物料流动状况,可得到以下结论:

(1) 在一定的温度范围内,初生丝的挤出胀大比随挤出口模温度的升高而降低,由1.318(280℃)减小到1.264(310℃);

(2) 在一定的熔体泵转速内,初生丝的挤出胀大比随熔体泵转速的增加而增大,由 1.258 (1 r/min) 增大到 1.318 (5 r/min)。

参考文献

- [1] 陈利民. 超高分子量聚乙烯纤维在防弹材料上的应用[J]. 工程塑料应用, 1995, 23(6):31-34.
Chen Limin. Application of ultra high molecular weight polyethylene fiber in ballistic materials[J]. Engineering Plastics Application, 1995, 23(6):31-34.
- [2] 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 Wanqing, Wang Qingzhao, Wu Jinxi, et al. Preparation of UHMWPE / MMT composite fiber by melt spinning method[J]. Journal of Synthetic Fibers, 2011, 40(3):5-9.
- [3] Liang J Z. Effects of extrusion conditions on die-swell behavior of polypropylene / diatomite composite melts[J]. Polymer Testing, 2008, 27(8):936-940.
- [4] 黄伟, 王晓春, 杨中开, 等. UHMWPE / 聚烯烃共混物的性能及其熔融纺丝研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(6):43-48.
Huang Wei, Wang Xiaochun, Yang Zhongkai, et al. Study on properties and melt spinning of UHMWPE / polyolefin blends[J]. Journal of Synthetic Fibers, 2015, 38(6):43-48.
- [5] 郑艳超, 杨中开, 王晓春, 等. 熔纺 PE-UHMW / 聚烯烃共混体系及其纤维结构性能研究[J]. 北京服装学院学报: 自然科学版, 2017(1):8-17.
Zheng Yanchao, Yang Zhongkai, Wang Xiaochun, et al. Study on melt-spun UHMWPE / polyolefin blend system and its fiber structure properties[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology: Natural Science Edition, 2017(1):8-17.
- [6] 王非. 高密度聚乙烯改性超高分子量聚乙烯熔融纺丝的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
Wang Fei. Study on melt spinning of high density polyethylene modified ultra high molecular weight polyethylene[D]. Beijing :Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [7] Doufas A K, Mchugh A J, Miller C. Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization: Part I. Model development and predictions[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000, 92(1):27-66.
- [8] 邓小珍, 柳和生, 黄益宾, 等. 非等温气辅共挤出胀大的三维粘弹数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3):169-172.
Deng Xiaozhen, Liu Hesheng, Huang Yibin, et al. Numerical simulation of three-dimensional viscoelasticity of non-isothermal gas-assisted co-extrusion expansion[J]. Polymer Science and Engineering, 2013, 29(3):169-172.
- [9] 李萍. 聚合物气体辅助挤出成型工艺及数值模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2010.
Li Ping. Polymer gas assisted extrusion molding process and numerical simulation[D]. Harbin :Harbin University of Science and Technology, 2010.
- [10] 徐妍清. 聚合物圆管气辅挤出数值模拟与口模设计[D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
Xu Yanqing. Numerical simulation and die design of gas-assisted extrusion of polymer tubes[D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.
- [11] 何建涛. 塑料异型材气辅共挤数值模拟与实验研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
He Jiantao. Numerical simulation and experimental study of gas-assisted co-extrusion of plastic profiles[D]. Nanchang :Nanchang University, 2014.
- [12] 曹义. 熔融纺丝组件熔体流动数值分析及其结构设计优化研究[D]. 上海: 东华大学, 2006.
Cao Yi. Numerical analysis of melt flow in melt spinning assembly and its structural design optimization[D]. Shanghai: Donghua University, 2006.
- [13] Wang Fei, Liu Lichao, Xu Ping, et al. Crystal structure evolution of UHMWPE / HDPE blend fibers prepared by melt spinning[J]. Polymers, 2017, 9(12):doi.org/10.3390/polym9030096.
2016, 118: 203-209.
- [16] Lei Yu, Huang Xi, Guo Xuemei, et al. Application of raman spectroscopy for in-line measurement of dispersion uniformity of polypropylene-polystyrene blends during melt extrusion[J]. Applied Spectroscopy, 2018, 72(10):1503-1510.
- [17] D'orazio L, Guarino R, Mancarella C, et al. Isotactic polypropylene / polystyrene blends: Effects of the addition of a graft copolymer of propylene with styrene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(8):1539-1553.
- [18] Macaubas P H P, Demarquette N R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers[J]. Polymer, 2001, 42(6):2543-2554.

(上接第 39 页)

- [13] Xie Xuming, Zheng Xiao. Effect of addition of multifunctional monomers on one-step reactive extrusion of PP / PS blends[J]. Materials & Design, 2001, 22(1):11-14.
- [14] Sun Yijun, Willemse R J G, Liu T M, et al. In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using friedel-crafts alkylation through reactive extrusion[J]. Polymer, 1998, 39(11): 2201-2208.
- [15] Wang Kun, Pang Yongyan, Liu Wei, et al. A new approach designed for improving in situ compatibilization of polypropylene / polystyrene blends via reactive extrusion with supercritical CO₂ as the processing medium[J]. The Journal of Supercritical Fluids,