

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.005

硅酮粉改性超高分子量聚乙烯及其熔体 纺丝加工性能

刘杰, 高阳, 秦升学, 张弘斌, 周海萍

(山东科技大学机械电子工程学院, 山东青岛 266590)

摘要: 针对超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)熔体加工性能差的问题,应用硅酮粉,采用熔融共混方法对PE-UHMW进行改性,以提高其熔体加工时的流动性。通过扫描电子显微镜与能量色散谱(EDS)表征了硅酮粉在PE-UHMW中的分布,并采用熔体速率测试、旋转流变测试,分析了硅酮粉含量对PE-UHMW熔体流动速率与流变性能的影响。对改性后的PE-UHMW采用熔体纺丝法制备了PE-UHMW单丝,并进行了拉伸强度测试。实验结果表明,随着硅酮粉的增加,其分散性逐渐变差,PE-UHMW熔体流动速率随硅酮粉含量先增加后降低,当硅酮粉质量分数达到4%,其熔体流动速率最高,复数黏度与储能模量最低,5%质量分数的硅酮粉在PE-UHMW基体中团聚较明显,改性后的PE-UHMW熔体流动性降低。熔体纺丝实验结果表明改性后的PE-UHMW可以通过普通单螺杆挤出机熔融挤出初生丝,经超倍热拉伸可以制备高强度单丝。当拉伸倍率为36时,质量分数3%的硅酮粉改性PE-UHMW单丝拉伸强度最高,可达1 565 MPa。因此综合考虑加工性能与单丝强度,采用质量分数3%的硅酮粉改性PE-UHMW较合适。

关键词: 超高分子量聚乙烯;硅酮粉;熔融共混;熔体纺丝;拉伸强度

中图分类号: TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0028-05

Silicone powder modified ultra-high molecular weight polyethylene and its melt-spinning processability

LIU Jie, GAO Yang, QIN Shengxue, ZHANG Hongbin, ZHOU Haiping

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract : To improve the fluidity of ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) during melt processing, silicone powder was applied and a melt blending method was adopted. The distribution of silicone powder in PE-UHMW was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), and the influence of silicone powder content on the melt flow rate (MFR) and rheological properties of PE-UHMW was analyzed using melt rate testing and rotational rheological testing. Modified PE-UHMW monofilaments were prepared by the melt spinning method, and the tensile strengths were tested. The SEM and EDS results showed that with the increase of silicone powder, its dispersibility gradually deteriorates. The flow rate of PE-UHMW melt first increases and then decreases with the increase of silicone powder content. When the mass fraction of silicone powder reaches 4%, its MFR is the highest, and its complex viscosity and storage modulus are the lowest. The aggregation of 5% mass fraction silicone powder in the PE-UHMW matrix is more obvious, and the MFR of modified PE-UHMW melt decreases. The results of melt spinning experiments indicate that the modified PE-UHMW can be extruded into as-spun filament using a conventional single screw extruder, and high-strength monofilaments can be prepared by hot drawing. When the draw ratio is 36, the highest tensile strength of PE-UHMW monofilament modified with 3 wt% silicone powder can reach 1 565 MPa. Therefore, considering both processing performance and strength, it is more appropriate to use 3 wt% silicone powder to modify PE-UHMW.

Keywords : ultra-high molecular weight polyethylene ; silicone powder ; melting blend ; melt spinning ; tensile strength

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2021MEA234)

通信作者: 秦升学, 博士, 教授, 硕士生/博士生导师, 研究方向为聚合物加工

收稿日期: 2024-02-01

引用格式: 刘杰, 高阳, 秦升学, 等. 硅酮粉改性超高分子量聚乙烯及其熔体纺丝加工性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 28-32.

LIU Jie, GAO Yang, QIN Shengxue, et al. Silicone powder modified ultra-high molecular weight polyethylene and its melt-spinning processability[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 28-32.

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维是世界三大高性能纤维之一,广泛应用于军工、海洋等多个领域^[1]。与芳纶纤维、碳纤维相比,PE-UHMW纤维拥有更高的比强度和比模量,其密度仅为 0.97 g/cm^3 。目前工业化制备PE-UHMW纤维的方法主要为凝胶纺丝法^[2],需采用大量的有机溶剂,存在加工过程复杂、能耗高、环境污染、成本高等缺点。熔体纺丝^[3-4]技术不需要溶剂、萃取剂,具有生产成本低、生产效率高、产品质量稳定、生产工艺易于调控、环境友好等优点。但是由于PE-UHMW分子量极高,熔融后依然呈高弹态,无黏流状态^[5],常规挤出设备难以熔融挤出加工,同时由于PE-UHMW分子链大量缠结,造成其临界剪切速率很低,熔融挤出过程中极易发生熔体破裂现象。因此,常规的熔体纺丝工艺难以对PE-UHMW原料进行加工,需通过改性技术提高PE-UHMW加工流动性。

PE-UHMW的熔体流动性改性技术中,共混法是最有效、最简便和最实用的途径,通过添加一种或几种能使PE-UHMW相互缠结的分子长链部分解开的物质,从而降低其熔体黏度,改善加工性能^[6]。改善PE-UHMW流动性的改性添加物质主要有低熔点、低黏树脂,如高密度聚乙烯(PE-HD)、低密度聚乙烯(PE-LD)、聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)等;流动改性剂,如含氟聚合物、含硅聚合物、硬脂酸盐/酯、氮化硼、液晶聚合物和超支化聚合物等^[7]。其中,含硅聚合物硅酮粉是一种高效的内外润滑剂,其主要成分是超高分子量聚二甲基硅氧烷(PDMS),可提供优异的加工性能,并能改善产品的表面如耐刮痕性及耐磨损性等^[8-9]。付蒙等发现,适量硅酮粉可改善乙烯-乙酸乙烯共聚物的加工流动性^[10]。Wang等将PDMS引入到共聚PP(PP-B)用于超临界二氧化碳挤出发泡,PDMS在起到形核剂作用的同时,提高了PP-B的熔体流动性^[11]。Liu等^[12-13]应用硅酮粉改善了PE-UHMW的熔体流动性,降低了其熔体强度,成功开发了高发泡倍率PE-UHMW泡沫。因此,笔者在分析硅酮粉对PE-UHMW加工流动性影响规律的基础上,探索硅酮粉改性PE-UHMW单丝熔体纺丝的可行性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW:GUR 4113,分子量350万~450万,美国Ticona公司;

硅酮粉:KJ-B01,平均粒径200 nm,分子量50万,杭州凯杰塑料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平行双螺杆挤出机:LSSHJ-20,上海科创橡塑机械设备有限公司;

单螺杆挤出机:LSJ-20,上海科创橡塑机械设备有限公司;

切粒机:SG-20,上海科创橡塑机械设备有限公司;

高速混料机:GH-10,北京塑料机械厂;

电加热鼓风干燥箱:DHG-9001A,上海精宏实验设备有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:Gottfert MI-4,德国高特福公司;

旋转流变仪:Haake MARSIII,德国Haake技术有限公司;

热拉伸试验机:牵伸比1~100,自制;

万能材料试验机:UTM4104型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6610LV,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将80℃下鼓风干燥4 h的硅酮粉与PE-UHMW粉料放入高速混料机中共混20 min,配置成硅酮粉质量分数分别为2%,3%,4%,5%的混合粉料。通过双螺杆挤出机进行熔融共混、风冷切粒,制备改性PE-UHMW颗粒。双螺杆挤出机6段温度分别为120,200,280,285,290,290℃,模头温度285℃,螺杆转速10 r/min。PE-UHMW改性颗粒经单螺杆挤出机制备熔体纺丝用初生丝,单螺杆挤出机三段温度分别为120,230,290℃,模头温度285℃,螺杆转速10 r/min。初生丝风冷牵引,直径为 $(3\pm 0.05)\text{ mm}$ 。

PE-UHMW单丝通热过拉伸试验机进行高温高倍拉伸制备。中间部分通过油浴加热至95℃,牵引辊转速均采用伺服电机控制,油浴温度通过电加热与PID温控系统闭环控制。通过控制辊1与辊2转速比来控制单丝拉伸倍率。

1.4 测试与表征

硅酮粉在PE-UHMW基体中的分散情况通过

配备能量色散谱功能的SEM进行表征。改性PE-UHMW初生丝在液氮中浸泡1 h以上淬断,断面喷金后进行观测。

改性PE-UHMW熔体流动速率(MFR)采用MFR仪测试,测试标准采用ASTM D1238-2010,测试温度为230~250℃。根据课题组测试经验,测试载荷为21.6 kg。

PE-UHMW流变性能采用旋转流变仪测试,测试平行平板直径20 mm。改性PE-UHMW测试试样制备需先将单螺杆挤出机挤出的熔体压制1.5 mm厚度薄板,然后用模具冲裁成直径20 mm的圆片。纯PE-UHMW试样压制厚度1.5 mm,直径20 mm的测试试样,流变仪旋转平台设置间隙为1 mm,扫频范围0.01~100 rad/s,测试温度为260℃。

PE-UHMW单丝拉伸强度采用万能材料试验机按照GB 19975-2005测试。测试隔距250 mm,拉伸速度为500 mm/min,测试温度为室温,选取PE-UHMW单丝在有效长度区间内断裂的5次实验数据,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 硅酮粉在PE-UHMW中分散情况

硅酮粉主要成分是PDMS,图1为其分子式。笔者采用的硅酮粉不含有机载体,是热塑性塑料的加工专用助剂,其在基体材料中的分散情况直接影响着硅酮粉的润滑性能。图2为硅酮粉在PE-UHMW中分散的SEM照片。从图2可以看出,硅酮粉随着质量分数的增加,颗粒尺寸是呈增大趋势的,说明随着硅酮粉含量的增加,团聚现象越来越明显,质量分数5%的硅酮粉改性PE-UHMW中团聚颗粒的直径最大达到了约1.6 μm。改性PE-UHMW EDS照片如图3所示,可以看出,O与Si元素的分布与SEM表征结果一致,与2wt%硅酮粉改性PE-UHMW相比,硅酮含量为4wt%的改性PE-UHMW中O元素与Si元素分布更密集,从图3(d)可以明显看到硅元素的团聚现象。

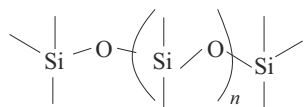


图1 PDMS分子结构图

Fig. 1 PDMS molecular structure

2.2 改性PE-UHMW熔体流动性与流变性能

表1为不同硅酮粉含量PE-UHMW的MFR,从表1可以看出,在测试温度范围内,PE-UHMW的

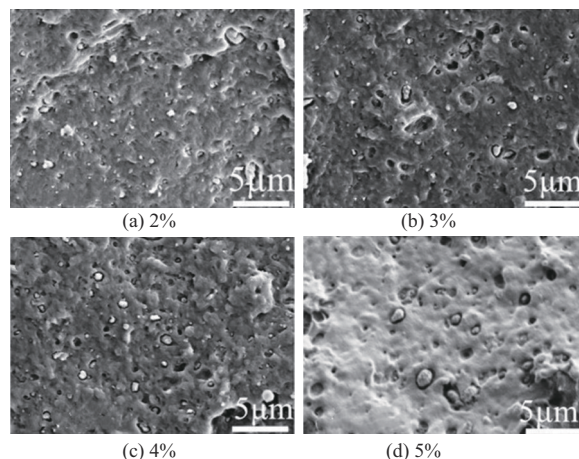


图2 不同硅酮粉含量PE-UHMW的SEM照片

Fig. 2 SEM images of PE-UHMW with different silicone powder contents

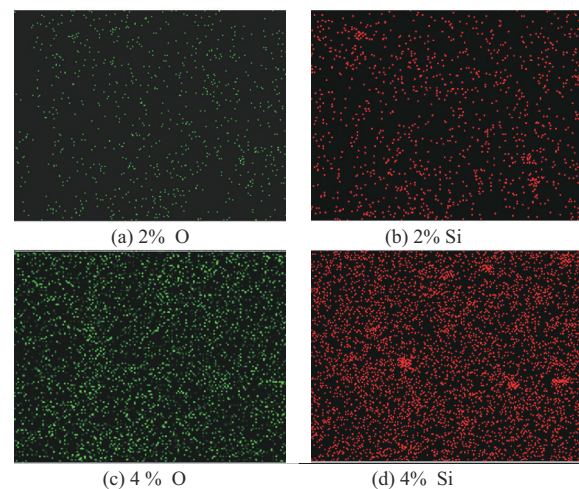


图3 不同硅酮粉含量PE-UHMW中O与Si元素分布EDS照片

Fig. 3 EDS images of O and Si elements scattered in modified PE-UHMW

MFR随着硅酮粉含量增加先升高后降低,纯PE-UHMW熔体强度极高,没有流动性,MFR为0,当硅酮粉质量分数为4%时,流动性最好,继续增加硅酮粉含量,MFR开始降低。这是由于硅酮粉的分散性和润滑性相对较好时,硅酮粉粒子可以在聚合物基体中起到了“滚珠”作用^[13]。但随着硅酮粉含量的增加,由SEM和EDS结果可知,硅酮粉在PE-UHMW基体中团聚明显,分散不均、分散尺寸变大,润滑作用变得不明显,而内摩擦作用反而逐渐增大。同时,由于硅酮粉相对于高分子熔体是刚性粒子,团聚会限制分子链的运动,所以随着硅酮粉含量的进一步增加,复合体系的熔体流动性逐渐变差。

另外,随着温度的升高,改性PE-UHMW略有上升,但不明显,实际加工时在保证流动性基础上

尽量降低挤出温度,降低 PE-UHMW 高温降解风险。

表1 不同硅酮粉含量 PE-UHMW 的 MFR

Tab. 1 MFR of PE-UHMW with different silicone powder contents

Silicone powder contents/%	Extrusion temperature/°C		
	230	240	250
0	0.00	0.00	0.00
2	0.23	0.33	0.38
3	0.62	0.71	0.76
4	0.87	0.90	0.92
5	0.54	0.60	0.63

图4为硅酮粉含量对 PE-UHMW 流变性能影响曲线。对于改性 PE-UHMW,在所研究的频率范围内随着硅酮粉含量的增加,其储能模量(G')和复数黏度(η^*)值均明显降低,在硅酮粉质量分数达4%时,达到最低,表明硅酮粉的存在可以减轻 PE-UHMW 分子链的缠结程度,从而改善物料的可加工性^[14]。硅酮粉质量分数继续增加到5%,改性 PE-UHMW 储能模量与复数黏度升高,熔体流动性变差,这与 MFR 结果吻合。

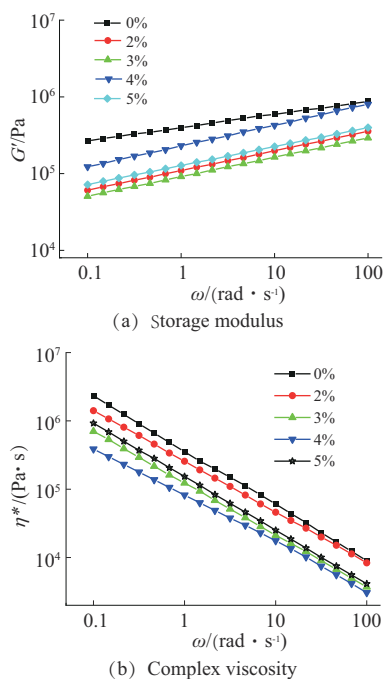


图4 不同硅酮粉含量的 PE-UHMW 流变性能

Fig. 4 Rheological properties of PE-UHMW with different silicone powder contents

2.3 硅酮粉对 PE-UHMW 熔体纺丝的影响

图5为不同硅酮粉含量 PE-UHMW 初生丝与经过14倍拉伸单丝拉伸强度随硅酮粉含量变化曲线。未经高倍拉伸的初生丝强度较低,并随着硅酮粉含

量的增多而降低。经过95°C油浴14倍拉伸后,PE-UHMW 单丝拉伸强度急剧升高,并随着硅酮粉含量的增加先升高后降低。当硅酮粉质量分数为3%时,PE-UHMW 单丝拉伸强度最高,由初生丝的25.82 MPa上升到了851.14 MPa,升高约33倍。在高倍拉伸过程中硅酮粉的润滑作用有助于 PE-UHMW 的大分子链解缠结,从而产生更多的有序取向。当硅酮粉质量分数继续增加到4%,PE-UHMW 单丝的拉伸强度开始下降,这是由于随着流动助剂含量的增加,虽然 PE-UHMW 流动性升高,但较大的异质粒子会成为拉伸过程中的薄弱点,造成单丝拉伸强度降低。继续增加硅酮粉含量,其团聚更加严重,PE-UHMW 单丝的拉伸强度急剧降低。

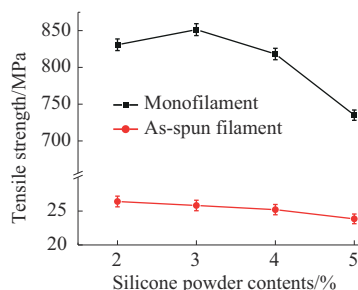


图5 不同硅酮粉含量 PE-UHMW 初生丝与单丝的拉伸强度

Fig. 5 The influence of silicone content on the tensile strength of PE-UHMW as-spun filament and monofilament

图6为硅酮粉质量分数3%的 PE-UHMW 单丝拉伸强度随拉伸倍率变化曲线。单丝的拉伸强度随拉伸倍率的增大先升高后降低,在拉伸倍率36时达到1565 MPa,是初生丝拉伸强度的60多倍。这是由于随着拉伸倍率的增加,单丝的取向度、结晶度提高,晶粒尺寸沿径向缩短、沿轴向伸长,高取向分子链组成的细晶粒形成致密的晶体结构^[16],因而拉伸强度随拉伸倍率提高而升高。但拉伸倍率有一个极限值,当拉伸倍率超过极限值,单丝的拉伸强度不会继续升高,反而呈现下降趋势,这是由于

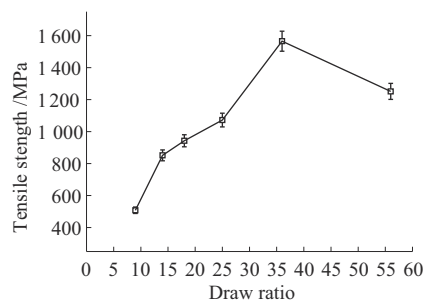


图6 质量分数3%的硅酮粉 PE-UHMW 单丝不同拉伸比的拉伸强度

Fig. 6 Tensile strength of 3% silicone powder modified PE-UHMW monofilaments with different draw ratios

在拉伸过程中拉伸倍数过大导致拉伸应力过高,破坏了部分链段,从而使单丝内部产生了大量的缺陷,造成了单丝力学性能的下降。

3 结论

通过采用硅酮粉与PE-UHMW熔融共混提高了PE-UHMW的加工流动性,并应用熔体纺丝技术制备了改性PE-UHMW单丝,获得以下结论:

(1) 硅酮粉在PE-UHMW熔融加工过程中可以提高其熔体流动性,降低其熔体黏度。随着硅酮粉含量的增加,PE-UHMW的熔体流动性与黏度先升高再降低,硅酮粉分散的均匀性是提高PE-UHMW熔体流动性的关键因素。当硅酮粉质量分数为4%时,改性PE-UHMW的熔体流动性最好。

(2) 硅酮粉改性的PE-UHMW具有可纺性。改性PE-UHMW单丝的拉伸强度随硅酮粉含量的增加先升高后降低,硅酮粉具有促进PE-UHMW分子链解缠结的作用,有助于热拉伸时分子链产生取向,提高单丝强度,但作为异质粒子同时会降低单丝的拉伸强度。当拉伸温度为95℃,拉伸倍率为36时,硅酮粉质量分数为3%的改性PE-UHMW单丝拉伸强度最高可达1 565 MPa。

(3) 综合考虑加工流动性与单丝强度,可以将硅酮粉质量分数确定为3%。

参考文献

- [1] 孙山峰,代士维,徐绍魁.超高分子量聚乙烯纤维的性能与应用[J].当代化工研究,2019,7:97-98.
SUN Shanfeng, DAI Shiwei, XU Shaokui. Properties and application of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. Modern Chemical Research, 2019, 7:97-98.
- [2] XU H, An M, Lv Y, et al. Structural development of gel-spinning PE-UHMW fibers through industrial hot-drawing process analyzed by small/wide-angle X-ray scattering[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(3):1-16.
- [3] WANG X, ZHANG L, LIU M, et al. Preparation and properties of a modified Fe₂O₃ pigment for dope dyeing ultrahigh molecular weight polyethylene (PE-UHMW) fibers by melt spinning[J]. Fibers and Polymers, 2021, 22(12):3 343-3 350.
- [4] 张强,张军,王庆昭.熔体纺丝和凝胶纺丝PE-UHMW纤维结构对比[J].高分子材料科学与工程,2017,33(9):101-105,111.
ZHANG Qiang, ZHANG Jun, WANG Qingzhao. Comparison of structure of PE-UHMW fibers prepared by the melt spun and gel spun[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(9): 101-105, 111.
- [5] LIU J, QIN S, WANG G, et al. Batch foaming of ultra-high molecular weight polyethylene with supercritical carbon dioxide: Influence of temperature and pressure[J]. Polymer Testing, 2021, 93. DOI:10.1016/j.polymertesting.2020.106974.
- [6] XIE M, LIU X, LI H. Influence of poly (ethylene glycol) containing additives on extrusion of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(2):1 282-1 288.
- [7] 刘丽超.超高分子量聚乙烯改性料流变特性及熔融纺丝研究[D].北京:北京化工大学,2019.
LIU Lichao. Study on rheological properties and melt spinning of modified PE-UHMW material[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [8] 缪丽静. Dow Corning 硅酮母料介绍及应用[J].化工新型材料, 2009, 37(1):99-100.
MIAO Lijing. Introduction and application of silicone master batch of Dow Corning[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(1):99-100.
- [9] 王建,薛锋,李白雪,等.聚碳酸酯-聚二甲基硅氧烷共聚物的制备及其对聚碳酸酯的改性[J].高分子材料科学与工程,2017,33(2): 164-166,171.
WANG Jian, XUE Feng, LI Baixue, et al. Preparation of polycarbonate-polydimethylsiloxane copolymer and its modification on polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(2):164-166, 171.
- [10] 付蒙,汤育民,陈福林,等. EVA-g-MAH对EVA/硅酮粉复合材料性能的影响[J].塑料科技,2013,41(10):57-62.
FU Meng, TANG Yumin, CHEN Fulin, et al. EVA-g-MAH effect on the properties of EVA/silicone powder composites[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(10):57-62.
- [11] WANG M, MA J, CHU R, et al. Effect of the introduction of polydimethylsiloxane on the foaming behavior of block - copolymerized polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 123(5):2 726-2 732.
- [12] LIU J, WANG G, QIN S, et al. Enhanced foaming behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene by blending silicone powder in microcellular foaming[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24. DOI:10.1002/adem.202101137.
- [13] QIN S, JIN T, ZHANG H, et al. Optimization of hot drawing process of ultra-high molecular weight polyethylene monofilament prepared by melt spinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022. DOI:10.1002/app.53075.
- [14] WANG X, WU Q, DONG J, et al. Characterization of polyethylene e/kaolin composites by polymerization filling with Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85:2 913-2 921.
- [15] LIU L, ZHAO H, WANG F, et al. Rheological behavior and flow instability in capillary extrusion of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/high-density polyethylene/nano-SiO₂ blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(26). DOI: 10.1002/app.47713.
- [16] WANG F, LIU L C, XUE P, et al. Crystal structure evolution of PE-UHMW/HDPE blend fibers prepared by melt spinning[J]. Polymers, 2017, 9(3). DOI:10.3390/polym9030096.