

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.006

硬脂酸钙/硅酮粉改性 PE-UHMW/PE-HD 共混物的制备

刘杰, 韩宁, 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: 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)与高密度聚乙烯(PE-HD)熔融共混,可提高 PE-UHMW 熔体加工性能,但其工业化生产效率仍然较低,无法满足熔体纺丝工业生产的需求。针对此问题,通过双螺杆挤出机熔融共混与单螺杆挤出机挤出实验,研究了硬脂酸钙(CaSt_2)、硅酮粉及其复合助剂对质量配比为 60:40 的 PE-UHMW/PE-HD 共混物加工流动性及拉伸性能的影响。加工扭矩与初生丝表面状态结果表明, CaSt_2 、硅酮粉及其复合助剂均能降低加工扭矩,提高熔体挤出稳定性。黏流活化能结果表明这两种添加剂具有内润滑效果。在高剪切速率下, CaSt_2 表现出较强的外润滑效果,能进一步降低加工扭矩,提高熔体挤出的稳定性。 CaSt_2 与硅酮粉协同使用,可以进一步提高助剂内润滑作用,降低挤出扭矩并提高挤出稳定性。差式扫描量热分析表明,改性剂可促进共混物结晶,从而使材料拉伸强度提高。研究结果表明,质量分数 0.5% CaSt_2 和 0.5% 硅酮粉复合改性剂表现出内外润滑的协同作用,与未改性共混物相比,协同改性使 PE-UHMW/PE-HD 共混物挤出合格初生丝最高螺杆转速从 5 r/min 升高到 20 r/min,加工扭矩降低 21.4%,拉伸强度提高 11.9%。

关键词: 超高分子量聚乙烯;高密度聚乙烯;复合助剂;熔体加工性能;拉伸强度

中图分类号: TQ342 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0045-05

Preparation of PE-UHMW/PE-HD blends modified with calcium stearate/silicone powder

LIU Jie, HAN Ning, QIN Shengxue, ZHANG Hongbin, ZHOU Haiping

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

Abstract : Ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) blended with high-density polyethylene (PE-HD) can improve the melt processing performance of PE-UHMW, but the efficiency of industrial production remains low, unable to meet the demands of melt spinning in industrial production. To address this issue, the effects of calcium stearate (CaSt_2), silicone powder, and their composite additives on the processing flowability and tensile properties of a PE-UHMW/PE-HD blend with a mass ratio of 60:40 were investigated, using experiments with a twin-screw extruder for melt blending and a single-screw extruder for extrusion. Results regarding processing torque and the surface condition of the as-spun fibers indicate that CaSt_2 , silicone powder, and their composite additives can reduce processing torque and enhance the stability of melt extrusion. The results of flow activation energy indicate that these two additives exhibit internal lubrication effects. At high shear rates, CaSt_2 demonstrates a strong external lubrication effect, further reducing processing torque and improving melt extrusion stability. The combined use of CaSt_2 and silicone powder can enhance the internal lubrication effect of the additives, lowering extrusion torque and improving extrusion stability. Differential scanning calorimetry analysis shows that the modifiers can promote the crystallization of the blend, thereby increasing the material's tensile strength. The study results indicate that the composite modifier consisting of 0.5 wt% CaSt_2 and 0.5 wt% silicone powder exhibits a synergistic effect of internal and external lubrication. Compared to the unmodified blend, the synergistic modification allows the maximum screw speed for producing qualified as-spun fibers of the PE-UHMW/PE-HD blend to increase from 5 r/min to 20 r/min, with a 21.4% reduction in processing torque and an 11.9% increase in tensile strength.

Keywords : ultra-high molecular weight polyethylene ; high-density polyethylene ; composite additive ; melt processing performance ; tensile strength

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2022CXGC020207)

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: 2024-09-12

引用格式: 刘杰, 韩宁, 秦升学, 等. 硬脂酸钙/硅酮粉改性 PE-UHMW/PE-HD 共混物的制备[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11):45-49.

LIU Jie, HAN Ning, QIN Shengxue, et al. Preparation of PE-UHMW/PE-HD blends modified with calcium stearate/silicone powder[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11):45-49.

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维作为三大高性能纤维之一,被广泛应用于海洋、军事等多个领域^[1]。目前,商业PE-UHMW纤维生产均采用凝胶纺丝工艺,但有机溶剂带来污染与高成本问题。熔体纺丝作为物理加工手段,可有效解决上述问题^[2]。然而,PE-UHMW分子量极高,其熔体没有流动性,难以熔融挤出加工^[3]。针对此问题,众多研究者对PE-UHMW的熔体流动性进行了大量研究。研究表明,将PE-UHMW与一些相对低分子量聚乙烯如低密度聚乙烯(PE-LD)^[4]、中分子量聚乙烯(PE-MMW)^[5]和高密度聚乙烯(PE-HD)^[6]共混,可有效提高PE-UHMW加工性能。其中,PE-HD改性效果最佳。Shen等^[7]将PE-HD和PE-UHMW在高温剪切环境中长时间熔融,发现共混后PE-UHMW分子链的缠结程度大大降低。Wang等^[8]通过将PE-HD与PE-UHMW共混,发现在熔融状态下,聚合物分子链表现出滑动的倾向。当PE-UHMW与PE-HD质量比为6:4时,可以获得质量较好的熔体纺丝,但挤出效率仍然偏低。除了低分子量聚乙烯外,起润滑作用的添加剂,也能显著提高PE-UHMW加工性能^[9-10]。Utsumi等^[11]发现硬脂酸钙(CaSt₂)能显著提高PE-UHMW熔体流动速率与挤出稳定性,并起到促进结晶的作用,使材料保持高的抗拉强度。Katsuhisa等^[12]利用聚硅烷降低了PE-UHMW熔体挤出加工扭矩。Liu等^[13-14]发现3%至4%质量分数硅酮粉可显著增强PE-UHMW的加工流动性和物理发泡性能。

基于上述研究,笔者采用两种流动助剂CaSt₂与硅酮粉,研究助剂及其协同效应对PE-UHMW/PE-HD共混物加工与拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW:MII,平均分子量180万,中国石化燕山石化公司;

PE-HD:5000 s,平均分子量50万,中国石化扬子石化公司;

CaSt₂:CQ-YX01,平均粒径44 μm,上海臣启化工科技有限公司;

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

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;

万能材料试验机:UTM4104,深圳三思纵横科技股份有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Mettler DSC1,瑞士梅特勒托利多公司;

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.3 试样制备

分别将PE-UHMW,PE-HD与CaSt₂、硅酮粉按表1中配比称重,在80℃高速共混机中干燥混合。使用双螺杆挤出机进行熔融共混造粒,挤出温度280℃,螺杆转速10 r/min。采用单螺杆挤出机与双孔模具挤出直径约为3 mm的初生丝,挤出温度270℃,挤出机转速5~20 r/min。采用单螺杆挤出机与片材模具,挤出温度270℃,挤出机转速5 r/min,挤出并压延控制为厚度3 mm片材,并根据GB/T 21461.2-2008,用冲裁模具制备标准拉伸试样。

表1 不同PE-UHMW/PE-HD材料编号及配比

Tab. 1 Different material numbers and ratios of PE-UHMW/PE-HD

Material	Number	Mass ratio
PE-UHMW/PE-HD	s1	60/40
PE-UHMW/PE-HD/CaSt ₂	s2	60/40/0.2
	s3	60/40/0.5
	s4	60/40/1
	s5	60/40/0.5
PE-UHMW/PE-HD/silicone powder	s6	60/40/1
	s7	60/40/2
	t1	60/40/0.25/0.25
PE-UHMW/PE-HD/CaSt ₂ /silicone powder	t2	60/40/0.5/0.5
	t3	60/40/0.5/1

1.4 测试与表征

黏流活化能(ΔE_{η})^[15]用来描述材料黏-温依赖性的物理量。使用Arrhenius方程分析熔融温度以上流变行为,表观黏度 η 和温度 T 之间关系见式(1)。

$$\eta = A \exp(\Delta E_{\eta}/RT) \quad (1)$$

式中: η 是温度 T 下的表观黏度,Pa·s; A 是与样品的流动活化熵有关的速率常数; $R=0.008\,314\text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,为摩尔气体常数; ΔE_{η} 为黏流活化能,kJ/mol。

具有黏度的相对扭矩可由式(2)描述^[12]:

$$T_{\text{or}} = K\eta \quad (2)$$

式中: T_{or} 为加工扭矩; K 为常数,在相同挤出条件下,其值不变;因此,式(1)可变为式(3):

$$T_{\text{or}} = KA \exp(\Delta E_{\eta}/RT) \quad (3)$$

由此,可求得 ΔE_η 和 KA 值,分别为 $\ln(T_{or})$ 与 $1/T$ 关系图中的斜率和截距。 ΔE_η 反映材料黏度变化的温度敏感性,同时反映了材料流动的难易程度; KA 是与流体流动活化熵有关的转换参数,与共混材料熔体内部的整体构象的有序程度有关。

对PE-UHMW/PE-HD共混挤出实验进行DSC分析。称量样品5~10 mg,氮气氛围保护,升温速率为10 °C/min,温度范围设定为80~180 °C,获得样品的升温DSC曲线。结晶度 X_c 可由公式(4)计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ΔH_m 为样品的熔融热焓,J/g; ΔH_m^0 为100%结晶的聚乙烯熔融热焓,J/g,本文取值291 J/g^[16]。

参考GB/T 21461.2-2008,使用万能材料试验机对试样进行拉伸性能检测,夹持间距为50 mm,拉伸速度为50 mm/min,温度为室温,选取拉伸试样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 加工性能分析

单一助剂改性PE-UHMW/PE-HD的平均加工扭矩如图1a所示。

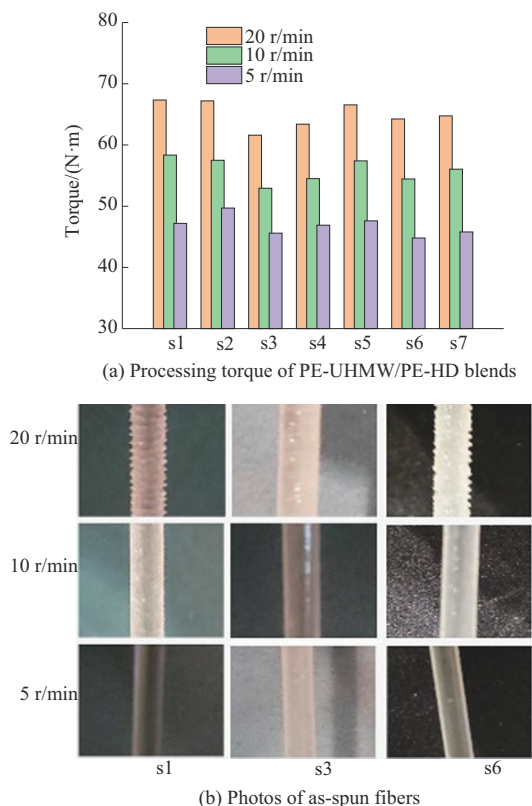


图1 单一助剂对PE-UHMW/PE-HD共混物加工性能影响

Fig. 1 Effects of single aid on processing performance of PE-UHMW/PE-HD blends

从图1a可以看出,添加适量流动助剂后,可以使加工扭矩降低,其中s3和s6比s1分别下降9.2%和6.9%。图1b为s1,s3,s6的初生丝照片。在螺杆转速10 r/min时,添加流动助剂的样品初生丝表面质量显著改善。s3在螺杆转速20 r/min时,其初生丝并未发生严重的熔体破裂,而未改性与硅酮粉改性的PE-UHMW/PE-HD在20 r/min时,发生了较严重的熔体破裂。表明添加适量 $CaSt_2$ 可以抑制初生丝表面的熔体破裂,有效提升高质量初生丝的挤出速率,而硅酮粉单独使用效果不大。

图2a为s1,s2,s3以及 $CaSt_2$ 与硅酮粉协同改性PE-UHMW/PE-HD共混物的平均加工扭矩对比图,在螺杆转速为5,10,20 r/min时,t2的加工扭矩相比s1分别下降了10.9%,11.6%和21.4%,下降幅度均高于其他材料。这表明两种助剂协同改性作用优于单一助剂的效果,尤其在高速剪切速率下更明显。

初生丝表面质量分析也证实了协同流动改性作用。如图2b所示,三组改性样品中,只有t2在螺杆转速20 r/min时挤出了表面光滑的初生丝,说明协同改性进一步提高了共混物临界剪切速率。

图3为s1,s3,s6,t2在螺杆转速为10 r/min时 $\ln(T_{or})$ 与 $1/T$ 的关系图,由此计算得到的 ΔE_η 和 KA 值,

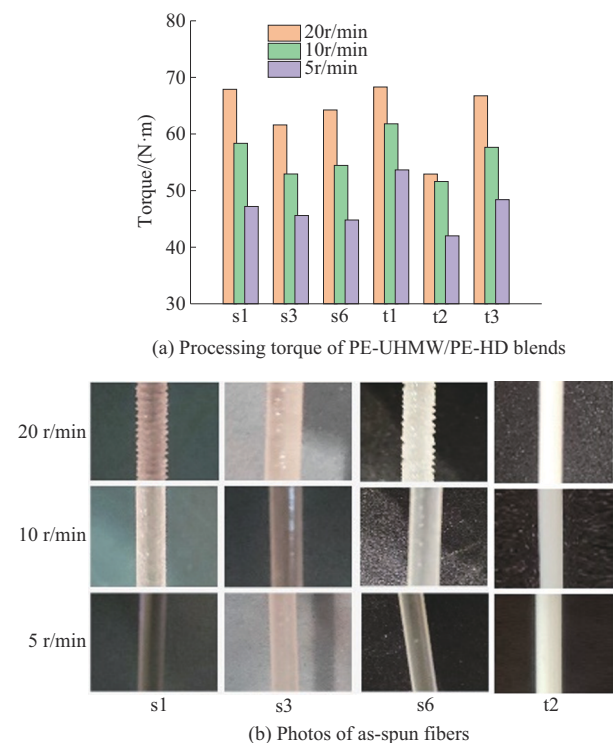


图2 不同助剂组合对PE-UHMW/PE-HD共混物加工性能影响

Fig. 2 Effects of different aids on processing performance of PE-UHMW/PE-HD blends

见表2。s3, s6和t2的K4值均大于s1, 说明这三组样品在相同加工条件下具有更加无序的内部构象。此外, s3, s6和t2的 ΔE_{η} 均小于s1, 表明CaSt₂和硅酮粉起到一定的分子链间内润滑作用。其中, s3的 ΔE_{η} 相比s1下降了19.0%, s6下降了17.5%, 说明两者的内润滑效果相近。而t2的 ΔE_{η} 下降程度最大, 说明两种助剂协同内润滑作用提高。在图1a中, 当CaSt₂添加质量分数超过0.5%时, 加工扭矩升高, 这是因为其超过一定含量后分散性变差, 颗粒团聚将降低其润滑作用, 熔体流动性变差。协同使用两种助剂时, 硅酮粉粒径远小于CaSt₂, 硅酮粉能填充在CaSt₂颗粒间隙, 进一步减小分子链间作用力, 促进链段解缠结, 提升内润滑效果。同时, 在高螺杆转速下CaSt₂向模具内壁聚集, 起到外润滑作用^[17], 进一步降低加工扭矩, 因此, 图2a中t2在20 r/min时的加工扭矩降幅最大。同时, 由于内外润滑作用, 提高了熔体挤出的稳定性, 因此, t2在20 r/min时仍可挤出表面光滑的初生丝。

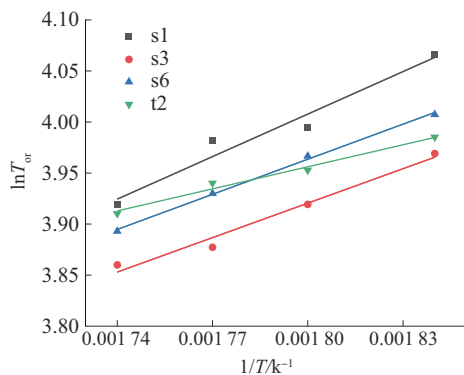


图3 不同PE材料 $\ln T_{or}$ 与 $1/T$ 关系曲线

Fig. 3 Relationship between $\ln T_{or}$ and $1/T$ of different PE materials

表2 不同PE材料的 ΔE_{η} 与K4数据

Tab.2 ΔE_{η} and K4 data of different PE materials

Item	s1	s3	s6	t2
K4	4.52	6.65	6.69	14.19
$\Delta E_{\eta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	11.54	9.35	9.52	6.02

2.2 DSC结果与拉伸性能分析

图4为s1, s3, s6和t2标准试样拉伸性能测试结果。从图4可以看出, 与s1相比, s3, s6和t2平均拉伸强度分别提高了4.01%, 2.54%和11.9%, 断裂伸长率分别降低了6.19%, 2.65%和9.73%。

PE-UHMW/PE-HD共混物的拉伸性能与材料的结晶度密切相关^[18]。图5显示了s1, s3, s6和t2初生丝DSC曲线和结晶度。s3和s6的结晶度分别比s1提高了5.18%和2.71%, 表明添加CaSt₂或硅酮粉

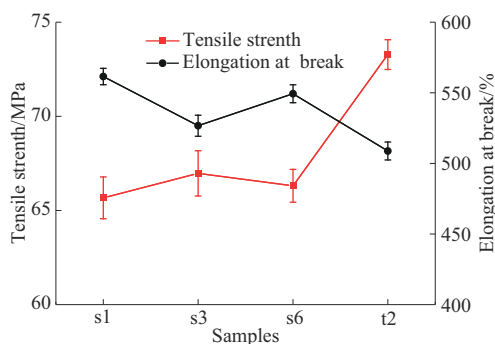


图4 不同PE试样的拉伸性能

Fig. 4 Tensile properties of different PE samples

可作为成核剂, 促进结晶^[19]。t2的结晶度比s1提高了8.57%, 表明协同改性后的共混物具有更高的结晶能力。结晶度的升高, 使材料的拉伸强度增大, 但晶体限制了分子链在晶区的延伸, 因此s3, s6和t2的断裂伸长率均低于s1。

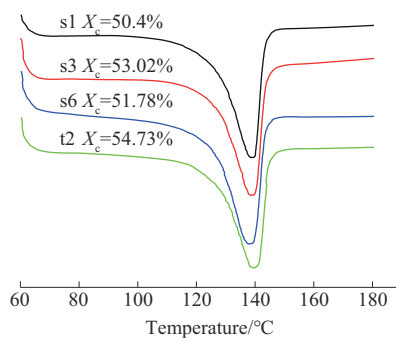


图5 不同PE材料DSC曲线与结晶度

Fig. 5 DSC curves and crystallinities of different PE materials

3 结论

(1)通过CaSt₂和硅酮粉与PE-UHMW/PE-HD熔融共混, 由于内润滑作用, 促进了PE-UHMW/PE-HD分子链解缠结, 使其熔体流动性提高, 可降低PE-UHMW/PE-HD共混物的加工扭矩。在高剪切速率下CaSt₂起到外润滑作用, 提高了PE-UHMW/PE-HD熔体挤出稳定性。

(2)当采用CaSt₂与硅酮粉协同使用时, 颗粒较小的硅酮粉可分散到CaSt₂颗粒之间, 可以进一步增强助剂的内润滑效果, 促进高分子链的解缠结, 与CaSt₂的外润滑作用结合, 有效提高了高速挤出初生丝质量。

(3)改性剂起到成核剂促进结晶的作用, 使材料拉伸强度升高。

(4)当PE-UHMW/PE-HD/CaSt₂/硅酮粉质量分数为60/40/0.5/0.5时, PE-UHMW/PE-HD可以获得更好的加工性能与拉伸强度。

参考文献

- [1] PARK J H, RUTLEDGE G C. Ultrafine high performance polyethylene fibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53:3 049–3 063.
- [2] KAKIAGE M, FUKAGAWA D. Preparation of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers by combination of melt-spinning and melt-drawing[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23.DOI:10.1016/j.mtcomm.2019.100864.
- [3] SHI N, HAN J, NI L, et al. Preparation and rheological characterization of ultra high molecular weight polyethylene/montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2010, 49(3):292–295.
- [4] CHEN Y, ZOU H W, CAO Y, et al. Melt miscibility of HDPE/PE-UHMW, LDPE/PE-UHMW, and LLDPE/PE-UHMW blends detected by dynamic rheometer[J]. *Polymer Science*, 2014, 56(5): 630–639.
- [5] ZUO J D, ZHU Y M, LIU S M, et al. Preparation of HDPE/PE-UHMW/MMWPE blends by two-step processing way and properties of blown films[J]. *Polymer Bulletin*, 2007, 58(4):711–722.
- [6] SUI Y, QIU Z J, LIU Y, et al. Ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW)/high-density polyethylene (HDPE) blends with outstanding mechanical properties, wear resistance, and processability[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30.DOI:10.1007/s10965-023-03592-y.
- [7] SHEN H W, HE L, FAN C H, et al. Effective dissolution of PE-UHMW in HDPE improved by high temperature melting and subsequent shear[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55:270–276.
- [8] WANG F, LIU L, XUE P, et al. A Study of the mechanical behavior and crystal structure of PE-UHMW/HDPE blend fibers prepared by melt spinning[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2018, 13(3):23–36.
- [9] YE C L, LIU Z P, LI J S, et al. Effect of calcium stearate and a fluoroelastomer on the flowability of PE-UHMW/HDPE composites and the underlying mechanism[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(1):1–11.
- [10] 尹德荟, 高建国, 李炳海, 等. HDPE改进PE-UHMW加工性能的研究[J]. *塑料*, 2000, 29(1):14–19.
- YIN Dehui, GAO Jianguo, LI Binghai, et al. Processing properties of PE-UHMW modified by lubricants[J]. *Plastics*, 2000, 29(1): 14–19.
- [11] UTSUMI M, NAGATA K, SUZUKI M, et al. Effects of calcium stearate addition of ultrahigh molecular weight polyethylene in direct compression molding[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(10):1 602–1 609.
- [12] KATSUHISA T, AIKO I, SHIGEYA N, et al. Effect of adding polysilane on melt-flow properties of ultra-high molecular weight PE[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126:403–409.
- [13] LIU J, WANG G L, QIN S X, et al. Enhanced foaming behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene by blending silicone powder in microcellular foaming[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021.DOI: 10.1002/adem.202101137.
- [14] 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.
- [15] KOHOUT J. Modified arrhenius equation in materials science[J]. *Chemistry and Biology Molecules*, 2021, 26(23). DOI: 10.3390/molecules26237162.
- [16] LIU J, QIN S X, WANG G L, 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.
- [17] 吴茂英, 胡朔, 汪立君. 聚乙烯蜡和硬脂酸钙对PVC的润滑作用: 金属润滑特性与机理[J]. *塑料*, 2019, 48(3):4–7.
- WU Maoying, HU Shuo, WANG Lijun. Lubrication of Polyethylene Wax and Calcium Stearate on PVC: Metal Lubricating Characteristics and Mechanisms. *Plastics*, 2019, 48(3):4–7.
- [18] 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(12).DOI: 10.3390/polym9030096.
- [19] 谢晓芳. 超高分子量聚乙烯超细无机粉体填充、有机交联改性复合材料性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- XIE Xiaofang. Study on properties of PE-UHMW-based composites filled with inorganic superfine powders and cross-linked by peroxid[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004.