

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.009

新型高聚物复合材料轨枕的成型技术研究

王守琛,薛平,蔡建臣

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要:利用废弃高聚物以及化工厂生产磷酸时的副产品废磷石膏为原料,采用双阶挤出机——行星挤出机结合单螺杆挤出机制备新型高聚物复合材料轨枕,研究了复合材料中不同废磷石膏含量对轨枕力学性能的影响;探讨了挤出机转速配比、加工温度、阻尼器设置等工艺参数对材料挤出成型的影响;并且利用 ANSYS 软件对模具流道冷却进行了模拟分析。

关键词:行星挤出机;复合材料;高聚物;轨枕

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0036-06

Research on Molding Technology of Railway Ties Made from New Polymer Composites

Wang Shouchen, Xue Ping, Cai Jianchen

(Institute of Plastics Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Waste polymer and waste phosphogypsum which was the by-production in the production of phosphoric acid in chemical plant were used as materials to extrude polymer composite ties by using the planetary and single screw two-stage extruders. The effect of different waste gypsum content on mechanical properties of ties was studied. The influences of speed ratio of the planetary double step extruders, processing temperature and damper settings on the material molding were analyzed. Finally, mold cooling was simulated by using software ANSYS.

Keywords : planetary extruders ; composite ; polymer ; railway ties

铁路轨枕大多采用的是木质轨枕和水泥轨枕,然而这两种轨枕有着各自的缺点,木质轨枕易老化、寿命短、更替频繁;水泥轨枕密度大,造价是木质轨枕的两倍以上且维修费用较高。新型高聚物复合材料轨枕的密度与木质轨枕相当,耐腐蚀、寿命长、维修费用低且力学性能优越,可替代木质轨枕和水泥轨枕^[1]。

早在 20 世纪 90 年代初,国外学者^[2-7]就对高聚物复合材料轨枕成型技术进行了一些研究,主要有玻纤增强型轨枕、聚苯乙烯(PS)增强型轨枕、石膏增强型轨枕、聚氨酯发泡轨枕等,主要采用模压或间歇挤出技术成型轨枕。模压成型技术与间歇挤出成型难度小,但生产效率低;连续挤出成型技术成型难度大,但生产效率较高。笔者对废磷石膏、废弃 PS 增强烯烃三相材料体系配方进行了研究,通过加工设备的选择、工艺参数的探讨以及轨枕制品模具流道冷却模拟指导等措施,解决连续挤出成型过程中制品定型的一些难点问题,成功制备了具有较高力学性能的轨枕制品。

1 实验部分

1.1 原材料

高密度聚乙烯(HDPE):5000S,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

PS:666D,北京燕山石油化工股份有限公司;

聚丙烯(PP):K1105,北京燕山石油化工股份有限公司;

偶联剂、增塑剂:市售;

废磷石膏:120 μ m(120目),泰安市华菱建材厂。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机:SHR-50A型,张家港市三兴江帆机械厂;

双阶挤出机:HT140/SJ-150型,北京华腾佳和塑胶挤出机有限公司;

万能材料试验机:XWW-20A型,承德市金建

联系人:薛平,从事超高分子量聚乙烯单螺杆挤出成型技术与设备的研究工作

收稿日期:2012-03-25

检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

各种物料按比例称量后加入高速混合机中高速混合 10~15 min,然后将混好的物料加入双阶挤出机中加工,挤出的轨枕制品按照 ASTM D 695 标准制作压缩和弯曲试样。

1.4 性能测试

压缩和弯曲性能按 ASTM D 695 测试,其中弯曲下压速率为 1.6 mm/min,压缩下压速率为 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 轨枕配方研究

笔者采用废磷石膏、废 PS、废 HDPE 以及废 PP 为轨枕配方体系,对轨枕配方进行了研究。三组配方体系废磷石膏所占质量分数分别为 28.6%,68.5% 和 48.6%,废 PS 质量分数分别为 7.1%,0 和 3.5%,废 HDPE 质量分数分别为 28.4%,26.3% 和 28.8%,废 PP 质量分数分别为 30.5%,0 和 13.7%,其余部分为偶联剂与增塑剂,得到的制品与国外复合轨枕的力学性能^[8]对比如图 1 所示。

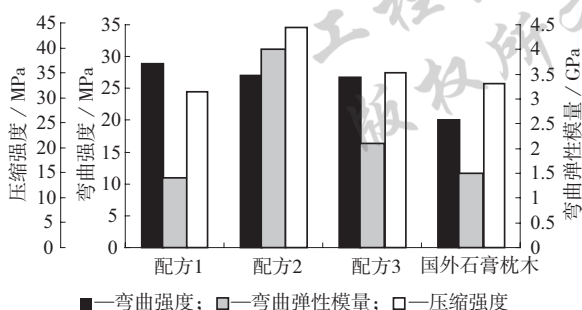


图1 3组配方与国外石膏轨枕力学性能对比图

由图1看出,随着废磷石膏含量的增加,轨枕的弯曲强度变化不大,但弯曲弹性模量和压缩强度均显著提高,说明磷石膏对轨枕性能有增强作用,磷石膏含量越高,轨枕性能越好。但磷石膏密度(2.3 g/cm^3)远大于聚烯烃类物料,比热容为 $1050 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$,其热导率与聚烯烃类物料相近。因此温度一定时,磷石膏含量大会造成轨枕单位体积含热量高,所以会造成实心的轨枕降温与定型极其困难。为降低轨枕成型难度,需降低磷石膏含量,因此采用配方3为实验配方。如图1所示,配方3的关键性能指标均超过了国外的石膏轨枕,其中弯曲弹性模量比国外石膏轨枕提高了40%,弯曲强度提高了33.3%。

2.2 加工设备的选用

为使实验配方适应工业化生产,必须选择与材

料相适应的设备对物料进行加工。由于物料为多组分,甚至其中含有液态偶联剂与增塑剂等,所选用的设备必须有较强的分散分布混合能力,并且物料中含有大量的磷石膏,塑化难度大。若直接使用单螺杆挤出机进行加工,必须有足够长的停留时间以及合理的混炼元件来充分塑化熔融物料,如此则要降低螺杆转速,以牺牲产量来达到这一要求。而轨枕截面尺寸较大,无论何种加工方式必须保证提供足够的供料量。除此以外,物料中还含有少量水分或其他低分子物质,挤出过程中极易挥发,若不能及时排出,则会滞留在轨枕内部形成空隙甚至裂缝,影响轨枕的性能。

国外部分学者通常采用双阶挤出机对高聚物复合材料进行加工。双阶挤出机的第一阶主要起混合塑化的作用,第二阶主要起进一步塑化并输送物料以及成型建压的作用,第一阶和第二阶挤出机之间还可设置排气装置。图2,3分别是 D.C.Richards^[9]和 Marc Shea^[10]所研制的双阶挤出机。D.C.Richards 研制的设备是将两种物料按照一定比例分别置于两个混炼设备中,各自混合塑化,之后喂入单螺杆挤出机挤出成型。这种成型方法产量高,但它是将两种物料独自混炼,容易造成混料不均匀的问题。Marc Shea 采用 LCM 连续混合设备对物料进行加工,具有较强的分散分布混合能力,但因其对物料的回流作用,易造成物料停留时间长,影响产量。

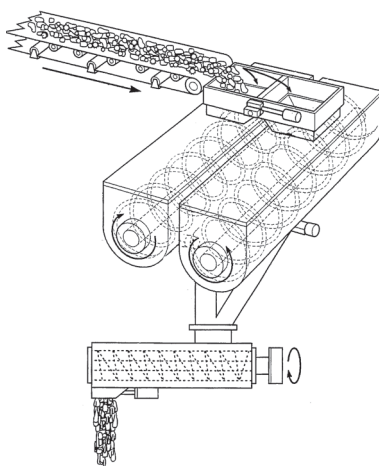


图2 第一阶为双混合鼓的双阶挤出机

相比较而言,行星挤出机既能够对物料进行充分地分散分布混合,又能使物料塑化,而且对物料的正位移作用能保证较高的产量,因此选择行星挤出机作为双阶挤出机的第一阶挤出机,既弥补了双混

合鼓混料不匀、LCM连续混炼机产量低的问题,又综合了双混合鼓产量高、LCM连续混炼机混合效果好的优点。如图4所示,行星挤出机主螺杆周围分布数根小螺杆,对物料的分散分布混合效果十分显著,同时具备一定的塑化能力。其排气作用可通过在第一阶与第二阶之间设置强力抽气装置来实现,保证低分子挥发物以及湿气的排除(见图5)。同时行星挤出机螺杆速度较同向双螺杆挤出机螺杆转速易与单螺杆挤出机螺杆转速匹配。

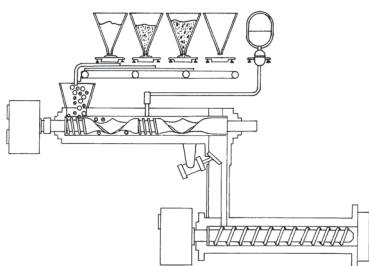


图3 第一阶为 LCM 连续混炼机的双阶挤出机

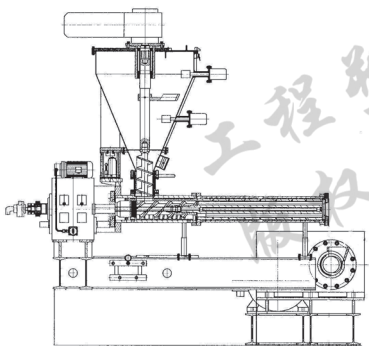


图4 第一阶为行星挤出机的双阶挤出机

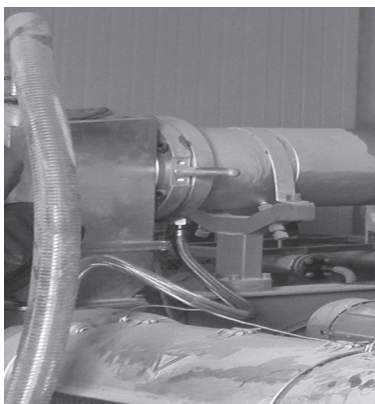


图5 双阶挤出机之间设置的排气装置

2.3 轨枕挤出工艺调整

2.3.1 行星挤出机与单螺杆挤出机转速的匹配

物料经行星挤出机混合后通过单螺杆挤出机挤出成型,两者的产量需要合理匹配。因而行星挤出机与单螺杆的转速配比极其重要。若单螺杆挤出

机转速过快,使得行星挤出机供料不足,单螺杆挤出机无法建立稳定的压力,影响挤出稳定性;若单螺杆挤出机转速过慢,相对降低了单螺杆挤出机的吃料能力,会造成其加料口堵塞。不仅如此,保证单螺杆挤出机与行星挤出机转速匹配的同时,单螺杆挤出机还应当保持适当的转速,以保证足够供料量。因此寻找和选择合适的单螺杆挤出机转速以及合适的转速比十分关键。

研制的行星挤出机主螺杆直径为 140 mm,单螺杆挤出机螺杆直径为 150 mm,初步估计行星挤出机与单螺杆挤出机匹配的转速比约为 1:1,实际实验过程中按以下方法对行星挤出机与单螺杆挤出机的转速进行调整:

(1)待双阶挤出机温度升至加工温度并保温一段时间以后,以较低转速开启行星挤出机;

(2)待行星挤出机有物料挤出,以较快转速开启单螺杆挤出机,保证行星挤出机挤出的物料能够全部喂入单螺杆挤出机;

(3)物料挤出稳定后,适当提高行星挤出机转速,物料趋于稳定挤出的同时观察单螺杆挤出机喂料口是否有堵塞现象,若有,则降低行星螺杆转速,若没有,则视吃料情况适当提高行星螺杆转速,达到转速匹配;

(4)若挤出产量未达到预期效果,适当提高单螺杆挤出机转速,并按照第3步进行调整。

表1列出行星挤出机与单螺杆挤出机的几次匹配过程。表1结果证实了初始估计的匹配值正确,约为 1:1。

调试次数	行星螺杆转速	单螺杆转速	行星机强制喂料转速
1	5.8	9.0	1.5
2	9.7	10.7	2.6
3	10.0	10.3	2.8

2.3.2 加工温度调整

为使物料完全熔融,初次实验温度设置为 230℃以上,加工过程中有水分析出并形成蒸汽,说明加工温度过高。物料经模具挤出后立即水冷,但在经过一段冷却模具后,物料外表面得到了快速冷却,使挤出轨枕外层形成比较坚硬的定型层,而配方中磷石膏含量大且加工温度较高,使挤出的轨枕单位体积含热量高,增加了轨枕的定型难度,芯部物料短时间内很难彻底冷却下来,这样就造成了芯层与外层物料的流动分层现象。

根据上述分析,适当降低单螺杆挤出机的加

工温度,设定单螺杆挤出机的加工温度在 150~170℃,为保证物料的充分塑化,将行星挤出机的加工温度设定在 190~200℃。加工温度的降低,有利于轨枕挤出的稳定,挤出轨枕制品基本定型,熔料成功包裹在内部,见图 6。



图 6 降低加工温度后轨枕表面状况

2.3.3 阻尼器的设置

通过一系列实验发现,在冷却模具出口无法建立足够的压力,挤出的制品表面不光滑,截面的形状也难以保证,这表明挤出压力低,物料未充实模具,导致轨枕表面粗糙不平,如图 6 所示。为了建立足够的压力,在冷却模具出口处设置了阻尼器,结果发现,制备的轨枕制品表面光滑,其厚度基本与模具厚度相同,这表明阻尼器的设置对物料充实模具、提高制品表面质量起到了关键作用。从挤出轨枕制品表面来看,物料经过双阶挤出机加工后已混合均匀、分散良好、塑化充分,阻尼器的设置有利于物料在大截面实心模具中建压、压实,改善了轨枕的表面质量与尺寸形状,见图 7。



图 7 安装阻尼器后轨枕挤出状况

2.4 模具流道冷却模拟

由于加工的是大截面的轨枕制品,挤出的体积量大,对模具的设计要求比较严格。若模具设计过长会造成机头压力过大;过短会造成挤出压力降低,不利于物料充实和轨枕冷却。也就是说模具的长度必须控制在合理的范围之内,这就加大了挤出轨枕的冷却难度。而模具冷却时,一方面要保证挤出的轨枕制品能够冷却定型,另一方面不能使制品内外温差过大,避免产生较大的内部应力而使制品产生冷却开裂等现象。针对上述问题,利用分析软件

ANSYS 对挤出模具流道进行冷却模拟,确定最佳冷却工艺。

对在冷却水以及室温空气作用下的轨枕制品进行热分析,可得到轨枕内部的温度分布。在冷却的过程中轨枕内部各节点的温度随着时间不断变化,属于非稳态传热。研究轨枕内部温度分布时,如不考虑热沿轨枕长度方向的传导,则各节点的降温几乎呈直线。傅立叶定律表明,导热热流密度的大小与温度梯度的绝对值成正比,其方向与温度梯度的方向相反。而沿轨枕长度方向各节点与前后节点的温差绝对值相同,由傅立叶定律得出轨枕内部各节点沿长度方向的传热可忽略不计。其几何模型如图 8 所示。

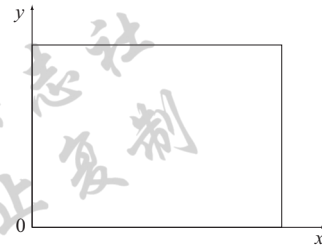


图 8 温度场模拟的几何模型

定解条件如下:

(1) 几何条件

$$0 \leq x \leq w, 0 \leq y \leq h$$

其中 w 为轨枕宽度, h 为轨枕高度。

(2) 初始条件

$t = 0, T(x, y)$ 为冷却初始温度

(3) 边界条件

水冷冷却时:

$$t = 0, h_{(x,y)|x=0} = h_{(x,y)|x=w} = h_{(x,y)|y=0} = h_{(x,y)|y=h} = -\frac{\lambda}{T_w - T_a} \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0}$$

空气冷却时:

$$t = t_1, h_{(x,y)|x=0} = h_{(x,y)|x=w} = -\frac{\lambda f}{h} C_1 (Gr Pr)^{n1}$$

$$h_{(x,y)|y=0} = -\frac{\lambda f}{h} C_2 (Gr Pr)^{n2},$$

$$h_{(x,y)|y=h} = -\frac{\lambda f}{h} C_3 (Gr Pr)^{n3}$$

根据试验挤出情况,轨枕挤出线速度约为 1 m/h,模拟的挤出模具长度分别为 3, 3.5, 4, 4.5 m,冷却水温度分别为 20, 25, 30, 35℃。

图 9~图 13 为构建模型施加载荷求解后得到的数据。从图 9 可以看出,冷却水温 20℃ 时通

过 4 m 模具后轨枕截面中心温度为 153℃,外表面为 20℃,温差较大。从图 10 可以看出,轨枕在水冷 2 h 后,枕轨中心温度随时间的延长几乎呈直线下降,但是温度下降速度缓慢。这是因为高聚物复合材料的热导率较低,造成了轨枕冷却过程中轨枕内部温度梯度大,降温缓慢。另外,挤出的高聚物复合材料轨枕通过 4 m 长模具冷却后其外表面虽然已经完全冷却,但其内部部分物料的温度仍然较高。

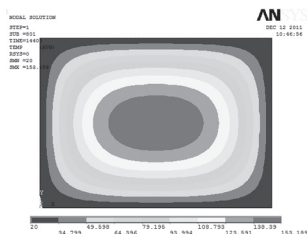


图 9 冷却水温 20℃ 时通过 4 m 模具后轨枕截面温度分布

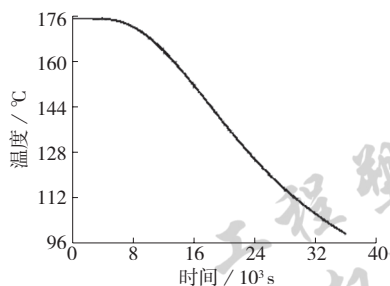


图 10 冷却水温 20℃ 时通过 4 m 模具后空冷轨枕中心温度曲线

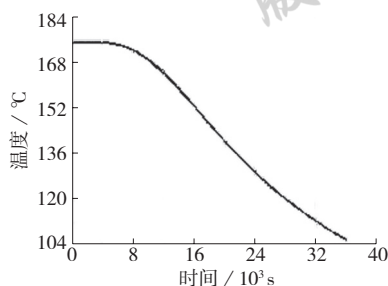


图 11 冷却水温 25℃ 通过 3 m 长模具后空冷轨枕中心温度曲线

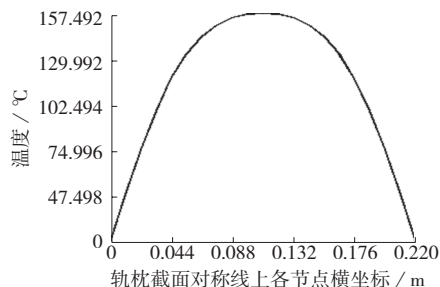


图 12 经 4 m 长模具冷却后沿轨枕截面中间层方向温度分布

从图 12 可以看出,经过 4 m 长的模具冷却后(冷却水温为 20℃),单边冷却层厚度(低于 60℃)为 15 mm,双边总厚度约为轨枕宽度的 1/7。这表明经过模具冷却后,冷却层已牢牢包裹住轨枕内

部软化或熔融的物料,但内部仍存在熔料,因此不能立刻进行切割,需进一步冷却。在后续的空气冷却过程中轨枕截面温度将会重新分布,使得轨枕外表面温度再度升高,这可能会造成轨枕表面软化,若芯部物料冲破软化的外表面,出现芯层与外层物料流动分层现象,则会造成生产停止等严重问题。

在空冷过程中,由于轨枕下表面的空气热对流系数较低^[11],因此,只要模拟出空冷过程中轨枕下表面的最高温度,即可知道整个轨枕表面空冷过程中的最高温度。

如图 13 所示,空冷过程中轨枕下表面最高温度随着冷却模具长度的增加几乎呈线性递减,而在同样长度模具情况下,随着冷却水温升高,空冷过程中轨枕下表面最高温度有所提升。因此为了减少冷却应力,在满足冷却条件的情况下,应当尽量提高冷却水温度。从图 13 可以看出,若提高冷却水温度,必须加长冷却模具长度,以避免轨枕表面达到最高温度时表面软化并造成挤出轨枕缺陷或者生产停止。HDPE 的热变形温度在 60~80℃,因此,轨枕表面温度只要低于或略高于 60℃都处于安全温度以内。据图 13 所示,在安全温度内,冷却水温为 20,25,30,35℃时,最短冷却模具长度为 6.1,6.6,6.8,7.5 m。如图 10、图 11 所示,冷却水温度以及模具长度变化对轨枕中心温度的影响很小,因此冷却模具长度以及冷却水温度在一定范围内时,轨枕中心温度降至 60℃时的时间基本不变。经计算,轨枕中心温度降至 60℃时,冷却总时间约为 14 h。

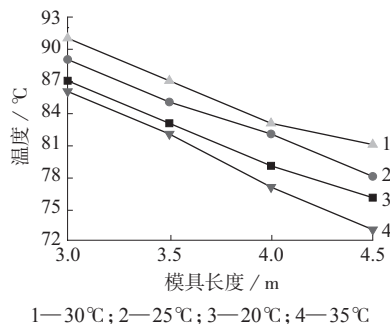


图 13 不同冷却水温轨枕下表面最高温度随冷却模具长度变化曲线

3 结论

通过配方研究、设备研制与选择、工艺参数探讨以及模具流道冷却模拟等,成功制备了新型高聚物复合材料轨枕制品,主要结论如下:

(1) 通过研究与性能测试,得出了新型高聚物复合材料满足轨枕制品性能的配方,其中废磷石膏、废 PS、废 HDPE、废 PP、增塑剂及偶联剂所占质量

分数分别为 48.6%, 3.5%, 28.8%, 13.7% 和 5.4%。

(2) 行星双阶挤出机与其他双阶挤出机加工多组分高聚物复合材料的优势在于能够保证足够产量的情况下能够充分熔融塑化物料。

(3) 确定了双阶挤出机最佳的加工工艺参数: 转速配比约为 1:1, 行星挤出机的加工工艺温度为 190~200℃, 单螺杆挤出机的加工温度为 150~170℃, 在冷却模具末端设置阻尼器有利于物料在大截面实心模具中建压、压实。

(4) 利用 ANSYS 分析软件模拟出了不同冷却温度下的最短模具长度以及经模具冷却后轨枕内部温度分布, 其中冷却层厚度达到轨枕宽度的 1/7, 并计算出轨枕冷却总时间约为 14 h, 对生产加工具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Manalo A, Aravinthan T, Karunasena W, et al. A review of alternative materials for replacing existing timber sleepers [J]. Composite Structures, 2010, 92: 603-611.
- [2] Richard L Lehman. Advanced materials via immiscible polymer process [R]. US: Rutgers, 2005.
- [3] Thomas Jerome Nosker, Richard William Renfree. Composite building materials from recyclable waste: US, 5916932B2 [P]. 1999-01-29.
- [4] John C Bayer, Thomas C Gandolfo. Thermoplastic railroad cross-ties: US, 7331533 [P]. 2008-02-19.
- [5] Marc Shea. Composite railroad crosstie: US, 6179215B1 [P]. 2001-01-30.
- [6] Anonymous. SEKISUI FFU synthetic railway sleepers. [2010-09-01]. <http://www.sekisui.de/product/ffu/FFU%20Bayer%20E-2.pdf>.
- [7] Anonymous. Composite railroad ties mechanical properties. [2012-01-04]. http://www.axionintl.com/products_crossties.html.
- [8] Thomas Nosker, Richard Renfree, James Kerstein. Use of recycled plastics for preparing high performance composite railroad ties: US, 6191228 B1 [P]. 2001-02-20.
- [9] Richards D C. Composite railway tie and method of manufacture thereof: US, 5609295 [P]. 1997-03-11.
- [10] Marc Shea. Composite railroad crosstie: US, 6179215B1 [P]. 2001-01-30.
- [11] 苏亚欣. 传热学 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2009: 134-140.

SABIC 大举扩张, 国内聚氨酯行业受挑战

作为全球第四大化工企业以及中东最大的非石油工业公司, 沙特基础工业公司 (SABIC) 正在中国大举拓张——在上海投资 1 亿美元建新技术中心即是最新的一步棋。近日, 该项目在上海康桥举行奠基仪式。沙特基础工业公司副总裁兼北亚区总裁李雷会后表示, 未来将进一步提高在华产能, 并准备涉足 MDI、TDI 领域。

国内聚氨酯、乙二醇受挑战:

“我们在全世界的布点非常成功, 未来将在继续保持上游大宗石化产品优势的同时, 寻找更多为客户创造价值的机会, 如工程塑料、特殊化学品、表面活性剂、太阳能等。”据李雷透露, 沙特基础工业公司甚至已经掌握 MDI、TDI 的技术, 很快将进入聚氨酯领域。

此前, 全球 MDI 的生产被巴斯夫、拜耳、烟台万华等少数几家公司垄断。

李雷表示, 沙特基础工业公司对聚氨酯未来的需求前景充满信心, 建筑材料、家用电器、汽车都会拉动聚氨酯的需求。而公司也有计划在华投资聚氨酯项目, 也愿意与合作伙伴继续合作。

作为全球两大甲醇生产商之一, 沙特基础工业公司在甲醇方面的布局也牵动业界眼球。对此, 李雷表示, 正在研究国内煤制甲醇再制烯烃的技术路线, 并与中科院大连化学物理研究所合作。

“但我们卖到中国的甲醇并不多, 因中国本身就是全球最大的甲醇生产国。”李雷说。

乙二醇则是沙特基础工业公司另一个颇具竞争力的产品, 同时也由于国内煤制乙二醇技术的突破而备受关注。对此, 李雷表示, 该公司是全球最大的乙二醇生产企业, 产品仍处在供不应求状态。与中石化合资的中沙 (天津) 石化项目也有乙二醇产能, 未来产能可能随项目扩建而进一步增加。

“至于煤制乙二醇目前仍处于早期阶段, 成本的降低仍有一个过程。而以天然气为原料仍是当前最具竞争优势的路线。”李雷说。

将把握在华收购兼并机会:

在谈到今年以来国际油价对石化市场的影响时, 他表示, 当前国际油价已不完全由供需决定, 其涨跌已超出经济范畴, 并受到地缘政治、投机等因素的影响, “这些是我们不能控制的。对公司来说, 市场的波动有涨有落, 短期波动对以石油、石脑油为原料的产品会有影响, 但这只是我们产品的一部分。”

“我们仍然对下游需求非常看好。随着中国经济发展和人民生活的改善, 对汽车、住房、通讯、医疗等方面的需求增长很快。因此, 我们对短期油价的涨跌不太在意。”李雷说。

当被问及会否在华收购时, 他表示, 过去 30 多年中, 沙特基础工业公司从最初的 5 名员工发展到现在的超大型石化公司, 很大程度上靠的是有效的、有选择的收购兼并, 因此未来还是会密切关注这方面的机会。

沙特基础工业公司是生产聚乙烯、聚丙烯、先进热塑性塑料、乙二醇、甲醇和化肥的领先企业。沙特阿拉伯政府拥有该公司 70% 的股份。 (慧聪网)