

单螺杆挤出机中 PS/PMMA 共混物形态演变的研究^{*}

刘显龙 黄汉雄

(华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510640)

摘要 通过组合包括剪切和混沌混炼元件在内的螺杆结构, 利用自制的在线取样装置, 研究了质量比为 70/30 的聚苯乙烯 (PS) / 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 共混物在单螺杆挤出机沿程的形态演变。结果表明, 沿螺杆输送方向, 液滴分散相尺寸不断变小, 层状分散相长厚比不断增大, 在螺杆末端分散相形态以层状为主。

关键词 单螺杆挤出机 聚苯乙烯 聚甲基丙烯酸甲酯 共混物 形态演变

聚合物共混是获得新型聚合物材料的一种有效方法, 目前已得到广泛应用^[1-2]。聚合物共混物中分散相的形态是决定其最终性能的重要因素之一。在共混物加工过程中, 组分比、粘度比、加工温度、时间、剪切速率和两相界面张力都会影响分散相的形态^[3-7]。C. E. Scott 等^[8]研究了多种聚合物共混物在共混过程中的形态演变, 提出了分散相在短时间共混过程中的形态演变模型。该模型指出, 分散相尺寸的减小主要发生在共混物软化或熔融阶段, 在共混后期, 流场对分散相尺寸的减小作用不明显。在共混过程中, 逐渐软化的分散相首先形成片状或者带状, 由于流场和界面张力的作用, 它们并不稳定; 此后片状或带状分散相中出现孔洞, 这些孔洞逐渐增多且变大, 最终导致分散相破裂成不规则液滴, 并逐渐发展成为规则的球形液滴。

前人对共混物形态演变的研究大多在密炼机和双螺杆挤出机中进行, 只有少数学者研究了单螺杆挤出机中共混物形态的演变^[9-10]。黄汉雄等^[11-13]利用自行设计的沿程取样装置, 研究了单螺杆挤出机中不同螺杆结构对共混物形态演变的影响。许多学者对混沌混炼的应用性进行了研究, 如 M. Sau 等^[14]对聚酰胺 6/聚丙烯共混物进行混沌混合, 研究了共混物的形态演变以及粘度比和组分比对形态的影响。结果表明, 混沌混炼的反复拉伸和折叠使分散相起初产生层状结构, 同时延缓了层状结构破裂为纤维和液滴的进程。黄汉雄等^[15-16]在聚合物纳米材料的加工中引入混沌混炼流场, 发现这种流场有助于蒙脱土在聚合物中的分散和剥离。

笔者基于本课题组之前的研究基础, 在单螺杆挤出机上, 利用自制的在线取样装置沿程取样, 进一步研究在屏障段元件、销钉混炼元件和混沌混炼元件共同作用下, 聚苯乙烯 (PS) / 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 共混物的形态演变。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PMMA: CM211, 熔体流动速率为 16 g/10 min (2.16 kg/230℃), 台湾奇美实业股份有限公司;

PS: PG33, 熔体流动速率为 7.9 g/10 min (5 kg/200℃), 镇江奇美化工有限公司。

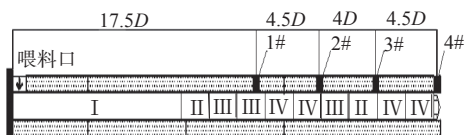
1.2 仪器、设备

单螺杆挤出机: SE-45 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3700 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

挤出机螺杆是组合式的, 包括普通元件、混沌混炼元件、屏障段元件和销钉混炼元件, 如图 1 所示。其中 1#、2#、3#和 4#为取样口, 通过自制的在线取样装置可在共混过程不停机的情况下取样。



1#、2#、3#、4#—取样口; D—螺杆直径; I—普通元件;
II—销钉混炼元件; III—屏障段元件; IV—混沌混炼元件

图 1 螺杆结构示意图

将 PMMA 置于干燥箱内, 在 90℃ 下干燥 12 h, 将 PS 和干燥好的 PMMA 以 70/30 的质量比混合均匀。挤出机机筒温度依次设定为 210、220、220、220℃, 螺杆转速为 40 r/min, 喂料速率为 6 kg/h。挤出过程达到稳定状态后, 分别打开取样口取料, 将取出的熔体用自制的夹具压成直径 25 mm、厚 2 mm 的圆片状试样后, 迅速放入冰水中冷却 10 min 后取出, 置于 90℃ 干燥箱内干燥 12 h。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (10672061)

收稿日期: 2009-03-10

利用所制圆片状试样制备长 10 mm、宽 4 mm 的条状样品, 在液氮中将其沿流动方向脆断, 然后置于纯度为 88% 的甲酸中刻蚀 PMMA 相, 24 h 后取出, 用水漂洗干净并干燥。其制备工艺如图 2 所示。

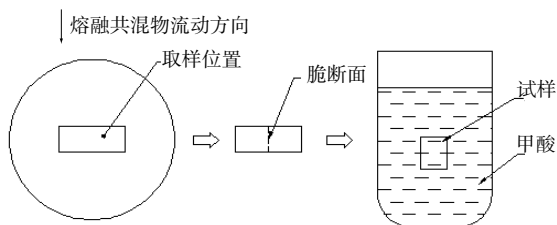


图 2 样品制备流程图

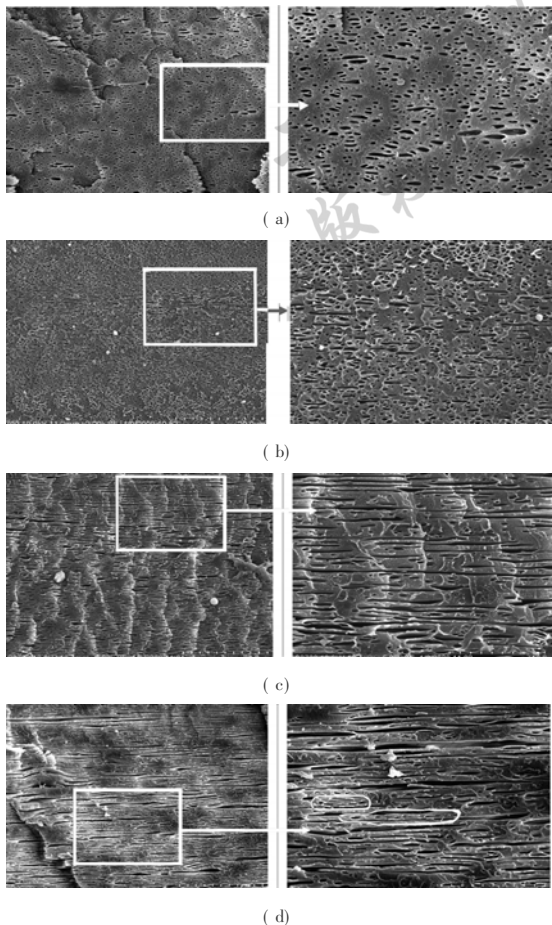
1.4 性能测试

将已刻蚀样品喷金后, 用 SEM 观察断面分散相形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 分散相形貌分析

图 3 是从 4 个取样口所得共混物样品的 SEM 照片。



a—1#; b—2#; c—3#; d—4#

图 3 4 个取样口所得 PS/PMMA 共混物样品的 SEM 照片

从图 3 可以观察到, 前两个取样口 (1#、2#) 的分散相以液滴为主, 后两个取样口 (3#、4#) 的分散相以层状为主。这里并没有观察到 U. Sundararaj 等^[17-18]在实验中发现的分散相先被拉伸成层状纤维, 然后破裂成液滴的形态演变过程。其原因可能是共混物在 1# 取样口前的屏障段元件的较强剪切作用下, 粘度较高的 PMMA 相已完成了从层状纤维向液滴转化的过程。这与 J. K. Lee 等^[13]用双螺杆挤出机对质量比为 70/30 的 PS/PMMA 共混物进行研究所得的结果相似。

用软件 image pro plu 5.0 对 SEM 照片作定量分析。将 PS/PMMA 共混物中的 PMMA 分散相形态分为两种: 一种是球状或椭球状分散相 (其特征是椭球长短轴之比小于等于 2), 统称为液滴分散相; 另一种是长厚比大于 2 的分散相, 统称为层状分散相。由 image pro plu 5.0 软件可直接得到断面上各液滴分散相面积及层状分散相的长度和厚度。液滴分散相的数均直径及层状分散相长厚比平均值的计算公式为:

$$d_i = 4A_i / \pi \quad (1)$$

$$\bar{d} = (\sum_{i=1}^n d_i) / n \quad (2)$$

$$\bar{R} = (\sum_{i=1}^k L_i / B_i) / k \quad (3)$$

式中: d_i ——第 i 个液滴分散相的等价直径;

A_i ——第 i 个液滴分散相的面积;

$\bar{d}$ ——液滴分散相的数均直径;

n ——统计的液滴分散相数量;

$\bar{R}$ ——层状分散相长厚比平均值;

L_i ——第 i 个层状分散相长度;

B_i ——第 i 个层状分散相厚度;

k ——统计的层状分散相数量。

图 4 是液滴分散相的数均直径沿螺杆输送方向的变化图, 图 5 是层状分散相长厚比平均值沿螺杆输送方向的变化图。由图 4、图 5 可知, 沿螺杆输送方向, 液滴分散相数均直径逐渐减小 (见图 4), 层状分散相长厚比平均值逐渐增大 (见图 5)。原因可能有两方面: 首先, 在流场作用下, 沿着螺杆输送方向, 液滴分散相尺寸不断变小, 并逐渐趋于此混炼条件下所能达到的最小值; 其次, 聚合物共混物混炼过程中, 存在着分散相的破裂、分散和聚集, 尺寸较小的液滴分散相不断聚集成尺寸较大的液滴分散相, 然后在流场作用下被拉长变薄, 形成层状分散相, 并有

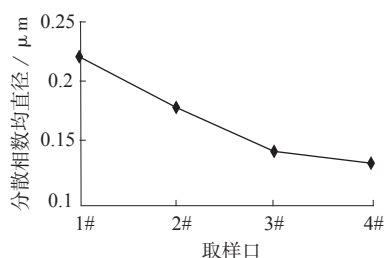


图 4 PS/PMMA 共混物中液滴分散相的数均直径分布

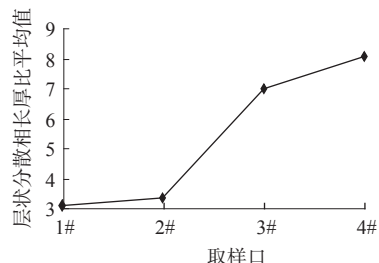


图 5 PS/PMMA 共混物中层状分散相的长厚比平均值分布

少数层状分散相破裂成液滴, 如图 3d 所示。

3 结论

利用单螺杆挤出机, 通过沿程取样的方式, 研究了质量比为 70/30 的 PS/PMMA 共混物的形态演变。对挤出机沿程 4 个取样口所得共混物进行了统计分析。结果表明, 沿螺杆输送方向, 液滴分散相尺寸不断变小, 层状分散相长厚比不断增大, 最后分散相形态以层状为主。

参考文献

- [1] Utracki L A. On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends[J]. Journal of Rheology, 1991, 35(8) : 1615 - 1637.
- [2] Utracki L A, Shi Z H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder[J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(24) : 1824 - 1833.
- [3] Lee J K, Han C D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder[J]. Polymer, 2000, 41(5) : 1799 - 1815.
- [4] Franzheim O, Futsche T. Blending of immiscible polymers in a mixing zone of a twin screw extruder-effects of compatibilization[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(5) : 1143 - 1156.
- [5] Joseph S, Thomas S. Morphology, Morphology development and mechanical properties of PS/PB blends[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(1) : 115 - 125.

- [6] Omonov T S, Harrats C, Moldenaers P, et al. Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible PP/PS blends with different viscosity ratios[J]. Polymer, 2007, 48(20) : 5917 - 5927.
- [7] Lee J K, Han C D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer[J]. Polymer, 1999, 40(23) : 6277 - 6296.
- [8] Scott C E, Macosko C W. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending[J]. Polymer, 1995, 36(3) : 461 - 470.
- [9] Lindt J T, Ghosh A K. Fluid mechanics of the formation of polymer blends, Part I : Formation of lamellar structures[J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(24) : 1802 - 1813.
- [10] Tyagi S, Ghosh A K. Morphology development during blending of immiscible polymers in screw extruders[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(6) : 1309 - 1321.
- [11] Huang Hanxiong. Detecting blend morphology development during melt blending along an extruder[J]. Polymer Testing, 2007, 26(6) : 770 - 778.
- [12] Huang Hanxiong, Jiang Guo, Li Xiaojing. Development of polymer blend morphology along an extruder with different screw geometries[J]. International Polymer Processing, 2008, 23(1) : 47 - 54.
- [13] Huang Hanxiong, Huang Youfa. Developing laminar morphology in higher-viscosity-ratio polyblends by controlling flow fields in a single-screw extruder[J]. Polymer International, 2005, 54(1) : 65 - 69.
- [14] Sau M, Jana S C. Morphology development in PA6/PP system by chaotic mixing: Effect of viscosity ration and composition[C]. SPEANTEC Processing, 2003: 1508 - 1512.
- [15] Huang Hanxiong, Jiang Guo. Effect of mixing element in a single screw extruder on the microstructure of PP/MMT nanocomposites [C]. SPEANTEC Processing, 2003: 2223 - 2227.
- [16] Huang Hanxiong. Microstructure changes of a polypropylene/montmorillonite nano-composite in a single screw extruder[J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(21) : 1547 - 1549.
- [17] Sundararaj U, Macosko C W, Rolando R J, et al. Morphology development in polymer blends[J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(24) : 1814 - 1823.
- [18] Scott C E, Macosko C W. Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending [J]. Polymer Bulletin, 1991, 26(3) : 341 - 348.

MORPHOLOGY DEVELOPMENT RESEARCH OF POLYSTYRENE/POLY(METHYL METHACRYLATE) BLEND IN SINGLE SCREW EXTRUDER

Liu Xianlong, Huang Hanxiong

(Center of Polymer Processing Equipment and Intellectualization, School of Mechanical and Automotive Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT A new screw structure and a specially designed sampling device in a single screw extruder were used in this work

for the purpose of forming laminar dispersed phase in the polystyrene(PS)/poly(methyl methacrylate)(PMMA) blend. The morphology development of PS/PMMA(70/30) blend in a single screw extruder was studied. The results showed that the size of dispersed droplets became smaller and the length-thickness ratio of dispersed striation became larger along the screw. The dispersed phase in the blend sample collected at the exit of extruder mainly exhibited laminar morphology.

KEYWORDS single screw extruder, polystyrene, poly(methyl methacrylate), polymer blends, morphology evolution

PVC 期货合约挂牌基准价为 6300 元/t

大连商品交易所 5 月 22 日发出通知,确定 25 日首批上市交易的聚氯乙烯(PVC)期货合约 V0909、V0910、V0911、V0912、V1001、V1002、V1003、V1004、V1005,挂盘基准价均为 6300 元/t。

据介绍,当前国内华东、华南和华北的 PVC 现货市场价格虽然略有分歧,但是市场价格整体处于 6350~6450 元/t 左右。其中乙烯法 PVC 价格仍高于电石法 PVC,价差在 100 元/t 左右。因此,这个基准挂牌价切合现货市场实际。

与线性聚乙烯相同,PVC 作为国民经济基础工业产品,每个月的产量基本平均,“大商所将 9 个月份的基准价都定位相同数值是比较合理的。”目前,从 PVC 市场价格波动情况分析,每年 5 月和 6 月属于 PVC 行业价格周期中的上涨期间(前期的低库存以及需求上升),“较低的资金占用率和预期收益率更加使 PVC 成为一个绝佳的投资品种。”

据此前大商所通知,PVC 期货合约交易保证金上市初期暂定为合约价值的 7%,涨跌停板幅度暂定为上一交易日结算价的 5%,新合约上市首日涨跌停板幅度为挂盘基准价的 8%。合约交易手续费为 6 元/手,当日同一合约先开仓后平仓交易手续费按 3 元/手收取。自上市之日起至 2009 年 12 月 31 日,会员每月日均成交量达到 800 手,同时月日均持仓量达到 200 手,每手合约交易手续费减收 2 元;会员每月日均成交量达到 400 手,同时月日均持仓量达到 100 手,每手合约减收 1.5 元。(中聚网)

BASF 研制出生态经济非邻苯二甲酸酯增塑剂新品

德国 BASF 公司将本公司的非邻苯二甲酸酯增塑剂新品 Haxamoll DINCH 与其它 4 种已工业化的非邻苯二甲酸酯增塑剂二乙基己基对苯二甲酸酯(DEHTP)、烷基磺酸苯基酯(ASE)、乙酰柠檬酸三丁酯(AFBC)和乙酰化蓖麻油进行生态经济分析,结果表明,Haxamoll DINCH 具有最高的生态经济指标。Haxamoll DINCH 所有项目的分析结果均高于 5 个增塑剂的平均结果,特别是毒性和潜在风险、能量利用和排放。其它生态经济指标包括材料消耗和产品需要的地区。(中聚网)

我国一季度塑料制品出口量同比下降 16.5%

据海关统计,我国一季度累计出口塑料制品 140.7 万 t,价值 30.3 亿美元,分别比 2008 年同期(下同)下降 16.5% 和 7.2%。其中 3 月份当月,塑料制品出口 51.6 万 t,下降 8.8%,价值 11.3 亿美元,微降 0.9%。其出口主要特点为:

一、月度出口同比连续 12 个月下降。自 2008 年 4 月份以来,我国塑料制品出口已连续 12 个月出现月度出口量同

比下降,其中 2009 年 2 月降幅达到 28.1% 的最低点。2009 年 3 月份,我国塑料制品出口量同比降幅较 2 月份收窄,为 8.8%,环比则增长 65.4%。

二、加工贸易出口同比降幅大于一般贸易。2009 年一季度,我国以加工贸易方式出口塑料制品 67.8 万 t,下降 21%,大于同期一般贸易出口降幅 4.4 个百分点,占同期我国塑料制品出口总量的 48.2%;同期,以一般贸易方式出口 60.3 万 t,下降 16.6%,占 42.9%。

三、美国、欧盟和日本位居出口市场前三位。2009 年一季度,我国对美国出口塑料制品 42.5 万 t,下降 18.5%;对欧盟为 26.8 万 t,下降 17.3%;对日本为 14 万 t,下降 7.7%。三者出口量合计占同期我国塑料制品出口总量的 59.2%。此外,我国对东盟出口 9 万 t,增长 12.6%。

四、外商投资企业出口占逾 4 成。2009 年一季度,外商投资企业出口 60.8 万 t,下降 21.5%,占同期我国塑料制品出口总量的 43.2%;同期,私营企业出口 56.2 万 t,下降 3.7%,占 39.9%;国有企业出口 16.5 万 t,下降 26.8%,占 11.7%。

五、广东出口占半壁江山,浙江出口增长。2009 年一季度,广东省企业出口塑料制品 67.5 万 t,下降 19.3%,占同期我国塑料制品出口总量的 48%。浙江省企业出口 16.3 万 t,增长 5.3%;江苏省企业出口 14.7 万 t,下降 13.1%。

海关总署认为,我国塑料制品 6 成以上销往工业发达国家市场,主要为塑料制品包装袋、小雕塑品、餐具及厨房用具和盥洗用具等日用消费品,以及工业零件包装用塑料袋和汽车车身、内饰、保险杠及引擎等工业塑料产品。然而受当前国际金融危机的影响,发达国家居民消费需求明显萎缩,同时欧美等国家的汽车巨头也正面临前所未有的困境,进而严重抑制了我国塑料制品的出口。此外,主要工业发达国家市场正逐渐重视环境安全,塑料制品也成为重点受监测的化工产品,因此各种安全标准和准入门槛不断提高,这对我国持续低迷的塑料制品出口更是“雪上加霜”。

海关总署指出,近期,为扶植我国塑料行业发展,国家出台了一系列政策调控措施。如从 2008 年 11 月起,国家将部分塑料制品出口退税率由 5% 提高至 9%;2009 年 4 月,再次将部分塑料及其制品的出口退税率提高到 11%~13%。同时,2009 年 2 月份部分塑料原料、塑料制品也从加工贸易限制出口类目录中剔除。此外,2009 年初通过的轻工业调整振兴规划中也提到要加快塑料行业的技术改造。多项扶持政策的连续出台将对困境中的我国塑料生产和出口企业产生积极的影响。(中聚网)