

辅助挤出技术在聚合物挤出加工中的应用*

黄兴元 柳和生 周国发 鄢超

(南昌大学机电工程学院, 南昌 330029)

摘要 针对聚合物常规挤出加工时挤出速率低的缺点, 介绍振动挤出技术、润滑挤出技术、气体辅助挤出技术等辅助挤出技术在聚合物挤出加工中的应用。这些辅助挤出技术对提高挤出速率和挤出物质量、降低能耗具有重要意义。

关键词 聚合物 挤出成型 振动挤出 润滑挤出 气体辅助挤出 挤出速率 应用

挤出成型是聚合物加工的基本过程和工艺方法, 挤出加工的产品占聚合物制品的 40%。挤出加工中, 随着挤出速率的提高会产生挤出胀大现象, 导致挤出制品的形状和口模形状不一致。当口模内的挤出速率超过临界值时会产生挤出破裂和挤出物表面的“鲨鱼皮”现象, 尤其是粘度高的高性能工程塑料, 其临界剪切速率低, 只能在很低的挤出速率下挤出, 影响生产效率。人们对挤出成型中的各种辅助挤出技术进行了理论和实验研究, 取得了很大进展, 其中许多成果在生产中得到很好的应用。笔者就这些辅助挤出技术作一简单介绍。

1 振动挤出技术

研究发现, 挤出成型过程中给聚合物施加振动力可以使熔体的有效粘度降低、挤出胀大减小、口模挤出压力降低, 从而提高产量, 降低能耗。施加的振动力有机械振动、超声波振动和电磁振动, 这些振动力场作用于熔体时, 可以改善聚合物挤出加工性能, 提高制品质量。

1.1 机械振动

机械振动是在挤出过程中通过一定的机械装置将来自低频振动源的振动引入模头流动的边界上, 使流场中引入振动。图 1 所示为机械振动挤出口模装置^[1]。挤出的熔体进入口模后, 口模在驱动电机

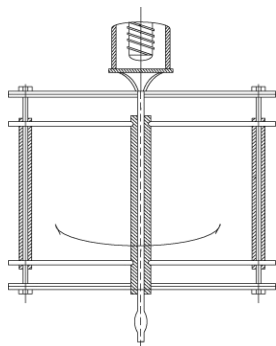


图 1 机械振动挤出口模装置

的驱动下作上下移动和转动, 移动和转动的振幅与频率可分别进行调整, 从而给口模内的熔体施加振动效应, 以改善挤出性能和制品质量。

瞿金平等^[2]在挤出低密度聚乙烯(LDPE)时施加机械振动, 提高了挤出的临界速率, 改善了流动不稳定情况。在未施加振动条件下, 当挤出流量为 $11.05 \text{ mm}^3/\text{s}$ 时, 挤出物开始出现“鲨鱼皮”现象; 而施加振动时, 在此流量下挤出物表面仍然光滑, 当流量增至 $12.83 \text{ mm}^3/\text{s}$ 时, 才开始出现“鲨鱼皮”现象。

这种机械振动挤出口模在实验室和实验性工厂中有许多应用, 但由于结构上的原因没有发展到商业应用。

1.2 超声波振动

超声波振动是高频小振幅振动, 没有移动元件, 因此应用超声波产生的振动比机械振动简单, 又没有噪音, 而且超声波振动具有较高的能量。目前将超声波应用于机头上的研究日益广泛。Panov 等将超声波应用于圆形流道的挤出机头, 在范围较宽的多种机头压力下挤出 LDPE 和高密度聚乙烯(HDPE), 产量可提高 30% ~ 50%^[3]。A. I. Isayev^[4]在聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、塑化的聚氯乙烯(PVC)及橡胶挤出中施加超声波振动, 超声波可以降低聚合物熔体的粘度, 减小挤出压力。对超声波在挤出过程中的研究主要在实验方面, 作用机理方面的研究较少。

1.3 电磁振动

电磁振动是利用电磁线圈绕组产生交变磁场, 通过计算机控制其振幅和频率。电磁振动使熔体粘

* 国家自然科学基金项目(50273012)、江西省科技攻关计划资助项目(2002)

度降低,可提高制品质量。瞿金平等^[3,5-7]对电磁振动进行了深入的研究,并将振动场作用于整个塑化挤出过程,研制出塑料电磁动态塑化挤出机并实现产业化。电磁动态塑化挤出机比传统螺杆挤出机降低能耗 30% ~50%,并且对物料的适应性好,挤出温度低,挤出制品质量好。

2 润滑挤出技术

在实验和生产中发现,若聚合物熔体在挤出口模中为栓形流动,则口模截面内各点的挤出速率趋于一致,由剪切速率不同造成的挤出制品质量缺陷降到最低点,可挤出和口模形状一致的制品。形成栓形流动的关键是在口模内壁形成润滑层来降低熔体和口模之间的摩擦阻力,使熔体在口模壁面产生完全滑移。在口模壁面产生润滑层的方法有自润滑挤出和共润滑挤出。

2.1 自润滑挤出

挤出过程利用口模温度的变化在口模壁面形成高温低粘度润滑层或在挤出树脂中添加润滑剂,挤出时使润滑剂渗出在口模壁面形成润滑层,这种方法称为自润滑挤出^[8,9]。如加工热塑性聚氨酯时,通过调节口模缝隙温度的方法,使口模在比聚氨酯的熔融温度高出 56 ~110℃ 的温度时加工,聚氨酯会分解为含有多元醇的单体,这种单体的粘度很低,在口模和物料间充当润滑层。当挤出物离开口模后温度降低,表面的润滑层重新与主体结合为一体,其性质基本不变。

对一些热敏性塑料难以通过提高加工温度来改善物料的流动性和实现自润滑,可以在挤出过程中通过添加润滑剂,使渗出在口模壁面的润滑剂降低口模与聚合物熔体之间的摩擦与剪切。I. Fras 等^[10]挤出 PVC 时、E. E. Rosenbaum 等^[11]挤出聚烯烃和氟聚合物时加入润滑剂使临界挤出速率大大提高。

自润滑挤出在生产中常被当作经验使用,但使用效果和挤出温度、聚合物与润滑剂的种类有关,常用的润滑剂有高级脂肪酸、有机硅树脂、石蜡等。

2.2 共润滑挤出

挤出过程利用压力泵将低粘度液体送到口模壁面形成润滑层,或者将低粘度树脂和高粘度树脂进行共挤出,低粘度树脂兼起润滑层作用,这种方法称为共润滑挤出。李艳梅等^[12]在双螺杆挤出机上采用共润滑方法挤出超高分子量聚乙烯(UHMWPE)板材,实现了连续高效挤出成型,挤出板材的表面光

滑、平整。采用这种方法时,表面层低粘度树脂应不影响制品的使用,否则低粘度树脂与主体高粘度树脂必须是非相容的机械结合,以便容易去除。

3 气体辅助挤出(气辅挤出)技术

气辅挤出就是将高压气体引入口模内,在口模壁面与挤出熔体之间形成气体润滑层即气垫膜层。由于气垫膜层的作用,熔体和口模之间被气体隔开,口模壁面对熔体的阻力大大减小,熔体在口模内呈柱塞状流动。气体不会在挤出物表面残留而影响制品的质量,所以气辅挤出技术是一项很有价值的技术。

气辅挤出的关键是如何在挤出口模和聚合物熔体之间形成稳定的气垫膜层,并且引入的气体流动不应影响到聚合物熔体的流动。口模的形式有两种,一种是利用粉末冶金套管将高压气体引入口模内壁,另一种是利用缝隙将高压气体引入口模内壁。

3.1 利用粉末冶金套管口模的气辅挤出

图2为粉末冶金套管口模的示意图。在机头收敛的锥形段后连接由金属件和多孔质粉末冶金套管组成的口模,通过储气罐出口压力调节器来控制气体压力,高压气体由气体接口进入金属件和粉末冶金套管之间的气室,再由粉末冶金套管的微孔进入到口模内壁,在聚合物熔体和口模内壁间形成气垫膜层。

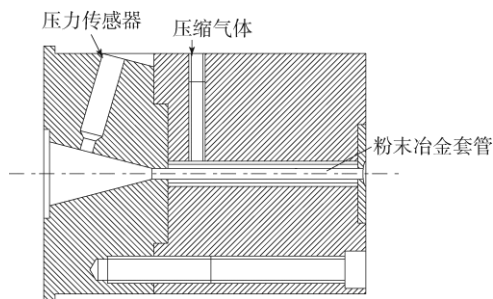


图2 粉末冶金套管口模

研究表明,气垫膜层对减小挤出流动阻力的效果十分明显,实验中口模长径比为 13 的条件下,无气垫膜层时口模压力降为 10 MPa 以上,而有气垫膜层时口模压力降几乎为零;口模长径比为 25 的条件下,无气垫膜层时口模压力降为 20 MPa 以上,有气垫膜层时压力降为 2 MPa,说明在口模壁面形成的气垫膜层大大减小了挤出流动阻力。

气垫膜层不仅使口模压力降减小,还可大大提高临界挤出速率。

实验发现,气体压力的大小对气垫膜层的稳定性起关键作用。在一定的螺杆转速下,当气体压力

从 0.35 MPa 降到 0.21 MPa 时, 对口模压力降和流动稳定性没有明显影响; 当气体压力降到 0.21 MPa 以下时, 熔体开始和口模壁面粘连, 挤出压力降明显增大。而气体压力太大时, 挤出物有明显的连续鼓形突起, 产量也不稳定, 这时气体已进入到熔体内部, 影响到挤出熔体的流动。

3.2 利用缝隙口模的气辅挤出

梁瑞凤等^[13]采用缝隙口模对 HDPE 进行了气辅挤出研究, 缝隙口模如图 3 所示。口模由上下两部分组成, 上口模和下口模之间有 0.1 mm 环形缝隙, 下口模有一气室, 高压气体进入下口模的气室中, 再沿环形缝隙进入到口模内, 在口模内壁和熔体之间形成气垫膜层。通过控制气体压力能够在口模内壁形成稳定的气垫膜层, 气垫膜层对挤出口模压力降、挤出胀大产生较大影响。有气垫膜层时口模压力降比没气垫膜层时口模压力降低得多。

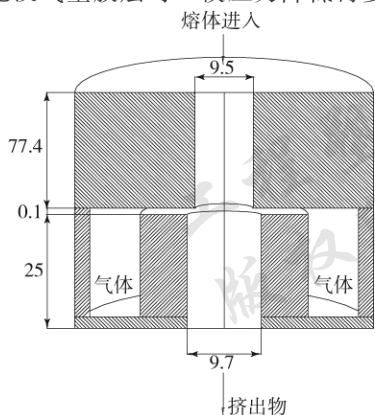
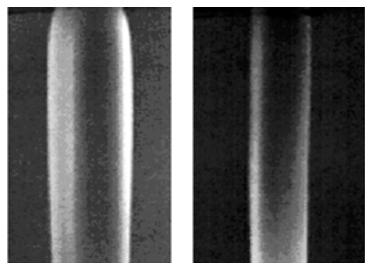


图3 缝隙口模

气辅挤出还可以减小挤出胀大, 图4示出有无气垫膜层时的挤出胀大情况。由图4可看出, 气辅挤出使挤出胀大大为减小。采用缝隙口模进行气辅挤出, 气体压力对形成稳定的气垫膜层很关键, 当气体压力等于或略高于熔体压力时, 能够形成气垫膜层; 当气体压力太高时, 气体进入到熔体中, 干涉熔



(a)

(b)

a—无气垫膜层; b—有气垫膜层

图4 有无气垫膜层时的挤出胀大

体的流动, 影响挤出物的质量; 当气体压力太低时, 熔体和口模壁面不能形成气垫膜层。

高压气体和挤出的先后顺序也影响挤出物的质量, 当先挤出后通入高压气体时, 挤出物表面出现凹凸不平的现象; 而当先通高压气体后挤出时, 挤出物表面平整光滑。这是由于先挤出时, 部分聚合物熔体粘附于口模壁面上, 当再通入高压气体时, 粘附于口模壁面的熔体就会在气体和口模壁面间形成一个不规则的粘附层, 影响到气垫膜层, 从而影响挤出过程。

利用缝隙口模进行气辅挤出可以通过调节缝隙间隙来控制气垫膜层的厚度, 并且缝隙不容易堵塞, 即使堵塞清理起来也较容易, 适合于各种聚合物材料, 尤其是高粘度的聚合物材料挤出。

4 结语

挤出成型在聚合物加工中具有举足轻重的作用, 随着高性能工程塑料的广泛应用, 辅助挤出技术将发挥越来越重要的作用, 对提高挤出速率和挤出物质量、降低能耗具有重要的意义。

参考文献

- 1 Casulli, Clermont J R, von Ziegler A, et al. The oscillating die: An useful concept in polymer extrusion. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(23) : 1551
- 2 Qu J P, Peng X F, He H Z. Research on plastic behaviors of LDPE melt during capillary dynamic extrusion. *Journal of South China University of Technology(Natural Science)*, 1998, 26(11) : 1
- 3 瞿金平, 胡汉杰. 聚合物成型原理及成型技术. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- 4 Isayev A I. Effect of oscillation during extrusion on rheology and mechanical properties of polymer. *Advances in Polymer Technology*, 1990, 10: 31
- 5 彭响方, 瞿金平, 周南桥, 等. 聚合物动态挤出流变行为研究. *中国塑料*, 2000, 14(1) : 42
- 6 彭响方, 瞿金平, 周南桥. 低密度聚乙烯毛细管动态挤出时的挤出胀大研究. *中国塑料*, 1999, 13(9) : 89
- 7 彭响方, 瞿金平, 周南桥, 等. 动态挤出对聚合物流动不稳定行为的影响. *塑料工业*, 1999, 27(9) : 22
- 8 尹延国, 朱元吉, 解挺. 润滑挤出技术. *现代塑料加工应用*, 1996(4) : 37
- 9 尹延国, 朱元吉, 王晓枫, 等. 润滑挤出方法与模具设计. *塑料科技*, 1997(6) : 44
- 10 Fras I, Cassagnau P, Michel A. Lubrication and slip flow during extrusion of plasticized PVC compounds in the presence of lead stabilizer. *Polymer*, 1999, 40: 1261
- 11 Rosenbaum E E, Randa S K. Boron nitride as a processing aid for the extrusion of polyolefins and fluoropolymers. *Polymer Engineering and Science*, 2000(1) : 179

- 12 李艳梅,刘延华.双螺杆强制润滑挤出 UHMWPE 板材的研究. 高分子材料科学与工程,2003(6):194

- 13 Liang R F, Mackley M R. The gas-assisted extrusion of molten polyethylene. J Rheol, 2001, 45 (1): 211

APPLICATION OF ASSISTED EXTRUSION TECHNOLOGY IN POLYMER EXTRUSION

Huang Xingyuan, Liu Hesheng, Zhou Guofa, Yan Chao

(Mechanical and Electronic College, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

ABSTRACT The applications of assisted extrusion technologies such as vibration extrusion, lubricating extrusion, gas-assisted extrusion in polymer extrusion were presented to overcome the defects of low extrusion rate in normal extrusion. These assisted extrusion technologies had significant effects on improving extrusion rate and product quality, and decreasing energy consumption.

KEYWORDS polymer, extrusion molding, vibration extrusion, lubricating extrusion, gas-assisted extrusion, extrusion rate, application

首个热塑性工程塑料燃料电池问世

目前,燃料电池制造多采用铝、镀金不锈钢、石墨或热固性树脂/石墨复合物等材料,成本在 4 000 美元/kW 左右,由于成本过高,无法实现大规模应用。为此,欧盟提出了到 2010 年将 2 kW 燃料电池的成本降至 665 美元/kW 的目标。

2004 年 11 月底,蒂柯纳公司推出了首个完全由热塑性工程塑料制造的燃料电池原型。该 17 芯的电池原型为质子交换膜燃料电池,电化学转化效率较高,接近 40%,而且不产生污染。它的 2 个极板由 Vectra 液晶高分子(LCP)/碳复合材料注射成型制得,端板和外壳则由聚苯硫醚(PPS)制成。

Vectra LCP 的突出特点是:即使混入含量高达 85% 的炭黑后,仍然保持良好的加工性能。电极的加工工作由 SGL Carbon 公司来完成,生产周期仅为 30 s,而且不需要其它材料加工过程中所必须的、繁杂的通道成型和修饰步骤。

Fortron PPS 除了用于生产电池的端板外,还可用于生产电池的外围部件,从而可以进一步使燃料电池减重。此外,Celcon 甲醛共聚物也可以用于生产电池外壳。两种聚合物材料均具有良好的耐腐蚀和耐高温(最高可耐受 200℃)性能,使用过程中可以确保电池的尺寸稳定性。

采用热塑性工程塑料注射成型组件技术后,燃料电池的成本约为 1 050 美元/kW,比其它材料制成的燃料电池的成本至少降低 50%,向欧盟 665 美元/kW 的目标迈进了一大步。

蒂柯纳公司市场开发部经理 Frank Reil 称,为了在 2010 年前达到欧盟制定的目标,各大企业不得不使燃料电池减重和降低制造成本,并尽可能延长电池的使用寿命。热塑性工程塑料燃料电池原型将有助于推进燃料电池在汽车、家庭及移动设备等领域的应用步伐。

(谢军)

西红柿皮塑料袋在意诞生

意大利全国科研委员会下属的波佐利生物分子化学研究所研究员芭芭拉·尼古拉斯日前宣布,废弃的西红柿皮可用来制作无污染的可降解塑料袋。

尼古拉斯介绍说,人们在加工西红柿酱罐头食品时,西红柿皮和西红柿籽等约 40% 的原料作为垃圾废料,研究人

员从这些废料中尤其是从西红柿皮中提取出复合糖化物,经过提炼和净化过程,这些物质可转化成一系列可降解环保塑料制品,包括人们购物经常使用的塑料袋及在农田使用的塑料薄膜等。

尼古拉斯强调,该项目实现了经济和环境的可持续发展,既保证垃圾废物回收再利用,又能保护环境和节约资源,同时降低了垃圾回收和处理成本,可以创造更多就业机会,可谓一举多得。这一项目得到了意大利政府的资金支持,目前正在意大利南部城市那不勒斯的一些企业中试用,已取得令人满意的效果。

(钟欣)

超低收缩环氧乙烯基酯树脂应用广泛

国内新近推出的超低收缩环氧乙烯基酯树脂因具有良好的力学性能、尺寸稳定性、耐热循环、耐腐蚀等特性而引起国内外玻璃钢(FRP)业界的广泛关注,目前已在汽车、火车、厨卫、造船、模具、铸造等行业 FRP 产品中得到应用。

近几年随着 FRP 工业的发展,市场竞争日趋激烈,促使 FRP 企业努力提高产品质量。在 FRP 生产中任何制品的成型都依赖于模具,所以很多厂家为了提高产品质量都在模具方面下功夫。目前国外乙烯基酯树脂已成为 FRP 模具材料的主流,替代了传统的间苯树脂。

目前,制作模具已成为超低收缩环氧乙烯基酯树脂的最大消费方向。适用的乙烯基酯树脂不仅要有较高的力学性能和耐热性能,而且要有极低的收缩率甚至零收缩,而目前国内制作模具用乙烯基酯树脂的收缩率相对还较高。上海富晨化工有限公司推出的超低收缩环氧乙烯基酯树脂则克服了普通乙烯基酯树脂的应用缺点,得到国内 FRP 业界的好评。

专家认为,随着国内汽车工业的发展,汽车用复合材料不断增长,国内几家主要的汽车 FRP 部件生产商已将乙烯基酯树脂应用到 FRP 汽车部件的模具制作方面。此外,还将该树脂用于汽车的 FRP 试件、飞机模型和 FRP 模特等。

将超低收缩环氧乙烯基酯树脂应用于人造石板及 FRP 板材则是其颇具潜力的另一应用领域。其优点是填料有良好的浸润性,且有优良的耐化学药品性及较低的固化放热峰,不易在脱模后发生变形、翘曲等现象。

(雄伟)