

不同螺杆组合和加料工艺对改性 ABS 力学性能的影响

刘成伟 高原 王静江 赵功硕

(中国石油辽阳石油化纤公司技术中心, 辽阳 111003)

摘要 介绍啮合同向双螺杆挤出机的常用螺杆组合元件并对螺杆组合进行优化, 研究了不同螺杆组合和加料工艺对改性(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(ABS) 力学性能的影响, 并设计出适合于改性 ABS 加工的螺杆组合及加料工艺。结果表明, 采用适当的螺杆组合和分开加料方式制得的改性 ABS 的力学性能得到显著提高。

关键词 啮合同向双螺杆挤出机 改性(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 螺杆组合 喂料工艺 力学性能

啮合同向双螺杆挤出机是双螺杆挤出机家族中的一大类, 它广泛应用于聚合物的共混、填充改性、纤维增强和反应挤出。与单螺杆挤出机相比, 啮合同向双螺杆挤出机具有加料容易、物料在螺杆中停留时间短、混合塑化效果好、排气性能好等优点。但其操作变量多, 如加料量、加料方式、螺杆构型等, 所以在优化制品配方、操作工艺条件(螺杆转速、螺杆各区温度) 的同时, 对螺杆的组合及加料工艺进行优化才能生产出力学性能优良的塑料制品。

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(ABS) 是目前产量大、应用广泛的工程塑料之一。它将聚苯乙烯(PS) 、(丙烯腈/苯乙烯) 共聚物(AS) 、聚丙烯腈(PAN) 的各种性能有机地结合起来, 不仅具有韧性、硬度、刚性相均衡的力学性能, 而且具有较好的耐化学药品性、尺寸稳定性、表面光泽性、耐低温性、着色性和加工流动性等。ABS 发展极其迅速, 广泛应用于机电、家电、交通等领域, 用以制造齿轮、泵叶轮、轴承、仪表外壳、家电外壳、汽车轮罩等。但由于 ABS 在高温或高剪切条件下易降解, 在加工过程中往往因螺杆长径比、螺杆组合选择不当或工艺控制不合理而严重影响其力学性能。通常, 加工 ABS 的挤出机螺杆长径比较小, 而我中心没有适合于 ABS 加工使用的低长径比挤出机, 只能利用现有的长径比为 40 的 58 mm 啮合同向双螺杆挤出机。为确保制品质量, 解决加工改性 ABS 时的力学性能下降问题, 笔者对 58 mm 啮合同向双螺杆挤出机的螺杆组合、加料方式进行了研究及优化, 并分析了优化螺杆组合及加料工艺对改性 ABS 力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS: 0215A, 吉林化学工业公司;
增容剂: KTJ - 2B, 沈阳科通塑胶科技有限公司;

增韧剂: KTR - 2B, 沈阳科通塑胶科技有限公司;

滑石粉: 约 10 μm, 河北鹿泉滑石粉厂;

其它助剂: 均为市售。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: SHJ58 - II 型, 南京航空航天大学信立塑料机械厂;

失重计量加料器: TTF100 型, 无锡华辰机电工业有限公司;

注塑机: CWI - 120D 型, 上海纪威工业有限公司;

熔体流动速率仪: SRI - 400C 型, 长春智能仪器设备有限公司;

万能材料试验机: CMT5204 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

冲击试验机: XJV - 5.5 型, 承德金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

通过优化螺杆组合和加料工艺对改性 ABS 按表 1 工艺条件进行挤出造粒后注塑成标准试样。

表 1 改性 ABS 的挤出工艺条件

螺杆转速 / r · min ⁻¹	机筒温度 /℃		机头温度 /℃
	1 ~4 区	5 ~9 区	
250	170 ~180	180 ~190	190 ~200

2 结果与讨论

2.1 不同螺杆组合对改性 ABS 力学性能的影响

目前啮合同向双螺杆挤出机采用积木式结构, 可以针对不同聚合物、不同配方、不同添加组分进行优化组合。同时还可根据物料及添加剂的特性, 如输送、熔融和混合特征及改性聚合物应达到的最终力学性能要求, 在挤出机主加料口和塑化段之后的

下游加料口分开加料,这样可以降低比能输入、实现低温挤出,防止物料降解。所采用的螺杆组合元件为二头输送元件和捏合元件。

(1) 输送元件

目前啮合同向双螺杆挤出机最常用的是根据相对运动原理制成的螺槽形状的输送元件,如正向螺纹元件和反向螺纹元件,如图 1 所示。

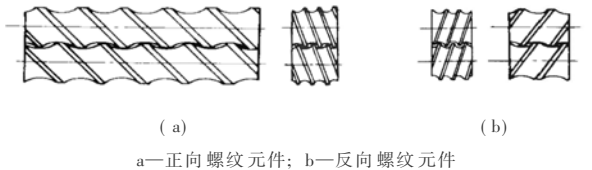


图 1 正反向螺纹元件示意图

输送螺纹元件属于自扫型,纵向开放、横向封闭,具有较强的输送作用,物料停留时间短、自洁性好,可在较短的轴向距离内建立高压。为促进物料熔融、提高压力、增强混合效果,以及增加物料停留时间和剪切能的输入,还要在排气区上游设置反向螺纹元件。

(2) 剪切元件

剪切元件主要是指啮合同向双螺杆挤出机中常用的捏合块元件,主要作用是提供高的剪切,因而能提供良好的分散混合和分布混合。根据其错列角的不同可分为中性捏合块、正向捏合块和反向捏合块。

错列角为 90°的捏合块称为中性捏合块;错列安装的捏合盘形成的螺旋角与正向螺纹元件螺旋方向一致的称为正向捏合块;错列安装的捏合盘形成的螺旋角与反向螺纹元件的螺旋方向一致的称为反向捏合块^[1,2]。图 2 示出各种类型的剪切元件(捏合块)。

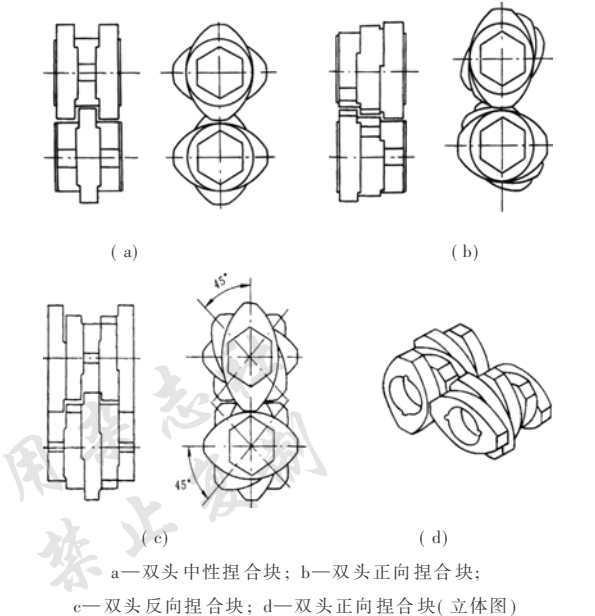


图 2 剪切元件示意图

表 2 列出 4 种螺杆组合形式及挤出料条情况。

表 2 4 种螺杆组合形式及挤出料条情况

组合号	螺杆组合形式						螺杆总长度/mm	挤出料条情况
	加料段	塑化段	对空排气段 (第二加料段)	混合段	真空排气段	挤出段		
1 [#]	36/36T ¹⁾ 、 2-112/112 ²⁾ 、 88/88	5-56/56、 4-36/36、 3-45°/5/45 ³⁾	36/36 左 ⁴⁾ 、 2-88/88、 2-56/56	2-45°/5/45、90°/5/45、 88/88、2-56/56、 2-45°/5/45、2-56/56、 90°/5/45	45°/5/45 左、 2-112/112	88/44、 4-56/56	2350	口模处料条呈流滴状态,降温后可牵条,但表面无光泽且断条,进入切粒机前脆化,无法切粒
2 [#]	36/36T、 2-112/112、 88/88	5-56/56、 4-36/36、 3-45°/5/45	36/36 左、 2-88/88、 3-56/56	45°/5/45、56/56、 45°/5/45、2-88/88、 56/56、45°/5/45、 56/56、90°/5/45	45°/5/45 左、 2-112/112	88/44、 4-56/56	2348	料条表面无光泽,时有断条,材料力学性能低
3 [#]	36/36T、 2-112/112、 88/88	88/44、 5-56/56、 4-36/36、 2-45°/5/45	36/36 左、 2-88/88、 3-56/56	45°/5/45、56/56、 45°/5/45、2-88/88、 90°/5/45、2-56/56、 90°/5/45	45°/5/45 左、 2-112/112	88/44、 4-56/56	2347	料条表面略有光泽,无断条,切粒正常,力学性能略低
4 [#]	36/36T、 2-112/112、 88/88	88/44、5-56/56、 4-36/36、 2-45°/5/45	36/36 左、 2-88/88、 88/44	4-56/56、45°/5/30、 90°/5/30、88/88、4-56/56、 90°/5/45	45°/5/45 左、 2-112/112	88/44、 4-56/56	2340	一次加料料条表面光滑,无断条,切粒均匀,材料力学性能较高;在第四段对空排气口处用失重计量加料器强制加料 50%,料条表面光滑,无断条,材料综合力学性能高

注: 1) 36/36T 表示起始旋螺纹元件; 2) 2-112/112 指输送螺纹元件数量 2 个,长度 112 mm,其它类同; 3) 3-45°/5/45 指捏合元件数量 3 个,捏合盘呈 45°错列角排列,捏合盘 5 片,长度 45 mm,其它类同; 4) 36/36 左指 36 mm 左旋螺纹元件,其它类同。

从表 2 可看出, 1[#]螺杆组合的挤出效果最差, 故在 ABS 配方完全相同情况下, 考察 2[#] ~4[#] 螺杆组合和加料工艺对改性 ABS 力学性能的影响, 结果列于表 3。

表 3 不同螺杆组合和加料工艺对改性 ABS 力学性能的影响

项 目	测试标准	螺杆组合			
		2 [#]	3 [#]	4 [#] (普通加料)	4 [#] (分开加料)
拉伸强度 /MPa	GB/T 1040 - 1992	35.67	38.99	40.99	47.35
拉伸弹性模量 /MPa	GB/T 1040 - 1992	1 597.0	2 162.7	2 365.4	2 623.5
弯曲强度 /MPa	GB/T 9431 - 2000	35.53	41.03	52.70	61.80
弯曲弹性模量 /MPa	GB/T 9431 - 2000	1 459.0	1 873.9	2 092.2	2 432.5
悬臂梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	GB/T 1843 - 1996	3.04	8.52	12.50	20.38

从表 3 可看出, 不同螺杆组合对改性 ABS 力学性能的影响非常明显。从 2[#] 到 4[#] 螺杆组合, 改性 ABS 的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度大幅增加, 尤其是缺口冲击强度增加幅度最大。4[#] 螺杆组合挤出的改性 ABS 综合性能最佳, 3[#] 螺杆组合次之, 2[#] 螺杆组合比 3[#] 螺杆组合略低。

2[#]、3[#] 螺杆组合造成改性 ABS 综合力学性能较低主要是由于其螺杆组合过于追求材料的分散混合及分布混合效果, 增加了捏合块, 而忽略了螺杆长径比大、剪切强度高对改性 ABS 性能的影响。因为 ABS 属非牛顿流体, 其熔体粘度与加工温度和剪切速率都有关系, 尤其是对剪切速率更为敏感。而 4[#] 螺杆组合在塑化段减少 1 块 45° 捏合块, 在混合段用 2 块薄型捏合块元件替代厚型捏合块元件, 并减少了捏合块元件数量, 故使改性 ABS 的综合力学性能大幅度提高。

2.2 不同加料工艺对改性 ABS 力学性能的影响

由于 ABS 对螺杆的剪切应力及剪切速率极为敏感, 虽然在螺杆组合上进行了优化, 减少了捏合块元件, 但由于螺杆本身长径比大, 物料在螺杆中停留

时间过长, 经历多次的压缩、回流、拉伸、剪切造成材料力学性能下降。所以笔者在下游玻纤加料口处设置一失重计量加料器定量加入 50% 物料, 这部分物料所经历的剪切和在螺杆中停留的时间均减少了 1/3, 减少了剪切以及在螺杆中停留时间过长造成材料力学性能降低的机会, 使改性 ABS 的综合力学性能显著提高。

用 4[#] 螺杆组合并采用分开加料工艺生产的改性 ABS 的力学性能均有所提高, 满足了用户需要。并且, 这种加料工艺和优化的螺杆组合对加工玻纤增强 ABS、阻燃改性 ABS 等产品具有同样的效果^[3,4]。

3 结论

(1) 通过优化试验, 找到了适合于改性 ABS 加工的螺杆组合, 此螺杆组合对 ABS 剪切柔和, 塑化效果佳, 填料分布均匀, 使改性 ABS 的力学性能有所提高。

(2) 使用优化组合的螺杆配以下游加料口失重计量加料, 所生产的改性 ABS 的综合力学性能提高得更为显著。

(3) 啮合同向双螺杆挤出机的螺杆组合对改性 ABS 及其它各种改性工程塑料的力学性能影响较大, 采用合理的螺杆组合是获得综合性能优异的改性工程塑料的必要条件。

(4) 采用分开加料, 可获得较高的挤出速率, 减少物料在螺杆中停留时间, 降低剪切速率, 实现低温挤出亦是提高改性工程塑料力学性能的有效途径之一。

参 考 文 献

1 耿孝正. 双螺杆挤出机及其应用. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.

2 Todd D B. 塑料混合工艺及设备. 詹茂盛译. 北京: 化学工业出版社, 2002.

3 李鹏, 耿孝正, 马秀清. 啮合同向双螺杆挤出机螺纹元件三维流场分析. 中国塑料, 2001, 15, (6): 73

4 初文广, 周民颖, 耿孝正. 同向双螺杆挤出过程中聚合物颗粒熔融问题的探讨 II: 聚合颗粒熔融的影响因素. 中国塑料, 2001, 15 (5): 81

EFFECTS OF SCREW CONFIGURATION AND FEEDING PROCESS
ON THE MECHANICAL PROPERTY OF MODIFIED ABS

Liu Chengwei, Gao Yuan, Wang Jingjiang, Zhao Gongshuo

(Technology Center of CNPC Liaoyang Petro-Fiber Company, Liaoyang 111003, China)

ABSTRACT The normal screw combination components of co-rotating twin screw extruder are presented, and the screw configuration is optimized. The effect of different screw configuration and feeding process on the mechanical property of modified acrylonitrile / butadiene/styrene copolymer(ABS) is studied. The screw configuration and feeding process which are suitable for modified ABS are

designed. The results show that the mechanical property of modified ABS is improved significantly by adopting proper screw configuration and step-feeding method.

KEYWORDS co-rotating twin screw extruder, modified acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, screw configuration, feeding process, mechanical property

功能高分子材料发展潜力大

抗菌高分子材料 抗菌高分子材料分为抗菌塑料和抗菌纤维等,可抑制和杀死附着的细菌、真菌、霉菌等微生物,广泛应用于家电、居室、卫生洁具、办公用品、公共设施等领域。抗菌高分子材料按照所添加的抗菌剂类型和材料来源可分为有机类、无机类和天然类,抗菌剂的添加量一般为0.1%~2.0%。

近年来日本的抗菌高分子材料发展位居世界前列,其无机抗菌剂年产量约900 t,抗菌塑料年产量约7.4万t。

2005年我国抗菌剂的产量约500 t,表观消费量为550 t,抗菌塑料产销量约6万t。目前我国抗菌材料的产业化取得了很大进展,中科院理化技术研究所研发出独特的抗菌母粒应用技术,经北京崇高纳米科技有限公司深度开发和产业化后已达到国际先进水平。

目前我国产业发展中的主要障碍是部分企业缺乏诚信,如果国家不加强市场规范和标准执行力度,行业的发展将会受到制约和损害。预计未来几年我国抗菌塑料制品的需求发展空间是目前产销量的10倍。

磁性高分子材料 磁性高分子材料是指以塑料或橡胶为粘合剂而制成的磁体。磁性塑料具有密度小、冲击强度高等特点,可采用一般塑料的加工方法(如注射、模压、挤出等)进行加工,其制品可进行切割、钻孔、焊接、层压等。对电磁设备的小型化、轻量化、精密化和高性能化起着关键作用。

全球磁性塑料的产量以年均10%~14%的速度递增。近几年开发的稀土类磁性塑料产量还较小,但发展速度极快。稀土类磁性塑料虽然磁强度和耐热性稍差,但成型性及力学性能优异,组装和使用方便,废品率低。

我国的磁性塑料发展较晚,应用较多的是铁氧体磁性塑料和稀土类磁性塑料。随着生产技术的日趋完善,磁性塑料正以其特有的优势广泛应用于电子电气、仪器仪表、通讯、医疗卫生等诸多领域,产量和需求量不断增加,具有很大的发展潜力。

阻燃高分子材料 将阻燃剂与塑料进行共混可以获得阻燃塑料。阻燃塑料主要用于家电、电子、通讯等领域,其中电子电气行业有15%以上的塑料件要求使用阻燃塑料。

目前世界阻燃技术主要以添加溴类阻燃剂为主,十溴二苯醚是最主要的品种。这种阻燃剂含溴量高,分解温度高于350℃,且添加量小、阻燃效果好。2005年欧盟RoHS指令正式豁免了十溴二苯醚,使得这种溴系阻燃剂得以继续使用。

在无机阻燃剂的应用中,以水镁石为原料制备的氢氧化镁阻燃剂发展十分迅速。

1999~2004年我国阻燃剂的年均消费增长率达15%左

右,远高于全球平均水平。2005年我国阻燃剂需求量达到17万t,预计2010年为20万t。目前我国的阻燃剂以氢氧化铝、氢氧化镁等无机体系为主。发展无卤、高效、低烟、低毒的新型阻燃剂是当今阻燃剂的发展方向。

阻隔塑料 阻隔塑料是指能有效阻止O₂、CO₂等气体渗透的材料,主要应用于塑料包装、汽车燃油箱和贮运化学试剂及剧毒农药等的大型中空包装桶等。采用阻隔性包装膜可以延长食品保质期和货架寿命。对碳氢化合物具有高阻隔性的塑料燃油箱能满足日趋严格的汽车排放控制标准。

阻隔塑料可通过两种或两种以上树脂共混制得,也可以在制品成型(如多层复合成型)时实现。

目前我国各种食品包装膜的消费量约80万t,为阻隔塑料的发展提供了很大的市场空间。近年来饮料用瓶主要朝着3层或5层等多层结构的复合PET瓶方向发展,对阻隔性能的要求越来越高。由于我国啤酒的产量位居世界第一,高阻隔PET啤酒瓶的市场前景广阔。

导电和抗静电高分子材料 导电高分子材料包括导电塑料、导电橡胶、导电薄膜、导电涂料和导电粘合剂等。目前我国导电和抗静电高分子材料的研发主要集中于复合型材料。复合型导电和抗静电高分子材料一般由通用高分子材料填充导电填料或抗静电剂加工而成,用于静电防护、静电消除、电磁波屏蔽、发热体等,且已实现了商品化。炭黑填充型导电塑料是当前用途最广、用量最大的导电塑料。

抗静电剂的发展趋势是耐久耐热、功能性强、适用面广和品种系列化。美国是目前生产抗静电剂最多的国家,有200多个牌号,消费量达1万t以上。

智能高分子材料 智能高分子材料能感知和接受外部环境的信息,如声、光、电、磁、酸碱度、温度、力等,并可根据环境变化自动改变自身形态。智能高分子材料同时具有传感、控制及驱动三重功能,广泛应用于医疗器材、压电膜、触角传感器等产品,在一些新兴领域具有广阔的发展空间。随着微电子技术、计算机技术和自动控制技术的发展和进步,尤其是智能控制和人工智能的实用化,智能高分子材料的种类和产品会日益增多,应用会更加广泛。(李毕忠)

中国PC需求量将占全球总量近三成

美国从事塑料咨询的Peppin & Associates公司最近预测,随着世界聚碳酸酯(PC)生产和消费发生的迅速变化,业务中心已从欧洲和北美转向亚洲,2009年中国PC需求量将占世界总量的29%。近年来,由于光学媒介大量消费PC,并且转向在中国生产,中国的PC需求将呈快速增长之势。不过,2005~2009年中国的PC需求不会再保持年均15%~20%的增速,平均增幅将降为10%~15%。(伟家)