

共挤出技术在聚合物成型加工中的应用及其设备的最新进展

贾明印 薛 平 朱复华 梁 斌

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 综述共挤出技术在聚合物成型加工中的主要应用,包括复合管材、复合薄膜、异型材、板材、电线、电缆、光纤等的复合共挤出。介绍共挤出设备的发展趋势和研发热点,重点介绍可实现多层结构单机共挤的新设备——国外的 Conex 挤出机和国内正在研究的 ZX 新型挤出机。

关键词 共挤出 多层复合 共挤出设备 加工 聚合物

经过近半个世纪的高速发展,塑料已经成为人类社会建设和发展的重要基本材料之一。塑料的应用几乎遍及人类所涉及的所有领域。近年来,我国塑料制品的产量一直处于世界前列,成为世界塑料制品的生产大国^[1]。但是,随着新型聚合物材料的不断出现和市场上对聚合物挤出产品性能要求的不断提高,单一材料的制品已不能经济地满足产品的使用性能及某些特性上、外观上的特殊要求。用多种方法可以改变聚合物的物理特性,采用共挤出技术将几种材料粘结在一起是最简便易行的一种方法。采用共挤出技术能够使具有不同特性的多层物料在挤出过程中彼此复合在一起,从而使一种制品兼有几种不同材料的优良特性^[2,3]。

共挤出技术已发展成为一种重要、独立的聚合物成型加工技术,并带动了塑料工业的发展。共挤出技术是用两台或者两台以上单螺杆挤出机或双螺杆挤出机将两种或多种聚合物同时挤出并在一个机头中成型多层板式或片状结构等的一步法加工过程^[4]。共挤出技术避免了传统的高代价且复杂的多步层压或涂层工艺,可容易地成型为具有特殊性能的薄层或超薄层,使之具有着色、遮蔽紫外线、提供阻隔性、控制薄膜表面特性等,也可方便地将各种添加剂如抗结块剂、抗滑移剂和抗静电剂等加入到需要的任何一层。共挤出技术可以在一个工序内完成多层复合制品的挤出成型,绝大多数共挤出复合制品不需要基材和粘合剂,具有生产成本低、工艺简单、能耗低、生产效率高、制品种类多等特点,特别适合于生产复合薄膜、板材、管材等复合制品,是目前多层复合制品最有发展前景的复合成型技术之一,可供共挤出的物料不仅有聚合物,还可以是金属、无机材料等。笔者对共挤出技术在聚合物成型加工中的应用及其设备的最新进展作一概述。

1 共挤出技术在聚合物成型加工中的应用

共挤出技术主要用于加工复合管材、复合薄膜、异型材、板材、电线、电缆、光纤等制品。

1.1 复合管材

管材共挤出的目的是将不透明管的某一部分制成透明的,或在单色材料管材上镶入加强筋、螺旋纹等花纹取得色标志或进行装饰,或在管材的内、外层使用不同的材料使其具有耐热性、耐化学药品性、阻隔性等特殊特性。多层共挤

复合管材中比较典型的是铝塑复合管和芯层发泡复合管。

(1) 铝塑复合管

铝塑复合管技术是 20 世纪 70 年代由英国专家发明的,经过 20 世纪 80 年代英国、德国、瑞士等国家近 10 年的工艺开发,实现了工业化应用^[5]。铝塑复合管的内外层均为聚乙烯(PE),中间层由铝合金、胶合层组成。该产品按外层 PE 的材质不同可分为高密度聚乙烯(HDPE)复合管及高密度交联聚乙烯复合管^[6];按使用介质不同可分为普通饮水复合管、耐高温型复合管、燃气用复合管、电器用复合管及特种流体复合管等。铝塑复合管是新一代化学建材管道,与金属管和塑料管相比,在力学性能、化学性能和性价比方面都具有优势,是一种具有广阔市场前景的高新技术产品。目前,工业发达国家铝塑复合管取代镀锌铁管的速度不断加快,其产量和应用范围不断增长和拓宽,已由水管、燃气管、电器导管发展到进入特种行业的抗腐蚀管,广泛应用于冷热水及饮用水管道、地面及地下暖气管道、煤气管道、石油化学工业中的腐蚀液体和腐蚀气体的输送管道、压缩空气输送管道,以及食品工业中饮料、酒和牛奶等液体的输送管道等,正逐步取代镀锌管、铜管、塑料管。

近年来,铝塑复合管的发展速度非常快。国内、外已经先后引进英国凯达技术集团有限公司的“凯达管”生产技术,并能制造生产该类管材的机械设备。国外能生产该设备的公司有: Nokia - Maillefer 公司(芬兰、瑞士跨国公司)、德国尤尼科尔·拉恩塑料机械有限公司、库纳公司、韩国林光化学公司等。铝塑复合管材设备的关建部位是铝片焊接段、共挤槽头段及 PE 交联段(受专利保护)。Nokia - Maillefer 公司生产的铝塑复合管生产线,其焊接段是由著名的阿克托公司提供的,主要解决了在铝片焊接过程中塑料热分解的技术问题;共挤槽头部位及辅助机械由 Nokia 公司制造;瑞士 Maillefer 公司以生产塑料挤出机而著称,该公司不仅为 Nokia - Maillefer 公司生产的铝塑复合管生产线提供了 3 台挤出机,而且解决了 PE 的交联问题^[7]。我国在 20 世纪 90 年代中期开始引进铝塑复合管生产线技术,开始进行铝塑复合管的生产和应用。现已有几家塑机企业在国外先进经验的基

础上,依靠自己的力量开发了铝塑复合管成套生产线。

(2) 芯层发泡复合管

硬质聚氯乙烯(PVC-U)芯层发泡复合管是一种新型塑料管材,它通过在PVC中加入适量助剂,采用共挤出工艺成型。利用两台挤出机同时向一个机头共挤出,其中一台挤出的PVC料在口模中分成两股熔融料流,分别形成内外皮层,而另一台挤出机将发泡PVC输入到同一口模的内、外皮层之间而形成芯层。其工艺的优点是皮层厚度的均匀性和发泡倍率容易控制,制品的外观和内在质量都较好。PVC-U芯层发泡管的优点是:①质量轻。芯层发泡管具有3层复合结构,芯层是密度为 $0.7 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 的发泡体,其整体密度仅为 $1.0 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$,是实壁管的70%~85%,是铸铁管的15%;②成本低,寿命长,强度大,隔音、隔热效果好^[8]。

我国PVC-U芯层发泡管于20世纪90年代开始生产应用,近几年来已引进法国、奥地利、韩国及我国台湾省等几十条共挤出PVC-U芯层发泡管生产线,目前大连、青岛、潍坊、武汉、南通等地已有上百条生产线,有力地促进了我国芯层发泡管的生产与应用^[9]。

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)芯层发泡复合管是国外20世纪80年代中后期才逐渐发展起来的新一代高技术产品,它由3层同型号的ABS树脂共挤出成型,其内外表层为性能优异的ABS皮层,中间层是微小密闭的蜂窝状泡孔结构的ABS芯层。与实壁管相比,这种管材具有质量轻、耐腐蚀、电绝缘性能好、保温性能佳、冲击强度高、隔音性能优异、耐风化等优点,可用于中低压工业及生活用水管道、室内通风排气管道、通讯电缆包覆管、光缆套管、传输气液介质管路等。

1.2 复合薄膜

薄膜是用量最大的包装制品,塑料多层复合膜是最重要和最有代表性的产品。多层复合膜的特点和功能是^[10]:①改进对氧和水蒸气的阻隔性和改进保香性;②提高薄膜强度和耐穿刺性;③具有良好的热封性;④赋予粘结性;⑤赋予防雾性;⑥改进防滑性;⑦具有良好的着色性。其中最重要的是阻隔性,防止水分、香味失逸和食品变质腐烂,保味,耐油脂,同时具有一定的力学性能和加工热稳定性。多层复合膜充分利用各种树脂的优点,因而可达到单层膜无法达到的性能,而厚度可大幅度降低,如最早的低密度聚乙烯(LDPE)/粘合剂/尼龙(PA)3层复合薄膜充分利用了PA的气体阻隔性、LDPE的防水性(作为外层)和热封性,现已生产出5层、7层甚至9层以上的复合薄膜,可满足各种应用要求。

多层复合薄膜的加工方法很多,归纳起来主要有涂布法、层压法和共挤法等。共挤出复合薄膜法是利用两台或两台以上挤出机同时挤出,一步法成型。不同材料在各自的挤出机熔融后在共挤出机头出口处汇合成型为2~9层的复合薄膜。共挤出复合薄膜法需多台挤出机,设备投资高,技术复杂,但其优点为一步成型、加工成本低、节约能源、结构变化灵活、产品适用面广等,特别是各层间不使用粘合剂,所以

在包装一些特殊食品时无异味、无残留溶剂的渗透。目前主要应用于鲜奶、果奶、酸奶、酱油、醋、山野菜、肉制品等的包装及一次性输液袋、注射器等。

近几年国外共挤复合膜的发展十分迅速,一些工业发达国家的共挤复合薄膜已占塑料包装膜总产量的38%,而我国只占6%,年产量约5万t^[11]。我国从20世纪90年代初开始引进多层共挤复合薄膜生产线,目前共挤复合薄膜的生产正处于逐渐成熟阶段,共挤复合薄膜的层数在2~7层之间。

多层共挤复合薄膜的生产关键是要保证各层的厚度及各层厚度的均匀性,从表面上看这似乎是机头的设计问题及相应的制造质量问题,实质上涉及的有关技术问题很复杂。其首要问题是层间界面混乱、层间不清,这涉及到流变学的一个重要问题——当两种挤出物料熔体在口模中流动时,高粘度的熔体总有被低粘度熔体包围的趋势。熔体的粘度取决于温度及剪切速率,因此在A、B两种物料的情况下,由于温度、剪切速率等工艺操作参数的不同,两种熔体的粘度往往不同,这时可能出现A包围B(当A的粘度小于B的粘度时)或B包围A(当B的粘度小于A的粘度时)两种不同的情况。而当两种熔体的粘度近乎相等时,便有可能出现界面混乱、层间不清的共挤废品。因此设计者必须首先了解流变学的基本规律,然后通过螺杆槽深的变化和口模间隙的变化来调节剪切速率,同时通过温度的变化来调整熔体粘度。必要时还要采取某些特殊的设计,例如将低粘度层的口模流道设计得窄一些,使它来不及包围高粘度层便已挤出并冷却定型。因此在设计共挤出工艺过程及其专用机头时,必须很好地应用聚合物流变学理论及技术。

1.3 异型材、板材

共挤出技术在异型材挤出上的应用主要分为2类^[12]:①改善异型材的外观质量。一般在主型材的可视面包覆一层共挤层以增加可视性(彩色、高亮、仿木纹等),其共挤材料主要有PVC-U、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、(丙烯腈/丙烯酸酯)共聚物(ASA)等,近来木粉也被用于共挤领域;②增加功能。如在压条上共挤软边以增加密封性能,省去后期密封条的安装。

按共挤材料的特性,塑料异型材的共挤出技术分为4种^[13]:软硬共挤出、芯部发泡共挤出、废料共挤出及双色共挤出。软硬共挤出是在硬异型材的某些部位共挤出一条或一层软质塑料,以满足异型材的功能要求,或在发泡型材上共挤出硬表层使其用于家具型材、装饰型材、门窗型材等;芯部发泡共挤出是在发泡异型材表面共挤出一层硬质塑料,赋予异型材更高的强度,使其具有与天然木材相同的力学性能;废料共挤出是将破碎的回收废料与纯原料混合在一起用于异型材的挤出生产;双色共挤出是在异型材某些部位或某一表面上共挤一层彩色(单一色彩或混色)表面层以达到美化及提高使用性能的目的。塑料异型材双色共挤出技术是近几年来新兴的塑料门窗异型材成型工艺,该异型材的主型材既可以是PVC,也可以是其它材料,由于彩色塑料共挤层

很薄,因此基本不影响异型材的力学性能,相应增加的成本也较低^[14]。

近年来,共挤复合板的发展也很迅速,尤其是在西欧、美国、日本的发展更为迅速。日本的塑料公司早在 1982 年就开发出 PMMA/ABS、PMMA/PMMA、聚碳酸酯(PC)/ABS 等共挤复合板材,并已在市场上广泛销售^[15]。共挤复合板在耐溶剂和强度方面均优于浇注板(单层),并赋予板材丰富的色调和漂亮的外观,主要用于卫生洁具、灯具、广告牌、装潢等。其生产设备为挤出机(数台)、共挤输送块、机头、三辊压光机等组成的共挤系统。最近 Sentinel 聚烯烃公司开发出具有低密度芯层和坚硬表层的共挤出聚丙烯(PP)板材,可用于汽车内饰材料及食品包装。与非发泡 PP 板材相比,该板材解决了其在热成型炉中的熔垂问题,成型周期比非发泡 PP 板材缩短 50%,且这种发泡板材易于修整。

1.4 电线、电缆、光纤

电线、电缆共挤出的目的是除镶入加强筋、螺旋纹等花纹或在制品外周表面进行全涂覆取得色别标志外,还可采用物理性能不同的材料对其进行多层共挤出包覆。近年来,交联聚乙烯电缆的双层或 3 层共挤出包覆成型技术得到广泛的应用,另外双层发泡 PE 绝缘层的通讯电缆共挤出包覆采用发泡技术既可以提高其物理性能,又可节约资源,正逐步得到推广应用。

电缆绝缘双层、双色共挤出是利用两台塑料(或橡胶)挤出机(或双螺杆挤出机)将两种颜色(或两种材料)的绝缘料同时挤出包覆在电线电缆导体外而形成两种颜色(或两层材料)的绝缘新工艺。这种工艺技术在国外的电线电缆生产厂家中已广泛采用,国内一些较大的电缆厂和一些外资企业也多采用这种技术。采用双层(或双色)挤出新工艺,对于增加电线电缆产品的技术含量、开发新产品、提高产品的造假难度、节约原材料等都有很好的作用,也是电线、电缆挤出工艺的发展方向^[16]。

共挤复合法已成为光纤成型的主要方法,芯材和皮材分别由不同的挤出机挤出,然后在机头中复合^[17]。其优点是:①连续式生产,芯、皮材通过挤出机熔融挤出,生产效率较其它生产塑料光纤的方法高;②芯、皮材的熔融、包覆都在完全封闭的环境中完成,易于控制环境中污染物的影响,生产的塑料光纤杂质少、纯度高、光损耗低;③通过改变芯、皮材配方及共挤机头的结构参数和工艺参数,既可以生产阶跃折射率分布型塑料光纤,也可生产渐变折射率分布型塑料光纤。塑料光纤共挤复合的关键是挤出机的选择、共挤模具的设计及冷却装置和牵引装置的设计与选择。

2 共挤出设备的最新进展

共挤复合是将两种或两种以上不同性质的聚合物分别用两台或两台以上挤出机挤出到共挤机头中进行复合,因此共挤复合工艺中的关键是设计一个十分合理、流道设计巧妙的复合机头。多年来国内外的研究者大都集中在共挤复合机头的研究上,包括复合机头的结构设计和机头内流体流动

情况的研究,特别是界面稳定性的研究。D. H. Chang^[18]通过实验研究了圆形共挤复合机头中同心和偏心两相流动的情况,实验所用的聚合物是 LDPE/聚苯乙烯(PS)、HDPE/PS,其毛细管口模的长径比分别为 4、18。研究发现,低粘度组分有包裹高粘度组分的趋势,而且用粘度高的组分作外层,粘度低的组分作内层时,系统的压力梯度介于两单独组分的压力梯度之间;用粘度高的组分作为内层,粘度低的组分作外层时,系统的压力梯度小于低粘度组分的压力梯度。但是,公开报道的有关共挤出的理论和实验研究相对较少,原因是模拟多层、多相流体的流动较复杂,同时共挤出设备的费用也很高。G. Sornberger 等^[19-22]在此领域进行了一系列理论和实验研究,他们模拟了平行平板间的多层流动,从理论和实验方面研究了两种幂律流体的非等温流动,并分析了平板间牛顿流体和 Carreau 流体的等温二维共挤出流动。

共挤出设备的发展趋势和研发热点主要有:①研究共挤出机头,以满足不同材料、不同层数、机头直径等的要求;②研究组合包装系统,能根据不同的原料特性研制出可能允许的组层数的机头,使其多层化。因为层数越多,功能性越强;③开发高效、节能的多层结构单机共挤技术。传统的共挤出设备投资大、结构复杂、设备占地面积大,复合制品的层数越多,这个问题越突出。研发新型的多层结构单机共挤技术,可有效地降低设备投资,促进共挤出设备技术的发展。

2.1 Conex 挤出机

Conex 挤出机是一种多层结构单机共挤出设备,它是由以瑞士 Nextrom 公司为首的 4 家欧洲公司联合开发的,前后用了 5 年时间,花费近千万美元。Conex 挤出技术源自芬兰 VTT 化工技术公司的一个实验室研究计划。该工艺采用了一系列起着螺杆作用的锥形转子,每一转子内均有一凹槽,每一凹槽内流动着一层树脂,与外部转子表面的凹槽一样,内部凹槽也有一定几何形状,安放在锥度相同的类似机筒的定子中,定子沿机器的平面方向倾斜一角度。转子用来塑化、输送物料并使物料在最低程度上承受热与剪切作用,以减少降解与应力。该设备极适用于加工对热和剪切敏感的树脂,以及像填充聚烯烃和超高分子量聚乙烯之类的材料^[23]。Conex 挤出机的挤出速度为 40~300 kg/h,主要取决于所使用的树脂。Nextrom 公司目前可供具有 3 个转子 6 层共挤出的生产线。

Conex 挤出机的主要特点可归纳为^[24]:①可配合单层或多层挤出;②滞留时间短;③可进行快速换色;④可通过控制转子和送料螺杆的速度来控制物料的输出量和熔融温度;⑤可调校通道间隙;⑥结构紧凑,节省空间;⑦可使无机物分子取向;⑧对温度敏感的聚合物热应力较小;⑨对固体的剪切率较高;⑨噪声低。此外,这种新型的多层挤出机头不仅能改变对熔体的控制,而且参数调整简便可靠。每个料层的厚度可以由送料速度来控制,也可以用改变流道间隙的方法来调整,并可以通过改变空心套的转速和送料速度来调整熔体的温度和产量。如果送料螺杆的速度不变,空心套的转速增

加,则熔体的温度会升高;如果空心套的转速不变,而送料螺杆的速度增加,则熔体温度会降低。

2.2 ZX 新型挤出机

北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所正在设计的 ZX 新型挤出机将是共挤出领域的一次革新。ZX 新型挤出机是在普通单螺杆挤出机上研究开发的,只用一台机器可同时挤出两种相同或不同的物料,可挤出单层或多层制品。当挤出相同物料时,一台挤出机可相当于两台单螺杆挤出机的功效,因此产量和挤出效率大大提高;当挤出不同的物料时,可实现单机双层共挤,从而使共挤机组减少一台主机(节约人民币 20 ~30 万元)。这种技术不仅投资小、设备占地面积小,而且挤出效率高、操作简单、维修简单。此外,ZX 新型挤出机使用单机双层共挤复合机头,物料不会从侧面进入,可弥补传统共挤出技术的缺点,如由于分隔器使熔体上形成一些称之为“熔接线”的痕迹问题。

该新型挤出机的技术核心是采用嵌套式螺杆,外螺杆中嵌套内螺杆,外螺杆保持旋转运动,内螺杆可静止或作与外螺杆反向的旋转运动,旋转的外螺杆相当于内螺杆的机筒。当内螺杆保持静止时,内外螺杆之间相当于螺杆静止,机筒旋转;当内螺杆旋转时,内外螺杆之间相当于螺杆、机筒同时作旋转运动;对于外螺杆,它相当于普通单螺杆挤出机,即螺杆旋转,机筒静止。ZX 新型挤出机与 Conex 挤出机相比,结构简单,制造加工较容易。Conex 挤出机采用锥型转子,加工较复杂,而 ZX 新型挤出机采用普通螺杆。

3 结语

共挤出技术是当代广泛应用的先进的聚合物加工方法,

共挤出技术已广泛应用于复合管材、复合薄膜、板材、异型材、光纤、电线、电缆等复合制品的生产,随着共挤出技术的发展,其应用领域会进一步拓宽。多层共挤复合机头是研究和开发的热点,也是共挤复合研究的难点。开发高效、节能的多层结构单机共挤出设备是共挤出设备的发展趋势。

参考文献

- 1 李坚.中国塑料,2000,14(7):1
- 2 秦晓南,等.橡胶技术与装备,2001,27(4):1
- 3 Sidney L. Advances in Plastics Technology,1981(4):6
- 4 尹华涛.中国包装,2003,23(2):89
- 5 刘伯元,等.新型建筑材料,2000(5):4
- 6 王文英.化工新型材料,1999,27(1):28
- 7 李家琳,等.工程塑料应用,1988,26(6):29
- 8 栾晓明,等.塑料,1998,27(1):42
- 9 陈祖敏,等.塑料异型材,1996(4):38
- 10 唐伟家.塑料加工应用,1998(8):33
- 11 陈鲁实.中国包装工业,2002(10):52
- 12 王强,等.化学建材,2004(5):31
- 13 朱元吉,等.新型建筑材料,1995,(6):34
- 14 王福彪,等.工程塑料应用,2004,32(3):35
- 15 马占鏢.化工新型材料,1996(2):24
- 16 李锐.广西机械,2003(2):55
- 17 刘晓东.塑料科技,2000(5):32
- 18 Chang D H. Journal of Applied Polymer Science,1975,19:1 875
- 19 Sornberger G, et al. Polym Eng Sci,1986,26:455,682
- 20 Puissant S, et al. Polym Eng Sci,1992,32:213
- 21 Puissant S, et al. Polym Eng Sci,1994,54:201
- 22 Puissant S, et al. Polym Eng Sci,1996,38:936
- 23 穆紫.国外塑料,1999,17(2):31
- 24 王争.轻工机械,1999(2):27

APPLICATION OF CO-EXTRUSION TECHNOLOGY IN POLYMER MOLDING AND LATEST DEVELOPMENT OF CORRESPONDING EQUIPMENT

Jia Mingyin, Xue Ping, Zhu Fuhua, Liang Bin

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

ABSTRACT The application of co-extrusion technology in the process of polymer molding such as composite pipe, composite membrane, profile, panel, wire, cable and optical fiber was summarized. The latest development state and research hotspot of co-extrusion equipment were introduced. Especially, the Conex extruder researched in abroad and new type ZX extruder researching in China which could be applied for multilayer products were introduced.

KEYWORDS co-extrusion, multilayer composite, co-extrusion equipment, processing, polymer

2005 ~2010 年我国 PET 供需预测

2004 年,我国聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的产能为 1650 万 t/a,同比增长 30.5%;产量为 1170 万 t/a,同比增长 16.2%;需求量为 1200 万 t/a;开工率为 75%。2004 年我国人均纤维消费量约 12.9 kg,约为美国的 1/3;人均瓶级切片消费量约 1kg,约相当于美国的 1/8。国内对 PET 产品的消费需求存在巨大的增长空间。根据 PET 工业的前景分析,预计 2005 ~2010 年,我国 PET 的生产能力由 2005 年的 2000 万 t 增长到 2010 年的 2400 万 t,年均增长率为 6.4%;产量由 2005 年的 1330 万 t 增长到 2010 年的 1900 万 t,年均增

长率为 12.9%;消费量由 2005 年的 1430 万 t 增长到 2010 年的 2000 万 t,年均增长率为 8.8%,国内自给率为 95% 以上。

(郑宁来)

诺瓦公司推出高性能树脂

诺瓦化学公司不久前对外宣布:公司向市场推出一种专门用于食品包装的高性能树脂,这种树脂可满足食品包装市场对包装产品在保鲜、健康和方便等方面越来越高的要求。据有关人士介绍:诺瓦化学公司推出的这种新型高性能树脂已经在美国纽约举行的厨房用品展览会上与观众见面,受到全球各地食品包装企业的欢迎和好评。

(沈镇平)