

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.011

螺杆组合方式对 GF 增强 PET/PBT 共混物性能的影响

王建国¹, 梁秀丽¹, 孙东²

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 北方材料科学与工程研究院有限公司余姚所, 浙江余姚 315400)

摘要: 采用同向平行双螺杆挤出机制备玻璃纤维 (GF) 增强聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 共混物。在固定组分配比及共混挤出工艺条件的基础上, 研究了螺杆不同组合方式, 即剪切块数量及排布方式对挤出工艺及 GF 分散程度和长度的影响, 进而对 GF 增强 PET/PBT 共混物性能造成的影响, 设计出了一种适合 GF 增强 PET/PBT 共混物挤出生产的螺杆组合方式, 采用该螺杆组合方式制备 GF 增强 PET/PBT 共混物, 不但挤出工艺稳定可靠, 而且产品性能实现最优化。

关键词: 同向平行双螺杆挤出机; 螺杆组合; 玻璃纤维; 聚对苯二甲酸乙二酯; 聚对苯二甲酸丁二酯; 共混物; 性能
中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0057-04

Influence of Screw Assemble on Properties of GF Reinforced PET/PBT Blends

Wang Jianguo¹, Liang Xiuli¹, Sun Dong²

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China;

2. Yuyao Institute of China North Material Science and Engineering Technology Group Corporation, Yuyao 315400, China)

Abstract: Glass fiber (GF) reinforced poly(ethylene terephthalate) (PET)/poly(butylene terephthalate) (PBT) blends were prepared by melting blend method using a co-rotating parallel twin screw extruder. On the basis of same ratio of components and same process conditions, the influences of different screw assembles on the extruding process, GF length and its dispersion degree were studied, and then the influences of different screw assembles on the properties of the GF reinforced PBT/PET blends were also studied. A type of screw assemble suited to the production of the GF reinforced PET/PBT blend was presented. It is found that, using this type of screw assemble, the production of the GF reinforced PET/PBT blend is smoothly and the products have the best properties.

Keywords: co-rotating parallel twin screw extruder; screw assemble; glass fiber; poly(ethylene terephthalate); poly(butylene terephthalate); blend; property

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 共混物综合了 PET 的低成本优势及 PBT 的快结晶优势, 采用玻璃纤维 (GF) 增强后, 具有结晶速率快、易脱模、耐高温、综合力学性能好等优点, 同时, 由于二者共混后结晶性能的变化, GF 增强 PET/PBT 共混物具有绝佳的注塑外观, GF 包覆好且表面光泽性好, 可用于对外观要求较高的免喷涂产品^[1-4]。在 GF 增强 PET/PBT 共混物的制备过程中, 挤出机的螺杆组合对挤出工艺及产品性能有很大的影响, 这种影响主要是通过影响物料塑化状态及 GF 剪切状态导致的。只有树脂充分塑化, GF 在树脂基体中分散良好及具备适中的长度分布, 则产物才会具备最佳的性能^[5-7]。笔者采用同向平行双螺杆挤出机, 通过对螺杆组合中功能不同的输送元件及剪切、分散元件进行不同排布组合, 研究了不同螺杆组合方式对 GF 增强 PET/PBT 共混物挤

出工艺及产物性能的影响, 设计优化了螺杆组合, 结果表明, 采用该螺杆组合, 可以获得挤出工艺及产品性能最佳的 GF 增强 PET/PBT 共混物。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: CB608S, 上海远纺工业有限公司;

PBT: 4500, 江苏三房巷实业股份有限公司;

GF: EDR14-2000-988A, 巨石集团有限公司;

成核剂: 自制;

乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐 (POE-g-MAH): N410, 宁波能之光新材料科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 江苏贝尔机械有限

联系人: 王建国, 博士, 高级工程师, 主要从事高性能工程塑料及高分子杂化材料的研究工作

收稿日期: 2015-11-30

公司;

同向平行双螺杆挤出机:CTE-65型,南京科倍隆机械有限公司;

注塑机:HTL90-F5B型,宁波海太塑料机械有限公司;

电子万能试验机:CMT4304型,深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC-1400-1型,深圳新三思材料检测有限公司;

热变形温度测量仪:XWB-300型,承德大华试验机厂;

光学显微镜:X-4型,北京泰克仪器有限公司。

1.3 试样制备

将PET,PBT在120℃,3 h的干燥条件下预先干燥。按质量比PET+PBT:GF:POE-g-MAH:成核剂=64:30:5:1,其中PET:PBT=6:4,除GF外,其它原材料于高速混合机中混合均匀,加入到双螺杆挤出机中,同时GF由侧喂料装置加入,通过调整加料速率及螺杆转速控制GF的质量分数为30%,基础共混温度为240~270℃,螺杆转速为320 r/min。挤出GF增强PET/PBT共混物,共混物经干燥后,注塑成标准试样。注塑工艺条件如表1所示。

表1 GF增强PET/PBT共混物注塑工艺条件

1区温度/℃	2区温度/℃	3区温度/℃	4区温度/℃	喷嘴温度/℃	注塑压力/MPa	模具温度/℃
255	260	260	265	260	85	110

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,测试速率为50 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1043-2008测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试,测试速率为2 mm/min;

热变形温度按GB/T 1634-2004测试,测试载荷为1.8 MPa。

2 结果与讨论

2.1 对挤出工艺的影响

考察5种不同的螺杆组合对GF增强PET/PBT共混物挤出工艺的影响,结果见表2。

由表1可见,1[#]螺杆组合明显塑化不良。塑化状况可通过观察加GF口处的物料状态进行判断,在良好的塑化状态下,加GF口处的物料流动顺利平滑,无肉眼可见的树脂固体颗粒。1[#]螺杆组合的加GF口处有明显肉眼可见的未塑化完全的树脂颗粒,甚至有大量未塑化的固体颗粒从加GF口处涌出,表明存在严重的塑化不良,说明剪切块的形式、

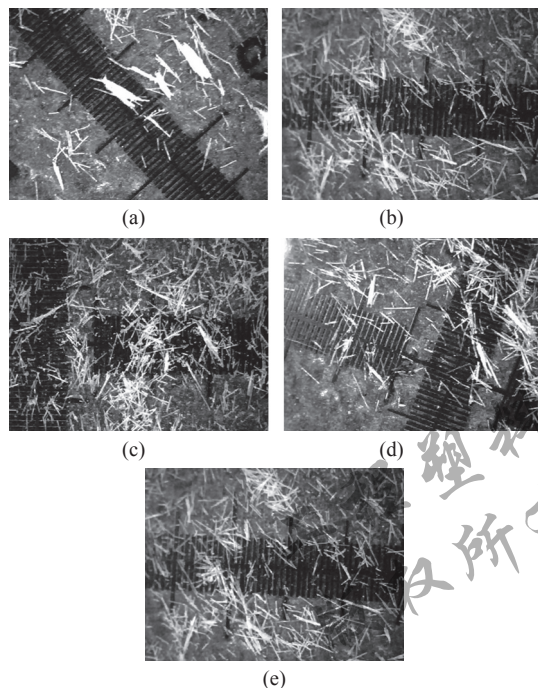
表2 5种不同螺杆组合对GF增强PET/PBT共混物挤出工艺的影响

编号	螺杆组合					挤出工艺情况
	加料段	塑化段	剪切段	排气段	挤出段	
1 [#]	56/56A, 72/72×3, 64/64×2, 56/56, 44/44×3	45°/5/72×2,45°/5/56, 56/56,45°/5/72, 45°/5/56×2,45°/5/44, 45°/5/44,44/44 44/22(L)	72/72×2,64/64,44/44×2, 45°/5/56,45°/5/44, 45°/5/56,56/56, ZME14/28×2,44/44,44/22(L)	72/72×2, 64/64×2, 56/56	56/56, 44/44×3	2328 塑化不良,加GF口有明显未塑化完全的颗粒,熔体挤出均匀
2 [#]	56/56A, 72/72×3, 64/64×2, 56/56, 44/44×4	45°/5/72×2,45°/5/56, 56/56,45°/5/72, 45°/5/56×2,45°/5/44, 90°/5/56,44/22(L)	72/72×2,64/64,44/44×2, 45°/5/56,45°/5/44, 45°/5/56,56/56, ZME14/28×2,44/44,44/22(L)	72/72×2, 64/64×2, 56/56	56/56, 44/44×3	2340 塑化良好,熔体挤出均匀
3 [#]	56/56A, 72/72×3, 64/64×2, 56/56, 44/44×3	45°/5/72×2,45°/5/56, 56/56,45°/5/72, 45°/5/56×2,45°/5/44, 45°/5/44L,44/44 44/22(L)	72/72×2,64/64,44/44×2, 45°/5/56,45°/5/44,90°/5/56, 56/56,ZME14/28×2, 44/44,44/22(L)	72/72×2, 64/64×2, 56/56	56/56, 44/44×3	2328 塑化良好,熔体挤出均匀
4 [#]	56/56A, 72/72×3, 64/64×2, 56/56, 44/44×3	45°/5/72×2,45°/5/56, 56/56,45°/5/72, 45°/5/56×2,45°/5/44, 45°/5/44L,44/44 44/22(L)	72/72×2,64/64,44/44×2, 45°/5/56,45°/5/44,56/56, 56/56,ZME14/28×2, 44/44,44/22(L)	72/72×2, 64/64×2, 56/56	56/56, 44/44×3	2328 塑化良好,熔体挤出均匀,滤网有大量GF沉积
5 [#]	56/56A, 72/72×3, 64/64×2, 56/56, 44/44×3	45°/5/72×2,45°/5/56, 56/56,45°/5/72, 45°/5/56×2,45°/5/44, 45°/5/44L,44/44 44/22(L)	72/72×2,64/64,44/44×2, 45°/5/56,45°/5/44,45°/5/56, 56/56,ZME14/28×2, 44/44,44/22(L)	72/72×2, 64/64×2, 56/56	56/56, 44/44×3	2328 塑化良好,熔体挤出均匀

数量、位置对塑化过程有重要的影响,由于 1[#] 螺杆组合在塑化末端缺少反向剪切块,返料不足导致塑化不充分。4[#] 螺杆组合由于 GF 剪切块过少导致剪切不完善,长 GF 过多导致在多空滤板上沉积,沉积到一定程度影响熔体通过,造成熔体挤出不均匀。2[#], 3[#] 及 5[#] 螺杆组合的塑化良好且熔体挤出均匀。

2.2 对 GF 长度及分散效果的影响

图 1 为 5 种不同螺杆组合对 GF 增强 PET/PBT 共混物中 GF 长度及分散效果的影响。



螺杆组合: a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]

图 1 5 种不同螺杆组合对 GF 增强 PET/PBT 共混物中 GF 长度及分散效果的影响

由图 1 可见,采用 1[#] 螺杆组合,挤出产物中的 GF 分散不好,有大量成束的未完全分散的 GF 存在,这与 1[#] 螺杆组合的树脂塑化不好有关。塑化不好的树脂黏度较高,对 GF 的浸润性不好;采用 2[#] 螺杆组合,挤出产物中的 GF 分散较好,且长度适中;采用 3[#] 螺杆组合,挤出产物中有大量被切的很短、很细碎的 GF 存在。这是由于 90° 剪切块对 GF 强的剪切作用导致的;采用 4[#] 螺杆组合,挤出产物中有很多长度接近 0.8 mm 的 GF,说明 4[#] 螺杆组合对 GF 的剪切较弱,导致大量长 GF 的存在,另外 GF 的分散效果差,有未分散的成束 GF 存在;采用 5[#] 螺杆组合,挤出产物中 GF 长度基本在 0.3 ~ 0.5 mm, GF 长度适中且长度分布比较均匀。

2.3 对力学性能的影响

表 3 列出了 5 种不同螺杆组合的 GF 增强 PET

/PBT 共混产物的力学性能。

表 3 5 种不同螺杆组合的 GF 增强 PET/PBT 共混物的力学性能

项目	编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
拉伸强度 / MPa	109	98	103	124	122
弯曲强度 / MPa	165	154	160	175	172
弯曲弹性模量 / MPa	8130	7605	8230	9865	9780
悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	10.8	9.7	14.5	14	14

对于增强级的工程塑料, GF 长度及分布对产物的力学性能有关键性的影响。另外,影响增强材料的另一个重要因素是树脂的塑化状况,从加 GF 口可以大致判断生产过程中树脂的塑化状况,需要说明的是,塑化不良将导致树脂与增强 GF 的弱结合,对最终增强共混产物的性能产生影响,但是过强的剪切塑化,将导致树脂分子量的降解断链,分子量降低,最终也会降低产物的各项性能,而平行双螺杆挤出机的螺杆组合方式,尤其是塑化段和剪切段的螺杆组合方式对上述状况都有重要的影响,最终也会反映到产物的性能上。

对比表 3 中的各项数据可见,1[#] 螺杆组合制备的材料各项力学性能均较低,这主要是由于树脂塑化不良,树脂对 GF 浸渍效果不好,GF-树脂界面的粘接强度不高,所以材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量和悬臂梁缺口冲击强度都不高。这可能是因为在高温下,粘接强度不高导致 GF 较容易滑移造成的。

由 GF 进料口可观察到,经过塑化段的剪切塑化后,2[#] 螺杆组合对树脂的剪切塑化是充分的,不但没有未塑化的树脂颗粒存在,而且熔体黏度也很低,这对于 GF 浸润是有利的。但是由表 3 可以看到,制备产物的力学性能也不高,甚至不及 1[#] 螺杆组合的塑化不良产物的高。这是由于 2[#] 螺杆组合塑化段末端有一段 90° 剪切块,90° 剪切块是剪切塑化能力最强的剪切方式,这种剪切方式对物料没有输送作用,只有强力剪切作用,容易造成塑化过度,树脂分子断裂降解严重,分子量降低,材料性能劣化。

3[#] 螺杆组合将 2[#] 螺杆组合塑化段中的 90° 剪切块改为反向 45° 剪切块,具有适中的剪切塑化。但由于剪切段中 90° 剪切块的存在,造成对 GF 的强力剪切,导致 GF 平均长度过短,过短的 GF 长度造成材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量都较低。由于 90° 剪切块的强力剪切, GF 长度分布更均匀,故 3[#] 螺杆组合制备的产物悬臂梁缺口冲击强度较高。

4[#] 螺杆组合具有与 3[#] 螺杆组合相同的塑化段

螺杆排布方式,所以对树脂的剪切塑化适中,将剪切段中的 90° 剪切块拿掉后,对 GF 的剪切大大减弱,GF 长度大大提高,制备的材料拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量都得到提高,悬臂梁缺口冲击强度也较高,但挤出造粒过程的工艺性不好,经常出现频繁堵机头,挤出工艺不畅,分析原因发现,堵机头的现象是过长的 GF 在分流板上沉积造成的,这说明 4[#] 螺杆组合方式剪切段对 GF 的剪切强度不够,所以也不可取。

5[#] 螺杆组合具有与 3[#] 螺杆组合相同的塑化段螺杆排布方式,所以对树脂的剪切塑化适中,对于剪切段的排布方式,5[#] 螺杆组合在 4[#] 螺杆组合基础上,在剪切段中增加了 1 段弱剪切块 (45° / 5 / 56),实验结果表明,5[#] 螺杆组合具备适中的剪切塑化及适中的 GF 长度,制备的共混物的综合性能都较高,且工艺性好,熔体挤出均匀流畅,是最优的螺杆组合方式。

2.4 对热性能的影响

表 4 列出了 5 种不同螺杆组合的 GF 增强 PET / PBT 共混物的热变形温度。

表 4 5 种不同螺杆组合的 GF 增强 PET / PBT 共混物的热变形温度

项目	编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
热变形温度 / °C (1.82 MPa)	175	176	189	184	188

对比表 3 中的数据可以看出,1[#] 螺杆组合制备的 GF 增强 PET / PBT 共混物的热变形温度较低。这是因为树脂在塑化段的塑化不良,GF 浸润不充分且分散不好,GF-树脂界面强度不高,从而导致共混物的热变形温度降低。2[#] 螺杆组合对树脂的塑化过度,树脂分子断裂降解严重,分子量降低,材料性能劣化,同样导致共混物的热变形温度降低。3[#] 螺杆组合的挤出共混物具有最高的热变形温度,由 2.3 节的分析可知,3[#] 螺杆组合具有适中的剪切塑化,对增强 GF 剪切能力强,GF 在树脂中的分散更好且 GF 长度分布更均匀,但 GF 的平均长度更低,说明热变形温度高低与 GF 长度分布均匀性及其在树脂中的分散程度关系更密切。4[#] 螺杆组合挤出共混物的热变形温度比 3[#] 螺杆组合有所降低,这与 4[#] 螺杆组合方式剪切段 GF 剪切分散强度不够,GF 在树脂中分散不好有关。5[#] 螺杆组合具备适中的剪切塑化及适中的 GF 长度,制备的共混物的热变形温度较高。

3 结论

(1) 采用双螺杆挤出机制备 GF 增强 PET / PBT

共混物,螺杆组合方式对挤出工艺有重要影响,采用合理的螺杆组合可获得对基体树脂适中的剪切塑化强度和 GF 长度及良好的 GF 分散,从而保证挤出过程的顺利进行。

(2) 螺杆组合方式对 GF 增强 PET / PBT 共混物的力学及热性能有重要的影响,采用合理的螺杆组合可获得综合力学及热性能最佳的 GF 增强 PET / PBT 共混物。

参考文献

- [1] 付学俊,卢立波,朱文,等. 阻燃增强 PBT / PET 合金的性能研究[J]. 塑料工业,2012,40(9):41-43.
Fu Xuejun, Lu Libo, Zhu Wen, et al. Properties study of reinforced and flame retardant PBT / PET alloys[J]. China Plastics Industry, 2012,40(9):41-43.
- [2] 张彦,张喻,陈彦模. PBT / PET 共混体系相容性的研究[J]. 合成纤维工业,2006,29(1):32-34.
Zhang Yan, Zhang Yu, Chen Yanmo. Study on compatibility of PBT / PET blend systems[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2006, 29(1):32-34.
- [3] 童玉华,刘佑习,葛敬银,等. 玻璃纤维增强 PBT / PET 共混复合体系的力学性能[J]. 高分子材料科学与工程,1996,12(6):105-109.
Tong Yuhua, Liu Youxi, Ge Jingyin, et al. Mechanical properties of PBT / PET blends reinforced by glass fibre[J]. Polymer Material Science and Engineering, 1996, 12(6):105-109.
- [4] 袁文,李健,隋铁巍,等. PBT / PET 合金研究进展[J]. 塑料工业,2008,36(6):4-5.
Yuan Wen, Li Jian, Sui Yiwei, et al. Progress in research on PBT / PET alloy[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(6):4-5.
- [5] 吴昊,杨春兵,高志秋,等. 双螺杆挤出机螺杆组合对 GFRPA66 力学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2005,33(11):61-64.
Wu Jiong, Yang Chunbing, Gao Zhiqiu, et al. Influence of screw assemble of co-rotating twin screw extruder on mechanical property of GFRPA66[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33 (11):61-64.
- [6] 刘志刚,杨云波. 同向双螺杆挤出机螺杆元件组合及其应用[J]. 工程塑料应用,2001,29(5):33-35.
Liu Zhigang, Yang Yunbo. Screw elements combination of co-rotating twin-screw extruder and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(5):33-35.
- [7] 赵锋,罗兵,江波,等. 啮合同向双螺杆 3 种构型的模拟分析和实验研究[J]. 化工机械,2010,37(1):5-10.
Zhao Feng, Luo Bing, Jiang Bo, et al. Simulative analyses and experimental researches of three forms of the kneading equidirectional twin screws[J]. Chemical Engineering & Machinery, 2010, 37(1):5-10.