

增强阻燃改性 PBT 泛红现象的研究

黄 娟

(仪化集团公司工程塑料厂, 仪征 211900)

摘要 分析了白色增强阻燃改性聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)泛红的原因,研究了工艺参数对改性PBT泛红的影响。结果表明,提高负荷、优化负荷/转速比、改变进料途径等均不能有效改善泛红现象;而通过降低布斯挤出机均化段的机筒温度可改善改性PBT的泛红现象,得到基本符合性能要求的改性PBT。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 泛红 熔体温度 布斯挤出机

仪化集团公司工程塑料厂在采用国产玻璃纤维(玻纤)替代进口玻纤生产增强阻燃改性聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)时发现,白色增强PBT曾一度出现泛红现象。节能灯是PBT重要的应用领域之一,其对色泽的要求极为苛刻,因此,泛红现象成为增强PBT国产化的瓶颈。笔者详细分析了引起增强PBT泛红的原因,并从工艺角度进行了多次试验,找到了改善泛红现象的较为有效的方法。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: 特性粘度(1.000 ± 0.015) dL/g, 仪化集团公司工程塑料厂;

短切玻纤: 13 μm × 3 mm, 巨石集团有限公司;

其它辅料: 市售。

1.2 仪器、设备

电子拉力机: LR10K 型, 英国 Lloyd 公司;

冲击仪: CS-137 型, 美国 Atlas 公司;

燃烧箱: HVUL 型, 美国 Atlas 公司;

色差仪: Color 9000 型, 德国 Gardner 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: 011.4/40381 型, 德国 Gottfert 公司;

布斯挤出机: APC100 型, 长径比为 13, 瑞士布斯公司;

注塑机: JM/28MK-III 型, 香港震雄公司。

1.3 试样制备

将 PBT 与玻纤等辅料经失重式进料器计量, 分别从主进料口、侧向进料口加入布斯挤出机, 物料在挤出机中熔融、混合、均化后经铸带头挤出, 料条在水浴槽中冷却后, 切粒, 干燥, 最后利用注塑机成型为标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D638-95 测试;

弯曲性能按 ASTM D790-99 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D256-97 测试;

MFR 按 ASTM D1238-98 测试;

燃烧性能按 UL 94-96 测试;

色值按 Q/SHYH 08.4413-2000 测试。

2 布斯挤出机的特性

布斯挤出机属单螺杆挤出机, 但其工作原理却与普通单螺杆挤出机不同。该螺杆螺纹的每一圈被分成 3 段, 形成“捏合螺棱”, 螺棱与固定在机筒上的捏合齿相互啮合。螺杆在旋转的同时进行着轴向往复运动, 在这种双重运动状态下, 物料不仅在每个捏合齿与螺棱的 4 个不规则侧面间受到剪切, 而且进行着重新取向。与普通单螺杆挤出机、双螺杆挤出机相比, 这种径向和轴向的捏合产生了极好的混合效果。布斯挤出机特殊的工作原理使混炼过程能在常压下进行, 混合能在较短的螺纹长度内完成, 同时物料停留时间也较短。通常将挤出机分为 4 段, 如图 1 所示, 第 1 段为进料段, 第 2 段为熔融段, 第 3 段为混合段, 第 4 段为均化段。布斯挤出机有主、侧两个进料口, 它们分别处于挤出机的进料段与混合段。一般 PBT 由主进料口加入, 在机械剪切作用下熔融, 而玻纤等辅料从侧向进料口加入, 在混合段与 PBT 熔体进行混合。在均化段, 由于物料滞料产生的部分低分子物被真空泵抽出。机筒第二、三、四段熔体温度可分别用 K_1 、 K_2 、 K_3 表示。



图 1 布斯挤出机剖面图

3 泛红原因分析

在制备增强 PBT 的过程中, 由于所用国产玻纤

的分散性等性能不如进口的玻纤,导致玻纤与其它材料的混合质量下降,料条表面有浮纤,且铸带头处有玻纤析出,致使制品性能下降。为解决该现象,在不改变其它工艺参数的前提下,将螺杆转速由 220 r/min 提升至 280 r/min,虽然此时增强 PBT 的表观与内在性能基本达到要求,但制品却出现泛红现象。这是因为螺杆转速的提高使得布斯挤出机内 PBT 的熔体温度上升,特别是在混合段 PBT 的熔体温度从 279℃ 上升至 291℃。在如此高的温度下,增强 PBT 及某些助剂热分解的可能性加大;而 PBT 的熔点为 220 ~225℃,加工温度范围为 250 ~265℃。若温度超过 288℃,即使增强 PBT 在机筒内的短暂停留也将导致 PBT 物理性能的降低或出现分解等现象。

另外在温度高于 286℃ 时,增强 PBT 料中的微量杂质可能会引发阻燃剂十溴联苯醚的部分热分解^[1,2]。因此,可以认为 PBT 及阻燃剂的热分解是造成增强 PBT 泛红的原因。

4 解决泛红现象的途径

解决增强 PBT 泛红现象的主要途径有两条:(1)在不改变配方的情况下,进行工艺优化,以降低熔体温度;(2)优化配方,选择更耐高温的助剂。其中工艺优化是目前改善泛红现象最有效、最快速的方法。笔者从提高负荷、优化负荷/螺杆转速比、改变进料途径、优化机筒温度等 4 个方面进行工艺参数调整,下面分别加以分析与讨论。

4.1 提高负荷

负荷主要取决于挤出机的进料量,同时与螺杆形状及其转速有一定的关系。当螺杆形状一定时,负荷越高,物料停留时间越短,熔体温度越低。因此,试图通过提高负荷来降低熔体温度。

在不改变其它工艺参数的前提下,通过提高负荷来考察不同负荷对 PBT 熔体温度的影响,其结果见表 1。由表 1 可见,随着负荷的增加,增强 PBT 在熔融段、混合段的熔体温度变化不大,而在均化段的熔体温度明显下降,从 291℃ 下降到 273℃。

表 1 不同负荷下挤出机各区段的熔体温度			
项 目	负荷/kg·h ⁻¹		
	500	600	700
K ₁ /℃	246	247	245
K ₂ /℃	268	266	260
K ₃ /℃	291	286	273

注:玻纤质量分数为 20%,螺杆转速 280 r/min。

不同负荷下所得制品的性能及指标要求列于表

2。由表 2 可知,负荷为 500 kg/h 时,颜色分量 a、b 值较标准值偏大,所以制品的颜色发红。负荷升至 700 kg/h 时,a、b 值降低,与标准值比较接近,色泽基本达到要求,但阻燃性能不合格,为 UL 94 V-2 级,且冲击强度降至 89 J/m, MFR 从 15.1 g/10 min 降至 12.3 g/10 min。这是因为随着负荷增大,单位时间内通过挤出机的物料流速加大,物料所受的热历程减短,因此制品色值有所好转;负荷增大,单位体积物料所受剪切作用减小,熔体粘度增大,阻燃剂及玻纤在 PBT 中很难分散均匀,因此阻燃性能不合格;玻纤长度分布范围宽,导致冲击强度及 MFR 下降。

表 2 不同负荷下制品的性能及指标

项 目	指标	负荷/kg·h ⁻¹		
		500	600	700
色 值	a	0.12	1.10	0.90
	b	4.50	7.20	6.50
	L	85	85	86
拉伸强度/MPa	112	110	114	116
断裂伸长率/%	2.3	2.5	2.6	2.1
弯曲强度/MPa	165	167	168	163
弯曲弹性模量/GPa	5.7	5.7	5.8	5.8
悬臂梁缺口冲击强度/J·m ⁻¹	98	94	93	89
MFR/g·(10 min) ⁻¹	15.7	15.1	13.5	12.3
燃烧等级	V-0	V-0	V-0	V-2

由此可知,片面的提高负荷虽然可以改善泛红现象,但使物料分散混合效果变差,难以得到合格的制品。

4.2 优化负荷/螺杆转速比

负荷与螺杆转速是相互关联的两个工艺参数。提高负荷,熔体温度下降,为保证物料的混合均匀,螺杆转速亦应相应提高。因此若要生产出质量合格的制品,必须找到负荷与转速的平衡点。

将负荷从 500 kg/h 提高至 600 kg/h,同时将螺杆转速从 280 r/min 提升至 300 r/min,试验结果列于表 3。

表 3 提高负荷、提高转速的试验结果

项 目	负荷/kg·h ⁻¹	
	500	600
K ₁ /℃	246	241
K ₂ /℃	247	247
K ₃ /℃	284	282
挤出机螺杆转速/r·min ⁻¹	280	300

由表 3 可知,均化段熔体温度变化不明显,制品泛红现象没有得到明显改善,经分析测试,制品质量

不合格。目前看来,通过优化负荷/螺杆转速比来达到既能降低熔体温度又能保证物料混合均匀的目的比较困难。

4.3 改变加料途径

据文献[3]报道,在两段连续挤出机的混合段,未加入玻纤的PBT熔体温度仅有较慢上升,而加入玻纤后物料的粘度上升,熔体温度也快速提高。图2示出纯PBT及玻纤增强PBT的加料方式及其在布斯挤出机熔融、混合段的熔体温度。

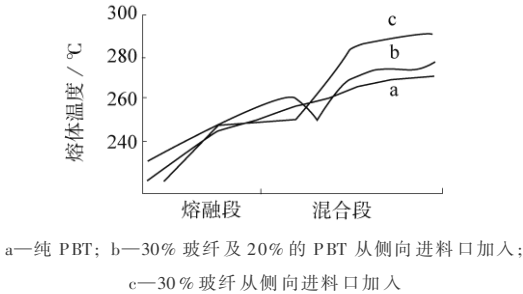


图2 纯PBT及玻纤增强PBT的不同加料方式及其在布斯挤出机熔融、混合段的熔体温度

由图2可知,未加入玻纤的纯PBT从熔融段进入混合段,熔体温度缓缓上升,但变化不明显;将70%的PBT从主进料口加入、30%玻纤从侧向进料口加入后,增强PBT在混合段内的熔体温度上升很快(见图2中的c曲线),这意味着热分解的可能性很大;而将50%的PBT从主进料口加入,20%的PBT和30%的玻纤从侧向进料口加入(见图2中的b曲线)的进料途径可明显降低增强PBT的熔体温度。

试验表明,这种进料方式确实可明显降低增强PBT在均化段的熔体温度,使制品色泽得到改善。但由于在均化段熔体温度的降低,物料粘度上升,混合段物料输送阻力加大,造成熔融段熔体温度上升较大,从246℃上升至272℃。因此目前这种方法不能应用于布斯挤出机。

4.4 优化机筒温度

机筒熔融段为树脂提供熔融所需的能量,温度一般设定为比树脂熔点或软化点高20~40℃。而混合段、均化段的散热比吸热更重要,设定这两段的温度和树脂熔点相同或比树脂熔点低20~40℃。一般将机筒混合段、均化段温度均设为225℃,即与PBT的熔点相同。为了降低增强PBT的熔体温度,在生产稳定后将机筒均化段的温度由225℃降低至200℃,以增大在均化段的熔体与机筒的温度差,从

而更有利于均化段的散热,达到降低熔体在均化段的温度的目的。机筒温度优化试验数据见表4。由表4可知,调整机筒温度后,均化段熔体温度明显下降。

表4 优化机筒温度试验数据表			℃
项 目	优化前	优化后	
螺杆温度	230	225	
熔融段机筒温度	225	225	
混合段机筒温度	225	225	
均化段机筒温度	225	200	
K ₁	246	242	
K ₂	268	233	
K ₃	291	271	

注:玻纤质量分数为20%,负荷500 kg/h,螺杆转速280 r/min。

表5列出优化机筒温度后所得制品的性能及指标要求。由表5可知,机筒温度优化后,制品的a、b值分别降至0.20、4.90,与标准值0.12、4.50较为接近,目测制品泛红现象亦不明显。各项性能也与指标要求较为接近。由此可见,降低均化段机筒温度是改善泛红现象较为有效的方法。

表5 优化机筒温度后所得制品性能及其指标

项 目	指标	优化后
色 值	a	0.12
	b	4.50
	L	85
		86
拉伸强度/MPa	112	114
断裂伸长率/%	2.3	2.6
弯曲强度/MPa	165	168
弯曲弹性模量/GPa	5.7	5.8
悬臂梁缺口冲击强度/J·m ⁻¹	98	93
MFR/g·(10 min) ⁻¹	15.7	14.5
燃烧等级	V-0	V-0

5 结论

通过调整工艺参数可以改善增强PBT的泛红现象,得到性能符合要求的制品。提高负荷、优化负荷/转速比、改变进料途径不能有效改善增强PBT泛红现象;而通过降低均化段机筒温度可改善增强PBT的泛红现象,满足了用户对PBT色泽的要求,且得到其它各项性能基本符合要求的制品。因此降低均化段机筒温度是目前解决泛红现象比较迅速、有效的方法。

参 考 文 献

1 吕世光.塑料橡胶助剂手册.北京:中国轻工业出版社,1995.
2 欧育湘.阻燃高分子材料.北京:国防工业出版社,1987.
3 Stade K H. The production of glass fiber-reinforced poly (butylene terephthalate) on a continuous kneader. Polymer Engineering and Science, 1978, 18(2) : 107

RESEARCH OF SOLVING REDDENING PROBLEM OF REINFORCED FLAME RETARDANT PBT

Huang Juan

(Engineering Plastics Plant Yihua Group Corporation, Yizheng 211900, China)

ABSTRACT The reasons why white reinforced flame retardant poly(butylene terephthalate) (PBT) got red were analyzed, and the effects of process parameters on the reddening phenomenon of modified PBT were studied. The results showed that the reddening phenomenon couldn't be improved effectively by increasing load, optimizing load/screw rate ratio and changing inlet manner, while it could be improved by decreasing barrel temperature of Buss kneader homogenization section, and modified PBT essentially according with performance requirement was obtained.

KEYWORDS poly(butylene terephthalate) , reddening, melt temperature, Buss kneader

欢迎订阅《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	19
1990~1992	12	1.4	16.8	23
1993, 1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		600(优惠)	600(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	
合计	53		248(优惠)	200(优惠)

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 中国工商银行济南八一分理处
帐号: 1602001229014425546