

PBT 工程塑料生产中 MFR 的控制

汪 惠

(仪化集团公司工程塑料厂, 仪征 211900)

摘要 针对使用 BUSS 捏合机生产聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) 过程中出现的熔体流动速率(MFR) 与产品配方体系中低分子量 PBT 树脂用量间的异常关系进行了研究和分析。结果表明, 混炼加工 PBT 时, 产品的 MFR 取决于两个因素的综合作用, 一为产品配方中高、低粘度树脂的比例; 二为低分子量树脂对主机功率的影响。综合二者影响, PBT 的 MFR 与低分子量 PBT 用量关系近似为 $y = 0.0471x^2 - 3.6347x + 107.83$ 。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 工程塑料 熔体流动速率 低分子量 BUSS 捏合机

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) 工程塑料以其优异的综合性能, 广泛应用于电子电器接插件、节能灯、汽车配件上。由于各厂家制件不同, 注塑工艺不同, 对 PBT 工程塑料流动性的要求相差较大。通过多年的实践经验, 笔者摸索出在 PBT 产品配方体系中添加部分低分子量 PBT 树脂, 在不影响产品使用性能前提下, 可使 PBT 获得良好的加工性。低分子量 PBT 树脂用量可根据用户对性能的要求进行适当调整, 根据高分子理论知识和经验可知, 低分子量 PBT 树脂用量越多, 产品流动性越好。通常使用熔体流动速率(MFR) 来表征 PBT 工程塑料体系的流动性。但某一次使用 BUSS 捏合机生产 PBT 工程塑料时偶然发现, 随着低分子量 PBT 树脂用量的增加, MFR 不升反降。针对此问题, 笔者进行了详细的研究, 对 BUSS 装置有了更加深刻的认识, 总结出 PBT 的 MFR 与低分子量 PBT 用量的关系, 并且已应用于 PBT 工程塑料配方设计中。

1 实验部分

1.1 原料

PBT 树脂: L1082、L2100, 仪化集团公司工程塑料厂;

玻璃纤维: 无碱短切玻纤, 美国欧文斯康宁公司;

溴化聚苯乙烯: 美国大湖公司。

1.2 设备与仪器

捏合机: APC100 型, 瑞士 BUSS 公司;

烘箱: 100B 型, 韩国 LG 公司;

分析天平: AE200 型, 瑞士 METTLER 公司;

熔体流动速率仪: 0114 型, 德国吉玛公司。

1.3 工艺流程及条件

工艺流程为: 树脂 + 助剂 → 捏合 → 切粒 → 干燥 → 包装。

BUSS 捏合机使用常用的螺块组合生产 PBT 工程塑料。工艺条件为: 生产负荷 700 kg/h, 主机转速 330 r/min, 料筒温度 230、240、245 °C, 熔体泵温度 245 °C, 铸带头温度 240 °C, 熔体泵压力 0.8 MPa, 熔体泵转速 30 r/min。

1.4 步骤

(1) MFR 数据可靠性试验

MFR 测试的操作步骤全为人工操作, 数据有时偏差较大, 为了增加数据的可信度, 首先对 MFR 数据进行了再现性和重复性试验。选定 3 名操作者, 分 3 天进行测试, 每人每天做 6 个数据。

(2) APC100 型捏合机试验

此次选择 PBT 树脂用量不同的 6 个产品进行测试, 观察产品 MFR 与低分子量树脂含量的关系。每个品种生产 1 h, 分别在生产稳定后的 20、40、60 min 在切粒机下面进行取样, 同时做好工艺参数的记录。

1.5 测试方法

MFR 按 ASTM D 1238 测试。

2 结果与讨论

2.1 MFR 数据可靠性试验结果

表 1 为 PBT 产品的 MFR 测定数据。

表 1 中 001、002、003 分别表示三个操作者, 001-1 表示操作者 1 做的第一个样的平均值, 001、002、003 间的标准偏差反映了人为间的操作误差, 001-1、001-2、001-3 间的标准偏差反映的是操作者 1 做同一样品间的平行性, 对于同一个样品、同一个操作者在不同时间的测试标准偏差反映了数据的重现性。由表 1 可见, 三个操作者每天三个样品和平均三天的标准偏差较小, 即人为误差较小, 样品

表 1 PBT 产品的 MFR 测试数据 g/(10 min)

测试时间	001-1	001-2	001-3	标准偏差	002-1	002-2	002-3	标准偏差	003-1	003-2	003-3	标准偏差
第 1 天	46.9	47.7	49.1	1.11	49.4	48.9	47.9	0.76	46.8	48.0	47.5	0.60
第 2 天	47.8	47.6	46.4	0.76	47.4	49.0	48.1	0.80	47.7	47.6	47.1	0.32
第 3 天	47.7	48.4	47.6	0.44	47.9	47.8	48.3	0.26	47.8	47.1	47.6	0.36
标准偏差	0.49	0.44	1.35		1.04	0.67	0.20		0.55	0.45	0.26	

的重现性较好,因此混炼试验 MFR 测试结果具有可靠性。

2.2 APC100 型捏合机试验结果

据资料建立的数学模型可知,流动性是两个独立因子的函数,记作 $z = F(x, y)$, x 表示从外部对材料施加的力学刺激,即刺激因子, y 表示响应的物质因子,即物质因子, z 表示物质对这两种刺激响应^[1],这里用 MFR 表征。在生产中刺激因子主要包括生产负荷和主机的螺杆转速,经过多年的生产积累可知,MFR 与主机螺杆转速成正比,与负荷成反比。据高分子理论可知,当设备工艺参数和产品其它配方组分不变的情况下,产品 MFR 与低分子量 PBT 树脂的用量关系为低分子量树脂用量增加,产品 MFR 增加。

试验中,笔者加大了常用低分子量 PBT 树脂用量范围,发现 MFR 与低分子树脂用量的关系不是直线关系,而是一条曲线,如图 1 所示。

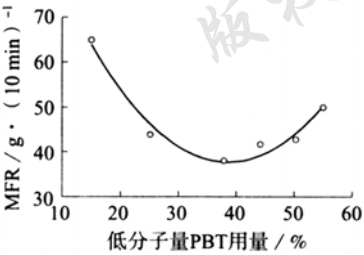


图 1 MFR 与低分子量 PBT 用量的关系

由图 1 可见,在低分子量 PBT 用量达到 38% 之前,体系的 MFR 随低分子量 PBT 用量增加而降低,在 38% 时达到最小值,而后随用量的增加,MFR 逐渐提高,两者之间的关系近似为公式(1):

$$y = 0.0471x^2 - 3.6347x + 107.83 \quad (1)$$

式中: y ——MFR, $g/(10 \text{ min})$;

x ——低分子量 PBT 用量, %。

这显然不符合高分子理论的规律。

为了对这个现象做个充分的说明,笔者把高、低分子量 PBT 树脂混合后,直接测试 MFR,观察未经混炼的混合树脂的 MFR 与低分子量 PBT 树脂用量的关系,如图 2 所示。

由图 2 可见,产品 MFR 与低分子量 PBT 用量的

关系为一部分向上抛物线的曲线。

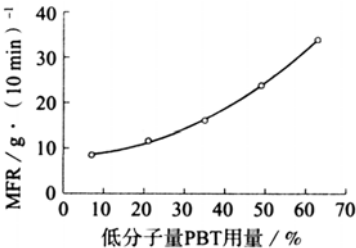


图 2 未混炼时 MFR 与低分子量 PBT 用量的关系

根据高分子理论的解释,高聚物的粘流不是整个高分子链的相对滑移,而是各链段分段运动的结果,在外力作用下,特性粘度低的熔体由于分子量较小,要克服的内摩擦力较小,MFR 较大。因此产品组分中,低分子量树脂用量越多,产品的 MFR 越大。PBT 高、低分子量树脂混合但未经混炼时,产品的 MFR 与 PBT 低分子量树脂用量的关系符合高分子理论。

从上述分析可知,可能是由于混炼设备的原因,造成了产品 MFR 与 PBT 低分子量树脂用量的特定关系,为此考察了主机功率与低分子量 PBT 用量的关系,如图 3 所示。

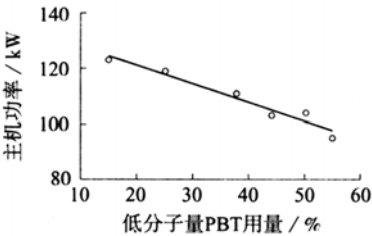


图 3 主机功率与低分子量 PBT 用量的关系

由图 3 可见,主机功率与低分子量 PBT 用量呈线性关系。随着低分子量 PBT 用量的增加,固体 PBT 粒子熔融所需的剪切力减少,因此主机功率呈直线下降趋势,功率的下降,使产品降解减少而使 MFR 下降。

图 4 为 MFR 与主机功率的关系。

由图 4 可见,MFR 与主机功率成线性关系,主机功率低,产品的 MFR 也低。这主要是主机功率下降,可使产品降解减少,进而使 MFR 下降。

综合图 3、图 4 可知,随低分子量 PBT 用量的增

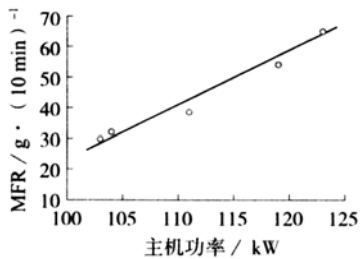


图4 MFR与主机功率的关系

加,产品的MFR下降。

由上述分析可知,PBT工程塑料的混炼加工是经历一次热历程的过程,产品的流动性取决于两个因素的综合作用:一为高、低粘度树脂的比例,随着低分子量PBT用量的增加,MFR上升;二为低分子量PBT对主机功率的影响,由于低分子量树脂用量的增加,引起主机功率的下降,降解减少,进而造成MFR的下降。当低分子量PBT用量小于38%时,第二种因素影响较大;当低分子量PBT用量大于38%时,第一种因素起主要作用。由此造成MFR先降后升的趋势。

2.3 APC100型捏合机的结构分析

BUSS捏合机在结构上与单螺杆挤出机有很大不同,正是由于结构上的不同,才使产品MFR与PBT树脂用量的关系有独特性。BUSS捏合机螺杆上的螺纹不是连续的,螺纹每转一圈,中断三次。机筒内表面按一定规律安装着三排可调整的捏合销钉,螺杆由不同元件组成,成积木式套在芯轴上。其螺杆结构可分为四段:第一段为进料段,第二段为熔融段,第三段为混合段,第四段为均化段。在进料段,当物料加入到螺杆后,螺杆的回转和往复运动使螺杆的开始部分将物料压实;在熔融段,螺杆的回转和往复运动所产生的与销钉之间的相对运动使带入螺纹与销钉间的物料承受剪切,产生剪切热,和料筒的传热一起促进了熔融;混合段和均化段主要是对阻燃剂和玻纤的分散。

BUSS捏合机的关键技术在于其螺块的组合,若螺块组合“过硬”,物料受到较强的剪切,熔体内部温度大幅升高,产生的热降解会加速PBT分子量的

降低;若螺块组合“过软”,物料在捏合机中不能充分地熔融和混合。

由于BUSS捏合机中物料所需80%的热量来自于剪切热^[2],所以在APC100型捏合机中,物料可在较短的时间和距离内完成熔融,同时PBT熔体会因此处的剪切而产生高温大量降解。熔体粘度越高,受到设备剪切力越大,熔体的温度越高,因此混炼产品中由于熔体热降解而使其MFR增大的因素不可忽视。

2.5 验证

在此次生产中对MFR与PBT低分子量树脂用量的函数关系进行验证,根据公式(1)可知,当PBT低分子量树脂用量为52%时,产品MFR为46.2 g/(10 min)。在生产稳定后,每隔0.5 h取样一次测试MFR,共取6个试样,测试值如表2所示。

表2 MFR预测值与实测值对比

MFR 预测值 / g · (10 min) ⁻¹	MFR 实测值 / g · (10 min) ⁻¹		预测值与实测值 的标准偏差
	分批测试值	平均值	
46.2	46.2	47.2	0.81
	48.6		
	48.0		
	47.3		
	46.5		
	46.3		

由表3可见,按照经验公式(1)计算的MFR预测值与此次生产实测值相差不大。当然用于产品生产和配方设计中MFR的控制时,还需进一步试验论证。

3 结语

使用BUSS捏合机加工PBT工程塑料时,产品的熔体流动速率取决于两个因素的综合作用,一为产品配方中高、低粘度树脂的比例;二为低分子量PBT对主机功率的影响。将统计数据拟合成公式,可以预测产品的MFR值,对产品质量过程控制和产品配方设计起到较好的指导作用。

参考文献

1 日本高分子学会. 塑料合金. 北京: 中国轻工业出版社, 1992.
2 耿孝正, 张沛. 塑料混合及设备. 北京: 中国轻工业出版社, 1992.

MFR'S CONTROL IN THE PRODUCTION OF PBT ENGINEERING PLASTICS

Wang Hui

(Engineering Plastics Plant, Yihua Group Corp., Yizheng 211900, China)

ABSTRACT The irregular relationship between the melt flow rate (MFR) and PBT resin content in the product compounding system during the production of PBT engineering plastics in BUSS kneader was researched and analyzed. The result showed that the product MFR depended on the combined effect of two factors during the mixing of PBT plastics, one being the proportion of the high and

low viscosity resins and the other being the influence of the low molecule weight resin on the power of the main machine. Synthesizing the effect of the two factors, the relationship between the MFR of PBT and the content of the low molecule weight PBT is approximately $y = 0.0471x^2 - 3.6347x + 107.83$.

KEYWORDS polybutylene terephthalate(PBT), engineering plastics, melt flow rate(MFR), low molecule weight, BUSS kneader

塑料助剂工业方兴未艾

塑料助剂工业在我国已有 40 多年的历史,它是随着塑料工业的发展应运而生并快速发展起来的。我国近年来加大了塑料助剂的研发力度和深度,生产和消费量不断提高,但与发达国家相比还有相当的差距。

国内外发展前景乐观

全球各种塑料助剂年总消耗量超过 800 万 t,总销售额近 200 亿美元。其中北美、西欧、日本三地区是全球消耗量最大的地区。我国塑料助剂生产能力约为每年 120 万 t,消费量 72 万 t/a,由于中国经济以高速度领跑世界,业内人士乐观预测,近几年,我国塑料助剂年均增长率将保持在 10% 左右,远远高于世界塑料助剂 4% 的年均增长率。特别是随着材料革命的步伐加快,航天、电子、农业、建筑、汽车、包装以及高科技领域对塑料的需求日益增加,我国塑料助剂市场潜力巨大,前景十分广阔。

增塑剂在所有塑料助剂中用量最大。全球增塑剂总产能约 700 万 t,我国约为 100 万 t,全球总消耗量约 500 万 t,占助剂总量的 60% 以上。增塑剂以综合性能佳、价格优的邻苯二甲酸酯为主,世界四大生产和消费国家和地区——美国、西欧、日本、中国的消费量占 70% ~90%。

阻燃剂在塑料助剂中发展最快,是塑料加工助剂仅次于增塑剂的第二大品种,目前应用最广的是氯系、溴系、磷及卤化磷系、无机系等。美国是世界上最大的阻燃剂生产和消费国,年消耗量近 40 万 t,其中无机系阻燃剂约占一半。我国阻燃剂产量约为 6 万 t,其中氯系阻燃剂为 5 万 t,占总产量的 83%。从产品结构看,国外无机系阻燃剂占消费总量的 40% ~60%,我国以有机卤素类为主,其结构极不合理,同国外差距很大。

热稳定剂与 PVC 树脂的诞生和发展同步,目前全球年消费量约为 50 万 t,主要品种有铅盐类、有机锡、金属皂类、复合稳定剂和有机助剂等。热稳定剂在各国的消费结构不尽相同,在美国,复合稳定剂中总消费量的 40% ~50%,有机锡占近 40%;我国热稳定剂产量在 7 万 t 以上,其中铅盐类占 39%,硬脂酸盐类占 35%,有机锡类占 5%,复合液体类占 10%,其余占 8%。由于我国重金属盐类热稳定剂超过 70%,这种结构有悖于环保要求,调整迫在眉睫。

目前,全球 PVC 抗冲改性剂年消费 40 万 t 以上,以 ACR、MBS 为主。其中 ACR 耗量 16 万 t, MBS 耗量 15.5 万 t,这两类占抗冲改性剂总量的 77%。我国则以生产低效能的 PE-C 为主,性能优良的 ACR、MBS 极少。

此外,其它塑料助剂如抗氧剂、抗静电剂、光稳定剂、发

泡剂、偶合剂、成核剂、生物抑制剂等也被广为应用,但相对用量较少。

功能改性研究成热点

通过加入塑料助剂,可改善塑料制品的物理力学性能,如成核剂可通过改变树脂的结晶行为,达到缩短成型周期、提高制品性能的目的。

降解剂是一类环保型的新功能助剂,主要用来解决“白色污染”问题。为适应世界范围内环保呼声的日益高涨,降解剂的研究与开发将继续保持较快的发展势头。红外线阻隔剂是一种保温棚膜的功能性助剂,主要用于保持温室内的温度恒定,在夜间防止温室因红外线辐射而造成的热量损失,在午间可部分抑制直射在大棚上的红外线。除无机化合物作为红外线阻隔剂外,近年来日本、西欧已倾向于对有机保温剂的研究,因为它与树脂相容性好,吸收和阻隔红外线能力强,同时不会影响棚膜的透光性,因此,有机红外线阻隔剂将是未来的重要研究方向。

抗氧剂要求专用化和高效化;受阻胺光稳定剂(HALS)由于其官能团为强碱性,因而在酸性体系中表现出一定的对抗效应,使其性能有所下降,近年来用 HALS 稳定的大棚农膜因接触酸性物质而导致爆棚的事件时有发生,因此低碱化成为 HALS 研究的重要方向;在工程塑料领域广为应用的紫外线吸收剂的开发显示出耐热、高效和低着色等特征。

低毒环保是方向

铅、镉热稳定剂,含铅、铬无机着色剂等属毒性助剂,不符合当前的环保要求,取缔在所难免,目前有关替代产品的开发异常活跃。尽管这些助剂价格低廉且还占主导地位,但环保助剂已是大势所趋。在阻燃剂中,无卤阻燃剂的开发和应用进程加快,氮磷系品种开发也十分活跃,这主要是因为它们安全卫生无害,并具有良好的抑烟性。另外,粉状剂型易引起粉尘污染,易挥发、易抽出、易迁移的助剂很难达到卫生许可标准,其替代品也呼之欲出。

与此同时,在欧洲,“一站”式包装已受到广泛欢迎。此技术是指将各种助剂按适当比例与方法复合混配,组成具有某种特性的体系,使用户不必分类添加,简化了添加和计算过程,使制品具有优异的物理性能,是今后发展方向之一。Cardinal 公司开发的 SL-25 是一个具有代表性的品种,它是由丁基锡稳定剂、石蜡、硬脂酸钙和氧化聚乙烯共混得到润滑/热稳定“一站”式包装品种。Chemson 公司的 Naftomix 和 Naftosafe 也是“一站”式包装的稳定剂与润滑剂。英国的 Akcros 公司已着手开发适用于硬质 PVC 的非金属热稳定剂,以满足欧洲的环保要求。(毕家立)