

三螺杆挤出共混聚酰胺 66/聚苯醚的工艺参数优化分析

杨昆晓¹ 信春玲¹ 姜李龙¹ 黄 英¹ 何亚东^{1,2*}

(北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 高分子材料加工装备教育部工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 基于具有高黏度比的聚酰胺 66/聚苯醚共混体系,研究了倒三角排列的三螺杆挤出机(TTSE)的工艺参数对共混物混合效果的影响。通过 Box-Behnken 响应面设计并分析实验结果,发现螺杆转速、产量和分散相占比对共混效果均有一定影响,通过工艺优化能够获得良好的分散效果;通过对比相同工艺下三、双螺杆挤(TSE)出机的共混效果,证明了拉伸流场对于共混效果和材料性能有明显的改善。

关键词: 三螺杆挤出机; 聚酰胺 66/聚苯醚; Box-Behnken 响应面设计; 工艺优化; 聚合物共混

中图分类号: TQ314. 248 **DOI:** 10. 13543/j. bhhxbzr. 2017. 03. 015

引 言

聚酰胺 66/聚苯醚(PA66/PPO)合金是一种应用广泛的聚合物共混材料,其结合了 PA66 的耐化学腐蚀性与易加工特性以及聚苯醚出色的尺寸稳定性与耐热性^[1-4]。但是由于 PA66 与 PPO 不相容,且具有较大的黏度和极性差别,因此很难通过简单共混手段获得良好的分散效果。为了改善 PA66/PPO 共混体系的分散效果,研究人员大多通过添加增容剂,如聚苯醚接枝马来酸酐(PPO-g-MAH)、苯乙烯接枝马来酸酐(SMA)等,来降低两相界面张力并增强界面结合,从而获得较小分散相^[5-10]。

PA66/PPO 挤出共混过程中,在螺杆组合中加入更多的高剪切元件对共混效果有一定的提升作用^[11]。但是由于 PPO 的黏度远高于 PA66,单纯提高剪切速率无法有效降低两相黏度差,且可能造成聚合物的降解而影响其性能或增大两相黏度差。对于高黏度比的共混体系,特别是分散相与基体黏度比大于 4 时,剪切场中体系毛细管数急剧上升,而在拉伸流场中共混体系的临界毛细管数更小,有利于获得更小的分散相粒径和更好的分散混合效果^[12-14]。因此,具有拉伸流场的混合设备更适于

PA66/PPO 合金的加工制备。倒三角形排列三螺杆挤出机(TTSE)是一种典型的具有拉伸流场的混合设备,由于 TTSE 流场的中心区具有收敛结构,因而使流场内产生了拉伸作用,另外 TTSE 具有的 3 个啮合区也使物料在流场中同时经历复杂的剪切作用,从而达到良好的分散与分布混合效果^[15-16]。

有关拉伸流场共混 PA66/PPO 合金的研究还未见报道,因此本文利用具有剪切-拉伸交变流场的 TTSE 对 PA66/PPO 体系进行共混工艺研究。通过 Box-Behnken 响应面法进行实验设计,分析 TTSE 的工艺条件与物料配比对 PA66/PPO 共混物相形态的影响,并通过工艺优化获得最优的分散效果与材料性能,以指导 PA66/PPO 合金及复合材料的加工制备。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚酰胺 66(PA66),EPR27,平顶山神马工程塑料有限责任公司;聚苯醚(PPO),LXR045,蓝星化工新材料股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

三角形排列三螺杆挤出机(TTSE),螺杆外径 35.2 mm,长径比 28,实验室自制;双螺杆挤出机(TSE),ZSK25-WLE,长径比 40,德国 WP 公司;注射成型机,HTF120X2,宁波海天塑料机械集团;万能材料试验机,XWW,承德市金建检测仪器厂;扫描电子显微镜(SEM),S4700,日本 Hitachi 公司。

收稿日期: 2016-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(51273019)

第一作者: 男,1990 年生,博士生

* 通讯联系人

E-mail: heyd@mail.buct.edu

1.3 试样制备

将 PA66 与 PPO 原料在 110 ℃ 下干燥 8 h 后,依据实验需求配比在高速搅拌机进行初混;将初混后的 PA66/PPO 共混物加入 TTSE,按实验设计工艺条件进行挤出、造粒。挤出机机筒温度设定从加料口到机头由 240 ℃ 逐渐升高到 280 ℃。

将挤出共混并切粒后的 PA66/PPO 共混材料 110 ℃ 干燥 3 h 后,经注塑成型为标准测试样条。注塑机温度从 260 ℃ 逐渐升高至 290 ℃,注射压力 70 MPa。

1.4 性能测试与结构表征

各实验组共混过程中,从挤出机机头截取挤出样条,在液氮中冷却 5 min 后脆断,将断面喷金后固定。使用 SEM 进行共混物相形态观察,加速电压为 20 kV,利用 Image J 1.41 图像分析软件处理各样品的 SEM 照片。利用式(1)计算得各样品的分散相数均颗粒直径 \bar{d}_n ,每个样品测量 300 ~ 400 个颗粒直径;利用式(2)、(3)计算得到粒径分布宽度指数 U , U 值越小说明混合越均匀。

$$\bar{d}_n = \frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i} \tag{1}$$

$$\bar{d}_v = \frac{\sum N_i d_i^4}{\sum N_i d_i^3} \tag{2}$$

$$U = \frac{\bar{d}_v}{\bar{d}_n} \tag{3}$$

式中, N_i 是粒径为 d_i 的分散相颗粒个数; \bar{d}_v 为体积平均粒径, μm 。

1.5 Box-Behnken 响应面设计

Box-Behnken 响应面分析法是一种广泛应用于包含较多影响因素的实验的分析统计方法,通过多元二次方程拟合可得到因素与响应间的函数关系,从而获得最优工艺。

挤出共混过程中,螺杆转速与产量是两个最主要的工艺参数,因此设定为实验因素;此外高黏度比共混体系的两相配比也是影响最终共混效果的重要因素,因此将分散相占比(PPO 为分散相)也作为实验因素。根据实验设备条件选取三因素的三水平如表 1 所示。为了研究工艺对 PA66/PPO 体系共混效果的影响,选取 \bar{d}_n 、 U 作为目标响应。

通过 Design Expert 8.0 实验设计软件进行三因素二响应 Box-Behnken 响应面设计,得到 17 组实验组合如表 2 所示。按顺序进行实验并将实验结果列

于表中,用于模型拟合与分析。

表 1 Box-Behnken 实验设计因素与水平

Table 1 Factors and levels for the Box-Behnken experimental design

水平	A:螺杆转速 N /r·min ⁻¹	B:产量 Q /kg·h ⁻¹	C:分散相占比 P (质量分数)/%
低(-1)	100	200	300
中(0)	4	8	12
高(1)	10	30	50

表 2 Box-Behnken 响应面实验结果

Table 2 Experiment results for the Box-Behnken experimental design

实验 编号	实验 顺序	螺杆转速/ r·min ⁻¹	产量/ kg·h ⁻¹	分散相 占比/%	U
1	7	100	8	50	5.95
2	10	200	12	10	4.46
3	15	200	8	30	2.01
4	2	300	4	30	2.46
5	6	300	8	10	3.22
6	11	200	4	50	3.72
7	17	200	8	30	1.37
8	13	200	8	30	2.01
9	9	200	4	10	4.35
10	8	300	8	50	10.48
11	4	300	12	30	2.48
12	5	100	8	10	8.81
13	12	200	12	50	4.17
14	3	100	12	30	3.69
15	1	100	4	30	3.13
16	16	200	8	30	2.07
17	14	200	8	30	1.96

2 结果与讨论

2.1 模型拟合

利用 Design Expert 8.0 软件,选用多项式分析方法对表 1 中数据分别以 \bar{d}_n 和 U 为响应值进行多项式方程拟合,发现拟合多项式模型均显著,即模型适合,则得到 \bar{d}_n 和 U 的二阶多项式拟合模型如下

$$\bar{d}_n = 1.30 - 0.13N - 0.025Q + 0.33P - 0.025NQ + 0.68NP + 0.13QP - 0.69N^2 - 0.31Q^2 + 1.14P^2$$

$$U = 1.88 - 0.37N + 0.14Q + 0.44P - 0.13NQ + 2.53NP + 0.085QP + 2.00N^2 - 0.94Q^2 + 3.23P^2$$

如表 3 所示,对模型进行方差分析,发现在所选取的变量因素变化范围内,两模型相关性良好,转速、产量和占比 3 个因素呈显著影响($P < 0.05$)。对于 \bar{d}_n ,因素 C、AC、 A^2 和 C^2 对其具有显著作用,表

明螺杆转速与分散相占比对共混过程中的分散混合效果影响较大;对于 U ,因素 AC、 A^2 、 B^2 和 C^2 均具有显著的影响,表明 3 个因素均对共混过程的分布混合效果具有一定关系。

表 3 \bar{d}_n 和 U 的回归模型方差分析
Table 3 Analysis of \bar{d}_n and U for the regression model

方差来源	平方和		自由度		均方		P 值	
	\bar{d}_n	U	\bar{d}_n	U	\bar{d}_n	U	\bar{d}_n	U
模型	10.86	94.12	9	9	1.21	10.46	0.0014	0.0004
A	0.13	1.08	1	1	0.13	1.08	0.2874	0.2094
B	0	0.16	1	1	0	0.16	0.8245	0.6086
C	0.85	1.51	1	1	0.85	1.51	0.0201	0.1458
AB	0	0.07	1	1	0	0.07	0.8752	0.7301
AC	1.82	25.6	1	1	1.82	25.6	0.0032	0.0003
BC	0.06	0.03	1	1	0.06	0.03	0.4424	0.8276
A^2	1.99	16.81	1	1	1.99	16.81	0.0025	0.001
B^2	0.41	3.74	1	1	0.41	3.74	0.0752	0.037
C^2	5.45	44.01	1	1	5.45	44.01	0.0001	<0.0001
残差	0.66	3.96	7	7	0.09	0.57		
失拟误差	0.66	3.62	3	3	0.22	1.21		0.0131
纯误差	0	0.34	4	4	0	0.08		
总差	11.52	98.08	16	16				

2.2 响应面分析与优化

根据方差分析结果发现,螺杆转速与分散相占比对 \bar{d}_n 影响显著,而产量对其影响较小,因此选定产量为 8 kg/h 时进行螺杆转速与分散相占比对粒径的响应曲面分析,如图 1 所示。可以看到,随着螺杆转速的提升, \bar{d}_n 值大幅下降,而在较高转速时粒径水平变化不明显,甚至略微增大。这是由于螺杆转速的提高直接提升了流场的剪切速率水平,随着剪切速率的增大 PA66 与 PPO 的黏度降低,两相黏度比也随之下降,因此粒径大幅减小;而随着螺杆转速持续提高,高剪切速率不能有效降低两相黏度比,因此分散相液滴不易破裂分散;同时,由于三螺杆挤出机具有更强的剪切作用,剪切生热使流场内温度波动增大,导致 PA66 发生热降解使两相黏度差增大,因此高转速下 \bar{d}_n 值略微增大。随着分散相占比的提高,粒径水平也呈先减小后增大的变化趋势。在 PPO 分散相含量较低时,由于 PA66 基体黏度较低,对剪切应力的传递效果较弱,影响了共混效果;而随着分散相占比提高,共混物黏度提高使 \bar{d}_n 值有

了一定下降;但随着 PPO 分散相的含量不断增加,界面相分离程度加剧,导致了界面间的滑移,从而不利于剪切与拉伸作用进行分散混合。

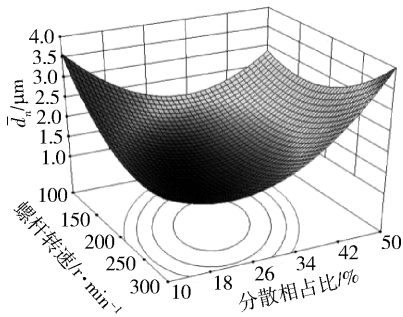


图 1 螺杆转速与分散相占比对 \bar{d}_n 的三维响应面图
Fig. 1 3D surface of the screw speed and the percentage dispersion on \bar{d}_n

3 个因素对 U 的交互影响如图 2 所示。可以看到,在大多数情况下螺杆转速的提高使 U 值明显降低,粒径分布更加均匀。这是由于高转速不但使剪切速率提高,也使流场中的分散相经历了更多的剪切作用,因此提升了分布混合效果。挤出产量的提

高使指数先升高而后下降,说明较低和较高的产量有利于分布混合。这是由于在较低产量下,物料在挤出机中的停留时间增加,因而经历了更多混合作用;而当产量达到较高的水平时,螺槽充满度提升并且流场内压力增大,因而使剪切和拉伸作用增强,从而使分布混合效果提升。同时,PPO 分散相占比的提高明显使 U 值增大,这是由于分散相含量的提高增大了共混的难度,并且因 PA66 与 PPO 的两不相容,更导致了界面间作用力降低,影响共混效果。

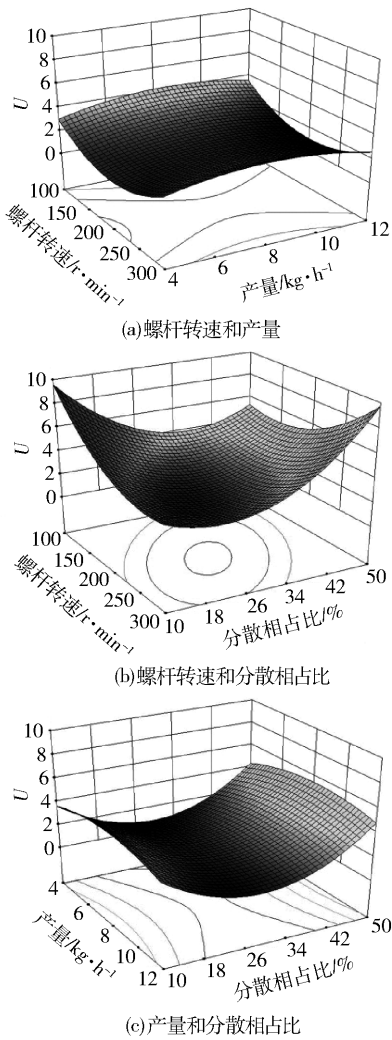


图2 螺杆转速、产量和分散相占比对 U 的三维响应面图

Fig. 2 3D surfaces of the screw speed, output and percentage dispersion on U

根据模型分析结果,选取最小的 \bar{d}_n 和 U 作为目标进行优化,旨在获得最优的共混效果。经预测分析得到最优工艺为:螺杆转速 238.53 r/min,产量 11.73 kg/h,PPO 分散相占比 23.45%。预测此条件下制得 PA66/PPO 共混物的 \bar{d}_n 为 0.96 μm , U 为 1.16。为了验证优化结果的可靠性,对优化工艺进

行了实验验证。

2.3 实验验证与对比分析

根据 Box-Behnken 响应面设计优化结果制备 3 组 PA66/PPO 共混物,并测算其 \bar{d}_n 和 U ,结果如表 4 所示。可以看到,两目标响应的预测值与实验值的偏差分别为 6.25% 和 1.72%,在可接受范围内,说明优化模型是可靠的。

表4 模型预测值与实验值对比验证
Table 4 Comparison of the experimental and predicted values of \bar{d}_n and U

来源	$\bar{d}_n/\mu\text{m}$	U	拉伸强度/MPa
预测值	0.96	1.16	—
实验值(三螺杆)	1.02	1.18	48.4 ± 2.5
对比值(双螺杆)	2.06	2.41	43.6 ± 3.2

为对比优化工艺下三、双螺杆挤出机对 PA66/PPO 体系的共混效果,使用双螺杆挤出机加工相同两相配比的样品,其 SEM 照片如图 3 所示。根据三螺杆挤出机优化转速 238 r/min 换算得出双螺杆挤出机螺杆优化转速为 371 r/min 以保证相同平均剪切速率;产量保持 11.73 kg/h 不变。

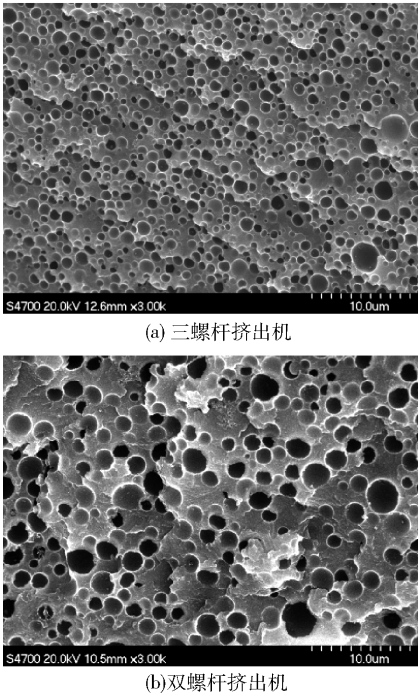


图3 优化工艺下不同设备制备的 PA66/PPO 共混物 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of PA66/PPO blends processed by different extruders with the optimal processing parameters

由图3可以发现,三螺杆挤出机共混样品平均粒径更小,而且分布更均匀。两样品相形态的差别说明流场作用形式的不同对共混过程影响显著。这是由于PA66/PPO两相黏度差大于4,因此相较于剪切作用,三螺杆挤出机中的拉伸作用对高黏度PPO相的分散混合更有效,而更小的分散相颗粒减少了基体的应力集中点,从而使三螺杆挤出机加工的样品具有更高的拉伸强度(表4)。此外,由于三螺杆挤出机长径比更短,降低了物料的停留时间,减少了热降解,也进一步提升了材料力学性能及稳定性。

3 结论

(1)对于 \bar{d}_n 的变化,螺杆转速和分散相占比的影响较为显著,但过高的螺杆转速会导致热降解从而影响共混效果;对于 U ,螺杆转速、产量的提高及分散相占比的降低均有助于获得更窄的粒径分布。

(2)以最优混合效果为目标,得到优化工艺参数为:螺杆转速238.53 r/min,产量11.73 kg/h,PPO分散相占比23.45%。

(3)在最优工艺条件下,三螺杆挤出机由于具有拉伸作用,其样品比双螺杆挤出机获得了更好的分散效果,也提升了其拉伸强度,因此三螺杆挤出机更适用于高黏度比共混体系的加工。

参考文献:

- [1] Li Y L, Xie T X, Yang G S. Effects of polyphenylene oxide content on morphology, thermal, and mechanical properties of polyphenylene oxide/polyamide 6 blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5): 2076–2081.
- [2] Li A D, Xie T X, Yang G S. Effect of Na^+ -MMT platelets on monomer casting polyamide 6/polyphenylene oxide blends [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207(23): 2180–2187.
- [3] Puskas J E, Kwon Y, Altstädt V, et al. Blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) with polystyrene-based thermoplastic rubbers: a comparative study [J]. Polymer, 2007, 48(2): 590–597.
- [4] Jana S C, Patel N, Dharaiya D. Compatibilization of PBT-PPE blends using low molecular weight epoxy [J]. Polymer, 2001, 42(21): 8681–8693.
- [5] Chiang C R, Chang F C. Polymer blends of polyamide-6 and poly(phenylene oxide) compatibilized by styrene-co-glycidyl methacrylate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(13): 2411–2421.
- [6] Chiang C R, Chang F C. Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly(phenylene oxide) (PPO) compatibilized by styrene-maleic anhydride (SMA) copolymer [J]. Polymer, 1997, 38(19): 4807–4817.
- [7] 武德珍, 战佳宇, 许桂连, 等. EPDM-g-MAH对PPO/PA6共混体系结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 126–129.
Wu D Z, Zhan J Y, Xu G L, et al. The effect of EPDM-g-MAH on the structure and properties of PPO/PA6 blends [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(4): 126–129. (in Chinese)
- [8] 江海亮, 应丽艳, 雷大喜, 等. 马来酸酐(MAH)接枝SEBS及其对PPO/PA6合金性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6): 979–983.
Jiang H L, Ying L Y, Lei D X, et al. SEBS melt grafted by maleic anhydride and its effect on the properties of polyphenylene oxide (PPO)/Nylon-6 alloy [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(6): 979–983. (in Chinese)
- [9] 王欣, 何亚东, 李刚, 等. 柠檬酸原位增容聚苯醚/尼龙66合金的研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8): 36–39.
Wang X, He Y D, Li G, et al. In-situ compatibilization of citric acid on PPE/PA66 blends [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8): 36–39. (in Chinese)
- [10] Chiou K C, Wu S C, Wu H D, et al. Compatibilization and elastomer toughening of polyamide-6 (PA6)/poly(phenylene ether) (PPE) blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(1): 23–32.
- [11] 梁文虎. 螺杆构型对聚苯醚(PPO)/尼龙66(PA66)合金影响的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012.
Liang W H. Influence of screw configurations on PPO/PA66 alloy [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012. (in Chinese)
- [12] Grace H P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems [J]. Chemical Engineering Communications, 1982, 14(3/4/5/6): 225–277.
- [13] Scott C E, Macosko C W. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending [J]. Polymer, 1995, 36(3): 461–470.
- [14] Kang J, Smith T G, Bigio D I. Study of breakup mechanisms in cavity flow [J]. AIChE Journal, 1996, 42(3):

649–659.

- [15] 庞军舰, 何亚东, 信春玲, 等. 三螺杆挤出机螺杆元件混合特性的数值研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(1): 103–108.

Pang J J, He Y D, Xin C L, et al. Numerical study on mixing characteristics of screw elements in three-screw extruders [J]. China Plastics, 2012, 26(1): 103–108. (in Chinese)

- [16] 姜李龙, 孙靖尧, 杨昆晓, 等. 三螺杆挤出机中剪切-拉伸交变流场对 PP/PE-HD 体系增韧效果的影响[J]. 中国塑料, 2016, 30(1): 86–91.

Jiang L L, Sun J Y, Yang K X, et al. Influences of three-screw extruders' shear-tensile alternating flow field on toughening effect of PP/PE-HD blends systems [J]. China Plastics, 2016, 30(1): 86–91. (in Chinese)

Optimization of processing parameters for the blending of polyamide-66/polyphenylene oxide using a triple-screw extruder

YANG KunXiao¹ XIN ChunLing¹ JIANG LiLong¹ HUANG Ying¹ HE YaDong^{1,2*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering; 2. Polymer Materials Processing Equipment Engineering Research Center, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of varying the processing parameters of a triangular array triple-screw extruder (TTSE) in polymer blending has been studied using polyamide-66/polyphenylene oxide (PA66/PPO) as an example of a typical polymer blend with high viscosity ratio. The Box-Behnken response design method was utilized to analyze the experimental results. The screw speed, output and percentage of dispersion were shown to have significant impacts on the morphology of the resulting blends. A finer dispersion of PA66/PPO blends was achieved after optimization analysis. A comparative study of a twin screw extruder (TSE) and TTSE in PA66/PPO blending showed that the extensional flow in the TTSE could efficiently improve the dispersion and mechanical properties of the resulting blends.

Key words: triple-screw extruder; polyamide-66/polyphenylene oxide (PA66/PPO); Box-Behnken response design; process optimization; polymer blending

(责任编辑: 汪 琴)