

超临界 CO₂ 辅助 PTFE/PP 挤出的研究

杜小刚 刘亚青 谢江波 马 春

(中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心,太原 030051)

摘要 研究了超临界 CO₂ 辅助聚四氟乙烯 (PTFE) /聚丙烯 (PP) 共混体系的挤出成型过程。结果表明,超临界 CO₂ 辅助挤出成型过程中,超临界 CO₂ 对 PTFE/PP 体系能起到一定的增韧作用,并且超临界 CO₂ 作为一种增塑剂,能降低 PTFE/PP 体系的粘度,改善体系的流动性和加工性。

关键词 超临界 CO₂ 聚四氟乙烯 聚丙烯 增韧 降粘

超临界 CO₂ (简称 SC - CO₂) 以其无毒、无味、不燃、便宜易得等特点而备受青睐。在高分子科学领域,它既可被用作各类聚合反应的介质^[1],又可利用其对聚合物的溶解和溶胀增塑能力及其随压力的可调节性而进行聚合物分级、成型和共混等。

SC - CO₂ 通常具有液体的密度与介电常数,因而具有常规液态溶剂的溶解能力;同时它又具有气体的粘度,有很高的传质速度。此外,SC - CO₂ 能得到气态和液态之间的任一密度,在临界点附近压力的微小变化即可导致密度的巨大变化。由于粘度、比热容、介电常数、溶解能力等都与密度相关,因此超临界状态下物质的许多物理化学性质可以通过调节压力来控制^[1~4]。近年来 SC - CO₂ 在聚合物科学领域也越来越受到重视。

SC - CO₂ 与聚合物的相互作用对聚合物体系具有重要的影响。当体系中加入 SC - CO₂ 时,相当于加入了一种增塑剂,而增塑剂可以屏蔽高分子极性基团之间的作用力,增大高分子之间的距离,也就是说增大自由体积,有利于分子链的运动,从而降低了体系的粘度^[5]。SC - CO₂ 不但可以使聚合物的流动性增大,而且还具有以下优点:①由于挤出压力低,可增加产量;②可降低成型温度,故能缩短冷却时间;③可成型高粘度、高熔点的难以成型的聚合物,减少翘曲,减少材料的损失,提高成型制品的尺寸精度。

笔者通过研究 SC - CO₂ 对聚四氟乙烯 (PTFE) /聚丙烯 (PP) 共混体系加工流变性能和物理力学性能的影响,实现了 PTFE 在双螺杆挤出机上的连续挤出。利用超临界流体在聚合物熔体挤出过程中的降粘降压作用,研究了从双螺杆挤出机料筒通入 SC - CO₂ 对改善 PTFE/PP 共混体系加工流变性能、提高挤出效率及挤出物结构与性能的影响,以拓宽 SC - CO₂ 的应用领域。

1 实验部分

1.1 原料

PTFE: 悬浮聚合或分散级, 粒径 500 μm, 山东东岳高分子材料有限公司;

PP: T30S, 中国石油大庆石化公司;

CO₂: 纯度 99.9%, 太原钢铁有限责任公司。

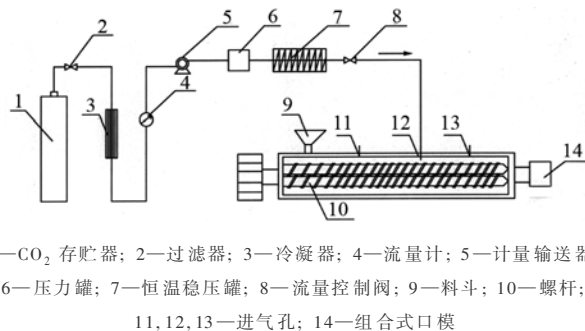
1.2 实验仪器、设备

悬臂梁冲击试验机: XJU - 22J 型, 承德试验机厂;

扫描电镜 (SEM): JSM - 5900 型, 日本日立公司;

注塑机: SZ - 100/80 型, 上海塑料机械厂;

超临界辅助挤出设备: 自制。其示意图见图 1。本实验采用的挤出设备是同向双螺杆挤出机,但由于超临界流体的通入,这就要求挤出机具有很好的密封性,与普通挤出机的差别主要集中在料筒、螺杆和口模三部分的结构上。



1—CO₂ 贮存器; 2—过滤器; 3—冷凝器; 4—流量计; 5—计量输送器; 6—压力罐; 7—恒温稳压罐; 8—流量控制阀; 9—料斗; 10—螺杆; 11, 12, 13—进气孔; 14—组合式口模

图1 超临界辅助挤出设备示意图

由于要在挤出过程中通入 SC - CO₂, 因此需在料筒上开进气孔。在进气口处装有单向阀, 以防止物料外溢, 并使用气体喷嘴使 SC - CO₂ 流体细化注入料筒。挤出机螺杆采用同向旋转的双螺杆以得到较强的剪切混炼作用, 使物料在螺槽中被强制输送,

特别适用于挤出高粘度的聚合物。并且此螺杆是由多个螺杆元件组合而成,组合时各螺纹元件相错一个角度,使整个螺杆上的螺纹不连续,这样可以保证 SC - CO₂ 与聚合物充分发生作用,防止气体沿着螺纹之间的缝隙从机头溢出或喷出。

1.3 试样制备

在通入或不通入 SC - CO₂ 的情况下进行 PT - FE / PP 共混体系的挤出并造粒,然后利用注塑机注塑出标准试样。

1.4 性能测试

(1) 粘度测试: 将毛细管挤出口模作为毛细管流变仪,在通入或不通入 SC - CO₂ 的情况下测定不同 PTFE 含量、不同挤出温度和不同螺杆转速下的口模压力,在固定时间内对挤出物取样并称重,计算熔体的质量流量,采用式(1) ~式(3)^[6]来计算不同条件下熔体的表观粘度。

$$\tau_w = \frac{PD_c}{4L_c} \tag{1}$$

$$\gamma_w = \frac{32Q}{\pi \rho D_c^3} \tag{2}$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\gamma_w} \tag{3}$$

式中: τ_w ——表观剪切应力;
 P ——口模压力;
 D_c 、 L_c ——毛细管口模的直径和长度;
 γ_w ——表观剪切速率;
 Q ——熔体质量流量;
 ρ ——熔体密度;
 η ——熔体的表观粘度。

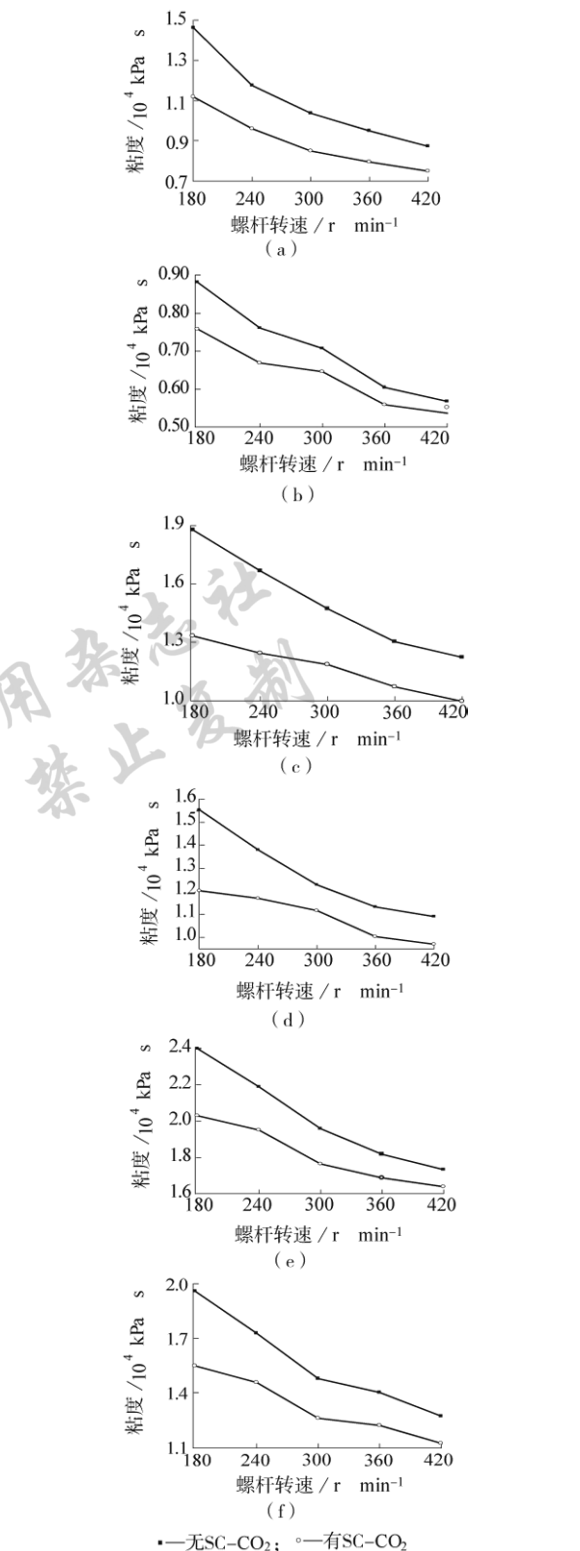
(2) 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试。

(3) SEM 观察: 将缺口冲击试样断面喷金处理,利用 SEM 观察其断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 SC - CO₂ 对 PTFE / PP 共混体系粘度的影响

图 2 示出不同 PTFE 含量、不同机头温度下有无 SC - CO₂ 时 PTFE / PP 共混体系的粘度。由图 2 看出,在不同 PTFE 含量、不同机头温度下,SC - CO₂ 的加入使得在不同螺杆转速下的 PTFE / PP 共混体系的粘度都有所下降,螺杆的转速越小,PTFE / PP 共混体系的粘度下降得越多。这是由于螺杆转动得越慢,SC - CO₂ 的作用时间越长,对 PTFE / PP 体系的粘度影响就越大。从图 2 还可以看出,当 PTFE 的



a、c、e—PTFE 质量分数分别为 50%、60%、70%，机头温度 240 °C；
b、d、f—PTFE 质量分数分别为 50%、60%、70%，机头温度 260 °C

图 2 不同机头温度下有无 SC - CO₂ 时几种 PTFE / PP 共混体系的粘度

质量分数为 60% 时 SC - CO₂ 对 PTFE / PP 共混体系

的粘度影响最显著,粘度最大降幅达 25% ~30%;机头温度为 240℃时 PTFE/PP 共混体系的粘度下降得最大,降幅达 30%。

2.2 SC - CO₂ 对 PTFE/PP 共混物力学性能的影响

表 1 列出不同 PTFE 含量的 PTFE/PP 共混物有无 SC - CO₂ 时的缺口冲击强度。

表 1 几种 PTFE/PP 共混物有无 SC - CO₂ 时的缺口冲击强度

PTFE 质量分数 /%	缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	
	无 SC - CO ₂	通入 SC - CO ₂
50	14.4	16.9
60	16.3	20.1
70	23.2	25.6

由表 1 可以看出,SC - CO₂ 的加入使 PTFE/PP 共混物的缺口冲击强度有了一定提高,其中 PTFE 的质量分数为 60% 时的增幅较大。通入 SC - CO₂ 后共混物缺口冲击强度上升的主要原因在于:加入 SC - CO₂ 时,相当于体系中加入增塑剂,屏蔽了分子链之间的相互作用,增大了高分子之间的距离,从而使分子链更柔顺,体系的韧性增强。

2.3 SC - CO₂ 对 PTFE/PP 共混物微观结构的影响

图 3 示出不同 PTFE 含量的 PTFE/PP 共混物试样断面的 SEM 照片。由图 3 看出,通入 SC - CO₂ 时,PTFE/PP 共混物两相界面模糊,证明 SC - CO₂ 的加入使 PTFE 与 PP 之间的相容性增加,这对改善聚合物共混物的加工性能和力学性能具有重要的现实意义。

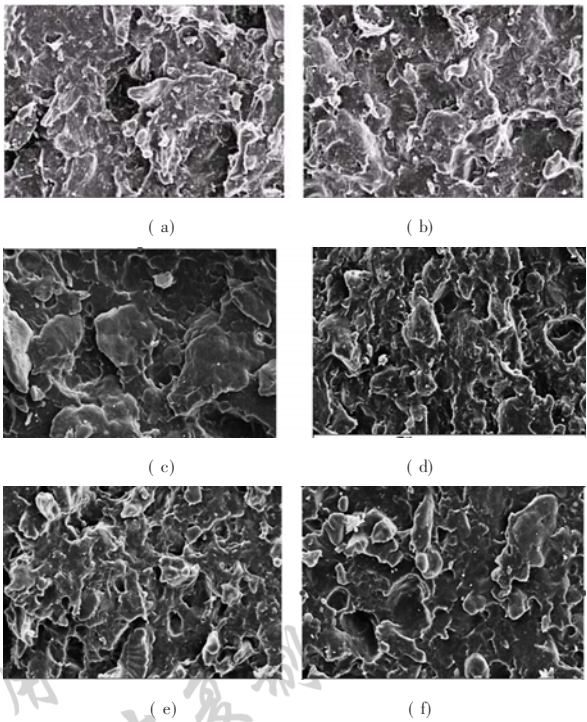
3 结论

(1) SC - CO₂ 辅助挤出成型过程中,SC - CO₂ 对 PTFE/PP 共混体系能起到一定的增韧作用。

(2) 在 PTFE/PP 共混体系挤出加工过程中,SC - CO₂ 对 PTFE/PP 共混体系具有很强的增塑作用,可以降低体系的粘度,改善共混体系的流动性和加工性。

参考文献

[1] Paulaitis M E, Alexander G C. Reactions in supercritical fluid, a



a,b,e—无 SC - CO₂, PTFE 质量分数分别为 70%、60%、50%;
d,e,f—通入 SC - CO₂, PTFE 质量分数分别为 70%、60%、50%

图 3 几种 PTFE/PP 共混物试样断面 SEM 照片

case study of the thermodynamic solvent effects on a dielsalder reaction in supercritical CO₂[J]. Pure Appl Chem, 1987, 59(1): 61 - 68 .

[2] Chaudhary A K, Beckman E T, Russell A T. Rational control of polymer molecular weight and dispersity during enzyme catalyzed polyster synthesis in supercritical fluids[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(13): 3 728 - 3 733 .

[3] Goel S K, Beckman E J. Plasticization of polymethyl methacrylate networks by supercritical carbon dioxide[J]. Polymer, 1993, 34 (7): 1 410 - 1 417 .

[4] Yan X, Kiran E. Miscibility density and viscosity of poly(dim eth- yl siloxane) in supercritical carbon dioxide[J]. Polymer, 1995, 36(25): 4 817 - 4 826 .

[5] 曹现福,陈鸣才,陈德宏,等.超临界 CO₂ 在 高 分 子 合 成 及 加 工 领 域 的 应 用[J]. 高 分 子 通 报, 2006, 4(5): 21 - 24 .

[6] 徐佩弘. 高聚物流变学及其应用[M]. 北 京: 化 学 工 业 出 版 社, 2003: 85 - 88 .

STUDY ON EXTRUSION OF PTFE/PP ASSISTED BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Du Xiaogang, Liu Yaqing, Xie Jiangbo, Ma Chun

(Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT PTFE/PP extrusion assisted by supercritical carbon dioxide was studied. The results showed that the supercritical carbon dioxide could make the polymer system tougher. As a plasticizer, the supercritical carbon dioxide could reduce apparent viscosity of polymers, improve the rheological property and process ability of polymers.

KEYWORDS supercritical carbon dioxide, PTFE, PP, toughening, viscosity reduction