

聚四氟乙烯废料作为填料的回收工艺

邓艳文 张小平 杨 波

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510641)

摘要 介绍聚四氟乙烯 (PTFE) 废料粉碎后作为填料填充纯 PTFE 的回收工艺。研究了 PTFE 废料粒径、各种填料用量及预成型压力对产品性能的影响。结果表明, PTFE 废料粒径以 $76\text{ }\mu\text{m}$ (200 目) 为最佳, 纯 PTFE、铜粉、PTFE 废料和二硫化钼的最佳质量比为 100 60 30 2, 此时产品拉伸强度 19 MPa, 断裂伸长率 300%, 能满足实际使用要求。预成型压力以 50 MPa 最为适宜。填充石墨和聚苯酯进行实验, 效果不佳。指出此工艺的关键问题是解决填料之间的界面相容性。

关键词 聚四氟乙烯 废料 回收 填料

聚四氟乙烯 (PTFE) 树脂是普兰凯特 (Plan-kett) 于 1938 年发明的, 并由美国 Du Pont 公司于 1950 年正式投入工业化生产。PTFE 具有极好的耐化学腐蚀性、极低的表面摩擦系数和低温时较好的延展性等, 在化学、机械、交通运输、国防建设等各个工业领域有广泛的应用。中国 PTFE 树脂的年产量已从 2001 年的 11 032 t 增至 2003 年的 17 914 t, 年增长速度超过 20%。由于 PTFE 不能采用普通塑料的成型方法成型, 而是采用粉末冶金的成型方法, 先压制、烧结成型, 然后机械加工成各种需要的形状, 因此在加工的过程中就会产生大量的边角料, 加上烧结和加工中出现的次品, 废料的比高达 30% ~ 50%。

PTFE 通常的回收方法是把 PTFE 粉碎成超细粉, 处理方法有直接机械粉碎、热裂解再研磨和辐射裂解再粉碎等, 而后把超细粉作为添加剂用于塑料工业、印刷行业、涂料工业等方面^[1,2], 国外也有学者将 PTFE 辐射裂解得到低分子量的分解产物并将其回收利用^[3]。然而以上方法都是将 PTFE 废料回收再利用到其它行业, 这其中就有废料收集、运输以及投资建厂的成本问题, 如果能将 PTFE 废料在加工工厂内回收利用, 实现清洁生产, 则不仅可以取得良好的环境效益, 而且可取得可观的经济效益。

笔者将 PTFE 废料粉碎作为填料再用于 PTFE 产品的生产中, 在一定的工艺条件下, 找到了最佳配方, 产品的性能满足使用要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE 粉料: CGM-16R-H, 四川晨光公司;

铜粉、二硫化钼粉末、石墨、聚苯酯、碳纤维粉、玻璃纤维粉: 粒径均为 $75\text{ }\mu\text{m}$, 市售。

1.2 仪器与设备

压机: Y32-50 型, 南海市中联液压机械厂;

烧结箱: 151 型, 上海市实验仪器总厂;

混料机、振筛机: 自制;

电子拉力机: 英国 Hounsfield 公司。

1.3 工艺过程

回收工艺过程见图 1。

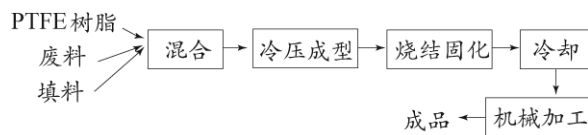


图 1 回收工艺过程

1.4 实验过程

(1) 物料配制与混合

PTFE 废料由纯 PTFE、铜粉、二硫化钼组成, 其质量比为 100 70 2。经过粉碎后的 PTFE 废料过筛后, 分别得到 $63\text{ }\mu\text{m}$ (260 目)、 $76\text{ }\mu\text{m}$ (200 目)、 $150\text{ }\mu\text{m}$ (100 目) 三种粒径的粉料, 以此废料作为填料填充 PTFE。将 PTFE 树脂、过筛的 PTFE 废料和各种备用填料投入混料机中混合, 混料过程维持温度在 $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 以免温度过高时树脂发生粘结而不能与其它填料良好分散。物料在混料机中混合 2 次, 每次 1 min, 混料后再经 $355\text{ }\mu\text{m}$ (40 目) 筛网过筛, 然后隔绝空气保存待用。

(2) 冷压成型

将上述配制好的物料准确称量后装入专用模具, 在压机上压制成型, 压力控制在 50 MPa 左右, 保压 4 min。操作时必须缓慢加压和减压, 轻轻取出型坯。

(3) 烧结固化

将型坯置于高温烧结炉中,按图2所示温控曲线进行程序控温,最终得到产品。

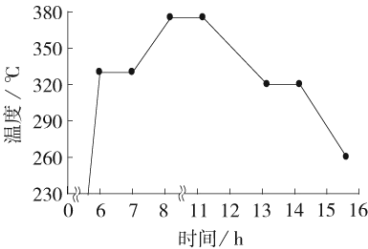


图2 高温烧结炉温控曲线

2 结果与讨论

2.1 废料粒径对产品性能的影响

改变PTFE废料的粒径,固定各成分的质量比为纯PTFE:铜粉:PTFE废料:二硫化钼=100:70:30:2,得到废料粒径对产品拉伸性能的影响,见表1。

表1 废料粒径对产品拉伸性能的影响

PTFE 废料粒径 / μm	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
150	16.3	360
76	17.7	380
63	19.2	340

从表1可以看出,随着废料粒径的减小,产品的拉伸强度逐渐增大,而断裂伸长率在粒径为76 μm 时出现最佳值。这是因为随着废料粒径的减小,废料与其它物料混合的均匀程度提高,有利于纯PTFE树脂与废料的固熔,应力集中减少,因而拉伸强度提高。而断裂伸长率出现先提高后降低趋势的原因,可能是由于随着筛网孔径的减小,过筛废料的组成发生变化,从而影响到产品的断裂伸长率。由于粒径越小,生产成本越高,所以综合考虑产品性能和生产成本,选择过76 μm 筛网的PTFE废料。

2.2 废料用量对产品性能的影响

选择过76 μm 筛网的PTFE废料,与纯PTFE、铜粉、二硫化钼混合,其中纯PTFE:铜粉:二硫化钼=100:70:2,改变废料与纯PTFE的质量比得到产品的拉伸性能如图3所示。

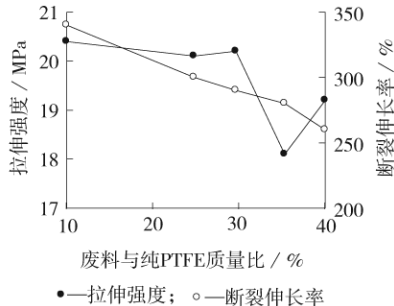


图3 废料用量对产品拉伸性能的影响

从图3可以看出,随着废料比例的增大,拉伸强度和断裂伸长率都呈下降趋势。这是因为废料是经过烧结的PTFE产品,它本身在高温下发生了复杂的固熔反应,表面性能发生了变化,导致其再与新料熔融时的结合力变差,综合考虑产品性能和生产的实用性,选择废料与纯PTFE质量比为30%。

2.3 铜粉用量对产品性能的影响

改变铜粉的用量,其它物料的质量比固定为纯PTFE:PTFE废料:二硫化钼=100:30:2,得到产品的拉伸性能如图4所示。

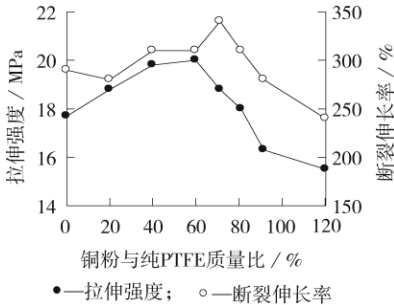


图4 铜粉用量对产品拉伸性能的影响

由图4可以看出,拉伸强度和断裂伸长率随着铜粉用量的增加呈先提高后降低的趋势。这是因为铜粉本身有良好的延展性和韧性,PTFE中填充铜粉能够改善其力学性能,所以随着铜粉用量的增加,拉伸强度和断裂伸长率均提高。但是当铜粉用量增加到一定程度后,由于PTFE树脂基体的相对含量减少,高温下PTFE树脂基体与铜粉固熔的表面性能就会受到影响,从而拉伸强度和断裂伸长率降低。选择铜粉与PTFE质量比在60%左右为宜。

2.4 预成型压力对产品性能的影响

预成型是各种填料颗粒产生初始压缩、颗粒间距离拉近、从而产生分子间作用力的过程。固定纯PTFE:铜粉:PTFE废料:二硫化钼=100:70:30:2,考察预成型压力对产品拉伸性能的影响,结果列于表2。

表2 预成型压力对产品拉伸性能的影响

预成型压力 / MPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
30	15.8	300
40	16.9	340
50	17.4	380
60	17.5	381
70	17.5	382

从表2可见预成型压力在50 MPa时拉伸强度和断裂伸长率都较好,压力再升高改善不明显,从产品质量和生产成本考虑,预成型压力选为50 MPa最为适宜。

2.5 石墨用量对产品性能的影响

石墨是良好的固体润滑剂, 能明显改善 PTFE 的摩擦磨损性能, 改善 PTFE 的压缩蠕变性及尺寸稳定性, 又可提高 PV 极限值、气密性和导热性^[4]。选定纯 PTFE 铜粉 PTFE 废料 二硫化钼 = 100 60 : 30 2, 在其中填充石墨, 考察石墨用量对产品拉伸性能的影响结果, 结果如图 5 所示。

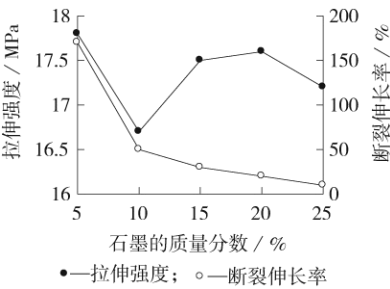


图 5 石墨用量对产品拉伸性能的影响

由于石墨分子为层状结构, 导致填充石墨的 PTFE 产品拉伸强度和断裂伸长率都有较大的降低, 尤其是断裂伸长率的降低幅度非常大, 产品极易断裂, 此时可以添加一些碳纤维进行复合填充, 以增强其力学性能^[4]。

2.6 聚苯酯用量对产品性能的影响

聚对羟基苯甲酸酯(聚苯酯)是热致型液晶聚合物, 张在利等^[5]研究表明, 用聚苯酯改性 PTFE 对克服 PTFE 的易蠕变、不耐磨耗等缺点有明显效果, 且不损伤对磨材料, 并可提高使用温度。选定纯 PTFE 铜粉 PTFE 废料 二硫化钼 = 100 60 30 2, 在其中填充聚苯酯, 考察聚苯酯用量对产品拉伸性能的影响, 结果见图 6。

从图 6 可看出, 填充聚苯酯后产品的拉伸强度和断裂伸长率都有较大的降低, 断裂伸长率恒定在

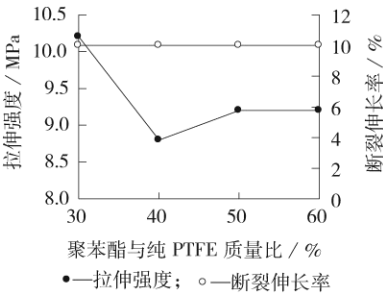


图 6 聚苯酯用量对产品拉伸性能的影响

10%, 极易断裂。由于聚苯酯是高度结晶的不溶、不熔聚合物, 在与 PTFE 熔融时存在较大的界面张力, 从而导致产品的力学性能变差。

3 结论

(1) 当 PTFE 废料粒径为 76 μm, 纯 PTFE 铜粉 : PTFE 废料 二硫化钼 = 100 60 30 2 时, 产品拉伸强度为 19 MPa, 断裂伸长率为 300%, 能满足产品的实际使用要求。

(2) 预成型压力以 50 MPa 最为适宜。

(3) PTFE 废料中填充石墨、聚苯酯时产品的拉伸强度、断裂伸长率变差, 不能满足实际使用要求。

(4) PTFE 废料作为填料的回收工艺的关键问题是解决填料之间的界面相容性。

参考文献

- 1 马宏伟. PTFE 废料的回收、加工及应用. 化工新型材料, 1991 (10): 38
- 2 黄汉生. 离子辐射法回收利用废 PTFE. 化工新型材料, 1995 (5): 31
- 3 Simon C M, Kaminsky W. Chemical recycling of Polytetrafluoroethylene by pyrolysis. Polymer Degradation and Stability. 1998, 62: 1
- 4 任杰, 黄岳元. 氟复合材料应用技术. 北京: 科学技术文献出版社, 1997. 35
- 5 张在利, 曾子敏, 李嘉. 耐高温低磨损聚苯酯改性聚四氟乙烯. 化工新型材料, 2002 (8): 1

STUDY ON THE RECYCLE TECHNICS OF WASTE PTFE

Deng Yanwen, Zhang Xiaoping, Yang Bo

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT The recycle technics that crashed waste PTFE used as filler in pure PTFE is introduced. The influence of granule size of waste PTFE, mass ratio of fillers and the preforming pressure to the performance of the product is studied. The results show that 76 μm is the best granule size of waste PTFE, the best mass ratio of fillers is pure PTFE: copper powder : waste PTFE MoS₂ = 100 60 : 30 2. The tensile strength of the product is 19 MPa, breaking elongation is 300%. It is satisfied to application. It is optimum when the preforming pressure is 50 MPa. The graphite and ekonol filling test show that the key of this technics is the interface compatibility of different kinds of fillers.

KEYWORDS PTFE, scrap, recycle, filler

Biotec 将扩大淀粉基聚合物产能
德国淀粉基聚合物生产商 Biotec 将投资 450 万欧元购

买新的加工机器, 以将其片状聚合物产能由目前的 2000 t/a 提升至 12 000 t。
(童全生)