

聚四氟乙烯可熔融加工研究进展^{*}

刘天涛 金志明 潘 龙

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 介绍了聚四氟乙烯(PTFE)的应用情况;阐述了PTFE的可熔融加工方法,包括柱塞冲压式挤出、可熔融加工的PTFE组合物、可溶性PTFE、超临界二氧化碳在PTFE挤出成型中的应用;分析了PTFE可熔融加工的难点;提出了PTFE可熔融加工的研究方向。

关键词 聚四氟乙烯 可熔融加工 超临界二氧化碳

氟塑料是塑料的一个重要品种,通常人们认识氟塑料是从接触“塑料王”——聚四氟乙烯(PTFE)开始的。PTFE为全氟直链高聚物,由四氟乙烯单体聚合制得,其聚合方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合等,目前大多以后两种聚合方法为主。PTFE作为一种特种工程塑料,其以优异的耐高低温性能、化学稳定性、电绝缘性、非粘附性、耐候性、阻燃性和良好的自润滑性而被广泛应用于国防、航空航天、石油化工、电子、机械等领域^[1-2]。

我国当前的PTFE树脂主要用于减摩、润滑、防腐、防粘及密封等制品,大多是以模压型坯二次加工的形状较简单的制品为主。但随着信息、电子、电气、汽车、医疗等行业的快速发展,需要一大批新型PTFE制品,它们难以用传统的成型工艺加工。而可熔融加工是扩大PTFE应用领域的一种重要的高效连续方法,并且可以根据不同的用途和工况选择不同的配方进行加工。国内外有关PTFE可熔融加工研究及制品的报道不多,笔者现就近年来的PTFE可熔融加工的研究进展作一综述,并对其难点进行分析。

1 PTFE可熔融加工成型方法

1.1 柱塞冲压式挤出

柱塞冲压挤出成型工艺能够用于加工PTFE和超分子量聚乙烯(UHMWPE)等高粘弹性材料^[3]。柱塞冲压挤出机主要是根据“锻造”原理,采用较小横截面积的柱塞,高频冲压将物料推入挤出机筒内,由于PTFE的高粘弹性,其在挤出过程中波动逐渐减小,并最终实现连续挤出成型。付海梅等^[4]对PTFE的柱塞冲压挤出过程进行了分析。结果发现,虽然在熔体入口处施加的压力存在较大波动,但是整体上压力从入口到出口是逐渐减小的,这样就保证了有足够的压力推动物料挤出;而且越靠近口模出口压力和速度的波动越小,这样就能保证挤出的连续性,最终得到质量良好的制品。口模长度和冲压频率对挤出压力和速度都有一定的影响,由于PTFE的粘度较大,应选择较长的口模,冲压频率选择在5~6 Hz较为适宜。

1.2 可熔融加工的PTFE组合物

正是由于PTFE难加工成型,以及目前的成型加工设备难以满足需求,所以出现了很多新的可熔融加工PTFE组合物。美国奥莫利登技术有限责任公司发明了一种具有良好

力学性能的可熔融加工的PTFE组合物^[5]。该组合物是四氟乙烯聚合物或两种或多种四氟乙烯聚合物的混合物,其中混合物的熔体流动速率介于0.2~200 g/10 min。该PTFE组合物在低于0.01 rad/s频率和在380℃温度下显示出复数粘度的平稳值,并显示出有利于加工的强剪切稀化,可以加工成具有良好力学性能的制品。

美国杜邦公司也研制成功了一种至少含有50%(质量分数)PTFE的可熔体成型组合物,该组合物含有聚亚芳基醚酮及PTFE超细粉^[6]。日本旭硝子株式会社申请了一项均一延伸率高、纤丝化特性优良、抗断强度高的四氟乙烯聚合物的制造方法,该聚合物在水性媒介物和聚合引发剂存在下使杂质含量在0.01%以下^[7]。T. A. Tervoort等^[8]发明了一种名为HD-PTFF的材料,该材料可通过添加填料,在一般的热成型加工设备上加工,并且产品具有良好的力学性能。R. Franke等^[9]通过反应挤出制造了PTFE细粉与聚酰胺以化学键连接的复合材料,它们可以在聚酰胺加工条件下顺利挤出和注塑。即使有50%的PTFE细粉加在聚酰胺中,仍有可能保持着良好的力学性能。

1.3 可溶性PTFE(PFA)

PFA首先由杜邦公司于1973年开发成功,现在世界上主要生产厂家有杜邦、3M、大金和旭硝子及苏威5家公司。PFA是四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚共聚物,是含氟树脂新品种。PFA与普通PTFE相似,具有良好的化学稳定性、物理力学性能、电绝缘性、润滑性、不粘性、耐老化性、不燃性和热稳定性,高温力学强度比普通PTFE高2倍左右,且具有良好的热塑性,克服了PTFE难加工的缺点,可用一般热塑性塑料的成型加工工艺进行加工。PFA中的全氟烷基乙烯基醚通常是指全氟正丙基乙烯基醚(PPVE),分子量为 $(1 \sim 5) \times 10^5$,熔点为300~315℃。由于PFA中含有1%~15%(物质的量分数)的PPVE,所以显著提高了分子链的柔顺性,降低了聚合物的结晶度,使PFA具有良好的热塑性^[10-11]。但由于聚合方法或聚合引发剂、链转移剂等的种类不同而生成了一COOH、—COF和—CF=CF₂等不稳定

^{*} 北京化工大学研究生科研创新基金(09Me001)

收稿日期:2010-02-20

端基,这些不稳定端基使 PFA 制品的性能受到严重影响,主要表现在这些含氟树脂在熔融加工的制品中会产生挥发性物质而生成气泡空隙,从而限制了产品在高技术领域的进一步推广应用^[12]。

要想合成出性能优良的 PFA 树脂,需严格控制聚合物树脂的分子量及其分布^[13-14]。例如,聚合物抗折寿命(FL)与熔体流动速率(MFR)、单体组成(PPVE)和分子量分布(MWDI)的关系可用式(1)表示:

$$\ln[FL] = 11.208 - 1.695 \times \ln[MFR] - 7.846 \times \ln[MWDI] + 3.468 \times \ln[PPVE] \quad (1)$$

研究表明,在相同熔融粘度下,分子量分布宽的聚合物在熔融加工时出口膨胀率大而影响制品的性能^[15]。

由于 PFA 树脂既保留了 PTFE 原有的优良性能,又在抗蠕变、电性能及可焊性方面有明显改善,所以在对安全性及可靠性有更高要求的工程领域获得了更多的应用,如绝缘膜、容器等。还可以利用其良好的耐弯曲性能,制成各种规格的小波纹管及压缩机膜片。PFA 的压缩比比 PTFE 要高得多,适宜用糊状挤出法制造各种规格的挤出细管和毛细管^[11]。近几年,还推出了高纯度的 PFA 制品,在保持原来 PFA 树脂的特性上,提高了纯度和化学稳定性,增强了加工过程中的热稳定性,减少了熔融加工产品中的气泡和对加工设备的腐蚀,氟离子溶出量少,杂质含量低,可达 1×10^{-9} ,可应用在大规模的半导体生产和超纯水的输送等领域。但由于其价格在 200 元/kg 左右,甚至更贵,限制了其广泛应用。因此需要其它更经济实惠的新技术出现,如在挤出 PTFE 中加入超临界二氧化碳(SC-CO₂)。

1.4 (SC-CO₂) 在 PTFE 挤出成型中的应用

(SC-CO₂) 是廉价、低毒、不易燃、易回收、环境友好的惰性聚合介质,是传统有机溶剂的替代品^[17]。迄今为止将 SC-CO₂ 用于辅助挤出成型主要集中在两个方面:一是作为增塑剂,以降低聚合物熔体的粘度;二是作为发泡剂,以制备微孔制品^[16]。有数据表明:SC-CO₂ 可与非常粘的聚合物形成单一相熔体,从而使聚合物熔体的粘度大大降低,最大降低量可高达 60%^[17]。SC-CO₂ 降低聚合物熔体粘度的机理基于以下两个方面:一方面,SC-CO₂ 被聚合物分子链吸收,从而减少聚合物分子链的缠结,增加自由体积;另一方面,SC-CO₂ 可充当“内润滑剂”,两者结合从而降低聚合物熔体的粘度^[18]。

G. L. Manuel 等^[19]改进设计了一种单螺杆挤出机(RCP-025),主要是通过设计加料口,允许高压 CO₂ 与聚合物混合并同时加入挤出机。单螺杆挤出机的其它参数是:长径比 24,直径 6.35 mm;有计量段而没有混合段。他们利用该挤出机加工了高熔体粘度的 PTFE,即使在温度低于聚合物的熔点(285℃)的情况下,也同样观察到一个连续的挤出过程。一般采用 Chow 模型预测由 CO₂ 和 PTFE 组成的混合物的塑化过程。

杜小刚^[16]通过采用超 SC-CO₂ 辅助挤出和与聚丙烯共混相结合的手段,对 PTFE 进行挤出成型及改性研究,实现

了 PTFE 在双螺杆挤出机上的连续挤出成型。研究结果表明,采用 SC-CO₂ 与 PP 共混相结合的手段,可以实现 PTFE 的连续挤出成型;一定量的 PP 可有效改善 PTFE 在挤出机中的输送和熔融塑化;SC-CO₂ 的加入可有效降低聚合物体系的粘度和挤出压力,显著提高挤出效率。

2 PTFE 可熔融加工的难点分析

PTFE 不能用常用的热塑性塑料加工方法进行加工,主要因为它特殊的成型性,如 PTFE 的熔融粘度高,为非熔融流动材料,剪切敏感,收缩性蠕变性及摩擦因数低。

(1) 熔融粘度高。在 380℃ 时,熔融粘度为 $1 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,这比通用热塑性塑料要高一百万倍。在熔融状态下,仍能保持形状不变,即使加热到 415℃,它也不会从高弹态变成粘流态。并且高温裂解时还产生剧毒的副产物氟光气和全氟异丁烯等,所以要特别注意安全防护并防止加工 PTFE 时接触明火。

(2) 剪切敏感。临界剪切速率与聚合物的相对分子质量成反比。PTFE 的相对分子质量极高,一般介于 $5 \times 10^5 \sim 50 \times 10^5$,因此它的临界剪切速率就很低。在挤出过程中,当剪切速率稍大,对剪切敏感的 PTFE 材料就会出现竹节、鲨鱼片等缺陷。PTFE 的这种性质还将影响加工的压力、挤出速度等工艺条件,同时,它对模具的要求也较高。

(3) 易收缩性和蠕变性。当 PTFE 受到一定的挤压作用时,会产生较大的蠕变,并且蠕变的大小取决于载荷的大小、作用时间的长短和温度的高低。由于 PTFE 的这种性质,如果用螺杆挤出的方法对其进行加工,压力大时体积收缩较为严重,而压力较小时体积变化不大,这样易使物料在挤出过程中产生断续现象,难以实现连续挤出。同时,由于 PTFE 的收缩性和蠕变性还与物料的种类有关,这也限制了物料的选择使用。

(4) 摩擦因数小。PTFE 的摩擦因数极低,随载荷增加而减小,在高速、高载条件下,PTFE 的摩擦因数可低于 0.01。因此在螺杆挤出 PTFE 时,物料容易与螺杆打滑而无法向前推进^[20]。

3 结语

采用热塑性塑料加工方法加工 PTFE 具有很好的现实社会效益。柱塞冲压式挤出很难满足对 PTFE 制品的大量需求,且有连接痕影响产品质量,需改进生产方法。SC-CO₂ 在 PTFE 挤出成型中的应用很好地解决了上述缺点。但由于 SC-CO₂ 的引入,不仅增加了机械设备的精密性要求,而且使其加工成本提高很多,阻碍了其产业化的实现。而 PFA 的价格又很高,限制了其广泛应用。随着技术理论和设备的不断进步,如原位成纤技术和流变混杂效应等的相继发现,为实现大批量生产 PTFE、采用热塑性塑料加工方法加工成型奠定了很好的基础。

参考文献

- [1] 杜小刚,等. 绝缘材料, 2007, 40(3): 67-69.

- [2] 钱知勉. 化工生产与技术, 2003, 10(1): 1-2.
- [3] 史伟. 柱塞冲压挤出成型过程的研究及其在交联聚乙烯管材加工中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- [4] 付海梅. 聚四氟乙烯先进生产工艺——柱塞冲压式挤出[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [5] Smith, et al. Melt-processible poly(tetrafluoroethylene): WO, 01/60911 A1[P]. 2001-08-23.
- [6] J·拉希亚尼. 可熔体成型的聚四氟乙烯: 中国, CN1284519A[P]. 2001-02-12.
- [7] 小林茂榎, 等. テトラフルオロエチレン重合体の製造方法: WO, 02/072646 A1[P]. 2002-09-19.
- [8] Tervoort T A, et al. Journal of Fluorine Chemistry, 2002, 114: 133-137.
- [9] Franke R, et al. Wear, 2007, 262: 242-252.
- [10] Kaulbach R, et al. Perfluoro copolymers of tetrafluoroethylene and perfluoro alkyl vinyl ethers: US, 6686426B2[P]. 2004-02-03.
- [11] 吴晓晋, 等. 化工生产与技术, 2004, 11(4): 9-11.
- [12] 张永明, 等. 含氟功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 149-165.
- [13] Carlson D P, et al. Tough, stable tetrafluoroethylene fluoroalkyl perfluorovinyl ether copolymers: US, 3642742[P]. 1972-02-15.
- [14] Iwasaki T, et al. Process for manufacture of a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro(alkyl vinyl ether): US, 2002028895A1[P]. 2002-03-07.
- [15] 李虹, 等. 化学进展, 2007, 19(10): 1562-1567.
- [16] 杜小刚. 超临界二氧化碳辅助挤出成型聚四氟乙烯/聚丙烯的研究[D]. 太原: 中北大学, 2008.
- [17] Pierick D, et al. Plastics Engineering, 2001(5): 46-51.
- [18] 刘亚青, 等. 中北大学学报: 自然科学版, 2008, 29(1): 57-61.
- [19] Manuel G L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 1501-1511.
- [20] 付海梅, 等. 有机硅氟资讯, 2005(6): 15-17.

RESEARCH PROGRESS OF MELT-PROCESSABLE PTFE

Liu Tiantao, Jin Zhiming, Pan Long

(Beijing University of Chemical Technology Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The applications of polytetrafluoroethylene (PTFE) were discussed. The progress of research on melt-processable methods of PTFE was summarized, including ram-punch extrusion, the melt-processible PTFE compositions, PFA and the applications of extruding PTFE assisted by supercritical CO₂. And the PTFE melt-processible difficulties were presented. The PTFE melt processing methods and research directions were stated.

KEYWORDS PTFE, melt-processable, supercritical CO₂

塑料瓶厂家应把握好 PET 瓶高速增长市场

饮料市场的高速增长将使饮料包装企业直接受益。目前,我国饮料市场的包装形式主要包括聚酯瓶(PET瓶)、玻璃瓶、金属罐(两片铝质易拉罐及三片易拉罐)等,分别占下游客户总需求量的80%、10%和10%。其中,PET瓶是应用范围最广的饮料塑料包装。

PET饮料瓶具备容量大、透明、开启方便、可冷藏、可回收等其它材料不可比拟的优势,正逐步进入高速发展阶段,其需求量预计将以每年两位数的幅度增长,甚至会高于饮料市场的增长速度。在国内饮料塑料包装行业中,PET瓶市场大致可以分成3种类型。第1类是饮料企业的包装自己生产,自己供应;第2类是饮料产品企业不生产包装,由外部购进,比如可口可乐、百事可乐和统一等大型企业,该类型企业PET瓶年需求在200亿只左右,主要由珠海中富和其他包装供应商提供;第3类是数量众多的中小饮料企业,每年大约需要100多亿只PET瓶,由众多小型PET瓶生产厂家供应。此外,除了碳酸饮料,瓶装水、果汁、乳奶类饮品和等渗透饮品各种饮料对于PET瓶包装的需求也非常庞大,相关饮料包装制品也高速增长。(工程塑料网)

宁波双马第二代全伺服超节能注塑机下线

近日,宁波双马机械工业有限公司最新研制的BL—

120EK第二代全伺服超节能注塑机下线,吸引了来自欧洲、亚洲、非洲等40多个国家和地区的138名外商前来宁波“相马”。双马机械工业有限公司总经理告诉记者,如果国内塑料制品企业全部使用双马节能塑机的话,每年能省下一个三峡大坝的发电量。从宁波塑机行业协会了解到,以双马、海天为代表的宁波塑机行业正朝着“节能、环保、低碳、高效”方向转型升级,并且初见成效。(中化)

英威达公司启动在华工程塑料业务

全球著名的化学中间体、聚合物和纤维制造商英威达工程塑料业务近日首次亮相中国,并参加了4月19~22日在上海举办的2010中国国际塑料橡胶工业展览会,显示了英威达立志于在尼龙66工程塑料市场开发和生产领域保持全球领先的决心。

自2009年夏天在北美启动以来,英威达的工程塑料业务通过一种独特的合作形式建立起完善、独立的改性工厂网络。英威达目前也在我国推广该模式。

作为一家高度关注环保的公司,通过推广工程塑料业务,英威达还将其世界领先的相关专业知识和技术引入我国,以满足对再生材料的需求增长。除了在工业再生领域具有领先优势,英威达也在积极拓展其它循环利用市场,如消费后产品的再生利用。(中化)