

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.024

反应挤出在尼龙聚合与改性中的应用进展

王学军^{1,2}, 李锋招¹, 杨峰¹

(1. 中国平煤神马集团蓝天化工股份有限公司, 河南驻马店 463100; 2. 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 河南平顶山 467000)

摘要:介绍了反应挤出技术在工业路线设计和开发中的重要性,总结了反应挤出的技术进展及其在材料加工及功能化方面的优势,包括不使用溶剂、反应加工同步、连续生产、调控灵活、适合高黏体系等。详细回顾了反应挤出在尼龙挤出聚合、扩链支化、增容共混、微结构调控、纳米共混、材料增韧、阻燃改性、膜材料功能化和塑料回收等方面的应用研究进展。讨论了反应挤出存在的问题及面临的挑战,指出反应挤出未来的研究方向是多尺度模型模拟与实验验证、快速反应与传热限制、特异性与通用性、反应体系与工艺参数的定性甚至定量关系等。

关键词: 尼龙; 反应挤出; 聚合; 改性; 升级循环

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0146-05

Research Progress of Reactive Extrusion in Polymerization and Modification of Nylon

Wang Xuejun^{1,2}, Li Fengzhao¹, Yang Feng¹

(1. China Pingmei Shenma Bluesky Chemical Co., Ltd., Zhumadian 463100, China;

2. State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, Pingdingshan 467000, China)

Abstract : The importance of reactive extrusion technology was introduced in industrial route design and development. The technological progress and advantages of reactive extrusion were summarized in material processing and functionalization, including no use of solvents, synchronous reaction and processing, continuous production, flexible regulation and suitability for high viscosity systems. The applications of reactive extrusion in nylon extrusion polymerization, chain extension branching, compatibilization and blending, microstructure control, nano blending, material toughening, flame retardant modification, membrane material functionalization and plastic recycling were reviewed in detail. The existing problems and challenges of the reactive extrusion were discussed. It is pointed out that the future research directions of reactive extrusion are multi-scale model simulation and experimental validation, rapid reaction and heat transfer limitations, specificity and universality, qualitative and even quantitative relationships between reaction systems and process parameters and so on.

Keywords : nylon ; reactive extrusion ; polymerization ; modification ; upcycling

尼龙(PA)是一类多品种的热塑性半结晶聚合物,由于其具有良好的加工性能和优异的强度,在高需求的工程应用中得到了广泛的应用,在许多情况下甚至可以替代金属零件。其中使用最广泛的PA66和PA6,属于石油基产品,常被用来制造纤维或薄膜;PA11则为生物基材料(源于蓖麻油),在PA中熔点最低;PA12来自石油或可再生资源,具有所有工程塑料中最小的相对密度;PA11和PA12在所有市售的PA中吸水率最低。反应挤出是指以螺杆挤出机作为连续反应器,在加工过程中同时完成化学反应和挤出加工的技术。反应挤出跨越了合成化学和工程科学的界面,实现了反应连续性和

加工可持续性的有机结合,这在工业路线设计和开发中尤其重要。反应挤出在PA聚合和改性中的应用日益受到学术界和工程技术人员的关注。笔者从近几年的最新研究成果入手,介绍了反应挤出用于PA聚合和改性的最新进展,并讨论了存在的问题及应用前景。

1 反应挤出技术

2019年正值门捷列夫发表元素周期表150周年,国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)聘请专家评选出有可能改变世界的“化学十大新兴技术”^[1]。其中流动化学和反应挤出同时在列,两者快速而广泛地结合与发展使机械力化学成为

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0604706)

通信作者: 杨峰, 硕士, 高级工程师, 从事能源化工与高分子材料研究

收稿日期: 2022-07-13

引用格式: 王学军, 李锋招, 杨峰. 反应挤出在尼龙聚合与改性中的应用进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 146-150.

Wang Xuejun, Li Fengzhao, Yang Feng. Research progress of reactive extrusion in polymerization and modification of nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 146-150.

可持续有机合成的有力途径^[2]。实际上,挤压设备在食品和聚合物行业中已使用了几十年。

挤出是一种应用日益广泛的材料加工及功能化技术,通常利用单螺杆或双螺杆沿挤出机筒旋转剪切和输送材料。挤出机中的高温短时过程以及压力和剪切效应可使物料充分混合,同时会引起大量物理改性和化学反应,赋予、改变或增强材料的功能特性。同时,螺杆挤出机的独特几何形状为螺杆挤出机提供了高效熔融聚合物和处理(运输和混合)高黏度系统的独特能力,尤其适用于在聚合物和/或可聚合单体的热处理过程中进行化学反应。因为反应(即单体的聚合或聚合物的接枝)通常在熔融状态下发生,无须使用溶剂^[3],避免了溶剂基合成及回收处理步骤,实现了能源和资源的节约,是一种环境友好技术。

2 反应挤出的应用

2.1 挤出聚合

反应挤出聚合是一个强化过程,能在最大化单体和引发剂/催化剂(如果有)浓度下,使反应速率最大化。它还允许在更高的温度下进行聚合反应,而无须采取措施防止溶剂蒸发或在压力下工作。 ϵ -己内酰胺(CL)通过阴离子开环聚合(AROP)可以在几分钟内以较高的转化率完成聚合,非常适合反应挤出。Oh等^[4]在双螺杆挤出机上通过AROP成功地制备出含有少量二胺链段的新型PA6。在最佳二胺浓度下,PA6的零剪切速率黏度比纯PA6增加了近30倍,断裂伸长率增加到纯PA6的两倍,拉伸韧性增加了一倍,流变性能也有显著改善。他们进一步设计了两段阴离子聚合的反应挤出新策略,以控制支链结构的生成^[5]。其中长寿命的阴离子触发了第二阶段聚合反应的复苏,这种简单的工艺变化可显著改变所生产聚合物的综合物理性质。

ω -十二碳内酰胺(LL)在强碱存在下也可以进行AROP生成PA12。Wollny等^[6]以氢氧化(NaH)为引发剂, N,N' -乙炔双硬脂酰胺(EBS)为活化剂(NaH与EBS物质的量比为2),270℃下在双螺杆挤出机中引发LL阴离子聚合,2 min内即可得到高分子量(重均分子量26 000~34 000)的PA12。体积排阻色谱(SEC)测得产物多分散系数为2~2.25。热重分析显示产物PA12中的残余单体含量(质量分数)低于0.5%。反应挤出可以采用含有弹性体如乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(Lotryl)的LL溶液进行原位复合。原位聚合PA12-Lotryl共混物的冲击性能明显提高。这种聚合体系用途广泛,也可用于液体注射和原位复合材料的制备。

除单体聚合外,反应挤出还可以应用于聚合物的反应加工。Telen等^[7]以PA11和PA12为原料,通过高温剪切挤出过程中的转酰胺反应制备了无规共聚物。随着反应挤出过程中转酰胺程度的增加,均聚物先转化为嵌段共聚物,然后嵌段共聚物碎片化,最后转化为无规共聚物。这种结构衍变导致共聚物熔融和结晶温度逐渐降低。由于其熔点较低,且保持了母体均聚物的典型结晶度和力学性能,无规PA11/PA12共聚物更适合与热不稳定(生物基)物质共混。

2.2 PA6扩链支化

调控聚合物熔体流变学和链弛豫动力学可以使聚合物更易于加工,且应用更广泛。PA6链的分子在链端具有活性胺和羧酸基团,可以与有机/无机材料的其他官能团反应。尤其是酸酐或环氧基团可以与PA6链的端胺基发生活性反应,通过PA6的扩链与支化实现流变特性的调控^[8]。为解决PA6加工温度与熔体温度接近易发生热降解的问题,Tuna等^[9]利用反应挤出将具有多重酸酐官能团的小剂量扩链剂均匀分散到PA6中。黏弹性数据表明,这种扩链剂可提高储能模量值10倍以上,拉伸弹性模量增加85%。

Xu等^[10]通过反应挤出,成功制备了一系列具有明确支链长度的长链支化PA6样品。流变分析表明,支链长度的增加导致零剪切黏度和低频储能模量增加,PA6的弹性响应和熔体强度增强。超临界发泡实验验证了其发泡性能,具有最长分支长度和最高熔体强度的PA6获得了最大膨胀率18.2和最宽发泡窗口70℃,可通过连续挤出发泡工艺大规模生产。六亚甲基二异氰酸酯(HDI)是CL原位AROP的主要活化剂,也是一些纳米粒子表面改性的理想活化剂。Mashayekhi等^[11]通过HDI将纳米颗粒与CL在熔融共混中连接,通过CL单体的两步原位AROP反应挤出合成了星形PA6/SiO₂纳米复合材料。测试表明增加星臂的数量可以有效地提高降解温度,多臂样品的剪切黏度和玻璃化转变温度(T_g)均低于其它样品。

PA11与聚乳酸(PLA)相比具有高延展性和高冲击强度以及更好的热机械性能,这使其成为与PLA共混的合适候选材料。但PLA/PA11具有不相容性,通过PA扩链提高其相容性是一个有效手段。Mousavi等^[12]使用环氧改性PA11制备PLA共混物可增强相容性,并将分散相的平均直径从1.89 μm 减少到0.64 μm 。改性PLA/PA11增容共混物的断裂应变增加至150%,而纯PLA为6%,同时冲击韧性大幅增强。扩链剂在挤出过程中对PLA和PA11的相对反应性是PLA/PA11相容性改善的关键。与溶液共混相比,该方法更环保且成本更低。

2.3 增容共混

为改善PA的吸湿性、加工性以及降低成本等,PA与聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS)等商品聚合物的共混物已经研究了多年。PA与聚烯烃的共混主要难点在于聚合物之间固有的不相容性,反应挤出技术因其在连续过程中结合了高效混合和反应条件的灵活性而被广泛用于聚合物共混改性。高剪切混合为微米甚至纳米级的增容共混提供了可能性,PA甚至可以与含氟聚合物形成纳米级共混结构^[13]。

生物基聚合物,尤其是PLA,是一种可降解的生物基聚合物,具有较高的拉伸模量和强度;然而其脆性大、结晶速度慢、耐热性差、低延展性和冲击强度等,限制了其应用。将PLA与另一种具有互补性质的聚合物共混是克服这些缺点的有效且经济的途径。Codou等^[14]的研究表明,挤出反应中马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)有效提高了共混物相容性,使PA6/PLA确保良好分散性的同时保持了力学性能。PA具

有较高的延展性和冲击强度以及更好的热机械性能,是与PLA共混的理想选择。实际上,反应挤出是生物源材料与PA共混的工业化且具有成本效益的工具^[15]。

PLA与不同PA共混物的相容性决定了这些共混物的主要性能,如微观形态、热性能和力学性能等。Raj等^[16]比较了PLA与各种PA的熔体相容性及其相关的热机械性能,特别是挤出加工温度接近PLA的4种市售PA(即生物基PA1010, PA11及部分生物基PA1012和石油基PA12)。通过扫描电子显微镜揭示了没有相容剂的PLA/PA共混物的形态。得出的结论是,PLA和PA12之间的相容性更好,其次是PA11和PA1010。PA11来源单一成本较高,所以结构相似的PA12是PA11较好的替代品。PA12目前是应用最为广泛的长碳链PA,不但具有很好的抗冲击性和化学稳定性,而且已经呈现出利用生物可再生原料生产的潜力(通过酶法从棕榈仁油合成12-氨基十二烷酸)^[17]。

Keridou等^[18]使用反应挤出设备制备了具有不同比例的PLA/PA610共混物。选择PA610是因为其生物基含量($\geq 60\%$)较高且具有类似于PLA的 T_g ($T_g \approx 60^\circ\text{C}$)。在共混之前,通过多官能环氧化物反应获得了流变改性PLA(PLA_{REX})。PLA_{REX}的未反应环氧基能够改善两种聚合物之间的相容性。PA的存在改变了PLA_{REX}球晶的织构,同时PLA_{REX}的晶体生长速率因PA的加入而增加。反应共混可以很好地抵消PLA的两个主要缺点:较差的熔体强度和固有的脆性。

2.4 PA6微结构调控

由于复杂的柔性链结构和氢键影响,多形态性是PA结晶行为的最重要特征之一。在聚合物加工过程中,控制聚合物的微观结构尤其是结晶形态对于提高力学性能和获得良好的热性能至关重要^[19]。Auclerc等^[20]以三胺为结构剂,采用反应挤出法对PA6进行了改性。多尺度实验证明了通过控制材料的纳米结构形态,特别是晶片厚度和刚性非晶组分含量来改变非晶相迁移率的可能性。Zhang等^[21]研究了采用反应挤出法在PA6上添加扩链剂对其等温结晶行为的影响。发现扩链剂含量或反应温度的增加会加快反应形成支链,从而导致结晶度和结晶速率进一步降低。

许多生物材料的非凡特性来源于它们的层次结构以及在不同长度尺度上对有序和无序的控制。Candau等^[22]通过高温反应挤出转酰胺反应将分子级缺陷单元引入高性能半芳香PA中,发现破坏应变和拉伸韧性增加了5倍以上,这提供了一种调整力学性能和熔体加工性之间平衡的方法。通常认为,晶体结构的改变都是由特定的热处理引起的。Chen等^[23]设计了一种静态拉伸混合单元(EME),用于PA6/PS反应挤出过程中,发现拉伸主导流动,尤其是EME可以控制PA6相的 α - γ 相结晶转变。这表明纯挤压方法也可以控制PA6的 α - γ 相结晶行为。

聚合物共混过程往往伴随着微观多相系统的发展和形成,反应挤出是操控共混物形态的有效方法。Yan等^[24]将反应挤出用于制备PA6/PS原位微纤丝共混物,其屈服强度和断裂伸长率显著提高。这种简便有效的制造路线避免了纤

维化拉拔和热处理固化基体等步骤。Yousfi等^[25]采用双螺杆挤出方法对生物基共混物PLA/PA11进行加工,通过具有环氧基扩链剂的多步反应挤出路线,获得PLA/PA11改性共混物。发现可以低剪切速率生成PA11纳米原纤,并通过黏度和弹性比控制PA11纳米原纤。与纯PLA相比,在不牺牲刚度的情况下,具有纤维状结构的共混物延展性显著提高。

利用特殊的反应,反应挤出还可以实现聚合与材料成型的耦合。Auclerc等^[26]采用双功能三烷氧基硅烷内咪唑啉添加剂,通过一步反应挤出,实现了脂肪族共聚酰胺(PA66/6)聚合-交联-发泡的协同进行。反应过程释放的乙醇导致交联共聚酰胺的膨胀与发泡。在优化的条件下,得到的硬质泡沫平均孔径低于 $90\ \mu\text{m}$ 、密度约为 $0.36\ \text{kg/m}^3$,并且具有相当的耐压缩性能。

2.5 纳米共混

碳基纳米材料,如碳纳米管(CNT)、石墨烯、纳米金刚石(ND)等具有优异的表面、力学和热性能等。然而,聚合物链与纳米填料之间的界面黏附力对纳米复合材料的性能有很大的影响,同时原始纳米材料的结构导致了疏水性、化学惰性、团聚和堆积,限制了其潜在应用。共价相互作用使功能化碳基纳米材料具有更好的稳定性和分散性能。Choi等^[27]使用双螺杆挤出机通过反应原位挤出法制备了含有ND的PA66复合材料(PA66-g-ND)。在熔融混合期间,将酰氯功能化的ND与PA66的端胺基进行化学共轭接枝,使复合材料具有更高的拉伸强度和拉伸弹性模量。与PA66基体相比,含质量分数3%的PA66-g-ND复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了11.6%和20.8%。他们还通过功能化碳纤维(CF)和CNT的反应来制备与CNT共价键合的CF-c-CNT,然后利用熔融挤出制备PA66/CF-c-CNT复合材料^[28]。在挤出过程中CF-c-CNT与PA66中的胺基反应而发生键合。复合材料的拉伸强度和疲劳寿命分别比PA66/CF复合材料高20%和长5倍。Park等^[29]制备了不同官能化的多壁CNT(MWCNT),并通过基于CL阴离子聚合的反应挤出法制备了MWCNT填充的PA6复合材料。拉伸强度和拉伸弹性模量分别比纯MWCNT填充的PA6复合材料高5.3%和20.5%。Wang等^[30]通过双螺杆挤出熔融纺丝法制备了基于PA66和马来酸酐改性石墨烯(FGN)的复合纤维。FGN增容了界面,使复合材料具有更高的结晶度和 T_g ,从而改善了力学性能。当填料含量为0.2%时,PA66/石墨烯和PA66/FGN复合纤维的断裂强度分别达到最大值584 MPa和678 MPa,分别比纯PA66纤维高88.4%和118.8%。

黏土作为纳米颗粒也可用于相容聚合物共混物并增强其结构性能。Du等^[31]使用PA11和水溶性聚环氧乙烷(PEO)(两者质量比80/20)来制备不混溶的聚合物共混物。通过水辅助挤出,一部分有机改性的黏土片被定位到分散相PEO中。流变试验表明,黏土降低了PA11和PEO之间的界面张力,而加权松弛谱证实,水改善了黏土的分散状态,抑制了聚合物的降解。热重分析表明,黏土和水的存在提高了PA11/PEO共混物的热稳定性。

在聚合物骨架中引入硫元素可以赋予材料特殊的性能。Wadi等^[32]将PA12与不同量的硫通过双螺杆挤出,利用末端胺基反应制备胺-聚硫络合物,在聚合物中生成稳定线性硫链。这种富硫纳米复合材料具有优异的抗菌性,能加工成薄膜和纤维等形态,而不会改变聚硫醚形态,可应用于重金属离子脱除、锂硫电池和抗菌材料等。

2.6 材料增韧

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是一种强度高、韧性好、易于加工成型的热塑型高分子材料。PA6和ABS的组合可以扬长避短,克服PA6的冲击性能差、吸水率高的弱点。Zhao等^[33]通过CL的AROP反应挤出制备了PA6/ABS共混物。通过原位增容和双螺杆的强剪切作用,亚微米ABS均匀分散在PA6中。通过优化ABS含量,可以获得超增韧PA6,冲击强度显著提高。由于亚微米ABS颗粒的异相成核作用,反应性共混物的结晶温度和结晶速率升高^[34]。Wei等^[35]则将PA6与增塑聚乙烯醇缩丁醛(r-PVB)下脚料/马来酸酐化聚(乙烯-1-辛烯)(POE-g-MA)母粒进行反应熔融共混,制备了超增韧PA6材料。增加POE-g-MA含量可以显著提高组分之间的界面黏结,有利于在三元共混物中原位形成“多核”结构(r-PVB包覆的POE-g-MA)。超增韧PA6共混物的最大冲击强度约为137.5 kJ/m²,是纯PA6的24倍。差示扫描量热法测试结果表明,韧性的提高还与PA6基体的 T_g 和结晶度的降低有关^[36]。添加合适的增韧剂还可以协同改善其它性能如耐磨性等^[37]。

Deng等^[38]在PLA和PA11中添加少量反应性弹性体作为增韧剂,即乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(EGMA)。将PLA组分与EGMA和PA11进行高速剪切熔融共混,可以同时提高三元共混材料的冲击强度、韧性和热变形温度。这为制备具有超韧性和高热变形温度的PLA复合材料提供了一种经济有效的方法。

PA56作为一种绿色环保的生物基PA具有优异的抗疲劳性、抗冲击性和较长的使用寿命,然而其韧性稍有不足,未改性的PA56难以加工。Xu等^[39]在双螺杆挤出机中将马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)作为增韧剂与PA56熔融共混。其中马来酸酐有助于提高弹性体和PA的相容性。试验结果表明,含有质量分数10%的EPDM-g-MAH的材料具有更好的抗冲击性和热性能。在断裂形态分析中,发现橡胶相和PA相的界面融合良好,弹性体表现出韧性断裂。

2.7 阻燃改性

纯PA阻燃等级较低,如未经阻燃的PA6垂直燃烧只能达到UL 94 V-2级,极限氧指数(LOI)为24%左右,燃烧过程中会产生滴落、引发火灾。Simonetti等^[40]采用新型反应挤出工艺对PA6进行了功能化改性。在反应挤出过程中,二乙烯基苯基氧化膦(DVPPPO)与哌嗪发生了迈克尔加成反应,核磁共振波谱、液相色谱-质谱联用仪证实原位合成了氧化膦基大分子。采用氯仿和水萃取后进行元素分析,确认了大分子添加剂具有非浸出性,这对纤维和薄膜等薄壁基材具有重要意义。小型火灾试验表明改性PA6制成的纤维防火性能有

所改善。闫东广等^[41]在双螺杆挤出机中通过反应性超支化起始剂与阻燃PA6预聚物间的快速反应制备阻燃超支化PA6弹性体,避免了传统反应釜内熔融缩聚过程中因超支化起始剂易水解和酯交换引起的超支化失效问题,且阻燃剂分子通过共价键共聚于超支化PA6弹性体分子链中,成功实现了兼具高阻燃、高流动、高强度、高伸长及低电阻等优点的超支化PA6弹性体的制备。

膦酸盐因其良好的反应性、阻燃性和环境友好性而特别适合应用于PA共聚阻燃。利用有机次膦酸盐, Kim等^[42]通过反应挤出实现聚合物的阻燃改性,并制备了高韧性和阻燃性的PA66共混物,实现了UL 94标准V-0级阻燃的同时冲击强度大大提高。在聚合过程中将阻燃剂作为反应性单体引入聚合物的主链或侧链,可在分子水平上均匀分散和固化阻燃剂以实现本征阻燃。

2.8 膜材料功能化

PA6与乙烯-乙醇共聚物(EVOH)结合可以获得力学性能和气体阻隔性能平衡的包装材料。然而薄膜挤出过程中的高温热降解会导致这两种聚合物中都会形成凝胶状结构,这给加工带来了挑战。Salehiyan等^[43]利用双螺杆挤出机,将纳米黏土通过PP-g-MA母粒引入PA/EVOH共混物中,纳米黏土分散在界面上,使氧化降解受到阻碍。Tang等^[44]利用反应挤出将苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)接枝到氧化锌(ZnO)纳米粒子表面。然后将预处理后的ZnO-SMA加入到具有共连续形态的PA6/苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)共混物中,然后通过选择性萃取SEBS相制备多孔PA6膜。即使在非常低的ZnO-SMA含量(质量分数0.5%)下,多孔PA6膜对金黄色葡萄球菌仍然表现出更好的抗菌性能。这一结果归因于几乎所有的功能性纳米粒子都选择性地位于内孔壁上。采用同样方法,制备成孔壁上含有氧化铜纳米粒子的PA6多孔膜,其对废水中对硝基苯酚具有很高的催化效率^[45]。

2.9 回收与循环利用

塑料回收是解决白色污染问题的一个重要途径,甚至比使用生物塑料更环保^[46]。与填埋、焚烧和化学处理等相比,聚合物循环利用更经济、更环保。PA6是最重要和最有价值的回收塑料之一。反应挤出是热塑性塑料回收利用中使用最广泛的方法,投资少,设备相对简单^[47]。然而,在熔体后处理过程中,高热和机械力会导致聚合物结构发生化学变化和降解,影响聚合物的热性能和力学性能,从而限制其应用领域。在回收塑料复合过程中进行扩链是一种相对简单且廉价的方法。Ozmen等^[48]采用不同扩链剂通过双螺杆挤出机与回收PA6熔融复合,发现乙烯和马来酸酐的交替共聚物对材料的力学性能改善效果最好,使相对黏度提高了41%,断裂伸长率提高了6.3倍,冲击强度提高了26%。优化温度分布和停留时间可以进一步促进扩链反应^[49]。利用PA6和热塑性聚氨酯弹性体(TPU)之间高度的结构相似性和分子间氢键作用, Agnol等^[50]发现纯PA6和TPU挤出过程中端基反应生成共聚物会阻碍聚酰胺的结晶。随着TPU的加入,PA6

发生聚氨酯化,黏度、储能模量和冲击强度显著增加。同时发现,通过聚氨酯化反应促进摩尔质量的增加,但反应挤出不会导致聚合物交联。因此,加入少量TPU可能是通过熔融处理回收PA6的可行替代方法。

3 结语

反应挤出技术因其在连续过程中结合了高效混合和反应条件的灵活性而被广泛用于PA聚合和改性,包括扩链支化、微结构调控、增容共混、材料增韧、膜材料功能化、阻燃改性和塑料回收等。通过反应挤出将废塑料重新利用为具有更高“价值”的产品符合可持续性和升级循环的新理念^[51]。但反应挤出目前也存在一些内在的局限性问题需要进行解决:一是反应挤出设计复杂,不但涉及多种学科,而且需考虑从分子尺度、微观尺度、介观尺度到宏观尺度的多尺度问题;二是反应速率与高通量、精确控温与高黏度、特异性与通用性等之间的冲突需要协调;三是反应体系、螺杆参数、挤出条件、化学结构和微观形态之间的定性甚至定量关系需要系统的理论与指导。相信随着研究的深入,包括与3D打印、超临界流体、建模仿真等技术的结合,反应挤出能够充分发挥快速、连续、环境友好的特点,在PA等塑料聚合与加工改性中发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] Gomollón-Bel F. *Chemistry International*, 2019, 41(2):12–17.
- [2] Bolt R R A, et al. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(11):4 243–4 260.
- [3] Li T T, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(7):2 791–2 806.
- [4] Oh K, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(17):17 117–17 124.
- [5] Oh K, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(28):17 463–17 470.
- [6] Wollny A, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(2): 344–351.
- [7] Telen L, et al. *Macromolecules*, 2016, 49(3):876–890.
- [8] Seo Y P, et al. *ACS Omega*, 2018, 3(12):16 549–16 555.
- [9] Tuna B, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(2): E25–E31.
- [10] Xu M L, et al. *Polymer*, 2021, 224. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123730.
- [11] Mashayekhi R, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31(3): 317–331.
- [12] Mousavi Z, et al. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2022, 100(9):2 475–2 490.
- [13] Shimizu H, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(19):7 880–7 883.
- [14] Codou A, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(28):15 709–15 724.
- [15] Sessini V, et al. *RSC Advances*, 2021, 11(2):637–656.
- [16] Raj A, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(8):1 902–1 916.
- [17] Winnacker M, et al. *Macromolecular Rapid Communications*. 2016, 37(17):1 391–1 413.
- [18] Keridou I, et al. *Polymer*, 2020, 202. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122676.
- [19] 王学军,等. *塑料工业*, 2022, 50(1):12–15.
- [20] Auclerc M, et al. *Polymer*, 2019, 172:339–354.
- [21] Zhang T, et al. *Macromolecular Research*, 2022, 30(6):415–423.
- [22] Candau N, et al. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(44):6 426–6 435.
- [23] Chen H, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60:1 019–1 028.
- [24] Yan D G, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016, 301(10):1 242–1 247.
- [25] Yousfi M, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(39):22 023–22 041.
- [26] Auclerc M, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(27):11 750–11 762.
- [27] Choi E Y, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6. DOI: 10.1038/srep37010.
- [28] Choi E Y, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 100:364–371.
- [29] Park M, et al. *Polymers*, 2020, 12(5). DOI:10.3390/polym12050997.
- [30] Wang Y Z, et al. *Plastics, Rubber and Composites*, 2021, 50(10): 496–506.
- [31] Du F, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(92):75 311–75 324.
- [32] Wadi V S, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(2): 198–208.
- [33] Zhao D J, et al. *Materials Letters*, 2019, 251:18–22.
- [34] Zhao D J, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(25):15 257–15 267.
- [35] Wei Z Z, et al. *Polymer*, 2020, 186. DOI:10.1016/j.polymer.2019.122052.
- [36] Wei Z Z, et al. *European Polymer Journal*, 2021, 143. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110173.
- [37] Kunishima T, et al. *Materials & Design*, 2020, 188. DOI:10.1016/j.matdes.2019.108447.
- [38] Deng L, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(24):10 618–10 628.
- [39] Xu Y H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(24). DOI:10.1002/app.52346.
- [40] Simonetti P, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 178. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107470.
- [41] 闫东广,等. CN202010157520.9[P]. 2020-03-09.
- [42] Yan Dongguang, et al. CN202010157520.9[P]. 2020-03-09.
- [43] Kim D K, et al. *Macromolecular Research*, 2020, 28(2):103–109.
- [44] Salehiyan R, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(5):9 569–9 582.
- [45] Tang Q, et al. *Science of The Total Environment*, 2020, 715. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137018.
- [46] Liang T Q, et al. *Nano Materials Science*, 2022, 4(2):169–177.
- [47] Okan M, et al. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(1):8–21.
- [48] Martey S, et al. *ChemSusChem*, 2021, 14(19):4 280–4 290.
- [49] Ozmen S C, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 162: 76–84.
- [50] Ozmen S C, et al. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2021, 60(5):350–367.
- [51] Agnol L D, et al. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(5). DOI: 10.1007/s10965-019-1787-4.
- [52] Jehanno C, et al. *Nature*, 2022, 603(7 903):803–814.