

聚合物反应挤出技术

宋国君 谷 正 杨淑静 杨 超

(青岛大学高分子材料研究所, 青岛 266071)

摘要 叙述了聚合物反应挤出的定义、优缺点、反应挤出设备及反应挤出的原理等; 阐述了反应挤出的应用, 并展望了反应挤出的发展趋势。

关键词 聚合物 反应挤出 设备 原理 应用 发展

传统的聚合物工业生产中, 聚合物材料的制备和加工成型是两个截然不同的工艺过程, 这导致了聚合物制品生产工艺流程长、能耗高、环境污染严重, 从而增加了制造成本^[1]。随着现代工业的发展, 对于聚合物的性能要求越来越高, 单纯依靠合成新聚合物或者简单的机械共混已不能满足需要, 故具有两者优点的反应挤出加工技术得以迅速发展。聚合物反应挤出加工是一门新兴的边缘科学, 是一种将化学反应与聚合物加工过程一体化的技术^[2]。这门新兴的科学既需要具备传统的聚合物学科知识和化学工程基础, 又要求对传统学科有更深的发展和理解。聚合物反应加工分为两部分, 即反应挤出和反应注射成型。目前国内外研究与开发的热点集中在反应挤出领域^[3]。

1 反应挤出概述

所谓反应挤出, 是把挤出机作为连续化的微背混式柱塞流反应器, 使欲反应的混合物在熔融挤出过程中同时完成指定的化学反应^[4]。具体地讲, 它具有利用挤出机处理高粘度聚合物的独特功能, 对挤出机螺杆料筒上的各个区域进行独立的温度控制、物料停留时间控制和剪切强度控制, 使物料在各个区域传输过程中完成固体输送、增压熔融、物料混合、熔体加压、化学反应、排除副产物和未反应单体、熔体输送和泵出成型等一系列化工基本单元操作, 因此它是理想的高粘度聚合物熔融态反应方法。

反应挤出是 20 世纪 60 年代后期才兴起的一种新技术, 因其能使聚合物多样化、功能化、生产连续化、工艺操作简单经济而越来越受到重视。1965 年 Dow 公司发表了聚乙烯 (PE) 与丙烯酸 (AA) 反应挤出的专利^[5], 1966 年英国人用单螺杆挤出机反应挤出得到可控降解 PP。1967 年起, 埃克森公司就开始利用挤出机结构进行熔融相化学反应的研究和商业应用, 1971 年 Kow dski 研究了反应挤出 PP 降解与 O₂ 的关系。到 20 世纪 80 年代, 反应挤出广泛用

于聚合物共混改性, BASF、Dow、ICI、Monsanto、Du-Pont 等多家公司已发表了多篇这方面的专利。我国的反应挤出加工技术起步较晚。近年来, 国内外的工业实验室和挤出机公司对于聚合物反应挤出加工改性的研究一直非常活跃, 并且内容相当广泛。

2 反应挤出的原理及优缺点

反应挤出是以螺杆和料筒组成的塑化挤压系统作为连续反应器, 将欲反应的各种原料组分, 如单体、引发剂、聚合物、助剂等一次或分次由相同的或不同的加料口加入到螺杆中, 在螺杆转动下实现各原料之间的混合、输送、塑化、反应和从口模挤出的过程^[6]。传统挤出过程一般以聚合物为原料, 通过外加热量和螺杆转动过程中施加给物料的剪切摩擦热将其熔融并混合均匀, 然后经口模挤出、模具造型、脱模冷却后得到制品。其挤出过程是物料由固态 (结晶态或玻璃态) → 液态 (粘流态) → 固态 (结晶态或玻璃态) 的以物理变化为主的过程。而反应挤出中存在着化学变化, 如单体之间的缩聚、加成、开环形成聚合物的聚合反应, 聚合物与单体之间的接枝反应, 聚合物之间的交联反应等。

聚合物在反应过程或者在聚合物合成过程中反应体系的粘度往往越来越高。实践证明, 当聚合物粘度在 10 ~ 1 000 Pa · s 时, 聚合物原料在传统反应器中已不能进行聚合反应, 需要进行稀释以降低其粘度。反应挤出却可以在此高粘度下实现聚合反应。其主要原因为螺杆和料筒组成的塑化挤出系统能将聚合物熔融后降低粘度, 并利用螺杆转动使之混合均匀, 从而把聚合物的化学反应与挤出加工有机地结合成一个完整连续的过程。

反应挤出具有很多优点^[4, 6-8], 如: ①螺杆挤出机可根据需要设置多处加料口, 根据各种化学反应自身的规律, 沿螺杆的轴向将物料按一定程序和最

合适的方式分步加入,可以控制化学反应按预定的顺序和方向进行。②可以精确控制反应温度,并可根据化学反应本身的特点和规律,通过温度沿螺杆轴向的分布和分布梯度来控制反应进行的方向、速度和程度,以减少副反应的发生。③螺杆挤出机的混合能力很强,提高了反应物料体系的混合均匀程度。④通过调整螺杆转速和螺杆的几何结构,可以控制反应物料的停留时间和停留时间分布。反应挤出比较适合于反应速度较快的化学反应。⑤副反应较少,选择性较好。⑥螺杆挤出机既是反应器,又是制品成型设备,从而使生产工艺过程做到了工序少、流程短、能耗低、成本低、生产效率高。

尽管反应挤出技术有上述优点,但也存在一些缺点,如:①技术难度大。不但要进行配方和工艺条件的研究,而且要针对不同的反应设计所需的新型反应挤出机,研发资金投入大,时间长。②难以观察检测。物料在挤出机中始终处于动态、封闭的高温、高压环境中,难以观察、检测物料的反应程度;物料停留时间较短,一般只有几分钟时间,因而要求所要进行的反应必须快速完成;如果反应时间超过 20 min,则用反应挤出技术就没有意义。③技术含量高。反应挤出技术涉及到聚合物材料、化学工程、聚合反应工程、橡塑机械、聚合物成型加工、机械加工、电子等诸多学科,需较长时间的研究和多方合作才能取得成果。

综上所述,反应挤出技术具有研发投入高、技术含量高、产品利润高的特点,虽在研发阶段困难多,但在工业应用上优势明显,正因为如此,它才成为当前国际上的研究热点。

3 反应挤出设备

反应挤出所用设备可以是普通的单螺杆或双螺杆挤出机,也可以是针对某种反应特征而专门设计制造的反应式挤出机。用于聚合物反应挤出的螺杆挤出机应具有以下功能^[9]:①高效率的混合功能;②高效率的脱挥功能;③高效率的向外排热功能;④合理的物料停留时间。

3.1 单螺杆挤出机

单螺杆挤出机的混炼效果及容量不及双螺杆挤出机,但其设备价格低、投资小,因此应用极为广泛。普通的3段式单螺杆挤出机螺杆分为加料段、熔融段和均化段,不能满足反应挤出的需要。吴大鸣等对传统的3段式单螺杆挤出机进行了设计改造,在螺杆上加设反应段。反应段螺槽比均化段要深,这

样就增加了熔体的停留时间,提高了原料的反应程度。

3.2 双螺杆挤出机

双螺杆挤出机具有两大功能,一是以混炼、塑化、改性为主;二是用于反应挤出。双螺杆反应挤出机作为一种连续加工的反应器,初始物料从料斗加入,在螺杆的作用下输送、混合、剪切、反应、传热、脱挥、造粒或模塑成型。双螺杆反应挤出机由于料筒上的2个孔相通,物料相互窜流而具有非常优异的分混合特性。

3.3 螺杆一线式电磁动态塑化挤出机

螺杆一线式电磁动态塑化挤出机是华南理工大学的瞿金平^[10]发明的一项专利。该挤出机的挤压装置放在电机转子的内腔中,改变了传统挤出机由电机驱动、带传动、齿轮传动,螺杆和料筒挤出成型的模式。该挤出机将电机、减速箱、螺杆、料筒等结合在一起,省去了中间传动环节,采用能量直接转换实现了机、电、磁一体化。它将电磁功率直接转化为热能、压力能及动能来完成物料的输送、混合、反应、脱挥、塑化、挤出成型,实现了挤出机电磁能量直接转换和物料动态反应挤出。

螺杆一线式电磁动态塑化挤出机的每一阶均有独立的驱动系统和加热冷却系统。第一阶为多螺杆挤出机,聚合物由于主、副螺杆的相互啮合产生捏合挤压与混合,同时在振动力场作用下,啮合区间隙随时间周期性变化,经定量加料系统进入的物料被螺杆间的运动拉入压延间隙,实现动态压延混合,而且瞬时变化的剪切速率和压力产生耗散热能,因此物料被快速熔融和混炼,各组分之间的相互扩散加强,参与反应的物质充分均匀混合,反应进行得更加彻底。第二阶为单螺杆挤出机,在振动力场作用下使聚合物进一步熔融和塑化,实现低温挤出。通过调节各阶的转速、温度、压力、频率和振幅,可以达到控制化学反应过程、反应产物结构与性能的目的,突破了控制预聚物或聚合物混合混炼过程及停留时间分布不可控的难点,解决了振动力场作用下聚合物反应加工过程中的质量、动量及能量传递的平衡问题,实现反应产物产量与质量的良好协同,从而得到性能更加优异的制品。

4 反应挤出的应用及研究进展

4.1 聚合物合金的制备

聚合物合金是由两种或两种以上的聚合物材料构成的复合体系。它可以改进原有聚合物材料的性

能或形成具有崭新性能的聚合物材料^[11-12]。聚合物合金各组分之间的相容性问题是决定其性能优劣的关键。利用反应挤出设备将不相容或相容性较差的聚合物材料进行反应共挤出可以有效地解决其相容性问题。一种方法是通过螺杆高速剪切引起聚合物降解或加入引发剂使一些聚合物分子上引入自由基, 这些自由基可以与其它聚合物形成化学键, 从而有效地改善共混体系之间的界面, 达到相容的目的。另一种方法是挤出时通过在聚合物分子上引入活性基团来提高共混组分的相容性。

聚丙烯(PP)与尼龙6(PA6)的相容性较差, Long Yu 等^[12]合成出增容剂 PP 接枝马来酸酐(PP-g-MAH)并将其与 PP 及 PA6 进行反应共挤出。经分析检测发现, 增容剂 PP-g-MAH 在反应挤出时其 MAH 基团与 PA6 形成化学键, 而它本身又与 PP 具有很好的相容性, 从而将相容性差的两相有效地连接起来。

Ma Dezhu 等^[13]在研究聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/聚碳酸酯(PC)共混体系时发现, 当 PET/PC 质量比为 50/50 时, 经反应共挤出得到的共混体系两组分间通过酯交换反应得到一种简称 TCET 的无规共聚物。该共聚物与 PC 和 PET 的相容性都非常好。经分析检测发现, 当 TCET 质量分数达到 60% 时, 共混体系的动态力学谱图上只有一个玻璃化转变峰, 且介于 PC 与 PET 的玻璃化转变之间, 这就证明了 TCET 对 PET/PC 共混体系具有良好的增容作用。

4.2 本体聚合

采用反应挤出技术进行本体聚合可分为缩聚反应和加聚反应两大类。缩聚反应的实例有聚酰亚胺、聚酯、PA 等; 加聚反应的实例有聚氨酯、聚丙烯酸酯及相关共聚物、聚烯烃、聚硅氧烷、聚环氧化物和聚甲醛等。

应用反应挤出技术进行本体聚合反应最关键的问题在于: ①物料的有效熔化混合、均化和防止因形成固相而引起的挤出机螺槽的堵塞。②能否自由有效的向增长的聚合物进行链转移。③排除聚合物反应热以保证反应体系的温度低于聚合反应的上限温度(一般指分解温度)。

S. S. Gao 等^[14]研究了反应挤出聚苯乙烯(PS)时反应时间和停留时间的变化。他们指出, 在挤出机中, PS 聚合主要在沿螺杆 400 ~ 1 000 mm 的区域发生, 相应的停留时间为 1 ~ 4 min, 还研究了喂料速

度、螺杆转速、原料的平均相对分子质量及单体与引发剂的比例对停留时间的影响。Jacobsen 等利用反应挤出技术一步合成聚乳酸, 并且详细研究了工艺条件对聚乳酸合成的影响。

4.3 偶联/交联反应

偶联/交联反应包括单个聚合物大分子与缩合剂、多官能团偶联剂或交联剂的反应, 通过链的增长或支化来提高相对分子质量, 或通过交联增加熔体粘度。由于偶联/交联反应中熔体粘度增加, 而且其反应体系的粘度梯度与挤出机内物料本体聚合的粘度梯度相似, 因此适用于偶联/交联反应的挤出反应器与用于物料本体聚合的挤出机类似, 都有若干个强力混合带。常见的偶联/交联反应主要由聚酯、PA 与多环氧氧化物的反应及动态硫化制备热塑性弹性体。聚烯烃[如聚乙烯(PE)、PP]具有优异的电绝缘性、憎水性、耐化学药品性、低温性、延展性、透明性及低成本和良好加工性。这使其成为产量最大的通用塑料品种, 但耐高温性差却是其最大的缺点。通过反应挤出制备交联 PE(PE-X)和交联 PP(PP-X)是提高其耐热性、力学性能和耐化学药品性的重要方法^[15]。

青岛大学的杨淑静等^[16-19]通过双螺杆挤出机采用一步法硅烷接枝交联技术制得了热成型性和发泡性能良好的高熔体强度 PP(HMSPP), 其方法是在催化剂存在条件下, 使硅烷接枝与交联在反应挤出过程中同时进行和完成而制得具有硅烷接枝并部分交联结构的 HMSPP, 该 HMSPP 具有良好的热成型性和发泡性能。

4.4 可控降解反应

反应挤出技术可用于控制聚合物的相对分子质量分布, 特别是用于聚烯烃的可控降解。经过降解后的聚烯烃相对分子质量分布变窄。

1966 年, 研究者用反应挤出加工方法在过氧化物存在下使 PP 在双螺杆挤出机中于 230℃、转速 10 r/min、物料停留时间约为 1 min 的操作条件下降解, 最终产物的比浓粘度较低。

在 EXXON 公司的研究工作中, 将 PP 在空气存在下进行挤出得到了流变性可控的 PP 产物, 并用特制的单螺杆挤出机升高或降低挤出机温度, 分别制得粘度较低或较高的材料。熔体粘度较低、分子质量分布窄、分子质量小的 PP 可满足高速纺丝、薄膜挤出、薄壁注塑制品的要求。

反应挤出加工技术已被 Eastman Kodak 公司^[20]

用于降低在纤维生产中使用的 PET 的特性粘度。除聚酯外,PA 也可以进行可控降解。

4.5 反应挤出技术在其它方面的应用

R. A. De Graaf 等^[21]利用反应挤出技术生产了可部分生物降解的淀粉塑料。他们以过氧化物为引发剂,在双螺杆挤出机上将 PS 接枝到淀粉上,挤出了含有 PS 接枝淀粉的接枝物、PS 均聚物及淀粉的混合物。由于淀粉可生物降解,所以这种共混物具有部分生物降解功能。

有关双螺杆挤出机在聚甲基丙烯酸甲酯(PM-MA)的裂解、PP 的可控制降解等方面的应用早已有报道,但该设备对交联聚合物的降解往往无能为力。通过特殊设计的新型反应式挤出机能够对交联聚合物实施有效的分解,从而为热固性聚合物的回收提供有效途径。可以通过反应挤出使带漆膜的热塑性树脂再生、交联橡胶连续回收及热固性聚氨酯转变成热塑性聚氨酯等。

邵佳敏等^[22]以双螺杆挤出机作为反应器,采用己内酰胺阴离子聚合原理直接反应成型,实现了单体→聚合物→制品一体化的合成工艺过程,所得 PA6 的强度为普通 PA6 的 120%,韧性为普通 PA6 的 3 倍以上。此外,由于双螺杆挤出机混合效率高、散热快、反应时间短等特点,还适用于聚丙烯酸酯类的大批量生产。

5 发展与展望

随着现代科学技术的迅速发展,对于聚合物材料性能的要求也越来越高。单一品种的聚合物材料已很难满足需要。而合成聚合物新品种又比较困难,因此,立足于聚合物现有品种的改性已成为一种发展趋势。利用反应挤出进行聚合物改性,其发展前景十分广阔。在聚合物合成方面,由于反应挤出技术能实现小批量、多品种、专门化生产聚合物的部分品种,因而其应用也十分广泛。

反应挤出在聚合物加工中具有很大的优越性,但是加工过程有些问题比如反应接枝中的低反应效率、接枝程度,聚合物加工的变化,单体接枝与均聚反应的竞争、交联,以及聚合物链的降解、复杂的偶合变化等,至今仍未解决。相信不久,对反应挤出加工的机理等诸多问题将有更深的了解。采用反应挤出技术开发高性能的聚合物合金将对未来社会产生巨大的影响。

参考文献

[1] 董建华,马劲,殷敬华,等.高分子材料反应加工的基本科学问

题[J].中国科学基金,2003(1):12-15.

- [2] 瞿金平,胡汉杰.聚合物成型原理及成型技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 任杰,李申,任天赋.反应挤出研究进展[J].建筑材料学报,2006,9(1):66-71.
- [4] Xanthos M.反应挤出原理与实践[M].瞿金平译.北京:化学工业出版社,1999:5-30.
- [5] 钟明强,刘俊华,益小苏.反应挤出在聚合物共混改性中的应用与进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(1):39-42.
- [6] 王益龙,刘安栋.反应挤出技术研究进展[J].现代塑料加工应用,2004,16(2):35-39.
- [7] Tzoganakis C. Polymer technology, reactive extrusion of polymers: a review[J]. Advances Polymer Technology, 1989, 9(4): 321-330.
- [8] Vergnes B, Berzin F. Modeling of reactive system in twin-screw extrusion: challenges and applications[J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(11): 1409-1418.
- [9] 付东升,张康助,孙福林,等.反应性挤出原理及应用研究进展[J].现代塑料加工应用,2003,15(5):52-55.
- [10] 瞿金平.螺杆一线式电磁动态塑化挤出机:中国,92103639[P].1992-05-08.
- [11] 吴培熙,张留成.聚合物共混改性[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [12] Long Yu, Katherine Dean, Lin Li. Polymer blends and composites from renewable resources[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31: 576-602.
- [13] Ma Dezhu, Zhang Guoying, He Yiyong, et al. Compatibilizing effect of transesterification product between components in bisphenol-A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blend[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, 37(21): 2960-2972.
- [14] Gao S S, Zhang Y, Zhang A, et al. Polystyrene prepared by reactive extrusion: kinetics and effect of processing parameters[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15(4): 185-191.
- [15] 左瑞霖,张广成.聚乙烯的硅烷交联技术进展[J].塑料,2000,29(6):41-46.
- [16] 杨淑静,宋国君,杨超,等.反应挤出共混法制备发泡用聚丙烯的研究[J].塑料,2006,35(3):73-77.
- [17] 杨淑静,宋国君,赵云国,等.高熔体强度聚丙烯研究进展[J].工程塑料应用,2006,34(9):74-77.
- [18] Wang Zhengzhou, Wu Xiusheng, Gui Zhou, et al. Thermal and crystallization behavior of silane-crosslinked polypropylene[J]. Polymer International, 2005, 54(2): 442-447.
- [19] Song Guojun, Yang Shujing, Yang Chao, et al. Foaming polypropylene prepared by a novel one-step silane-grafting and crosslinking method[J]. Journal of Porous Materials, 2006, 13(3): 297-301.
- [20] Watkins, Kenneth R, Dean, et al. Process for producing low pilling textile fiber and product of the process: US, 4359557[P]. 1982-11-06.
- [21] De Graaf R A, Janssen L P B M. The production of a new biode-

gradable starch plastic by reactive extrusion[J]. Polym Eng Sci, 2000, 40 (9) : 2 086 - 2 094.

[22] 邵佳敏,夏浙安.双螺杆反应挤出尼龙 6[J].塑料科技,1997 (6) : 40 - 42.

ADVANCE IN POLYMER REACTIVE EXTRUSION

Song Guojun, Gu Zheng, Yang Shujing, Yang Chao
(Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT The definition, the relative merits, the equipment and the theory of reactive extrusion processing were indicated. The application of ractive extrusion technology in polymer preparation and modification were systematically elaborated. The developing trend of reactive extrusion was prospected.

KEYWORDS polymer, reactive extrusion, equipment, theory, application, development

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会发展会员单位的通知

各有关单位:

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会隶属于中国工程塑料工业协会,是一个跨地区、跨部门、跨行业、跨学科的,本着自愿原则,以工程塑料加工应用为纽带,集工程塑料原料生产、加工、应用,仪器设备及模具制造的企事业单位于一体的社团组织。其宗旨是贯彻为行业、为企业服务的原则,产学研相结合,通过经济技术研讨,新产品开发、技术改造、难题招标等多种交流形式,推动我国工程塑料行业的发展,同时促进大专院校、科研院所与生产企业之间的相互了解和合作。本专委会愿意吸收更多的单位以及专家和企业家人会,我们将以协会会刊《工程塑料应用》和“工程塑料网”为会员提供全方位的服务。积极开展各种形式的交流活动。

一、本专委会会员权利和义务

1. 颁发会员单位不锈钢铭牌。2. 优先参加本专委会举办的各项活动,参加研讨会的代表每人少交 200 元会务费。3. 免费在《工程塑料应用》杂志“会员之窗”栏目刊登企业介绍,占 1/2 版;每年刊发供求信息二次,占 1/4 版。4. 免费在《工程塑料应用》杂志刊登 1/2 版黑白广告。5. 可在“工程塑料网”作首页文字链接 12 个月,下载资料 1000 点,下载

网络版期刊 12 期,网上展厅展示 3 个月,发布企业信息 50 条,浏览信息不限制。并可在“供求栏目”发布信息,在“人才招聘”栏目发布求职和招聘信息。6. 免费获得《工程塑料应用》全年 12 期杂志。7. 赠送专委会论文集《2000 年 ~ 2006 年》光盘。8. 优先在本协会会刊《工程塑料应用》和《化学分析计量》杂志上发表论文。9. 优先取得本专委会提供的信息资料和咨询服务。10. 在技术合作、成果转让、人才培养等方面享受优先和优惠待遇。11. 会员应遵守本会章程,执行本会决议,完成本会委托的工作,按期缴纳会费,会费每年 2000 元。

二、入会手续

由单位提出书面申请,填写中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会会员单位登记表(见附表),加盖单位公章后寄回或传真至专委会秘书处,经专委会审批通过,交纳会费,即可成为会员单位。

专委会秘书处联系人:李桂珍 张锐 孙安垣
通信地址:山东省济南市 108 信箱 邮编:250031
电话:0531-85878057 85878278
传真:0531-85947355 85878224
E-mail: epa@epa1973.com 网址:www.epa1973.com

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会会员单位登记表 编号:

单位名称				邮 编	
详细地址				传 真	
法人代表	电 话			手 机	
联系人	电 话			手 机	
网 址	E - mail				
入会时间	年 月 日				
单位简介	请另附纸填写,可传真、可发电子邮件。请注明业务范围、产品名称、产量、产值及利税情况等。				
会 费	贰仟元整(可通过邮局或银行办理汇款,汇款时请注明会费)				
汇 款	邮局汇款: 收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031 银行汇款: 户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所 开户银行: 济南市工商银行经十一路支行 帐 号: 1602001229014425546				