

反应挤出聚醚酰亚胺的工艺研究

华向阳 吕 凯 吴建华 孙 皓

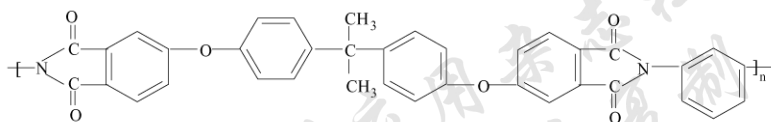
(上海市合成树脂研究所, 上海 200235)

摘要 以双酚 A 醚酐和 4,4'-二氨基二苯醚为原料, 在紧密啮合型同向旋转的双螺杆挤出机中通过反应熔融挤出法制备了聚醚酰亚胺(PEI)及其玻纤增强塑料, 实现了 PEI 及其玻纤增强塑料的连续化生产; 讨论了螺杆筒体温度、螺块结构对反应挤出工艺的影响及螺杆转速与 PEI 特性粘度的关系; 所制备的 PEI 及其玻纤增强塑料的性能与美国同类产品相当。

关键词 反应挤出 聚醚酰亚胺 工艺

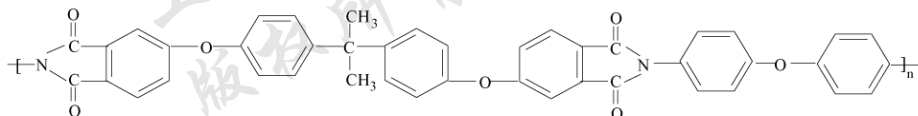
聚醚酰亚胺(PEI)是一类 20 世纪 80 年代初出现的新型特种高分子材料。该聚合物具有质优、价廉、易加工等特点, 是聚酰亚胺(PI)类材料的发展

方向之一。1982 年美国通用(GE)公司推出了商品名为 Ultem 的新型高性能、热塑性 PEI 注塑料, 其结构式为:



由于其分子结构中引入了异丙基和醚键, 极大地改善了材料的流动性能和加工性能。该产品目前年产量已超过 2 万 t。上海市合成树脂研究所于 20

世纪 80 年代初开展了 PEI 的研制工作, 以双酚 A 醚酐为原料, 开发了一系列 PEI 产品。其中牌号为 YS-30 的 PEI 已得到广泛应用^[1], 其结构式为:



由于原料双酚 A 醚酐分子中含有柔顺性的醚键, 加之其单体在高温下的高活性, 为 PEI 的制备提供了新的方法, 即双螺杆反应熔融挤出法, 从而实现了 PEI 制备过程的连续化, 并简化了生产工序, 降低了生产成本, 实现了无溶剂环保生产。笔者利用紧密啮合型同向旋转的双螺杆挤出机通过反应熔融挤出法制备了 YS-30 PEI^[2] 及其 30% 玻纤增强塑料(YS-33), 并将其与美国 GE 公司的同类产品进行了性能比较。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 醚酐(BPA-DA): 自制;

4,4'-二氨基二苯醚: 粉状, 聚合级, 常熟汇顺化工有限公司;

邻苯二甲酸酐: 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

无碱玻璃纤维: 南京玻璃纤维研究院。

1.2 主要设备、仪器

粉碎机: SF170 型, 上海中药机械厂;

高速混合机: SHB-10A 型, 张家港市轻工机械厂有限公司;

双螺杆挤出机: TSE-35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: KT-300 型, 余姚今机机械有限公司;

乌氏粘度计: 上海玻璃仪器公司;

熔体流动速率(MFR)仪: 6943 型, 意大利 Ceast 公司;

热重分析仪: TGA7 型, 美国 PE 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC7 型, 美国 PE 公司;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 460 型, 美国尼高利公司;

万能材料试验机: AG-50KNE 型, 日本岛津制作所。

1.3 反应挤出工艺

图 1 是 PEI 反应挤出工艺流程图。将原料双酚

A 醚酐、4,4'-二氨基二苯醚及助剂邻苯二甲酸酐经粉碎后在高速混合器中按一定量进行混合,然后将其加入计量加料器。当双螺杆挤出机温度达到设定值时,由计量加料器将物料送入双螺杆挤出机,经熔融段、传质段、聚合段(若加入玻纤则由此段加入口送入)后挤出条料,冷却后由切粒机造粒,得到 PEI (或玻纤增强 PEI)。

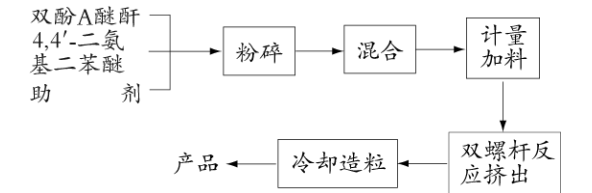


图1 PEI 反应挤出工艺流程

1.4 性能测试

- 拉伸断裂强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
- 弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
- 压缩强度按 GB/T 1041 - 1992 测试;
- 洛氏硬度按 GB/T 9342 - 1988 测试。
- 特性粘度按 GB/T 14190 - 1993 测试;
- MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试;
- 密度按 GB/T 1033 - 1986 测试;
- 热变形温度按 GB 1634 - 1989 测试;
- 介电强度按 GB 1408 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 筒体温度对反应挤出的影响

TSE - 35 型双螺杆挤出机的筒体温度分为 $T_1 \sim T_{12}$ 控温区, 其中 $T_1 \sim T_4$ 为熔融段, $T_5 \sim T_8$ 为传质段, $T_9 \sim T_{12}$ 为聚合段。根据单体和 PEI 的熔点, 在初始设定熔融段温度为 175℃, 传质段和聚合段温度各为 270℃的基础上, 研究了筒体温度分布对反应挤出工艺的影响^[3]。表 1 列出筒体温度对聚合体系特性粘度和 MFR 的影响。从表 1 可知, 随着传质段和聚合段温度的提高, 聚合体系的特性粘度相应变大。当其特性粘度大于 0.65 dL/g 时, 发现螺杆的扭矩非常大, 熔体已不能顺利地出口模挤出条料造粒, 后经测得 PEI 的 MFR 也非常小; 而当聚合体系的特性粘度小于 0.45 dL/g 时制得的 PEI 质脆, 后经测得 PEI 的 MFR 较大, 只有当聚合体系的特性粘度在 0.45 ~ 0.65 dL/g 范围内时反应挤出才能稳定地得到控制, 并制得合格的 PEI。

2.2 双螺杆挤出机内的亚胺化反应表征

PI 亚胺化程度的提高对相应提高其材料的性

表 1 筒体温度对聚合体系粘度和 MFR 的影响

$T_1 \sim T_4 / ^\circ\text{C}$	$T_5 \sim T_8 / ^\circ\text{C}$	$T_9 \sim T_{12} / ^\circ\text{C}$	特性粘度 / $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$
175 ~ 250	280	280	0.31	14.10
175 ~ 250	280	300	0.37	9.74
175 ~ 250	290	300	0.41	7.23
175 ~ 250	300	300	0.45	5.12
175 ~ 250	300	310	0.50	3.47
175 ~ 250	300	320	0.64	0.70
175 ~ 250	300	340	0.72	0.33

注: 加料量 5 kg/h, 主机转速 300 r/min。

能至关重要, PEI 也不例外。为此对双螺杆挤出机反应挤出的 PEI 进行了 FTIR 分析(见图 2)。从图 2 可以看出, PEI 存在明显的 PI 基团特征吸收峰, 即 1374.88 cm^{-1} 附近的 C—N 伸缩振动峰, 1775 cm^{-1} 处的 C=O 键的伸缩振动峰, 以及 742.2 cm^{-1} 附近的 C—O 弯曲振动峰。经从筒体传质段加入口取样分析, 也发现有上述 3 个亚胺基团的特征吸收峰, 这说明亚胺化反应在筒体传质段第 6 节 (T_6) 以前就已发生, 再经过反应体系分子间在聚合段的充分碰撞, 当 PEI 离开双螺杆挤出机时其亚胺化程度已相当完全。

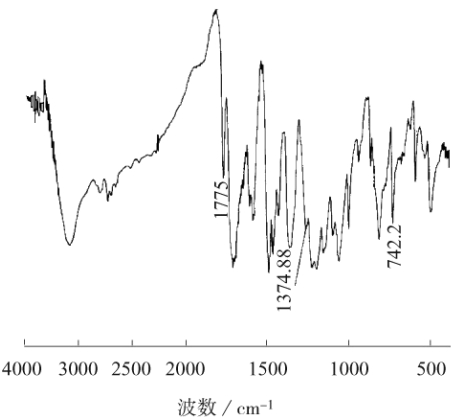


图2 PEI 的 FTIR 谱图

2.3 双螺杆螺块结构对反应挤出工艺的影响

在双螺杆挤出机内进行熔融缩聚, 反应温度由筒体温度加以控制; 反应时间通过物料在挤出机中的停留时间加以控制; 各段的停留时间可以通过主机转速和螺块结构予以控制^[4]。图 3 为 3 种螺块组合形式。3 种螺块中螺块组合 1 采用的均为输送块; 组合 2 是在传质段中加入了 1 段捏合块; 组合 3 则加入了 2 段捏合块。从组合 1 到组合 3, 螺杆的输送能力逐渐减弱。在加料量 5 kg/h, 螺杆主机转速 300 r/min 的条件下, 考察了 3 种螺块组合对 PEI 特性粘度和 MFR 的影响, 如表 2 所示。同时发现反应物料在螺杆中的停留时间很短, 随着捏合块的加

入, 由于物料停留时间延长, 相应地 PEI 的特性粘度上升很快。采用螺杆组合 3 时 PEI 的熔体粘度已非常大, 以致于口模挤不出条料, 说明该反应所需的螺杆输送作用很弱。因此, 螺杆采用输送块组合就能完成其反应过程, 且产量也相应地提高^[5]。

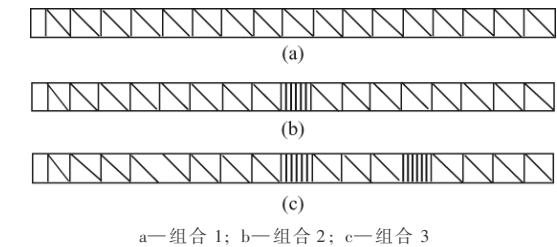


图 3 三种螺块组合形式

表 2 不同螺块组合对 PEI 性能的影响

项目	螺块组合形式		
	组合 1	组合 2	组合 3
特性粘度 /dL · g ⁻¹	0.51	0.62	0.80
MFR /g · (10 min) ⁻¹	3.41	0.78	0.12

2.4 螺杆转速与 PEI 特性粘度的关系

通常, 在挤出过程中, 若固定加料量, 螺杆转速是决定物料停留时间的主要因素, 而加料量又同螺杆转速、扭矩等因素有关。在高粘度熔融反应体系中, 物料在螺杆中一般应处于半饥饿状态^[6]。图 4 示出在 5 kg/h 加料量条件下螺杆转速与 PEI 特性粘度的关系。由图 4 可知, 随着螺杆转速的加快, 由于反应物在螺杆内停留时间的减少, PEI 的特性粘度也减小, 即 PEI 的分子量也发生变化。因此, 控制螺杆转速在 150 ~450 r/min 内均能得到特性粘度为 0.45 ~0.65 dL/g 的 PEI。

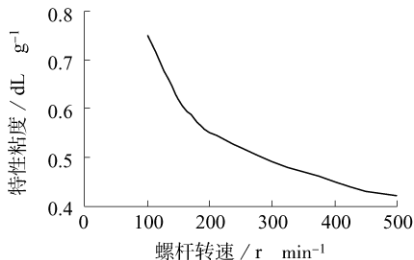


图 4 螺杆转速与 PEI 特性粘度的关系

2.5 YS-30PEI 及其玻纤增强塑料与美国同类产品的性能比较

表 3 为 YS-30PEI 及其 30% 玻纤增强塑料(YS

-33) 与美国 GE 公司产 Ultem 1000 PEI 及其 30% 玻纤增强塑料(Ultem 2300) 的性能比较。由表 3 可知, YS-30 PEI 及 YS-33 的性能与美国 GE 公司的同类产品相当。

表 3 YS-30 PEI 与美国 Ultem 1000 PEI 的性能比较

项 目	YS-30 ¹⁾ PEI	YS-33 ¹⁾	Ultem 1000 ²⁾ PEI	Ultem 2300 ²⁾
相对密度	1.27	1.51	1.27	1.51
拉伸断裂强度 /MPa	105	160	105	164
断裂伸长率 /%	11	3.5	7.0	3.0
弯曲强度 /MPa	150	235	152	228
压缩强度 /MPa	145	191	151	212
热变形温度 /℃	200	210	200	210
洛氏硬度 (M)	105	111	109	114
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	84	100	53	85
体积电阻率 /Ω · cm	1 × 10 ¹⁷	1 × 10 ¹⁵	1 × 10 ¹⁷	3 × 10 ¹⁶
介电常数 1 kHz			3.2	3.7
1 MHz	3.3	3.6		
介质损耗角正切 1 kHz	0.0018	0.0020		
1 MHz			0.0012	0.0015
介电强度 /kV · mm ⁻¹ (1.6 mm 油内)	30	26	28	25

注: 1) 实测值; 2) GE 公司网站报道值。

3 结论

采用紧密啮合型同向旋转的双螺杆挤出机(螺杆直径 35 mm) 为聚合反应器, 以双酚 A 醚酐和 4, 4'-二氨基二苯醚为原料, 通过反应熔融挤出能较稳定地制备 PEI(YS-30) 及其 30% 玻纤增强塑料(YS-33), 实现连续化生产。PEI 的特性粘度为 0.45 ~ 0.65 dL/g, 产品性能与美国同类产品相当, 完全替代了原来用溶液法生产的 YS-30, 拓展了系列品种, 已获得广泛应用。

参考文献

1 周浦萍, 唐文忠. 双螺杆反应挤出. 塑料加工, 1999, 27(1) : 48

2 高良昌. 注塑型聚醚酰亚胺及其复合材料的性能及应用. 材料工程, 1992(4) : 5

3 马里诺·赞索斯著. 反应挤出——原理与实践. 瞿金平, 李光吉, 周南桥译. 北京: 化学工业出版社, 1999. 75

4 C. 劳温德尔著. 塑料挤出. 陈文瑛, 廖正品译. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

5 Mike D, Kitty Nichols. An analysis of twin screw extruder mechanisms. Polymer Processing News(Part II), 1977, 8(3) : 25

6 White J L. Twin Screw Extrusion. New York: Hanser Publisher, 1990.

STUDY ON PREPARATION TECHNOLOGY OF PEI BY REACTION EXTRUSION MOLDING

Hua Xiangyang, Lü Kai, Wu Jianhua, Sun Hao

(Shanghai Research Institute of Synthetic Resins, Shanghai 200235, China)

ABSTRACT Poly(ether imide) (PEI) and glass fiber reinforcing PEI were prepared from bisphenol A dianhydride and 4, 4'-di-

aminodiphenyl ether by reaction melting extrusion in closely intermeshing corotating twin screw extruder. The process of producing PEI and glass fiber reinforcing PEI was continuous. The effects of screw barrel temperature and screw block structure on the extrusion technology, as well as the connection between screw speed and inherent viscosity of PEI were discussed. The properties of the prepared PEI and glass fiber reinforcing PEI were corresponded with those of the congener products in America.

KEYWORDS reaction extrusion, poly(ether imide), technology

“见光变形”塑料问世

美国麻省理工学院和德国 GKSS 研究中心最近研制出能在不同波长光线下改变形状的塑料。据介绍,这一成果的基础是塑料的形状记忆效应,即塑料在一定温度下发生有限的变形后,可由加热方式使其恢复到变形前形状的特性。研究人员在聚合物的网状分子结构上镶嵌了一些光敏分子团,形成所谓的“分子开关”。再以外力拉伸形成光敏塑料薄膜,同时用特定波长的紫外线进行照射,使得镶嵌了光敏分子团的聚合物分子网互相交叉粘连起来。当紫外线消失后,由于分子网的粘连,塑料会维持在拉伸状态,但如果用另一种波长的光照射塑料,在原先紫外线下形成的粘连就会破裂,使塑料变回原来的状态。据称,除了拉长的状态,用上述方法还可以制造其它各种形状的塑料。参与研究的罗伯特·兰格教授强调,光敏塑料在工程、制造业、医学等领域有广泛的应用前景。比如在不开胸的心血管手术中,可以将它制成塑料线探入血管,再用光纤传送一个特定波长的触发信号,塑料线就会“摇身一变”成为螺旋形,可以撑大血管内径。目前正在研究新塑料的应用技术。(李梅)

巴塞尔 Spherizone 技术首次落户亚洲

最近韩国三星道达尔石化公司选择巴塞尔公司的 Spherizone 专利技术用于计划在韩国大山新建的 25 万 t/a 的 PP 装置。该装置预计在 2007 年底建成投产。这是巴塞尔公司在亚洲发放的第一张 Spherizone 专利技术许可证。

巴塞尔公司负责技术的总裁 Just Jansz 说:“我们很高兴三星道达尔公司能成为 Spherizone 技术在亚太地区的第一个使用者。半个多世纪以来,巴塞尔公司一直致力于全球聚烯烃工业的工艺革新。此次韩国新 PP 装置的建设将是 Spherizone 技术发展史上的一个关键里程碑。”

Spherizone 技术是巴塞尔公司最新研发的 PP 生产技术。该技术基于公司拥有自主知识产权的多区域循环反应釜系统设计,可以在 1 个反应釜内生产双峰 PP 产品。巴塞尔公司于 2003 年起开始对外发放该技术的专利许可证。(鹿)

丙烯酸酯市场需求持续增长

陶氏化学公司全球丙烯酸酯业务经理 Doug May 日前指出,2005 年全球丙烯酸酯行业仍将面临原料供应紧张形势,预计全球丙烯酸酯需求增速将超过 4%。需求增长的两大原因分别是应用领域的拓宽及地区需求的增加。

据统计,2004 年世界丙烯酸酯需求量约 300 万 t,其中用于丙烯酸酯胶粘剂的占 52%,超吸水性聚合物占 31%,其它占 17%。预计亚洲特别是中国未来丙烯酸酯需求量增长最快,未来 5 年中国丙烯酸酯需求量将以每年 15% 的增速继

续增长,到 2009 年时需求量将达到 60 万 t。(饶兴鹤)

巴斯夫公司纳米改性 PBT 商业化应用

巴斯夫公司在 K2004 展览会上展出的 Ultradur High-Speed 纳米高分子改性聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),最近已首次应用于电话线插座的商品化生产。

据悉,巴斯夫公司每年将生产几百万只电话线插座。这种纳米高分子在 PBT 中充当内润滑剂,可以在不改变制品力学性能的情况下将其流动性能提高 50%,从而显著提高制品的合格率。据称,该公司正准备将这种技术应用到其它聚合物中。(晓华)

防伪环保塑料钞票广泛流行

塑料钞票经过澳大利亚政府的大力推广,目前已在世界上 23 个国家或地区先后发行。塑料钞票比纸质钞票能增加 5 倍的流通寿命。在防伪方面,塑料钞票比纸钞更具优势,每 100 万张钞票中发现 20 张纸质伪钞,而塑料伪钞只有 2 张;在环保方面,使用塑料钞票可以节约木材,并可回收再利用。同时塑料钞票亦比纸质、棉质钞票坚固,且其表面具有防水、防油污等功能。(悦航)

拜耳等公司联合开发热塑性弹性体

德国拜耳材料科学公司和复合塑胶料生产商 PTS 塑料技术公司日前已签署协议计划联合开发热塑性弹性体(TPE)。双方的合作将结合拜耳公司在 Desmopan 品牌热塑性聚氨酯(PUR-T)方面的专门技术和 PTS 公司在 Thermoflex 系列及 Uniprene 品牌热塑性硫化弹性体(TPVs)等苯乙烯嵌段共聚物方面的优势,合作开发冠名为 Desmoflex 的热塑性弹性体。此前,PTS 公司已经在生产掺有少量 Desmopan 的(苯乙烯/丁二烯)共聚物/PUR-T 共混材料,主要应用于发动机机舱。此次双方建立新的合作关系将全方位地整合双方产品的优势,生产新一代产品。(晓华)

扬子公司开发成功通信电缆用聚烯烃绝缘料

为了缩短与国外发达国家各大公司在专用料技术开发领域的差距,扬子石化公司研究院在对国外绝缘料调研的基础上,对通信电缆用聚烯烃绝缘料进行研究开发,现已开发成功并试生产了 10 t 绝缘料。该院将对生产的绝缘料进行预销售,在销售过程中提供完善的技术服务,并及时发现产品存在的问题,以便改善产品性能,适应市场变化。目前该院正在与不同类型的电缆生产厂家进行交流,了解并解决市场上现有绝缘料存在的不足,为在大生产装置上开发电缆绝缘料新产品打好基础。通过研究开发、试生产销售、工业化生产、统一销售的模式积极开发聚烯烃新产品,提高扬子公司产品竞争力。(郑宁来)