

螺压反应挤出改性聚合物研究进展

陈晋南 代 攀

(北京理工大学化工与环境学院,北京 100081)

摘要 综述了近 10 年螺压反应挤出改性聚合物的研究进展,分 4 部分介绍了螺压挤出加工聚合物的研究。分别为螺压接枝反应技术和提高产物接枝率的方法;螺压交联反应技术和加快交联速率的方法;螺压聚合物嵌段反应技术和聚合物嵌段反应改性后生成嵌段物的细微结构;加入改性剂的螺压控制降解反应技术以提高降解物的物理性能和表观质量。最后展望了反应挤出技术的发展方向。

关键词 螺压反应挤出 接枝 交联 嵌段 降解

在传统的聚合物加工中,聚合物的反应和加工成型是两个分开的加工过程,这导致生产聚合物制品时生产工艺流程长且复杂、能量消耗大、环境污染严重,造成制造成本高。采用螺压反应挤出加工聚合物,将聚合物化学反应和聚合物加工两个过程融为一体,使得工艺操作简单和生产连续化。螺压反应挤出最早出现于 20 世纪 60 年代,反应挤出一般采用单、双螺杆挤出机作为反应器,取代反应设备。近 20 年来,螺压反应挤出得到了迅速发展,大量应用于聚合物的接枝反应、交联反应、嵌段反应和控制降解反应,使聚合物得到改性,提高聚合物制品的性能和质量。笔者综述了近 10 年来国内外采用螺杆挤出机反应挤出技术对聚合物改性的研究进展。

聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)称为 4 大通用塑料。它们都有一定的优点,但存在韧性差、冲击强度低、耐磨性差和阻燃性差等缺点。为此对它们进行改性,通常采用螺杆挤出机反应挤出的改性方法,如接枝共混改性、交联共混改性、嵌段共混改性和控制降解改性。

1 接枝共混改性

接枝共混改性是聚合物改性中研究较早的一种方法。早期研究聚烯烃接枝马来酸酐(MAH)或类似于 MAH,如马来酸酐二丁酯的反应挤出,对反应挤出的产物进行物理性能的测试,讨论了单体、引发剂、反应温度和加工条件等各种因素对接枝物接枝率、凝胶含量的影响。

2001 年,丁永红等^[1]以双螺杆挤出机为反应器,用过氧化二异丙苯(DCP)作为自由基引发剂,加入添加剂二甲亚砜,采用熔融法使 MAH 接枝线性低密度聚乙烯(LLDPE)。研究了引发剂 DCP 对产物的接枝率、凝胶含量和熔体流动速率(MFR)的影响。研究发现,引发剂 DCP 对接枝率的影响较大,当 DCP 质量分数为 0.1% 时,综合效果最好。MAH 质量分数为 0.8% 时,接枝率较高。少量的添加剂具有很强的抑制交联作用,能提高接枝率,加入添加剂可改善接枝物的流动性。测试接枝共聚物与铝片的粘接强度,发现接枝物与铝片有较高的粘接强度。丁永红等^[2]在双螺杆挤出加工中使 MAH 与 LLDPE 接枝,使用 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷

(DMDPB)和 DCP 两种不同的引发剂。用二甲苯溶解-丙酮抽提(或沉淀)法处理接枝物,用红外光谱证实了 DMDPB 成功地使 MAH 接枝到 LLDPE 上。研究发现, DMDPB 引发生成的接枝物无凝胶,且熔体的流动性好。但是,引发剂 DMDPB 的接枝率不如引发剂 DCP。

2002 年王益龙用自己设计的螺杆反应挤出机^[3]研究了 MAH 接枝 PE^[4],讨论了工艺条件对反应挤出接枝产物纯度的影响。研究发现,提高反应挤出机排气段的抽气速率、真空度和温度都有利于降低产物中游离态 MAH 的残留率。

2003 年 E. S. C. Rosal 等^[5]在反应挤出衣康酸(IA)接枝高密度聚乙烯(HDPE)中,比较研究了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 ZnO 和 MgO 等中和剂对接枝反应的效果。研究表明,在反应之前加入中和剂,接枝的效果较好,中和剂中和效果的排序为: $\text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ZnO} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgO}$ 。

2005 年 Bikaris 等^[6]采用马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)作为增容剂,在同向双螺杆挤出机中制备了全规(iPP)/纳米二氧化硅(SiO_2)复合材料。研究了纳米 SiO_2 质量分数(1%、2.5%、5%、7.5%、10%、15%)和 PP-g-MAH 质量分数(1%、2.5%)对复合纳米材料力学性能的影响。研究发现,PP-g-MAH 中 MAH 与纳米 SiO_2 的羟基反应,使得 iPP 与纳米 SiO_2 的接触面增大,增加它们的结合力。随着 SiO_2 含量的增加,复合材料的拉伸弹性模量线性增大。而纳米 SiO_2 含量对材料拉伸强度的影响不大。当 SiO_2 质量分数为 5% 时,材料的拉伸屈服点最高。陈晓丽等^[7]以 DCP 为引发剂,在双螺杆挤出机中进行 MAH 熔融接枝 LLDPE,红外光谱表征证明产物发生了接枝反应,讨论了苯乙烯作为共单体对接枝反应的影响,在引发剂含量较低时,用苯乙烯作共单体能显著提高接枝率。

2006 年蔡传伦等^[8]利用电子束预辐照方法和反应挤出技术制备了 PP 接枝丙烯酸共聚物。用化学滴定、红外光谱、偏光显微镜、差示扫描量热(DSC)和广角 X 射线衍射表征了接枝产物。研究发现,PP 有一定的降解。接枝率随辐照剂量增加而增大,逐渐达到一个稳定值。朱连超等^[9]研究了

CeO₂ 和 Nd₂O₃ 稀土化合物用于 iPP 与 MAH 的接枝反应。研究发现, 稀土氧化物的加入促进了 iPP 熔体接枝 MAH 的反应, 与未加入稀土化合物的接枝体系相比, MAH 单体接枝率最大值分别提高了 14% 和 25%, 接枝共聚物的 MFR 也分别增大了 34% 和 56%。马秀清等^[10-11] 研究了低密度聚乙烯(LDPE) 接枝 MAH 在同向双螺杆挤出机中反应挤出过程, 讨论了捏合盘元件的不同厚度和错列角对接枝反应的影响。研究发现, 在捏合盘元件中聚合物接枝率高于常规螺纹元件。随着捏合盘厚度的增加, 接枝率下降。用捏合盘错列角为 120° 的螺杆使聚合物的接枝率最大、MFR 最小。

2007 年刘长丰等^[12] 在双螺杆挤出机中用无毒的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA) 取代有毒的 MAH 和少量的苯乙烯接枝改性 PP, 得到接枝物 PP-g-GMA-St。以十六烷基三甲基溴化铵处理钙基蒙脱土得到有机蒙脱土, 再将 PP-g-GMA-St 作为有机蒙脱土和 PP 的增容剂, 制备出 PP/MMT 纳米复合材料。用红外光谱表征说明 PP-g-GMA-St 可以取代 PP-g-MAH。力学性能测试表明纳米复合材料具有优良的力学性能。

2 交联共混改性

在螺杆挤出机中进行聚合物交联有 3 种方法。分别是 1968 年 Midland Silicones 公司获得专利的两步法, 1974 年 Maillefer 和 BICC 获得专利的一步法, 以及 1986 年日本三菱油化公司提出的 PE 与乙烯基硅烷共聚法^[13]。1996 年左瑞森等^[14] 比较了硅烷交联法中的一步法和两步法, 指出一步法生产工艺过程简单、生产过程易于控制、设备成本下降、生产质量提高等优点。

1999 年韩双冰等^[15] 研究了无需专门浸泡过程的硅烷交联新技术, 在聚合物体系内添加高温条件下可以释放水的物质, 例如含结晶水的氢氧化铝、短链的聚乙烯醇、己二酸、过氧化物和金属氧化物 ZnO 和 SnO。解决了由于水在 PE 中扩散慢导致交联速度慢的难题。还研究了添加促进交联反应的活化剂二乙烯基苯和抗氧剂二氢 喹啉类低聚物, 以提高交联反应的速度。李忠明等^[16] 以 DCP 为引发剂, 二月桂酸二丁基锡(DBTL) 为催化剂, 在双螺杆挤出机中进行硅烷(VTES) 与 PE 的交联反应。用正交实验法优化配方, 考察了热水交联时间对产物性能的影响。研究结果表明, DCP、VTES 及 DBTL 的最佳用量分别为 0.10、2.5、0.15 份。热水交联的最佳时间约为 12 h, 维卡软化点从 10℃ 提高到 129℃, 凝胶质量分数从 5% 提高到 70%, 拉伸强度从 18.5 MPa 升高到 25.0 MPa, 断裂伸长率从 260% 降到 170%。

2003 年李运德等^[17] 用扫描电子显微镜研究了硅烷交联 HDPE 的腐蚀表面和低温脆断面, 发现交联后的 PE 聚集态结构发生了变化, 形成了三维网络结构。通过拉力实验机、DSC 等检测手段, 研究了凝胶含量对硅烷交联 PE 的密度、结晶性能、力学性能和热性能的影响。研究发现, 随凝胶含量的增大, 交联后的 HDPE 密度变化较小, 熔点和结晶度变化较小, 熔程明显变宽, 拉伸屈服强度提高, 断裂伸长率降

低, 耐环境应力开裂性能显著提高, 维卡软化点升高。解孝林等^[18] 用硅烷偶联剂交联超分子量聚乙烯(UHMWPE), 研究了交联改性后 UHMWPE 的凝胶率、熔点、结晶度、力学性能与耐磨性。研究发现, 当硅烷含量较低时, 交联改性 UHMWPE 的熔点增高、结晶度增大。当硅烷含量较高时, 交联改性 UHMWPE 的熔点、结晶度呈下降的趋势, 弹性模量和强度提高, 磨耗率变差。当硅烷含量为 0.2 ~ 0.4 份时, 交联 UHMWPE 材料的综合性能最佳。

2005 年张建耀等^[19] 以(乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物(E/VAC) 为添加剂, 研究了螺压反应挤出硅烷交联 PE 生产电线电缆绝缘料, 讨论添加剂 E/VAC 对硅烷交联 PE 的影响。研究发现, E/VAC 对绝缘料介电强度、热延伸性能影响较小, 使其介电常数、热稳定性提高, 体积电阻率、结晶度、交联度、拉伸强度下降。E/VAC 添加量在 10 份之内, 绝缘料的介电强度、热延伸性能、断裂伸长率、体积电阻率、交联度满足电线电缆绝缘料技术指标要求。当 E/VAC 添加量超过 6 份时, 绝缘料的拉伸强度和介电常数不能满足要求。

3 嵌段共混改性

近年来, 用双螺杆挤出机作为反应器反应挤出生产嵌段共聚物, 主要探讨单体之间的对比对嵌段聚合物性能及嵌段共聚物的结构的影响。2002 年张鹰等^[20] 在 SHL-35 型同向啮合双螺杆挤出机中以阴离子为引发剂, 采用丁二烯(B)、苯乙烯(S) 混合单体加料方式, 本体法一步合成了 S/B 多嵌段共聚物。用核磁共振、红外光谱、热机械测试、透射电镜等方法对 S/B 嵌段共聚物进行表征, 考察了不同丁二烯、苯乙烯对比对合成 S/B 嵌段共聚物结构和性能的影响。研究发现, 共聚物是由多个微小的丁二烯嵌段和少量无规段组成。当丁二烯质量分数小于 15% 时, 其嵌段可回缩成球状, 粒径为 30 ~ 50 nm。随着共聚物中丁二烯含量的增加, 材料的韧性逐渐提高, 断裂伸长率的提高尤其显著。

2004 年烟伟等^[21] 以丁基锂为引发剂, 丁二烯和苯乙烯混合进料, 在 SHL-35 型紧密啮合同向旋转双螺杆反应挤出机中制备丁苯多嵌段共聚物。采用静态可视化法计算物料在两组螺杆结构中的填充度和螺杆径向粘均相对分子质量的分布。研究发现, 螺距越大, 填充度越低。对于两组螺杆结构, 嵌段共聚物的相对分子质量都是先增加到最大值, 然后降低到一个稳定值。Gao Shishuang 等^[22] 用阴离子活性聚合的方法, 反应挤出合成纳米尺度的 S/B 的嵌段共聚物。用透射电镜测定嵌段共聚物颗粒的尺寸范围为 20 ~ 30 nm。随着嵌段共聚物中丁二烯含量的增加, 断裂伸长率增大。当丁二烯质量分数为 31.6% 时, 嵌段共聚物压缩强度和断裂伸长率分别是纯 PS 的 3 倍和 30 倍。

2006 年周颖坚等^[23] 在双螺杆挤出机中以有机锂为引发剂, 反应挤出丁二烯与苯乙烯混合单体合成了 S/B 多嵌段共聚物。在过氧化氢和四氧化钨作用下, 深度氧化嵌段共聚物分子链, 通过精制除去氧化降解产生的低分子物。用核磁共振和傅立叶红外光谱分析, 表明嵌段共聚物中的双键全部被

氧化断裂, 共聚物中 PS 的链节并未破坏。用 18° 小角激光光散射仪 (MALLS) 联用凝胶渗透色谱 (GPC) 分析氧化降解后的 PS 碎片, 证明嵌段共聚物相对分子质量是 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$, 分子的结构是一条 PS 链段连接着数十个 S/B 嵌段。透射电镜分析表明, 调节反应过程的工艺条件可控制共聚物的织态结构。

4 控制降解改性

反应挤出技术可用于改变已合成聚合物的相对分子质量和分布, 根据需要降低相对分子质量, 使相对分子质量分布变窄, 从而达到生产的需要^[24]。加入引发剂后 PP 的降解反应才能进行。PP 与引发剂过氧化物熔融降解后, 大分子链上含有过氧化基双键及羧基等基团, 加速 PP 的老化进程^[25]。加入适当的抗氧化剂能够提高 PP 的热稳定性和加工稳定性。加入改性剂可提高产物的性能。

1997 年孙建平^[26]在 PP 降解螺压反应挤出中加入抗氧化剂, 发现受阻酚类抗氧化剂与酯类抗氧化剂配合组成复合抗氧化剂具有良好的协同稳定效果, 可提高 PP 的降解效率、热稳定性和加工稳定性。2000 年, F. Berzin 等^[27]以过氧化物为引发剂, 数值研究双螺杆挤出反应 PP 的降解过程, 计算了引发剂浓度、喂料速度、螺杆转速等工艺参数, 以及螺杆几何结构对降解 PP 相对分子质量的影响。计算的结果与实验测得的结果比较吻合。

2004 年 H. Azizi 等^[28]在质量分数为 0.02% ~ 0.60% 范围内, 研究引发剂 DCP 的含量变化对 PP 可控降解的影响。研究发现, 当 DCP 质量分数小于 0.10% 时, 材料的力学性能无明显变化。当 DCP 质量分数大于 0.10% 时, 材料的断裂伸长率和压缩强度都有所减小。

2006 年王益龙等^[29]在过氧化物作用下, 研究了 PP 和无规共聚聚丙烯 (PP-R) 反应挤出的可控降解规律。研究发现, 随着 DCP 引发剂用量的增加, PP 降解产物的 MFR 成倍增长。在封闭式反应挤出机上设置排气口有利于可控降解反应。在 PP 中分别加入改性剂 (E/VAC) 和 (乙烯/辛烯) 共聚物 (POE) 后, 降解产物的冲击性能和表观质量得到提高。E/VAC 不影响降解, POE 影响降解。在反应挤出机中 PP-R 和 PP 具有相同的降解规律。

5 结语

采用螺压反应挤出加工聚合物, 将聚合物化学反应和聚合物加工两个过程融为一体, 使得工艺操作简单和生产连续化。螺压反应挤出使用的设备简单、投资少、传热快、反应的时间短, 提高生产率。最主要的是不使用溶剂, 没有后续处理和溶剂回收问题, 能耗低, 对环境的污染少。螺压反应挤

出改性聚合物工业符合现代生态工业, 因此, 已成为各国研究发展和投资的热点。

聚合物改性的螺压反应挤出过程非常复杂, 它是动量、热量和质量传递和化学反应互相影响的过程, 还有待于深入研究。采用理论研究、实验研究和科学计算相结合的方法, 研究螺压反应挤出聚合物的改性, 研究螺压挤出反应机理, 优化螺杆和模具的结构, 优化工艺参数, 可以缩短研制开发产品周期, 节约成本, 最终实现螺压反应挤出过程的自动化、智能化。

参考文献

- [1] 丁永红, 等. 塑料科技, 2001(6): 1-5.
- [2] 丁永红, 等. 中国塑料, 2001, 15(10): 71-74.
- [3] 王益龙, 等. 现代塑料加工应用, 2000, 12(1): 34-36.
- [4] 王益龙, 等. 中国塑料, 2002, 16(12): 79-82.
- [5] Rosal E S C, et al. European Polymer Journal, 2003, 39(9): 1899-1915.
- [6] Dimitrios N Bikiaris, et al. European Polymer Journal, 2005, 41: 1965-1978.
- [7] 陈晓丽, 等. 塑料, 2005, 34(6): 6-9.
- [8] 蔡传伦, 等. 高等学校化学学报, 2006, 27(9): 1969-1973.
- [9] 朱连超, 等. 高等学校化学学报, 2006, 27(5): 970-974.
- [10] 马秀清, 等. 塑料工业, 2006, 34(9): 26-28.
- [11] 马秀清, 等. 塑料, 2006, 35(5): 83-86.
- [12] 刘长丰, 等. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 211-213.
- [13] 沈申康, 等. 塑料, 1996, 25(3): 23-25.
- [14] 左瑞霖, 等. 塑料, 2000, 29(6): 41-46.
- [15] 韩双冰, 等. 化工进展, 1999(3): 64-66.
- [16] 李忠明, 等. 塑料工业, 1999, 27(26): 1-3.
- [17] 李运德, 等. 工程塑料应用, 2003, 30(3): 41-44.
- [18] 解孝林, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 208-211.
- [19] 张建耀, 等. 合成树脂及塑料, 2005, 22(4): 46-49.
- [20] 张鹰, 等. 高分子学报, 2002(5): 677-681.
- [21] 烟伟, 等. 华东理工大学学报, 2004, 30(3): 280-283.
- [22] Gao Shishuang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(4): 2265-2270.
- [23] 周颖坚, 等. 高分子学报, 2006(3): 437-442.
- [24] 王益龙, 等. 现代塑料加工应用, 2004, 16(2): 35-39.
- [25] Tzoganalis C, et al. Polym Eng Sci, 1989, 29(15): 993-998.
- [26] 孙建平. 现代塑料加工应用, 1997, 9(1): 57-59.
- [27] Berzin F, et al. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(2): 344-347.
- [28] Azizi H, et al. Polymer Testing, 2004, 23(2): 137-143.
- [29] 王益龙, 等. 现代塑料加工应用, 2006, 18(6): 11-15.

DEVELOPMENT OF RESEARCH ON SCREW REACTIVE EXTRUSION IN POLYMER PROCESSING

Chen Jinnan, Dai Pan

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT The developments of research on screw reactive extrusion technology in polymer processing during nearly ten years

are summarized. The developments of modifying the polymer through grafting reaction, crosslinking reaction, blocking reaction and the control of degradation reaction in screw extrusion are introduced. In the first part, the technology of screw grafting reaction and the grafting rate of the product are introduced. In the second part, the technology of screw crosslinking reaction and method of improving the speed of crosslinking are introduced. In the third part, the technology of screw blocking reaction is introduced, and the fine structure of the product of blocking reaction polymer is discussed. In the fourth part, the methods of adding modifier to improve the physical properties and apparent quality in the technology of control of screw degradation reaction are introduced. The futurity of development in screw reactive extrusion technology is introduced.

KEYWORDS crew reactive extrusion, graft, crosslink, blocke, degrade

欢迎订阅 2008 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

《工程塑料应用》和《化学分析计量》的读者也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2006 年底共 34 卷 206 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2006 年底共 15 卷 53 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

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

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
合计	189		800(优惠)	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
2008	6	10	60	
合计	65		350(优惠)	350(优惠)