

文章编号: 1005—8893 (2002) 01—0057—04

反应挤出技术应用与进展^{*}

丁永红, 承民联

(江苏石油化工学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 介绍了反应挤出技术的应用和发展前景, 反应挤出技术可用于聚合物的可控降解、聚合物的接枝共聚改性、聚合物的交联反应和偶联反应、废旧塑料的回收以及聚合物的合成等方面。

关键词: 改性; 高聚物; 反应挤出; 螺杆挤出机

中图分类号: TQ 320.66

文献标识码: A

随着现代工业的迅速发展, 对材料性能的要求也越来越高。因此为了满足更高的使用要求, 需要开发更多塑料新品种, 据统计, 迄今为止, 已见报道的树脂品种超过万种, 投入工业化生产的塑料品种也有 300 多种^[1]。但近年来, 合成新品种树脂的困难越来越大, 发展速度减缓。人们将更多的注意力转移到开发现有树脂品种的新的用途, 和将现有树脂品种通过各种方法进行改性以满足不同使用上的要求。反应挤出技术在高分子改性方面得到广泛应用。

1 反应挤出技术研究进展

反应挤出 (Reactive Extrusion, REX) 是 20 世纪 60 年代后才兴起的一种新技术, 它是指在挤出加工的同时, 聚合物单体或聚合物熔体在螺杆挤出机内发生物理变化的同时发生化学反应, 从而挤出直接获得高聚物或制品的一种新的工具性工艺方法。反应挤出技术因能使聚合物性能多样化、功能化、生产连续化、工艺操作简单经济而越来越受到重视。埃克森化学公司早在上个世纪六十年代, 就开始研究反应挤出技术并得到商业应用^[2]; 1966 年他们利用反应挤出技术来控制聚丙烯 (PP) 的降解, 制得了流变性能可控制且分子量分布窄的聚

丙烯; 1967 年埃克森化学公司开始研究将马来酸酐 (MAH)、丙烯酸以及其它单体的自由基接枝到聚烯烃上, 从而改善了它们的相容性以及其它化学性能; 1980~1983 年他们又开发了聚烯烃的低温卤化 (溴化及氯化) 反应挤出技术。

1975 年杜邦 (Du Pont) 公司利用反应挤出技术进行尼龙 (PA)/三元乙丙胶 (EPDM) 和相容剂的反应性共混^[3], 在挤出过程中完成接枝反应, 成功制得了超韧尼龙合金。

20 世纪 70 年代末至 80 年代人们开始用反应挤出技术进行聚合物共混改性。

国内在反应挤出技术的研究方面起步较晚, 但近年来也做了大量开发研究工作, 并取得了一些成果。如: 华东理工大学的邵佳敏等以双螺杆挤出机作反应器, 开发了尼龙 6 的反应挤出技术^[4]; 扬子石化公司研究院用双螺杆挤出机和动态硫化技术制备出了高熔体强度聚丙烯材料^[5]。

目前反应挤出技术已应用于聚合物分子量的控制降解、聚合物的熔融接枝、聚合物的交联和偶联反应以及聚合物的合成等方面。反应挤出一般采用螺杆挤出机作反应器。单、双螺杆挤出机均可用于反应性挤出, 随着双螺杆挤出机生产技术的不断发展和挤出理论研究的日益完善, 目前越来越多的反应挤出加工采用双螺杆挤出机。

^{*} 收稿日期: 2001—09—29

作者简介: 丁永红 (1964—), 男, 副教授, 硕士, 现主要从事聚合物材料加工及改性等方面的教学和科研工作。

2 反应挤出技术应用

2.1 用于聚合物的可控降解

反应挤出技术可用于控制聚合物的分子量和分子量分布,特别是用于聚烯烃的可控降解,经过降解后的聚烯烃分子量分布变窄^[6]。

F. Berzin 和 B. Vergnes 等在文献 [7] 中建立了过氧化物引发作用下 PP 在双螺杆挤出机中的降解模型,并利用该模型预测了引发剂浓度、喂料速度、螺杆转速等加工参数和双螺杆挤出机的几何结构对降解 PP 分子量的影响。根据降解模型计算的理论与实验测得的结果比较吻合。

聚乙烯 (PE) 的反应挤出降解与聚丙烯有差异。有过氧化物存在时, PE 在双螺杆挤出机内通常是先发生交联,施加更大的机械剪切力后发生降解。PE 主链的切断数随挤出机比功率消耗的增加而增加,降解的结果使 PE 的分子量分布更窄,分子量高的部分降解明显。

利用反应挤出技术将高聚物进行可控降解在废旧塑料回收方面也得到广泛应用。如利用双螺杆挤出机回收废旧聚苯乙烯 (PS),在高温下 PS 可降解为低分子,回收得到甲苯、苯乙烯单体以及乙苯、 α -甲基苯乙烯等^[8]。

2.2 用于聚合物的接枝反应

2.2.1 聚烯烃的接枝共聚

聚烯烃的接枝共聚物可以改善聚烯烃与极性聚合物、无机填料等的相容性,也可改进聚烯烃的染色性、吸湿性和粘接性等。

聚烯烃的接枝共聚通常采用过氧化物作引发剂,因此在接枝过程中,接枝与降解(或交联)是一对矛盾,应根据需要加以控制。

Ying Li 等^[9]在单螺杆挤出机上研究了 MAH-苯乙烯 (St) 对 PP 的多组分单体自由基熔融接枝体系,研究发现:用 St 作共单体能够显著提高 MAH 的接枝率,且当两种单体的质量比约为 1:1 时,接枝物的接枝率最高,熔体流动速率 (MFR) 也最大。

王益龙等^[10,11]研究了 PE 的反应性挤出接枝,分别以 MAH、马来酸二丁酯 (DBM) 等作反应单体,采用反应挤出的方法生产 PP 的接枝共聚物。

丁永红、承民联等^[12]研究了新型高温引发剂

DMDPB (2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷) 在线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 熔融接枝 MAH 中的应用。研究表明: DMDPB 可以引发 LLDPE 接枝 MAH,接枝共聚物无凝胶现象, DMDPB 的引发温度高,引发效率比 DCP 要低一些。

2.2.2 乙烯-醋酸乙烯共聚物的接枝共聚

利用双螺杆挤出机进行 EVA 接枝马来酸酐与苯乙烯单体,以过氧化物作引发剂^[8]。过氧化物容易引起 EVA 交联,因此既要防止交联又要保证一定的接枝率,为了满足这一要求采用二阶式挤出机,双螺杆挤出机进行 EVA 与接枝单体的混合,实施初步反应,然后加到停留时间更长的单螺杆上完成反应和脱挥。

反应挤出除了用于上述介绍的聚烯烃和 EVA 的接枝共聚外,还可用于其它聚合物的接枝反应。密执根州立大学的 Denise Carlson、Li Nie 等^[13]利用反应挤出技术将马来酸酐接枝到聚乳酸 (Polylactide, PLA) 的主链上,接枝物与 PLA 和天然谷物淀粉共混时,可以显著改善 PLA 与天然谷物淀粉的界面粘结。PLA 是一种重要的生物降解高聚物,广泛应用于医学、包装等领域。

2.3 用于反应性共混

两种或两种以上的聚合物通过共混作用使它们的物理性能得到互补而获得新的高分子材料。但是共混过程中不同聚合物的相容性大小对共混的程度和共混物的性能有很大影响^[14]。而多数高聚物是不相容的,根据公布的 342 对聚合物只有 33 对完全相容,40 对部分相容,剩余的不相容或难容^[15]。对于相容性差的共混物的共混,传统的方法是采用加入嵌段或接枝共聚物等方法来改善其相容性。现在人们开始利用反应挤出技术得到的嵌段或接枝共聚物对共混物就地增容。

Steven C. Manning 和 Robert B. Moore^[16]分别以羧基化和马来酸酐化的 PP (通过反应挤出的方法制得) 为增容剂,研究了 PP/PA66/增容剂反应性共混增容体系。研究表明:相容剂的加入使分散相 PA66 分散均匀且粒径减小,当相容剂的加入量为连续相的 30% 质量份时共混物的冲击强度和拉伸强度均显著增加。研究结果还表明,加入同样份数的羧基化的 PP 和马来酸酐化的 PP,前者的增容效果要比后者稍好一些。

葛存旺^[17]用双马来酰亚胺 (BMI) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT),配合引发剂 DCP、硅烷

偶联剂、阻燃剂,在挤出机内作反应性共混,制备了耐高温阻燃 PBT 材料。研究表明,挤出机内 BMI 在引发剂的作用下与 PBT 发生交联而使材料的热变形温度提高 10 °C 以上。

孙国恩等^[18]将 PA6、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)和自制的增容剂高密度聚乙烯接枝马来酸酐(HDPE-g-MAH)按比例加入到双螺杆挤出机中进行反应性共混,通过 DSC、SEM、Molau 试验和力学性能测试,研究了 PA6/UHMWPE 共混过程中 HDPE-g-MAH 对共混体系的增容作用、力学性能及结晶行为的影响。研究表明:共混体系为不相容体系,在熔融共混过程中,PA6 和 HDPE-g-MAH 发生化学反应,生成的接枝共聚物对 PA6/UHMWPE 共混体系有增容作用,共混物的分散性和界面形态以及力学性能明显改善。

2.4 用于交联反应

2.4.1 聚烯烃的交联^[19,20]

聚乙烯的交联主要有过氧化物交联、辐射交联和硅烷交联。过氧化物交联主要用于中高压电线电缆和管材的生产,在生产过程中,应避免在挤出机中就发生交联反应,因此挤出机的控温精度要求高。而采用硅烷交联由于在挤出机内不会发生交联,所以机器的控温要求不是很高。交联后的聚乙烯其拉伸强度、耐热性、耐磨性和耐溶剂性等均有提高。

聚丙烯的交联与聚乙烯的交联类似,也采用过氧化物作交联剂。但过氧化物易引起聚丙烯的降解,因此必须同时加交联助剂(含不饱和键的单体或齐聚物)。现在也有采用二乙烯苯等单体对聚丙烯进行交联,由于二乙烯苯等产生的交联键仅由饱和和烯烃构成,交联产物具有优异的耐热性、拉伸强度、撕裂强度、弹性和压缩性。

2.4.2 聚烯烃与弹性体的动态硫化

钱庆荣等^[21]采用动态硫化法在单螺杆挤出机组上制备了 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体(TPV)。吴建国等^[5]将聚丙烯、聚乙烯、热塑性弹性体、有机过氧化物交联剂和交联助剂等经高速混合后,加入到双螺杆挤出机中去进行动态硫化,制备出了高熔体强度聚丙烯材料。这种聚丙烯材料的冲击韧性和熔体强度得到显著改善。

2.5 用于高聚物的聚合过程

反应挤出技术可用于本体聚合反应。双螺杆挤

出机常用作聚合反应的反应器。

Takekoshi 和 Banucci 等^[2]分别在 20 世纪 70 年代和 80 年代,先后利用挤出机作反应器,使双酚 A 和不同的芳族二元胺合成了聚醚酰亚胺。Kosanovich 等^[2]在 1983 年将双酚 A 与间苯二甲酸二苯酯和对苯二甲酸二苯酯混合物的缩合预聚物加到双螺杆挤出机中完成聚合反应,挤出机有 5 个排气口以除去缩合反应时产生的酚类副产物,制得热塑性聚酯。

李兴田、邵佳敏等^[4]以双螺杆挤出机作连续反应器,制得了相对粘度(以 98% 硫酸为溶剂)达 4.2~5.0 的尼龙 6,其力学性能优于传统工艺生产的尼龙 6。热塑性聚氨酯(TPU)的加成聚合反应也可以在双螺杆挤出机内完成^[22]。

2.6 在其它方面的应用

L. Incarnato 等在文献[23]中研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)边角料的改性。PET 经过一次挤出加工后其特性粘度下降,将影响回收使用。L. Incarnato 等以均苯四酸酐(PDMA)为链增长剂与 PET 边角料在熔融状态下进行扩链反应,提高了边角料的分子量,该反应是在反应挤出机中一步完成的。当 PDMA 的加入量为 0.5%~0.75% 时,可以增加 PET 边角料的重均分子量 M_w ,也使其分子量分布加宽(M_w/M_n 值提高),改性后的边角料可用于生产 PET 薄膜或瓶。

R. A. De Graaf 和 L. P. B. M. Janssen^[24]利用反应挤出技术生产了一种新型可部分生物降解的淀粉塑料。他们以过氧化物和 $K_2S_2O_8$ 为引发剂,在双螺杆挤出机上将聚苯乙烯(PS)接枝到淀粉上,挤出了含有 PS 接枝淀粉的接枝物、PS 均聚物以及淀粉的混合物。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。

S. Jacobsen 等^[25]以同向双螺杆挤出机为反应器,采用一步法反应挤出可生物降解的 PLA。

3 反应挤出技术发展前景

随着现代科学技术的迅速发展,对于高聚物材料性能的要求也越来越高,单一品种的高聚物材料已很难满足需要,而合成高聚物新品种又比较困难,依靠两种(或两种以上)高聚物的简单机械共混来满足更高性能的要求也不太可能。因此,立足于现有品种高聚物的改性已成为一种发展趋势,据

文献 [15] 报道, 美、日、欧等发达国家和地区出售的聚烯烃, 70%~80% 为经过改性的共混物。在国内, 到 2000 年仅我国重点发展的汽车工业、家电行业、建筑业需要的聚烯烃改性品种就达 50 多种, 使用量在 30 万吨以上, 所以利用反应挤出技术进行聚合物改性, 其发展前景十分广阔。在高聚物合成方面, 由于反应挤出技术能实现小批量、多品种、专门化生产部分高聚物品种, 因而应用也十分广泛, 国内已开发出聚酰胺和热塑性聚氨酯的双螺杆反应挤出机及成套技术。

参考文献:

- [1] 王文广. 塑料改性实用技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 3—4.
- [2] 马里诺. 赞索斯 [美]. 反应挤出—原理与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] 沈家瑞, 贾德民. 聚合物共混物合金 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1999. 1—6.
- [4] 李兴田, 邵佳敏. 尼龙 6 的双螺杆反应挤出工艺 [J]. 化学工业与工程技术, 2000, 21 (5): 16—17.
- [5] 吴建国, 洪小秋, 秦怀德, 等. 高熔体强度聚丙烯材料的制备 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (6): 39—44.
- [6] 张增民. 反应挤出—聚合物改性的重要技术手段 [J]. 塑料, 1995, 24 (6): 29—34.
- [7] Berzin F, Vergnes B, Dufosse P, et al. Modeling of Peroxide Initiated Controlled Degradation of Polypropylene in a Twin Screw Extruder [J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40 (2): 344.
- [8] 酒井忠基. リアケティブプロセスゾグ技術の現状と将来展望 [J]. Plastic Age, 1990, 2: 137—155.
- [9] Li Ying, Xie Xu—Ming, Guo Bao—Hua. Study on Styrene—assisted Melt Free—radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene [J]. Polymer, 2001, 42: 3 419—3 425.
- [10] 王益龙, 蹇锡高, 张鸿金, 等. 反应性挤出粉料 PE 接枝 MA 的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1993 (1): 105—108.
- [11] 王益龙, 蹇锡高, 张鸿金, 等. 反应性挤出 PE 接枝马来酸二丁酯的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1994 (3): 50—55.
- [12] 丁永红, 承民联, 何明阳, 等. 新型引发剂 DMDPB 在 LLDPE 熔融接枝 MAH 中的应用 [J]. 中国塑料, 2001, 15 (10): 71—74.
- [13] Denise Carlson, Li Nie, Ramani Narayan, et al. Maleation of Polylactide (PLA) by Reactive Extrusion [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 477—485.
- [14] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1996. 50—52.
- [15] 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—46.
- [16] Steven C Manning, Robert B Moore. Reactive Compatibilization of Polypropylene and Polyamide—6, 6 with Carboxylated and Maleated Polypropylene [J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39 (10): 1 921—1 929.
- [17] 葛存旺. PBT 和 BMI 反应性共混制备耐温阻燃材料 [J]. 南京化工大学学报, 1999, 21 (6): 79—81.
- [18] 孙国恩, 任露泉, 刘朝宗, 等. PA6/UHMWPE/HDPE—g—MAH 共混物反应增容作用的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (2): 64—67.
- [19] 王正洲, 瞿保钧, 范维澄, 等. 聚乙烯的交联技术研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (1): 7—9.
- [20] 洪定一. 塑料工业手册 (聚烯烃) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 129—130.
- [21] 钱庆荣, 陈庆华, 肖荔人, 等. EPDM/PP 共混型热塑性弹性体的研制 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (10): 38—41.
- [22] 苏学位. TPU 连续聚合工艺及设备 [J]. 工程塑料及应用, 1993, 7 (4): 25—29.
- [23] Incamato L, Scarfato P, Di Maio L, et al. Structure and Rheology of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion [J]. Polymer, 2000, 41: 6 825—6 831.
- [24] De Graaf RA, Janssen LP B M. The Production of a New Partially Biodegradable Starch Plastic by Reactive Extrusion [J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40 (9): 2 086—2 087.
- [25] Jacobsen S, Fritz H G, Degee Ph, et al. Single—step Extrusion of PLLA in a Corotating Twin—screw Extruder Promoted by 2—ethylhexanoic Acid Tin (II) Salt and Triphenylphosphine [J]. Polymer, 2000, 41: 3 395—3 403.

Applications and Development of Reactive Extrusion Technology

DING Yong—hong, CHENG Min—lian

(Department of Material Science and Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: In this paper, developing tendency of reactive extrusion technology was introduced. Reactive extrusion technology can be used for controlling the molecular weight and distribution of polymer, modifying polymer and synthesizing some polymers.

Key words: polymer; modify; reactive extrusion; screw extruder