

·学科进展与展望·

# 高分子材料反应加工的基本科学问题

董建华\* 马劲\* 殷敬华† 安立佳†

郑安呐‡ 盛京\* 周持兴\*

(\*国家自然科学基金委员会,北京 100085;†中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022;

‡华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237;※天津大学材料科学与工程学院,天津 300072;

⊗上海交通大学化学化工学院,上海 200030)

**[摘要]** 本文综述了高分子材料制备与加工发展新方向—反应加工领域的研究现状、主要基础科学问题。高分子材料反应加工是将传统高分子材料的合成和加工成型两个截然分离的过程融为一体新途径,传统加工设备只是用于高分子粒料加工成制品,而反应加工赋予了加工设备合成反应器的功能,这一新领域的突出特点是多学科交叉。

**[关键词]** 高分子合成与改性,高分子材料反应加工,反应挤出成型

传统的高分子工业生产中,高分子材料的制备和加工成型是两个截然不同的工艺过程。制备过程主要是化学过程:单体、催化剂及其他助剂通过反应釜或其他合成反应器生成聚合物。聚合反应往往需要几小时甚至数十小时,部分聚合反应还需要在高温、高压或真空等条件下进行。聚合反应结束后再进行分离、提纯、脱挥和造粒等后处理工序。制备过程流程长、能耗高、环境污染严重,增加了制造成本。合成的聚合物再通过加工成型,得到制品。一般采用挤塑、注塑、吹塑或压延等成型工艺,设备投资大。此外,加工过程中,聚合物需要再次熔融,增加了能耗。

高分子材料反应加工是将高分子材料的合成和加工成型融为一体,赋予传统的加工设备(如螺杆挤出机等)以合成反应器的功能。单体、催化剂及其他助剂或需要进行化学改性的聚合物由挤出机的加料口加入,在挤出机中进行化学反应形成聚合物或经化学改性的新型聚合物。同时,通过在挤出机头安装适当的口模,直接得到相应的制品。反应加工具有反应周期短(只需几分到十几分钟)、生产连续、无需进行复杂的分离提纯和溶剂回收等后处理过程、节约能源和资源、环境污染小等诸多优点。高分子材料反应加工过程在某种意义上类似于冶金工业的

连铸、连轧新技术。

高分子反应加工分为两个部分: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。高分子材料的反应挤出通常包括两个方面:一是将反应单体、催化剂和反应助剂直接引入螺杆挤出机,在连续挤出的过程中发生聚合反应,生成聚合物;二是将一种或数种聚合物引入螺杆挤出机,并在挤出机的适当部位加入反应单体、催化剂或反应助剂,在连续挤出的过程中,使单体发生均聚或与聚合物共聚,或使聚合物间发生偶联、接枝、酯交换等反应,对聚合物进行化学改性或形成新的聚合物<sup>[1,2,3]</sup>。

## 1 国内外研究背景

### 1.1 我国高分子工业概况

高分子材料工业是我国的支柱产业之一。2000年我国通用树脂的年需求量约为1 500—1 600万吨,国内产量约为800多万吨,其中一半需要进口,每年要花费国家70多亿美元的外汇。从以上数据来看,国内需求缺口很大,国产树脂的销售应不成问题。但实际情况并非如此,我国通用树脂工业正面临结构性短缺和结构性过剩的困难局面:一方面,国内生产的大部分是通用型树脂,性能价格比低,使许

本文于2002年10月8日收到。

多国内产品滞销,造成部分厂家压库、停产的局面;另一方面,国内专用料品种少,产量低,仅占国内树脂产量的 30%左右(而国外则高达 70%以上),无法满足家电、包装、棚膜、汽车、电子和信息等领域的需求<sup>[4]</sup>。进入 WTO 后,合成材料的进口关税将逐年递减,国内高分子材料的生产和加工工业将受到更大的冲击。

加快我国高分子材料制备与加工技术的进步和创新的步伐,发展反应加工新技术,是解决当前我国树脂生产工业结构性短缺和结构性过剩局面的有效途径之一。例如,我国 SBS 年产量约 15 万吨,按现生产工艺需用 60 万吨有机溶剂。回收全部溶剂,需耗能 240 亿千卡,这相当于 280 多万立方米天然气(陕气)或 2 800 万度电所产生的能量。如采用反应加工技术生产 SBS,可避免使用溶剂带来的高能耗和环境污染等系列问题。再如,我国聚乙烯抗雾滴农用棚膜的用量约为 30 万吨/年。目前主要采用聚乙烯树脂中加入抗雾滴剂的物理掺混方法,抗雾滴性周期只有 3—4 个月,还不到一个节气。用反应加工方法可使棚膜的抗雾滴性周期与棚膜寿命同步(至少 1 年以上),仅此一项将节约一半以上的棚膜开支,每年直接和间接经济效益可达数十亿元。最近,欧洲共同体提出 2005 年绿色汽车(材料可回收)产量要占 80%以上。所用的单一化树脂聚丙烯专用料主要是通过反应加工方法制备的。据有关资料预计,我国轿车产量 2005 年将达 180 万辆,2010 年将达 360 万辆,如按每辆车使用 50 公斤聚丙烯专用料计算,2005 年国内需用反应加工方法生产的聚丙烯专用料 9 万吨,2010 年将达 18 万吨,总产值将分别达到 18 和 36 亿元左右。

### 1.2 国外在反应加工方面的研究

近 20 年来,高分子材料反应加工的研究在欧、美、日等发达国家和地区的研究机构与挤出设备的研制和生产厂家非常活跃,每年发表的论文逾千篇,申报的专利超过 100 项,新研发的高分子材料新品种大多是采用反应挤出的方法得到的。国际上许多有关高分子合成、加工和应用的学术会议都将聚合物的反应加工作为热点议题。其主要研究领域包括以下几个方面:(1)反应加工过程中的化学反应类型、反应机理及相关反应动力学。研究的反应类型包括本体聚合、降解反应、交联反应、接枝反应和反应共混等;(2)反应加工工程研究,包括:作为反应器的挤出机的设计原理,反应挤出工程的特征,反应挤出过程中能量的传递和物料的输运,反应挤出过程

中的工艺控制等;(3)高分子材料反应加工技术的研究开发和实际应用<sup>[2,3]</sup>。利用反应加工的技术原理研究开发了数百种应用于家电、包装、汽车、电子和信息等领域的高分子新材料。在以单体出发、通过螺杆挤出机聚合制备高分子方面,主要是集中在热量交换较小的开环聚合、聚加成反应等。在聚合物改性方面,多为接枝共聚合改性,也有控制降解方面的工作,高分子合金的反应共混增容是最具吸引力的方向,在动态硫化、聚合物纳米复合和废弃塑料回收利用等领域也已有研究工作。留法学者胡国华教授在该领域作出了重要成果,是国际高分子加工学会 Morand Lambla 奖 2001 年度唯一获奖者,多次在重要国际会议上做大会特邀报告。

### 1.3 国内研究状况

有关高分子材料反应加工的研究在我国同样引起了学术界和工业界的高度重视。在国家自然科学基金重点与面上项目和其他国家及地方项目的支持下,国内从 20 世纪 80 年代初开始从事该领域的研究工作,建立了研究基地,培养了一批年轻力量,取得了有一定显示度的成果<sup>[2]</sup>。例如,中国科学院长春应用化学研究所自行设计和研制了反应型双螺杆挤出机(目前有  $\phi 30$  mm 和  $\phi 72$  mm 的反应型挤出机两台),研究和开发了聚烯烃反应加工的催化剂和功能单体,研究开发的系列功能化聚烯烃材料、尼龙 1010/聚丙烯和 PBT/LDPE 等高分子合金材料已达到工业水平,部分品种已产业化,性能指标达到或超过国外同类产品,在聚烯烃反应加工领域获得了 5 项国家发明专利,在国际学术期刊发表相关研究论文 30 余篇,获得中国科学院科技进步奖一等奖 2 项,并开发了近十种功能化聚烯烃及其合金新材料,部分产品已实现产业化。该研究基地还得到了国际上著名跨国公司的认可和资助,先后承担了美国 DOW 化学公司和荷兰 DSM 公司的 4 项委托研究课题。华东理工大学早期曾在国家自然科学基金重点项目等资助下,开展了聚氨酯、聚氨酯脲反应注射成型研究,最近又在国家自然科学基金资助下自行研制和开发了用于苯乙烯活性聚合的螺杆式反应器,采用活性引发体系,直接由苯乙烯单体合成聚苯乙烯,解决了高压、密封和反应热的移出等技术难题,得到了 60 万以上分子量的聚苯乙烯产品(而目前,工业化的聚苯乙烯产品分子量最高只能达到 30 万)<sup>[3]</sup>,在国际上处于领先地位,目前正在金陵石化进行中试和产业化。与常规产品相比,该产品具有更高的抗冲击性能和熔体强度,在透明家电制品、玩

具等行业将得到广泛应用。该校正在开展由苯乙烯和丁二烯的共聚合制备纳米尺度的 $(SB)_n$ 多嵌段共聚物的研究,至今在国际上未见其他报导。目前该校已具备了较为完善的反应挤出聚合设备和相关检测手段。天津大学开展了多相聚合物相结构的形成与演变、聚合物熔融接枝制备功能化树脂和聚合物/聚合物等离子体引发熔融反应等项研究。提出了利用可见光散射参数计算相界面层厚度的方法;建立了密炼机和双螺杆挤出机的可视化光散射在线分析系统及相应的计算软件;对多相聚合物相结构的形成特点及其分形特征进行了研究;探讨了多相聚合物体系相结构与宏观力学性能的关系,为聚合物多相体系加工过程模拟仿真提供了理论指导。上海交通大学对聚合物复杂体系内部结构流变理论进行了深入研究。建立了聚合物熔体大分子构象流变模型、不相容聚合物共混体系分散相流变模型、玻纤增强塑料纤维取向动力学模型,并开展过聚合物挤出、注塑成型、共混物相形态演变的计算机模拟以及聚烯烃接枝改性研究工作,且具备各种流变实验仪器、微观与介观结构表征仪器以及可用于反应加工的共混器和挤出机等。中国科学院化学研究所在反应加工控制降解方面,在挤出机中利用过氧化物使聚丙烯控制降解,使分子量分散度变窄,大大改善了加工性能,四川大学、清华大学和一些工业部门的研究院所也开展了反应挤出接枝、反应共混和通用高分子材料的化学改性等方面的工作,得到了一些有应用前景的材料<sup>[2,3]</sup>。

国内大部分研究工作主要还是集中在产品研制方面,在基础和应用基础研究领域相对薄弱,与国外相比差距较大,已成为制约我国高分子材料制备和加工技术的改造与创新、研究开发功能型和多种附加性能的新型高分子材料的主要因素。

为研究和开发反应加工新技术,首先必须建立和发展有关反应加工的新理论、新原理和新方法,解决高分子材料反应加工过程中的核心科学问题。

## 2 重大科学问题

### 2.1 反应加工过程中化学反应的类型、机理及反应动力学

反应加工过程中涉及的化学反应有自由基引发聚合、负(或正)离子引发聚合、缩聚、加聚等多种反应类型,与传统反应需数小时或十几小时相比,其反应时间往往只有几分钟或十几分钟。因此,在反应机理和反应动力学方面有其自身的特点和规律,弄

清该科学问题是保证反应加工过程正常进行的关键。

### 2.2 物料在反应加工过程中的传热与传质问题

高分子材料的合成和制备一般是由几个化工单元操作组成的,高分子反应加工把多个单元操作融为一体,有关能量的传递和平衡,物料的输运和平衡问题,与一般单个化工单元操作截然不同。由于反应加工过程中发生的化学反应(聚合)多为放热反应,传统聚合过程是利用溶剂和缓慢反应解决传热与传质问题的,而在聚合反应加工过程中,物料的温度在数分钟内将达到 $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ ,若不将反应过程中产生的热及时的脱除,物料将发生降解和炭化。传统的加工过程是通过设备给聚合物加热,而聚合反应加工中是需要快速将聚合生成的热量通过设备移去,因此,必须从化学工程和工程热物理学两个方面开展相应的基础研究。

### 2.3 反应产物形态结构的生成和演变及其与性能关系

高分子材料的物理机械性能、热性能、加工性能等均取决于其化学结构、分子结构和凝聚态的形态结构,而高分子材料的形态结构则与加工工艺有着密切的关系。因此,研究反应加工过程中形态结构的生成和演变的规律对于获得所期望的性能的高分子材料是非常重要的。

### 2.4 反应加工过程中物料的化学流变学问题

流变学是研究物体流动和变形的科学,高分子材料流变学是其成型加工成制备的理论基础。伴随化学反应的高分子材料的流变性质则有其自身的规律和特点。因此,研究反应加工过程中的化学流变学问题将为反应加工过程的正常进行和反应产物加工成制品提供重要的理论基础。

通过对以上科学问题的研究,将可阐明高分子材料反应加工过程中国际上尚未解决的化学与物理问题,在反应挤出合成机理和反应加工过程中复杂体系的形态结构演变规律等方面取得突破性进展,同时可为采用反应加工的创新技术有目的地设计与制备高性能化与功能化的高分子新材料,在反应工程方面实现高分子材料的合成与加工一体化提供坚实的理论基础。

## 3 高分子反应加工研究的多学科交叉特点

高分子材料的反应加工是一门交叉学科,它涉及高分子化学、高分子物理、化工工程、工程热物理、橡塑机械、过程控制和高分子材料加工成型等多学

科。反应加工过程中涉及的化学反应类型有自由基引发聚合、阴(或阳)离子引发聚合、缩聚、加聚等多种反应,有关反应机理和反应动力学属于高分子化学研究的范畴;有关反应产物的形态结构的形成和演变及其与加工工艺和最终性能之间的关系为高分子物理的研究内容;有关能量的传递和平衡,物料的输运和平衡问题为化工工程的研究内容;在反应加工过程中发生的化学反应多为放热反应,其研究将涉及化学工程和工程热物理学科;反应挤出采用的螺杆挤出机与通用挤出机在物料的粘度、温度和熔体压力随反应变化以及耐腐蚀性等方面都有特殊要求,必须研究开发新的橡塑机械设计原理、制造技术及相关的控制技术。

#### 4 结 语

高分子材料反应加工是集高分子材料合成、制备及工程化为一体的新兴科学与技术,是材料科学发展的前沿领域之一。

针对我国高分子材料工业的现状和学科发展的需求,国家自然科学基金委员会工程与材料科学部和化学科学部确定联合设立了高分子材料反应加工的重大基金项目,这将为丰富和发展高分子材料制备科学和加工成型科学,使反应加工的新理论、新原理和新方法应用于我国传统高分子材料制备和加工技术的改造与创新并发挥重要作用。开展该领域的基础和应用基础研究,将为我国高分子材料工业的技术进步,节约能源和资源,保护环境,研究和开发具有独立知识产权的高新技术,提供理论基础。

#### 参 考 文 献

- [1] Hu Guohua. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 1st Edition, New York, Elsevier Science, 2001, 8 049—8 057.
- [2] 殷敬华. 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2000, 186—208.
- [3] 郑安呐. 聚合物成型原理与成型技术. 北京: 化工出版社, 2001, 184—222.
- [4] 中国科学院, 中国工程院《化工材料咨询报告》编写组, 化工材料咨询报告, 北京: 中国石化出版社, 1999, 3—64.

### THE FUNDAMENTALS OF REACTIVE POLYMER PROCESSING

Dong Jianhua\*    Ma Jin\*    Yin Jinghua†    An Lijia†    Zheng Anna‡    Sheng Jing\*    Zhou Chixin\*

(\* Department of Engineering and Material Sciences, Department of Chemical Sciences, NSFC, Beijing 100085; † Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun 130022; ‡ College of Material Sciences, Polytechnic University of East China, Shanghai 200237;

\* College of Material Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072; \* College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

**Abstract** The fundamentals and research progresses on reactive extrusion for polymer preparation from monomers and modification of polymers have been reviewed. The reactive extrusion is a new technique which combines both the traditionally separated polymerization and extrusion processing into one step in a screw extruder. In reactive extrusion, the screw extruder acts as processing equipment as well as chemical reactors. The research on reactive extrusion is multidisciplinary.

**Key words** Polymer synthesis and modification, Reactive polymer processing, Reactive extrusion and molding