

反应挤出—— ——原理与实践

[美] 马里诺·赞索斯 编著

化学工业出版社

反 应 挤 出 ——原理与实践

[美] 马里诺·赞索斯 编著
瞿金平 李光吉 周南桥 等译

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图字: 01-97-0184 号

图书在版编目 (CIP) 数据

反应挤出——原理与实践/[美] 马里诺·赞索斯编著;
瞿金平等译. —北京: 化学工业出版社, 1999.6

书名原文: Reactive Extrusion: Principles and practice

ISBN 7-5025-2140-2

I. 反… II. ①赞… ②瞿… III. 塑料成型: 挤出成型 IV. TQ320.66

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 10816 号

英语版 © Hanser Publishers, 1992

反 应 挤 出

——原理与实践

[美] 马里诺·赞索斯 编著

瞿金平 李光吉 周南桥 等译

责任编辑: 白艳云

责任校对: 陈 静

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

*

开本 850 × 1168 毫米 1/32 印张 10¹/₈ 字数 275 千字

1999 年 7 月第 1 版 1999 年 7 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2140-2/TQ·1052

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

译者序

本专著是美国史蒂文斯工学院聚合物加工研究院(PPI)编写的系列丛书第一辑,其主题是反应挤出(REX),是PPI为工业工程师举办REX短期课程的教科书。

众所周知,反应挤出是60年代后才兴起的一种新技术,因其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。参加编写本书的作者是一批杰出工程师和化学家,是PPI从事聚合物反应挤出领域的先驱。书中对反应挤出技术的应用、反应挤出工程原理以及在挤出机中(包括单螺杆、双螺杆挤出机)实施多种化学反应进行了详细介绍,并列举出数百种反应挤出加工工艺实例,是一本难得的理论与实践紧密结合的优秀著作。

国内在反应挤出方面的研究工作尚处于起步阶段,迄今未见有一本详细介绍这方面技术的中文专著,我们翻译这本书的目的,就是想把国外在反应挤出方面的成就介绍给国内同行,以求推动我国反应挤出技术的发展。

本书共分七章,吴宏武译第一章,陈明霞译第二章、第三章,李光吉译第四章并校阅第二章、第三章,周南桥译第五章,潘慧译第六章,何和智译第七章,瞿金平译序并校阅第一章、第四章、第五章、第六章、第七章。全书由周南桥负责统编。晋刚、彭响方二位参加了部分章节的翻译工作,张本慎对译文文字也提出了许多宝贵意见,在此表示感谢。

由于读专著涉及许多新知识、新技术,要求水平较高,限于译者水平,对译文不妥之处,敬请读者批评指正。

1998年11月

作者简介

系列丛书编辑 约瑟夫 A. 贝森伯

约瑟夫 A. 贝森伯博士是史蒂文斯工学院化学工程教授和该学院聚合物加工研究院(PPI)院长, 该研究院由他和史蒂文斯工学院荣誉教务长 L. 波勒芮教授于 1982 年创办。贝森伯博士于 1957 年在新泽西工学院取得化学工程学士学位, 在普林斯顿大学取得聚合物工程硕士学位和化学工程博士学位。1962 年他就职于米兰科技学院, 是 G. 纳塔教授的蒙特卡蒂尼计划(Montecatini)合作伙伴, 他于 1963 年加盟史蒂文斯工学院并从 1971 ~ 1978 年任化学工程系系主任。贝森伯博士的研究领域是聚合工程(反应动力学、反应器设计)和聚合物加工(反应挤出、脱挥发物)。他是威利出版公司(Wiley)1983 年出版的《聚合工程原理》的合著者, 是汉森出版公司(Hanser)1983 年出版的《聚合物脱挥发物》的编辑者, 也是大量著作章节的作者或共同作者, 他发表了 100 多篇研究论文。

卷编辑 马里诺·赞索斯

马里诺·赞索斯博士现任聚合物加工研究院研究部主任, 他个人研究兴趣是反应加工、聚合物共混与复合和塑料回收再利用。1980 年他加盟位于纽约州后波肯的史蒂文斯工学院, 任化学工程副教授和海外聚合物工程项目学术顾问。1975 年由于聚合物复合领域的研究工作, 他在加拿大多伦多大学获得化学工程博士学位。他在希腊莎罗加大学取得化学科学学士学位。1975 ~ 1980 年他作为设在加拿大布气维拉(Boacherville)国际马利塔(Marietta)资源公司的研究与发展部和技术服务部的经理, 开创性的成就是对云母增强塑料的研究开发。他拥有多项美国和加拿大专利权。他是《聚合物工艺进展》的主编, 也是 40 多篇技术论文的作者或共同作者。

序 言

这本专著是在聚合物加工研究院(PPI)支持下编写的系列丛书的第一辑。本专著的主题是反应挤出(REX)，这同时也是聚合物加工研究院(PPI)正在进行的一个研究项目。

聚合物加工研究院(PPI)是由史蒂文斯工学院创办的一间独立的研究团体，两者保持紧密的联系。PPI座落在新泽西州哈德逊河岸边，它的任务是用先进的聚合物工艺技术的科学基础，通过来自工业界的赞助研究、开发和培训为工业服务并为技术转移传播所有适当技术机理方面的信息资料。除了一般的研究项目以外，PPI还与个体公司或集团公司签定研究与发展(R&D)合同，包括可交付使用的成果内容、期限和保密条款。

PPI的专业领域包括研制高性能产品和先进加工工艺、性能表征和计算机模拟。其研究人员除了来自PPI所接触的史蒂文斯工学院各学术部门的优秀教职员外，还包括一个专业技术队伍和一个经验丰富的顾问团，其中一些人就是本书的撰稿人。PPI的表征和加工实验室、计算机中心都装备精良并采用专业化管理。

为了努力实现技术转移之使命，PPI开办了附属的塑料工业开发中心，该中心由新泽西州政府科学技术协会赞助，中心编辑出版自己的期刊名为《聚合物工艺进展》，中心每年还为工业工程师和科学家们开设4~5门高级短期课程，并为史蒂文斯工学院本科及研究生教育和研究的需要提供经济支持。实际上本专著就是PPI反应挤出短期课程的产物。

近年来反应挤出不再是一种新奇的加工过程，它已成为非常活跃的研究活动主题，在工业和学术领域反应挤出概念导致无数商业用工艺和产品的研制成功。反应挤出成功的主要原因是由于挤出机在很多情况下作为执行化学反应的装置的独特适应性，如不需稀

释剂产生“增值”的特殊聚合物，可通过对已有聚合物进行化学改性或适当时用单体制造聚合物。这种优点来源于挤出机的能力，即在一部机器中泵送和混合高粘度物料并促进实施复杂的过程工艺步骤，包括熔融、计量、混合、反应、测流补充、排气及在适当的情况下成型。

总而言之，化学反应与聚合物加工的结合，为将来研制新颖的产品和工艺留下了充裕的潜力。在反应挤出(REX)概念提出之前，另一种反应加工工艺——反应注射成型(RIM)曾是热门的实验性研究活动的对象。

本人从 1980 年开始致力于反应工艺研究，参加了在匹兹堡举办的第一届国际聚合反应加工专题研讨会的组委会。在 1985 年和 1986 年里，本人分别组织了在百慕大举行的由美国化学协会赞助的主题为“聚合和聚合物改性”的研讨会，以及在希尔顿海德为 PPI 举办了第一次 REX 短期课程，这课程一年一次，本书被指定为该课程的教科书。

PPI 系列丛书未来的主题包括聚合物排气、熔体混合、聚合物共混等。第二辑很可能作为汉森出版公司在 1983 年出版的专著——《聚合物脱挥发物》的第二版，并用作另一个每年一度的 PPI 同名短期课程的课本。我们希望这些专著能够促进重要且适时的技术信息资料在工业机构和大学之间的交流。

约瑟夫 A. 贝森伯

前 言

挤出机作为连续反应器用于聚合、聚合物改性、聚合物共混料的增容等工艺过程，涉及到日益普及并在效率与经济性两方面能与传统的方法相媲美的工艺技术。分析这种技术的需要导致聚合物加工研究院(PPI)在过去的几年里多次开设关于聚合物反应加工方面的高级课程，这门为期3天的课程的目的在于使人们对被普遍称为“反应挤出”过程的应用和基本原理有一定的了解并介绍其化学过程及设备的最新技术状况。为了达到这一目的，该门课程由一批杰出工程师和化学家中的佼佼者主讲，他们不但是反应挤出理论领域的先驱，而且还积极参与了反应挤出技术工业化应用的研究项目。

“反应挤出”这门课的普及很自然导致我们商讨编写一本专著，把在该课程中所介绍的资料汇集起来以便传播给更广泛的读者。1991年初在参与该课程的教师们的努力下，一批图片、幻灯片、手稿终于改编成为各自独立的章节，最后编辑成书。本书作为一系列丛书中的第一辑，是为了受益于那些参与聚合物加工技术工业化这一重要环节的工程师、科学家和技术专家们。

在 R.C.Kowalski 先生的概述之后，本书分为三篇，第一篇介绍反应挤出技术的应用，由 R.C.Kowalski 介绍了挤出机中聚烯烃改性的工业化研究的典型例证及其与经济的关系，M.Xanthos 就该系统化学过程与现象已有的资料分析了连续反应挤出加工，如聚合和可控降解，工业上重要的羰化反应和用酐或酸对聚合物改性作为相容聚合物共混料的预加工则由 N.G.Gaylord 介绍。这一专著的第二篇由 S.B.Brown 执笔，对挤出机中实际进行的所有化学反应包括聚合、接枝、共聚、交联、官能作用与可控降解作最详尽的综述。文中还列出了近年来刊登在公开文献和专利上的 600 多种反应挤出加工工艺，并根据其类型与所涉及聚合物进行了分类。本书的第三篇详述了反

应挤出工程基本原理。由 D. B. Todd 先生编写的章节对目前可应用的挤出设备以及详尽的工艺参数和反应必要条件进行了全面的叙述及比较；J. A. Biesenberger 先生论述了聚合工程原理在挤出反应器中应用和混合反应在加工效率上相应的重要性；最后由 W. M. Davis 先生讨论了挤出反应器中热传递(包括温度控制及比例放大)这一重要课题。本书的三篇和它们各自的章节，不必按拟定的顺序阅读，读者可根据个人的兴趣和知识背景选择。

本书末尾按首字母排序列出了全书七个章节的参考文献，在正文中参考文献则根据作者与出版时间排序。编者致力于确保本书内容前后保持一致，并考虑到版面、术语与缩写词形式的统一，但由于撰稿人各自不同的写作风格和资料来源的多种多样使这项工作显得极为漫长，而且也许毫无必要。因此本书的各个章节保持各自的风格，并附有各自的符号及缩写目录，文中公制、英制及 SI 制单位仍保持与原参考文献或作者手稿一致未作任何改动。

衷心感谢我的伙伴，几位合作撰稿人对本人编辑要求积极的响应与配合，使得本专著能在尽可能短的时间内完成。特别感谢聚合物加工研究院的 Maribel Gonzalez 先生，在他出色的文字处理技巧的帮助下一批“乱七八糟”的软磁盘和打字机手稿才能改编成有组织的文件并用作本书的原始资料。

马里诺·赞索斯

1992 年 11 月

内 容 提 要

本专著是美国史蒂文斯工学院聚合物加工研究院(PPI)编写的系列丛书的第一辑,对反应挤出技术的应用,反应挤出工程原理以及在挤出机中实施各种化学反应进行了详细介绍,并列出数百种反应挤出加工工艺实例,是一本理论与实践紧密结合的优秀教科书。

专著共分三篇,第一篇介绍了反应挤出技术的应用;第二篇论述了在挤出机作为反应器用于包括聚合、接枝、共聚、交联、官能作用与可控降解等化学反应;第三篇论述了反应挤出工程基本原理。

本专著可作为从事聚合物成型加工及成型机械的工程技术人员和大专院校相关专业师生的参考书。

目 录

概述	1
----------	---

第一篇 反应挤出技术的应用

第一章 化学过程与反应器(挤出机反应的工业研究实例)	5
1.1 简介	5
1.2 实例1 聚丙烯的控制流变	6
1.3 实例2 马来酸酐的聚烯烃自由基接枝	8
1.4 实例3 丁基橡胶的卤化	15
1.4.1 概述	15
1.4.2 卤化研究	16
1.4.3 化学过程	18
1.4.4 挤出机混炼	19
1.4.5 操作	23
1.4.6 结构与再取向	25
1.4.7 结果	27
1.5 挤出机反应器的经济效益	28
第二章 反应机理的过程分析(在挤出机中的聚合和可控降解实例)	31
2.1 简介	31
2.2 聚丙烯的过氧化物控制降解	31
2.2.1 反应特性	32
2.2.1.1 化学原理	32
2.2.1.2 材料/浓度	32
2.2.1.3 动力学基础研究	35
2.2.2 反应性挤出的过程分析	39
2.2.2.1 工艺条件的确立	39
2.2.2.2 满足工业应用的工艺条件	39
2.3 尼龙6的阴离子聚合	42
2.3.1 反应特性	42
2.3.1.1 化学原理	42

2.3.1.2 材料/浓度	43
2.3.1.3 动力学基础研究	43
2.3.2 反应挤出过程的分析	44
2.3.2.1 工艺条件的确定	44
2.3.2.2 满足工艺条件的技术要求	45
2.4 丙烯酸单体的自由基聚合	46
2.4.1 反应特性	47
2.4.1.1 化学原理	47
2.4.1.2 材料/浓度	47
2.4.1.3 动力学基础研究	47
2.4.2 反应挤出过程分析	50
2.4.2.1 工艺条件的确立	50
2.4.2.2 满足工业应用的工艺条件	50
2.5 小结	52
第三章 在含羧基聚合物的制备以及在它们作为相容剂使用过程中	
的反应挤出	53
3.1 简介	53
3.2 含羧基聚合物的制备	53
3.2.1 不饱和聚合物的羧化	53
3.2.2 饱和聚合物的羧化	54
3.2.2.1 与丙烯酸的反应	54
3.2.2.2 与马来酸酐的反应	55
3.2.2.3 与苯乙烯-马来酸酐的反应	63
3.2.2.4 与马来酸酐的迪尔斯-阿尔德加成物的反应	63
3.3 含羧基聚合物的聚合物共混物	64
3.4 小结	70

第二篇 反应挤出加工综述

第四章 反应挤出、挤出加工过程中单体和聚合物的化学反应综述	71
4.1 概述	71
4.1.1 简介	71
4.1.2 通过反应挤出过程进行的反应类型	73
4.2 本体聚合	74

4.2.1	简介	74
4.2.2	缩聚	75
4.2.2.1	聚醚酰亚胺	75
4.2.2.2	聚酯	77
4.2.2.3	三聚氰胺-甲醛树脂	79
4.2.2.4	氰基丙烯酸酯类单体	79
4.2.3	加聚	80
4.2.3.1	聚氨酯	80
4.2.3.2	聚酰胺	85
4.2.3.3	聚丙烯酸酯及相关的共聚物	88
4.2.3.4	聚苯乙烯和有关的共聚物	90
4.2.3.5	聚烯烃	92
4.2.3.6	聚硅氧烷	93
4.2.3.7	聚环氧化物	94
4.2.3.8	聚甲醛	94
4.3	接枝反应	97
4.3.1	简介	97
4.3.1.1	乙烯基硅烷	98
4.3.1.2	丙烯酸、丙烯酸酯及类似物	105
4.3.1.3	苯乙烯、苯乙烯的类似物、苯乙烯-丙烯腈	114
4.3.1.4	马来酸酐、富马酸和类似的化合物	116
4.4	链间共聚物的形成	126
4.4.1	简介	126
4.4.2	不溶性聚合物共混物的相容化	129
4.4.3	链间共聚物的形成(类型 1): 通过链断裂/重组制备无规 和/或嵌段共聚物	132
4.4.4	链间共聚物的形成(类型 2): 通过端基/端基反应制备嵌段 共聚物	137
4.4.5	链间共聚物的形成(类型 3): 接枝共聚物	138
4.4.5.1	尼龙/聚烯烃共混物	138
4.4.5.2	聚亚苯基醚/尼龙共混物	155
4.4.5.3	聚亚苯基醚/聚酯共混物	159
4.4.5.4	聚酯/聚烯烃共混物	161

4.4.5.5 接枝共聚物形成的其他实例	162
4.4.6 链间共聚物的形成(类型4): 交联的接枝共聚物	162
4.4.6.1 通过各聚合物官能团之间的反应进行交联	162
4.4.6.2 两种聚合物在第三种试剂作用下的交联反应	168
4.4.7 链间共聚物的形成(类型5): 离子键的形成	170
4.5 偶联/交联反应	173
4.5.1 简介	173
4.5.2 利用缩合剂的偶联反应	174
4.5.3 利用多官能偶联剂的偶联反应	176
4.5.4 利用交联剂的偶联反应	182
4.5.5 离子交联作用	190
4.6 可控降解	194
4.6.1 聚丙烯和其他聚烯烃	194
4.6.2 聚酯	199
4.6.3 聚酰胺	200
4.6.4 生物聚合物	200
4.7 聚合物的官能化和官能团改性	201
4.7.1 卤化	202
4.7.2 磺化	202
4.7.3 引入氢过氧化物基团	202
4.7.4 通过用磺酰叠氮化物接枝的方法引入羧酸基或三烷 氧基甲硅烷基	203
4.7.5 羧酸基团的端基封闭	204
4.7.6 侧链上的羧基或酯基的环化	207
4.7.7 羧酸的中和	210
4.7.8 酯的皂化或酯基转移作用	210
4.7.9 不稳定末端基的破坏	212
4.7.10 酸酐向醇或胺的转化	213
4.7.11 稳定剂在聚合物大分子上的结合	213
4.7.12 在PVC大分子上的置换反应	215
4.8 主要的发展趋势概要	215

第三篇 反应挤出工程原理

第五章 反应挤出机的特征	218
--------------------	-----

5.1 简介	218
5.2 工艺条件	218
5.2.1 停留时间要求	219
5.2.2 能量要求	219
5.2.3 挤出机里的热传递	222
5.2.4 加料形式和反应物	223
5.3 反应挤出设备	224
5.3.1 单螺杆挤出机	224
5.3.2 双螺杆挤出机	227
5.3.3 设备特性	232
5.3.4 挤出机的规格	233
5.3.5 需要的容积	235
5.3.6 停留时间	235
第六章 反应工程原理	239
6.1 反应器类型	239
6.1.1 概述	239
6.1.2 连续拖曳流反应器	246
6.1.3 混合机理	249
6.1.4 混合与反应	253
6.1.5 作为反应器的挤出机	256
6.2 聚合物反应	259
第七章 挤出机反应器中的热传递	266
7.1 简介	266
7.2 模型	266
7.3 设置参数对热传递的影响	268
7.4 聚合物膜系数	270
7.5 温度的测定	272
7.6 温度控制框图	276
7.7 热交换料筒的结构	277
7.8 热产生的原因	278
7.9 按比例放大	281
参考文献	288

概 述

埃克森化学公司, 罗纳德 C. 科瓦爾斯基 (Ronald C. Kowalski)

近几年来, 反应挤出引起了世界的极度关注, 美国化学协会、美国化学工程师协会、塑料工程师协会、聚合物加工协会、纯粹化学与应用化学国际联合会及其他国际会议都增加了这一方面的议题。近来, 工程基金会在它的聚合物反应工程会议中也增加了反应挤出的项目会场, 调查表明, 与会人员强烈请求将来应对这一问题予以重视。在 1990 年“第 39 届塑料工程师协会的技术年会”上, 要求笔者提供有关“反应挤出的未来发展趋势”的论文。在其他同时举行的 16 个并列会场中, 这篇论文吸引了 SRO 与会人员中 500 位工程师, 打破了 39 年来在挤出分会的单一论文出席人数的记录。

作为本书原始资料的反应挤出课程, 在过去的 5 年内曾在史蒂文斯工学院的聚合物加工研究院开设过。开设这门课是受到 1985 年百慕大 ACS 专题工作会议上国际性与会人员的热情的启发。这门课吸引了 250 多个学生, 代表了几乎所有的有关聚合物制造、配混及配方方面的大公司, 其中有些公司来人多达 25 人。

几年前, 在埃克森化学公司, 我们通过对 1966 ~ 1983 年的专利调查和文献检索来研究反应挤出在世界范围内工业方面的兴趣程度, 我们发现总数超过 600 件不同专利被授予 150 个公司。拥有 5 件或更多专利的公司见下表。

拥有最大专利数目的公司

公 司 名	专利数	公 司 名	专利数
Allied Chem	7	Asahi Dow	9
Asahi Chem	41	BASF	24

续表

公 司 名	专利数	公 司 名	专利数
Chemplex	39	Kabel Metal Gatehoffn	35
Damichi Cable	7	Mitsubishi Chem	10
Damichi Cable	6	Mitsubishi Rayon	11
Dow	7	Mitsubishi Petrochem	22
Du Pont	16	Monsanto	7
Eastman Kodak	9	Philips	8
Exxon	14	Roemmler	6
Fuji Kura Cable	16	Sekisui Chem	7
Furukawa Electric	9	Shell	5
Hitachi Cable	18	Showa Elec. wire	24
Hitachi Chem	9	Sumitomo Chem	7
ICI	9	Toray	8
Ikegai	7	Union Carbide	10

通过比较发现,同一时期仅有 57 篇技术论文,大部分发表于挤出机刊物,其中只有 3 篇来自于表中所列的公司。显然,虽然调查期间技术出版物不断的增加,但这个课题的研究仍属机密的范围。

为什么会有这种程度的商业兴趣呢?

答案显然在于挤出机处理纯高粘度聚合物独特的功能。挤出机能熔化、挤出、配混聚合物及对聚合物排气脱挥发物,这种功能可以追溯到本世纪早期的聚合工业起步阶段,这种功能也是化学反应器所需要的。

聚合物的化学反应,或者说合成聚合物,为了避开高粘度,一直是在稀释系统中进行的。近几年来,随着挤出技术的不断进步,我们注意并认识到挤出机可以扩展应用到反应领域。在过去 20 多年中,能量和环境保护变得越来越重要,这种早期的认识必然要和聚合物工业增长的需要相关联。

如果我们比较一下在挤出机中的反应及在溶剂或稀释溶液中反应,前者的优点如下:

- 节省了回收稀释液所需的能量;