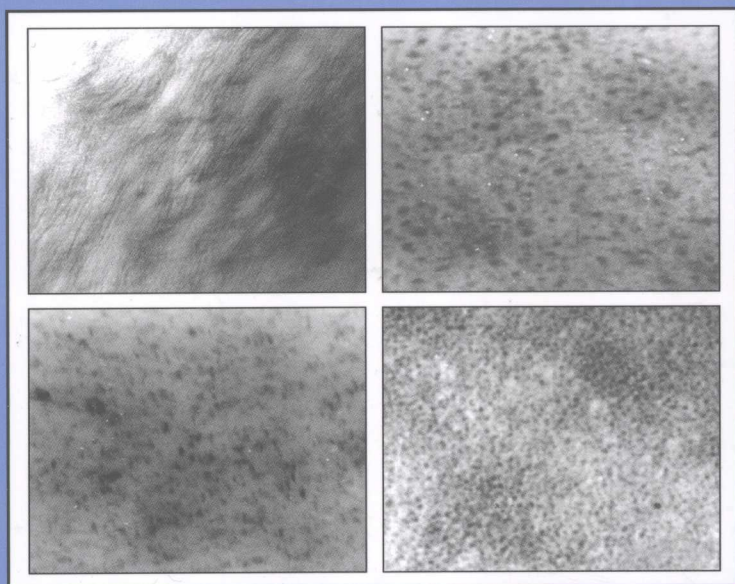


21世纪科学版化学专著系列

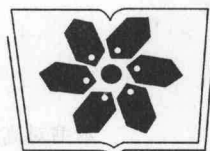
高分子材料的反应加工

殷敬华 郑安呐 盛京 等著



科学出版社

TB324
T742



中国科学院科学出版基金资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

高分子材料的反应加工

殷敬华 郑安呐 盛京等 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书对高分子材料反应加工的基本科学问题进行了深入浅出的论述,并对理论研究的成果如何用于解决材料制备中的关键技术问题作了系统、全面的介绍。主要内容包括:烯类单体本体聚合反应挤出机理与动力学;聚烯烃反应挤出功能化和高性能化的反应机理及副反应的控制;聚合物在反应挤出过程中的结构形态演变及在线分析;反应挤出中聚合物复杂体系化学流变学与输运过程;聚合物反应加工过程的计算机模拟与仿真以及反应挤出中流体混合、分散及其与反应过程耦合等。

本书可为从事高分子材料研究和生产的科研人员和工程技术人员提供有价值的参考,也可用作高等院校和科研院所高分子科学与材料专业研究生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料的反应加工 / 殷敬华等著. —北京: 科学出版社, 2008

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-020623-7

I. 高… II. 殷… III. 高分子材料—加工 IV. TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第031097号

责任编辑:杨震 / 责任校对:张琪

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年4月第一版 开本:B5(720×1000)

2008年4月第一次印刷 印张:41 1/4

印数:1—2 500 字数:814 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(双青))

序

人类的生存和发展都离不开材料。目前使用的四大类材料(木材、硅酸盐、金属及高分子材料)中高分子材料是发展最快的一类新材料,其历史仅一百多年。世界高分子材料的产量约 3 亿 t/a,由于密度较低,其体积产量远超过了金属,并应用到国民经济的各个领域。材料的使用价值是以产品(制品)表现的。以往材料生产和其制品生产是各自独立的两个部门。随着科技的发展,人们考虑可否把材料和制品的生产结合起来,以求得更高的效率。在 高分子材料领域,把材料的合成(反应)与材料的(成型)加工两者结合起来,研究其反应加工过程的基础理论和实施技术,促进其产业化是这一领域中重要的发展方向。为了加速我国高分子材料合成和加工工业的发展,在国家自然科学基金委员会重大项目“高分子材料反应加工过程的化学与物理问题研究”(项目批准号 50390090)的资助下,以中国科学院长春应用化学研究所殷敬华研究员为负责人,会同华东理工大学郑安呐教授,中国科学院化学研究所王笃金研究员,天津大学盛京教授,上海交通大学周持兴教授,中国科学院长春应用化学研究所安立佳研究员,浙江大学李伯耿教授等领导的课题组,在已有工作的基础上,在这一领域进行了四年系统深入的研究。在烯类单体本体聚合反应挤出机理与动力学,聚烯烃反应挤出功能化和高性能化的反应机理及副反应的控制,聚合物在反应挤出过程中的结构形态演变及在线分析,反应挤出中聚合物复杂体系化学流变学与输运过程,聚合物反应加工过程的计算机模拟与仿真以及反应挤出中流体混合、分散及其与反应过程耦合等方向取得一系列创新性的成果,这些工作已经走在了世界的前列。《高分子材料的反应加工》一书正是他们在这一领域工作的全面、深刻的总结。承先启后,对高分子材料工业的发展,特别是高分子材料反应加工的发展将会有重要的促进作用,对本领域的工作者也是一本既有深入理论研究,又紧密联系实际生产应用值得一读的好书。

感谢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给我以机会,近 5 年来能不断学习作者的研究成果,受益良多。他们刻苦努力,认真踏实的工作精神也让我敬佩。该书的出版给我提供了一个系统学习的条件,同时我也极愿意向同行们推荐这样一本包含作者辛勤工作,得到许多新成果、新发现,有大量新理论研究和实践应用成果的好书。

四川大学高分子科学与工程学院

黄锐

2007 年 12 月于成都

前 言

高分子材料反应加工是集高分子合成、制备及加工成型为一体的一门新兴学科。自 20 世纪 80 年代初在美国匹兹堡国际高分子学术讨论会上将高分子材料的反应加工列为新型材料学科以来,该学科吸引了高分子学术界和工程技术界的极大关注,获得了长足的发展。

传统上,高分子材料的合成和加工成型是两个截然分开的工艺过程。聚合单体首先在催化剂及其他助剂参与下,在反应釜或其他合成反应器中形成聚合物,再经分离、提纯、脱挥等后处理工序,得到聚合物产物。然后再将聚合产物通过加工成型工艺(如挤塑、注塑、吹塑、压延等),制备成各种有使用价值的制品。

高分子材料反应加工将高分子材料的合成与加工成型融为一体,赋予传统的加工设备(如螺杆挤出机)以合成反应器的功能,制备所期望的聚合物;同时在挤出机头安装适当的口模,将螺杆反应器中的聚合物熔体输送到模具中,得到相应的制品。反应加工具有反应周期短(只需几分钟到十几分钟)、生产连续、无需溶剂回收与分离及提纯等后处理工序,具有节约能源和资源、对环境带来的负面效应小等诸多优点。

近年来,本书的各位作者在国家自然科学基金委员会重大项目“高分子材料反应加工过程的化学与物理问题研究”(项目批准号 50390090)的资助下,对高分子材料反应加工的基本科学问题及关键技术进行了系统、深入的研究。本书论及的主要内容为各位作者承担的相应分课题的研究成果和经验积累,涵盖的领域包括:烯类单体本体聚合反应挤出机理与动力学;聚烯烃反应挤出功能化和高性能化的反应机理及副反应的控制;聚烯烃在反应挤出过程中的在线检测、结构形态演变及其与性能的关系;反应挤出中聚合物复杂体系化学流变学与输运过程;聚合物反应加工过程的计算机模拟与仿真以及反应挤出中流体混合、分散及其与反应过程耦合等。本书可为从事高分子材料研究和生产的科研人员和工程技术人员提供有价值的参考,也可用作高等院校和科研院所攻读高分子科学和材料专业的硕士和博士学位研究生的教学用书。我们期待本书的出版对高分子材料科学的创新和技术进步及国民经济的发展有一定的促进作用。

本书的第 1 章由殷敬华、郑安呐撰写,第 2 章由郑安呐撰写,第 3 章由郑安呐、周颖坚撰写,第 4 章由贾玉玺、安立佳撰写,第 5 章由殷敬华、石强撰写,第 6 章由殷敬华、施德安、朱连超撰写,第 7 章由姜伟、朱雨田撰写,第 8 章由张秀芹、王笃金撰写,第 9 章由盛京、原续波、李云岩撰写,第 10 章由盛京、马桂秋、王亚撰写,第

11 章由俞炜、周持兴撰写,第 12 章由吴其晔撰写,第 13 章由冯连芳、曹堃、顾雪萍、李伯耿撰写,第 14 章由曹堃、姚臻、李伯耿撰写。为了保持全书风格一致,由殷敬华和马荣堂进行了统稿和校阅。

本书在出版过程中得到中国科学院科学出版基金的资助,在此致以衷心的感谢。

由于我们的水平和能力有限,书中的疏漏和不妥之处在所难免,敬请读者不吝指正。

殷敬华

2007 年 12 月于长春

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子材料反应加工的发展现状	1
1.2 高分子材料反应加工的特点	1
1.3 高分子材料反应加工在国民经济中的作用	2
1.4 高分子材料反应加工的主要研究领域	3
参考文献	5
第 2 章 单体反应挤出聚合基础	6
2.1 反应挤出聚合的类型	6
2.1.1 引言	6
2.1.2 反应挤出聚合技术实施的前提	6
2.1.3 缩聚反应	8
2.1.4 开环聚合反应	12
2.1.5 烯类单体的聚合反应	16
2.2 反应挤出聚合的控制原理	27
2.2.1 数学模拟	27
2.2.2 反应动力学模型	28
2.2.3 停留时间分布模型	30
2.2.4 流动模型	31
2.2.5 黏度模型	32
2.2.6 传热模型	33
2.3 工业放大以及热量传递过程中冷却水流量的确定	34
2.3.1 有限元分析	35
2.3.2 聚合系统实际水流量确定	36
2.4 静态实验法与数值计算相结合对苯乙烯聚合反应挤出过程的模拟	37
2.4.1 挤出传递过程模型需求解的微分方程及物性参数	37
2.4.2 模型方程的简化处理	39
2.4.3 模型方程的无量纲化	39
2.4.4 模型方程的时间化	40

2.4.5	模型方程的求解	40
2.5	嵌段共聚合的前期准备	43
2.5.1	嵌段共聚合的可行性	43
2.5.2	二烯烃扩散性研究	43
	参考文献	48
第3章	嵌段高聚物的本体反应挤出聚合与过程控制对分子构建的影响	51
3.1	引言	51
3.2	嵌段共聚物本体反应挤出聚合及其机理	51
3.2.1	混合单体本体反应挤出共聚合	52
3.2.2	共聚物结构剖析	53
3.2.3	多嵌段共聚物反应挤出聚合模型的提出与验证	58
3.3	分子构建的过程控制	69
3.3.1	过程控制下极性调节剂的反常规作用	69
3.3.2	螺杆转速对反应挤出 S/B 共聚物结构的影响	87
3.3.3	混合单体进料速率对反应挤出 S/B 共聚物结构与性能的影响	93
3.3.4	聚合温度对反应挤出 S/B 共聚物结构的影响	96
3.3.5	三嵌段共聚物的反应挤出聚合	98
3.4	多嵌段共聚物微观结构与性能关系	102
3.4.1	异戊二烯单体反应挤出共聚物结构与性能	102
3.4.2	不同丁二烯含量下共聚物微观结构与性能关系	113
3.4.3	不同相对分子质量 S/B 共聚物微观结构与性能关系	122
3.4.4	双端头长 PS 嵌段的 S/B 共聚物的结构与性能	127
	参考文献	136
第4章	聚合反应挤出过程的有限体积模拟	138
4.1	引言	138
4.1.1	反应挤出过程数值模拟的研究意义	138
4.1.2	国内外研究现状与分析	139
4.2	反应挤出机的等效反应器模型建立	140
4.2.1	同向旋转双螺杆挤出机的建模假设	140
4.2.2	特征参数计算	140
4.2.3	异向旋转双螺杆挤出机的等效反应器模型建立	144
4.2.4	初边值条件的设定	145
4.3	自由基聚合反应挤出过程的有限体积模拟	146
4.3.1	自由基聚合反应动力学模型与数值计算	146
4.3.2	自由基聚合体系的化学结构方程与数值计算	150

4.3.3	自由基聚合体系的化学流变模型与数值计算	153
4.3.4	自由基聚合体系的化学热效应与数值计算	155
4.3.5	自由基聚合体系的凝胶效应与数值计算	157
4.3.6	算例与讨论	158
4.4	阴离子聚合反应挤出过程的有限体积模拟	163
4.4.1	阴离子聚合反应动力学模型与数值计算	163
4.4.2	阴离子聚合体系的化学结构方程与数值计算	163
4.4.3	算例与讨论	165
	参考文献	169
第5章	聚乙烯反应挤出接枝功能单体	173
5.1	功能单体的合成	173
5.1.1	引言	173
5.1.2	含醚、酯、羟基等官能团的功能单体的合成	174
5.1.3	含氟功能单体的合成	179
5.1.4	含异氰酸酯基团的功能单体的合成	181
5.2	聚乙烯与功能单体的反应挤出接枝	182
5.2.1	有机过氧化物引发的聚乙烯与功能单体的接枝反应	182
5.2.2	预辐照法产生的大分子自由基引发的聚乙烯与功能单体的接枝反应	188
5.3	聚乙烯反应挤出接枝 AA、MAA 和 MMA 的动力学研究	199
5.4	Friedel-Crafts 烷基化反应对 LLDPE/PS、LLDPE/HIPS 的原位增容作用	203
5.4.1	形成 LLDPE-g-PS 接枝共聚物的实验验证	203
5.4.2	原位反应增容的 LLDPE/PS 和 LLDPE/HIPS 共混物的力学性能	205
5.4.3	原位反应增容的 LLDPE/PS 和 LLDPE/HIPS 共混物的形貌	206
5.4.4	原位反应增容的 LLDPE/PS 共混物的降解行为	208
5.4.5	原位反应增容的 LLDPE/PS 共混物的结晶行为	209
	参考文献	209
第6章	聚丙烯反应挤出接枝功能单体及功能化聚烯烃参与的反应共混	213
6.1	过氧化物引发聚丙烯接枝马来酸酐的反应机理探讨	213
6.1.1	引言	213
6.1.2	反应机理	213
6.1.3	反应机理的实验验证	214
6.2	蒙脱土负载过氧化物用于引发聚丙烯接枝马来酸酐	216
6.2.1	引言	216
6.2.2	反应模型及实验结果	217

6.3 镧系稀土氧化物用作聚丙烯反应挤出接枝功能单体的助催化剂	218
6.3.1 镧系稀土氧化物对 PP 接枝 MAH 的助催化作用	218
6.3.2 镧系稀土氧化物的选择依据	220
6.3.3 三价镧系稀土氧化物在接枝反应中的作用及其机理	223
6.3.4 三价镧系稀土氧化物在接枝反应中助催化作用机理的验证	226
6.4 预辐照产生的聚丙烯大分子自由基引发聚丙烯接枝马来酸酐	229
6.5 功能化聚烯烃在反应共混中的原位反应增容作用	230
6.5.1 通过酸酐和胺基反应实施的原位反应增容	231
6.5.2 通过环氧基和胺基反应实施的原位反应增容	231
6.5.3 通过环氧基和羧基反应实施的原位反应增容	233
6.5.4 通过羟基和羧基反应实施的原位反应增容	235
6.5.5 通过胺基与异氰酸酯反应实施的原位反应增容	237
6.6 增容聚烯烃/聚酰胺合金的流变行为与形态之间的关系	239
参考文献	244
第 7 章 聚烯烃接枝及其反应动力学的 Monte Carlo 模拟	248
7.1 引言	248
7.2 聚烯烃接枝及其反应动力学的 Monte Carlo 模拟原理及算法	249
7.2.1 聚丙烯接枝马来酸酐的 Monte Carlo 模拟原理及算法	249
7.2.2 线型聚乙烯接枝马来酸酐的 Monte Carlo 模拟原理及算法	252
7.3 聚丙烯接枝马来酸酐及其反应动力学的 Monte Carlo 模拟	252
7.4 聚乙烯接枝马来酸酐及其反应动力学的 Monte Carlo 模拟	256
参考文献	260
第 8 章 加工过程中聚丙烯降解和反应的控制原理及应用	262
8.1 加工过程中聚丙烯的降解和反应	262
8.1.1 聚丙烯降解的主要类型	262
8.1.2 影响聚丙烯降解的主要因素	264
8.1.3 加工过程中聚丙烯的可控降解	265
8.2 降解聚丙烯的结构和性能	269
8.2.1 降解聚丙烯的微观结构	269
8.2.2 降解聚丙烯的流变行为分析	270
8.2.3 降解聚丙烯的性能	272
8.3 降解聚丙烯的应用	278
8.3.1 高性能 PP 合金化树脂和纤维	278
8.3.2 高强 PP 纤维	293
参考文献	294

第 9 章 聚合物反应挤出过程的在线分析	297
9.1 引言	297
9.2 研究方法	301
9.2.1 显微分析	301
9.2.2 光散射	315
9.2.3 显微图像的傅里叶变换	327
9.3 多相聚合物体系形成(加工)过程的在线分析	341
9.3.1 聚合物共混体系相结构的形成与演变	343
9.3.2 双螺杆挤出过程的在线分析	365
参考文献.....	377
第 10 章 聚合物挤出过程中相结构的形成及演变	384
10.1 聚合物共混体系相结构形成过程中的物理问题.....	384
10.1.1 聚合物共混体系相结构形成与演变的机制和动力学	384
10.1.2 聚合物共混体系相形态结构的特征	399
10.2 聚合物共混体系形成与演变过程中分散相的分形行为.....	404
10.2.1 分形维数的计算方法	405
10.2.2 聚合物共混体系的标度和分形特征	407
10.2.3 多相共混体系相形成过程中相结构空间涨落的分形	416
10.3 聚合物共混体系相结构归并行为.....	427
10.3.1 静态归并过程中结构参数分析	427
10.3.2 剪切诱导归并过程中相结构的形成与演变.....	433
10.3.3 相归并过程数学行为分析	435
参考文献.....	445
第 11 章 聚合物反应加工流变学	448
11.1 引言.....	448
11.1.1 单体聚合反应	451
11.1.2 热固性树脂固化	452
11.1.3 大分子反应	454
11.2 流变实验与理论分析方法.....	454
11.2.1 研究大分子反应的流变学实验方法	455
11.2.2 数据分析方法	458
11.3 剪切流场对反应速率的影响.....	469
11.3.1 均相体系中大分子/大分子的偶合反应	469
11.3.2 均相体系中大分子的断链反应	471
11.3.3 液-液界面处大分子/大(小)分子的反应.....	474

11.4	剪切流场的反应选择性	475
11.4.1	剪切流场中聚乙烯长支化的选择性	475
11.4.2	剪切流场中共聚聚烯烃大分子断链的选择性	476
11.5	流变反应动力学方程	478
11.5.1	以大分子蠕虫模型为基础的流变动力学理论	478
11.5.2	大分子构象依赖的流变动力学理论	481
11.6	实际加工流场中反应过程模拟	483
11.6.1	理论模型	483
11.6.2	双螺杆挤出机反应挤出过程的一维模拟	486
11.6.3	密炼机中大分子偶合反应的二维模拟	488
11.6.4	双螺杆挤出机啮合块中大分子偶合反应的三维模拟	489
	参考文献	490
第12章	高速挤出流场中聚合物熔体的异常流变性质——现象、机理及对策	495
12.1	高速挤出成型过程中的挤出畸变现象	495
12.1.1	挤出物的有规畸变和无规畸变	495
12.1.2	线型聚合物和支化聚合物熔体挤出行为的差异	498
12.1.3	鲨鱼皮畸变和挤出压力振荡的量化描述	506
12.1.4	壁滑速度和临界外推滑动长度的计算及流变学意义	515
12.1.5	LLDPE 及其反应接枝料的非线性流变性	518
12.2	挤出畸变现象的机理研究	522
12.2.1	挤出流场中的流动应力集中现象和扰动源	522
12.2.2	口模入口处、口模壁处、口模出口处发生流场扰动的机理	526
12.2.3	关于口模内壁上熔体发生壁滑的讨论	530
12.2.4	反应控制降解聚丙烯熔体的高速流变特性	539
12.3	提高聚合物熔体稳定挤出速率的对策	545
12.3.1	精确控制口模温度场,提高稳定挤出速率	545
12.3.2	改造口模形状及界面状态	547
12.3.3	特种添加剂(如润滑剂、加工助剂)的效能	549
12.3.4	熔体壁滑行为的控制和利用价值	554
	参考文献	560
第13章	双螺杆挤出机物料挤出过程的停留时间分布	563
13.1	引言	563
13.1.1	双螺杆挤出机中的分布混合与分散混合	563
13.1.2	双螺杆机中反应挤出过程	564
13.1.3	双螺杆挤出机中停留时间分布的重要性	565

13.2 双螺杆挤出机中停留时间分布的测量方法	567
13.2.1 停留时间分布的定义与表征	567
13.2.2 获取 RTD 的一般方法	568
13.2.3 双螺杆挤出 RTD 的离线测量	570
13.2.4 双螺杆挤出 RTD 在线测量方法	571
13.3 双螺杆挤出机中全局停留时间分布	574
13.3.1 实验装置与方法	574
13.3.2 在线和离线测量方法比较	577
13.3.3 螺杆转速和喂料量对 RTD 的影响	578
13.3.4 小结	579
13.4 螺杆挤出机中局部停留时间的求解方法	580
13.4.1 卷积和去卷积数值计算方法的推导	582
13.4.2 卷积和去卷积计算方法的验证	583
13.4.3 挤出机中局部 RTD 求解	588
13.4.4 小结	591
13.5 双螺杆挤出机中局部停留时间分布(LRTD)	591
13.5.1 停留转速分布(RRD)和停留体积分布(RVD)定义	591
13.5.2 部分 RTD、RRD 和 RVD	592
13.5.3 局部 RTD、RRD 和 RVD	597
13.5.4 小结	599
13.6 双螺杆挤出机中停留时间分布的演变	600
13.6.1 全局停留时间分布的演变	600
13.6.2 局部停留时间分布的演变	602
13.6.3 小结	608
参考文献	608
第 14 章 超临界技术在聚烯烃反应挤出中的应用	612
14.1 引言	612
14.2 超临界流体在聚合物中的溶胀行为	613
14.2.1 实验方法	614
14.2.2 模型预测	616
14.3 长支链结构聚丙烯	622
14.3.1 长支链结构	623
14.3.2 超临界反应挤出制备长支链结构的聚丙烯	624
14.3.3 结构与性能	629
14.4 马来酸酐接枝聚丙烯	640

14.4.1	加料方式对反应挤出产物接枝率的影响	640
14.4.2	马来酸酐用量对接枝率的影响	641
14.4.3	超临界态对接枝产物相对分子质量的影响	643
	参考文献	643

第 1 章 绪 论^[1~6]

1.1 高分子材料反应加工的发展现状

高分子材料的反应加工是一门集高分子材料合成、制备及工程化为一体的新兴科学与技术。自 20 世纪 80 年代初在美国匹兹堡国际高分子学术讨论会上将高分子材料的反应加工列为新型材料学科以来,该学科已成为高分子材料科学发展的前沿领域之一,得到了迅猛发展。

近年来,有关高分子材料反应加工的研究在学术界和工业界均引起了极大兴趣和高度重视。每年发表的论文逾千篇,申报的专利超过百项。国际上许多有关高分子材料的制备、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。涉及的内容包括: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,涉及的机理有自由基聚合、离子聚合和缩聚等;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运输,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发及用该技术开发的新型高分子材料的实际应用等。

高分子材料的反应加工通常分为两个主要类型: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又可分为两个类型: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。

1.2 高分子材料反应加工的特点

传统上,高分子材料的合成和加工成型是两个截然不同的工艺过程。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。聚合反应结束后须进行分离、提纯、脱挥等后处理工序。制备过程流程长、能耗高、对环

境有污染,增加了制造成本。合成的聚合物再通过加工成型得到制品。一般采用挤出、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,可直接得到相应的制品。反应加工具有反应周期短(只需几分钟到十几分钟)、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(工艺流程短)、节约能源和资源、环境污染小等诸多优点,特别适合多品种高分子专用料的生产。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。

高分子材料的反应加工涉及多学科的基础理论与技术,如高分子化学、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种学科。反应加工过程中涉及的化学反应类型有自由基聚合、阴(或阳)离子聚合、缩聚、开环聚合等多种,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、物料的运输和平衡问题为化学工程的研究内容。

在反应加工过程中发生的化学反应多为放热反应,物料的温度会急剧上升,在数分钟内将达到 300°C 以上,物料易发生降解和炭化,因此必须将反应过程中产生的热及时移出,其研究将涉及化学工程和工程热物理学的基础问题和新技术。

反应挤出采用的螺杆挤出机与通常加工用挤出机的主要差别表现在:处理的物料的黏度、温度和熔体压力随反应程度的增加而增大;反应单体一般为液体、具有很强的挥发性和一定的腐蚀性;在单体注入部位产生负压区,在反应区两端应形成熔体料封;为保证单体在挤出机中有足够的反应时间,螺杆的长/径比应尽可能大一些、螺旋及相应组件的组合方式能够对物料输送速度进行调控;在挤出机机头安装真空排气口及未反应单体回收装置等。因此,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。

1.3 高分子材料反应加工在国民经济中的作用

利用反应加工的理论研发功能化和高性能化高分子材料具有多品种、小批量、专用化和经济、灵活等特点,该技术与大规模石化装置具有很强的互补性,是大规模石化装置不可替代的工业技术。大家知道,由大型石化装置生产的通用树脂在性能上一般很难满足汽车、家电、包装、农业、电子和信息等领域的直接需求。不同的

应用领域、不同的应用对象以及同一应用领域和同一应用对象中的不同制品与构件对某一树脂的物理机械性能、化学性能等的要求也不尽相同。反应加工技术就成为大型石化装置的最重要的补充,可为不同使用领域和对象提供多种不同性能要求的专用树脂。因此,高分子材料反应加工(挤出)一体化系统是与大品种高分子树脂生产技术并存与互补的,反应加工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最有效途径之一,是当今国际上重要的发展趋势。

如上所述,采用反应型螺杆挤出机作为合成反应器,反应起始物如单体、催化剂等物料由挤出机的加料口加入,在挤出机中进行化学反应直接生成聚合物,将无需复杂的分离提纯和溶剂回收等后处理工序。这对于节约能源和资源、减少环境污染具有特别重要的意义。据测算,我国苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)年产量约20万t,按现生产工艺需用100万t有机溶剂。回收全部溶剂,需耗能400亿kcal^①,这相当于470多万m³天然气(陕气)或4670万度电所产生的能量。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。

由此可见,高分子反应加工的科技进步对于加快我国高分子材料更新换代的步伐、促进高分子材料制备与加工技术的进步与创新,在节约能源和资源,保护环境等方面具有重要的现实意义。

1.4 高分子材料反应加工的主要研究领域

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聚合、阴(或阳)离子聚合、缩聚、开环聚合等多种反应类型,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,而且反应是在强剪切力场作用下进行的。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,揭示该科学问题是保证反应加工过程正常进行的关键。反应加工涉及的化学反应具有高温、高压、反应周期短、无溶剂和多相体系等特点,反应介质可从低黏度液体迅速转变为高黏度熔体,与通常稀溶液低转化率条件的反应机理和反应动力学有根本的区别。通过该项研究,可对高黏度、高转化率状态下的本体和多相体系的反应机理和反应动力学有新的认识,建立起有关反应机理的理论和反应动力学模型。

2. 物料在反应加工过程中的传热与传质

高分子材料的合成和制备一般是由多个化工单元组成的,高分子反应加工把多个单元操作融为一体,成为一个复杂过程,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

^① cal 为非法定单位,1cal=4.186 8J。