



教育部高职高专规划教材

高分子材料改性

第二版

► 戚亚光 薛叙明 主编



化学工业出版社

本书从改性材料生产与应用的角度,围绕橡胶与塑料的改性,介绍工业实用的高分子材料改性工艺原理、常用材料及其作用机理、各类改性方法与改性添加剂的改性效果、实施方法与工艺控制等实用知识与技术。全书共五章,分别介绍聚合物的化学改性、填充改性、增强改性、共混改性与最新的以纳米复合为基础的改性技术。

本书为高职高专高分子材料加工技术类专业教学用书,也可供从事高分子材料工业的技术人员、研究开发人员参考。

高分子材料改性

第二版

薛叙明 戚亚光 主编

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料改性/戚亚光,薛叙明主编.—2版.—北京:
化学工业出版社,2009.5
教育部高职高专规划教材
ISBN 978-7-122-05261-2

I. 高… II. ①戚…②薛… III. 高分子材料-改性-高等学校:技术学院-教材 IV. TQ316.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 058002 号

责任编辑:于 卉
责任校对:王素芹

文字编辑:徐雪华
装帧设计:于 兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 376 千字 2009 年 7 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:27.00 元

版权所有 违者必究

高职高专高分子材料加工技术专业规划教材 编审委员会

顾问 陶国良
主任委员 王荣成
副主任委员 陈滨楠 陈炳和 金万祥 冉新成 王慧桂
杨宗伟 周大农

委员 (按姓名汉语拼音排列)

卜建新	蔡广新	陈滨楠	陈炳和	陈改荣	陈华堂
陈健	陈庆文	丛后罗	戴伟民	邸九生	付建伟
高朝祥	郭建民	侯文顺	侯亚合	胡芳	金万祥
孔萍	李光荣	李建钢	李跃文	刘巨源	刘青山
刘琼琼	刘少波	刘希春	罗成杰	罗承友	麻丽华
聂恒凯	潘文群	潘玉琴	庞思勤	戚亚光	冉新成
桑永	王国志	王红春	王慧桂	王加龙	王玫瑰
王荣成	王艳秋	王颖	王玉溪	王祖俊	翁国文
吴清鹤	肖由炜	谢晖	徐应林	薛叙明	严义章
杨印安	杨中文	杨宗伟	张芳	张金兴	张晓黎
张岩梅	张裕玲	张治平	赵继永	郑家房	郑式光
周大农	周健	周四六	朱卫华	朱雯	朱信明
邹一明					

前言

《高分子材料改性》自2005年1月第一版出版以来,已重印。为了满足广大读者需求,并进一步更新内容,编者决定对教材进行修订。一方面对原书中存在的不妥之处进行更正,另一方面通过对相关章节的修编,加强了高分子材料的功能改性内容,增加了新的改性添加剂介绍,及时跟进现代工业步伐。

修订版将第一章标题更改为“聚合物的熔融态化学改性”,以聚合物熔融态化学反应为切入点,标题更加贴切,内容更加实用。

本次修订版基本保持了第一版结构框架。全书共分五章,从改性材料生产与应用的角
度,介绍各类改性方法的基本原理、基本工艺过程、技术要点与改性材料的物性变化等。同时,各章都涉及了一些较新的改性技术,以满足对新技术的推广与应用需求。此外,本次修订,对若干章节后的思考题,作了适当的调整,并在书末增加了一些近几年发表的新的参考文献,为学习者提供更多的方便。

本次修订版仍由常州轻工职业技术学院戚亚光老师、常州工程职业技术学院薛叙明老师担任主编,广东轻工职业技术学院孔萍老师任参编。其中,第一章、第三章、第五章由戚亚光老师编写,第二章由孔萍老师编写,第四章由薛叙明老师编写。

湖南科技职业学院杨中文老师担任了本书的主审工作,对书稿提出了不少修改意见,特此感谢。

由于高分子材料改性领域发展很快,加之高分子材料改性涉及面广,包含了大量的工业实用技术,故本书虽经修订,受编者实际经验所限,书中不妥之处,敬请使用本教材的教师与读者批评指正。

编者

2009年3月

前言
前言

第一版前言

随着高分子材料工业的迅速发展及其应用领域的不断扩大,对聚合物的性能也提出了各种新的要求。为了满足不同用途,利用化学方法或物理方法改进聚合物的一些性能,以达到预期的目的,称为高分子材料的改性。一般来说,对高分子材料改性要比合成一种新的聚合物并使之工业化要容易得多。并且这些改性工作在一般的塑料与橡胶加工厂就能进行,容易见效,常能解决工业生产中不少具体问题。因此,高分子材料的改性愈来愈受到工业界普遍的重视,也已经成为高职高专高分子材料专业毕业生必须掌握的技术。

当今,高分子材料改性主要围绕着通用聚合物材料的高性能化、单组分材料向多组分复合材料转变(即合金、共混、复合)、赋予材料功能化、优化性能与价格等方面进行。其中涉及化学改性、填充改性、增强改性、共混改性以及最新发展的纳米复合改性方法。后四类改性方法,乍看起来属于物理方法,但为取得良好的改性效果,在使各种材料进行混合、熔融加工、成型的同时,需要强化复合技术,并用化学改性方法。可见,即便是物理改性,其中也常含有丰富的化学改性内容。因此,本书以聚合物熔融态化学反应为切入点,首先介绍聚合物的化学改性。

全书共分五章,从改性材料生产与应用的角度,介绍各类改性方法的基本原理、基本工艺过程、技术要点与改性材料的物性变化等。同时,各章都涉及了一些较新的改性技术,以满足对新技术的推广与应用需求。此外,每章都附有学习目的与要求及思考题,为学习者提供方便。

本书由戚亚光老师、薛叙明老师担任主编,孔萍老师参编。其中,第一章、第三章、第五章由戚亚光老师编写,第二章由孔萍老师编写,第四章由薛叙明老师编写。

杨中文老师担任了本书的主审工作,对书稿提出了不少修改意见,并纠正了其中错误,此外,在本书编写过程中,常州轻工职业技术学院刘剑波老师也给予了很大帮助,在此一并表示感谢。

编写适用于专业教学的《高分子材料改性》一书尚属首次,加之高分子材料改性涉及面广,包含了大量的工业实用技术,由于编者实际经验有限,书中定会有不妥之处,敬请使用本教材的教师与读者批评指正。

编者

2004年8月

目 录

第一章 聚合物的熔融态化学改性	1
第一节 聚合物的熔融态化学	1
一、聚合物熔融态化学的研究目的与任务	1
二、熔融态化学反应	3
三、熔融态化学反应的应用	4
四、熔融态化学反应器	7
第二节 反应挤出	9
一、反应挤出的优点	9
二、反应挤出过程	10
三、影响反应挤出的操作因素	12
第三节 聚合物的熔融接枝改性	14
一、自由基引发体系	14
二、聚合物的熔融接枝	18
第四节 聚合物的交联改性与控制降解	23
一、聚合物的交联改性	23
二、聚合物的控制降解	30
思考题	35
第二章 聚合物的填充改性	36
第一节 填充改性的基本原理	36
一、填料的作用	36
二、填料的性质	38
三、填料-聚合物的界面	42
四、填料-聚合物界面体系的表征	47
第二节 填料的种类与特性	50
一、碳酸盐	50
二、硅酸盐	53
三、硫酸盐	57
四、氧化物与氢氧化物	58
五、单质	60
六、有机物	61
七、晶须	62
八、其他填料	64
第三节 填料的表面处理	65
一、填料表面处理的作用机理	66
二、填料表面处理剂	68
三、填料表面处理方法	75
第四节 聚合物填充改性效果	76

一、聚合物填充改性的经济效果	76
二、填充聚合物的力学性能	78
三、填充聚合物的热性能	80
四、填充聚合物的其他性能	81
第五节 填充聚合物的制备与加工	85
一、填充聚合物的加工特性	85
二、填料在聚合物中的分散	88
三、功能性填充改性聚合物材料	90
四、填充母料	97
思考题	101

第三章 纤维增强改性聚合物复合

材料	103
第一节 纤维增强改性聚合物的基本原理	103
一、增强改性及其类型	103
二、纤维增强聚合物复合材料中的基本单元	106
三、纤维增强聚合物复合材料的力学强度	108
四、纤维增强聚合物复合材料的其他性能	112
五、混杂增强	115
第二节 增强纤维	117
一、玻璃纤维	117
二、碳纤维	120
三、有机聚合物纤维	121
四、硼纤维	122
五、石棉纤维	123
六、陶瓷纤维	123
七、金属纤维	123
八、导电性 TRF 纤维	124
九、植物纤维	124
第三节 增强材料的表面处理	125
一、纤维表面处理应遵循的基本原则	125
二、玻璃纤维的表面处理	126
三、碳纤维的表面处理	128
四、有机纤维的表面处理	129
五、植物纤维的表面处理	131

第四节 纤维增强聚合物复合材料的

制造 132

一、纤维增强热塑性塑料 132

二、纤维增强热固性模塑料 137

三、短纤维增强橡胶复合材料 141

思考题 145

第四章 聚合物的共混改性 146

第一节 聚合物共混改性的目的和方法 146

一、共混改性的基本概念 147

二、共混改性的目的 147

三、共混改性的方法 148

第二节 聚合物共混改性基本原理 150

一、共混物的相容性 150

二、共混物的形态结构 153

三、共混物的界面 156

四、影响共混物形态结构的因素 158

五、共混体系聚合物的选择原则 162

第三节 聚合物共混物的性能 163

一、聚合物共混物性能与其纯组分性能

间的一般关系 163

二、聚合物共混物的物理性能 166

三、聚合物共混物的力学性能 167

四、聚合物共混物熔体的流变性能 170

第四节 聚合物共混增溶剂 171

一、增溶剂的分类 171

二、增溶剂的增溶作用原理 174

三、增溶剂的制备 174

四、增溶剂的应用 175

第五节 橡胶的共混改性 177

一、橡胶共混物中的助剂分布 177

二、橡胶共混物的共硫化 183

三、通用橡胶的共混 186

四、特种橡胶的共混 187

五、橡胶与塑料的共混 188

第六节 动态硫化热塑性弹性体 192

一、共混型热塑性弹性体的反应性共混

及动态硫化作用 192

二、影响共混型热塑性弹性体性能的

因素 196

三、共混型热塑性弹性体的制备 200

第七节 塑料合金 203

一、ABS 合金 204

二、聚酰胺合金 205

三、聚碳酸酯合金 209

四、聚对苯二甲酸丁二醇酯合金 211

五、聚苯醚合金 213

六、其他塑料合金 214

思考题 216

第五章 聚合物/无机纳米复合材料 217

第一节 纳米材料基本概念 217

一、纳米概念与纳米材料的基本特性 218

二、纳米复合材料 220

第二节 聚合物/无机纳米复合材料的

制备 220

一、聚合物/无机纳米复合材料的分类 220

二、聚合物/无机纳米复合材料的制备

方法 221

三、聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料

的制备 223

四、熔融共混法聚合物/无机纳米复合

材料的制备 226

第三节 聚合物/无机纳米复合材料的结

构、性能与应用 227

一、聚合物/无机纳米复合材料的结构 227

二、聚合物/无机纳米复合材料的性能与

应用 229

思考题 233

参考文献 234

第一章

聚合物的熔融态化学改性

学习目的与要求

本章主要介绍基于熔融态加工条件下聚合物的化学改性及其在高分子材料成型加工中的应用，重点阐述聚合物熔融态化学反应挤出、聚合物熔融接枝改性、聚合物交联改性与控制降解等。通过本章学习应重点理解熔融态聚合物化学反应与低分子化合物有机反应的相似性、熔融态化学反应的特点与典型类型；熟悉熔融态化学反应的应用，反应挤出过程的控制；掌握聚合物接枝改性、交联改性与控制降解的原理与工艺；学会选用引发剂、接枝单体、助交联剂等，为进行熔融态聚合物的化学加工打下基础。

聚合物的化学改性是通过聚合物的化学反应，改变大分子链上的原子或原子团的种类及其结合方式的一类改性方法。经化学改性，聚合物的分子链结构发生了变化，从而赋予其新的性能，扩大了应用领域。利用化学改性，可以制造那些不能用加聚或缩聚方式获得的聚合物，得到具有不同性能的新材料。

聚合物的化学反应可以归纳为四种基本类型：聚合物与低分子化合物的反应；聚合物的相似转变；聚合物的降解与交联；聚合物大分子间的反应。工业上，实施这些化学反应可以在聚合物的合成阶段，也可以在聚合物合成后的加工与成型阶段。在聚合物的加工与成型阶段进行聚合物的化学改性，对高分子材料加工工艺而言，是最为经济合理的。因为它无需研究新的聚合物合成工艺，无需增添新的设备，也不会使高分子材料加工工艺变得过于繁杂。因此，聚合物的这类化学改性方法越来越受到普遍的重视，尤其是以聚合物熔融态化学为基础的反应性加工技术正在高速发展，它将为高分子材料工业的发展带来勃勃生机。本章就将介绍聚合物的熔融态化学及反应性加工在聚合物材料成型加工中的应用。

第一节 聚合物的熔融态化学

一、聚合物熔融态化学的研究目的与任务

聚合物熔融态化学是聚合物科学中一个新的分支，它是研究在熔融状态（高分子材料成型加工中最常出现的状态）下聚合物的化学变化规律及其行为的科学，它与一般的聚合物化学研究并不相同。聚合物熔融态化学是以成型加工设备为反应器，应用已有的聚合物为原料制备新的、经改性的聚合物及其制品。聚合物熔融态化学的研究与现代高分子材料加工技术

的发展关系十分密切,它正在为增加新的高分子材料品种、优化材料的性能、提高材料的质量和进一步降低制品成本,促进高分子材料成型加工技术的发展,起着重要的作用。当前高分子材料工业正在发生着一些重大的变化。

1. 通用聚合物材料的高性能化(向工程材料的发展)

在塑料工业中,PE、PP、PVC、PS、ABS等五大通用树脂的总产量仍占80%以上,而所生产的通用材料(日用品、管、板、桶及普通包装材料等)的市场日趋饱和。然而,适用于电子电器、仪器仪表、交通运输等工程领域的塑料材料紧缺,价格偏高。运用优值概念,将通用塑料的高性能化与低价格统一起来,利用熔融态聚合物的化学反应,结合其他聚合物改性方法,将通用塑料材料改性而制得工程材料,具有更高的经济效益和更大的销售市场。

2. 单组分材料向多组分复合材料转变

为了避免高额的研发费用,新型高分子材料的开发已从化学合成转到所谓的ABC方法,即合金(alloy)、共混(blend)、复合(composite)的综合应用,并以高性能、多功能、廉价、环境友好为目标。ABC技术将是21世纪高分子材料改性的重点技术。在21世纪中,将在ABC技术的基础上,进一步以聚合物微观形态结构理论为指导,通过微观相结构的控制,设计具有所需宏观性能的多相复合材料。而熔融态化学研究则有助于解决多相复合材料中各相之间界面的相容性和相互作用问题。

3. 大力开发功能性高分子材料

利用聚合物本身的改性或与其他金属、无机物复合的方法不仅可以使通用聚合物实现高性能化,还可把普通的聚合物改性成为功能性高分子材料。目前已经开发和正在开发的功能性高分子材料如下。

电磁功能材料:如导电、磁性、电磁波屏蔽和吸收。

热物理功能材料:绝热、导热。

光功能材料:光导、蓄光、光转换。

生物功能材料:仿生、医用高分子、高分子药物。

智能材料:热敏、压敏、光敏、形状记忆等。

随着高分子材料工业的发展与应用领域的扩大,要求在努力提高材料性能与质量的同时,降低制品的生产成本,而高分子复合材料的开发符合现代高分子材料工业发展的要求。目前在高分子材料的成型加工中已经应用添加、增强、填充、共混等改性办法。虽然这类改性属于物理方法,但为取得良好的改性效果,在使各种材料进行混合、熔融加工、成型的同时,需要强化复合技术,并用化学改性方法。因此,即便是物理改性,其中也含有丰富的化学改性的内容。通过熔体化学改性,不仅可制备高性能的复合材料,还可以显著降低性能/价格比,有助于提高市场竞争能力。因此,研究聚合物在熔融状态下发生的化学反应,可为获得新型高分子材料、简化制备工艺开辟新的途径。

由聚合物经熔融态反应而制得改性高分子材料,进而完成制品成型过程,可在同一成型加工机械上一步完成,也可在由精心安排的几台设备组成的生产线上分步完成。这一加工过程称为反应性加工。高分子材料的反应性加工工艺和传统成型加工工艺有着根本的区别:在传统的加工工艺中,由于注意到了在加工过程中存在的化学反应,而为了保证制品的质量,尽量采取措施以避免和抑制有害副反应的发生;而反应性加工工艺,则是在混炼、挥发分脱离、成型等挤塑机的基本功能之外加上作为反应器的新功能,从而创造条件使得在成型加工

过程中能够发生所希望的化学反应，达到化学改性的目的。

二、熔融态化学反应

聚合物熔融态化学是以聚合物为对象，旨在研究大分子在熔融状态下进行化学反应时，所发生的现象和规律。聚合物是一种大分子有机物，在熔融状态下，根据反应条件的不同，可发生裂解、氧化、接枝、嵌段、交联、水解、酯交换等化学反应，从而形成一种在组成和结构上都不同于原料的新的聚合物。聚合物的熔融态化学与低分子有机物所发生的化学反应有相似性，但是，由于相对分子质量不同，所需的反应温度条件和体系的黏度特性并不一样，反应过程更为复杂，因此有它自己的行为特征，也有其特殊的反应规律。

1. 聚合物熔融态化学与低分子有机反应的相似性

由于已知的有机化学反应是聚合物熔融态化学反应的基础，也就是聚合物中的官能团像低分子化合物一样反应，因此，我们可以把全部的有机化学知识应用到聚合物上来。下面将聚合物熔融态化学与低分子有机反应的相似性列于表 1-1 加以对照。

表 1-1 聚合物熔融态化学与低分子有机反应的比较

反应类型	聚合物熔融态反应	有机反应
聚合反应	$[-CH_2-CH=CH-\underset{\text{R}}{CH}]_n + CH_2=CH-X \xrightarrow{\text{接枝共聚}} [-CH_2-CH=CH-\underset{\text{R}}{CH}-CH_2-CH(X)-]_n$	$CH_2=CH-X \rightarrow [-CH_2-CH(X)-]_n$
酯化反应	$\sim\sim\sim\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{HO}\sim\sim\sim \rightarrow \sim\sim\sim\text{C}(=\text{O})\text{O}\sim\sim\sim$	$\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{COOR}'$
酰胺化反应	$\sim\sim\sim\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{N}\sim\sim\sim \rightarrow \sim\sim\sim\text{C}(=\text{O})\text{NH}\sim\sim\sim$	$\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}'$
水解反应	$[-CH_2-\underset{\text{OCOR}}{\text{CH}}]_n \xrightarrow{[\text{H}_2\text{O}]} [-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}]_n + \text{R}-\text{COOH}$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}' \xrightarrow{[\text{H}_2\text{O}]} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{HO}-\text{R}'$
开环加成	$\sim\sim\sim\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{N}\sim\sim\sim \rightarrow \sim\sim\sim\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}\sim\sim\sim$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}-\text{R}'$
酰亚胺化	$\sim\sim\sim\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O}))\text{O} + \text{H}_2\text{N}\sim\sim\sim \rightarrow \sim\sim\sim\text{CH}(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O}))\text{N}\sim\sim\sim$	$\text{HC}(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O}))\text{O} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{HC}(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O}))\text{N}-\text{R}'$

2. 熔融态化学反应的特点

聚合物在熔融状态下发生的化学反应与其在溶液中的反应相比有许多突出的优点，这是因为聚合物在熔融状态下，反应温度较高，所以反应速度快，而且反应效率也高。其次，它无需使用溶剂，原材料消耗少，成本较低，无污染。利用熔融态进行的化学反应，还可以使一些无法找到合适溶剂的反应体系进行所需的化学反应。

根据物理化学原理, 化学反应速率常数 K 不仅取决于反应活化能 (ΔE) 与反应温度 (T), 还与分子间碰撞频率因子 (A) 有关。若分子间难于接近, 碰撞频率就低, 反应速率就慢。由于聚合物的长链结构与熔融态时的高黏度, 长链大分子的扩散速度一般较慢, 故在大多数情况下会使频率因子 A 减小, 使聚合物的反应速度降低。因为要使化学反应进行, 首先必须使参加反应的分子能够相互接近。因此, 扩散速度是影响熔融态聚合物化学反应的主要因素。通过强烈的混炼 (搅拌) 作用, 可增加分子间的碰撞频率, 从而增大频率因子 A , 使聚合物的反应速度加快。

与低分子化合物不同, 强烈的混炼 (搅拌) 作用, 会使聚合物产生力-化学活化。处于高黏度且具有黏弹性的熔融态聚合物, 在受到机械应力的作用时, 会发生键长与键角的变化, 从而改变反应活化能 ΔE 而影响反应速度。大的机械应力有时甚至导致长链分子的断链及随后的反应。

3. 熔融态化学反应的典型类型

由于熔融态聚合物的化学反应与经典的有机化学反应有着本质上相似性, 因此低分子有机物的化学反应也同样适用于熔融态聚合物。从聚合物化学改性的角度, 熔融态化学反应的典型类型有如下几种。

(1) 接枝反应 以含极性基团的取代烯烃, 按自由基反应的规律与聚合物作用, 生成接枝链, 从而改变高聚物的极性, 或引入可反应的官能团。

(2) 官能团反应 官能团反应是极其多种多样的, 可发生在聚合物与低分子化合物之间, 也可发生在聚合物与聚合物之间。可以是聚合物侧基官能团的反应, 也可以是聚合物端基的反应。如带环氧基团 (侧基或端基) 的聚合物, 易与含伯胺、仲胺、酰胺、羟基、羧基、硫醇基的低分子化合物或聚合物反应。

(3) 断链反应 在聚合物熔融态时, 由于所处温度较高, 一些聚合物易于发生断链反应, 在强机械应力作用或自由基引发剂作用下, 断链反应更易进行。大分子断链形成大分子自由基, 由此而作为反应链的开始。进一步的反应结果, 会使聚合物的结构、相对分子质量与相对分子质量分布发生变化。

(4) 交联 (硫化) 反应 在聚合物的熔融态加工中, 可通过添加自由基引发剂 (硫化剂) 与助交联剂的方法, 使聚合物分子间发生交联。交联反应可以在静态下进行, 也可在动态的混炼加工中进行。

三、熔融态化学反应的应用

尽管熔融态化学反应还包括一些在成型设备中直接用单体制备高聚物或用低聚物进行直接成型的反应成型过程, 但熔融态化学反应更多地被用于聚合物的改性。

1. 聚合物的官能团化

为了改进聚合物的化学性质, 如与其他聚合物或材料的相容性、反应性, 利用熔融态聚合物的化学反应, 可以使聚合物分子链带上某种人们所期望的化学基团 (即官能团)。如烯烃类聚合物的羧化与环氧化。最典型的有不饱和羧酸及其酸酐与聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶的接枝反应。这类带有特定官能团的聚合物越来越广泛地应用于高分子材料加工的各个领域, 最多的则是用作增溶剂、大分子偶联剂、粘接剂。

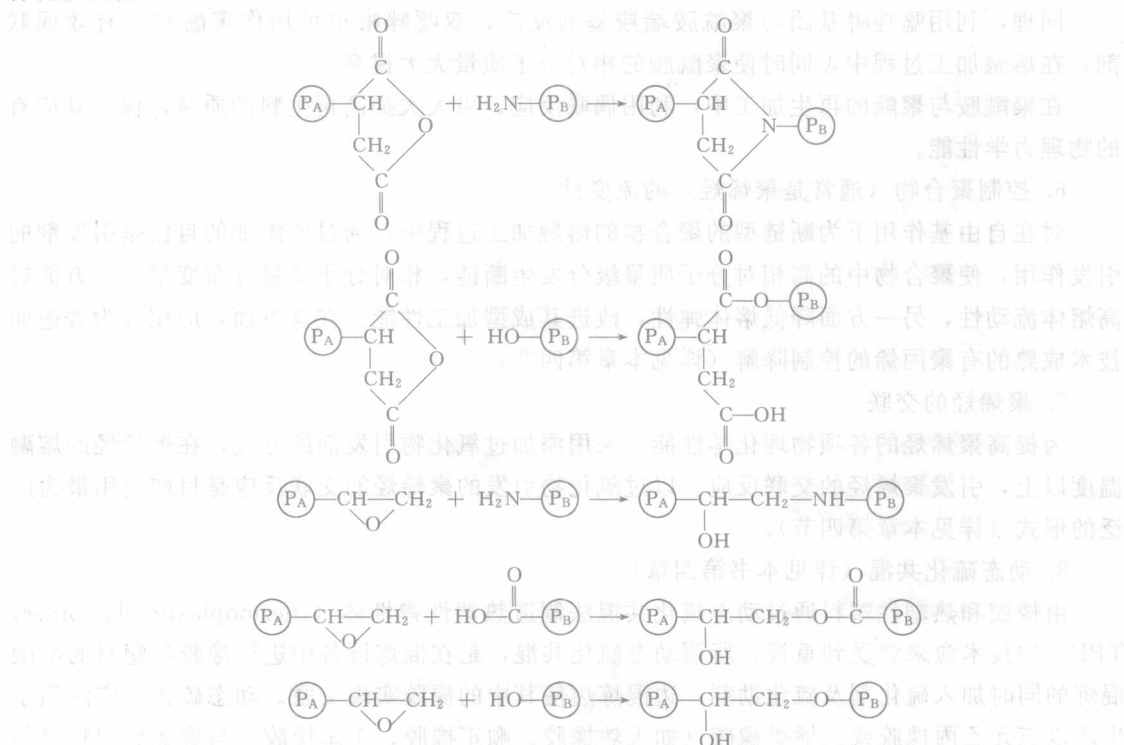
2. 制备聚合物与无机物复合的高强度或功能化材料

利用聚合物在熔融态时的化学反应可以使复合体系界面的聚合物与无机物之间形成牢固

的化学、物理结合。在界面处的聚合物,一方面利用分子链上的反应性基团与无机物材料表面发生化学作用,另一方面利用其长链与聚合物体相中大分子发生缠绕作用或共结晶作用。因此,其作用效果往往远比应用一般的小分子偶联剂要好。现在,熔融态化学反应已广泛地用于复合制品的制造。如铝塑复合管、铝塑复合板与铝塑复合膜。聚烯烃和金属铝是两种性能截然不同的物质,如果想要制备聚烯烃与铝的复合材料,过去要先用胶黏剂对铝表面进行处理,不仅费时,而且成本很高。若在成型过程中使用马来酸酐接枝聚烯烃则可以直接和铝产生牢固的黏合,工艺简便而成本低廉。这种反应性的复合技术同样可用来制备许多高性能的复合材料,包括一些纤维增强材料、无机粉末填充材料、复合型导电塑料、无机阻燃聚合物材料等。

3. 聚合物合金的制备

许多聚合物之间是不相容的。为实现良好的共混,使共混物获得最佳的物理性能,可借助于聚合物的熔融态化学反应,使其带有能相互反应的官能团。当将两种具有相互反应性官能团的聚合物在熔融状态下进行共混时,相界面处的两种聚合物之间,依靠官能团反应而形成良好的化学结合,增强了相间黏附力。因此,若使一种聚合物带有亲核性官能团,而另一种聚合物带有亲电性官能团,并且这些官能团有足够的反应活性,能在聚合物熔融加工的时限内,穿越相界面而发生反应,就十分有利于聚合物合金的制备。如利用接枝在聚烯烃上的马来酸酐基团与氨基、羟基等的反应,可以制备聚烯烃/尼龙合金、聚烯烃/聚酯合金、聚烯烃/聚碳酸酯合金等。若以 P_A 、 P_B 代表共混的两种聚合物,发生在共混聚合物间的典型相容化反应如:



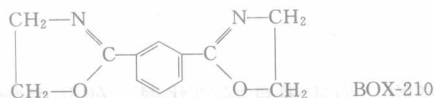
4. 形成链间共聚物

这种形式的反应定义为两种或两种以上的聚合物形成共聚物的反应。聚合物在熔融态时形成链间共聚物的反应有多种类型:①链断裂-再结合;②第一种聚合物的端基与第二种聚

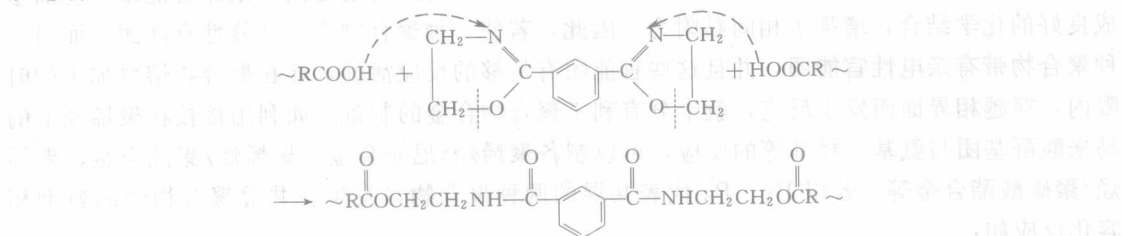
合物的端基之间的反应；③第一种聚合物的端基与第二种聚合物链上的官能团之间的反应；④两种聚合物侧链上的官能团之间的反应；⑤两种聚合物间通过离子间的静电吸引形成离子交联。

5. 偶联反应

它涉及聚合物与扩链剂或多官能团偶联剂发生反应，从而进行扩链和形成支链，使聚合物的相对分子质量提高。聚合物在熔融态时的偶联反应，已成为提高聚酯、聚酰胺等缩聚物相对分子质量的有效途径。如 1,3-亚苯基-双(2-噁唑啉)(BOX-210)可作为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的扩链剂，其结构式为：



噁唑啉很容易与含羧基的化合物反应。当它与 PET、PBT 一起加热时，PET、PBT 分子链端的羧基就迅速与其发生加成反应而将两个聚酯链偶联起来。其反应如下：



同理，利用噁唑啉基团与聚酰胺端羧基的反应，双噁唑啉也可用作聚酰胺的有效偶联剂，在熔融加工过程中，同时使聚酰胺的相对分子质量大大提高。

在聚酰胺与聚酯的再生加工中，利用偶联反应，可大大提高再生料的质量，保持其应有的物理力学性能。

6. 控制聚合物（通常是聚烯烃）的流变性

对在自由基作用下为断链型的聚合物的熔融加工过程中，通过所添加的自由基引发剂的引发作用，使聚合物中的高相对分子质量级分发生断链，相对分子质量分布变窄，一方面提高熔体流动性，另一方面降低熔体弹性，改进其成型加工性能。在这方面，应用较为普遍而技术成熟的有聚丙烯的控制降解（详见本章第四节）。

7. 聚烯烃的交联

为提高聚烯烃的各项物理化学性能，采用添加过氧化物引发剂的方式，在聚烯烃的熔融温度以上，引发聚烯烃的交联反应。以过氧化物引发的聚烯烃的交联反应是目前使用最为广泛的形式（详见本章第四节）。

8. 动态硫化共混（详见本书第四章）

由橡胶和热塑性塑料通过动态硫化共混法制造热塑性弹性体（thermoplastic elastomer, TPE）的技术愈来愈受到重视。所谓动态硫化共混，是在混炼设备中进行橡胶与塑料的熔融混炼的同时加入硫化剂及硫化助剂，边混炼边使其中的橡胶实现交联。动态硫化法广泛用于生产以三元乙丙橡胶或二烯类橡胶（如天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶）与聚烯烃塑料（如 HDPE、LDPE、PP）的共混物，以及丁腈橡胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯与 PVC 或尼龙类塑料的共混物。根据其中橡胶硫化的程度，又可分为部分动态硫化和完全动态硫化。完全动态硫化法 TPE 简称为 TPV，又称为 TPR（即热塑性橡胶）。TPV 有其独特的相态。在一

定的配比范围内,无论橡胶相的含量如何变化,其充分交联的粒子必定是分散相,而熔融的塑料基质,又必定是连续相,这就保证了共混物的热塑性和流动性,前提是硫化了的橡胶粒子必须被打碎到 $1\mu\text{m}$ 以下,恰如分散在塑料基质中的微细填料一样。当然,硫化胶粒子还必须分散均匀。这样才能保证后续加工的稳定性和制品的物理力学性能。由于 TPV 中橡胶已经充分交联,这就有利于提高其强度、弹性和耐热油性能以及改善压缩永久变形性能,表现出硫化胶的性能。

四、熔融态化学反应器

聚合物的熔融态化学反应是在较高的温度和黏度条件下进行的,作为反应器的加工设备需符合下列要求:能承受较高的反应温度(通常在 $180\sim 300^{\circ}\text{C}$),且温度波动要小,最好能控制在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$;具备快速升温和降温的自动控制系统,且温控速率快;有较高的耐磨耐腐蚀能力;能适应较大的速率和扭力变化;能提供强烈、快速而均匀的混合,以使反应均匀。目前能较好符合这些要求的设备有密炼机、螺杆挤出机和一些新型的高效连续混炼机组。

1. 密炼机

密炼机是一种高强度的间歇式混合设备。由于密炼机的混炼室的密闭性、混炼时复杂的机械作用(转子与腔壁间的剪切和摩擦、转子之间的翻折与撕捏、沿轴向的对流混合、上顶栓的外压等),使其适用作聚合物熔体化学反应器,并有许多独特的优点:①在混合及反应过程中,物料不会外泄,并可避免物料中添加剂的挥发;②可加入液体助剂,并可灵活调节加料次序,有利于在多组分物料混合时,将各组分按照一定的顺序依次加入,保证所需反应的顺利进行;③可采用双速、多速或无级调速电机,通过调整转速,调整剪切分散混合的程度,适应不同物料和不同混炼阶段的要求;④保持两转子之间适当的速比,可以促进其混炼室内物料的卷折与推挤作用;⑤通过调整投料方式及卸料时间,可方便地调节反应过程与反应时间;⑥物料在密炼机内的滞留时间均匀一致,即滞留时间分布窄,反应均匀性好。

2. 螺杆挤出机

利用螺杆挤出机这一连续化混炼塑化设备,直接在挤出机中加入聚合物、引发剂、反应性添加剂和其他助剂,而进行聚合物的化学改性,是一种新的聚合物化学改性方法。若在机头处安装成型口模和定型装置,则可实现反应性加工与制品成型一体化操作。这一技术方法原材料选择余地大,能有效脱除挥发物,又无三废污染,特别适用于工业化生产。目前作为聚合物熔体化学反应器的挤出机可分为单螺杆挤出机与双螺杆挤出机。

单螺杆挤出机结构简单、技术成熟并且能够建立高而稳定的挤出压力,是一种应用最广泛的塑料加工设备,其缺点是混合能力较差。由于单螺杆挤出机是剪切拖曳增压输送,熔体在螺槽内必然是壳层规则流动混合,这就意味着界面随应变成线性增长,而各层间几乎没有相互混合发生。由于聚合物熔体的化学反应总是发生在相界面处,因此要使反应充分进行并获得良好的反应均匀性,必须采用混合增强元件,如销钉型混炼元件、屏障型混炼元件与多槽式混炼元件等(图 1-1)。这些措施,大大加强了单螺杆挤出机的混合能力。

随着技术的不断成熟,双螺杆混炼挤出机已成为另一大类适于聚合物熔体化学反应的反应挤出装置,其优点是:物料强制输送,混合、捏合作用强,副反应少;传热、传质效果好;固(粉、粒状)、液体都能用计量装置均匀加入;反应过程的低沸物可以不断排除;螺

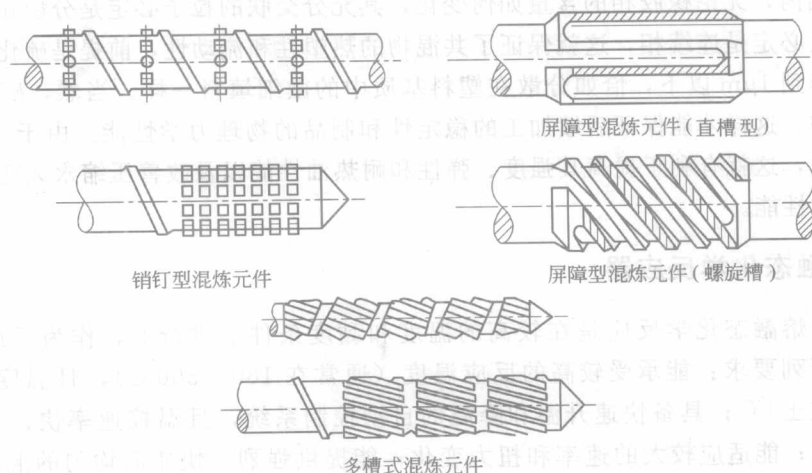


图 1-1 单螺杆挤出机中的混合增强元件

杆可为积木式，捏合块与螺纹块可根据反应需要而任意组合匹配；螺杆间严密啮合，料筒的自洁性好。所以双螺杆挤出机同时具备反应性加工工艺所要求的混合器、反应器、热交换器和物料平衡等多种功能。更突出的是其具有比单螺杆挤出机更优异的混合能力，具有产量大而单耗低、良好的自洁性、较窄的停留时间分布等一系列优点。

3. 高效连续混炼机组

在共混聚合物材料、高填充聚合物复合材料制备中，往往聚合物-聚合物间、聚合物-填料间缺乏结合力，因此，一方面必须采用高效混炼设备以强化混合分散作用，另一方面可通过反应增溶强化多相体系中相界面的相互作用。事实上，在现代高效连续混炼技术的基础上，再辅之以反应性加工，使物料在熔融混炼的同时，进行熔体化学反应，已成为当今制备动态硫化共混物、塑料合金、无机填充聚合物复合材料等的有效方法。如瑞士 Buss 公司开发的 Buss Keader 以及美国 Farrel 公司开发的 LCM 等高效混炼-挤出机组。可用于反应性混炼加工，以生产共混、填充高分子复合材料。图 1-2 和图 1-3 分别是 Buss Keader 机组和 LCM 长型连续混炼机示意图。

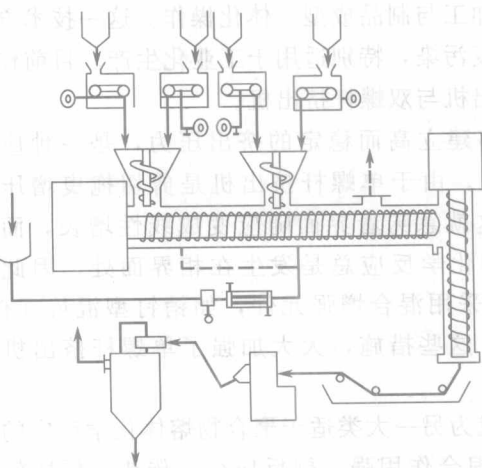


图 1-2 Buss Keader 机组

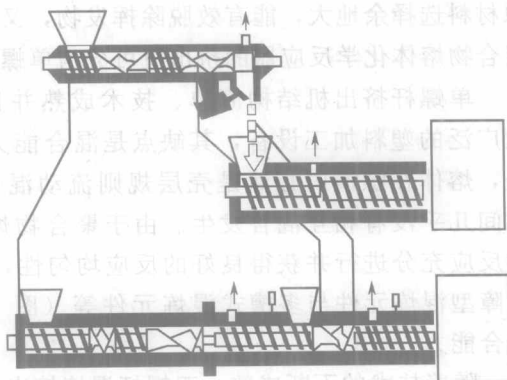


图 1-3 LCM 长型连续混炼机示意图

第二节 反应挤出

反应挤出 (reactive extrusion, REX) 是在聚合物和/或可聚合单体的连续挤出过程中完成一系列化学反应的操作过程, 是对现有聚合物进行改性的有效方法。这种方法的最大特点是把对聚合物材料的改性和对聚合物加工、成型为最终制品的过程由传统上分开的操作改变为联合操作。在此过程中, 以螺杆和料筒组成的塑化挤压系统 (挤出机) 为连续化反应器。它可以是普通的单螺杆或双螺杆挤出机, 也可以是针对某种反应特征而专门设计的专用反应挤出机。进行反应挤出时, 将欲反应的各种原料组分如聚合物、单体、引发剂、其他助剂等一次或分次由相同或不同的加料口加入到挤出机中, 借助于螺杆的旋转, 实现各种原料之间的混合与输送, 并在外热和剪切热作用下, 使物料塑化熔融、反应。随后, 移去反应过程产生的挥发物。反应充分的改性聚合物经口模被挤出, 经骤冷、固化、切粒或直接挤出成型为制品。为了实现分批加料, 以利于化学反应, 反应挤出机上常设有多个加料口, 如可将黏性液体或气体反应物按反应顺序沿机筒的特定点通过注入口加入, 部分固体物料可通过设置在第一加料斗后的侧向喂料口加入。典型的反应挤出机如图 1-4。反应挤出作为高分子材料工业中兴起的一项新技术, 因其能使聚合物性能多样化、功能化, 在技术经济上具有一系列独特的优点而越来越受到重视。

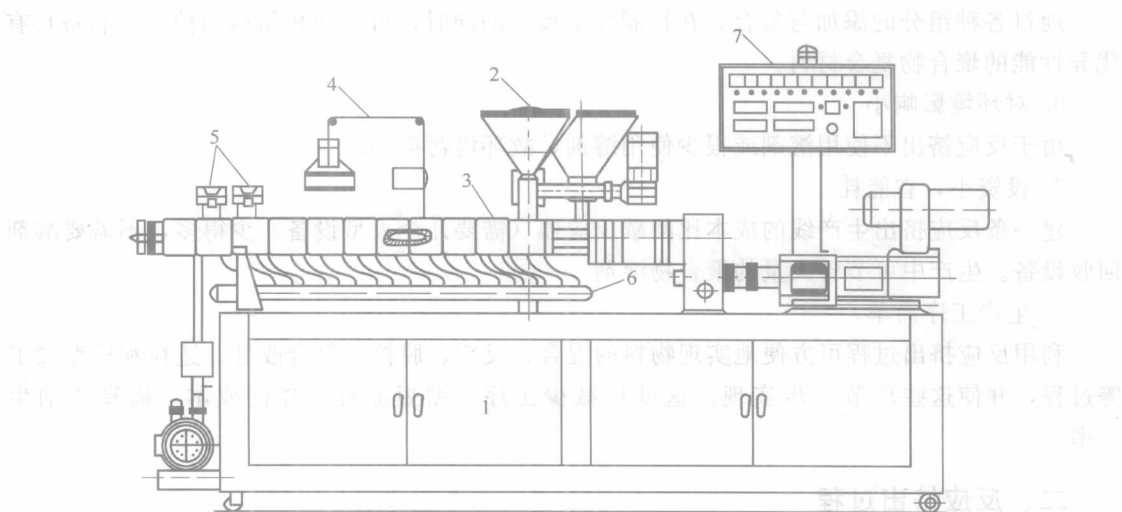


图 1-4 用于聚烯烃反应接枝的双螺杆挤出机

- 1—油路控制系统；2—料斗；3—筒体；4—液态反应剂加料计量系统；5—真空脱挥系统；
6—循环冷却系统；7—温度、压力、扭矩监控系统

一、反应挤出的优点

与传统的化学改性方法（在间歇反应器中进行）相比，反应挤出有很多优点。

1. 适应于高黏度的熔融态聚合物反应体系

由于挤出机的螺杆和料筒所组成的塑化挤压系统，具有能处理高黏度聚合物的独特功能，因此，反应挤出可以在 $10 \sim 10000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的高黏度范围内实现聚合物的化学反应。在常规的化学反应器如反应釜中，当聚合物的黏度在此范围时，一般难以进行均匀的化学反应，