

· 研究简报 ·

挤出反应加工的反应时间研究^{*}

王益龙 张鸿金 蹇锡高 黄葆同^{**}

(大连理工大学高分子材料系, 大连, 116012)

关键词 挤出反应加工、聚乙烯、接枝、马来酸二丁酯、挤出反应时间

挤出反应加工作为一个新的领域已引起重视^[1]。有专利报道^[2], 在单螺杆或双螺杆挤出机中聚烯烃能够在挤出过程中进行反应, 接枝上马来酸酐。前文分别研究了高密度聚乙烯粉料^[3]和低密度聚乙烯粒料^[4]挤出反应接枝马来酸酐的规律。改用马来酸二丁酯 (DBM) 作为反应单体, 更有利于接枝和产品的应用。

挤出反应加工的关键问题之一是物料在挤出机料膛中的停留时间短, 要求反应快速完成, 目前这个挤出反应时间的测定方法和数据报道较少。本文采用差示扫描量热法 (DSC), 研究了静态下聚乙烯接枝 DBM 的反应时间, 用单螺杆挤出机测定了挤出反应时间。

1. 原料

低密度聚乙烯 (LDPE) 粒料, 1F7B, MI=7g/min., 北京燕山化工一厂; 马来酸二丁酯 (DBM), 上海试剂三厂; 过氧化二异丙苯 (DCP), 用无水乙醇重结晶 2 次。

2. 挤出反应接枝工艺

按比例称取 DCP, 溶入 DBM, 再与 LDPE 混合, 用单螺杆挤出机 (ST20A×25, 上海轻机模具厂) 按文中的条件挤出反应, 造粒。

3. 表征

接枝率 (G_x) 的测定: 取聚乙烯接枝马来酸二丁酯 (PE-DBM) 试样 2 克, 用二甲苯溶解、丙酮沉淀除去未接枝的 DBM, 干燥。称取精制样品 1 克, 用二甲苯回流溶解 20 分钟, 加入 KOH-乙醇标准溶液, 加热反应 2 小时, 再用乙酸-二甲苯溶液反滴至终点, 计算皂化值。按文献[3]公式计算接枝率, 计算结果表示为 DBM 分子数/100 个乙烯链节 (简称为 DBM/100E)。

熔融指数的测定: 用吉林大学机械厂产的熔融指数仪 (XRZ-400) 测定, 样品 5 克, 测定温度 190℃, 负荷 2160 克。

差示扫描量热法 (DSC) 的测定: 将 DCP 和 DBM 按 1:3 (w/w) 配成溶液, 取 1 小滴加入预处理的 DSC 液体池中, 再加入切碎的 LDPE 少许 (均用天平计量), 放上池盖, 用压盖机密封, 置于差示扫描量热仪 (日本岛津 DJ-30) 的样品架上, 氮气保护, 按升降温速率 10℃/min., 在 30—260℃ 范围内测定 DSC。

^{*} 1993 年 8 月 30 日收到; 国家自然科学基金资助项目;

^{**} 中国科学院长春应用化学研究所研究员, 本校兼职教授

4. 熔融接枝反应的 DSC 研究

LDPE、DBM、DCP 混合物的 DSC 曲线(图 1a) 在约 150 ℃ 至 190 ℃ 的放热峰, 是 DCP 引发的 LDPE 接枝 DBM 和 LDPE 交联反应引起的. 超过 190 ℃ 无反应峰出现, 说明反应已在 190 ℃ 之前进行完全. 将该样品从 260 ℃ 作降温 DSC (图 1c), 发现在 100—260 ℃ 间无任何峰, 故上述的峰也不是反应产物所固有的.

不同配比的 LDPE, DBM, DCP 的 DSC 曲线(图 1a、b)峰形基本相同.

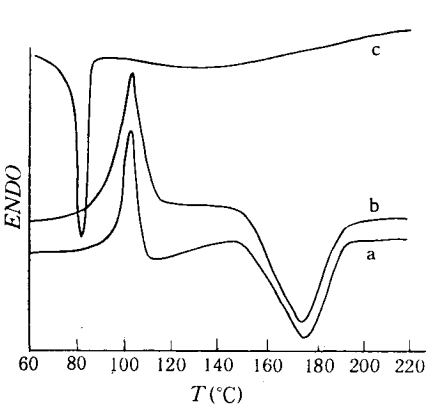


Fig. 1 DSC of the mixture of LDPE, DBM, and DCP (a-8:3:1, b-5:3:1), and decreasing temperature DSC of (a) mixture

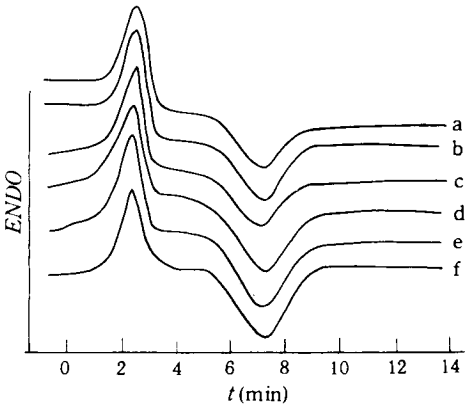


Fig. 2 Effect of different DSC temperature condition on exitenergetic peak and reactive time
a Continuous rising temperature
b rising-260 ℃ -maintaining
c rising-200 ℃ -maintaining
d rising-180 ℃ -maintaining
e rising-170 ℃ -maintaining
f rising-160 ℃ -maintaining
Rising temperature rate=10 ℃ /min.
LDPE : DBM : DCP = 5 : 3 : 1

5. 静态熔融反应时间

变化升温条件, 得到相应的以时间为横坐标的 DSC 曲线(图 2). 可以明显看出, 静态条件下的反应时间为 4 分钟. 并且不同温度恒温对 DSC 中进行的静态熔融反应时间无明显影响. 静态条件下反应时间较短, 在动态挤出时会由于剪切作用使反应时间更短, 说明该反应有可能在挤出时完成.

6. 挤出反应加工

研究不同挤出反应温度下挤出过程中 DCP 用量对产物 PE-DBM 的接枝率 G_x 和熔融指数 MI 的影响(图 3)可以看出, 随加工温度逐渐提高(A 至 D), G_x 不断增大, MI 降低. 且随 DCP 用量增大, G_x 均出现最大值. 这是因为反应温度高, DCP 分解快, 自由基多, 因而 G_x 增大. 同样, DCP 用量多, G_x 也会增大. 但过多的自由基会使 PE 的交联加剧, 熔体粘度提高, MI 降低, 因而过多的 DCP 反而使 G_x 减小.

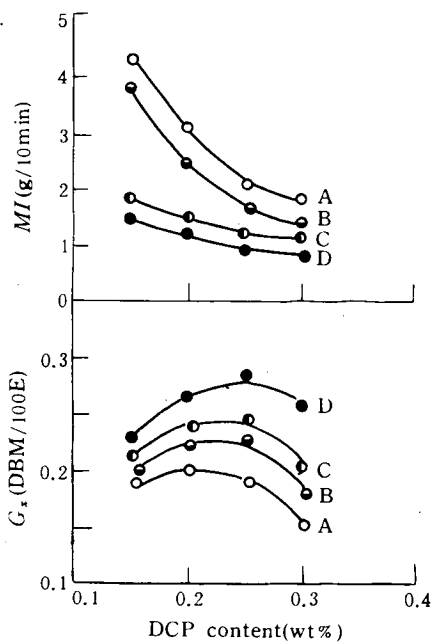


Fig. 3 G_x and MI of PE-DBM vs DCP content and processing temperature of extruder (A-D)

	Section temperature (°C)			
	1st	2nd	3rd	4th (head)
○ — A	110	130	150	140
⊙ — B	120	140	170	150
⊕ — C	140	160	180	150
● — D	140	170	200	150

LDPE=100, DBM=4; screw speed=25rpm

7. 挤出反应时间

将同一配方的 PE, DBM, DCP 混合物在单螺杆挤出机中进行变速挤出。方法是, 少量投料后将螺杆转速达到最大, 用 2 粒色母粒混入料中, 当其进入料膛 时开始记时, 当机头出来的物料开始有色时停止记时, 该时间即为物料在料膛 中的停留时间, 接着截取一段无色的条状挤出物, 造粒后供测 G_x 和 MI 。然后调慢螺杆转速, 同上计时取样, 依次类推。产物 PE-DBM 的 G_x 和 MI 随停留时间的变化规律明显(图 4), 当停留时间低于 120 秒时, G_x 随停留时间而增大, MI 则随之减小, 说明反应正逐步完全。超过 120 秒后, PE-DBM 的 G_x 和 MI 不再随停留时间而变化, 说明反应已进行完全。对本反应而言, 物料在挤出机料膛 中停留 120 秒, 即 2 分钟, 反应可进行完全。该值为挤出反应时间, 可用以标志挤出反应的完全。

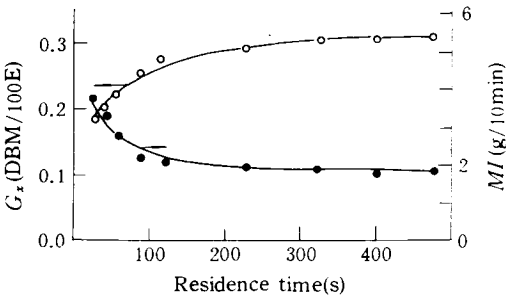


Fig. 4 G_x and MI of PE-DBM vs residence time of the materials in the barrel of extruder
LDPE=100, DBM=4, DCP=0.25; section temperature of extruder: 140, 160, 180, 150 °C

参 考 文 献

- [1] Xanthos, M., Dagli, S. S., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 929
- [2] Wong, C. S., *EP 210*, 307, *A1*, **1987**, 6, 23
- [3] 王益龙、蹇锡高、张鸿金、王德宇、黄葆同, 高分子材料科学与工程, **1993**, 9 (1), 105
- [4] 王益龙、蹇锡高、张鸿金、王德宇、黄葆同, 中国塑料, **1993**, 7 (1), 34

THERMOCHEMICAL PROCESS IN REACTIVE EXTRUSION

WANG Yilong, ZHANG Hongjin, JIAN Xigo, HUANG Baotong

(*Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian, 116012*)

ABSTRACT

Differential scanning calorimetry (DSC) was used as a means to visualize the exothermal process in grafting dibutyl maleate moieties onto polyethylene in reactive processing. Residence time of the reactants in a screw extruder was measured and thus a method of determining reactive extrusion time is proposed.

Key words Reactive extrusion, Polyethylene, Graft, Dibutyl maleate, Reactive time of extrusion