

# 聚烯烃接枝改性设备的开发

洪浩群, 贾志欣, 何 慧<sup>\*</sup>, 贾德民, 徐焕翔  
(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

**摘要:**介绍了近年来聚烯烃接枝工艺及其设备的开发情况。分别介绍了熔融接枝、溶液接枝、固相接枝、紫外光辐射接枝、等离子体接枝、超临界二氧化碳接枝的工艺及设备的开发情况。

**关键词:**聚烯烃; 接枝; 工艺; 设备

## 引言

聚烯烃是重要的通用塑料之一,其产量大,价格便宜,广泛应用于日常生活、工农业生产等领域。但是从工程应用的角度来看,聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等聚烯烃的力学性能、耐热性、耐老化等性能尚需进一步提高。提高聚烯烃综合性能的方法通常有:与其它聚合物如工程塑料共混制备聚合物合金,添加无机填料如碳酸钙、蒙脱土等制备聚合物/无机填料复合材料。但是聚烯烃是非极性聚合物,表面活化能低,染色性、粘接性、润湿性、抗静电性以及与其它材料的相容性很差。这些缺点限制聚烯烃的推广应用。聚烯烃的接枝改性是提高聚烯烃极性,改善其染色性、粘接性、亲水性、抗静电性以及与其它材料的相容性的一个重要途径。因此,聚烯烃的接枝改性研究对其在工程应用中的推广有重要意义。聚烯烃接枝改性的主要方法有:熔融接枝、溶液接枝、固相接枝、固相力化学接枝、紫外光辐射接枝、等离子体接枝和超临界二氧化碳接枝。近年来,随着聚烯烃接枝改性的发展,研究者对接枝工艺进行改进,并开发出新的接枝设备。

## 1 熔融接枝

熔融接枝<sup>[1~6]</sup>是指接枝反应在基体熔融状态下进行,由于聚烯烃基体处于熔融状态,接枝反应遍及聚烯烃的各个部分均匀地进行,所以熔融接枝属于均相接枝。熔融接枝可以在螺杆挤出机、Brabender 密炼机等加工设备上进行。当在密炼机上进行时,由于合成是间歇式的,效率不高,不能满足生产的需要。人们尝试用螺杆挤出机进行接枝,从一开始用单螺杆挤出机到现在所用的双螺杆挤出机,效率得到有效提高。当接枝在螺杆挤出机上进行时,聚烯烃的改性和聚烯烃的加工同步进行,通常被称为反应性挤出。

图1是Sun等报道的一种熔融接枝的挤出机的装置简图,挤出机不同区的温度不同,从200℃、230℃到240℃逐步变化,挤出机在不同的机段设置取样口,为了测试接枝进行程度,研究者在挤出机上合成聚丙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和苯乙烯(St)的接枝物[PP-g-(GMA+St)],研究单体比例、过氧化异叔丁基(DCP)、单体用量以及喂料速度、螺杆转速等对接枝率影响,并在密炼机中进行同样的研究,得到一致的规律性。研究表明,无论是接枝GMA还是接枝GMA-St,接枝反应在螺杆靠近机头处已经完成。喂料速度和螺杆转速加快,物料在料筒中的停留时间就短,导致部分引发剂未充分分解就被挤出,降低引发效率和接枝率。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(20304003),广东省自然科学基金团队项目(039172)和广东省自然科学基金重点项目(020966);

**作者简介:**洪浩群(1976—),男,2000年毕业于四川大学,2001年就读于华南理工大学材料学院,主要从事高分子合成、制备与改性;

<sup>\*</sup> (通讯联系人) 2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

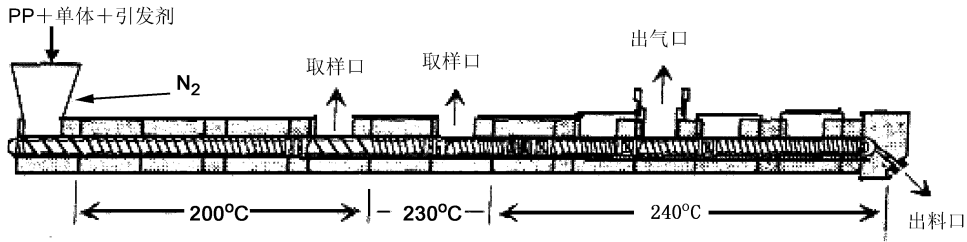


图 1 反应性挤出机的装置简图<sup>[2]</sup>

Figure 1 The sketch of the reactive extruder<sup>[2]</sup>

## 2 溶液接枝

溶液接枝<sup>[7~11]</sup>是把聚烯烃溶解在甲苯、二甲苯、氯苯等溶剂中,在这些反应介质中加入单体、引发剂进行接枝。溶液接枝法的特点是对聚烯烃进行均相改性,副反应相对较少,未反应单体容易除去,但是需要使用大量的溶剂,成本高,环境污染严重,所以溶液接枝法已经很少被采用或者在工艺上改进。

Tan 等<sup>[11]</sup>报道了一种界面聚合制备低密度聚乙烯(LDPE)接枝醋酸乙烯酯(VAc)的方法,其合成原理如图 2 所示。PE 薄膜先在过氧化二苯甲酰(BPO)的氯仿溶液(5%)中浸泡 20 min,室温下让氯仿挥发干燥制得活化 PE。把活化 PE 放入容器,按顺序加上水、VAc 和异丁醇(TBA)。反应前通氮气 15 min 驱除氧气,反应采用 73°C 的水浴加热。在水溶液中,以 TBA 为界面相容剂,把活化 PE 薄膜浸到水中,VAc 单体溶液浮在水面上。在反应温度下 BPO 分解的自由基由于亲脂性向大分子链转移。在 LDPE 与水的界面 VAc 浓度大于水中 VAc 浓度,这是因为 VAc 有一定的亲脂性,LDPE 吸收 VAc 到薄膜和水的固液面上。随着反应进行,单体不断地从悬浮的 VAc 相中转移到 LDPE 的界面上,补充消耗的 VAc,从而接枝反应在薄膜表面均匀地进行。脱氢、自由基的形成、单体的浓缩、VAc 的补充这些因素都有利于接枝的进行。所以该方法有利于接枝反应的稳定进行。当向 VAc 相中添加少量对苯二酚(0.06%~0.08%)时,可以有效避免 VAc 发生均聚而不影响水中接枝的进行。

## 3 固相接枝

顾名思义,固相接枝<sup>[12~17]</sup>就是指接枝在聚烯烃固态下进行。与其它几种接枝方法相比,固相接枝具有反应温度低、副反应较少、无溶剂污染、后处理简单等优点。固相接枝设备一般是釜式反应器。

### 3.1 间歇式固相接枝

图 3 是一种固相接枝反应釜。常用的固相接枝反应釜跟该装置相似,釜体通常为圆柱体,釜上面的盖子主要设有进料口、通气口、控温装置口、搅拌浆通口等;出料口一般设在釜体下部,方便出料。但值得一提的是反应釜的搅拌浆,常用的反应釜搅拌浆不是图 3 所示的倒“8”字形,而是像“山”字形,这是由于固相接枝过程极性单体生成的聚合物和溶剂容易粘釜或结团,所以固相接枝的搅拌浆必须设计成能够贴近釜壁及釜底的“山”字形刮刀,保证反应过程能够搅到所有粉料,使粉料受热均匀和分散良好,避免粉料在釜内局部受热过度,导致粉料烧焦或结团。因此固相接枝反应釜需要特别设计才能符合这种要求,这也是固相接枝工业化过程的一个难点。

当然,不同的研究人员根据各自的生产工艺的需要设计合适的生产设备。图 4 是 Subramanian<sup>[16]</sup>设计的另外一种卧式固相接枝反应釜。与上面所示反应釜不同的是,该设备是把圆柱形釜体平放,由前后两面挡板支撑和围住;搅拌浆的轴由一对不锈钢滚珠轴承在前后挡板支撑,轴和轴承之间有橡胶密封圈防止物料的渗漏。搅拌浆由功率 1.5 匹、输出电压 120 伏的可变速马达带动,搅拌浆的四面刮刀也是经过特殊设计的,保证刀刃和釜壁之间的间隙尽可能地小,避免釜内存在搅拌死角。釜体外围围绕有柔性硅树脂,通过电加热。控温仪由两块可拆卸 K 形铜镍合金热电偶和 Omega 比例-积分-微分固态继电器组成。氮气由质量流量计控制进气,通过盛丙酮的废气吸收装置排出。引发剂通过一个独立的漏斗加料,

单体溶液由密封套匀速注入。

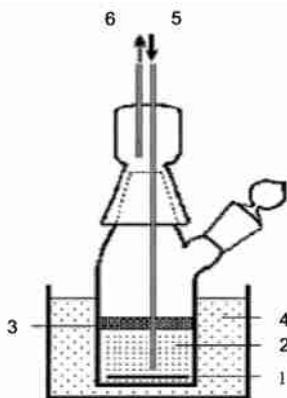


图2 溶液界面接枝聚合装置简图<sup>[11]</sup>

1—LDPE 薄膜;2—水溶液;3—过量 VAc;  
4—水浴;5—氮气进口;6—氮气出口

Figure 2 The sketch of the interface graft copolymerization vessel<sup>[11]</sup>

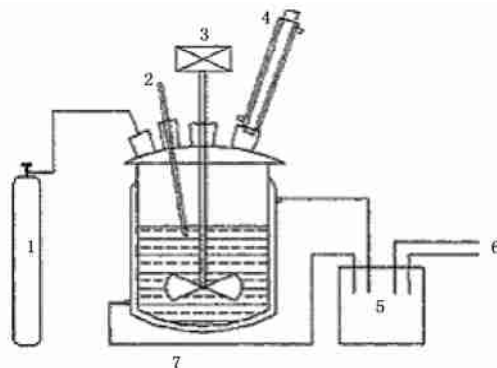


图3 固相接枝反应釜结构图<sup>[15]</sup>

1—高纯氮气钢瓶;2—温度计;3—搅拌浆;  
4—回流冷凝器;5—超级恒温油浴;6—电源;7—反应釜

Figure 3 The sketch of the solid phase graft copolymerization reactor<sup>[15]</sup>

反应前,釜体内壁喷淋硅油脱模剂,避免反应生成的聚合物粘釜,也使反应釜的零配件正常运转。先把反应釜升温至 70℃,加入 100g PS 同时开始通氮气,搅拌浆转速 750rpm。当温度升至反应温度,搅拌浆转速升至 1300rpm,接着加入 BPO,BPO 和粉料混合 1min 后加入单体和水的混合物。此时停止通氮气,反应一定时间后出料。

图 5 是张翼等<sup>[17]</sup>开发的另外一种固相接枝反应釜,叫做立式螺带反应器,是间歇式反应器,与传统固相接枝设备相似,但采用螺带搅拌,搅拌较为均匀。

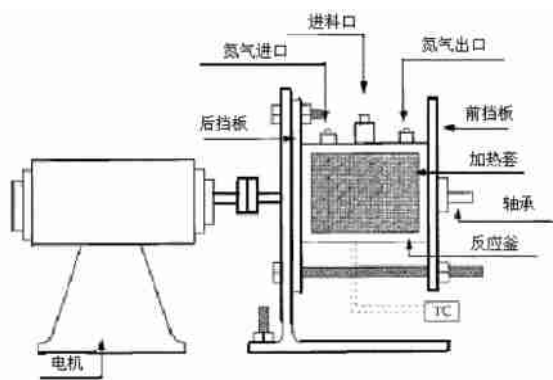


图4 卧式固相接枝反应釜<sup>[16]</sup>

Figure 4 The horizontal solid phase graft copolymerization reactor<sup>[16]</sup>

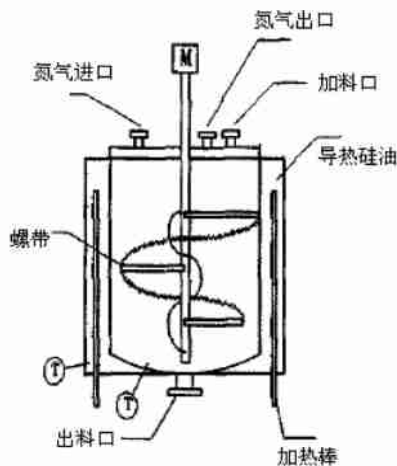


图5 立式螺带搅拌反应器<sup>[17]</sup>

Figure 5 The erect solid phase graft copolymerization reactor with screw-belt stirrers<sup>[17]</sup>

### 3.2 连续式固相接枝

固相接枝通常是在反应釜里进行,一个反应结束后才能进行另外一个反应,只能进行间歇式生产,而熔融接枝可以在挤出机中连续进行,生产效率明显高于固相接枝,这是固相接枝一个弱点,因此,有研究者尝试对固相接枝进行改进,期待能进行固相接枝的连续生产,提高固相接枝的生产效率。

张翼等对立式螺带反应器进行改造,设计出如图 6 所示的另外一种内外双螺带搅拌反应器,可以进行固相接枝的连续生产。螺带搅拌浆由电机驱动,转速无级调节,由数字转速仪测量转速。外螺带与器

壁的间隙为 3mm,以尽可能消除物料在器壁上的粘附。螺带搅拌反应器的油浴夹套间隙为 25mm,有效容积约为 25L。为了减少热量损失,夹套外面包有平均厚度为 50mm 的玻璃棉保温层。反应器采用油浴夹套装置作为加热源。导热油电加热,热电偶控温。以流量为 36m<sup>3</sup>/h 的高温齿轮油泵输送热油,造成热油强制循环,平均循环时间约 25s。因此导热油的温度可以近似看作恒温。物料的温度由热电偶指示,热电偶的插入位置在反应器的出口端,能灵敏反映物料的温度。PP 粉料与单体、引发剂初步混匀后从加料贮斗加入,由螺带加料器(2)向反应器(1)匀速供料。界面活性剂与催化剂加入高位槽经计量后也加入反应器。反应器上还设有氮气进去口,反应过程中通氮气保护,出口废气经水洗后放空。导热油在贮槽内由电热棒加热,通过高温油泵(4)连续输送至反应器夹套加热物料后返回回槽。导热油和反应物料的温度由热电偶调控。反应产物经出料管连续排入水洗搅拌釜(5),洗涤至中性后,真空抽滤脱水。湿产物在 105℃左右干燥 4h 得到产品。

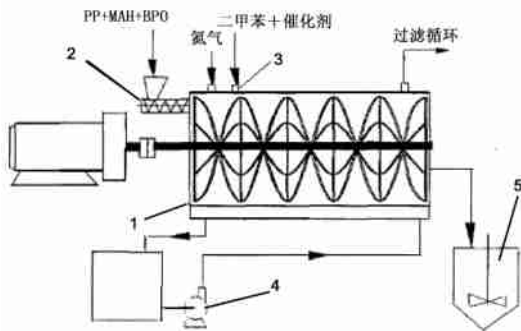


图 6 卧式内外双螺带搅拌反应器<sup>[17]</sup>

Figure 6 The horizontal solid phase graft copolymerization reactor with double screw-belt stirrers<sup>[17]</sup>

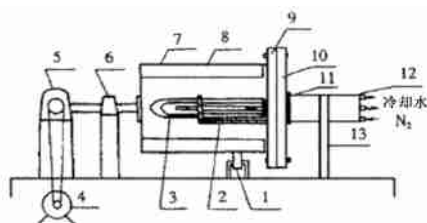


图 7 滚筒式固相紫外光辐射接枝反应器<sup>[19]</sup>

1—支撑轮;2—氮气管;3—紫外灯;4—电机;5—减速器  
6—轴承座;7—滚筒;8—叶片;9—法兰;10—滚筒盖  
11—轴承;12—灯支座;13—灯座固定装置

Figure 7 The roller ultraviolet radiation graft copolymerization reactor<sup>[19]</sup>

### 4 紫外光辐射接枝

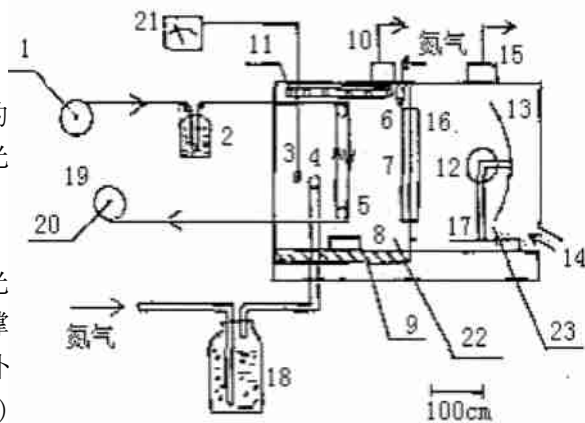
紫外光辐射接枝<sup>[18~20]</sup>是辐射接枝里面较常用的接枝方法,多见于聚烯烃薄膜,引发光源常用紫外光源。

#### 4.1 间歇式紫外光辐射接枝

图 7 是顾辉等<sup>[19]</sup>开发的一种滚筒式固相紫外光辐射接枝反应器,反应在滚筒(7)中进行,滚筒由支撑轮(1)支撑,由电机(4)带动,由紫外光灯(3)发射紫外光源引发反应。其工艺是将定量的马来酸酐(MAH)和二苯甲酮(BP)加入丙酮中,配制成确定浓度的浸渍液,然后向浸渍液中投入定量的 PP 粉,浸渍一定时间,溶剂挥发后加入到滚筒式反应器中在高纯氮吹动下,进行悬浮紫外辐照。紫外光波长范围 270~365nm,紫外灯功率 400W。

#### 4.2 连续式紫外光辐射接枝

图 8 是的带式光固相接枝反应器,可以进行连续性光接枝,由 Zhang 和 Bengt 开发的<sup>[20]</sup>。辐照时间可以通过改变驱动电机(9)的转速来调整;温度由热电偶测定,通过加热器(8)和冷却水的流速控制;光照强度通过改变紫外光灯的距离来调整;辐照顺序可以通过



1—薄膜带喂料辊;2—预浸渍溶液;3—热电偶(探紫外光);4—单体和引发剂的进气口;5—带动辊;6—氮气进口;7—石英窗;8—固态单体容器;9—电加热器;10—废气出口;11—冷却水管;12—紫外光灯;13—铝制抛物线反射板;14—空气进口;15—排气口;16—屏风;17—灯座;18—单体和引发剂气泡溶液;19—出料辊;20—驱动电机;21—温度指示仪;22—反应室;23—灯箱

图 8 带式光固相接枝反应器<sup>[20]</sup>

Figure 8 The strapped solid phase photo-graft copolymerization reactor<sup>[20]</sup>

光路中的屏风来调整。生产过程是先预浸高密度聚乙烯(HDPE)薄膜在单体溶液中,把预浸过的薄膜卷入到反应室,通入氮气 20~30min 后单体和引发剂的气体被鼓入反应室,在 65℃ 下反应一段时间,再把薄膜卷出反应室。

## 5 超临界二氧化碳接枝

超临界二氧化碳接枝<sup>[21~23]</sup>是新出现的一种接枝技术,以超临界二氧化碳为溶剂和反应介质,在高压环境下反应,可以增强单体在聚烯烃基体中的扩散,从而提高接枝率。超临界二氧化碳接枝设备需要耐腐蚀、耐高压,设备要求严格。

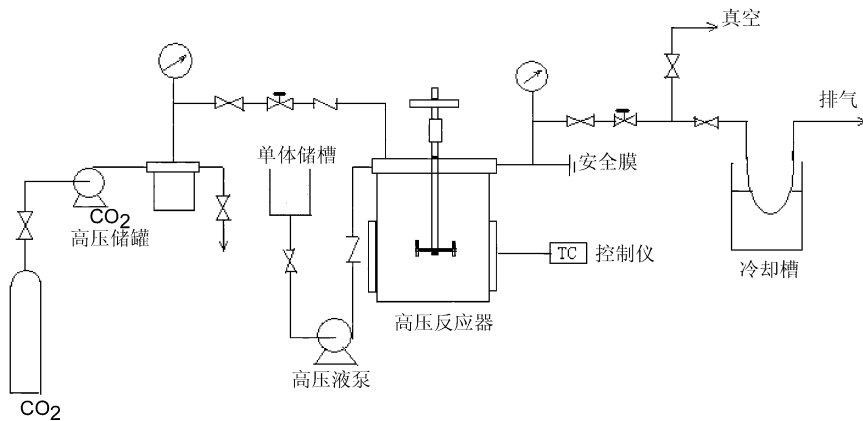


图9 超临界二氧化碳接枝设备简图<sup>[23]</sup>

Figure 9 The scheme of instrument for the graft copolymerization in supercritical carbon dioxide<sup>[23]</sup>

图9是超临界二氧化碳流体中接枝反应的工艺流程图,系统的核心部分是不锈钢高压反应釜,343℃ 下最大工作压力 60.3MPa,安全压力是 34.6MPa。反应器先通入 CO<sub>2</sub>,然后单体借助高压微量泵注入反应器。

合成时先向反应器里投入一定量的 PP 和偶氮二异丁腈(AIBN),关闭反应器,通过压缩机向反应器压入 CO<sub>2</sub> 达到所需压力,一定温度下反应器的压力根据计算机模拟算出。开动搅拌并升温至所需温度,单体由高压微量泵投入反应器中,保持 CO<sub>2</sub> 的超临界态的单体投入的最大量根据 Suppes 和 Mchugh 的实验数据来确定,单体的质量百分比在超临界态的范围内变化。反应时间在 1~6h 之间。反应温度在 70~90℃ 之间。AIBN 的分解速率由 CO<sub>2</sub> 的压力和温度确定,引发剂的半衰期在 10~15h 之间,反应器压力在 12.9~19.7MPa 之间。

## 6 等离子体接枝

等离子体辐射接枝<sup>[24~27]</sup>,也称辉光放电接枝,是通过一对电极高压放电产生等离子体在聚烯烃表面电离形成活性基团,活性基团继续引发接枝反应。等离子体接枝是聚烯烃接枝改性的一项新技术,能有效地改变其表面性质,但其设备结构复杂,而且要求严格,设备要求耐腐蚀、密封性好,绝缘性好。

### 6.1 等离子体接枝

图10是李刚等<sup>[26]</sup>报道的等离子体接枝设备流程图。接枝反应在反应器里进行,等离子体由电源通过匹配网在一对电极上放电形成,电极放电在反应器里形成辉光,在聚烯烃表面电离形成有效活性基团,引发单体接枝。

### 6.2 流化床等离子体接枝

流化床等离子体接枝是结合等离子体和流化床的优点一种新的接枝方法。流化床技术能够让聚烯烃基体分散均匀,避免聚烯烃结块,等离子体又能在聚烯烃表面形成有效活性基团,所以接枝效果很理想。

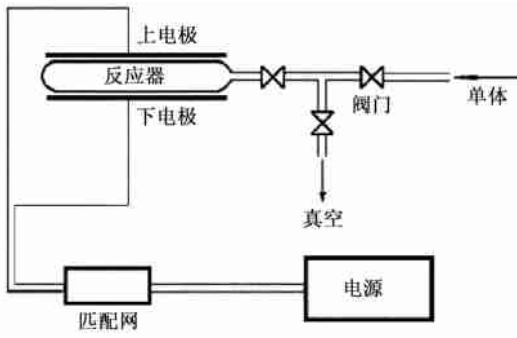


图 10 等离子体反应装置简图<sup>[26]</sup>

Figure 10 The sketch of the surface plasma graft copolymerization<sup>[26]</sup>

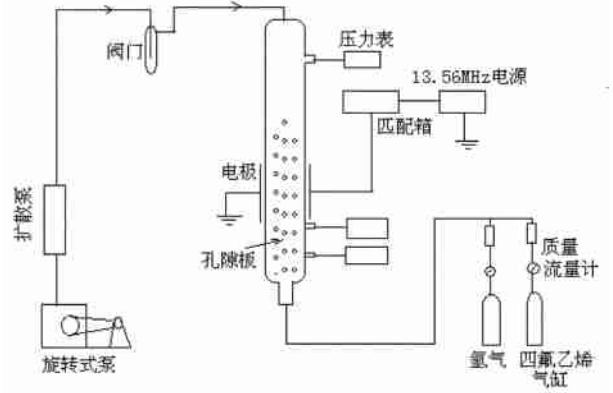


图 11 流化床等离子接枝装置图<sup>[27]</sup>

Figure 11 The scheme of the fluidization and plasma graft copolymerization<sup>[27]</sup>

图 11 是 Inagaki 等<sup>[27]</sup>报道的流化床等离子接枝装置图,由一根圆柱形耐热玻璃管(内径 35mm,长 887mm)组成,耐热玻璃管带有玻璃过滤器作为孔隙板支撑粉体床,粉体床距离玻璃管底部 92mm。压力表监控气体进口和流化床之间的压力保持稳定。玻璃管底部还有一个带质量流量计的气体进口。玻璃管的顶部通过一个阀门连接一个机械推动泵和一个旋转式泵,阀门的作用是沉积从流化床吹过来的粉体。距离玻璃管底部 63mm 储有一对电极,电极以 13.56MHz 的频率放射辉光,并连接匹配箱和发电机。

PE 或磁粉体投入反应器,四氟乙烯气体和氩气的混合物从玻璃管底部注入。当气体混合物从流化床底部慢速通过,粉体不流动;气体流速加快时压力会下降,粉体同时也逐渐被吹动,悬浮形成流化态。形成聚乙烯流化态的气体流速是压力 133Pa 下 23cm<sup>3</sup>/min,形成磁粉体的气体流速是压力 133Pa 下 40cm<sup>3</sup>/min。四氟乙烯等离子体聚合由 70~150 瓦的电源在压力 133Pa 下形成,流化态粉体被进行聚合反应的四氟乙烯等离子体涂覆,反应 1h。

## 7 固相力化学接枝

固相力化学接枝<sup>[28~31]</sup>是通过机械的研磨作用使大分子链断裂产生自由基引发接枝反应,无需另外添加引发剂和引发剂,并且在室温下就可以反应。磨盘形力化学反应器是王琪等开发的一种固相力化学反应器,如图 12 所示,可以提供强大的挤压和剪切力场,磨出常规方法无法获得超细塑料粒子。0.68~0.85mm 的 PP 粉料经过 16 次碾磨(约 20min)后,粒子的平均粒径小于 0.3μm,90%以上的粒子直径小于 1.73μm。

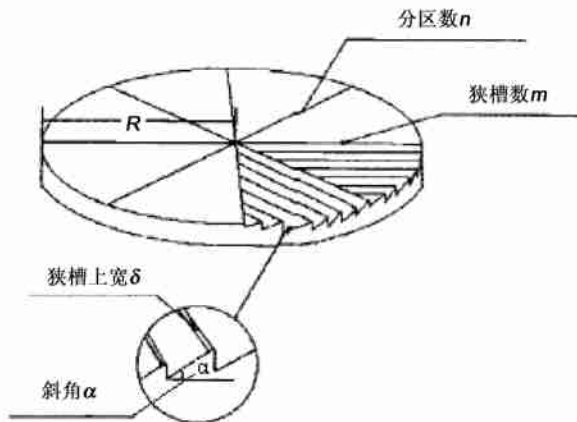


图 12 磨盘表面结构<sup>[29]</sup>

Figure 12 The schematic diagram of the mill-pan<sup>[29]</sup>

磨盘核心部分为镶嵌式磨面,其主要结构参数为:直径  $R$ ,磨面划分数  $n$ ,每个分区上的磨槽数  $m$ ,磨槽面倾角  $\alpha$ ,磨槽棱宽  $\delta$ 。动盘(上盘)和静盘(下盘)结构相似,相向放置。

刘长生和王琪<sup>[31]</sup>将一定配比的PP粉料和  $N$ -羟甲基丙烯酰胺(HMA)通过磨盘形力化学反应器进行接枝反应。磨盘形力化学反应器采用强大的挤压力和剪切力使大分子链断裂形成自由基,反应温度较低。接枝率受单体浓度、磨盘碾磨次数、磨盘转速和反应温度影响较大,可以达到0.41%~2.43%。单体浓度越高,大分子自由基能接触更多单体,提高自由基的引发效率,从而接枝率也得到提高。磨盘转速增加,可以产生更多的自由基,从而提高接枝率。磨盘碾磨次数增加有助于减小PP粒径,即增大PP粉料的表面积,并产生更多的自由基,从而提高接枝率。提高反应温度能增强单体在PP中的扩散流动,但同时也阻碍了PP的机械力化学断链和自由基的产生,从而降低接枝率。

## 结语

聚烯烃的应用日益广泛,必然推动改性技术的发展,传统的聚烯烃接枝工艺已经发展得比较成熟,新的聚烯烃接枝工艺、新的接枝设备将不断涌现,特别是连续式的复合型的接枝设备,集合多种加工技术的优点,生产效率高,将是未来发展的一个趋势。

## 参考文献:

- [1] Hu G H, Cartier H, Feng L F, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 91 (3): 1498~1504.
- [2] Sun Y J, Hu G H, Lambla M. J Appl Polym Sci, 1995, 57 (9): 1043~1054.
- [3] Guldogan Y, Egri S, Rzaev Z M O, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 92 (6): 3675~3684.
- [4] Moad G. Prog Polym Sci, 1999, 24 (1): 81~142.
- [5] White J L, Sasaki A. Polym~Plast Technol, 2003, 42 (5): 711~735.
- [6] Bettini S H P, Agnelli J A M. J Appl Polym Sci, 2002, 85 (13): 2706~2717.
- [7] Minoura Y, Ueda M, Mizunuma S, et al. J Appl Polym Sci, 1969, 13 (8): 1625~1640.
- [8] Sathe N, Rao G S, Devi S. J Appl Polym Sci, 1994, 53 (2): 239~245.
- [9] Mehrdad Y P, Hector V, Raul Q. Macromol Rapid Commun, 1996, 17 (8): 577~582.
- [10] Wang Y L, Li D Q. J Appl Polym Sci, 1994, 52 (10): 1411~1417.
- [11] Tan L, Deng J P, Yang W T. Polym Adv Technol, 2004, 15: 523~527.
- [12] Jia D M, Zhang X L. Rubber Chem Technol, 2002, 75 (4): 669~681.
- [13] Jia D M, Luo Y F, Li Y M, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78 (14): 2482~2487.
- [14] Lu H, Luo Y F, Fu W W, et al. J South China Univ Techn, 1999, 27 (6): 46~50.
- [15] 杨小波. 丙烯酸固相接枝聚丙烯聚合规律及其相容性能的研究: [学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [16] Subramanian S, Lee S G. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 1001~1007.
- [17] 张翼. 聚丙烯固相接枝连续化工艺的开发: [学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2002.
- [18] Ma H M, Davis R H, Bowman C N. Macromolecules, 2000, 33 (2): 331~335.
- [19] 于志强, 顾辉, 张志谦. 材料科学与工艺, 2000, 8 (1): 16~2.
- [20] Zhang P Y, Bengt R. J Appl Polym Sci, 1990, 40: 1647~1661.
- [21] Dong Q Z, Liu Y. J Appl Polym Sci, 2003, 90 (3): 853~860.
- [22] Dong Q Z, Liu Y. J Appl Polym Sci, 2004, 92 (4): 2203~2210.
- [23] Trivedi A H, Kwak S J, Lee S. Polym Eng Sci, 2001, 41 (11): 1923~1937.
- [24] 李笃信, 贾德民. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (3): 172~175.
- [25] 施来顺, 王建琪. 高等学校化学学报, 2001, 22 (3): 489~493.
- [26] 李刚, 孙求实, 後晓淮. 高分子学报, 1997, (5): 589~591.
- [27] Inagaki N, Tasaka S, Ishii K. J Appl Polym Sci, 1993, 48: 1433~1440.
- [28] Wang Q, Chen H Q, Liu Y. Polym~Plast Technol, 2002, 41 (2): 215~228.
- [29] 王琪, 徐僖. 高等学校化学学报, 1997, 18 (7): 1197~1201.
- [30] Wang Q, Liu C S, Chen Y H. Plast Rubber Compos, 2001, 30 (8): 363~369.
- [31] Liu C S, Wang Q. J Appl Polym Sci, 2000, 78 (12): 2191~2197.

## Exploitation of Equipments for Polyolefin Graft Modification

HONG Hao-qun, JIA Zhi-xin, HE Hui, JIA De-min, XU Huan-xiang

(*Institute of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

**Abstract:** The paper reviews the advances in the polyolefin graft processes and their equipments that were exploited recently. The processes and equipments of melt graft, solvent graft, solid phase graft, UV radiate graft, supercritical CO<sub>2</sub> graft and solid-phase mechanochemistry graft were introduced.

**Key words:** Polyolefin; Graft; Process; Equipment

(上接第 23 页)

- [65] Mizumoto T, Sugimura N, Moritani M, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 5200.
- [66] Walker T A, Melnichenko Y B, Wignall G D, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 4245.
- [67] Walker T A, Melnichenko Y B, Wignall G D, et al. *J Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 2064.
- [68] Hu X B, Lesser A J. *Polymer*, 2004, 45: 2333.
- [69] Ma W M, Yu J, He J S. *Macromolecules*, 2004, 37: 6912.
- [70] Ma W M, Yu J, He J S. *Macromol Rapid Comm*, 2005, 26: 112.
- [71] Mizoguchi K, Terada K, Hirose T, et al. *Polymer*, 1990, 31: 146.

## Crystallization Behavior of Polymer in Compressed CO<sub>2</sub>

MA Wei-ming, YU Jian, HE Jia-song

(*Chinese Academy of Sciences, Institute of Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics, Beijing 100080, China*)

**Abstract:** Compressed CO<sub>2</sub>, including supercritical CO<sub>2</sub>, is a medium exhibiting features of both thermal and solvent environments, thus provides a new means to study the crystallization behavior of polymers. In this review, the progress of the sorption and crystallization behavior of polymers in compressed CO<sub>2</sub> is summarized.

**Key words:** Polymer; Crystallization; Compressed CO<sub>2</sub>; Supercritical fluid