

固相力化学改性高聚物的方法研究

马 超¹, 赵 林¹, 卢灿辉², 曾俊峰¹

(1. 油气钻采工程湖北省重点实验室, 长江大学石油工程学院, 荆州 434023;

2. 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学, 成都 610065)

摘要:在固相应力作用下高聚物分子结构可被削弱或破坏, 化学键可能发生畸变或断裂。固相力化学改性高聚物是研究各种高聚物因机械力影响而发生化学或物理化学变化的方法。由于该方法具有适用性广、产品纯净、操作方便、效率高、简便、节能、无污染等优点而成为高聚物改性的重要方法之一。本文系统综述了高聚物的固相剪切粉碎、固相磨盘型碾磨粉碎、高能球磨粉碎的机理和方法, 详细介绍了这几种粉碎方法对高聚物改性的应用技术研究进展, 并指出固相力化学改性高聚物的理论研究重点和应用技术的发展趋势。

关键词:高聚物; 固相力化学; 固态剪切; 磨盘碾磨; 高能球磨

固相力化学高聚物改性是建立在高分子力化学的基础上的方法^[1], 主要研究高聚物在应力作用下的降解、交联和共聚等化学反应和结构变化, 其中高聚物的粉碎是最基本的力化学过程, 聚合物固体在粉碎过程中, 除颗粒微细化外, 还伴随有多种力化学效应, 如力降解、力合成、晶体结构转变或消失、玻璃化转变温度下降等现象。固相力化学高聚物改性正是利用这些效应来改善高聚物的加工性质, 提高材料的性能, 制备新型高分子复合材料。设计和制备聚合物/聚合物、聚合物/金属、聚合物/无机非金属复合材料的理论与实践已成为高分子力化学研究的重要内容之一。

近年来利用应力场控制和改变聚合物的链结构、超分子结构和织态结构已逐步发展成为通用高分子材料高性能化和功能化的重要途径^[2,3]。目前对于高聚物力化学改性主要方法有: 基于高压和剪切形变机理的固态剪切破碎; 基于剪切环向应力挤压等多重作用机理的磨盘碾磨粉碎; 基于碰撞、变形、碎裂机理的高能球磨粉碎, 还有振动磨和气流粉碎^[4,5]、挤出机、混炼机、机械破碎机等。但上述的粉碎方法都具有一定的局限性, 近年来, 高效、低耗、适用面广的力化学反应方法和设备的研制逐渐引起重视。本文系统综述了几种通过固相力化学改性高聚物的方法、机理、设备及应用。

1 高聚物的固相剪切粉碎

1.1 高聚物的固相剪切粉碎机理

固相剪切粉碎法是国内外近年来发展起来的一种连续化的聚合物粉碎加工技术^[6,7], 这种方法是在选定的温度下, 通过单螺杆或双螺杆挤出机在高聚物上施加压力和剪切力, 利用压力场和剪切力场的共同作用使聚合物材料在其熔点或玻璃化转变温度以下发生弹性变形而粉碎^[8,9]。Enikolopian 认为在固相剪切粉碎过程中聚合物的粉碎是一种“流变爆炸”式^[10], 聚合物在高压状态下发生弹性形变, 存储的弹性势能在剪切变形作用下爆发式的释放而引起聚合物材料内部微裂纹的迅速扩展、贯通、并最终转化为新生裂纹表面的自由能。这一过程宏观上表现为聚合物物料“雪崩”式粉碎。但其更深入的微观机理目前还尚未明确, 一般认为它同弹性变形碾磨的粉碎机理有相似之处。

1.2 高聚物的固相剪切粉碎技术应用

1986 年的美国专利(4607797)表明: 根据剪切形变和位移形变诱发的粉碎过程而设计的固态剪切粉碎(SSSP)设备^[11], 其结构主要包括排列于挤出机主轴上的一系列捏和及剪切单元, 并配置有加热与冷却

收稿: 2010-09-18; 修回: 2010-11-12;

基金项目: 中国石油科技创新基金项目(2009D-5006-07-02);

作者简介: 马超(1979—), 男, 硕士, 讲师, 现主要从事油田化学方面的教学和科研工作。E-mail: mc19790924@126.com.

部件,该设备可以将固态高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)及橡胶粉碎成不同粒径及粒径分布的粉末,粒径尺寸可以通过改变螺杆模式和加工参数进行调整^[12]。该粉碎工艺一步即可完成,并可以连续生产,具有节能高效的优点。SSSP 设备在粉体形成涉及大量化学键断裂,粉末尺寸小,化学键断裂数目大,因此具有很高的化学活性,容易产生高分子力化学反应。德国 Berstoff 公司^[13]开发并用于实验室研究的 PT-25 型双螺杆固相剪切粉碎加工设备,其螺杆直径为 25mm,长径比为 26,加工过程中,在环绕于机筒上的冷却盘管中通入冷却介质实施强制冷却,可将剪切粉碎段温度控制在 10℃ 以下而达到较理想的冷却效果。

Enikolopian 在研究中发现,在较低的压力和剪切力同时作用下物质产生塑性流,会产生特殊的性质。如出现高的化学活性,与经典的化学反应完全不同;在高压和剪切变形情况下,进行化学反应的同时伴随着新表面的形成,高压使固体材料积聚、吸收弹性能,剪切形变导致新表面的形成(吸热过程),新表面的形成与物质尺寸的变小一般呈对应关系^[14~16]。Enikolopian 通过研究设计了固相剪切粉碎装置,并用这些装置实现了对热塑性和热固性塑料、橡胶、硫化橡胶、含橡胶织物及层压材料、木材、含纤维材料等复合材料的粉碎。

Hamid 等分别对固相剪切法生产的橡胶粉和原始橡胶料进行了热性能分析,发现固相剪切法生产的橡胶粉分别在 200~300℃ 和 300~440℃ 出现了质量损失,其中发生在后一温度区间的质量损失是由于橡胶大分子的降解,而发生在前一温度区间的质量损失则是由于小分子有机物和剪切过程产生的断链分子的降解。通过对小分子有机物及断链分子进行索氏抽提试验,对比固相剪切处理前后小分子溶出物含量,发现处理前的胶粒中小分子有机物和短橡胶链质量分数为 6%,而处理后的这一数值为 8%^[17]。可见经过固相剪切后胶粉所产生的降解并不明显,胶粉与原始胶料组分基本相同,只是橡胶粉颗粒细末化程度更高。

日本横滨橡胶公司与丰田中央研究所合作开发出一种被称为剪断流动场反应控制技术的橡胶再生技术,是固相剪切的另一种形式^[18]。其特点是不使用化学药剂,只消耗电能和水。通过对废旧橡胶施加热能、压力和剪切力,使硫化胶的硫键发生断裂,成为性能好且有弹性的新型再生胶,并且该公司还将这种技术应用于丁基橡胶胶囊和天然橡胶比例较高的载重轮胎胎面胶的再生。

2 高聚物固相磨盘型碾磨粉碎

2.1 高聚物固相磨盘型碾磨粉碎机理

四川大学高分子研究所高分子材料工程国家重点实验室徐僖院士等运用聚合物在应力作用下产生化学反应的基本原理,借鉴中国传统石磨的构思和结构所设计制造的磨盘型力化学反应器可以用于聚合物和填料的粉碎、混合和力化学反应,该反应器具体参数及结构见文献^[19]。磨盘碾磨粉碎机理主要是通过动盘与静盘相向放置,动、静盘上均铣有众多刀刃,动磨盘高速旋转时,动盘上的刀刃与静盘上的刀刃做相对运动,形成巨大的剪切力。物料从静盘中心进入工作腔,高速运动的刀刃对物料进行高速剪切而粉碎。当物料从刀盘中心向外运动时,随着刀盘旋转,物料经过刀盘的众多齿槽迂回向前移动,并在齿槽内做高速旋涡运动;一部分物料随着气流通过齿形间隙受到剪切而粉碎,经过众多齿槽的循环剪切,最终达到细化物料的作用^[20]。磨盘型力化学反应器犹如三维剪刀一样产生的强大的挤压、剪切及环向应力场作用^[21~23],具有强大的分散、混合功能,不仅可使脆性高分子材料粉碎,同样可以有效粉碎一般设备难以粉碎的粘弹性高分子材料,诱导引发固相力化学反应,实现聚合物共混物和复合材料的就地增容及微观相结构调整^[24~26],该技术已广泛应用于聚合物微粉碎制备和高分子力化学反应,具有适用性广、操作方便、效率高、简便、节能、无污染的优点。

2.2 高聚物固相磨盘型碾磨粉碎技术应用

徐僖利用固相力化学反应器的常温固相剪切和三维应力场作用,通过调控挤压、剪切力等条件,使产生的剪切力仅切断 S—S 键而不切断 C—C 键,达到脱硫再生目的,脱硫胶粉的粒径可控制在 0.3~5μm,85%以上粒径小于 1μm,比表面积由 0.0073m²/g 增大至 7.23m²/g,提高了三个数量级,从而在常温下粉

碎制得了粒径为微米级的脱硫胶粉,使其与沥青、混凝土等具有良好的相容性。此外,其还以通过力化学反应器制得的脱硫废胶粉为基料制备了高性能复合材料,如脱硫废胶粉/塑性丁苯橡胶(SBS)复合材料,PP/脱硫废胶粉/SBS 复合材料等^[27]。磨盘型力化学反应器还可突破传统设备的局限,有效粉碎韧性聚合物 HDPE、尼龙(PA)及其它强韧性热塑性树脂,获得聚合物微粉或超微粉,制备的聚合物微粉粒度可达到微米级,但不同聚合物略有差别,其中尼龙 6 微粉粒度最小可达到 $40\sim 80\text{nm}$ ^[28]。

敖宁建等利用磨盘形力化学反应器,在室温下制备了 PA6/PP 超细混合粉体,与 SBS 共混制得 PA6/PP/SBS 共混物,测定了材料的力学性能并用 TEM 研究了材料在不同加工温度下相结构的变化。结果表明,通过固相力化学粉碎制备的 PA6/PP 混合微粉,改善了 PA6 与 PP 和 SBS 的相容性,促进了 PA6 及 PP 的分散和与 SBS 的相界面结合^[29]。

王琪等利用该设备对填料和聚合物共混体系 PS/TiO₂ 的共研磨发现,TiO₂ 对 PS 具有助磨效应,制成的复合材料具有良好的热尺寸稳定性,这主要是由研磨过程产生的强相互作用引起的;复合体系的加工性能得到改善,复合材料具有较高的冲击强度^[30]。

刘长生等利用磨盘碾磨 PP,通过研究产物的粒度分布与接枝率,PP 粒度分布存在无标度区,具有线性分形特征,碾磨对 PP 粒子分形行为有较大影响,聚丙烯粒度分布的分维值随碾磨次数增加而增大^[31]。对聚丙烯固相力化学接枝 N-羟甲基丙烯酰胺(HMA)的实验结果表明,HMA 在 PP 表面上的接枝率亦随碾磨次数的增加而增加,即与聚丙烯粒度分布的分维值相关。因此,可用分数维定量描述 PP 粒子在磨盘碾磨中的粉碎规律,揭示 HMA 在 PP 表面固相力化学接枝反应的本质。

赵林等利用磨盘形力化学反应器来改性部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),通过碾磨次数的变化得到了不同碾磨次数的部分水解聚丙烯酰胺样品;研究了碾磨过程中 HPAM 特性黏数、表观黏度的变化和剪切速率及老化时间对碾磨后 HPAM 溶液黏度的影响。结果表明,碾磨使 HPAM 特性黏数及表观黏度均有不同程度的下降,抗剪切性能有所增强^[32]。

3 高聚物高能球磨粉碎

3.1 高聚物高能球磨粉碎机理

高能球磨法是一种制备超细颗粒的常见方法,它是利用反应粒子在超细磨过程中产生晶格缺陷、晶形转变和非晶化作用而使晶体内能升高、物质内部形成裂纹。在表面化学键断裂形成的不饱和键、自由离子和电子的作用下,最终实现反应。高能球磨技术在非晶、纳米晶金属、无机非金属功能材料的制备和新型高技术材料的开发上正发挥着重要的作用^[33]。相比而言,高能球磨技术在高分子材料的应用较少,但已引起人们的重视。

聚合物在高能球磨机中通过不断的球-粉末-球的碰撞,发生反复破裂、冷焊作用,最终形成细小的粉末颗粒。在这一机械粉碎过程中,聚合物分子内和分子间产生了复杂的机械力化学效应^[34],主要有:(1)化学过程:在高能碰撞产生的局部和瞬间应力作用下聚合物分子链断裂产生自由基,高分子链进行重构,形成接枝或(和)嵌段共聚物;(2)物理-机械互穿嵌合作用:聚合物受力时造成的弹性应力激发弛豫,在受力点温度升高,产生“热点”,分子链运动加剧并相互贯穿,由于“热点”持续时间极短,一般为 $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{s}$,这种瞬间的互穿嵌合作用被固定下来;并随研磨时间的延长,形成的互穿结构的数目增加,材料的均一性提高了,这种效应对聚合物共混材料的物理增容具有重要的应用价值;(3)颗粒微细化:聚合物经历了球-粉末-球的碰撞,粉体不断微细化,表面积迅速增大,粉末颗粒储存了部分机械能,粉体的自由能升高,具有较高的活性,加工成型温度也有较大幅度的下降。

3.2 高聚物高能球磨粉碎技术应用

高能球磨设备根据使用场合不同有不同的结构,主要由三部分构成:储料研磨罐、惯性力补偿系统和激振器^[35]。文献介绍的一种大容量高能球磨机,运转时储料研磨罐沿轴心振动,频率 17 Hz,振幅 30 mm,研磨介质(球)以 3.5 m/s 的速度撞击罐壁,撞击频率接近 17 Hz。

Giri^[36]用高能球磨技术制备了铁-聚乙烯复合物,XRD 结果表明,随球磨时间延长,铁的晶粒尺寸变

小, PE 衍射峰也减弱和宽化。在球磨 150h 后, Fe 晶粒尺寸保持不变, 得到的最小平均晶粒尺寸为 9nm。未经球磨的原始材料的矫顽力为 2880A/m, 而经 200h 球磨的样品的矫顽力增至 18400A/m。矫顽力随球磨时间延长而增高。经 200h 球磨后, 材料的低温矫顽力随测量温度降低而增大, 在温度为 5K 时矫顽力增至 40800A/m, 表明样品中存在大量的超顺磁颗粒, 球磨产生了一定数量的单畴颗粒并导致矫顽力的大幅度提高。

Smith 等^[37]研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚异戊烯(PI)的低温球磨共混和增容。扫描透射 X 射线显微镜(STXM)研究低于 PMMA 的 T_g 温度下球磨所得粉末烧结材料的形貌和混合状态, 表明两种不相容聚合物形成紧密混合, 混合程度与研磨时间密切相关。如果将烧结产物在熔融状态进行热处理, 大部分形貌保留下来, 这可能是(或部分)粉碎导致 PI 交联所致; 在混合物中加入 10% 的 PI-PMMA 共聚物进行共研磨, 橡胶相形成半连续的网络, 微区尺寸比不加共聚物的小, 小于 100nm, 即达到纳米分散, 由此说明即使在固态中也可以通过加入共聚物来稳定非平衡的相结构。

4 固相力化学改性高聚物发展趋势

固相力化学反应在聚合物的共混改性和加工成型等领域显示出蓬勃的生命力, 得到广泛的应用。今后对高聚物的改性方面的研究主要集中在以下几个方面^[38]:

4.1 固相力化学改性高聚物理论研究

(1) 研究在应力作用下大分子自由基的形成机理及影响因素, 研究应力诱导条件下聚合物大分子的降解、接枝、嵌段、交联和引入其它官能团等反应以及应力场作用下聚合物晶型、结晶度和晶粒尺寸等的演变和调控, 为高分子力化学的进一步发展提供理论支持和基础数据;

(2) 研究固相力化学反应对聚合物超分子结构及织态结构的影响和机理, 研究力化学效应对聚合物加工流变行为的影响, 为改善聚合物加工特性、提高制品性能提供理论依据。

4.2 固相力化学改性高聚物应用技术研究

(1) 进一步提高对高分子固相力化学过程的粉碎、分散和混合功能的认识, 研究聚合物/聚合物、聚合物/无机材料、聚合物/纳米材料和聚合物/金属等难分散混合体系在固相剪切作用下的分散、混合及力化学作用, 制备常规方法难以制备的聚合物共混体系以及聚合物超微和纳米复合材料, 实现通用高分子材料的高性能化和高功能化;

(2) 利用固相应力场作用下诱导引发的常规化学方法难以或无法进行的化学反应, 制备一般化学方法和加工手段不能得到的具有特殊性能的材料, 在材料研究领域取得突破性进展;

(3) 利用高分子力化学方法实现高分子废弃材料的回收和再利用, 利用固相剪切技术实现废旧橡胶的常温超细粉碎; 利用力化学效应独特的增容手段对不同高分子废弃物超微粉碎和就地增容, 进行二次加工, 实现资源再利用, 为高分子材料的制备和利用开辟绿色环保、节能高效的新途径。

参考文献:

- [1] 巴拉姆鲍伊姆著·北京: 化学工业出版社, 1982; 278~280.
- [2] Xu X. Proceedings of 16th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Shanghai, June 2000; 8.
- [3] Senna M. Materials Science Forum, 1999, 312~314.
- [4] Xu X, Guo S Y. Polym Plast Eng, 1995, 344, 621~632.
- [5] 郭少云, 王泽琼, 徐僖. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(6); 114~117.
- [6] Khait K, Torklson J. Int. Polym Proc, 2000, 4; 343~347
- [7] Khait K. Proceedings of Third Joint China/USA Chemical Engineering Conference, Beijing, Sep2000.
- [8] Narkis M, Rosenzweig N. ed. Polymer Powder Technology, New York, 1995.
- [9] Porterr R S, Casale A. Polymer Eng Sci, 1985, 25; 129~132.
- [10] Rosenzwein Narkism. Polymer Powder Technology, New York, 1995.
- [11] Enikolopov N S, Wolfson S A, Nepomnjaschtschie A I. USA, 4607797. 1986-08-26.
- [12] Enikolopov N S, Nepomnyaschy A I, Filmakova A F. USA, 4607796. 1986-08-26.

- [13] 毕连英. 橡胶情报信息, 1991, 10, 70~72.
- [14] Enikolopian N S. Pure & Appl Chem, 1985, 57(11); 1707~1711.
- [15] Yenikolopyan N S, Akopyan Y L, Karmilov A Y. Vysokomol Soedin, 1988, ser A 30(11); 2397~2408.
- [16] Zaikov G E. Polymer News, 1991, 16, 121~125.
- [17] Hamid A, Schocke D A, Barry B. US, 5904885. 1999-03-18.
- [18] 思明. 中国橡胶, 2002, 18(5); 28.
- [19] 王琪, 徐僖. 高等学校化学学报, 1997, 18(7); 1197~1201.
- [20] 徐僖, 王琪. 中国, 95111258. 8. 1996-09-11.
- [21] Wang Q, Cao J, Huang J, Xu X. Polym. Eng. Sci., 1997, 37(6); 1091.
- [22] Wang Q, Cao J, Li J, Xu X. Polym Intern., 1996, 4(1); 245.
- [23] 王琪, 徐僖. 高等学校化学学报, 1997, 18(7); 1197.
- [24] 陈哲, 王琪, 徐僖. 高分子学报, 2001, 1(13); 13~16.
- [25] Liu C. S, Wang Q. J Appl Polym Sci, 2000, 78(12); 2192.
- [26] 刘长生, 王琪. 高分子学报, 2000, 10(2); 218.
- [27] 徐僖. 固相力化学反应器及其在聚合物材料制备和加工中的应用. 中国化工学会 2006 年年会.
- [28] Liu C S, Wang Q. J Appl Polym Sci, 2000, 78(12); 2192~2197.
- [29] 敖宁建, 王琪. 高等学校化学学报, 2002, 7; 1425~1428.
- [30] Wang Q, Cao J Z. Polym Intern., 1996, 41; 245~248.
- [31] 刘长生, 王琪. 高分子学报, 2000(2); 219~223.
- [32] 赵林, 李侃社, 吴一慧, 冯仁东, 刘玉才. 西安石油学院学报, 2003(5); 59~61.
- [33] Dallimore I M P. Materials Technology, 1999, 14(1); 4~7.
- [34] 张向武, 沈烈, 益小苏. 材料导报, 1999, 13(2); 46~47.
- [35] Matteazzi P. Materials Technology, 1993, 8(9); 181~182.
- [36] Giri A K. J Appl Phys, 1997, 81(3); 1348.
- [37] Smith A P, Spontak R J, Ade H. Advanced Materials, 1999, 11(15); 1227.
- [38] 卢灿辉. 聚丙烯-铁-废旧橡胶的碾磨粉碎应力诱导效应及复合材料的研究. 四川: 四川大学, 2002.

Researches On Modification Polymers through Solid State Mechanochemical Methods

MA Chao¹, ZHAO Lin¹, LOU Can-Hui², ZENG Jun-feng¹

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering, Petroleum Engineering College of Yangtze University, Jingzhou 434023, China; 2. The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: With the stress of solid phase stress, the polymer molecule structure would be weakened or destroyed, and the chemical bonds may be distorted or broken. Polymers of solid phase chemical modification are used to study the physical and chemical changes of various polymers, which occur due to mechanical effect. As the method has wide applicability, purity product, ease of operation, high efficiency, easy, saving energy, no pollution and so on, it becomes one of the important methods of polymer modified. This article systematically review the mechanism and methods of the solid state shear pulverization of polymer, polymer solid-phase disc-type milling grinding, crushing mechanism of polymers and high-energy ball milling, detailly describe technology progress of these types of grinding methods on the application of polymer modified, and indicate the stress on the theory and trends in the application of key technology of solid-phase chemical modification of polymer.

Key words: Polymer; Solid state mechanochemistry; Solid state shear, Pan-milling; High-energy ball milling