



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977668 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710230899.X

(22)申请日 2017.04.11

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 徐建平 沈帆 郜志刚 董银春

(51)Int. Cl.

C08F 285/00(2006.01)

C08F 222/08(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/32(2006.01)

C08F 218/18(2006.01)

C08F 222/02(2006.01)

C08G 81/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种制备极性单体改性聚烯烃-g-聚苯乙烯新型接枝物的新方法

(57)摘要

本发明提供一种制备极性单体改性聚烯烃-g-聚苯乙烯新型接枝物的新方法,属于聚合物科学领域。发明主要包含三个步骤:1)聚烯烃-g-聚苯乙烯增容母料的制备:在最佳条件下,利用Friedel-Crafts烷基化反应制备高含量聚烯烃-g-聚苯乙烯的聚烯烃/聚苯乙烯增容母料;2)通过溶剂抽提分离出纯净的聚烯烃-g-聚苯乙烯接枝物;3)将聚烯烃-g-聚苯乙烯接枝物与极性单体、助接枝剂、引发剂混合,在一定设备和条件下反应制备极性单体改性聚烯烃-g-聚苯乙烯新型接枝物。所得新型接枝物在多元聚合物增容改性及混杂废旧塑料回收等方面具有较高的应用价值。

1. 本发明提供一种制备极性单体改性聚烯烃 (PO)-g-聚苯乙烯 (PS) 的新方法, 主要包含三个步骤: 1) PO/PS增容母料的制备: 在最佳条件下, 利用Friedel-Crafts烷基化反应制备高含量PO-g-PS的PO/PS增容母料; 2) 通过溶剂抽提分离出纯净的PO-g-PS接枝物; 3) 将纯净的PO-g-PS接枝物、极性单体、助接枝剂、引发剂等, 在一定设备和条件下反应制备极性单体改性聚烯烃 (PO)-g-聚苯乙烯 (PS) 新型接枝物。

2. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法, 其特征在于所述步骤(1)中, 所述聚烯烃 (PO) 包括HDPE、LDPE、LLDPE、EPDM和POE等烯烃聚合物, 其用量为PO、PS混合树脂总质量的30~70%。优选为40~60%。所述路易斯酸为AlCl₃、AlI₃、AlBr₃、SbCl₄、FeCl₃、SnCl₄、ZnCl₂、InCl₃、InBr₃、NiCl₂、三甲基氯硅烷或二甲基氯硅烷的一种或几种; 用量为混合树脂总质量的0.2~2.0%。

3. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法, 其特征在于步骤(1)所述最佳反应条件指在混合设备中, 温度: 120℃-150℃; 时间: 4-10分钟; 转速30-60转/分钟。

4. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法, 其特征在于步骤(1)所述高含量PO-g-PS的PO/PS增容母料, 其中, PS接枝率达38-45%。

5. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法, 其特征在于步骤(3)所述可接枝的极性单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、衣康酸酐、马来酸酐、取代的马来酸酐、马来酸单钠、马来酸二钠、丙烯酰胺、马来酰亚胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、富马酸二乙酯、乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷, 以及1-丙烯酰吡咯烷-2-羧酸、2-丙烯酰胺基乙酸、2-丙烯酰胺基丙酸与2-丙烯酰胺基-3-甲基丁酸等。用量为PO-g-PS接枝物重量的5-15%。

6. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法, 其特征在于步骤(3)所述引发剂为过氧化二异丙苯 (DCP)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷 (DTBH)、过氧化二叔丁基 (DBP) 中的一种或几种; 用量为PO-g-PS接枝物重量的0.5~1.2%。

7. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法, 其特征在于步骤(3)所述助接枝剂为带有至少一个碳碳双键的单体, 具体选自苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、丙氧化新戊二醇二丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、(3)乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、(3)丙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、(4)乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯、(3)丙氧化丙三醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯中的一种或几种的混合物。用量为PO-g-PS接枝物重量的5-15%。

8. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法, 其特征在于步骤(3)所述设备及条件为: 在挤出机上利用计量泵在熔融段注入极性单体、助接枝剂、引发剂混合物, 控制混合物料加入速度, 制备出极性单体改性PO-g-PS接枝物; 或PO-g-PS接枝物、单体、助接枝剂、引发剂等直接混合挤出制备。挤出机由料斗至口模温度分别为: 第一温度段为110~125℃、第二温度段为135~150℃、第三温度段为160~170℃、第四温度段为180

~185℃、第五温度段为185~190℃、口模温度为140~155℃,所述挤出机的螺杆转速为40~80转/分。

9. 根据权利要求1所述制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法,其特征在于步骤(3)所述PO-g-PS接枝物,可以是纯净物,也可以是PO/PS增容母料;步骤(3)所述设备及条件,也可在反应釜中将PO-g-PS溶剂溶解,在其溶液中加入极性单体、引发剂、助接枝剂,在80-180℃反应1-2小时,经过分离提纯得到。

一种制备极性单体改性聚烯烃-g-聚苯乙烯新型接枝物的新方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料反应加工领域,涉及一种新型接枝物的制备方法。特指利用熔融接枝技术,制备极性单体改性聚烯烃(P0)-g-聚苯乙烯(PS)接枝物。

背景技术

[0002] 聚合物的功能化是这几十年来一直研究发展的重点,特别是极性单体改性聚烯烃产品在共混增容、填充增强、改性工程塑料、黏合复合材料等方面有着广泛的应用,大大提高了聚烯烃的润湿、粘合、印刷及涂覆性能。近年来,人们不断探索新的接枝工艺、新的接枝单体,申请了众多专利。然而,上述方法制备的极性单体改性聚烯烃,其应用范围受到限制,特别是在回收聚烯烃、聚苯乙烯和工程塑料等废旧混杂塑料时,其增容效果受到限制。如果能制备极性单体改性P0-g-PS接枝物,则对于增容上述三元互不相容共混物或用于混杂废旧塑料的回收具有重要意义。本发明将聚烯烃(P0)与聚苯乙烯(PS)在适当条件下进行Friedel-Crafts烷基化反应,随后将反应产物抽提,分离出未反应的P0及PS,最后将纯净的P0-g-PS和极性单体按照适当比例混合,通过共混设备,在一定温度和转速下反应制备得到极性单体改性P0-g-PS接枝物。

发明内容

[0003] 本发明提供一种极性单体改性聚烯烃(P0)-g-聚苯乙烯(PS)接枝物新方法,该接枝物对于聚烯烃、聚苯乙烯、工程塑料等三元互不相容聚合物共混增容和混杂废旧塑料的回收利用等方面具有重要意义。本发明结合了聚烯烃与聚苯乙烯间的Friedel-Crafts烷基化反应和极性单体接枝聚烯烃两种反应,制备出新型接枝物——极性单体改性P0-g-PS接枝物。

[0004] 本发明提供一种制备极性单体改性聚烯烃(P0)-g-聚苯乙烯(PS)的新方法,主要包含三个步骤:

[0005] 1) P0/PS增容母料的制备:

[0006] 在密炼机(挤出机、开炼机)中,加入P0、PS混合物,P0可以是HDPE、LDPE、LLDPE、EPDM和POE等,用量为P0、PS混合树脂总质量的30~70%。优选为40~60%。路易斯酸催化剂为AlCl₃、AlI₃、AlBr₃、SbCl₄、FeCl₃、SnCl₄、ZnCl₂、InCl₃、InBr₃、NiCl₂、三甲基氯硅烷或二甲基氯硅烷的一种或几种;用量为混合树脂总质量的0.2~2.0%。最佳反应条件为温度:120℃-150℃;时间:4-10分钟;转速30-60转/分钟。

[0007] 2) 通过溶剂抽提分离出纯净的P0-g-PS接枝物;

[0008] 通过乙酸乙酯、丙酮、或其混合溶剂反复抽提,分离出未反应的PS;通过正庚烷反复抽提,分离出未反应的P0,最终得到纯净的P0-g-PS接枝物

[0009] 3) 极性单体改性P0-g-PS接枝物

[0010] 将P0-g-PS接枝物(或P0/PS增容母料)、极性单体、助接枝剂、引发剂等,在一定设

备和条件下反应制备极性单体改性PO-g-PS新型接枝物(或PO/PS增容母料)。其中可接枝的极性单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、衣康酸酐、马来酸酐、取代的马来酸酐、马来酸单钠、马来酸二钠、丙烯酰胺、马来酰亚胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯、富马酸二乙酯、乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷,以及1-丙烯酰吡咯烷-2-羧酸、2-丙烯酰胺基乙酸、2-丙烯酰胺基丙酸与2-丙烯酰胺基-3-甲基丁酸等。用量为PO-g-PS接枝物重量的5-15%。

[0011] 引发剂为过氧化二异丙苯(DCP)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(DTBH)、过氧化二叔丁基(DBP)中的一种或几种;用量为PO-g-PS接枝物重量的0.5~1.2%。

[0012] 助接枝剂为带有至少一个碳碳双键的单体,具体选自苯乙烯、邻苯二甲酸二丙烯酯、二乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、丙氧化新戊二醇二丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、(3)乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、(3)丙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、(4)乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯、(3)丙氧化丙三醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯中的一种或几种的混合物。用量为PO-g-PS接枝物重量的4-10%。

[0013] 设备及条件为:在挤出机上利用计量泵在熔融段注入极性单体、助接枝剂、引发剂混合物,控制混合物料加入速度,制备出极性单体改性PO-g-PS接枝物;或PO-g-PS接枝物、单体、助接枝剂、引发剂等直接混合挤出。挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为110~125℃、第二温度段为135~150℃、第三温度段为160~170℃、第四温度段为180~185℃、第五温度段为185~190℃、口模温度为140~155℃,所述挤出机的螺杆转速为40~80转/分。也可在反应釜中将PO-g-PS溶解,在其溶液中加入极性单体、引发剂、助接枝剂,在80-160℃反应1-2小时。

具体实施方式

[0014] 以下实例中所提到的LDPE为上海石化生产的牌号为N220的低密度聚乙烯,MFR为2.2g/10min(190℃,2.16Kg);HDPE为扬子石化生产的牌号为5000S的高密度聚乙烯,MFR为0.8~1.3g/10min(190℃,2.16Kg);LLDPE为扬子石化生产的牌号为7042的线型低密度聚乙烯,MFR为1.7~2.3g/10min(190℃,2.16Kg);EPDM为陶氏杜邦生产的牌号为3720P的三元乙丙橡胶,丙烯含量为30wt%;POE为陶氏杜邦生产的牌号为8003的乙烯辛稀共聚物,MFR为1g/10min(190℃,2.16Kg);PS为江苏莱顿生产的牌号为GPPS525的聚苯乙烯,MFR为7g/10min(210℃,2.16Kg);AlCl₃为连云港庙东化工出售,纯度为99%以上;FeCl₃为南京挪亚化学公司所售,纯度99%以上;DCP、DTBH为上海沁丰化学有限公司生产,纯度为99%以上;MAH为国药化学集团有限公司生产,纯度为99%以上;GMA为江西瑞祥化工有限公司生产,纯度为99%以上;DAP为寿光诺盟化工有限公司生产,纯度为95%以上;St、MAA、AA、ITA为上海凌峰化学有限公司生产,纯度为99%以上。

[0015] 实例一

[0016] 将700gLDPE,300gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min得到LDPE/PS(70/

30) 接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的LDPE-g-PS。

[0017] 取300g纯净的LDPE-g-PS投入挤出机,精确称取20g马来酸酐(MAH)、1.5g过氧化二异丙苯(DCP)、20g苯乙烯(St)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到(LDPE-g-PS)-g-MAH,造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。

[0018] 实例二

[0019] 将500gLDPE,500gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min得到LDPE/PS(50/50)接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的LDPE-g-PS。

[0020] 取300g纯净的LDPE-g-PS投入挤出机,精确称取30g马来酸酐(MAH)、2g过氧化二异丙苯(DCP)、30g苯乙烯(St)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到(LDPE-g-PS)-g-MAH,造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。

[0021] 实例三

[0022] 将500gLLDPE,500gPS,3gFeCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min得到LLDPE/PS(50/50)接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的LLDPE-g-PS。

[0023] 取300g纯净的LLDPE-g-PS投入挤出机,精确称取20g丙烯酸(AA)、1.5g过氧化二异丙苯(DCP)、20g苯乙烯(St)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到(LLDPE-g-PS)-g-AA,造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。

[0024] 实例四

[0025] 将500gHDPE,500gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中120℃下密炼6min得到LDPE/PS(50/50)接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的HDPE-g-PS。

[0026] 取300g纯净的HDPE-g-PS投入挤出机,精确称取30g马来酸酐(MAH)、2g过氧化二异丙苯(DCP)、30g苯乙烯(St)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到(HDPE-g-PS)-g-MAH,造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。

[0027] 实例五

[0028] 将500gLLDPE,500gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min得到LLDPE/PS(50/50)接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的LLDPE-g-PS。

[0029] 取300g纯净的LLDPE-g-PS投入挤出机,精确称取30g甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、2.5g过氧化二异丙苯(DCP)、30g苯乙烯(St)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到(LLDPE-g-PS)-g-GMA,造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。

[0030] 实例六

[0031] 将500gPOE,500gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min得到POE/PS (50/50)接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的POE-g-PS。

[0032] 取300g纯净的POE-g-PS投入挤出机,精确称取30g甲基丙烯酸(MAA)、1.5g2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(DTBH)、30g苯乙烯(St)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到(POE-g-PS)-g-MAA,造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。

[0033] 实例七

[0034] 将500gLDPE,500gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min得到LDPE/PS (50/50)接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的LDPE-g-PS。

[0035] 取300g纯净的LDPE-g-PS投入挤出机,精确称取30g甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、2g过氧化二异丙苯(DCP)、30g邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到(LDPE-g-PS)-g-GMA,造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。

[0036] 实例八

[0037] 将500gEPDM,500gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min得到EPDM/PS (50/50)接枝母料,将接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯反复抽提,得到纯净的EPDM-g-PS。

[0038] 取100gEPDM-g-PS投入反应釜用过量二甲苯溶解后,加入10g马来酸酐(MAH)、0.5g过氧化二苯甲酰(BPO)、10g苯乙烯(St),80℃下反应1.5h得到(EPDM-g-PS)-g-MAH

[0039] 实例九

[0040] 将500gLDPE,500gPS,3gAlCl₃投入到密炼机中140℃下密炼6min,得到LDPE/PS (50/50)接枝母料。

[0041] 取300g纯净的LDPE-g-PS投入挤出机,精确称取40g衣康酸(ITA)、2.5g过氧化二异丙苯(DCP)、40g苯乙烯(St)用丙酮溶解后注入计量泵,在挤出熔融段注入挤出机挤出造粒得到酸酐化接枝母料。造粒时挤出机由料斗至口模温度分别为:第一温度段为120℃、第二温度段为150℃、第三温度段为170℃、第四温度段为185℃、第五温度段为190℃、口模温度为150℃,所述挤出机的螺杆转速为60转/分。得到的酸酐化接枝母料分别用正庚烷、乙酸乙酯、丙酮反复抽提,得到纯净的(LDPE-g-PS)-g-ITA。

[0042] 附表1

[0043]		PS 接枝率%	极性单体接枝率%
--------	--	---------	----------

[0044]	实例一	30.2	2.1
	实例二	38.9	2.5
	实例三	25.8	1.8
	实例四	33.6	1.9
	实例五	38.5	2.8
	实例六	39.6	0.8
	实例七	37.7	2.3
	实例八	37.9	1.3
	实例九	38.1	2.2

[0045] 表中PS的接枝率是指接枝上的PS质量占PS投料量的百分比,极性单体的接枝率是指接枝上的极性单体质量占改性接枝物质量的百分比。

[0046] 以上对本发明所提供的一种制备极性单体改性PO-g-PS接枝物的新方法进行了详细介绍。本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实例的说明只是用于帮助理解本发明的方法和其核心思想。应当指出,对于本技术领域的技术人员,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围。