



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109021237 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(21)申请号 201810696706.4

(22)申请日 2018.06.29

(71)申请人 郑勇

地址 261041 山东省潍坊市奎文区左岸华庭3-2-501

(72)发明人 郑勇

(74)专利代理机构 潍坊正信致远知识产权代理有限公司 37255

代理人 王伟霞

(51)Int.Cl.

C08G 77/20(2006.01)

C08G 77/06(2006.01)

C08F 283/12(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

大粒径有机硅氧烷橡胶乳液及其制备得到的塑料增韧改性剂

(57)摘要

本发明公开了一种大粒径有机硅氧烷橡胶乳液及其制备得到的塑料增韧改性剂,所述大粒径有机硅氧烷橡胶的粒径分布范围为400~2300nm;所述大粒径有机硅氧烷橡胶为交联三维结构并具有可再反应性的活性基团;所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液采用乳液聚合工艺获得。所述塑料增韧改性剂使用所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液与不饱和烯烃经乳液聚合获得。本发明的大粒径有机硅氧烷橡胶不仅具有大粒径还具有较宽的粒径范围,提高了橡胶的分散性能和着色性能,加入活性基团后,在后期应用上可以和很多高分子材料聚合,改善了后期改性高温加工时的析出问题。

1. 大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述大粒径有机硅氧烷橡胶的粒径分布范围为400~2300nm; 所述大粒径有机硅氧烷橡胶为交联三维结构并具有可再反应性的活性基团; 所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液采用乳液聚合工艺获得。

2. 如权利要求1所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液是将有机硅环单体中的一种或一种以上, 与含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体中的一种或一种以上混合后, 在水相体系中加入酸或碱进行共同水解获得的一种稳定的乳液。

3. 如权利要求2所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述有机硅环单体包括DMC、D4、D5和D6。

4. 如权利要求2所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体是 $R-Si-(OR')_3$ 或 $R-Si-(OR')_4$ 有机硅单体; 所述 R' 为甲基或乙基; 所述 R 为甲基、乙基、丙基、环氧丙氧基、丙烯酰氧基、乙烯基中的任一种或几种。

5. 如权利要求4所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体优选正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷。

6. 如权利要求2所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述水解时水与含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体、有机硅环单体的重量比为6~8:2~4。

7. 如权利要求2所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体与有机硅环单体的混合重量比为0.1~1.0:9.1~9.9。

8. 如权利要求2所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述水解时的水解温度为20~85℃。

9. 如权利要求2所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液, 其特征在于: 所述水解时加入的酸可以是有机酸, 也可以是无机酸, 调节水相的pH值在2~4之间; 加入的碱可以是氢氧化钠或氢氧化钾, 调节水相的pH值在11~12之间。

10. 一种塑料增韧改性剂, 其特征在于: 所述塑料增韧改性剂使用如权利要求1所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液与不饱和烯烃经乳液聚合获得。

大粒径有机硅氧烷橡胶乳液及其制备得到的塑料增韧改性剂

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,具体涉及有机硅氧烷橡胶反应改性领域。

背景技术

[0002] 有机硅橡胶因为具有耐候性、耐高、低温交变和阻燃性好的优点,而越来越被人们所重视,其应用范围越来越广。关于用有机硅氧烷改性其它高分子材料的技术及应用也层出不穷,但由于有机硅氧烷橡胶种类繁多且分子结构复杂,其应用领域会很广且针对性极强。而且有机硅氧烷橡胶的分散性能差,容易在高温加工时析出,而且有机硅氧烷橡胶的着色性非常差。

[0003] 大粒径有机硅氧烷橡胶的粒径宽,从而可以让着色性能提高,但大粒径有机硅氧烷橡胶用于改性共聚不饱和烯烃的领域却鲜少有人涉及。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的第一个技术问题是:针对现有技术存在的不足,提供一种大粒径有机硅氧烷橡胶乳液,具有分布范围较宽的大粒径乳液,能够提高着色性能,以及改善分散性能。

[0005] 本发明所要解决的第二个技术问题是:针对现有技术存在的不足,提供一种塑料增韧改性剂,用于塑料的增韧改性,提高塑料的低温韧性和阻燃性能。

[0006] 为解决上述第一个技术问题,本发明的技术方案是:

[0007] 大粒径有机硅氧烷橡胶乳液,所述大粒径有机硅氧烷橡胶的粒径分布范围为400~2300nm;所述大粒径有机硅氧烷橡胶为交联三维结构并具有可再反应性的活性基团;所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液采用乳液聚合工艺获得。

[0008] 作为改进的一种技术方案,所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液是将有机硅环单体中的一种或一种以上,与含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体中的一种或一种以上混合后,在水相体系中加入酸或碱进行共同水解获得的一种稳定的乳液。

[0009] 作为优选的一种技术方案,所述有机硅环单体包括DMC(二甲基环硅氧烷混合物)、D4(八甲基四硅氧烷)、D5(十甲基环五硅氧烷)和D6(十二甲基环六硅氧烷)。

[0010] 作为优选的一种技术方案,所述含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体是 $R-Si-(OR')_3$ 或 $R-Si-(OR')_4$ 有机硅单体;所述 R' 为甲基或乙基;所述R为甲基、乙基、丙基、环氧丙氧基、丙烯酰氧基、乙烯基中的任一种或几种。

[0011] 作为进一步优选的一种技术方案,所述含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体优选正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷;所述正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷重量比例优选为3~6:1~3。

[0012] 作为优选的一种技术方案,所述水与含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体、有机硅环单体的重量比为6~8:2~4。

[0013] 作为优选的一种技术方案,所述含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体

与有机硅环单体的混合重量比为0.1~1.0:9.1~9.9。

[0014] 作为进一步优选的一种技术方案,所述含有三个官能团或三个以上官能团的有机硅单体与有机硅环单体的混合重量比为0.5~0.7:9.3~9.5。

[0015] 作为优选的一种技术方案,所述水解时的水解温度为20~85℃。

[0016] 作为进一步优选的一种技术方案,所述水解时的水解温度为40~60℃。

[0017] 作为优选的一种技术方案,所述水解时加入的酸可以是有机酸,也可以是无机酸,调节水相的pH值在2~4之间;加入的碱可以是氢氧化钠或氢氧化钾,调节水相的pH在11~12之间。

[0018] 作为进一步优选的一种技术方案,所述水解时加入的有机酸为磺酸、柠檬酸、丙烯酸、马来酸等,无机酸为盐酸、硫酸、磷酸等;更优选柠檬酸;加入的碱优选氢氧化钾。

[0019] 为解决上述第二个技术问题,本发明的技术方案是:

[0020] 一种塑料增韧改性剂,所述塑料增韧改性剂使用所述的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液与不饱和烯烃经乳液聚合获得。

[0021] 作为优选的一种技术方案,大粒径有机硅氧烷橡胶与不饱和烯烃的重量比为5~85:15~95。

[0022] 作为进一步优选的一种技术方案,大粒径有机硅氧烷橡胶与不饱和烯烃的重量比为5~50:50~95。

[0023] 作为优选的一种技术方案,所述不饱和烯烃包括丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈、马来酸酯、丁二烯中的一种或一种以上。

[0024] 由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0025] 本发明的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液,所述大粒径有机硅氧烷橡胶的粒径分布范围为400~2300nm;所述大粒径有机硅氧烷橡胶为交联三维结构并具有可再反应性的活性基团;不仅具有大粒径还具有较宽的粒径范围,提高了橡胶的分散性能和着色性能,加入活性基团后,在后期应用上可以和很多高分子材料聚合,改善了后期改性高温加工时的析出问题。

[0026] 使用本发明的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液与不饱和烯烃经乳液聚合获得塑料增韧改性剂,用于塑料的增韧改性,提高塑料的低温韧性和阻燃性能。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体的实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用来限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0028] 实施例1

[0029] 大粒径有机硅氧烷橡胶乳液,所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液是将DMC,与正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷混合后,在水相体系中加入碱(氢氧化钠)PH值在11-12进行共同水解(水解温度30度)获得的粒径分布范围为1800~2000nm的乳液。

[0030] 实施例2

[0031] 大粒径有机硅氧烷橡胶乳液,所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液是将D4(八甲基四

硅氧烷),与重量比例为3:2的正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷混合后,在水相体系中加入酸(盐酸)调节水相的pH值在2~4之间,进行共同水解(水解温度35度)获得的粒径分布范围为1600~1800nm的乳液。所述水与D4(八甲基四硅氧烷)、正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷的重量比为6:2。

[0032] 实施例3

[0033] 大粒径有机硅氧烷橡胶乳液,所述大粒径有机硅氧烷橡胶乳液是将D6(十二甲基环六硅氧烷),与重量比例为5:2的正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷混合后,在水相体系中加入碱(氢氧化钠)调节水相的pH在11~12,进行共同水解(水解温度32度)获得的粒径分布范围为2200~2300nm的乳液。所述水与D6(十二甲基环六硅氧烷)、正硅酸乙酯和乙烯基三甲基硅烷的重量比为7:3。

[0034] 实施例4

[0035] (1)取柠檬酸6g,用去离子水50克溶解好备用。

[0036] (2)DMC:93g,乙烯基三甲基硅烷2g,正硅酸乙酯5g混合均匀后备用。

[0037] (3)取350克去离子水加入有恒温水浴并带搅拌装置的四口烧瓶中,开启搅拌装置定速到100转/分,水浴温度控制在55℃。

[0038] (4)将DMC、乙烯基三甲基硅烷、正硅酸乙酯混合液100克加入四口烧瓶中,然后间隔1分钟后再加入准备好的柠檬酸液50克,水浴温度控制在55度℃水解20小时获得大粒径有机硅氧烷橡胶乳液样品。

[0039] 实施例5

[0040] (1)取氢氧化钾10g,用去离子水50克溶解好备用。

[0041] (2)DMC95g,乙烯基三甲基硅烷2g,正硅酸乙酯3g混合均匀后备用。

[0042] (3)取350克去离子水加入有恒温水浴并带搅拌装置的四口烧瓶中,开启搅拌装置定速到100转/分,水浴温度控制在50℃。

[0043] (4)将DMC、乙烯基三甲基硅烷、正硅酸乙酯混合液100克加入四口烧瓶中,然后间隔1分钟后再加入准备好的氢氧化钾液50克,水浴温度控制在50℃水解20小时获得大粒径有机硅氧烷橡胶乳液样品。

[0044] 实施例6

[0045] (1)取盐酸3g,用去离子水50克溶解好备用。

[0046] (2)取D4(八甲基四硅氧烷)和D6(十二甲基环六硅氧烷)97g,乙烯基三甲基硅烷3g,正硅酸乙酯5g混合均匀后备用。

[0047] (3)取350克去离子水加入有恒温水浴的四口烧瓶中,水浴温度控制在60℃。

[0048] (4)将D4(八甲基四硅氧烷)和D6(十二甲基环六硅氧烷)、乙烯基三甲基硅烷、正硅酸乙酯混合液100克加入四口烧瓶中,然后间隔1分钟后再加入准备好的盐酸液50克,水浴温度控制在60℃水解20小时获得大粒径有机硅氧烷橡胶乳液样品。

[0049] 实施例7

[0050] (1)取硫酸3g,用去离子水50克溶解好备用。

[0051] (2)取D5(十甲基环五硅氧烷)96g,乙烯基三甲基硅烷3g,正硅酸乙酯3g混合均匀后备用。

[0052] (3)取350克去离子水加入有恒温水浴的四口烧瓶中,水浴温度控制在52℃。

[0053] (4)将D5(十甲基环五硅氧烷)、乙烯基三甲基硅烷、正硅酸乙酯混合液100克加入四口烧瓶中,然后间隔1分钟后再加入准备好的硫酸液52克,水浴温度控制在45℃水解20小时获得大粒径有机硅氧烷橡胶乳液样品。

[0054] 实施例8

[0055] 分别取上述实施例2、4、6、7获得的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液各500克,用氢氧化钠调节pH至中性,然后分别与去离子水2000克、丙烯酸丁酯500克、十二烷基硫酸钠5克、过硫酸钾0.5克一起进行热引发的乳液聚合,控制反应温度在75~85℃之间,聚合完成后获得具有高着色性能、高耐候性的硅丙胶乳塑料增韧改性剂样品2-1、4-1、6-1、7-1。

[0056] 实施例9

[0057] 分别取上述实施例1、3、5获得的大粒径有机硅氧烷橡胶乳液各500克,用柠檬酸调节pH至中性,然后分别与去离子水2000克、苯乙烯500克、十二烷基硫酸钠5克、过硫酸钾0.5克一起进行热引发的乳液聚合,控制反应温度在75~85℃之间,聚合完成后获得具有高着色性能、高耐候性的硅丙胶乳塑料增韧改性剂样品1-1、3-1、5-1。

[0058] 制备得到的塑料增韧改性剂干燥后可以用于PC、AS塑料增韧改性,可以让PC、AS塑料获得极优的低温韧性和阻燃性。

[0059] 上述实施例8和实施例9制备得到的增韧改性剂的性能指标如下表所示:

[0060]

项目	L	A	B	注塑析出物(温度240~260度,连续注塑30次)
样品 2-1	L: 27.96	A: 3.04	B: -3.4	模具外表干净不油腻,制品表面清亮。
样品 4-1	L: 25.6	A: 2.52	B: -3.11	模具外表干净不油腻,制品表面清亮。
样品 6-1	L: 25.01	A: 2.41	B: -3.42	模具外表干净不油腻,制品表面清亮。
样品 7-1	L: 26.49	A: 3.08	B: -3.64	模具外表干净不油腻,制品表面清亮。
样品 1-1	L: 27.96	A: 3.45	B: -3.32	模具外表干净不油腻,制品表面清亮。
样品 3-1	L: 28.91	A: 3.54	B: -3.51	模具外表干净不油腻,制品表面清亮。
样品 5-1	L: 26.31	A: 3.01	B: -3.24	模具外表干净不油腻,制品表面清亮。