



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96121638.7

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154665C

[22] 申请日 1996. 10. 25 [21] 申请号 96121638. 7

[30] 优先权

[32] 1995. 10. 25 [33] US [31] 08/547823

[32] 1995. 10. 25 [33] US [31] 08/547824

[32] 1995. 10. 25 [33] US [31] 08/547819

[71] 专利权人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 B · R · 雷迪 K · P · 布莱克蒙

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 提高抗应力断裂的单乙烯基芳族聚
合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了由具有提高抗环境应力断裂的高抗冲聚苯乙烯组成的组合物。利用聚丁二烯、聚异戊二烯和其与苯乙烯的聚共物形成 HIPS 材料，具有的 Mooney 粘度超过大约 35，凝胶含量高达大约 28%。本发明公开了使用润滑油添加剂的组合物以获得具有比仅用两种添加剂之一可提供的 ESCR 值高的 ESCR 值，亦公开了每种添加剂的最佳用量。

1. 一种高抗冲单乙烯基芳族聚合物, 该聚合物包括抗环境应力断裂提高的抗冲橡胶改性的单乙烯基芳族聚合物, 在选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然橡胶的橡胶和添加剂存在下, 通过聚合单乙烯基芳族化合物形成所述的聚合物, 添加剂主要由在 99℃粘度为 48 至 4380cst 表征的低/中等至高分子量聚异丁烯组成, 所述聚异丁烯以聚合物重量的 1 %—4 % 的量加到聚合反应中。

2. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚异丁烯在 99℃的表征粘度范围为 196-233cst。

3. 根据权利要求 2 的聚合物, 其中所述聚异丁烯以聚合混合物重量的 2.5% 的量加到聚合反应中。

4. 根据权利要求 3 的聚合物, 其中所述单乙烯基芳族聚合物包括重均分子量为 170,000—285,000 和数均分子量为 70,000—120,000 的聚苯乙烯。

5. 生产抗环境应力断裂提高的高抗冲聚合单乙烯基芳族化合物的方法, 该方法包括:

聚合单乙烯基芳族单体和橡胶的混合物, 所述单体选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯, 所述橡胶选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然橡胶; 和

在完成所述混合物的聚合反应之前, 往所述单体和橡胶的混合物中加添加剂, 该添加剂主要由在 99℃粘度为 48cst 至 4380cst 的聚异丁烯组成, 所述聚异丁烯以聚合物重量的 1 %—4 % 的量加到聚合反应中。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述聚异丁烯在 99℃的粘度范围为 196-233cst。

7. 根据权利要求 5 的方法, 其中加入的聚异丁烯的重量是所述混合物重量的 1.5 %—2.5%。

8. 一种主要由抗冲橡胶改性的聚合物组成的, 具有高抗环境应力断裂的高抗冲单乙烯基芳族聚合物, 所述的聚合物是在橡胶和含有相同质量的矿物油和聚异丁烯的两种添加剂的混合物存在下, 通过聚合单乙烯基芳族化合物而形成的, 所述橡胶选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然胶, 所述矿物油和所述聚异丁烯各自以最终产品重量的 0.5-3.0% 的量存在。

9. 根据权利要求 8 的聚合物, 其中所述橡胶主要由聚丁二烯组成。

10. 根据权利要求 9 的聚合物, 其中所述矿物油和所述聚异丁烯各自以 2.0wt %

的量存在。

11. 根据权利要求 10 的聚合物, 其中所述单乙烯基芳族化合物是聚苯乙烯, 在其最终聚合之前将所述添加剂加到所述化合物中。

12. 根据权利要求 8 的聚合物, 其中所述单乙烯基芳族化合物选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯。

13. 一种生产提高抗环境应力断裂的高抗冲聚合的单乙烯基芳族化合物的方法, 包括:

聚合单乙烯基芳族单体和橡胶的混合物, 所述单乙烯基芳族单体选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯, 所述橡胶选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然胶; 和

在所述聚合步骤过程中, 将含有相同质量份数的矿物油和聚异丁烯的两种添加剂加到所述单体和橡胶的混合物中, 所述每份添加剂起初占全部混合物总量的 0.5-3%。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述单乙烯基芳族单体是苯乙烯, 所述橡胶选自丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

15. 如权利要求 1 所述的高抗冲单乙烯基芳族聚合物, 它是在橡胶、链转移剂和含有聚异丁烯的添加剂存在下, 通过聚合单乙烯基芳族单体而形成的。

16. 根据权利要求 15 的聚合物, 其中所述的聚异丁烯在 99°C 表征的粘度范围为 196-233cst, 并以聚合物重量的 1%-3% 的量加到聚合反应中。

17. 根据权利要求 15 的聚合物, 其中所述链转移剂包括硫醇, 以单体、橡胶和添加剂总重量的百万分之 500 的量加到所述单体中。

18. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中所述链转移剂包括十二烷硫醇, 以高达百万分之 500 的量加到所述化合物中, 该量是以聚合单体、橡胶和添加剂的混合重量计的。

19. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中所述硫醇选自正十二烷硫醇, 叔十二烷硫醇和 α -甲基苯乙烯二聚物。

20. 如权利要求 5 所述的方法, 所述方法包括:

聚合单乙烯基芳族单体和橡胶的混合物, 所述单体选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯, 所述橡胶选自聚丁二烯, 聚异戊二烯, 丁二烯和异戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然橡胶; 和

在其完成聚合之前, 将链转移剂和含有在 99°C 粘度范围为 196-233cst 的聚异丁烯的添加剂加到所述单体和橡胶的混合物中。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中链转移剂选自由硫醇和 α -甲基苯乙烯二聚

物，以高达单体、橡胶和添加剂总重量的百万分之 500 的量加入。

22. 根据权利要求 20 的方法，其中所述链转移剂含有十二烷硫醇，以高达单体、橡胶和添加剂总重量的百万分之 500 的量加入。

23. 根据权利要求 21 的方法，其中以单体和橡胶混合物重量的 1-3% 的量加入所述聚异丁烯，所述链转移剂是硫醇。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中以单体和橡胶混合物重量的 2.5% 的量加入聚异丁烯，所述链转移剂是十二烷硫醇。

提高抗应力断裂 的单乙烯基芳族聚合物及其制备方法

5

技术领域

本发明涉及利用单乙烯基芳族化合物的聚合物的热塑性组合物,该聚合物是经橡胶改性提高了冲击强度的,且特别适用于制造需要提高环境应力断裂(ESCR)的制品。更具体地说,本发明公开了一种高抗冲聚苯乙烯(HIPS)材料,该材料用于通常需
10 要经受环境应力断裂的食品容器是特别有利的。

背景技术

已知单乙烯基芳族化合物的橡胶增强聚合物对于许多用途是理想的,这些化合物是例如苯乙烯, α -甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯。更具体地说,橡胶增强苯乙烯
15 聚合物具有包含在其中的离散交联橡胶颗粒,例如聚丁二烯,橡胶的离散颗粒分散在全部苯乙烯聚合物基质中,该橡胶增强苯乙烯聚合物可用于许多方面包括冰箱衬里、包装材料、家具、家用电器和玩具。该类橡胶增强聚合物的常规术语是“高抗冲聚苯乙烯”即“HIPS”。HIPS的物理特性和机械性能取决于许多因素,包括交联橡胶颗粒的颗粒大小。HIPS材料的最理想的特性之一是这类材料具有抗环境应力断裂的能
20 力。这种能力必须与高冲击强度结合以便用于如食品容器制品。另外,对于这类制品还必须保持有的其它这类性能包括抗弯强度和抗张强度。

抗应力断裂或抗环境应力断裂(ESCR)的性能对应用于食品容器的热塑性聚合物是特别重要的。该类聚合物容器中的食品内容物通常不会降低制成容器的聚合材料的类型,但是,当热塑性聚合物由挤出片材热成型时,剩余应力被锁模在模制品中。
25 这部分应力能够打开聚合物使之受到通常情况下完全可以耐受的物质的进攻。由用橡胶改性以增加冲击强度的苯乙烯聚合物制得的该类制品当与有机食品如油脂中的普通试剂接触时易于发生应力断裂。同样地,该类产品当与有机发泡剂如含氟、氯的卤代烃接触时亦易受到应力断裂。这些聚合物一般用于家用产品如冰箱衬里,当电冰箱中的空腔由于在泡沫塑料中采用发泡剂的结果而充满聚氨酯泡沫塑料时,该衬里也会
30 断裂。

过去,通过复杂步骤防止环境应力断裂,通常包括多层聚合物结构,其中将中间保护层聚合物放置在聚苯乙烯层和发泡剂或脂肪食品原料之间。用于将苯乙烯与这些

试剂隔离的这种层材料是称之为 ABS 即丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的三元共聚物材料。提高高抗冲单乙烯基芳族聚合物的抗应力断裂的其它努力是增加混合在聚合物中橡胶的量。不幸的是, 较高橡胶含量降低了抗张强度和抗弯强度。其它解决方法包括使用严密控制生产条件以保持严格控制在聚苯乙烯基质中交联的橡胶颗粒的颗粒大小。公开此技术的这项专利授予了本发明的受让人, US 4, 777, 210, 1988. 10. 11, 该专利公开了生产高抗冲聚苯乙烯的连续流动方法和提供改变颗粒大小的可靠的和可再现的方法的连续流动方法。在该专利方法中, 使用预转化反应器将苯乙烯, 聚苯乙烯、橡胶(如聚丁二烯)和过氧化物催化剂的溶液转化为具有高抗环境应力断裂的高抗冲聚苯乙烯材料。

10 提高抗应力断裂的另一种尝试公开在 Mittnacht 等人的 US 4, 144, 204 中, 公开日 1979. 3. 13, 其中用橡胶改性单乙烯基芳族化合物以提高 ESCR, 选择在聚合前溶解于单体中的橡胶的量以便在抗冲聚合物中软组份(凝胶相)的量以抗冲聚合物重量计至少是 28wt%, 优选 38wt% 或更多。发现软组份的上限含量大约为 50-60wt%, 优选 30-40wt% 是有利的。

15 一般用于提高 HIPS 的 ESCR 的第三种方法是公开在英国专利说明书 1, 362, 399 中, 其中以每百份 0.2 至高达 5 份的量将具有不饱和碳链的液体烃类调聚物加到 HIPS 材料中。调聚物在 Websters 完整版本字典中定义为包括在聚合烯烃链的末端添加一种分子(如醇、乙缩醛或氯仿)片段的化学反应的产物。在英国专利中, 使用的具体调聚物是由从苄基氯得到的苄基终止的丁二烯调聚物, 其数均分子量为 1000-6000。尝试利用低分子量聚丁二烯制造 ESCR-HIPS 的试验是不成功的, 这是因为交联作用的缘故, 表明该专利方法利用了与聚苯乙烯化合或混合的而不是在聚合反应过程中加入的丁二烯。

25 在英国专利 GB 2, 153, 370 A 中发现另一种提高 HIPS 材料的抗应力断裂的尝试, 其中用具有所述分子质量为至少 300, 000, 粘度大于或等于 140 厘泊的高分子量橡胶材料制造 HIPS 材料, 所得的 HIPS 含有 7-10wt% 橡胶, 聚合反应在 α -甲基苯乙烯二聚物或选自正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、二苯基-1, 3-丁二烯的化合物或各种其它化合物或这些物质的混合物存在下进行。而且, 该方法在相当于全部组份重量的至少 7% 的环己烷和乙苯存在下进行。另外, 亦需要包括从聚乙烯蜡得到的单甘油三硬脂酸酯的添加剂。

30 另一方面, 使用添加剂除了提高 ESCR 外还有其它原因。Dempsey 等人的专利 3, 506, 740 提出把低分子量聚烯烃作为内润滑剂用于抗冲聚苯乙烯组合物中。所举实施例包括分子量为 800-1600 (通过蒸汽压渗透法测定) 的聚丙烯和聚丁烯。

发明的内容

本发明通过提供含聚丁二烯或苯乙烯-丁二烯橡胶和亦含润滑剂添加剂的协同组合物克服了已知高抗冲聚苯乙烯材料的缺点。本发明公开的高抗冲聚苯乙烯显示出高抗环境应力断裂、高冲击强度、好的抗张强度和好的抗弯强度。

- 5 本发明公开了一种含单乙烯基芳族化合物的聚合物的热塑组合物，该聚合物是已用橡胶改性提高了抗冲击强度和抗环境应力断裂的，通过在橡胶存在下聚合单乙烯基芳族材料获得该化合物。在组合物中，软组份在已被改性提高了冲击强度的聚合物中的量小于 28wt%（基于聚合物），软组分是定义为已被改性增加了冲击强度的聚合物中的不溶于甲苯的成份。减去存在的任何色素。用于本发明的具体橡胶可以是几种类型的一种，例如由 Fireatone 出售的和标为 Diene 55，具有 Mooney 粘度大约 55，
10 数均分子量约 150,000，重均分子量约 300,000 和 Z 分子量约 500,000（如凝胶渗透技术测得的）的类型。另一种有利的橡胶材料类型包括高一顺式橡胶。

- 本发明提供一种高抗冲单乙烯基芳族聚合物，该聚合物包括抗环境应力断裂提高的抗冲橡胶改性的单乙烯基芳族聚合物，在选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和
15 戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然橡胶的橡胶和添加剂存在下，通过聚合单乙烯基芳族化合物形成所述的聚合物，添加剂主要由在 99℃粘度为 48 至 4380cst 表征的低/中等至高分子量聚异丁烯组成，所述聚异丁烯以聚合物重量的 1%—4% 的量加到聚合反应中。

- 本发明还提供一种生产抗环境应力断裂提高的高抗冲聚合单乙烯基芳族化合物的方法，该方法包括：
20

聚合单乙烯基芳族单体和橡胶的混合物，所述单体选自苯乙烯， α -甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯，所述橡胶选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然橡胶；和

- 在完成所述混合物的聚合反应之前，往所述单体和橡胶的混合物中加添加剂，该
25 添加剂主要由在 99℃粘度为 48cst 至 4380cst 的聚异丁烯组成，所述聚异丁烯以聚合物重量的 1%—4% 的量加到聚合反应中。

本发明还提供一种主要由抗冲橡胶改性的聚合物组成的，具有高抗环境应力断裂的高抗冲单乙烯基芳族聚合物，所述的聚合物是在橡胶和含有相同质量的矿物油和聚异丁烯的两种添加剂的混合物存在下，通过聚合单乙烯基芳族化合物而形成的。

- 30 本发明还提供一种生产提高抗环境应力断裂的高抗冲聚合的单乙烯基芳族化合物的方法，包括：

聚合单乙烯基芳族单体和橡胶的混合物，所述单乙烯基芳族单体选自苯乙烯， α

一甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯，所述橡胶选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯与苯乙烯的共聚物和天然胶；和

在所述聚合步骤过程中，将含有相同质量份数的矿物油和聚异丁烯的两种添加剂加到所述单体和橡胶的混合物中，所述每份添加剂起初占全部混合物总量的 0.5-35 %。

具体实施方式

可根据任何常规的方法制造高抗冲聚合物，只要使用上述的成份。正常的制造方法包括如在 US 2,694,692 公开的本体聚合法，溶液聚合法或如在 US 2,862,906 公开的本体悬浮聚合法。亦可以使用其它制造方法，只要该方法能够利用上述成份。

适用于本发明的单乙烯基芳族化合物包括苯乙烯以及在环上或侧链烷基化的苯乙烯如 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。可以单独或以混合物使用单乙烯基芳族化合物。在一优选的实施方案中，苯乙烯是优选的单乙烯基芳族化合物。通过在橡胶存在下聚合单乙烯基芳族化合物能够形成根据本发明制造的高抗冲聚苯乙烯。使用的橡胶的量优选是溶液的大约 5-15 w t %。通过本体聚合法、溶液聚合法或在含水分散体中的聚合法以常规方式进行聚合，首先橡胶溶解于可聚合单体中，然后该溶液进行聚合反应。可以使用适合的聚合引发剂，例如过氧化物或偶氮型化合物以获得希望的聚合速率。当使用溶液聚合法时，起始溶液可与高达约 10wt % (基于单乙烯基芳族化合物) 的稀释剂混合。优选的惰性稀释剂包括芳香烃或芳香烃的混合物例如甲苯、乙苯、二甲苯或这些化合物的混合物。亦可加适合的链转移剂，如硫醇或 α -甲基苯乙烯二聚物以控制聚合物分子量和橡胶颗粒大小。

本发明也可以连续流动法利用预转化反应器来生产聚苯乙烯，在预转化反应器中，苯乙烯和橡胶的溶液进行聚合至低于转化点，然后进入第二个搅拌罐反应器。严密地控制预转化反应器中和第二个搅拌罐反应器中的溶液粘度以生产希望的 HIPS。在 Sosa 等人的 US 4,777,210 (公开日 1988.10.11) 中给出了优选实施方案的具体制造方法，该专利在这里引入供参考。

增强 ESCR 的添加剂可加至初始单体/橡胶原料流或在聚合过程直至包括最终聚合反应器的任何一步加入。已发现能够使 ESCR 性能意外提高的协同添加剂组合物含有聚异丁烯 (PIB)，更具体地说，具有在 99°C 粘度为 196-233cst 的 PIB 和矿物油。以不同的量使用这些添加剂，该量在约 0.5 至高达约 3.0 w t % 的优选等量比例范围内变化，在最终产品中优选的最终比例为大约 2.0% 矿物油和 2% PIB (以重量计)。

在本发明的第一个实施方案中，具有相当于 Mooney 粘度大约 55 的分子量的普

通橡胶和苯乙烯的混合物通过上述专利方法聚合为高抗冲聚苯乙烯材料。在该 HIPS 材料聚合的后面步骤中, 含有 1.25%矿物油和 1.25%PIB (重量计) 的润滑油添加剂组合物加进一个中间阶段反应器。PIB 在 99℃显示出的粘度约 196-233cst, 矿物油在 38℃显示出的粘度约 78.7。选择的矿物油是可商业购得的产品, 由 Pennzoil Products Company (Penreco Div) 出售, 标记为 “Penreco Supreme Mineral Oil”。使用的具体 PIB 是可商业购得的产品, 由 Amoco Corporation 出售, 标为 H100, 在 99℃测量的粘度为 196-233cst, 由凝胶渗透色谱法 (“gpc”) 确定的 Mn 为 965。然后测试最终产品的抗环境应力断裂和抗张强度, 结果列于下表 I, 作为样品 “F”, 与具有不同量的矿物油或 PIB 润滑油的 HIPS 材料相比较。

从表 I 可以看出, 一般的矿物油改性的高抗冲聚苯乙烯和 PIB 改性的高抗冲聚苯乙烯都是示出比用相同量的矿物油和 PIB 润滑油的混合物制造的材料低得多的 ESCR。

例如, 样品 “A” 代表一般 HIPS 材料, 即没有润滑油的直接 HIPS 材料的对照物。该材料的 ESCR 值是 41.1。样品 “B” 是仅用 1.5%矿物油作为润滑油制造的 HIPS 材料。得到的该样品的 ESCR 值显著地比较高, 为 52.2。通过增加样品 “C” 中的矿物油含量至 2.5wt%, HIPS 材料的 ESCR 值增至 61.7。

样品 “D” 和 “E” 用 PIB 润滑油代替前面样品的矿物油。第一个样品含有 1.5wt%PIB, 得到 ESCR 值为 85。第二个 PIB 样品使用 2.5%的 PIB, 并提高 ESCR 至 90.6。

然而, 样品 “F” 含有中等但相对相等量的 PIB 和矿物油, 显示出最好的 ESCR 值 96.3。最后一个样品 “G” 是使用 PIB 和矿物油添加剂的混合物的 HIPS 材料, 其中矿物油的量加倍, PIB 的量保持与样品 “F” 相同。所得 ESCR 值低得多, 为 83。因此, 可以看出相对相等和中等量的矿物油和 PIB 添加剂使 HIPS 材料的 ESCR 值意外地得到提高。

表I - 对生产的HI P S 样品的E S C R 特性研究

	A	B	C	D	E	F	G
性能	对照	1.5% MO	2.5% MO	1.5% H100	2.5% H100	1.25% MO+ 1.25% H100	2.5% MO+ 1.25% H100
Tg	108.0	100.2	100.9	104.8	105.0	99.58	94.11
%橡胶	8.48	8.81	8.34	8.9	8.79	8.74	8.61
溶胀指数	7.63	8.37	7.28	8.2	8.18	8.43	8.46
凝胶	20.81	20.51	19.79	20.4	19.19	20.85	19.4
接枝甲苯	145	133	137	129	118	139	125
M.RPS, μ	6.17	6.68	6.38	6.48	6.62	6.59	6.57
Mw	280750	271520	278700	284960	279500	274650	269600
Mn	115690	106000	112600	115390	120400	109380	106600
MWD	2.43	2.56	2.48	2.47	2.32	2.51	2.53
ESCR	41.1	52.2	61.7	85	90.6	96.3	83
对照 TenStr [®] Max, psi	3923	2651	2741	3271	3111	2595	2594
ESCR TenStr [®] Max, psi	1614	1733	1690	2780	2820	2499	2153

注

1) 粘度: 矿物油78.7ast, 38°C, H100-196-233ast, 99°C.

2) 由于在脱挥发分过程中损失大量的苯乙烯(20-35%), 在最终产品中这些添加剂的浓度将比加入的量高。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
性能	对照	1.5% MO	2.5% MO	3% MO	1.5% 低 PIB	1.5% H25 低 Med	1.5% Med PIB	1.5% 高 PIB	3.0% 低 PIB	2.5% H25	2.5% H100	3.0% MO+ Znst2	3.0% MO+ 500RDM	2.5% H100+ 500NDM
TgIn/C	108	100.2	100.9	n.d	100.9	103.0	104.8	n.d	n.d	102.4	105.0	n.d	n.d	101.3
熔体流动	0.86	1.35	n.d	1.66	1.2	n.d	1.06	0.99	1.41	n.d	n.d	1.83	4.01	n.d
%橡胶	8.5	7.8	8.3	8.5	8.1	8.8	8.6	7.2	8.8	9.3	8.8	7.7	7.8	9.4
溶胀指数	7.11	9.31	7.28	9.31	8.86	7.76	8.36	10.1	8.53	7.3	8.18	7.85	8.57	9.2
凝胶	22.4	19.4	19.8	20.0	19.6	19.8	20.7	18.6	20.5	19.7	19.2	20.6	18.8	17.1
接枝 甲苯	163	150	137	137	142	125	141	158	134	113	118	166	132	7.5
M, RPS, μ	5.54	6.37	6.38	6.22	6.02	6.64	5.88	6.42	6.12	6.23	6.62	5.82	5.91	6.79
Mw	276100	278200	278700	282500	275750	275000	270800	278300	274000	281550	279500	272000	233000	232670
Mn	105500	117650	112600	114000	114700	107500	104300	114300	112000	115160	120400	112600	80500	80100
MWD	2.6	2.4	2.5	2.5	2.4	2.6	2.6	2.4	2.4	2.4	2.32	2.4	2.9	2.9
ESCR	39	61	62	76	56	69	86	75	55	85	91	84	40	95

注:

1) n.d未确定

2) 粘度-矿物油78.7, 38°C/低PIB, 27-33cst, 38°C/H25, 48-56cst, 99 °C/H100, 196-233cst, 99°C/高4380cst, 99°C.

3) NDM-正十二烷硫醇

4) Znst2-硬脂酸锌

5) 由于在脱挥发分过程中损失大量的苯乙烯(20-35%), 在最终产品中这些添加剂的浓度将比加入的量高。

在本发明的另一个实施方案中, 发现仅将PIB加到HIPS材料中, ESCR值可提高到一定值, 只要将加入的PIB的分子量控制在特定的范围内。尽管仅有PIB的HIPS材料的ESCR值不如那些MO/PIB HIPS材料的ESCR值好, 但它们比没有矿物油或PIB的HIPS的ESCR值好。在低应力HIPS应用中, 这种仅含PIB的HIPS材料可提供能接受的好的ESCR值, 比一般的HIPS材料好。

例如, 在表II中, 样品“E”-“K”代表含有不同分子量PIB和不同数量的PIB的HIPS材料。更具体地说, 样品“E”-“H”代表所有具有相同重量百分数的PIB但具有增加的分子量(由粘度测得)的PIB的HIPS样品。样品“E”使用标明粘度为27-33cst的低分子量PIB, 得到ESCR值为56的HIPS材料。样品“F”使用粘度为48-56的低/中分子量PIB以得到ESCR值69。

样品“G”在HIPS材料中使用中等分子量PIB(粘度=196-233cst), 得到的ESCR是86。样品“H”使用高分子量PIB(粘度=4069-4350cst), 结果ESCR降低至75。

因此, 改进ESCR的PIB粘度(分子量)的最佳值似乎是大约196-4069。

相同的结果出现在样品“I”-“K”中, 其中将较高含量的PIB加至HIPS材料中, PIB的粘度因样品的不同而异。最高ESCR值91在使用中等粘度PIB(196-233cst @99°C)的样品“K”中获得。

而本发明另一个实施方案也可从表II的样品“L”-“N”看出来, 其中

各种添加剂已在HI P S 配方中试过。样品“L”利用相对高含量的矿物油(MO)和硬脂酸锌,得到的E S C R 为8 4, 不太突出,勉强能接受。

样品“M”利用矿物油和正十二烷硫醇(NDM)的组合物,该组合物用作链转移剂(CTA)。在HI P S 材料中E S C R 值为4 0 不能接受,这主要是由CTA的存在引起的。另外,在样品“N”中,含有中等粘度PI B 和NDM的配方产生了具有突出E S C R 值9 5 的HI P S 材料(以进料溶液的5 0 0 P P M的量加入NDM)。尽管链转移剂如上述的硫醇以及叔十二烷硫醇和 α -甲基苯乙烯二聚物没有提高E S C R, 但一般如样品“M”所示,趋向于降低E S C R, 因此,确实需要制造者控制HI P S 材料的某些关键性能,如,聚苯乙烯分子量,橡胶颗粒大小和熔体流动指数(即,容易加工的特性)。因此,PI B 添加剂和CTA一起使用是一种能够实现的体系,使用PI B 让HI P S 的制造者得以控制上述具有CAT的特性,而同时仍保持高E S C R 值。

当涉及HI P S 材料的“凝胶”含量时,它是指该术语表示包含在连续的聚合的单乙烯基芳族化合物相中的分散相。分散相或凝胶基本上由聚丁二烯橡胶接枝共聚物的颗粒和聚合的单乙烯基芳族化合物加上固定在橡胶颗粒中的机械包藏的聚合的单乙烯基芳族化合物的颗粒组成。凝胶含量是橡胶改性的高抗冲化合物的不溶于甲苯的组份的度量。凝胶含量以重量百分数表示。

当涉及单乙烯基芳族单体或化合物时,意味着它包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和环上取代的苯乙烯。当涉及橡胶时,意味着该术语是指天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯和丁二烯和/或异戊二烯与苯乙烯的共聚物。

根据上面引入的美国专利4, 7 7 7, 2 1 0, 第1 0 -1 1 栏所述的方法确定E S C R 值。

用RUBBER TECHNOLOGY, 第三版, 第1 0 9 -1 1 0 页所述的方法确定Mooney 粘度, 该出版物由American Chemical Society 的Rubber Division 发行, 由New York 的Van Nostrand Reinhold Company 出版。