



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105504172 B

(45)授权公告日 2020.08.07

(21)申请号 201510979608.8

C08F 222/06(2006.01)

(22)申请日 2015.12.23

C08F 6/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08L 27/06(2006.01)

申请公布号 CN 105504172 A

C08L 51/06(2006.01)

(43)申请公布日 2016.04.20

审查员 赵祥森

(73)专利权人 河北雄发新材料科技发展有限公司

地址 053000 河北省衡水市冀衡路南、迎宾
路东

(72)发明人 张保发

(74)专利代理机构 石家庄元汇专利代理事务所
(特殊普通合伙) 13115

代理人 刘闻铎

(51)Int.Cl.

C08F 255/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制
备工艺

(57)摘要

一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制
备工艺,属于橡塑材料用氯化聚乙烯的技术领
域,通过将通用型氯化聚乙烯进行接枝改性,得
到改性氯化聚乙烯,包括以下步骤:A、溶胀处理:
将通用型氯化聚乙烯与引发剂、接枝单体、溶胀
剂及去离子水按比例加入到反应器中进行溶胀
处理;B、分散处理:向经过步骤A溶胀处理后得
到的产物于搅拌状态下加入去离子水和分散剂进
行分散处理,然后向其中通入氮气,升温反应,得
到改性氯化聚乙烯粗产物;C、纯化处理:将步骤B
得到的改性氯化聚乙烯粗产物进行抽提,然后将
抽提后的产物干燥至恒重,得到改性氯化聚乙
烯。通过本发明接枝改性得到的改性氯化聚乙烯
应用到橡塑材料中,大大提高了橡塑材料的性
能。

1. 一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺, 通过将通用型氯化聚乙烯进行接枝改性, 得到改性氯化聚乙烯, 其特征在于: 所述橡塑材料的配方为: N330 35份、白炭黑25份、高岭土25份、DOP 15份、DCP 5份、TAIC 3份、氧化镁5份、改性CPE100份, 所述改性CPE由下述方法制备, 包括以下步骤:

A、溶胀处理: 将通用型氯化聚乙烯与引发剂、接枝单体、溶胀剂及去离子水按比例加入到反应器中进行溶胀处理; 所述的接枝单体为马来酸酐;

B、分散处理: 向经过步骤A溶胀处理后得到的产物于搅拌状态下加入去离子水和分散剂进行分散处理, 然后向其中通入氮气, 升温反应, 得到改性氯化聚乙烯粗产物;

C、纯化处理: 将步骤B得到的改性氯化聚乙烯粗产物进行抽提, 然后将抽提后的产物干燥至恒重, 得到改性氯化聚乙烯;

步骤A中通用型氯化聚乙烯与引发剂、接枝单体、溶胀剂及去离子水的重量比是 (10-40) : (0.03-0.5) : (2-10) : (5-20) : 100;

步骤B中通入氮气后, 升温至55-90℃, 反应1-4h, 反应完毕趁热抽滤, 抽滤时先用沉淀剂将产物沉淀分离, 然后用热水洗涤产物, 得到改性氯化聚乙烯粗产物, 所述的沉淀剂为乙醇。

2. 根据权利要求1所述的一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺, 其特征在于: 将通用型氯化聚乙烯与引发剂、接枝单体、溶胀剂及去离子水按比例加入到反应器中于50-80℃的条件下溶胀处理0.5-2.5h。

3. 根据权利要求1所述的一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺, 其特征在于: 所述的引发剂为过氧化苯甲酰或过氧化二异丙苯。

4. 根据权利要求1所述的一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺, 其特征在于: 所述的溶胀剂选自甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、溶剂油中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺, 其特征在于: 所述的分散剂选自明胶、聚乙烯醇、二氧化硅、轻质碳酸钙中的一种。

6. 根据权利要求1所述的一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺, 其特征在于: 改性氯化聚乙烯粗产物抽提时以丙酮为溶剂置于索氏抽提器中抽提0.5-2h。

一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于橡塑材料用氯化聚乙烯的技术领域,具体涉及一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺,通过氯化聚乙烯接枝改性得到改性氯化聚乙烯,以提高氯化聚乙烯在应用于橡塑材料加工时的综合使用性能问题。

背景技术

[0002] 氯化聚乙烯(Chlorinated Polyethylene)是聚乙烯经液氯氯化而制得的含氯聚合物,其分子结构可看成乙烯、氯乙烯、1,2-二氯乙烯的三元无规共聚物,其为无毒无味的白色或微黄色粉末。按含氯量的不同,可分为塑性CPE(含氯量15%)、弹性CPE(16%-20%)、弹性体CPE(25%-50%)、硬质CPE(51%-60%)和高弹性CPE。商品CPE的含氯量一般在30%-40%,其性能类似于橡胶;如果含氯量低于30%,其性能接近聚乙烯;如果含氯量高于40%,其性能接近聚氯乙烯。

[0003] 根据其含氯量及分布、残余结晶度以及其他特征可分为通用型(塑改)氯化聚乙烯(CPE)和橡胶型氯化聚乙烯(CM)。前者为橡塑材料改性剂,多用于PVC、ABS等塑料制品的阻燃或增韧改性;后者为弹性体,多作为橡胶使用,或与其他橡胶并用,是含卤类橡胶中最具发展前途的胶种之一。

[0004] 由于氯化聚乙烯分子结构中无不饱和键并接入了含氯基团,且氯原子是沿着聚乙烯链无规分布,因此产品具有稳定的化学结构,具有优良的耐候、耐臭氧、耐化学药品腐蚀及耐老化性能、良好的相容性、韧性、耐油性、阻燃性、着色性及电绝缘性等,并价格低,比橡胶原料低一半。在电线电缆、耐酸/耐油胶管、防水卷材、阻燃输送带、V带、汽车配件、密封件、海绵等制品中具有良好应用前景。

[0005] 2014年,我国CPE的总产能超过120万吨/年,而实际需求量仅约70万吨,大大超过市场实际的需求量,90%以上是用作硬质PVC材料的抗冲击改性剂,用于橡胶材料不足10%。目前的技术瓶颈是其很难满足既作为塑料制品的抗冲击改性剂又能作为橡胶材料使用。CPE作为橡塑材料,具有价格低廉、耐候性能好、加工性好等特点,但其在应用中还存在以下主要问题:

[0006] 1、用于塑料时,CPE促进塑化功能不明显,还需要加入辅助的助剂才能实现塑料制品的加工生产。

[0007] 2、用于低温场合塑料制品,CPE的长期低温抗冲击的持久性差于丙烯酸酯类抗冲击改性剂。

[0008] 3、用于橡胶制品,CPE的硫化行为不好,平坦期短(即使是橡胶型的CPE,在制品生产中加工工艺性不好)。

[0009] 4、CPE的硫化胶耐低温性能欠佳,脆性温度偏高。

[0010] 5、CPE与其它橡胶共用时的加工性较差。

[0011] 因此研发接枝改性氯化聚乙烯,需要破坏CPE的残余结晶,以弥补氯原子在CPE主链上分布不均的不利因素,提高CPE的综合使用性能,也使之具有橡胶材料的特性。CPE的高

档次、高性能的研发与应用,必将是其作为橡塑材料领域的一场跨越性进步及新材料的更新换代。

发明内容

[0012] 本发明为解决现有技术中的通用型氯化聚乙烯工业化应用存在的促进塑化功能差、低温抗冲击性能持久性差等问题,尤其是通用型的CPE作为橡胶材料性能不佳的问题,提供了一种用于橡塑材料的通用型改性氯化聚乙烯的制备工艺,具有加工性能好、硫化性能好、力学性能好等优点。

[0013] 本发明为实现其目的采用的技术方案是:

[0014] 一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺,通过将通用型氯化聚乙烯进行接枝改性,得到改性氯化聚乙烯,包括以下步骤:

[0015] A、溶胀处理:将通用型氯化聚乙烯与引发剂、接枝单体、溶胀剂及去离子水按比例加入到反应器中进行溶胀处理;

[0016] B、分散处理:向经过步骤A溶胀处理后得到的产物于搅拌状态下加入去离子水和分散剂进行分散处理,然后向其中通入氮气,升温反应,得到改性氯化聚乙烯粗产物;

[0017] C、纯化处理:将步骤B得到的改性氯化聚乙烯粗产物进行抽提,然后将抽提后的产物干燥至恒重,得到改性氯化聚乙烯。

[0018] 将通用型氯化聚乙烯与引发剂、接枝单体、溶胀剂及蒸馏水按比例加入到反应器中于50-80℃的条件下溶胀处理0.5-2.5h。

[0019] 步骤A中通用型氯化聚乙烯与引发剂、接枝单体、溶胀剂及去离子水的重量比是(10-40):(0.03-0.5):(2-10):(5-20):100。

[0020] 所述的引发剂为过氧化苯甲酰或过氧化二异丙苯。

[0021] 所述的接枝单体选自马来酸酐、丙烯酸(酯)、苯乙烯、有机胺中的一种。

[0022] 所述的溶胀剂选自甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、溶剂油中的一种。

[0023] 所述的分散剂选自明胶、聚乙烯醇、二氧化硅、轻质碳酸钙中的一种。

[0024] 步骤B中通入氮气后,升温至55-90℃,反应1-4h,反应完毕趁热抽滤,并用热水洗涤产物,得到改性氯化聚乙烯粗产物。

[0025] 改性氯化聚乙烯粗产物抽提时以丙酮为溶剂置于索氏抽提器中抽提0.5-2h。

[0026] 本发明的有益效果是:通过本发明接枝改性得到的改性氯化聚乙烯应用到塑料中,不仅提高了塑料材料的长期低温抗冲击性能及加工性能,也提高其用于橡胶材料的耐低温性能、脆性温度及硫化加工性能。而且将其作为橡塑材料的原材料,其用量与未改性的氯化聚乙烯相比,具有用量少、物理性能好等特性。与此同时,本发明将通用型氯化聚乙烯进行改性,不仅使塑料材料制品的性能有大幅度提高,而且将其应用在橡胶材料中,其使用特性也同样非常的好,大大提高了橡胶材料制品的性能。

[0027] 本发明将通用型氯化聚乙烯接枝改性后,其综合使用性能大大提升,具有重大的社会和经济意义。一方面,改性后的CPE用于塑料材料,其用量减少,制品性能提升,PVC制品用户综合配方成本降低,对于我国CPE行业产业结构调整具有较大的促进作用。另一方面,其用于橡胶材料,可替代天然橡胶及氯丁、丁苯、顺丁等多种合成橡胶,大大提高氯化聚乙烯产品自身的附加值。

具体实施方式

[0028] 本发明为解决现有技术中CPE应用于橡塑材料中存在的技术问题,尤其是通用型的氯化聚乙烯应用橡胶材料使用特性不佳的问题,提供了一种用于橡塑材料的改性氯化聚乙烯的制备工艺,加工性能好、力学性能好、相容性好。

[0029] 一、实施例1.

[0030] 氯化聚乙烯用乙酸乙酯溶胀后进行接枝,其中氯化聚乙烯200g、马来酸酐35g、过氧化二异丙苯1.2g,乙酸乙酯100mL,去离子水1000mL。

[0031] A、溶胀处理:将通用型氯化聚乙烯与过氧化二异丙苯、马来酸酐、乙酸乙酯及去离子水按比例加入到反应器中,该反应器中配有搅拌器、冷凝管、温度计、分液漏斗,于60℃条件下搅拌时通用型氯化聚乙烯充分溶胀2h;

[0032] B、分散处理:向经过步骤A溶胀处理后得到的产物于搅拌状态下加入去离子水和分散剂进行分散处理,然后向其中通入氮气,升温至90℃进行反应3h,反应完毕趁热抽滤,抽滤时先用沉淀剂将产物沉淀分离,然后用热水洗涤产物,得到改性氯化聚乙烯粗产物;实验中考考虑到后期用丙酮进行抽提,惯性思维的将沉淀剂选用的丙酮,但是发现沉淀出来的接枝产物颗粒特别小,比较粘稠,在抽滤时容易将滤纸堵死,导致分离失败,后来无意中用乙醇进行了沉淀,结果发现用乙醇沉淀出来的产物颗粒较大,更容易分离出来,因而沉淀剂选用乙醇。

[0033] C、纯化处理:将步骤B得到的改性氯化聚乙烯粗产物用滤纸包好放入索氏提取器中,用丙酮进行抽提1h,然后将抽提后的产物干燥至恒重,得到纯化后的改性氯化聚乙烯。

[0034] 实验过程中发现:溶胀剂的用量越多,所得产物的颗粒越小,分散效果越好,这样可以使反应物接触面积增加。

[0035] 实施例2

[0036] 氯化聚乙烯用二甲苯在水中溶胀后进行接枝,其中氯化聚乙烯250g、马来酸酐40g、过氧化苯甲酰1.5g,二甲苯120mL,水1000mL。

[0037] A、溶胀处理:将通用型氯化聚乙烯与过氧化苯甲酰、马来酸酐、二甲苯及去离子水按比例加入到反应器中,该反应器中配有搅拌器、冷凝管、温度计、分液漏斗,于80℃条件下搅拌时通用型氯化聚乙烯充分溶胀1.5h;

[0038] B、分散处理:向经过步骤A溶胀处理后得到的产物于搅拌状态下加入去离子水和分散剂进行分散处理,然后向其中通入氮气,升温至90℃反应3h,反应结束后,进行分液,将二甲苯分离出来,加入沉淀剂将产物沉淀分离,并用热水洗涤产物,得到改性氯化聚乙烯粗产物;

[0039] C、纯化处理:将步骤B得到的改性氯化聚乙烯粗产物用滤纸包好放入索氏提取器中,用丙酮进行抽提0.5h,然后将抽提后的产物干燥至恒重,得到纯化后的改性氯化聚乙烯。

[0040] 对比实施例1

[0041] PVC树脂100份、加工助剂ACR 2份、稀土复合热稳定剂4.5份、钛白粉5份、碳酸钙20份,分别加入本发明改性氯化聚乙烯(CPE)6份、未改性氯化聚乙烯9份,分别研磨均匀后在170~175℃双辊开炼机上塑炼5min成片,然后在180~185℃平板硫化机压制成长150mm、宽100mm、厚4mm的试片,并按标准GB/T1040-2006《塑料拉伸性能测试方法》进行制样并分别测

试样片的拉伸强度、断裂伸长率与简支梁缺口冲击强度；或将上述样片在紫外光老化试验箱测试其耐候稳定性；或将上述研磨均匀的混合料分别取适量在Plus-EC型Brabender流变仪上对比测试其流变学性能，结果如下表所示：

[0042] 表1：试样的拉伸及缺口性能测试对比实验

[0043]	固定配方组份	PVC 100 份、ACR 2 份、钛白粉 5 份、CaCO ₃ 20 份、稀土复合热稳定剂 4.5 份		
	变动配方	拉伸强度 (MPa)	缺口冲击强度 (KJ/m ²)	断裂伸长率 (%)
	未改性 CPE 9 份	41.3	14.6	82
	改性 CPE 6 份	49.6	20.7	113

[0044] 表2：试片的耐候性能对比实验 (QUV紫外灯照射后测试样片的白度)

[0045]	固定配方组份		PVC 100 份、ACR 2 份、钛白粉 5 份、CaCO ₃ 20 份、稀土复合热稳定剂 4.5 份（其余成份均相同）	
	变动配方		未改性 CPE 9 份	改性 CPE 6 份
	24h	L 值	93.2	93.4
		a 值	-2.7	-2.7
		b 值	-1.2	-1.1
	48h	L 值	92.6	92.6
		a 值	-2.1	-2.2
		b 值	-0.8	-0.8
	72h	L 值	90.2	90.4
		a 值	-1.5	-1.6
		b 值	-0.5	-0.6
	96h	L 值	88.3	89.2
		a 值	-1.1	-1.4
		b 值	0.3	-0.1
	120h	L 值	87.1	88.3
		a 值	-0.6	-0.9

[0046]	b 值	0.8	0.4
--------	-----	-----	-----

[0047] 表3:不同配方顺配料的流变学性能对比实验

[0048]	固定配方组份	PVC 100 份、ACR 2 份、钛白粉 5 份、CaCO ₃ 20 份、稀土复合热稳定剂 4.5 份（其余成份均相同）			
	项目 变动配方	塑化时间 (min)	平衡扭矩 (N·m)	平衡温度 (°C)	平衡时间 (min)
	未改性 CPE 9 份	3.1	24.6	202	5.8
	改性 CPE 6 份	2.6	26.2	202	4.6

[0049] 对比实施例2

[0050] 按如下配方,将未改性的氯化聚乙烯与改性后的氯化聚乙烯应用到橡塑材料中,在140~160℃双辊开炼机上塑炼5-10min成片,先测试试片的硫化曲线,然后在硫化条件为165℃,压力8MPa,硫化时间为10min压制成片,分别测试橡塑材料的性能。

[0051]	固定成份	N330 35 份、白炭黑 25 份、高岭土 25 份、DOP 15 份、DCP 5 份、TAIC 3 份、氧化镁 5 份（其它助剂均同）		
	序号	项 目	未改性CPE100份	改性 CPE 100 份
	1	硬度, A	76	75
	2	拉伸强度, MPa	16.2	20.6
	3	200%定伸应力, MPa	9.4	13.2
	4	伸长率, %	293	351
	5	门尼粘度 ML (1+4) 100℃	126	118
	6	脆性温度	-48℃有裂纹	-54℃无裂纹
	7	硫化曲线性质	无平坦期,一直斜着直上	有明显的平坦期,且平坦期较长

[0052] 由此可见,本发明产品适用范围更广,不仅可用于PVC改性,又能用于橡胶材料,且综合使用性能更加优越,主要表现在:

[0053] (1) 用于PVC塑料材料,本发明产品具有用量少、抗冲击性能优良,并具有促进PVC塑化的功能及制品耐候性能良好等优点。

[0054] (2) 用于橡胶材料,改性CPE胶料的性能远好于未改性的CPE胶料性能,主要表现在拉伸强度、定伸应力及脆性温度等方面。另外,其硫化曲线表明,改性CPE更适合用于大规模橡胶制品的生产。