(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119032116 A
(43)申请公布日 2024.11.26

(21)申请号 202380032428.1
(22)申请日 2023.03.29
(30)优先权数据
22166509.4 2022.04.04 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/058085 2023.03.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/194166 DE 2023.10.12
(71)申请人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森
(72)发明人 A·塞德尔 M·吉勒 M·赖特迈尔 J·加梅茨 J·迈耶 周天航 F·穆勒-普拉特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 章敏 张华
(51)Int.Cl.
C08F 283/02(2006.01)
C08F 290/06(2006.01)
C08L 51/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书28页 附图2页

(54)发明名称

用于降低聚合物共混物中的界面张力的接枝共聚物

(57)摘要

本发明涉及具有通用结构B-(A)$_{ns}$的接枝共聚物,其由两种具有不同化学组成的聚合物A和B的嵌段组成,其中一种聚合物是选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯和聚酰胺的缩聚聚合物,另一种聚合物是由至少一种乙烯基单体制成的聚合物,其特征在于(i)聚合物B的嵌段的数均分子量M_n(B)为至少13kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,(ii)接枝共聚物中侧链的数量n_s为至少3且最大15,通过NMR波谱法测定,(iii)聚合物A的嵌段的数均分子量M_n(A)为至少1.5kg/mol且最大15kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,并且(iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol,以及涉及该接枝共聚物用于降低包含聚合物A和B的混合物中的相界面张力的用途,包含该接枝共聚物以及聚合物A和B的组合物以及包含该组合物的模制品。

CN 119032116 A

1.具有通用结构B-(A)$_{ns}$的接枝共聚物,其由两种具有不同化学组成的聚合物A和B的嵌段组成,其中一种聚合物是选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯和聚酰胺的缩聚聚合物,另一种聚合物是由至少一种乙烯基单体制成的聚合物,

其特征在于

(i)聚合物B的嵌段的数均分子量M_n(B)为至少13kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,

(ii)接枝共聚物中侧链的数量n_s为至少3且最大15,通过NMR波谱法测定,

(iii)聚合物A的嵌段的数均分子量M_n(A)为至少1.5kg/mol且最大15kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,并且

(iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

2.根据权利要求1所述的接枝共聚物,其中聚合物A选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯。

3.根据权利要求1或2所述的接枝共聚物,其中聚合物A是芳族聚碳酸酯。

4.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其中聚合物B是由选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、丙烯腈、丙烯酸酯、丙烯酸酯衍生物、烯烃、马来酰亚胺和马来酰亚胺衍生物中的一种或多种不同乙烯基单体制成的聚合物。

5.根据权利要求4所述的接枝共聚物,其中所述乙烯基单体选自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯烃。

6.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其特征在于,存在以下特征:

(i)M_n(B)为至少23kg/mol,

(ii)n_s为至少6,

(iii)M_n(A)为至少4.5kg/mol,

(iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol,并且

(v)$M_n(A) \cdot n_s/[M_n(B)+M_n(A) \cdot n_s]$为0.40至0.70。

7.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其中n_s为最大12。

8.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(B)为最大200kg/mol。

9.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)为最大12kg/mol。

10.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其中n_s乘以M_n(A)为最大80kg/mol。

11.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其中所述接枝共聚物的结构选自双末端接枝和中心接枝的。

12.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物用于降低包含聚合物A和B的混合物中的相界面张力的用途。

13.包含聚合物A和B以及作为组分C的根据权利要求1至11中任一项所述的接枝共聚物的聚合物组合物,其中聚合物A和B具有与根据组分C的接枝共聚物中的聚合物A和B的嵌段相同的化学结构。

14.根据权利要求13所述的聚合物组合物,其中基于组合物中聚合物A和B的总和计的聚合物组合物中的聚合物A的质量比例与根据组分C的接枝共聚物中的接枝支链的质量比例之比为0.6至1.4。

15.包含根据权利要求13或14中任一项所述的组合物的模制品。

用于降低聚合物共混物中的界面张力的接枝共聚物

[0001] 本发明涉及特定结构的接枝共聚物,其由两种具有不同化学组成的聚合物A和B的嵌段组成,其中一种聚合物是选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯、聚酰胺的缩聚聚合物,另一种聚合物是由一种或多种不同的乙烯基单体制成的聚合物。本发明还涉及该接枝共聚物用于降低包含均聚物A和B的混合物中或具有类似极性的聚合物的混合物中的相界面张力的用途,包含该接枝共聚物以及均聚物A和B或具有类似极性的聚合物的组合物,由这种组合物制成的模塑料以及由该模塑料制成的模制品。

[0002] 具有不同化学组成的不相溶聚合物的混合物适用于生产多相聚合物共混物,其性能有时以协同方式和类型结合两种聚合物的特定应用技术优点。但是,如果聚合物A和B的极性差异太大,即两种聚合物的相界面处的界面张力太大,则聚合物共混物往往会发生相分离。由此产生的粗分散和/或不稳定的相形态或不足的相粘附性此时通常会导致不良影响,例如不足的光透射性、相分层、不足的加工稳定性、不足的机械性能(例如材料延展性/韧性、断裂伸长率、抗应力开裂性或焊缝强度)、通过热塑性加工工艺由聚合物共混物形成的尤其是在高剪切的情况下注射成型的部件上的外观表面缺陷、或注射成型的部件上施加的装饰层的脱落。在这些情况下,为了达到所需的技术性能状况,通常需要在聚合物共混物组合物中添加增容剂,其降低形成共混物的聚合物之间的界面张力,从而减少上述技术问题,或理想情况下完全消除它们。

[0003] 具有不同化学组成的聚合物的混合物也适用于通过聚合物混合物的多相熔体中两种聚合物相互反应来生产由化学性质不同的聚合物物类的嵌段组成的嵌段共聚物。由于这种反应自然地只能在熔体中不同聚合物的相界面处发生,因此这种熔体反应的反应速率取决于相界面的大小,即相分散度,或熔融混合物中不同聚合物的域大小。因此,为了在技术上可行或合理的反应停留时间内实现高转化率所需的熔体中的热力学稳定、细分散的相形态通常需要降低熔融混合物中不同聚合物之间的界面张力,即使用增容剂作为工艺助剂。

[0004] 作为由两种化学性质不同的聚合物A和B组成的聚合物混合物中的增容剂,过去的经验表明,由聚合物A和B的嵌段组成的嵌段共聚物是合适的,其中根据来自乳化不混溶的低粘度液体的经验的常规想法,通常双极A-B嵌段共聚物结构对于本领域技术人员来说在实现用于预期目的的高度有效性方面特别有吸引力。然而,在包含缩聚聚合物作为嵌段A和乙烯基(共)聚合物作为嵌段B的嵌段共聚物的情况下,这种嵌段共聚物结构难以合成。通常更容易合成获得的是由缩聚聚合物和乙烯基(共)聚合物的嵌段组成的接枝共聚物。

[0005] 例如,US 4959411公开了通过在有机溶液中或在熔融配混中使甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的烯烃聚合物与羧基官能化的聚碳酸酯反应来生产共聚物的方法,以及这种共聚物(其显然是接枝共聚物)用于对聚碳酸酯和聚烯烃的聚合物共混物进行增容以降低其分层趋势的用途。该申请完全没有提及接枝支链在接枝主链上的空间排列或接枝支链的数量以及接枝支链和接枝主链的长度对接枝共聚物作为聚合物共混物中的增容剂的效果的影响。

[0006] 现有技术的接枝共聚物在降低形成它们的聚合物A和B的共混物或熔融混合物中

的相界面张力方面不够有效。

[0007] US2006/063891 A1公开了具有B-(A)$_n$结构的接枝共聚物,其由自由基聚合物作为嵌段A和B组成并且由接枝在聚合物B的主链上的优选n＝2-8个聚合物A的接枝支链组成,其中聚合物A的平均分子量M_n(A)优选为20000至100000g/mol,聚合物B的平均分子量M_n(B)优选为>50000g/mol,其中相对嵌段长度的选择使得n•M_n(A)/(n•M_n(A)+M_n(B))优选为0.6至0.8。该申请公开了这些接枝共聚物适用于透明聚合物的抗冲改性。该申请未提及它们作为均聚物A和B的共混物中的增容剂的效果。

[0008] CN 108586668 A公开了高韧性的聚丙烯/聚乳酸离子接枝的共聚物及其制备方法,该发明提供的方法简单、成本低,利用阴离子和阳离子相互作用以将聚乳酸接枝到主链上。但未公开作为增容剂的效果。

[0009] US2012/071606A1公开了形成聚碳酸酯接枝共聚物的方法。特别地,含烯丙基的聚碳酸酯聚合物或共聚物构成接枝共聚物的主链,侧链通过烯丙基连接在共聚物上。接枝共聚物表现出高透明度、良好的接枝水平、良好的耐刮擦性和/或良好的防雾性能的组合。该公开内容也没有提供对相增容的影响的暗示。

[0010] US 488401A公开了光学用树脂组合物,其主要包含接枝共聚物,所述接枝共聚物包含苯乙烯树脂和芳族聚碳酸酯,它们分别具有特定的分子量以及特定的分子量和重量条件,其中所述组合物具有不超过0.5μm的微分散相。所述树脂组合物适用于光学用途。没有公开关于相增容。

[0011] JP H09143293A公开了膜,其具有由聚酯与丙烯酰聚合物的接枝共聚物制成的层。该层确保了良好的润滑性和可印刷性。没有公开接枝共聚物作为相增容剂的作用。

[0012] 本发明希望提供特殊的接枝共聚物,其作为添加剂或工艺助剂在类似的条件下,即通过使用相同摩尔浓度,在降低由不同化学组成的聚合物A和B组成的聚合物共混物和/或反应性熔融混合物中的界面张力方面表现出更好的效果,其中一种聚合物是选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯、聚酰胺及其混合物的缩聚聚合物,另一种聚合物是由一种或多种不同的乙烯基单体制成的聚合物。乙烯基单体优选选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、乙烯基氰化物、丙烯酸酯、丙烯酸酯衍生物、烯烃、马来酰亚胺和马来酰亚胺衍生物。最终目的是这些接枝共聚物因此能够有助于改善解决由聚合物A和B的相容性不足而引起的至少一个上述技术问题。

[0013] 在本发明的上下文中,变量E＝(1-γ/γ_0)用作降低界面张力的量度,并且称为相增容剂效率。γ_0此处为均聚物A和B组成的不相容聚合物共混物的界面张力,即在没有接枝共聚物的情况下此类聚合物的相界面处的界面张力,γ为通过添加接枝共聚物而降低的界面张力值。如果接枝共聚物作为增容剂完全不起作用,则$\gamma = \gamma_0$和因此E＝0。在尽可能最佳的相增容性的另一个极端情况下,在没有接枝共聚物的情况下,均聚物A和B的相界面处的界面张力降低至γ＝0的值,即实现完全混溶。因此,在这种情况下,E＝1。相增容剂效率E的值自然地取决于接枝共聚物的使用浓度。在本发明的上下文中,在作为其基础的实验中采用的条件下,认为最小值为30,优选最小值为35,进一步优选最小值为40,更优选最小值为45是理想的。还希望这些接枝共聚物在所采用的接枝共聚物的尽可能低的分子量下显示其有效效果,因为具有过高分子量的接枝共聚物在聚合物熔体中的扩散系数较低,因此由于动力学原因在聚合物共混物中只能较难(即更慢)地到达聚合物组分的界面,以能够在那

里有效地发挥其所需的效果。

[0014] 该目的通过具有通用结构B-(A)$_{ns}$的接枝共聚物实现,其由两种具有不同化学组成的聚合物A和B的嵌段组成,其中一种聚合物,优选聚合物A是选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯和聚酰胺的缩聚聚合物,另一种聚合物,优选聚合物B是由至少一种乙烯基单体制成的聚合物,其特征在于,

[0015] (i)聚合物B的嵌段的数均分子量M_n(B)为至少13kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,

[0016] (ii)接枝共聚物中侧链的数量n_s为至少3且最大15,通过NMR波谱法测定,

[0017] (iii)聚合物A的嵌段的数均分子量M_n(A)为至少1.5kg/mol且最大15kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,并且

[0018] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

[0019] 对于具有不同的单个n_s值的接枝共聚物分子的混合物,本发明中提到的优选范围、实施方案和权利要求书的特征“n_s”通常是指单个聚合物分子的n_s值的数均算术平均值。

[0020] n_s的值优选为至少4,更优选至少5,最优选至少6。

[0021] M_n(A)优选为至少3.0kg/mol,更优选至少4.5k g/mol,最优选至少5.3kg/mol。

[0022] M_n(B)优选为至少20kg/mol,更优选至少23kg/mol,最优选至少30kg/mol。

[0023] $n_s \times M_n$(A)的值优选为至少20kg/mol,更优选至少30kg/mol,最优选至少35kg/mol。

[0024] n_s的值优选为最大12,进一步优选最大10,更优选最大8。

[0025] M_n(B)的值优选为最大200kg/mol,进一步优选最大100kg/mol,更优选最大50kg/mol。

[0026] M_n(A)的值优选为最大12kg/mol,优选最大9kg/mol,更优选最大8kg/mol。

[0027] n_s乘以M_n(A)的值优选为最大120kg/mol,进一步优选80kg/mol,更优选50kg/mol。

[0028] $M_n(A) \times n_s/[M_n(B)+M_n(A) \times n_s]$优选为0.25至0.75,进一步优选0.40至0.70,更优选0.40至0.60。

[0029] n_s、M_n(A)、M_n(B)和$n_s \times M_n$(A)的上限和下限以及$M_n(A) \times n_s/[M_n(B)+M_n(A) \times n_s]$的范围可以任意相互组合。

[0030] 尤其优选具有以下特征的组合的接枝共聚物:

[0031] (i)M_n(B)为至少23kg/mol,

[0032] (ii)n_s为至少5,

[0033] (iii)M_n(A)为至少3.0kg/mol,

[0034] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

[0035] 特别优选具有以下特征的组合的接枝共聚物:

[0036] (i)M_n(B)为至少23kg/mol,

[0037] (ii)n_s为至少6,

[0038] (iii)M_n(A)为至少4.5kg/mol,

[0039] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

[0040] 最优选具有以下特征的组合的接枝共聚物:

[0041] (i)M_n(B)为至少23kg/mol,

[0042] (ii)n_s为至少6,

[0043] (iii)M_n(A)为至少4.5kg/mol,

[0044] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol,

[0045] (iv)$M_n(A) \times n_s/[M_n(B)+M_n(A) \times n_s]$为0.40至0.70。

[0046] 本发明的接枝共聚物在其结构方面,即接枝支链在接枝共聚物主链上的空间分布方面还可以有所不同。接枝支链在接枝共聚物主链上的接枝在此可以呈现随机分布(“随机接枝”)。同样可能的是(i)接枝支链均匀且等距地排列在接枝共聚物主链上(“均匀等距接枝”)。此外可能的是(ii)接枝支链完全排列在接枝共聚物主链的一端(“单末端接枝”),(iii)接枝支链分别排列在接枝共聚物主链的两端(“双末端接枝”),或(iv)接枝支链排列在接枝共聚物的接枝共聚物主链的中心(“中心接枝”)。图1中示意性地示出了结构(i)至(iv)。

[0047] 本发明的接枝共聚物优选为中心接枝或双末端接枝,更优选为中心接枝。

[0048] 结构(ii)、(iii)和(iv)具有接枝共聚物主链,该主链包括具有接枝支链的部分和不具有接枝支链的部分。在此优选接枝共聚物,其中接枝共聚物主链的具有接枝支链的部分合计占接枝共聚物主链的最大50重量%,进一步优选最大40重量%,更优选最大30重量%的质量比例。

[0049] 在本发明的上下文中,由乙烯基单体制成的聚合物也称为乙烯基(共)聚合物。

[0050] 在本发明的上下文中,嵌段B也称为接枝共聚物主链、接枝共聚物主链或主链。嵌段A称为侧链或接枝支链。

[0051] 所述至少一种乙烯基单体优选选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、乙烯基氰化物、丙烯酸酯、丙烯酸酯衍生物、烯烃、马来酰亚胺和马来酰亚胺衍生物。

[0052] 聚合物A和B的嵌段优选具有相似极性,并且进一步优选具有与形成寻求降低界面张力的聚合物共混物或聚合物熔融混合物的聚合物相似的化学结构。也就是说,嵌段A和B的聚合物组合优选具有与形成寻求降低界面张力的聚合物共混物或聚合物熔融混合物的聚合物组合相似的Flory-Huggins参数。

[0053] 进一步优选的是,嵌段由也包含在寻求降低界面张力的聚合物共混物或聚合物熔融混合物中的相同的聚合物A和B组成,这些聚合物A和B。表述“由相同的聚合物A和B制成”是指化学结构,但不一定是指分子量。

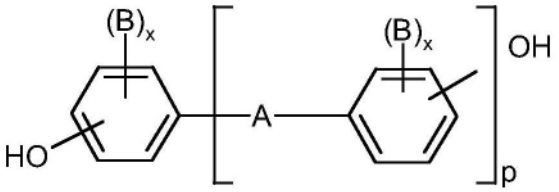
[0054] 缩聚聚合物

[0055] 形成本发明的接枝共聚物的聚合物之一,优选聚合物A是选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯和聚酰胺的缩聚聚合物。也可以使用具有相似极性和化学结构的不同缩聚聚合物的混合物,例如结构不同的、优选芳族的聚碳酸酯、优选芳族的聚酯碳酸酯或优选芳族的聚酯的混合物,优选结构不同的、优选芳族的聚碳酸酯的混合物,或结构不同的、优选芳族的聚酯碳酸酯的混合物,或结构不同的、优选芳族的聚酯的混合物,更优选结构不同的、优选芳族的聚碳酸酯的混合物。

[0056] 根据本发明适合的根据组分A的聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯是从文献中已知的或者可以通过从文献中已知的方法制备(对于聚碳酸酯的制备,例如参见Schnell,“Chemistry and Physics of Polycarbonates”,Interscience Publishers,1964以及DE-AS1495626、DE-A 2232877、DE-A 2703376、DE-A 2714544、DE-A 3000610、DE-A 3832396;对于聚酯碳酸酯的制备,例如参见DE-A 3007934)。

[0057] 聚碳酸酯例如通过相界面法使至少一种脂族和/或芳族二醇(二酚)与羰基卤化物(优选光气)和/或与优选芳族的二羧酸二卤化物(优选苯二甲酸二卤化物)反应而制备,其中任选使用链终止剂(例如单酚)并任选使用三官能或多于三官能的支化剂(例如三酚或四酚)。也可使用脂族和芳族二醇的混合物。同样可以通过熔融聚合法使脂族和/或芳族二醇(二酚)与例如碳酸二苯酯反应而制备。

[0058] 用于制备芳族聚碳酸酯和/或芳族聚酯碳酸酯的二酚优选为具有式(1)的那些

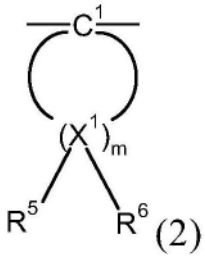
[0059] 

(1),

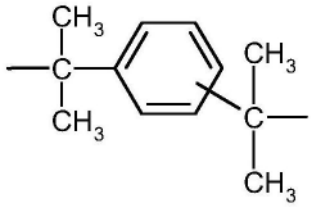
[0060] 其中

[0061] A为单键、C_1至C_5亚烷基、C_2至C_5烷叉基、C_5至C_6环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO_2-、可与任选含有杂原子的其它芳环稠合的C_6至C_{12}亚芳基、

[0062] 或式(2)或(3)的基团

[0063] 

(2)



(3)

[0064] B分别表示C_1至C_{12}烷基,优选甲基,卤素,优选氯和/或溴,

[0065] x在每种情况下彼此独立地为0、1或2,

[0066] p为1或0,并且

[0067] R^5和R^6可以针对每个X^1单独选择,并且彼此独立地为氢或C_1至C_6烷基,优选氢、甲基或乙基,

[0068] X^1是碳,并且

[0069] m为4至7的整数,优选为4或5,条件是至少一个X^1原子上的R^5和R^6同时为烷基。

[0070] 优选的二酚为对苯二酚、间苯二酚、二羟基联苯酚、双(羟基苯基)C_1-C_5链烷烃、双(羟基苯基)C_5-C_6环烷烃、双(羟基苯基)醚、双(羟基苯基)亚砜、双(羟基苯基)酮、双(羟基苯基)砜和α,α-双(羟基苯基)二异丙基苯以及它们的在环上溴化和/或在环上氯化的衍生物。

[0071] 特别优选的二酚是4,4'-二羟基联苯、双酚A、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4'-二羟基二苯硫醚、4,4'-二羟基二苯砜及其二溴化和四溴化或氯化衍生物,例如2,2-双(3-氯-4-羟基

苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。特别优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0072] 二酚可以单独使用或以任意混合物的形式使用。二酚可从文献中获知或可通过文献方法获得。

[0073] 合适的脂族二醇选自环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,2-二甲醇、环己烷-1,3-二甲醇、环己烷-1,4-二甲醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、四氢呋喃-2,5-二甲醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-(2-羟基乙氧基)乙醇、2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、环丁烷-1,1-二基二甲醇、8-(羟甲基)-3-三环[5.2.1.02,6]癸基]甲醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇、异山梨醇及其任意混合物。

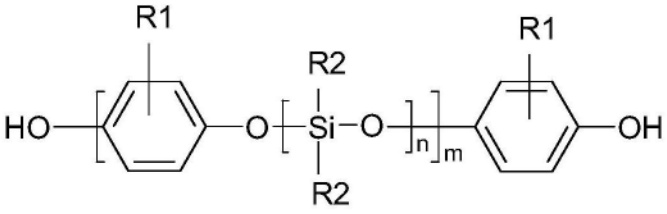
[0074] 适用于生产热塑性芳族聚碳酸酯的链终止剂的实例包括苯酚、对氯苯酚、对叔丁基苯酚或2,4,6-三溴苯酚,以及长链烷基酚,例如4-[2-(2,4,4-三甲基戊基)]苯酚、根据DE-A 2842005的4-(1,3-四甲基丁基)苯酚,或在烷基取代基中总共具有8至20个碳原子的单烷基酚或二烷基酚,例如3,5-二叔丁基苯酚、对异辛基苯酚、对叔辛基苯酚、对十二烷基苯酚、2-(3,5-二甲基庚基)苯酚和4-(3,5-二甲基庚基)苯酚。链终止剂的用量一般为基于每种情况下所用二酚摩尔总数计的0.5摩尔%至10摩尔%。

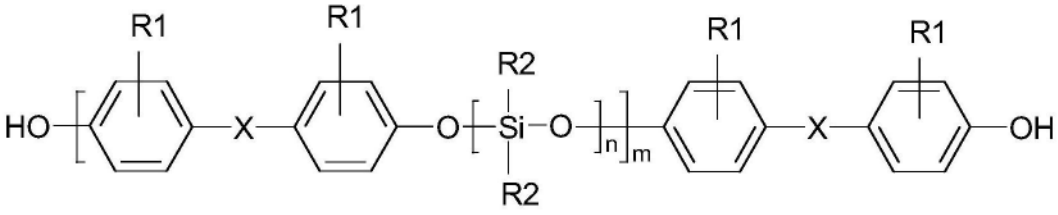
[0075] 热塑性芳族聚碳酸酯可以以已知的方式通过引入三官能或多于三官能的化合物(例如具有三个或更多个酚基的化合物)进行支化。然而,优选使用线性聚碳酸酯,其更优选基于双酚A。

[0076] 均聚碳酸酯和共聚碳酸酯均适用。为了制备本发明的根据组分A的共聚碳酸酯,也可使用基于所用二醇总量计1至25重量%,优选2.5至25重量%的具有羟基芳氧基端基的聚二有机基硅氧烷。这些是已知的(US 3419634)并且可以通过已知的文献方法制备。例如,在DE-A 3334782和WO 2015/052106 A2中描述了含聚二有机基硅氧烷的共聚碳酸酯的制备。

[0077] 还优选使用以下结构的二酚制成的共聚碳酸酯:

[0078]





[0079] 其中R1为氢、C_1至C_4烷基,优选氢或甲基,尤其优选氢,

[0080] R2彼此独立地为芳基或烷基,优选甲基,

[0081] X为单键、-SO_2-、-CO-、-O-、-S-、C_1至C_6亚烷基、C_2至C_5烷叉基或可任选地与含有杂原子的其它芳环稠合的C_6至C_{12}亚芳基,

[0082] X优选为单键、C_1至C_5亚烷基、C_2至C_5烷叉基、C_5至C_{12}环烷叉基、-O-、-SO-、-CO-、-S-、-SO_2-，X特别优选为单键、异丙叉基、C_5至C_{12}环烷叉基或氧，非常特别优选异丙叉基，

[0083] n为10至400，优选为10至100，尤其优选为15至50的平均数，并且

[0084] m是1至10，优选1至6，尤其优选1.5至5的平均数。

[0085] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的芳族二羧酸二卤化物优选为间苯二甲酸、对苯二甲酸、二苯醚4,4'-二甲酸和萘-2,6-二甲酸的二酰氯。特别优选比率为1:20至20:1的间苯二甲酸的二酰氯和对苯二甲酸的二酰氯的混合物。

[0086] 在制备聚酯碳酸酯时，还另外使用羰基卤化物(优选光气)作为双官能酸衍生物。

[0087] 用于制备芳族聚酯碳酸酯的有用的链终止剂除了已经提到的单酚外，还包括其氯碳酸酯和芳族单羧酸的酰氯，其可以任选地被C_1至C_{22}烷基或卤素原子取代，以及脂族C_2至C_{22}单羧酰氯。

[0088] 链终止剂的量在每种情况下为0.1至10摩尔％，对于酚类链终止剂而言基于二酚的摩尔数计，对于单羧酰氯链终止剂而言基于二羧酰氯的摩尔数计。

[0089] 为了制备芳族聚酯碳酸酯，还可以使用一种或多种芳族羟基羧酸。

[0090] 芳族聚酯碳酸酯既可以是线性的，也可以是以已知方式支化的(参见DE-A 2940024和DE-A 3007934)，但其中优选线性聚酯碳酸酯。

[0091] 所用的支化剂例如可以是三官能或更多官能羧酰氯，例如均苯三甲酰氯、氰尿酰氯、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酰氯、1,4,5,8-萘四甲酰氯或均苯四甲酰氯，或三官能或多官能酚，例如间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚-2-烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、三(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双[4,4-双(4-羟基苯基)环己基]丙烷、2,4-双(4-羟基苯基异丙基)苯酚、四(4-羟基苯基)甲烷、2,6-双(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚、2-(4-羟基苯基)-2-(2,4-二羟基苯基)丙烷、四(4-[4-羟基苯基异丙基]苯氧基)甲烷、1,4-双[4,4'-二羟基三苯基)甲基]苯，其用量为0.01至1.0摩尔％(基于所用二酚计)。酚类支化剂可与二酚一起预先加入；酰氯支化剂可与二酰氯一起加入。

[0092] 热塑性芳族聚酯碳酸酯中的碳酸酯结构单元的比例可任意改变。优选地，碳酸酯基团的比例基于酯基团和碳酸酯基团的总和计为最多99.9摩尔％，尤其是最多80摩尔％，特别优选最多50摩尔％。芳族聚酯碳酸酯的酯部分和碳酸酯部分都可以以嵌段形式或随机分布形式存在于缩聚物中。

[0093] 在优选的实施方案中，可考虑的聚酯是芳族的，更优选是聚对苯二甲酸亚烷基酯。在特别优选的实施方案中，它们是芳族二羧酸或其反应性衍生物(例如二甲酯或酸酐)与脂族、脂环族或芳脂族二醇的反应产物，以及这些反应产物的混合物。

[0094] 特别优选的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯含有基于二羧酸组分计至少80重量％，优选至少90重量％的对苯二甲酸基团和基于二醇组分计至少80重量％，优选至少90重量％的乙二醇基团和/或丁烷-1,4-二醇基团。

[0095] 除对苯二甲酸基团外，优选的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯可含有最多20摩尔％，优选最多10摩尔％的具有8至14个碳原子的其它芳族或脂环族二羧酸的基团或具有4至12个碳原子的脂族二羧酸的基团，例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、4,4'-联苯基二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸或环己烷二乙酸的基团。

[0096] 除了乙二醇和/或丁烷-1,4-二醇基团之外,优选的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯可含有最多20摩尔%,优选最多10摩尔%的具有3至12个碳原子的其它脂族二醇的基团或具有6至21个碳原子的脂环族二醇的基团,例如丙烷-1,3-二醇、2-乙基丙烷-1,3-二醇、新戊二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、3-乙基戊烷-2,4-二醇、2-甲基戊烷-2,4-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、己烷-2,5-二醇、1,4-二(β-羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双(4-β-羟基乙氧基苯基)丙烷或2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷的基团(DE-A 2407674、2407776、2715932)。

[0097] 特别优选仅由对苯二甲酸及其反应性衍生物(例如其二烷基酯)和乙二醇和/或丁烷-1,4-二醇制备的芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯,以及这些聚对苯二甲酸亚烷基酯的混合物。

[0098] 芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯的优选混合物包含1至50重量%,优选1至30重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯和50重量%至99重量%,优选70重量%至99重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0099] 芳族聚对苯二甲酸亚烷基酯可以通过已知方法制备(参见例如Kunststoff-Handbuch,第VIII卷,第695页及其后各页,Carl-Hanser-Verlag,München 1973)。

[0100] 在本发明的一个实施方案中,使用无定形和/或半结晶聚酰胺作为缩聚聚合物。合适的聚酰胺为脂族聚酰胺,例如PA-6、PA-11、PA-12、PA-4,6、PA-4,8、PA-4,10、PA-4,12、PA-6,6、PA-6,9、PA-6,10、PA-6,12、PA-10,10、PA-12,12、PA-6/6,6共聚酰胺、PA-6/12共聚酰胺、PA-6/11共聚酰胺、PA-6,6/11共聚酰胺、PA-6,6/12共聚酰胺、PA-6/6,10共聚酰胺、PA-6,6/6,10共聚酰胺、PA-4,6/6共聚酰胺、PA-6/6,6/6,10三元共聚酰胺以及由环己烷-1,4-二甲酸与2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺形成的共聚酰胺,芳族聚酰胺,例如PA-6,1、PA-6,1/6,6共聚酰胺、PA-6,T、PA-6,T/6共聚酰胺、PA-6,T/6,6共聚酰胺、PA-6,1/6,T共聚酰胺、PA-6,6/6,T/6,1共聚酰胺、PA-6,T/2-MPMDT共聚酰胺(2-MPMDT=2-甲基五亚甲基二胺)、PA-9,T、由对苯二甲酸、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺形成的共聚酰胺、由间苯二甲酸、十二内酰胺和3,5-二甲基-4,4-二氨基二环己基甲烷形成的共聚酰胺、由间苯二甲酸、壬二酸和/或癸二酸以及4,4-二氨基二环己基甲烷形成的共聚酰胺,由己内酰胺、间苯二甲酸和/或对苯二甲酸与4,4-二氨基二环己基甲烷形成的共聚酰胺,由己内酰胺、间苯二甲酸和/或对苯二甲酸与异佛尔酮二胺形成的共聚酰胺,由间苯二甲酸和/或对苯二甲酸和/或其它芳族或脂族二羧酸、任选烷基取代的六亚甲基二胺和烷基取代的4,4-二氨基二环己基胺形成的共聚酰胺、或其共聚酰胺,以及上述聚酰胺的混合物。

[0101] 优选使用仅基于双酚A的线性聚碳酸酯作为缩聚聚合物。

[0102] 乙烯基(共)聚合物

[0103] 本发明的乙烯基(共)聚合物是由一种或多种乙烯基单体制成的聚合物,所述乙烯基单体优选选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、丙烯腈、丙烯酸酯、丙烯酸酯衍生物、烯烃、马来酰亚胺和马来酰亚胺衍生物。

[0104] 在本发明的上下文中,乙烯基(共)聚合物也应理解为是指由一种或多种乙烯基单体制成的聚合物,其还含有作为共聚单体或端基并入聚合物链和/或接枝到聚合物链上的接枝活性单元。这些接枝活性单元的量决定了本发明的特征n_s。

[0105] 合适的苯乙烯衍生物的实例是α-甲基苯乙烯和在环上取代的乙烯基芳烃,例如对甲基苯乙烯和对氯苯乙烯。

[0106] 丙烯酸酯和丙烯酸酯衍生物的实例是(甲基)丙烯酸C_1-C_8烷基酯,例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯,以及甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0107] 乙烯基氰化物的实例包括丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0108] 取决于使用何种下文所述的用于本发明接枝共聚物的制备方法,可能需要至少部分地使用具有反应性基团的乙烯基单体用于偶联反应,所述反应性基团例如羟基、羧基、氨基、含双键的基团,例如乙烯基、烯丙基或丙烯酰基、羰基、腈基、酯基或环氧基。优选使用环氧基,更优选使用甲基丙烯酸缩水甘油酯作为乙烯基单体的至少一种。在此,甲基丙烯酸缩水甘油酯既可以聚合结合到乙烯基(共)聚合物的主链中,也可以作为侧基接枝到乙烯基(共)聚合物的主链上。优选地,甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合结合到乙烯基(共)聚合物的主链中。

[0109] 其它合适的乙烯基(共)聚合物是由以下组分制成的(共)聚合物

[0110] B.1基于(共)聚合物B计,50至99重量%,优选65至85重量%,更优选70至80重量%的至少一种选自乙烯基芳烃、在环上取代的乙烯基芳烃和(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯的单体,以及

[0111] B.2基于(共)聚合物B计,1至50重量%,优选15至35重量%,更优选20至30重量%的至少一种选自乙烯基氰化物和(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯的单体。

[0112] 乙烯基(共)聚合物是已知的并且可以例如通过自由基聚合,特别是通过乳液、悬浮液、溶液或本体聚合来生产。

[0113] 聚烯烃同样通过链聚合制备,例如通过自由基或阴离子聚合。这里使用烯烃作为单体。烯烃的另一个名称是烯烃。单体可以单独聚合或作为不同单体的混合物聚合。优选的单体是乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯和4-甲基-1-戊烯。

[0114] 聚烯烃可含有最多50重量%,更优选最多30重量%的其它乙烯基共聚单体,例如且优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0115] 聚烯烃可以是无定形的或半结晶的。它们可以是线性的或支化的。聚烯烃的生产早已为本领域技术人员所知。

[0116] 聚合可在例如1至3000巴的压力和20℃至300℃的温度下进行,其中任选地使用催化剂体系。合适的催化剂的实例包括钛和铝化合物以及茂金属的混合物。

[0117] 通过改变聚合条件和催化剂体系,聚烯烃的支链数、结晶度和密度可以在很宽的范围内变化。这些措施也是本领域技术人员所熟知的。

[0118] 本发明的接枝共聚物的制备

[0119] 接枝共聚是生产聚合物的技术,其中主链形成不同单体类型的其它链的起点。因此,这产生共聚物B-$(A)_{ns}$,其主链B上以梳状方式连接由其它单体类型形成的多个链A,并且n_s表示这些链的数量。在本发明的上下文中,主链A也称为主链,链B称为侧链或接枝支链。

[0120] 对于本发明而言,根据何种方法生产本发明的接枝共聚物结构并不重要,也就是说,本领域技术人员已知的所有接枝共聚方法原则上均适用于生产此类本发明的接枝共聚物,只要它们实现所要求保护的产品特征。

[0121] 本领域技术人员例如尤其熟悉以下三种原则上适用于生产本发明的接枝共聚物的接枝共聚方法：

[0122] “接枝到”方法：

[0123] 将聚合物暴露于高能电磁辐射(例如伽马辐射)，其沿主链产生自由基，所述自由基然后形成扩建第二聚合物的进一步自由基聚合的起点。或者，代替高能电磁辐射，自由基形成剂也可用于沿第一聚合物的主链产生自由基。在接枝反应的高温下或替代地在更高能电磁辐射(例如紫外线辐射)的影响下，此类自由基形成剂分解并形成自由基，而自由基本身又可通过从第一聚合物的主链沿其主链或在聚合物的侧基上提取例如氢原子来产生自由基，所述自由基然后形成扩建第二聚合物的进一步自由基聚合的起点。优选的自由基形成剂是偶氮化合物，例如偶氮异丁腈(AIBN)和有机或无机过氧化物，例如过氧化二苯甲酰(DBPO)或碱金属过氧化二硫酸盐。此类接枝聚合方法原则上既可以在第一聚合物的溶液、乳液或悬浮液中、在第一聚合物的熔体中、也可以在第一聚合物的固体中进行。在后一种情况下，用于形成接枝支链的第二聚合物的单体浸入第一聚合物的固体中并然后进行聚合。

[0124] 在另一种方法中，将已有聚合物和要添加的单体溶解在非极性溶剂(例如二氯甲烷)中，并加入路易斯酸(共引发剂)。现在，路易斯酸从聚合物的多个位置移除电子。由此产生的带正电的位置此时构成与单体进行阳离子聚合的起点，这些单体形成接枝。

[0125] “接枝自”方法：

[0126] 在此方法中，在第一聚合物的主链上沿其主链或在其可能的侧基上并入反应性官能团，例如羟基、羧基、氨基、含双键的基团，例如乙烯基、烯丙基或丙烯酰基、羰基、腈基、酯基或环氧基。这可以通过与含有此类官能团的单体共聚或通过随后对主链聚合物进行化学处理来实现。然后，主链聚合物中的这些反应性官能团上可以形成接枝共聚的攻击点，从而由单体单元形成接枝支链。根据官能团，不同的聚合方法，例如缩聚、加聚或自由基、阴离子或阳离子聚合都适用于形成接枝支链。

[0127] 经由大分子单体的接枝方法：

[0128] 在此方法中，在第一步骤中通过本领域技术人员基本上已知的那些聚合方法，例如缩聚、加聚或自由基、阴离子或阳离子聚合制备接枝主链和侧链中的带有反应性基团的聚合物嵌段，并且在第二步骤中将这两种反应性聚合物(大分子单体)化学偶联在一起，从而形成接枝共聚物。

[0129] 化学偶联反应在此既可以在含有适合于进行偶联的两种聚合物的溶剂的溶液中进行，也可以在两种聚合物的熔融混合物中进行。熔融反应在环保方面是优选的，因为它不需要溶剂就行。这种熔融反应可以在例如搅拌釜反应器、配备有混合装置的连续管式反应器中、或者优选在市售的配混装置，例如双螺杆挤出机、行星辊式挤出机或内部捏合机中，同样优选在Filmtruder中进行，其中温度高于进行偶联的两种聚合物的熔融温度。

[0130] 在这种情况下，适合于偶联反应的反应性基团的实例还是羟基、羧基、氨基、含双键的基团，例如乙烯基、烯丙基或丙烯酰基、羰基、腈基、酯基或环氧基，其中分别形成接枝共聚物中的主链和接枝支链的两种聚合物嵌段中的官能团必须成对地相互匹配，以便它们允许偶联反应，优选以缩合或加成反应的形式，更优选以加成反应的形式。在此优选例如将羟基、氨基或羧基作为其中一种聚合物的官能化和将环氧基作为第二聚合物的官能化的组合，更优选将氨基或羧基作为其中一种聚合物的官能化和将环氧基作为第二聚合物的官能

化的组合。当缩聚聚合物是聚碳酸酯、聚酯或聚酯碳酸酯时,特别优选将羧基作为其中一种聚合物的官能化和将环氧基作为第二聚合物的官能化的组合。进一步优选的是,聚碳酸酯、聚酯或聚酯碳酸酯用羧基进行官能化,并且乙烯基(共)聚合物用环氧基进行官能化。

[0131] 形成接枝支链的聚合物中的官能团优选从末端引入。用于形成这种接枝支链的大分子单体优选为仅含有低比例的多官能化聚合物分子(即具有多于一个反应性官能团的聚合物分子)的聚合物嵌段。用于形成接枝支链的聚合物特别优选是每聚合物分子含有数均最大1.5个,进一步优选最大1.3个,最优选最大1.1个反应性官能团的聚合物。用于形成接枝支链的聚合物最优选是仅含有末端官能团的聚合物。由此可以最小化接枝共聚物中的分支结构数量并防止形成这种不希望的结构。

[0132] 用于形成特别优选的羧基封端聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的接枝支链的生产例如根据US 4959411中所述进行。在此,为了形成羧基官能化端基,使用羧基官能化酚或优选衍生物,特别是羧基官能化酚的酯,更优选羧基官能化酚的叔丁基酯,最优选4-羟基苯甲酸叔丁酯作为形成聚碳酸酯或聚酯碳酸酯的缩聚反应中的链终止剂,该缩聚反应优选在双酚的相界面光气化中进行。在使用羧基官能化酚的叔丁基酯作为形成端基的链终止剂的优选情况下,末端羧基在随后的热解步骤中被释放,其中异丁烯在高于200℃的温度下被消去,并在负压下从反应混合物中除去以改变化学平衡。

[0133] 尽管在US 4959411中公开的聚合物中仅使用羧基官能化酚或优选衍生物,尤其是羧基官能化酚的酯作为链终止剂并因此形成双末端官能化聚碳酸酯,但为了生产本发明中特别适合于形成接枝支链的聚合物嵌段,建议使用这种羧基官能化酚或优选衍生物(尤其是羧基官能化酚的酯)与非反应性官能化酚(例如叔丁基苯酚或苯酚)的混合物作为链终止剂。由此可以将所得聚碳酸酯嵌段的平均羧基官能度降低至先前描述的所需水平。在这些链终止剂混合物中,所用的非反应性酚的摩尔比例优选为至少50摩尔%,进一步优选至少65摩尔%,更优选至少70摩尔%,更优选至少75摩尔%。

[0134] 由此制备的这些羧基或羧基衍生物官能化的聚碳酸酯可以通过US 4959411中同样描述的方法通过与甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚合物的环氧官能团或与含有衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元的乙烯基(共)聚合物的环氧官能团偶联来制备本发明的接枝共聚物。如果在接枝共聚物的制备中使用这种甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚合物或含有衍生自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元的乙烯基(共)聚合物作为接枝主链,则可以通过相应选择甲基丙烯酸缩水甘油酯和非反应性乙烯基单体的摩尔量比率来精确控制所得接枝共聚物中的接枝支链数量n_s。本领域技术人员通常已知这种甲基丙烯酸缩水甘油酯改性聚合物的制备。相应的商业产品例如可以以诸如Fine-Blend™SAG和Fine-Blend™SOG(均来自Fine-Blend Polymer Shanghai Co.,Ltd.)或Lotader™AX(Arkema)之类的品牌名称在市场上买到。

[0135] 特别优选的双末端接枝和中心接枝的接枝共聚物原则上可以通过大分子单体的化学偶联根据与前面描述的相同方法制备;其中在本发明的特定实施方案中嵌段共聚物被用作接枝主链,优选由乙烯基(共)聚合物的嵌段组成的嵌段共聚物。

[0136] 在生产双末端接枝的接枝共聚物时,使用含有至少三个嵌段的嵌段共聚物作为接枝主链,其中只有嵌段共聚物的两个外部嵌段配备有符合上述优选范围的反应性官能团,并且在嵌段共聚物的用作接枝主链的中心处,存在由至少一个不包含适合于与接枝支链嵌

段偶联的官能团的嵌段组成的部分。

[0137] 在生产中心接枝的接枝共聚物时,使用包含至少三个嵌段的嵌段共聚物作为接枝主链,其中嵌段共聚物的两个外侧部分分别由至少一个不包含适合于与接枝支链嵌段偶联的官能团的嵌段组成,而在嵌段共聚物的中心部分使用配备有符合上述优选范围的反应性官能团的嵌段。

[0138] 在此使用的配备有反应性官能团的嵌段优选为甲基丙烯酸缩水甘油酯与至少一种其它乙烯基单体的共聚物,更优选无规共聚物。

[0139] 本领域技术人员原则上已知这种适合作为接枝主链用于生产中心接枝和/或双末端接枝共聚物的嵌段共聚物的生产。为了由具有不同化学组成的嵌段生产这种结构明确的嵌段共聚物,优选使用受控聚合方法(通常也称为“活性”聚合)。原则上适合的是活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、活性开环复分解聚合、活性自由基聚合和活性缩聚。优选使用活性自由基聚合方法,更优选原子转移自由基聚合(“atom transfer radical polymerization”=ATRP)或可逆加成-断裂链转移聚合(“reversible additon-fragmentation chain transfer”=RAFT)。

[0140] 受控(“活性”)聚合被理解为是指不发生链终止反应和链转移且链起始反应的速率远大于链延长反应的速率的聚合。由此可以控制具有窄分布的摩尔质量以及生产化学性质明确的聚合物结构,例如具有明确定义的序列长度和嵌段组成的特定嵌段共聚物。在此,嵌段共聚物通过多个步骤通过在每个步骤中使用不同的单体或单体混合物来形成。

[0141] 因此,例如可以通过上述活性聚合方法之一(例如通过ATRP)来生产适合作为接枝主链用于生产中心接枝的接枝共聚物的由例如衍生自苯乙烯的结构单元制成的嵌段共聚物,其中在第一步骤中首先仅聚合苯乙烯直至所需链长,然后在第二步骤中将苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物聚合到来自步骤1的聚合物上,最后在第三步骤中,再次将纯苯乙烯聚合到来自步骤2的聚合物上,其中通过步骤2中的苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的摩尔比,可以限定中心接枝的接枝共聚物中两个接枝支链之间的距离。

[0142] 因此,可以以类似的方式和类型例如通过上述活性聚合方法之一(例如通过ATRP)来生产适合作为接枝主链用于生产双末端接枝的接枝共聚物的由例如衍生自苯乙烯的结构单元制成的嵌段共聚物,其中在第一步骤中首先聚合苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物直至所需链长,然后在第二步骤中将纯苯乙烯嵌段聚合到来自步骤1的聚合物上,最后在第三步骤中再次将苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物聚合到来自步骤2的聚合物上,其中通过步骤1和3中的苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的摩尔比,可以限定两个末端嵌段中两个接枝支链之间的距离。在两个末端嵌段中的苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的比率可以选择为相等或不同,并且三个嵌段的嵌段长度同样可以彼此独立地配置。

[0143] 本发明的接枝共聚物的结构特征的实验测定

[0144] 本发明的接枝共聚物的结构特征可以通过多步骤的方法分析确定。

[0145] 本发明的接枝共聚物的结构特征可以通过例如由以下步骤组成的分析方法来确定,在该接枝共聚物中的接枝主链为乙烯基(共)聚合物并且侧链为缩聚聚合物:

[0146] 1.)通过核磁共振波谱法(NMR),特别是^{1}H NMR和/或^{13}C NMR确定接枝共聚物的化学组成,即嵌段A和B的性质和单体组成。此处的溶剂是对于接枝共聚物而言相应选择的。特别是在具有很大不同极性的嵌段A和B的接枝共聚物的情况下,例如B=聚烯烃和A=芳族聚

碳酸酯,通常需要在高温>60℃下进行NMR波谱法,以便完全溶解接枝共聚物。适用于此的优选是多氯化溶剂,例如氘代二氯乙烷、氘代四氯乙烷、四氯甲烷或氘代二氯苯、三氯苯或四氯苯。

[0147] 2.)根据步骤1中确定的NMR波谱法数据确定接枝共聚物中聚合物A嵌段的重量比例x_A。

[0148] 3.)通过NMR波谱法,特别是^1H NMR和/或^{13}C NMR根据分配给直接参与共价接枝键的碳原子或与该接枝键相邻的碳原子或分配给与共价接枝键相邻的质子的NMR信号强度来确定接枝支链的数量n_s。

[0149] 4.)通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定接枝共聚物的分子量分布,并由此测定数均分子量M_n,其中对接枝共聚物测定的GPC数据通过针对两种聚合物A和B作为标准进行校准来评估,其中确定M_n(A)和M_n(B)的值,其中$M_{n,A}$和$M_{n,B}$是针对聚合物A和B标准校准的分子量,并且由此根据公式$M_n = x_A \cdot M_{n,A} + (1-x_A) \cdot M_{n,B}$计算接枝共聚物的值$M_n$。在GPC中,特别是在具有很大不同极性的嵌段A和B的接枝共聚物的情况下,例如B=聚烯烃和A=芳族聚碳酸酯,通常需要在高温>60℃下进行研究,以便完全溶解接枝共聚物。适用于此目的的溶剂例如且优选与步骤1中的NMR波谱法中相同,其中GPC不需要使用氘代溶剂。

[0150] 5.)碱性皂化或酸或碱催化完全水解缩聚嵌段(即缩聚聚合物成分完全逆裂解成用于形成其的单体单元)并通过沉淀与随后洗涤和干燥来分离出剩余的完好乙烯基(共)聚合物嵌段(接枝主链)。缩聚聚合物成分逆裂解成单体单元优选通过例如在氢氧化钾的乙醇溶液中在高温下,优选在回流下的碱性皂化进行。

[0151] 6.)通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定步骤5中分离出的乙烯基(共)聚合物嵌段(接枝主链)的分子量分布,并由此确定数均分子量M_n(B),其中GPC测量针对接枝共聚物中的各自乙烯基(共)聚合物作为标准进行校准。此处的溶剂对于各自的乙烯基(共)聚合物进行选择。例如,对于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)(它们在每种情况下都含有甲基丙烯酸缩水甘油酯作为共聚单体或三聚单体单元的接枝活性位点),优选使用二氯甲烷或氯仿作为溶剂。在这些情况下,在室温下进行GPC通常可行且是优选的。另一方面,对于聚烯烃,尤其是半结晶聚烯烃和分子量较高的聚烯烃,通常需要在高温>60℃下进行GPC,以完全溶解接枝共聚物。适用于此目的的优选多氯化溶剂是例如二氯乙烷、四氯乙烷、四氯甲烷或二氯苯、三氯苯或四氯苯,尤其是邻二氯苯。

[0152] 7.)通过公式$n_s \cdot M_n(A) = M_n - M_n(B)$由步骤4中确定的$M_n$值和步骤6中确定的$M_n$(B)值计算$n_s \cdot M_n$(A)值,以及由步骤3中确定的$n_s$值通过除变量$n_s \cdot M_n$(A)计算$M_n$(A)值。

[0153] 为了确定本发明的接枝共聚物的结构特征,其中接枝主链是缩聚聚合物并且侧链是乙烯基(共)聚合物,可以使用类似的分析方法,该方法在上述步骤1.)至4.)中与上述方法没有区别,但步骤4.)之后是以下步骤:

[0154] 5.)碱性皂化或酸或碱催化完全水解缩聚嵌段(即缩聚聚合物完全逆裂解成其单体单元,类似于上述情况)并随后通过沉淀与随后洗涤和干燥来分离出剩余的完好乙烯基(共)聚合物嵌段(接枝支链)。

[0155] 6.)通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定步骤5中分离出的乙烯基(共)聚合物嵌段(接枝支链)的分子量分布并由此确定数均分子量M_n(A),其中GPC测量针对接枝共聚物中的各自乙烯基(共)聚合物作为标准进行校准。溶剂如上所述进行选择。

[0156] 7.)通过公式$M_n(B) = M_n - n_s \cdot M_n(A)$由步骤4中确定的$M_n$值、步骤6中确定的$M_n(A)$值和步骤3中确定的$n_s$值计算$M_n(B)$值。

[0157] 对于由芳族聚碳酸酯嵌段和聚烯烃嵌段组成的接枝共聚物的情况,对接枝聚合物和聚烯烃嵌段(任选含有接枝活性单元)的NMR和GPC测量优选在80℃的温度下在(氘代)邻二氯苯中进行。

[0158] 对于由芳族聚碳酸酯嵌段和选自聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯-丙烯腈共聚物的聚合物嵌段(任选含有接枝活性单元)组成的接枝共聚物的情况,NMR测量优选在室温下在氘代二氯甲烷中进行。

[0159] 接枝共聚物的GPC测量优选在室温下在二氯甲烷中进行,而乙烯基(共)聚合物嵌段的GPC测量优选在室温下在四氢呋喃中进行。

[0160] 模塑料的生产

[0161] 模塑料可以由本发明的接枝共聚物和其它组分如均聚物A和B或具有与均聚物A和B相似的极性或化学结构的聚合物以及任选的其它组分来生产。

[0162] 本发明的热塑性模塑料可以例如通过以已知方式混合组合物的各个成分并在优选180℃至320℃,特别优选200℃至300℃,非常特别优选240℃至290℃的温度下在常规设备如内部捏合机、挤出机和双螺杆挤出机中熔融配混和熔融挤出来生产。

[0163] 该过程在本申请的上下文中通常称为配混。

[0164] 因此,“模塑料”应理解为是指组合物的成分经过熔融配混和熔融挤出后获得的产物。

[0165] 组合物的各个成分可以以已知方式依次或同时混合,并且可在约20℃(室温)或更高的温度下混合。这意味着,例如一些成分可以通过挤出机的主进料口计量加入,其余成分稍后在配混方法中通过侧挤出机供应。

[0166] 本发明的另一主题是所得的模塑料。

[0167] 本发明的模塑料可用于生产模制品。这些可以通过例如注射成型、挤出和吹塑方法生产。另一种加工形式是通过深拉由先前生产的板或膜生产模制品。本发明的模塑料特别适合于通过挤出、吹塑和深拉方法加工。

[0168] 还可以将组合物的成分直接计量加入注射成型机的输送挤出机中,在输送挤出机中生产本发明的模塑料,并通过将所述模塑料相应地排放到注射成型模具中而将模塑料直接加工成模制品(配混注射成型)。

[0169] 因此,本发明的另一主题是可由本发明的组合物或本发明的模塑料获得的或包含此类模塑料的模制品。

[0170] 本发明的进一步实施方案描述如下:

[0171] 1.具有通用结构$B-(A)_{ns}$的接枝共聚物,其由两种具有不同化学组成的聚合物A和B的嵌段组成,其中一种聚合物是选自聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚酯和聚酰胺的缩聚聚合物,另一种聚合物是由至少一种乙烯基单体制成的聚合物,

[0172] 其特征在于

[0173] (i)聚合物B的嵌段的数均分子量$M_n(B)$为至少13kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,

[0174] (ii)接枝共聚物中侧链的数量n_s为至少3且最大15,通过NMR波谱法测定,

[0175] (iii)聚合物A的嵌段的数均分子量M_n(A)为至少1.5kg/mol且最大15kg/mol,通过凝胶渗透色谱法和NMR波谱法的组合测定,并且

[0176] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

[0177] 2.根据实施方案1所述的接枝共聚物,其中聚合物A选自芳族聚碳酸酯、芳族聚酯碳酸酯和芳族聚酯。

[0178] 3.根据实施方案1或2所述的接枝共聚物,其中聚合物A是芳族聚碳酸酯。

[0179] 4.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中聚合物B是由选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、丙烯腈、丙烯酸酯、丙烯酸酯衍生物、烯烃、马来酰亚胺和马来酰亚胺衍生物中的一种或多种不同乙烯基单体制成的聚合物。

[0180] 5.根据实施方案4所述的接枝共聚物,其中所述乙烯基单体选自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯烃。

[0181] 6.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s为至少4。

[0182] 7.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s为至少5。

[0183] 8.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)为至少3.0kg/mol。

[0184] 9.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(B)为至少20kg/mol。

[0185] 10.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(B)为至少23kg/mol。

[0186] 11.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中存在以下特征:

[0187] (i)M_n(B)为至少23kg/mol,

[0188] (ii)n_s为至少5,

[0189] (iii)M_n(A)为至少3.0kg/mol,

[0190] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

[0191] 12.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s为至少6。

[0192] 13.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)为至少4.5kg/mol。

[0193] 14.根据前述权利要求中任一项所述的接枝共聚物,其中存在以下特征:

[0194] (i)M_n(B)为至少23kg/mol,

[0195] (ii)n_s为至少6,

[0196] (iii)M_n(A)为至少4.5kg/mol,

[0197] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

[0198] 15.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中$M_n(A) \cdot n_s/[M_n(B)+M_n(A) \cdot n_s]$为0.25至0.75。

[0199] 16.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中$M_n(A) \cdot n_s/[M_n(B)+M_n(A) \cdot n_s]$为0.40至0.70。

[0200] 17.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中存在以下特征:

[0201] (i)M_n(B)为至少23kg/mol,

[0202] (ii)n_s为至少6,

[0203] (iii)M_n(A)为至少4.5kg/mol,

[0204] (iv)n_s乘以M_n(A)为至少13kg/mol。

[0205] (v)$M_n(A) \cdot n_s/[M_n(B)+M_n(A) \cdot n_s]$为0.40至0.70。

[0206] 18.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)为至少5.3kg/mol。

[0207] 19.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(B)为至少30kg/mol。

[0208] 20.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)·n_s/[M_n(B)+M_n(A)·n_s]为0.40至0.60。

[0209] 21.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s乘以M_n(A)为至少20kg/mol。

[0210] 22.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s乘以M_n(A)为至少30kg/mol。

[0211] 23.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s乘以M_n(A)为至少35kg/mol。

[0212] 24.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s为最大12。

[0213] 25.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s为最大10。

[0214] 26.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s为最大8。

[0215] 27.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)为最大12kg/mol。

[0216] 28.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)为最大9kg/mol。

[0217] 29.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(A)为最大8kg/mol。

[0218] 30.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(B)为最大200kg/mol。

[0219] 31.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(B)为最大100kg/mol。

[0220] 32.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中M_n(B)为最大50kg/mol。

[0221] 33.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s乘以M_n(A)为最大120kg/mol。

[0222] 34.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s乘以M_n(A)为最大80kg/mol。

[0223] 35.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中n_s乘以M_n(A)为最大50kg/mol。

[0224] 36.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中接枝共聚物的结构选自双末端接枝和中心接枝。

[0225] 37.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物,其中接枝共聚物的结构为中心接枝的。

[0226] 38.根据前述实施方案任一项所述的接枝共聚物用于降低包含聚合物A和B的混合物或具有类似极性的聚合物的混合物中的相界面张力的用途。

[0227] 39.聚合物组合物,其包含聚合物A和B以及作为组分C的根据前述实施方案1至37中任一项所述的接枝共聚物,其中聚合物A和B具有与根据组分C的接枝共聚物中的聚合物A和B的嵌段相同的化学结构。

[0228] 40.根据实施方案39所述的聚合物组合物,其中基于组合物中聚合物A和B的总和计的聚合物组合物中的聚合物A的质量比例与根据组分C的接枝共聚物中的接枝支链的质量比例之比为0.6至1.4。

[0229] 41.根据实施方案40所述的聚合物组合物,其中所述比率为0.7至1.3。

[0230] 42.根据实施方案40所述的聚合物组合物,其中所述比率为0.8至1.2。

[0231] 43.根据实施方案39至42中任一项所述的聚合物组合物,其中接枝共聚物的使用

浓度为0.1至20重量%。

[0232] 44.根据实施方案39至42中任一项所述的聚合物组合物,其中接枝共聚物的使用浓度为1.0至10重量%。

[0233] 45.根据实施方案39至42中任一项所述的聚合物组合物,其中接枝共聚物的使用浓度为2至5重量%。

[0234] 46.由根据实施方案39至45中任一项所述的组合物获得的模塑料。

[0235] 47.包含根据实施方案39至45中任一项所述的组合物的模制品。

[0236] 48.由根据实施方案46所述的模塑料制成的模制品。

实施例

[0237] 界面张力的模拟

[0238] 通过计算机辅助模拟研究了由两种不同聚合物A和B的嵌段形成的接枝共聚物的结构对由均聚物A和B组成的聚合物共混物中的相界面处的界面张力的影响。使用耗散粒子动力学模拟。模拟使用开源程序LAMMPS("LAMMPS-一种灵活的模拟工具,用于在原子、中观和连续尺度上进行基于粒子的材料建模",A.P.Thompson,H.M.Aktulga,R.Berger,D.S.Bolintineanu,W.M.Brown,P.S.Crozier,P.J.in't Veld,A.Kohlmeyer,S.G.Moore,T.D.Nguyen,R.Shan,M.J.Stevens,J.Tranchida,C.Trott,S.J.Plimpton,Comp Phys Comm,271(2022)10817)进行。

[0239] 进行模拟中的操作如下所示。为了简化语言,部分解释以现在时态书写,但指的是实际进行的操作。

[0240] 在耗散粒子动力学("dissipative particledynamics"=DPD)模拟中,相对大的分子(在本例中为聚合物)由珠("珠")建模,其通过成对相互作用势相互作用。DPD模拟中的一个珠代表由多个聚合物单体单元组成的簇。这些珠根据牛顿运动公式在它们的相互作用力的影响下运行。作用在每个珠上的总力由保守力、耗散力和随机力的总和表示。模拟使用以下特征变量:r_c长度单位("截止距离"),m质量单位,k_BT能量单位(其中k_b是玻尔兹曼常数,T是温度)和$t_{dpd}=r_c\sqrt{m/k_BT}$时间单位。

[0241] 在下文中,形成均聚物A和B的珠分别称为a和b。形成接枝共聚物的相应嵌段的珠也同样如此。这通过三个特征变量(l_b、l_s和n_s)简化了对接枝共聚物的表征。l_b是形成接枝共聚物主链("主链")的珠数,因此是其分子量的量度。l_s是形成接枝支链的珠数,因此是其分子量的量度。n_s是接枝到接枝共聚物主链上的侧链(接枝支链)的数量,其中在模拟中,这些侧链除了下面定义的三种特定分子结构(ii)至(iv)之外始终以等距分布地接枝在整个接枝共聚物主链上。术语"接枝支链"和"侧链"在此同义使用。

[0242] 因此,在模拟中研究的此类接枝共聚物的一个特别实施方案是均匀等距接枝的接枝共聚物。在此类接枝共聚物中,接枝支链均匀等距地分布在整个接枝共聚物主链上。因此,这会产生侧链之间的距离I_{sp}(以珠的数量为单位),该距离通过公式$I_{sp}=1+[(l_b-n_s)/(n_s+1)]$计算。

[0243] 在本申请的实施例中,已为此类均匀等距接枝的接枝共聚物定义了特定的命名法:例如,命名法$b_{31}(a_4)_3$表示由31个b型珠组成的接枝共聚物主链形成的接枝共聚物,其中3个嵌段(分别由4个a型珠形成)以等距分布地接枝到该共聚物主链上。图2使用接枝共聚物

$b_{31}(a_4)_3$为例示意性地示出了模拟所基于的此类均匀等距接枝的接枝共聚物的结构。因此，图2中示例性示出的接枝共聚物分子$b_{31}(a_4)_3$由总共31个b型珠和3·4＝12个a型珠组成。

[0244] 在本发明中进行的DPD模拟中，选择珠的尺寸，以使得a型和b型珠的质量在单体单元的分子质量允许的范围内尽可能相似，即a型和b型珠的分子质量基本相同。因此，这在接枝共聚物中产生聚合物嵌段A和B的质量比例，该质量比例基本对应于接枝共聚物中a型和b型珠的比例。由聚合物A的接枝共聚物主链和聚合物嵌段B的接枝支链组成的接枝共聚物分子中的b型珠的比例根据公式式$x=n_s \cdot l_s/(l_b+n_s \cdot l_s)$计算。

[0245] 在本发明中，根据图2中的结构，对不同的均匀等距接枝的接枝共聚物进行了DPD模拟，其中n_s、l_s和l_b的值系统地变化。

[0246] 此外，还模拟了接枝共聚物结构并进行了相互比较，其中共聚物主链的分子量、接枝支链的数量以及接枝支链的分子量保持不变，分别为$l_b=47$、$l_s=8$和$n_s=11$，但接枝支链在共聚物主链上的排列(即接枝)分布不同。除了具有图1所示结构的接枝共聚物(i)(其中接枝支链均匀且等距地排列在共聚物主链上(“均匀等距接枝”))外，还模拟了分别具有侧链间距为$I_{sp}=1$的接枝共聚物，(ii)其中所有11个接枝支链完全排列在接枝共聚物主链的一端(“单末端接枝”)，(iii)其中总共11个接枝支链中分别5个和6个排列在接枝共聚物主链的两端(“双末端接枝”)，以及(iv)其中所有11个接枝支链排列在接枝共聚物的接枝共聚物主链的中心(“中心接枝”)。图1中示意性描绘了这三种特定的接枝共聚物(ii)至(iv)的分子结构，并与均匀等距接枝共聚物(i)的结构进行了比较。根据上述命名法定义，四种接枝共聚物(i)至(iv)可描述如下，其中方括号在每种情况下均包含均聚物嵌段或接枝共聚物嵌段的连续部分：

[0247] (i)$b_{47}(a_8)_{11}$

[0248] (ii)$[b_{11}(a_8)_{11}]-[b_{36}]$

[0249] (iii)$[b_5(a_8)_5]-[b_{36}]-[b_6(a_8)_6]$

[0250] (iv)$[b_{18}]-[b_{11}(a_8)_{11}]-[b_{18}]$

[0251] 在均聚物A和B的双相共混物中由聚合物A和B嵌段形成的接枝共聚物所带来的相增容效率的模拟包括以下步骤：

[0252] 1.模拟盒中形成分子的起始配置

[0253] 方法步骤1包括以下两个子步骤：

[0254] 1.1首先通过形成这些聚合物的珠的坐标分别规定A型和B型均聚物分子以及由聚合物A和B嵌段形成的接枝共聚物分子的笛卡尔坐标。此处将两个珠之间的初始键长设定为值$0.2 \cdot r_c$。在模拟过程中，键长会受到相互作用力的影响而发生变化，即模拟的平衡状态下的最终键长通常与模拟开始状态下的值不对应。

[0255] 1.2总共162000个DPD珠在一个周期性的盒子(盒子的尺寸为$30 \times 30 \times 60 \ \ r_c^3$)中以基本均匀随机的方式分布，其中避免分子重叠。这导致珠密度为$3 \ \ r_c^{-3}$，根据一般专家经验，这准确反映流体的热力学。此处描绘的起始配置具有$0.5r_c$的距离容差。在此方法步骤1.2中，选择均聚物分子A和B的数量，以使得两种均聚物的质量浓度相等，即模拟是在均聚物A和B的共混物(其中均聚物的质量比例分别为50重量％)中进行的。复制来自方法步骤1.1的A型和B型聚合物分子，并将其分别放置在模拟盒的不同半部分中。对于两种均聚物A和B，在模拟中使用由每种情况下60个珠组成的分子。然后将$n_c=200$个具有各自结构的接

枝共聚物分子放置在均聚物A和B之间的界面附近。通过该起始配置,加速了DPD模拟期间界面中热力学平衡状态的形成。在每次模拟中,所有200个接枝共聚物分子在每种情况下选择的n_s、l_s和l_b的值以及接枝主链上接枝支链的空间分布方面具有相同的结构。

[0256] 2.模拟直至热力学平衡状态的聚合物分子动力学

[0257] DPD珠的位置和脉冲是在连续相空间中以离散时间间隔步骤计算的。这里通过一种算法模拟运动,该算法以数字方式求解经典牛顿运动公式(4)

[0258] $$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \frac{\boldsymbol{P}_i}{m_i} \text{ 和 } \dot{\boldsymbol{P}}_i = \boldsymbol{f}_i \quad (4)。$$

[0259] 在公式(4)中,f_i是通过其它珠的总和作用于质量m_i的珠i上的力,P_i是该珠子的冲量。采用Verlet算法对公式(1)进行逐步数值积分。

[0260] 由所有其它珠共同作用于珠i上的力f_i这里用公式(5)来描述,它是模拟盒中珠i与各自的其它珠j的成对相互作用力F_{ij}的总和,其中这些成对相互作用力包括保守力分量F_{ij}^C、耗散力分量$\boldsymbol{F}_{ij}^D$和随机力分量F_{ij}^R:

$$\boldsymbol{f}_i = \sum_{i\neq j}\left(\boldsymbol{F}_{ij}^C + \boldsymbol{F}_{ij}^D + \boldsymbol{F}_{ij}^R\right) \quad (5)$$

[0261] 耗散力分量$\boldsymbol{F}_{ij}^D = -\eta\omega^D(\boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{v}_{ij}\boldsymbol{e}_{ij})\boldsymbol{e}_{ij}$和随机力分量$\boldsymbol{F}_{ij}^R = \sigma\omega^R(\boldsymbol{r}_{ij})\xi_{ij}\Delta t^{-1/2}\boldsymbol{e}_{ij}$共同充当恒温器,其中η和σ代表摩擦参数和噪声幅度,其中$\eta=\sigma^2/2k_BT$;$r_{ij}=r_i-r_j$、$v_{ij}=v_i-v_j$作为珠i和j的相对速度,$e_{ij}=r_{ij}/r_{ij}$。$\omega^D(r_{ij})$和$\omega^R(r_{ij})$分别是耗散力分量和随机力分量的位置相关加权函数。ξ_{ij}是高斯分布的随机数,其对于每个时间间隔Δt内珠i和j的各自相互作用,其平均值为零。在本申请进行的模拟中,选择$\omega^D(r_{ij})=[\omega^R(r_{ij})]^2$和σ=3。保守力分量$F_{ij}^C = \alpha_{ij}(1-r_{ij}/r_c)\boldsymbol{e}_{ij}\ \ (r_{ij}<r_c)$是排斥的,通过排斥参数$\alpha_{ij}$定义。

[0262] 聚合物A和B之间的排斥参数α_{AB}可根据公式(6)与Flory-Huggins参数χ_{AB}关联。

[0263] $$\alpha_{AB}=\alpha_{AA}+3.27\chi_{AB} \quad (6)$$

[0264] α_{AA}和α_{BB}是化学性质相同的分子(即A与A或B与B)的排斥参数,其中通过在此使用的$\alpha_{AA}=\alpha_{BB}=25\ k_BTr_c^{-1}$的值,基于经验尽可能最佳地表示流体的压缩率。$\alpha_{AB}$值越高,表示聚合物物类A和B的不相容性越高,即排斥力越大。

[0265] 在本申请所基于的模拟中,通过谐振子弹簧力$\boldsymbol{F}_{ij}^S = -C\boldsymbol{r}_{ij}$,对同一聚合物分子的两个直接相邻珠之间的结合相互作用建模,其中$C=4.0\ k_BTr_c^{-2}$是谐振子的弹簧常数。

[0266] 模拟一直进行到模拟系统的均方回转半径随时间保持恒定,其中该恒定性被选为达到平衡状态的标准。达到平衡状态后,计算2×10^6个进一步的模拟步骤($\Delta t=0.06t_{dpd}$)。以这种方式生成的平衡配置用于在步骤4(如下所述)中确定界面张力γ。

[0267] 3.分配给真实聚合物体系("映射")

[0268] "映射"是指模拟方法的步骤,其中将a型和b型珠以及排斥参数α_{AB}分配给真实聚合物物类或真实聚合物物类的低聚物单元。

[0269] 在模拟中,组成用于模拟的聚合物的每个珠代表各自聚合物的低聚物单元,即由数量n的单体单元形成的结构单元。当将具体的真实聚合物分配给抽象聚合物体系时,可以为各个聚合物给出具体的n值,其中该值对于具有不同摩尔质量的重复单元的化学不同聚合物而言变化。n的确定在框架条件下进行,即组成用于模拟的均聚物和接枝共聚物的a型

和b型珠具有大致相同的体积和因此具有大致相同的质量。

[0270] 在“映射”的第二步中,可以由Flory-Huggins参数χ_{AB}根据公式(6)确定具体的AB聚合物体系的排斥参数值α_{AB}。在“映射”的第一步中将由n个单体单元形成的各自聚合物A和B的具体低聚物单元分配给每个a型和b型珠之后,χ_{AB}的值使用COSMO-RS模型确定。为此,对于聚合物A和B的由n个单体单元形成的低聚物单元的等摩尔混合物通过COSMO-RS模型和以量子化学方式借助Biova COSMOtherm2019(Dassault Systèmes)软件计算所述混合物中A的活度系数γ_A。然后由该活度系数γ_A根据公式(7)计算Flory-Huggins参数

[0271] $$\chi_{AB}=\frac{V_{tot}}{x_A V_A}\sqrt{\ln\gamma_A-\ln\left(1-\frac{x_A V_A}{V_{tot}}\right)-\left(1-\frac{1}{\frac{V_B}{V_A}}\right)\frac{x_A V_A}{V_{tot}}} \quad (7)。$$

[0272] 在公式(7)中,x_A表示混合物中A的摩尔比例(在我们的情况中因此为$x_A=0.5$),V_A和V_B分别是物类A和B的体积,并且$V_{tot}=V_A+V_B$。

[0273] COSMO-RS(“用于真实溶剂的类似导体的筛选模型”)是一种本领域技术人员所熟知的基于量子化学的平衡热力学模拟方法,其用于预测流体中的化学势。本领域技术人员已知COSMO-RS模型的细节及其对本申请中的问题的应用,例如来自A.Klamt的综述文章“The COSMO and COSMO-RS solvationmodels”,WIREs ComputMol Sci 2018,8:e1338.doi:10.1002/wcms.1338和其中引用的工作。

[0274] 由此,分配(映射)两种不同的聚合物体系,然后进行DPD模拟:

[0275] 体系1:聚合物B(接枝主链)=聚苯乙烯,聚合物A(接枝支链)=基于双酚A的聚碳酸酯

[0276] 体系2:聚合物B(接枝主链)=聚丙烯,聚合物A(接枝支链)=基于双酚A的聚碳酸酯

[0277] 对于这两个体系,“映射”过程根据表1对于100℃的温度给出α_{AB}值和a型(M_a)和b型(M_b)珠的摩尔质量,其作为模拟的基础。

[0278] 表1

[0279]

接枝主链	接枝支链	α_{AB}	$M_b[gmol^{-1}]$	$M_a[gmol^{-1}]$
聚苯乙烯	聚碳酸酯	28	668	792
聚丙烯	聚碳酸酯	35	717	792

[0280] 使用根据表1的A型和B型珠的摩尔质量,可以通过乘法将接枝主链中的珠数量l_b和接枝支链中的珠数量l_s换算为接枝主链的摩尔质量M_n(B)和接枝支链的摩尔质量M_n(A)。

[0281] 4.由DPD模拟的平衡配置确定界面张力和接枝共聚物作为相增容剂的效率

[0282] 由方法步骤3中得到的平衡构型根据公式(8)确定界面张力γ

[0283] $$\gamma=\left\langle\frac{L_z}{2}\left[P_{zz}-\frac{1}{2}(P_{xx}+P_{yy})\right]\right\rangle \quad (8)。$$

[0284] P_{xx}、P_{yy}和P_{zz}是压力张量的对角分量,其根据公式(9)计算

[0285] $$P_{kk}=\frac{1}{V}\left(\sum_{i=1}^{N} m_i v_{ik} v_{jk}+\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} F_{ijk} r_{ijy}\right) \quad (9),$$

[0286] 其中N是珠的总数并且$V=L_x\times L_y\times L_z$是模拟盒的体积。

[0287] 以类似的方式对于在不存在接枝共聚物分子的情况下的均聚物A和B的类似共混物,即对于不相容共混物而言确定的界面张力γ_0用作确定各自接枝共聚物的相增容剂效

率E＝(1-γ/γ$_0$)时的参考。

[0288] 表2和表3显示了不同接枝共聚物结构所得的相增容剂效率E。这里改变了侧链的数量(n_s)、主链的分子量M_n(B)和单个侧链的分子量M_n(A)。由此还可以分别计算出接枝共聚物的分子量(由M_n(B)+n_s乘以M_n(A))、M_n(A)乘以n_s以及侧链在接枝共聚物中所占的摩尔质量比例(以重量%表示)(接枝支链的质量比例)。对具有由聚苯乙烯(PS,表2)或聚丙烯(PP,表3)组成的主链的接枝共聚物进行模拟。两种情况下的侧链均由基于双酚A的聚碳酸酯形成。

[0289] 表4显示了在对于每个接枝共聚物体系而言相同的主链和侧链的分子量M_n的情况下根据上面使用的名称(i)至(iv)的接枝结构的影响。所有根据结构(i)至(iv)的接枝共聚物在此具有11个侧链。研究既以聚苯乙烯、又以聚丙烯作为接枝共聚物主链并在所有情况下以基于双酚A的聚碳酸酯作为侧链进行。

[0290] 表2:以聚苯乙烯(PS)为主链的均匀等距接枝的接枝共聚物以及模拟E值

[0291]

编号	主链	n_s	M_n(B)(主链)[kg/mol]	M_n(A)(接枝支链)[kg/mol]	M_n(A) x n_s(接枝支链,总计)[kg/mol]	M_n(接枝共聚物)[kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
1	PS	6	42.1	6.3	38.0	80.1	0.47	67
2	PS	6	31.4	6.3	38.0	69.4	0.55	63
3	PS	6	26.1	6.3	38.0	64.1	0.59	56
4	PS	11	42.1	6.3	69.7	111.8	0.62	53
5	PS	11	20.7	5.5	61.0	81.7	0.75	51
6	PS	3	42.1	6.3	19.0	61.1	0.31	50
7	PS	7	20.7	5.5	38.8	59.5	0.65	49
8	PS	6	20.7	6.3	38.0	58.7	0.65	48
9	PS	11	42.1	3.2	34.8	76.9	0.45	47

[0292]

10	PS	9	20.7	5.5	49.9	70.6	0.71	46
11	PS	11	31.4	6.3	69.7	101.1	0.69	45
12	PS	11	26.1	6.3	69.7	95.7	0.73	43
13	PS	11	31.4	3.2	34.8	66.2	0.53	42
14	PS	5	20.7	5.5	27.7	48.4	0.57	42
15	PS	11	20.7	3.2	34.8	55.6	0.63	41
16	PS	6	31.4	3.2	19.0	50.4	0.38	41
17	PS	4	20.7	6.3	25.3	46.1	0.55	41
18	PS	6	15.4	6.3	38.0	53.4	0.71	40
19	PS	11	26.1	3.2	34.8	60.9	0.57	39
20	PS	11	20.7	6.3	69.7	90.4	0.77	38
21	PS	6	42.1	3.2	19.0	61.1	0.31	38
22	PS	3	31.4	6.3	19.0	50.4	0.38	38
23	PS	4	20.7	7.1	28.5	49.2	0.58	38
24	PS	6	26.1	3.2	19.0	45.1	0.42	36
25	PS	4	20.7	7.9	31.7	52.4	0.60	36
26	PS	4	20.7	5.5	22.2	42.9	0.52	36
27	PS	11	20.7	2.4	26.1	46.8	0.56	34
28	PS	6	20.7	3.2	19.0	39.7	0.48	33

[0293] 表2续

[0294]

编号	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
29	PS	4	20.7	4.8	19.0	39.7	0.48	33
30	PS	3	26.1	6.3	19.0	45.1	0.42	33
31	PS	7	20.7	2.4	16.6	37.3	0.45	33
32	PS	11	42.1	1.6	17.4	59.5	0.29	32
33	PS	9	20.7	2.4	21.4	42.1	0.51	32
34	PS	11	31.4	1.6	17.4	48.8	0.36	32
35	PS	3	20.7	6.3	19.0	39.7	0.48	31
36	PS	6	15.4	3.2	19.0	34.4	0.55	30
37	PS	3	15.4	6.3	19.0	34.4	0.55	30
38	PS	11	15.4	6.3	69.7	85.1	0.82	30
39	PS	4	20.7	4.0	15.8	36.5	0.43	30
40	PS	11	20.7	1.6	17.4	38.1	0.46	30
V41	PS	6	10.0	6.3	38.0	48.0	0.79	27
V42	PS	3	42.1	3.2	9.5	51.6	0.18	27
V43	PS	1	42.1	6.3	6.3	48.4	0.13	27
V44	PS	3	26.1	3.2	9.5	35.6	0.27	27

[0295]

V45	PS	3	31.4	3.2	9.5	40.9	0.23	26
V46	PS	3	15.4	3.2	9.5	24.9	0.38	26
V47	PS	6	10.0	1.6	9.5	19.5	0.49	24
V48	PS	4	20.7	3.2	12.7	33.4	0.38	24
V49	PS	6	42.1	1.6	9.5	51.6	0.18	23
V50	PS	6	10.0	3.2	19.0	29.0	0.65	23
V51	PS	11	10.0	1.6	17.4	27.4	0.63	23
V52	PS	11	20.7	0.8	8.7	29.4	0.30	22
V53	PS	6	7.3	3.2	19.0	26.4	0.72	22
V54	PS	4	7.3	4.8	19.0	26.4	0.72	22
V55	PS	1	31.4	6.3	6.3	37.7	0.17	22
V56	PS	4	7.3	7.9	31.7	39.0	0.81	22

[0296] 表2续

[0297]

编号	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
V57	PS	6	20.7	1.6	9.5	30.2	0.31	22
V58	PS	3	20.7	3.2	9.5	30.2	0.31	22
V59	PS	4	20.7	2.4	9.5	30.2	0.31	22
V60	PS	3	10.0	6.3	19.0	29.0	0.65	21
V61	PS	3	10.0	3.2	9.5	19.5	0.49	21
V62	PS	6	31.4	1.6	9.5	40.9	0.23	21
V63	PS	4	7.3	4.0	15.8	23.2	0.68	21
V64	PS	4	7.3	3.2	12.7	20.0	0.63	21
V65	PS	3	7.3	3.2	9.5	16.9	0.56	21
V66	PS	4	7.3	2.4	9.5	16.9	0.56	21
V67	PS	6	26.1	1.6	9.5	35.6	0.27	21
V68	PS	1	7.3	6.3	6.3	13.7	0.46	21
V69	PS	3	7.3	6.3	19.0	26.4	0.72	20
V70	PS	1	26.1	6.3	6.3	32.4	0.20	20
V71	PS	1	15.4	6.3	6.3	21.7	0.29	20
V72	PS	4	20.7	1.6	6.3	27.0	0.23	20
V73	PS	3	20.7	2.4	7.1	27.8	0.26	20
V74	PS	11	10.0	3.2	34.8	44.9	0.78	20
V75	PS	3	7.3	1.6	4.8	12.1	0.39	19
V76	PS	6	15.4	1.6	9.5	24.9	0.38	19
V77	PS	6	7.3	6.3	38.0	45.4	0.84	18
V78	PS	4	7.3	7.1	28.5	35.9	0.80	18
V79	PS	7	20.7	0.8	5.5	26.3	0.21	18
V80	PS	1	10.0	6.3	6.3	16.4	0.39	17
V81	PS	4	7.3	5.5	22.2	29.5	0.75	17
V82	PS	1	31.4	3.2	3.2	34.6	0.09	17
V83	PS	5	20.7	0.8	4.0	24.7	0.16	16

[0298]

V84	PS	3	42.1	1.6	4.8	46.8	0.10	16
V85	PS	4	7.3	1.6	6.3	13.7	0.46	16

[0299] 表2续

[0300]

编号	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
V86	PS	3	26.1	1.6	4.8	30.8	0.15	16
V87	PS	3	31.4	1.6	4.8	36.1	0.13	16
V88	PS	1	20.7	6.3	6.3	27.0	0.23	16
V89	PS	3	10.0	1.6	4.8	14.8	0.32	16
V90	PS	9	20.7	0.8	7.1	27.8	0.26	15
V91	PS	1	10.0	3.2	3.2	13.2	0.24	15
V92	PS	1	20.7	3.2	3.2	23.9	0.13	15
V93	PS	4	20.7	0.8	3.2	23.9	0.13	15
V94	PS	1	7.3	3.2	3.2	10.5	0.30	15
V95	PS	4	7.3	0.8	3.2	10.5	0.30	15
V96	PS	1	42.1	3.2	3.2	45.3	0.07	14
V97	PS	11	7.3	3.2	34.8	42.2	0.83	14
V98	PS	3	15.4	1.6	4.8	20.1	0.24	14
V99	PS	3	20.7	1.6	4.8	25.5	0.19	13
V100	PS	4	7.3	6.3	25.3	32.7	0.78	13
V101	PS	6	7.3	1.6	9.5	16.9	0.56	13
V102	PS	11	10.0	6.3	69.7	79.7	0.87	13
V103	PS	11	7.3	1.6	17.4	24.8	0.70	12
V104	PS	1	26.1	3.2	3.2	29.2	0.11	12
V105	PS	1	15.4	3.2	3.2	18.5	0.17	12
V106	PS	11	7.3	6.3	69.7	77.0	0.90	12
V107	PS	1	20.7	2.4	2.4	23.1	0.10	11
V108	PS	1	20.7	1.6	1.6	22.3	0.07	10
V109	PS	1	20.7	5.5	5.5	26.3	0.21	10
V110	PS	1	26.1	1.6	1.6	27.6	0.06	10
V111	PS	1	31.4	1.6	1.6	33.0	0.05	9
V112	PS	3	20.7	0.8	2.4	23.1	0.10	9
V113	PS	1	10.0	1.6	1.6	11.6	0.14	9
V114	PS	1	15.4	1.6	1.6	16.9	0.09	9

[0301] 表2续

[0302]

编号	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
V115	PS	1	42.1	1.6	1.6	43.7	0.04	8
V116	PS	1	7.3	1.6	1.6	8.9	0.18	5
V117	PS	1	20.7	0.8	0.8	21.5	0.04	5

[0303] 表3:以聚丙烯(PP)为主链的均匀等距接枝的接枝共聚物以及模拟E值

[0304]

编号	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
118	PP	6	45.2	6.3	38.0	83.2	0.46	82
119	PP	11	45.2	6.3	69.7	114.9	0.61	78
120	PP	11	22.2	5.5	61.0	83.2	0.73	77
121	PP	11	45.2	3.2	34.8	80.0	0.44	75
122	PP	9	22.2	5.5	49.9	72.1	0.69	74
123	PP	4	22.2	7.1	28.5	50.7	0.56	73
124	PP	11	22.2	3.2	34.8	57.1	0.61	66
125	PP	4	22.2	7.9	31.7	53.9	0.59	65
126	PP	7	22.2	5.5	38.8	61.0	0.64	63
127	PP	6	45.2	3.2	19.0	64.2	0.30	62
128	PP	4	22.2	6.3	25.3	47.6	0.53	62
129	PP	11	22.2	6.3	69.7	91.9	0.76	58
130	PP	5	22.2	5.5	27.7	49.9	0.55	54
131	PP	11	22.2	1.6	17.4	39.7	0.44	53
132	PP	11	45.2	1.6	17.4	62.6	0.28	53
133	PP	4	22.2	5.5	22.2	44.4	0.50	51
134	PP	6	22.2	6.3	38.0	60.2	0.63	51
135	PP	3	22.2	5.5	16.6	38.9	0.43	46
136	PP	6	22.2	3.2	19.0	41.2	0.46	37
137	PP	4	22.2	4.8	19.0	41.2	0.46	37

[0305] 表3续

[0306]

编号	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
138	PP	3	45.2	6.3	19.0	64.2	0.30	31
139	PP	4	22.2	4.0	15.8	38.1	0.42	30
V140	PP	3	45.2	3.2	9.5	54.7	0.17	29
V141	PP	6	7.9	6.3	38.0	45.9	0.83	29
V142	PP	4	7.9	7.9	31.7	39.6	0.80	29
V143	PP	6	22.2	1.6	9.5	31.7	0.30	27
V144	PP	4	7.9	7.1	28.5	36.4	0.78	27
V145	PP	11	7.9	3.2	34.8	42.7	0.82	27
V146	PP	4	7.9	6.3	25.3	33.2	0.76	26
V147	PP	4	7.9	5.5	22.2	30.1	0.74	24
V148	PP	3	45.2	1.6	4.8	49.9	0.10	22
V149	PP	4	22.2	3.2	12.7	34.9	0.36	21

V150	PP	11	7.9	1.6	17.4	25.3	0.69	20
V151	PP	11	7.9	6.3	69.7	77.6	0.90	20
V152	PP	6	7.9	3.2	19.0	26.9	0.71	18
V153	PP	4	7.9	4.8	19.0	26.9	0.71	18
V154	PP	4	7.9	4.0	15.8	23.7	0.67	16
V155	PP	6	7.9	1.6	9.5	17.4	0.55	13
V156	PP	3	7.9	6.3	19.0	26.9	0.71	13
V157	PP	4	7.9	3.2	12.7	20.6	0.62	13
V158	PP	3	22.2	1.6	4.8	27.0	0.18	16
V159	PP	1	45.2	6.3	6.3	51.5	0.12	12
V160	PP	3	7.9	3.2	9.5	17.4	0.55	12
V161	PP	3	7.9	1.6	4.8	12.6	0.38	11
V162	PP	4	7.9	1.6	6.3	14.2	0.45	11
V163	PP	1	45.2	1.6	1.6	46.8	0.03	11
V164	PP	1	45.2	3.2	3.2	48.3	0.07	10
V165	PP	3	22.2	3.2	9.5	31.7	0.30	16
V166	PP	4	22.2	1.6	6.3	28.6	0.22	13

[0307]

[0308] 表3续

编号	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
V167	PP	1	7.9	6.3	6.3	14.2	0.45	9
V168	PP	1	22.2	6.3	6.3	28.6	0.22	12
V169	PP	7	22.2	0.8	5.5	27.8	0.20	10
V170	PP	1	22.2	3.2	3.2	25.4	0.12	10
V171	PP	4	7.9	0.8	3.2	11.1	0.29	8
V172	PP	1	7.9	3.2	3.2	11.1	0.29	8
V173	PP	1	7.9	1.6	1.6	9.5	0.17	7
V174	PP	4	22.2	0.8	3.2	25.4	0.12	10
V175	PP	11	22.2	0.8	8.7	30.9	0.28	10
V176	PP	9	22.2	0.8	7.1	29.4	0.24	9
V177	PP	3	22.2	0.8	2.4	24.6	0.10	9
V178	PP	5	22.2	0.8	4.0	26.2	0.15	9
V179	PP	1	22.2	1.6	1.6	23.8	0.07	8
V180	PP	1	22.2	5.5	5.5	27.8	0.20	5
V181	PP	1	22.2	0.8	0.8	23.0	0.03	5

[0309]

[0310] 表4:接枝结构对E的影响

编号	接枝结构	主链	n_s	M_n(B) (主链) [kg/mol]	M_n(A) (接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s (接枝支链, 总计) [kg/mol]	M_n (接枝共聚物) [kg/mol]	接枝支链的质量比例	E
11	均匀等距	PS	11	31.4	6.3	69.7	101.1	0.69	45
182	单末端	PS	11	31.4	6.3	69.7	101.1	0.69	46

[0311]

[0312]

183	中心	PS	11	31.4	6.3	69.7	101.1	0.69	78
184	双末端	PS	11	31.4	6.3	69.7	101.1	0.69	66
185	均匀等距	PP	11	33.7	6.3	69.7	103.4	0.67	72
186	单末端	PP	11	33.7	6.3	69.7	103.4	0.67	52
187	中心	PP	11	33.7	6.3	69.7	103.4	0.67	88
188	双末端	PP	11	33.7	6.3	69.7	103.4	0.67	81

[0313] 表2和表3中的数据表明,仅本发明的接枝共聚物实施方案表现出增加的相增容剂效率,即值$E=(1-\gamma/\gamma_0)$为至少30。

[0314] 此外,表2和表3中的数据评估表明,当$M_n(A)$超过某个值时,该变量值的进一步增加不再带来相增容剂效率的显著进一步改善,即更高的值$E=(1-\gamma/\gamma_0)$。这例如可以从表2中的所有值的E与$M_n(A)$的关系图中可以看出,其中恒定$M_n(B)$为例如20.7kg/mol,恒定n_s为例如4。然而,如上所述,追求的是接枝共聚物在尽可能低的分子量下发挥其有效作用。由此可知,$M_n(A)$不允许大于15kg/mol,以便在良好的增容剂效率E与聚合物熔体中的良好运行性之间实现必要的平衡,从而快速到达相界面。

[0315] 同样,表2和表3中的数据评估表明,当n_s超过某个值时,该变量值的进一步增加不再带来相增容剂效率的显著进一步改善,即更高的值$E=(1-\gamma/\gamma_0)$。这例如可以从表2中的所有值的E与n_s的关系图看出,其中恒定$M_n(B)$为例如20.7kg/mol,恒定$M_n(A)$为例如5.5kg/mol。这同样适用于表3中的所有值的E与n_s的关系图,其中恒定$M_n(B)$为例如22.2kg/mol,恒定$M_n(A)$为例如5.5kg/mol。出于与上面对于$M_n(A)$所述类似的原因,n_s的上限为15,以便获得具有良好相增容剂效率E和聚合物熔体中的良好运行性的接枝共聚物。

[0316] 表2和表3中的数据评估还表明,当积$M_n(A)\times n_s$的值超过约50kg/mol时,该变量值的进一步增加不再带来相增容剂效率的显著进一步改善,即更高的值$E=(1-\gamma/\gamma_0)$。这可以从表2中的所有值的E与$M_n(A)\times n_s$的关系图看出,其中恒定$M_n(B)$为例如20.7kg/mol,或从表3中的所有值可以看出,其中恒定$M_n(B)$为例如22.2kg/mol,甚至在本发明范围内的其它恒定$M_n(B)$值的相应关系图中也明显看出。

[0317] 最后,表2和表3中的数据评估表明,当$M_n(B)$的值超过约50kg/mol时,该变量值的进一步增加不再带来相增容剂效率的显著进一步改善,即更高的值$E=(1-\gamma/\gamma_0)$。这例如可以从表2中的所有值的E与$M_n(B)$的关系图可以看出,其中恒定$M_n(A)$为例如6.3kg/mol,恒定n_s为例如11。

[0318] 当$M_n(B)$、$M_n(A)$、n_s和$M_n(A)\times n_s$高于所述值时,接枝共聚物在平衡状态下的相增容剂效率——如果有的话——仅轻微改善,相反,这些表征接枝共聚物的变量的进一步增加会阻碍所追求的目标;通过接枝共聚物的分子量的最小化可使其在聚合物熔融混合物中的运动性最大化,从而加速达到平衡。

[0319] 表4中的数据表明,具有双末端接枝和特别是中心接枝结构的接枝共聚物与在化学组成、接枝支链数量以及接枝主链和接枝支链的摩尔质量方面相似的具有均匀等距接枝和特别是单末端接枝结构的接枝共聚物相比表现出改善的相增容剂效率,即更高的值$E=(1-\gamma/\gamma_0)$。

[0320] 对于表2中所选的一些模拟实验,评估了达到平衡状态所需的模拟步骤数。该分析的结果如表5所示。

[0321] 表5:所选的实验和模拟步骤数

[0322]

编号	主链	n_s	M_n(B)(主链) [kg/mol]	M_n(A)(接枝支链) [kg/mol]	M_n(A) x n_s(接枝支链,总计) [kg/mol]	M_n(接枝共聚物) [kg/mol]	E	达到平衡的模拟步骤数
4	聚苯乙烯	11	42.1	6.3	69.7	111.8	53	1.6E+06
9	聚苯乙烯	11	42.1	3.2	34.8	76.9	47	1.3E+06
6	聚苯乙烯	3	42.1	6.3	19.0	61.1	50	1.1E+06

[0323] 表5中的数据证实,当M_n(A)、M_n(B)和n_s的值较高时,从而当接枝共聚物的摩尔质量M_n较高和积M_n(A)x n_s的值较高时,需要更多的模拟步骤才能达到稳态平衡状态。转移到真实的聚合物混合物中,这意味着需要更长的时间,直到实现接枝共聚物在混合物中的稳定分布,从而实现组分(即聚合物A和B以及接枝共聚物)的稳定形态。因此,为此必须设定增加混合装置(例如挤出机)中的停留时间,这在许多情况下只能通过设备困难实现或伴有其它缺点(例如对聚合物成分的热损坏)。在此,对达到稳态平衡状态所需的模拟步骤数产生主要影响的是接枝支链的数量n_s(实验4和6);其次M_n(A)的值,即接枝支链的分子量(实验4和9),因此结果特别是积M_n(A)×n_s的值(表5中的所有数据)。

[0324] 因此,从表5中的数据可以推断出如下认知,为了使达到平衡所需的模拟步骤数最小化,或者,转到工业水平,为了使达到这种追求的平衡状态所需的停留时间最小化,建议不要将n_s和M_n(A)的值以及特别是积M_n(A)×n_s的值选择得高于实现追求的相增容剂效率E所绝对必要的值。这种考虑导致这三个特征值的上限值,超过该上限时,相增容剂效率E的改善只会显示出很少或不再显著的改善,但达到为实现该相增容剂效率E而必须建立的平衡状态所需的停留时间会急剧增加。

[0325] 对于具有特定接枝结构(“双末端接枝”和“中心接枝”)的优选接枝共聚物,还进行了关于达到平衡所需的模拟步骤数的相应研究。在此发现了,与具有相同n_s、M_n(A)和M_n(B)值的“均匀等距接枝的”接枝共聚物相比,该结构没有影响,即,在该变量的确定精度范围内,达到平衡所需的模拟步骤数对于所有三种不同的接枝共聚物结构都是相同的。

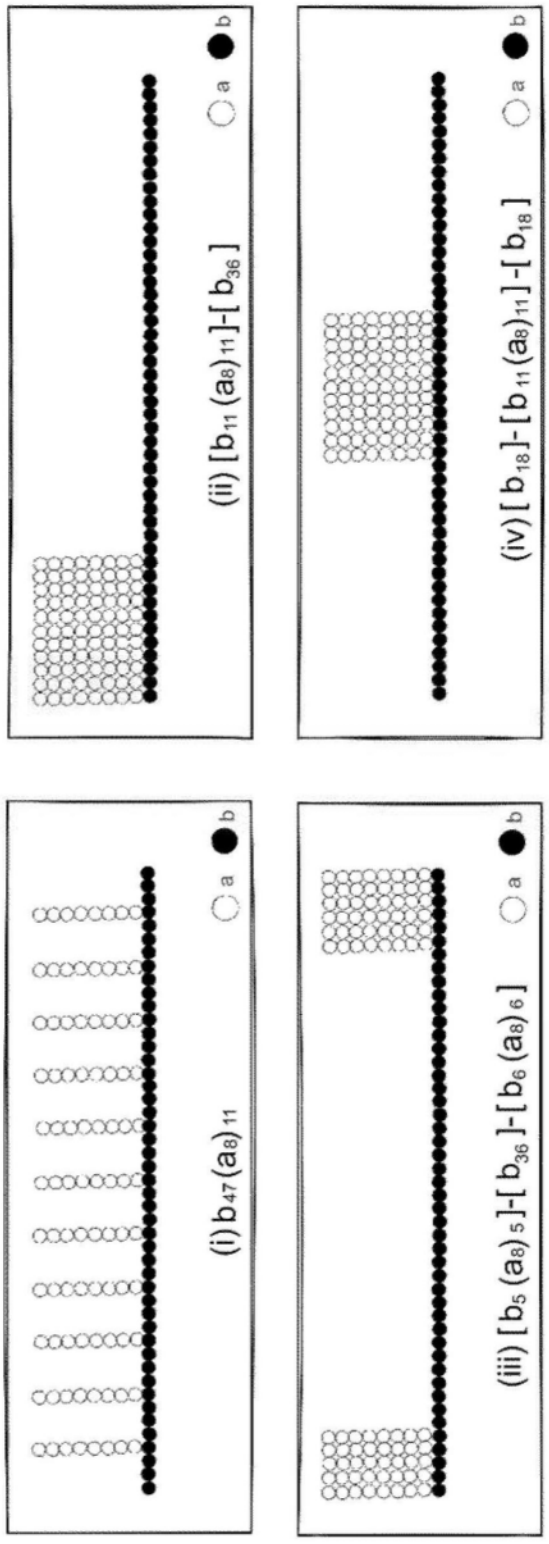

(i) $b_{47}(a_8)_{11}$
(ii) $[b_{11}(a_8)_{11}]$-$[b_{36}]$
(iii) $[b_5(a_8)_5]$-$[b_{36}]$-$[b_6(a_8)_6]$
(iv) $[b_{18}]$-$[b_{11}(a_8)_{11}]$-$[b_{18}]$
a
b

图1

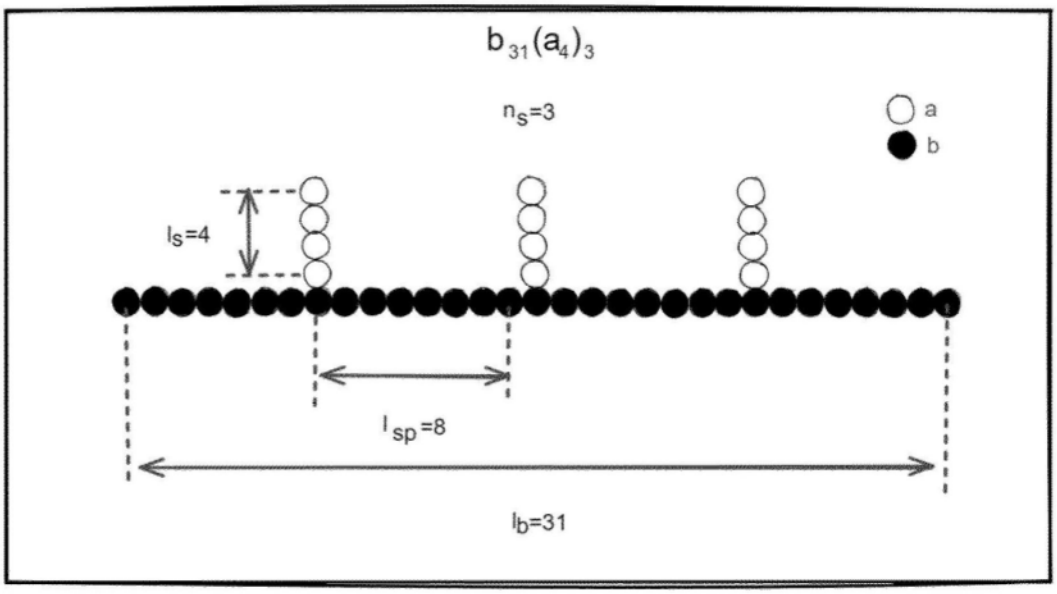


图2