

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610070395.8

[51] Int. Cl.

C08L 23/20 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 13 日

[11] 公开号 CN 1978515A

[22] 申请日 2006.11.30

[21] 申请号 200610070395.8

[71] 申请人 程振中

地址 266100 山东省青岛市李沧区夏庄路 153
号 1 号楼 2-503

[72] 发明人 毛文芳 高 菲 程振中

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种用于 1-丁烯均聚物和 1-丁烯与其它 α -
-烯烃共聚物的改性剂

[57] 摘要

本发明公开了一类新的用于 1-丁烯均聚物和 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂。这一改性剂含有如下成分：乙烯均聚物或乙烯与 0~20% 的 α -烯烃的共聚物(A)、乙烯丙烯酸低聚物的锌离子皂化物(B)，B 组分占 A 组分质量含量的 0~20%，改性体系总添加质量含量占 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与乙烯共聚物 0.01%~10%。与 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物熔融共混可以起到成核改性的效果，使 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物结晶速度加快，II 型晶型向 I 型晶型的转变速度加快，结晶度提高，制品加工周期缩短、弹性模量、硬度等物理性能提高。

1. 一种 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述改性剂包括: 组分 A: 乙烯与 0~20% 摩尔含量的 α -烯烃的共聚物;
组分 B: 乙烯丙烯酸低聚物;
B 组分占 A 组分质量的 0~20%。
2. 一种如权利要求 1 所述的 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述乙烯丙烯酸低聚物为经锌离子皂化过的乙烯丙烯酸低聚物。
3. 一种如权利要求 1 所述的 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述的 1-丁烯均聚物通过 C 谱分析全同结构摩尔含量为 60%~99.9%。
4. 一种如权利要求 1 所述的 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述的 1-丁烯与其它 α -烯烃的共聚物中 α -烯烃的摩尔含量为 0.1%~20%。所述的 α -烯烃选自乙烯、丙烯、1-己烯、1-辛烯中的一种。
5. 一种如权利要求 1 所述的 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述的组分 A 中乙烯摩尔含量为 0.1%~20%; 组分 A 中所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯中的一种。
6. 一种如权利要求 2 所述的 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述的组分 B 的聚合度为 1000~9000, 组分 B 中丙烯酸摩尔含量为 28%~35%, 组分 B 的皂化度 68%~80%。
7. 一种如权利要求 1 所述的 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述组分 B 质量含量占组分 A 的 1~20%。
8. 权利要求 1 至 7 任一项所述的 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂, 其特征在于, 所述改性剂的总添加质量为 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物质量的 0.01%~10%。
9. 权利要求 1~8 任一项所述的乙烯与其它 α -烯烃的共聚物改性剂的使用方法, 包括下列步骤:
 - (1) 所述改性剂与 1-丁烯均聚物或 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物经搅拌机高速混和;
 - (2) 在 150℃~200℃熔融共混。

一种用于 1-丁烯均聚物和 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂

技术领域

本发明属于有机高分子材料的新应用领域，涉及聚合物的共混改性，尤其涉及 1-丁烯均聚物和 1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性。

背景技术

聚 1-丁烯 (PB-1) 树脂是基于聚 (1-丁烯) 通过等规立构 Ziegler-Natta 聚合反应生产的半结晶性聚烯烃热塑性塑料，包括均聚物和一系列 (1-丁烯 / 乙烯、丙烯、1-己烯) 共聚物。PB-1 树脂一般耐酸、碱、溶剂、石蜡油和环烷油、洗涤剂和各种化学药品，但在高温下耐受性降低，具有突出的耐蠕变、耐环境应力开裂、耐化学药品及耐磨损。尤其是高温耐蠕变性最突出，在不超过屈服点的应力作用下可以在 110℃ 长期使用。聚 1-丁烯已知的有五种结晶变形：(孪生六方晶型 I)、(四方晶型 II)、(正交晶型 III)、(非孪生六方晶型 I')、(非孪生四方晶型 II')。玻璃化转变温度范围从均聚物的约 -18℃ 到高乙烯含量共聚物的 -45℃。熔体的结晶反应首先产生亚稳态四方晶型；在室温和室压下均聚物经过 5~10 天从四方晶型不可逆地转变到稳定状态孪生六方晶型，对共聚物来说这一过程为 1~3 天。对各种均聚物来说型态孪生六方晶型的熔点范围为 110~135℃，对低乙烯含量的共聚物来说为 100~126℃。转换到晶型 I 后，均聚物的结晶度为 48~55%，而共聚物的结晶度根据乙烯含量不同大约在为 35~45%，由于较低的结晶度使得 PB-1 树脂刚性较差，室温时均聚物的弹性模量大约在 350Mpa 左右，而共聚物还要低。这一特性如果应用于挤出管材虽然可以使缠绕性提高，但是也使耐压性、耐磨性、耐蠕变性受到损害。如果设法提高 PB-1 树脂的结晶度将会使它的耐压性、耐磨性以及耐蠕变性达到更优良的程度。

由于 PB-1 树脂结晶速率非常快，半结晶时间略小于 PE 而远远高于 PP、PA、PET、PBT，这就使得通过加入异相成核剂来提高 PB-1 树脂的结晶度增加了一定的难度。

美国专利 No.3,902,532, 4,321,334 报道过在聚 1-丁烯水管级树脂中加入一定量的改性炭黑作为成核剂，可以提高水管的耐环向应力。但是白炭黑作为一种无机成核剂有它致命的缺陷，就是制品的透明性受到损害。

美国专利 No. 4,322,503 报道了在 PB-1 树脂中加入一定量的 EBS 作为成核剂，但是 EBS 的加入虽然能使 PB-1 树脂的结晶完善性提高，但结晶度提高程度并不大。

美国专利 No.4,320,209 报道了一系列的氨基化合物，包括丙二酰胺、苯甲酰胺、水杨酰胺、对氨基苯甲酰胺等，加入到 PB-1 树脂中可以加速结晶速率。但这类成核剂的实用性并不高。

美国专利 No.3,756,997 也报道过一系列的 PB-1 树脂成核剂，包括聚丙烯、二氧化硅、催化

剂残留物、芳香族的磺酸以及它们的衍生物等。聚丙烯的加工温度远高于PB-1的加工温度，它的加入会大幅度提高耗能。其它几种成核剂也不实用。

发明内容

本发明的目的是提供一种结晶速率快、结晶度高的PB-1树脂成核剂及其使用方法。

本发明提供一种1-丁烯均聚物或1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物的改性剂，其特征在于，所述改性剂包括：

组分A：乙烯与0~20%摩尔含量的 α -烯烃的共聚物；

组分B：乙烯丙烯酸低聚物；

B组分占A组分质量的0~20%。

优选的，所述乙烯丙烯酸低聚物为经锌离子皂化过的乙烯丙烯酸低聚物。

优选的，所述的1-丁烯均聚物通过C谱分析全同结构含量为60%~99.9%。

优选的，所述的1-丁烯与其它 α -烯烃的共聚物中 α -烯烃的摩尔含量为0.1%~20%。所述的 α -烯烃选自乙烯、丙烯、1-己烯、1-辛烯中的一种。

所述的乙烯与 α -烯烃的共聚物(A)中乙烯摩尔含量为0.1%~20%，优选0.1%~10%，更优选1~10%。所述的 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯中的一种。

优选的，所述的组分B的聚合度为1000~9000，优选2000~5000，组分B中丙烯酸摩尔含量为28%~35%，组分B的皂化度为68%~80%，优选72%~75%。

优选的所述组分B质量含量占组分A的1~10%。

优选的所述改性剂的总添加质量为1-丁烯均聚物或1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物质量的0.01%~10%。更优选添加量为0.1%~5%。

本发明还提供所述的乙烯与其它 α -烯烃的共聚物改性剂的使用方法，包括下列步骤：

- (1) 所述改性剂与1-丁烯均聚物或1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物经搅拌机混和；
- (2) 在150℃~200℃熔融共混。

本发明所述的改性剂通过与1-丁烯均聚物或1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物在高于150℃熔融共混的方法添加到1-丁烯均聚物或1-丁烯与其它 α -烯烃共聚物中，可以明显提高均聚物和共聚物的结晶度、结晶速率以及II型晶型向I型晶型的转变速率。

本发明是采用高分子材料作为PB-1树脂的成核改性剂，通过熔融共混的方法分散到PB-1树脂中，易分散均匀。由于乙烯均聚物或与其它 α -烯烃的共聚物结晶速率快于PB-1树脂，在稍高于PB-1树脂结晶温度优先形成小的结晶粒子，这些结晶体分散在PB-1树脂中起到异相晶核的作用。可以通过调节乙烯均聚物或与其它 α -烯烃的共聚物牌号和添加量的方法来控

制 PB-1 树脂的结晶度。乙烯均聚物或与其它 α -烯烃的共聚物作为 PB-1 树脂的成核改性剂经济实惠、易得,是比较理想的改性剂。但是,由于乙烯均聚物或与其它 α -烯烃的共聚物与 PB-1 树脂是不相容的,当添加量超过一定比例将会与 PB-1 树脂产生两相体系,不但起不到成核改性的作用,反而会损害 PB-1 树脂的性能,尤其是添加到共聚物或全同结构含量较低的树脂中这一现象更加明显。这就是说乙烯均聚物或与其它 α -烯烃的共聚物对 PB-1 树脂的成核改性效果是一定量的。另外乙烯均聚物或与其它 α -烯烃共聚物添加在 PB-1 树脂中对制品的透明性提高程度并不明显。因此,如果还需要进一步提高 PB-1 树脂的结晶度和透明性,就需要乙烯均聚物或与其它 α -烯烃的共聚物与上文所述的 B 组分复配使用。该体系不但可大幅度提高 PB-1 树脂结晶度、结晶速率、晶型转变速率还可以明显的提高制品透明性。

上文所述的 B 组分除乙烯丙烯酸低聚物的皂化物外,还可以是 1-萘酰胺、1-萘甲酸、1-萘乙酸、水杨酰胺、苯甲酰胺、N-N 乙撑双硬脂酸酰胺等。

具体实施方式

以下实施例是仅为更进一步具体说明本发明,在不违反本发明的主旨下,本发明应不限于以下实验例具体明示的内容。

试样的制备:

将下表实施例所示配方中的各组分含量按一定比例,高速搅拌后加入双螺杆挤出机混炼均匀挤出,经切粒机切粒干燥后,用注塑机注塑得力学性能测试和耐热测试所需的各种试样,试样经室温放置 10 天后测试各项性能。

试样的测试:

- (1) 拉伸强度:按 ASTM D638-03 塑料拉伸实验方法测试,拉伸速度 100mm/min;
- (2) 弯曲强度和弯曲模量:按 ASTM D795-02 测试;
- (3) 维卡软化点:按 ASTM D1525-00 测试;
- (4) 密度:按 ASTM D792-00 测试;
- (5) 邵氏 D 型硬度:按 ASTM D1415-88 测试;
- (6) 结晶度:采用 DSC 测试, N_2 保护下,升温速度 $10^\circ C/min$;
- (7) 光学性能:按 ASTM D1003-00 测试。

实施例 1—10

实施例所用原材料如下:

- (1) 1-丁烯均聚物,全同含量 90% (^{13}C 谱分析),熔指 0.4g/10min; 试样编号为 #1;
- (2) 乙烯与丙烯的共聚物,熔指 7.8 g/10min; 试样编号为 #2;

- (3) 乙烯与1-丁烯的共聚物, 熔指 8.0 g/10min; 试样编号为#3;
- (4) 乙烯均聚物, 熔指 20.0 g/10min; 试样编号为#4;
- (5) 乙烯与丙烯的共聚物, 熔指 0.9g/10min; 试样编号为#5;
- (6) 乙烯丙烯酸低聚物的锌离子皂化物, 聚合度 4000, 丙烯酸摩尔含量 32%, 皂化度 35%; 试样编号为#6

测试结果见表 1:

表 1

实施例序号		1	2	3	4	5
组分	PB-1 (质量份)	100	100	100	100	100
	乙烯均聚或共聚物/质量份数	0	# 2/3	# 3/3	# 4/3	# 5/3
拉伸强度/MPa		34.3	27.8	30.6	29.7	32.1
屈服应力/MPa		18	19	19.5	19	18.6
弯曲强度/MPa		17.8	19.7	19.2	19.8	18.6
弯曲模量/MPa		349.9	400.1	400.2	412.7	398.9
维卡软化点/°C		118.5	123.1	122.2	120.8	124.0
密度/Kg/m ³		0.916	0.924	0.926	0.922	0.920
硬度/		60	61.5	61	62	61.5
结晶度/%		57	71	68	66	62
透光率/%		75	75	72	73	71

实施例 6-10

测试结果见表 3:

表 2

实施例序号		6	7	8	9	10
组分	PB-1 (质量份)	100	100	100	100	100
	乙烯均聚或共聚物/质量份数	0	# 2/3	# 3/3	# 4/3	# 5/3
	#6/质量份数	0.2	0.2	0.2	0.4	0.6
拉伸强度/MPa		36.2	28.8	31.6	29.8	32.3
屈服应力/MPa		19	19	19.5	19	18.6
弯曲强度/MPa		18.1	20.0	20.3	21.0	18.7
弯曲模量/MPa		386.5	423.1	445.2	442.7	401.9
维卡软化点/°C		119.0	123.5	122.6	122.8	124.0
密度/Kg/m ³		0.918	0.924	0.926	0.925	0.921

硬度/	60	62	62	62	61.5
结晶度/%	62	74	75	76	65
透光率/%	83	81	79	85	82

实施例 10~15

实施例所用原材料如下：

- (1) 1-丁烯均聚物，全同含量 90% (^{13}C 谱分析)，熔指 0.4g/10min；试样编号为#7
- (2) 乙烯与丙烯的共聚物，丙烯摩尔含量 5%，熔指 7.8 g/10min，试样编号为#8
- (3) 乙烯丙烯酸低聚物的锌离子皂化物，聚合度 4000，丙烯酸摩尔含量 32%，皂化度 35%；试样编号为#6

测试结果见表 3：

表 3

实施例序号		11	12	13	14	15
组分	PB-1 (质量份)	100	100	100	100	100
	乙烯、丙烯共聚物/质量份数	0	# 8/0.5	# 8/3	# 8/5	# 8/10
拉伸强度/MPa		34.3	30.6	28.7	27.7	23.5
屈服应力/MPa		18	19	19.5	19	19.5
弯曲强度/MPa		17.8	18.7	19.2	19.8	21
弯曲模量/MPa		349.9	386.1	400.1	412.7	451.9
维卡软化点/℃		118.5	121.1	123.2	123.8	124.5
密度/Kg/m ³		0.916	0.924	0.926	0.927	0.929
硬度/		60	61.5	61.5	62	62.5
结晶度/%		57	65	68	73	—
透光率/%		75	76	72	70	65

实施例 16~20

测试结果见表 4：

表 4

实施例序号		16	17	18	19	20
组分	PB-1 (质量份)	100	100	100	100	100
	乙烯、丙烯共聚物/质量份数	0	# 8/0.5	# 8/3	# 8/5	# 8/10
	#6/质量份数	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
拉伸强度/MPa		36.0	31.6	29.7	28.4	22.5
屈服应力/MPa		19	19	19.5	19	19.5
弯曲强度/MPa		18.1	19.7	20.1	21.0	22

弯曲模量/MPa	386.5	401.1	416.3	452.7	451.9
维卡软化点/°C	119.2	121.0	123.2	124.0	124.5
密度/Kg/m ³	0.918	0.924	0.926	0.927	0.929
硬度/	60	62	62	62	62.5
结晶度/%	60	70	72	76	——
透光率/%	83	82	80	79	70

实施例 21-25

实施例所用原材料如下:

- (1) 1-丁烯均聚物, 全同含量 65% (¹³C 谱分析), 熔指 1.0g/10min; #8
- (2) 1-丁烯均聚物, 全同含量 83% (¹³C 谱分析), 熔指 0.4g/10min; #9
- (3) 1-丁烯与乙烯共聚物, 乙烯摩尔含量 4%; 熔指 0.4g/10min; #10
- (4) 乙烯与丙烯的共聚物, 丙烯摩尔含量 5%, 熔指 7.8 g/10min, 试样编号为#11
- (5) 乙烯丙烯酸低聚物的锌离子皂化物, 聚合度 4000, 丙烯酸摩尔含量 32%, 皂化度 35%; 试样编号为 #6

测试结果见表 5:

表 5

实施例序号		21	22	23	24	25
组分	PB-1/ 质量份数	#8/100	#8/100	#9/100	#10/100	#10/100
	乙烯、丙烯共聚物/质量份数	0	#11/3	# 11/3	0	# 11/3
拉伸强度/MPa		18	22	28.7	29.7	32.1
屈服应力/MPa		10	12	19.5	16	17.5
弯曲强度/MPa		——	——	19.2	15.7	18
弯曲模量/MPa		——	——	400.1	301.2	360.9
维卡软化点/°C		98.2	100.0	123.2	116.4	118.0
密度/Kg/m ³		0.895	0.896	0.926	0.912	0.920
硬度/		41	43	61.5	58	59
结晶度/%		30	35	68	49	54
透光率/%		77	72	70	75	74

实施例 26-30

测试结果见表 6:

表 6

实施例序号		26	27	28	29	30
组分	PB-1/ 质量份数	#8/100	#8/100	#9/100	#10/100	#10/100

	乙烯、丙烯共聚物/ 质量份数	0	#11/3	# 11/3	0	# 11/3
	#6/质量份数	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
拉伸强度/MPa		22.0	26	30.7	30.7	34.1
屈服应力/MPa		14	16	20.4	16.5	19.5
弯曲强度/MPa		——	——	20.5	17.2	19.2
弯曲模量/MPa		——	——	410.1	321.2	391.9
维卡软化点/℃		99.4	101.0	124.0	117.4	119.0
密度/Kg/m ³		0.900	0.900	0.928	0.919	0.921
硬度/		43	44	62	60	61
结晶度/%		35	37	72	53	59
透光率/%		85	76	77	83	81