

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 51/06

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109087.9

[43]公开日 2001年12月19日

[11]公开号 CN 1327011A

[22]申请日 2000.6.6 [21]申请号 00109087.9

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 姚占海 殷敬华 徐俊

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 胡交宇

权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 官能化聚乙烯及其制备方法

[57]摘要

本发明提供了一种官能化聚乙烯材料,其特征在于基体树脂为聚乙烯,官能化单体包括丙烯酸及其酯类,顺丁烯二酸酐,乙烯基硅烷,和/或含噁唑啉、异氰酸酯、胺基、酰胺基和羟基官能团的乙烯基化合物,官能化单体的接枝率为0.1-10%(重量)。采用预辐射技术对聚乙烯进行预辐照,然后进行熔融接枝。得到的官能化聚乙烯无凝胶,与金属、陶瓷、玻璃等粘结性能好,并与聚酰胺和聚酯等有良好的反应性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

5           1. 一种官能化聚乙烯材料，其特征在于基体树脂为聚乙烯，官能化单体包括丙烯酸及其酯类，顺丁烯二酸酐，乙烯基硅烷，和/或含噁唑啉、异氰酸酯、胺基、酰胺基和羟基官能团的乙烯基化合物，官能化单体的接枝率为0.1—10%（重量）。

          2. 按照权利要求1所述的官能化聚乙烯材料，所述的基体树脂聚乙烯为有线性低密度聚乙烯，低密度聚乙烯，中密度聚乙烯，高密度聚乙烯，和/或超高分子量聚乙烯。

          3. 按照权利要求2所述的官能化聚乙烯材料，其特征在于所述的线性低密度聚乙烯为乙烯与1-丁烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯的共聚物，所述的低密度聚乙烯的密度范围为0.910—0.925 g/cm<sup>3</sup>，  
15 cm<sup>3</sup>，所述的中密度聚乙烯的密度范围为0.926—0.925 g/cm<sup>3</sup>，所述的高密度聚乙烯的密度范围为0.941—0.965 g/cm<sup>3</sup>，所述的超高分子量聚乙烯的分子量大于100万 g/摩尔，密度范围为0.936—0.964 g/cm<sup>3</sup>。

          4. 按照权利要求1所述的官能化聚乙烯材料，其特征在于丙烯酸的酯类包括甲基丙烯酸环氧丙酯，丙烯酸甲酯和内烯酸丁酯。

          5. 一种官能化聚乙烯材料的制备方法，包括在氧气或空气气氛下，用高能射线对聚乙烯进行预辐照，预辐照剂量为2—70 KGy；将经预辐照的聚乙烯与官能化乙烯基单体进行混合，其混合比为聚乙烯/官能化乙烯基单体=100/0.1—100/20（重量比）；然后将预混物  
25 送入反应器进行熔融共混，接枝反应温度130—220℃。

          6. 按照权利要求5所述的方法，其特征在于所述的高能射线为γ或β射线。

# 说 明 书

5

## 官能化聚乙烯及其制备方法

本发明属于官能化聚乙烯材料及其制备方法。

官能化聚乙烯材料可广泛用作聚乙烯与金属、陶瓷、玻璃等复合的粘合剂，聚乙烯 / 聚酰胺、聚乙烯 / 聚酯合金及聚乙烯类复合材料的增容剂及多层复合薄膜类包装材料。将官能化单体，包括丙烯酸 (AA) 及其酯类 (如甲基环氧丙酯 GMA, 丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等), 顺丁烯二酸酐 (MAH), 乙烯基硅烷, 含噁唑啉、异氰酸酯、胺基、酰胺基和羟基官能团的乙烯基化合物熔融接枝到聚乙烯分子主链上, 是制备官能化聚乙烯的主要方法之一。人们试图采用有机过氧化物作引发剂。由于在发生熔融接枝共聚的同时产生严重的交联副反应, 致使材料的某些性能变劣, 同时失去流动性, 不再能进行二次加工, 使该类接枝共聚物的应用受到极大的限制。至今尚无该类材料的商品出现。

本发明的目的是提供一种官能化聚乙烯材料及其制备方法。得到的新材料接枝率高、可控、无凝胶、综合物理机械性能好。

本发明提供了一种官能化聚乙烯材料, 其特征在于, 基体树脂聚乙烯 (PE) 优选为线性低密度聚乙烯 (LLDPE) (优选乙烯与 1-丁烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等共聚物)、低密度聚乙烯 (LDPE) (密度范围在  $0.910 - 0.925 \text{ g/cm}^3$ )、中密度聚乙烯 (MDPE) (密度范围在  $0.926 - 0.940 \text{ g/cm}^3$ )、高密度聚乙烯 (HDPE) (密度范围在  $0.941 - 0.965 \text{ g/cm}^3$ )、超高分子量聚乙烯 (UHMPE) (分子量大于 100 万  $\text{g/摩尔}$ , 密度范围在  $0.936 - 0.964 \text{ g/cm}^3$ ) 及其它类型聚乙烯, 官能化单体包括丙烯酸 (AA) 及其酯类 (优选甲基丙烯酸环氧丙酯 GMA, 丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等), 顺丁烯二酸酐 (MAH), 乙烯基硅烷, 含噁唑啉、异氰酸酯、胺基、酰胺基和羟基等官能团的乙烯基化合物。官能化单体的接枝率为

0.1—10% (重量百分数)。

本发明还提供了一种官能化聚乙烯材料的制备方法，该方法包括在氧气或空气气氛下，用高能射线 ( $\gamma$  或  $\beta$  射线) 对聚乙烯进行预辐照，预辐照剂量为 2—70 KGy。将经预辐照的聚乙烯与官能化乙烯基单体进行机械混合，其混合比为聚乙烯 / 官能化乙烯基单体 = 100 / 0.1—100 / 20 (重量比)。然后将预混物送入反应器 (单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或密炼机) 进行熔融接枝共混，接枝反应温度 130—220℃。

本发明采用以下原理：将聚乙烯在氧气或空气气氛下用高能射线 ( $\gamma$  或  $\beta$  射线) 进行预辐照，使其分子链上产生过氧基。将经预辐照的聚乙烯与官能化乙烯基单体在反应器 (单、双螺杆挤出机或密炼机) 中进行熔融混合，聚乙烯分子链上的过氧基在高温下分解产生自由基，引发乙烯基单体和聚乙烯的接枝共聚。

具体地说，本发明包括：

(1) 聚乙烯树脂的预辐照技术。本发明涉及的聚乙烯包括线性低密度聚乙烯 (LLDPE) (优选乙烯与 1—丁烯、1—辛烯、4—甲基—1—戊烯等共聚物)、低密度聚乙烯 (LDPE) (密度范围在 0.910—0.925 g/cm<sup>3</sup>)、中密度聚乙烯 (MDPE) (密度范围在 0.926—0.940 g/cm<sup>3</sup>)、高密度聚乙烯 (HDPE) (密度范围在 0.941—0.965 g/cm<sup>3</sup>)、超高分子量聚乙烯 (UHMPE) (分子量大于 100 万 g/摩尔，密度范围在 0.936—0.964 g/cm<sup>3</sup>) 及其它类型聚乙烯。采用电子加速器或放射性钴源产生的高能射线 ( $\gamma$  或  $\beta$  射线) 作为预辐照源，辐照剂量率为 2—70 KGy/小时。

(2) 预辐照的聚乙烯树脂与官能化乙烯基单体的掺混。官能化乙烯基单体包括丙烯酸 (AA) 及其酯类 (优选甲基环氧丙酯 GMA, 丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等), 顺丁烯二酸酐 (MAH), 乙烯基硅烷, 含噁唑啉、异氰酸酯、胺基、酰胺基和羟基等官能团的乙烯基单体。预辐照聚乙烯树脂和官能化乙烯基单体的比例为 100:0.1—100:20 (重量比)。掺混设备采用高速搅拌机、捏和机等。

(3) 预辐照聚乙烯树脂与官能化乙烯基单体间的熔融接枝共聚。

将掺混好的聚乙烯树脂和官能化乙烯基单体送入反应器中，在熔融状态下进行接枝共聚。采用的反应器包括单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或密炼机等，反应温度为 130—220℃，反应时间为 0.5—1.5 分钟。未反应的单体进行真空脱除并回收。

5           (4) 制备的官能化聚烯烃材料的接枝率范围为 0.1—10%。与金属、玻璃、陶瓷等有良好的粘结性，剥离强度  $\geq 2 \text{ N/mm}$ 。与极性介质有良好的浸润性，用水作为介质时的接触角范围为 40—55 度。与基体树脂相比，官能化聚乙烯树脂的抗张强度、冲击强度、弯曲强度及断裂伸长率等力学性能的变化率在 10% 之间；在一定剪切速率范围内，  
10 其熔体粘度下降，加工性能保持不变或有所改善。与聚酰胺、聚酯等有良好的相容性，可用作聚乙烯/聚酰胺、聚乙烯/聚酯类合金材料及聚乙烯类复合材料的增容剂。

本发明提供的实施例如下：

实施例一：

15           将 200 公斤的线性低密度聚乙烯原料于室温下、空气气氛中预辐照（辐射源为钴源，功率为 150000 Ci），辐照剂量为 2—70 KGy。将经预辐照的线性低密度聚乙烯和丙烯酸进行掺混，其组成为 100:0.1—100:20。将掺混料输入双螺杆挤出机进行熔融反应接枝共聚。挤出机的螺杆直径  $\Phi$  为 30 mm，长径为 44，反应挤出接枝的温度范围为 130—220℃，温度控制精度为  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。反应  
20 物料经压缩真空脱气后由模头挤出，经牵引、冷却、切粒，得到成品。得到的用丙烯酸官能化的线性低密度聚乙烯的接枝率为 0.1—10%（重量百分数）。成品的抗张强度为 20—22 MPa，模量为 170—180 MPa，断裂伸长率为 440—520%（测试标准为 ISO 527/3—1994（E）），熔体流动速率为 2.0—4.5g/10分  
25           （190℃，2.16 Kg）（ISO 1133—1991（E）），与金属铝复合后的剥离强度为 2.0—4.7 N/mm（GB—T 2790—1995），与水的接触角为 40—55 度；所用基体线性低密度聚乙烯的相关性能如下：抗张强度为 21.3 MPa，模量为 167 MPa，断  
30 裂伸长率为 467%（测试标准为 ISO 527/3—1994（E）），

熔体流动速率为 5.2 g / 10 分 (190 °C, 2.16 Kg) (ISO 1133-1991 (E)), 与金属铝复合后的剥离强度为 0 (GB / T 2790-1995), 与水的接触角为 89-90 度。

### 实施例二

5 将 100 公斤低密度聚乙烯在空气气氛下进行预辐照, 辐照剂量为 5-50 KGy。将预辐照的低密度聚乙烯与甲基丙烯酸环氧丙酯掺混, 其重量组成为 100:0.2-100:10。将掺混料输入单螺杆挤出机中进行熔融接枝反应, 挤出机螺杆直径 30 mm, 长径比为 32, 反应温度 130-220 °C, 反应物经牵条、冷却直接造粒。得到用甲基丙  
10 烯酸环氧丙酯官能化的低密度聚乙烯的接枝率为 0.1-6.1% (重量百分数)。成品的拉伸强度为 15.5-17.5 MPa, 断裂伸长率为 400-500% (测试标准为 ISO 527/3-1994 (E)), 熔体流动速率为 4.5-6.5g/10 分 (190 °C, 2.16 Kg) (ISO 1133-1991 (E)), 与铝复合后的剥离强度为 2.0-4.1 N  
15 /mm (GB / T 2790-1995), 与水的接触角为 42-58 度; 所用基体低密度聚乙烯的拉伸强度为 16.5 MPa; 断裂伸长率为 411% (测试标准为 ISO 527/3-1994 (E)), 熔体流动速率为 7.0 g / 10 分 (190 °C, 2.16 Kg) (ISO 1133-1991 (E)), 与铝复合后的剥离强度为 0 N/mm (GB /  
20 T 2790-1995), 与水的接触角为 89-90 度。

### 实施例三

将 150 公斤高密度聚乙烯在有氧气的气氛中经 15-40 KGy 电子束辐照, 电子加速器的能量为 1.2 Mev, 将预辐照的高密度聚乙烯与乙烯基噁唑啉进行掺混, 掺混的重量比为 100 / 0.3-100 /  
25 10, 将掺混物加入密炼机中, 混炼温度 140-220 °C, 混炼时间 1-5 分钟, 得到的乙烯基噁唑啉官能化的高密度聚乙烯, 其接枝率为 0.1-5.4% (重量百分数)。将乙烯基噁唑啉官能化的高密度聚乙烯用作尼龙 6 (PA 6) / 超高分子量聚乙烯 (UHMP E) 共混的增容剂, 尼龙 6 / 乙烯基噁唑啉官能化的高密度聚乙烯 / 超高分子量聚乙烯,  
30 其组成为 90 / 10 / 10 (重量比)。该合金材料的拉伸强度为 52-

56 MPa，模量为1150—1300 MPa，断裂伸长率为100—200%（测试标准为ISO 527/3—1994（E）），弯曲强度为70—74 MPa，弯曲模量为1350—1450 MPa（测试标准为ISO 178—1993（E））；没有加乙烯基噁唑啉官能化的高密度聚乙烯增容剂的尼龙6 / 超高分子量聚乙烯（80 / 20重量比）的拉伸强度为35.2 MPa，模量为996 MPa，断裂伸长率为15.3%（测试标准为ISO 527/3—1994（E）），弯曲强度为54.6 MPa，弯曲模量为1181 MPa（测试标准为ISO 178—1993（E）），这说明官能化高密度聚乙烯可用作聚乙烯与聚酰胺共混的增容剂。