

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F255/08

C08F 4/40 C08L 27/06

C08L 69/00 C08L 67/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127102.2

[43] 公开日 2004 年 4 月 14 日

[11] 公开号 CN 1488657A

[22] 申请日 2003.8.22 [21] 申请号 03127102.2

[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 5625 号

[72] 发明人 张会轩 吴广峰 张晶书

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 核壳结构聚氯乙烯抗冲击改性剂及制备方法及应用

[57] 摘要

本发明属于核壳结构聚氯乙烯抗冲击改性剂(MB)及其制备方法及应用。抗冲击改性剂核为丁二烯聚合物,占粒子总重量百分比的50~93%,壳层塑料组分为甲基丙烯酸甲酯的聚合物,占粒子总重量百分比的7~50%;采用乳液聚合法制备的抗冲击改性剂用量为10份时,PVC共混物冲击强度可高达1300J/m以上,样条为韧性断裂,比纯PVC材料提高20多倍,增韧效果极佳。

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

1、一种核壳结构聚氯乙烯抗冲击改性剂，这种改性剂粒子包括橡胶核相与塑料壳相两种组织结构，其特征在于改性剂粒子核为丁二烯的均聚物或共聚物，占粒子总重量百分比的50~93%，壳层塑料相组分为甲基丙烯酸甲酯的聚合物，占粒子总重量百分比的7~50%。

2、一种聚氯乙烯抗冲击改性剂的制备方法，其特征在于制备过程如下：

1) 核乳液的制备：

取去离子水为核单体的重量比的2~4倍，加入乳化剂油酸钾0.01~0.2份/100份水，加入氧化还原引发剂用量为核单体重量百分比的0.1~1%，氮气保护，搅拌，于45℃-85℃聚合20-24小时，得聚丁二烯核乳液；

2) 壳层接枝聚合：

壳层接枝单体甲基丙烯酸甲酯用量与聚丁二烯按重量百分比为7-50：93-50，加入0-1%的叔十二烷基硫醇；引发剂过氧化氢异丙苯用量为壳层单体重量百分比的1-2.0%，氮气保护，搅拌，于60℃-85℃滴加壳层单体，继续反应1-3小时，加入抗氧化剂，过滤、凝聚、干燥即得抗冲击改性剂。

3、如权利要求2所述的聚氯乙烯抗冲击改性剂的制备方法，其特征在于聚丁二烯核乳液的制备中氧化还原引发剂为甲醛合次硫酸钠-过氧化氢异丙苯-硫酸亚铁体系。

4、如权利要求 2 所述的聚氯乙烯抗冲击改性剂的制备方法，其特征在于核单体为丁二烯。

5、如权利要求 2 所述的聚氯乙烯抗冲击改性剂的制备方法，其特征在于其壳层单体为甲基丙烯酸甲酯。

6、如权利要求 2 所述的聚氯乙烯抗冲击改性剂的制备方法，其特征在于壳接枝过程中可以使用氧化—还原油溶性引发体系，也可以采用水溶性引发体系。

7、一种核壳结构聚氯乙烯抗冲击改性剂，其特征在于适用于聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯与苯乙烯—丙烯腈共聚物体系。

8、如权利要求 7 所述的聚氯乙烯抗冲击改性剂，其特征在于每 100 份聚氯乙烯树脂中加入量为 8—20 份抗冲击改性剂，即可实现增韧作用。

核壳结构聚氯乙烯抗冲击改性剂及制备方法和应用

技术领域

本发明属于一种聚氯乙烯抗冲击改性剂及其制备方法。

背景技术

聚氯乙烯（PVC）是性能优良、价格便宜、产量很大的一类工程塑料，其缺点是抗冲击性能差，质脆。为克服这一缺点，扩大聚氯乙烯（PVC）的商业用途，对聚氯乙烯的改性研究已经进行了几十年，并取得了明显的成果，真正使聚氯乙烯成为一种更为通用的工程塑料，已在工业、建筑、民用等领域发挥了重要作用。

对聚氯乙烯进行抗冲击改性的改性剂一般是以玻璃化温度较低的弹性体为基础，再接枝上与基体材料相容性好的表层形成核/壳结构，尤其以美国 Rohm and Haas 公司于二十世纪五十年代推出的丙烯酸酯系共聚物（ACR）为代表，随之又有 ABS、MBS、EVA、CPE 等诸多抗冲击改性剂面市并获得广泛应用。聚丁二烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯共聚物（MB）增韧剂的合成与应用研究未见报道。

发明内容

本发明目的是提供一种聚氯乙烯抗冲击改性剂；

本发明另一目的是提供一种聚氯乙烯抗冲击改性剂的制备方法。

本发明第三个目的是提供一种核壳结构聚氯乙烯抗冲击改性剂的应用。

本发明提供的增韧剂以轻度交联的聚丁二烯 (PBd) 微球橡胶弹性体为核, 接枝上少量与 PVC 相容性好的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 形成薄壳或星形结构支链, 作为增容链段, 以利于增韧剂粒子在 PVC 树脂中的分散。该抗冲击改性剂能在冲击过程中大量地引发和终止银纹, 从而吸收大量冲击能而达到提高韧性的目的。本发明合成了橡塑 (核壳) 质量百分比从 50/50 到 93/7 抗冲击改性剂, 以提高增韧剂粒子在 PVC 中的均匀分散程度。

本发明抗冲击改性剂核为丁二烯的均聚物或共聚物, 占粒子总重量百分比的 50~93%, 表层塑料相壳的组分为甲基丙烯酸甲酯的聚合物, 占粒子总重量百分比的 7~50%, 制备过程如下:

1) 聚丁二烯乳液的制备:

取去离子水为核单体的重量比的 2~4 倍, 加入乳化剂油酸钾 0.01~0.2 份/100 份水, 加入氧化还原引发剂甲醛合次硫酸钠-过氧化氢异丙苯-硫酸亚铁, 其比例为甲醛合次硫酸钠: 过氧化氢异丙苯: 硫酸亚铁=28:39:1, 用量为核单体重量百分比的 0.1~1%, 氮气保护, 搅拌, 于 45°C-85°C 聚合 24 小时, 得聚丁二烯核乳液;

2) 壳层接枝聚合:

壳层接枝单体甲基丙烯酸甲酯用量与聚丁二烯按重量百分比为 7-50: 93-50, 加入 0-1%的叔十二烷基硫醇; 引发剂过氧化氢异丙苯用量为壳层单体重量百分比的 1-2.0%, 氮气保护, 搅拌, 于 60°C-85°C 滴加壳层单体, 继续反应 1-3 小时, 加入抗氧化剂, 过滤、凝聚、干燥即得抗冲击改性剂。

本发明制备的抗冲击改性剂用量为 10 份时(聚氯乙烯总量为 100 份), 抗冲击强度可达 1300J/m, 样条为韧性断裂, 冲击强度比纯 PVC 材料提高 20 倍以上。

本发明制备的抗冲击改性剂在聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯与苯乙烯-丙烯腈共聚物等体系中用量为 10 份时(聚氯乙烯总量为 100 份), 其抗冲击强度可达可以提高 5 倍以上。

具体实施方式

实施例 1:

在装有搅拌器、冷凝装置的 50L 高压反应器中, 通入氮气保护, 恒温 60℃, 加入去离子水 22kg, 油酸钠 0.09kg, 丁二烯 8kg, 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.0002kg, 乙二胺四乙酸钠 (EDTA) 0.00037kg, 焦磷酸钠 (SPP) 0.012kg, 甲醛合次硫酸钠 (SSF) 0.012kg, 过氧化氢异丙苯 0.02kg, 搅拌, 于 60℃ 聚合 20 小时, 转化率为 98%, 得聚丁二烯 (PBd) 乳液, 粒径为 166nm。

实施例 2

在装有搅拌器、冷凝装置的 50L 高压反应器中, 通入氮气保护, 恒温 85℃, 加入去离子水 17kg, 油酸钠 0.3kg, 丁二烯 8kg, 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.0002kg, 乙二胺四乙酸钠 (EDTA) 0.00037kg, 焦磷酸钠 (SPP) 0.012kg, 甲醛合次硫酸钠 (SSF) 0.012kg, 过氧化氢异丙苯 0.02kg, 搅拌, 于 60℃ 聚合 20 小时, 转化率为 98%, 得聚丁二烯 (PBd) 共聚物乳液, 粒径为 270nm。

实施例 3

在实施例 1 体系中于 85℃, 2h 内恒速加入 MMA 单体 7.84kg, 继续反应 3h, 加入抗氧化剂, 冷却乳液, 过滤, 凝聚, 干燥, 得到 MB 增韧剂产品, 核壳比为 50/50。

称取聚氯乙烯 PVC100 份, CaCO_3 3 份, 硬脂酸钙 3 份, 三盐基硫酸铅 1 份, ACR I 加工助剂 1 份, 钛白粉 3 份, 加入抗冲击改性剂 8 份, 进行充分混合使之均匀分散, 在双辊混炼机上于 180℃ 下混炼 5 分钟, 得到增韧改性 PVC 片材。将炼好的片材叠合在一起放在平板硫化机上于 180℃ 下压制成 3.0mm 厚的样片, 用 AJU-22 型冲击仪测试悬臂梁冲击强度, 测试温度为 23℃, 按同样条件, 改变抗冲击改性剂加入量为 10 份与 20 份, 测试增韧改性 PVC 样条的悬臂梁冲击强度值, 具体结果见表 1。

实施例 4

在实施例 1 体系中于 45℃, 2h 内恒速加入 MMA 单体 1.96kg, 继续反应 3h, 加入抗氧化剂, 冷却乳液, 过滤, 凝聚, 干燥, 得到 MB 增韧剂产品, 核壳比为 80/20。

称取聚氯乙烯 PVC100 份, CaCO_3 3 份, 硬脂酸钙 3 份, 三盐基硫酸铅 1 份, ACR I 加工助剂 1 份, 钛白粉 3 份, 加入抗冲击改性剂 8 份, 进行充分混合使之均匀分散, 在双辊混炼机上于 180℃ 下混炼 5 分钟, 得到增韧改性 PVC 片材。将炼好的片材叠合在一起放在平板硫化机上于 180℃ 下压制成 3.0mm 厚的样片, 用 AJU-22 型冲击仪测试悬臂梁冲击强度, 测试温度为 23℃, 按同样条件, 改变抗冲击改性剂加入量为 10 份与 20 份, 测试增韧改性 PVC 样条的悬臂梁冲击强度值, 具体

结果见表 1。

实施例 5

在实施例 1 体系中于 60℃，2h 内恒速加入 MMA 单体 0.59kg，继续反应 3h，加入抗氧化剂，冷却乳液，过滤，凝聚，干燥，得到 MB 增韧剂产品，核壳比为 93/7。

称取聚氯乙烯 PVC100 份，CaCO₃3 份，硬脂酸钙 3 份，三盐基硫酸铅 1 份，ACR I 加工助剂 1 份，钛白粉 3 份，加入抗冲击改性剂 8 份，进行充分混合使之均匀分散，在双辊混炼机上于 180℃下混炼 5 分钟，得到增韧改性 PVC 片材。将炼好的片材叠合在一起放在平板硫化机上于 180℃下压制成 3.0mm 厚的样片，用 AJU-22 型冲击仪测试悬臂梁冲击强度，测试温度为 23℃，按同样条件，改变抗冲击改性剂加入量为 10 份与 20 份，测试增韧改性 PVC 样条的悬臂梁冲击强度值，具体结果见表 1。

实施例 6

在实施例 2 体系中于 45℃2h 内恒速加入 MMA 单体 7.84kg，过硫酸钾 39g，继续反应 3h，加入抗氧化剂，冷却乳液，过滤，凝聚，干燥，得到 MB 增韧剂产品，核壳比为 50/50。

称取聚氯乙烯 PVC100 份，CaCO₃3 份，硬脂酸钙 3 份，三盐基硫酸铅 1 份，ACR I 加工助剂 1 份，钛白粉 3 份，加入抗冲击改性剂 8 份，进行充分混合使之均匀分散，在双辊混炼机上于 180℃下混炼 5 分钟，得到增韧改性 PVC 片材。将炼好的片材叠合在一起放在平板硫化机上于 180℃下压制成 3.0mm 厚的样片，用 AJU-22 型冲击仪测试悬臂梁冲

击强度，测试温度为 23℃，按同样条件，改变抗冲击改性剂加入量为 10 份，测试增韧改性 PVC 样条的悬臂梁冲击强度值，具体结果见表 1。

实施例 7

在实施例 2 体系中于 60℃，2h 内恒速加入 MMA 单体 1.96kg，继续反应 3h，加入抗氧化剂，冷却乳液，过滤，凝聚，干燥，得到 MB 增韧剂产品，核壳比为 80/20。

称取聚氯乙烯 PVC100 份，CaCO₃3 份，硬脂酸钙 3 份，三盐基硫酸铅 1 份，ACR I 加工助剂 1 份，钛白粉 3 份，加入抗冲击改性剂 8 份，进行充分混合使之均匀分散，在双辊混炼机上于 180℃下混炼 5 分钟，得到增韧改性 PVC 片材。将炼好的片材叠合在一起放在平板硫化机上于 180℃下压制成 3.0mm 厚的样片，用 AJU-22 型冲击仪测试悬臂梁冲击强度，测试温度为 22℃，按同样条件，改变抗冲击改性剂加入量为 10 份与 20 份，测试增韧改性 PVC 样条的悬臂梁冲击强度值，具体结果见表 1。

实施例 8

在实施例 2 体系中于 85℃，2h 内恒速加入 MMA 单体 0.59kg，继续反应 3h，加入抗氧化剂，冷却乳液，过滤，凝聚，干燥，得到 MB 增韧剂产品，核壳比为 93/7。

称取聚氯乙烯 PVC100 份，CaCO₃3 份，硬脂酸钙 3 份，三盐基硫酸铅 1 份，ACR I 加工助剂 1 份，钛白粉 3 份，加入抗冲击改性剂 8 份。进行充分混合使之均匀分散，在双辊混炼机上于 180℃下混炼 5 分钟，

得到增韧改性 PVC 片材。将炼好的片材叠合在一起放在平板硫化机上于 180℃ 下压制成 3.0mm 厚的样片,用 AJU-22 型冲击仪测试悬臂梁冲击强度,测试温度为 23℃,按同样条件,改变抗冲击改性剂加入量为 10 份与 20 份,测试增韧改性 PVC 样条的悬臂梁冲击强度值,具体结果见表 1。

比较例

称取聚氯乙烯 PVC100 份, CaCO₃ 3 份,硬脂酸钙 3 份,三盐基硫酸铅 1 份, ACR I 加工助剂 1 份,钛白粉 3 份,不加任何增韧剂,进行充分混合使之均匀分散,在双辊混炼机上于 180℃ 下混炼 5 分钟,得到增韧改性 PVC 片材。将炼好的片材叠合在一起放在平板硫化机上于 180℃ 下压制成 3.0mm 厚的样片,用 AJU-22 型冲击仪测试悬臂梁冲击强度,测试温度为 23℃。

该条件下纯聚氯乙烯悬臂梁冲击强度值为 55J/m,均为脆性断裂。

表 1 MB 增韧改性 PVC 样品冲击强度值

实施例	缺口冲击强度值 (J/m)		
	加入 8 份 MB	加入 10 份 MB	加入 20 份 MB
实施例 3	300	760	1100
实施例 4	610	970	1340
实施例 5	700	1350	未断
实施例 6	240	710	990
实施例 7	580	910	1090
实施例 8	615	1060	未断

注:测试温度 23℃