



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011396.6

[43] 公开日 2005 年 8 月 3 日

[11] 公开号 CN 1648164A

[22] 申请日 2004. 12. 28

[21] 申请号 200410011396.6

[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 孙树林 徐新宇

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 高韧性聚对苯二甲酸丁二酯共混材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高韧性聚对苯二甲酸丁二酯共混材料及其制备方法。该共混材料包括：聚对苯二甲酸丁二酯 70 - 90 重量份，抗冲击改性剂 10 - 30 重量份。本发明采用环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂，其核为丁二烯聚合物，占改性剂总重量的 60%，壳层塑料为苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物，占改性剂重量的 40%。采用乳液接枝聚合法制备的环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂可以成功实现对聚对苯二甲酸丁二酯的增韧。当冲击改性剂的重量分数占共混材料的 30% 时，聚对苯二甲酸丁二酯共混物的冲击强度可达到 860J/m，比纯聚对苯二甲酸丁二酯提高 20 倍左右，具有极佳的增韧效果。

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

1. 一种高韧聚对苯二甲酸丁二酯共混材料，该共混材料包括：聚对苯二甲酸丁二酯 70—90 重量份，环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂 10—30 重量份。

2. 如权利 1 所述高韧聚对苯二甲酸丁二酯共混材料，其特征在于所述抗冲击改性剂是环氧官能化的核壳结构增韧剂，核为聚丁二烯占增韧剂重量分数的 60%，壳层塑料组分为苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物，占改性剂重量份数的 40%。

3. 一种制备权利 1 所述环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂的方法，制备步骤如下：

1) 聚丁二烯乳液的制备

取去离子水为核单体重量比的 2—4 倍，加入乳化剂松香皂，占单体重量的 2.87%；加入水溶性引发剂过硫酸钾，占单体重量的 0.1—0.5%；电解质为碳酸钾，碳酸钠，占单体重量的 1%；链转移剂为十二烷基硫醇，占单体重量的 0.1—0.5%，氮气保护，搅拌，于 55—85℃ 条件下聚合 24h，得聚丁二烯乳液；

2) 壳相接枝聚合

第一步接枝苯乙烯/丙烯腈的混合单体，二者的重量比为 75/25，苯乙烯/丙烯腈占壳层单体重量的 92—99%；第二步接枝甲基丙烯酸环氧丙酯，占壳相单体重量的 1—8%，采用氧化还原引发体系，还原剂硫酸亚铁、助还原剂焦磷酸四钠，葡萄糖、引发剂过氧化氢异丙苯；

氮气保护，搅拌，于 60—65℃条件下滴加单体，反应时间 3—5 小时，加入抗氧化剂，半小时后凝聚、洗涤、干燥即得到环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂。

高韧性聚对苯二甲酸丁二酯共混材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及高分子材料领域，特别是一种高韧性聚对苯二甲酸丁二酯共混材料及其制备方法。

背景技术

聚对苯二甲酸丁二酯具有良好的物理性能和良好的成型加工性能，广泛用于电子电器、汽车等领域。但是聚对苯二甲酸丁二酯缺口敏感性大，缺口冲击强度低，限制了其使用范围，因此改进聚对苯二甲酸丁二酯的抗冲击性能是一项极有意义的工作。

近年来，聚对苯二甲酸丁二酯增韧改性的研究有很多，美国专利 US4, 965, 111 公开了用甲基丙烯酸环氧丙酯接枝改性的三元乙丙橡胶（EPDM）增韧聚对苯二甲酸丁二酯；美国专利 US4, 931, 502 公开了用苯乙烯/马来酸酐共聚物、核壳结构增韧剂改性的聚对苯二甲酸丁二酯。

在先有的技术中我们可以看到，对于聚烯烃类改性剂增韧聚对苯二甲酸丁二酯，为了保证改性剂在聚对苯二甲酸丁二酯中的良好分散，通常需要将其进行官能化，接枝上能够与聚酯官能团反应的活性基团，但是改性剂在聚对苯二甲酸丁二酯中的分散尺寸不能准确控制；对于核壳结构改性剂，具有粒径尺寸可控的特点，但是将其与基

体材料直接共混往往改性效果也不理想，改性剂粒子同样存在聚集的问题。因此，通常也需要在共混体系中加入增容剂，改善改性剂在基体材料中的分散，从而达到理想的增韧效果。

发明内容

本发明目的是提供一种高韧性聚对苯二甲酸丁二酯共混材料；

本发明的另一目的是提供一种环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂的制备方法。

本发明提供的环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂，采用乳液接枝聚合方法制备。第一步制备轻度交联的聚丁二烯橡胶为核；第二步在聚丁二烯橡胶核上接枝苯乙烯/丙烯腈的混合单体；第三步在最外层接枝具有反应活性的甲基丙烯酸环氧丙酯。本发明制备的环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂，核相丁二烯占改性剂重量份数的 60%，壳相占改性剂重量份数的 40%。在壳相组分中苯乙烯/丙烯腈占壳相组分重量份数的 92—99%，苯乙烯/丙烯腈的重量份数比为 75/25；壳相组分中甲基丙烯酸环氧丙酯占壳相组分重量份数的 1—8%。

本发明制备的环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂，其制备过程如下：

1) 聚丁二烯乳液的制备

取去离子水为核单体重量的 2—4 倍，加入乳化剂松香皂，占单体重量的 2.87%；加入水溶性引发剂过硫酸钾，占单体重量的 0.1—0.5%；电解质为碳酸钾，碳酸钠，占单体重量的 1%；链转移剂为十二烷基硫醇，占单体重量的 0.1—0.5%。氮气保护，搅拌，于 55—85

℃条件下聚合 24h，得聚丁二烯乳液。

2) 壳相接枝聚合

壳相接枝单体占改性剂重量份数的 40%，第一步接枝苯乙烯/丙烯腈的混合单体，二者的重量比为 75/25，苯乙烯/丙烯腈占壳层单体重量的 92—99%；第二步接枝甲基丙烯酸环氧丙酯，占壳相单体重量的 1—8%。采用氧化还原引发体系，还原剂硫酸亚铁、助还原剂焦磷酸四钠，葡萄糖、引发剂过氧化氢异丙苯；氮气保护，搅拌，于 60—65℃条件下滴加单体，反应时间 3—5 小时，加入抗氧剂，半小时后凝聚、洗涤、干燥即得到环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂。

本发明制备的环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂与聚对苯二甲酸丁二酯共混，制备高韧性的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。其制备过程如下：

先将聚对苯二甲酸丁二酯与环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂用高速混合机混合均匀，然后加入到双螺杆挤出机中，挤出温度设定为 220—230℃，螺杆长径比为 $\phi=32$ 。混合物在双螺杆中经过塑化、熔融、复合、挤出、水冷、造粒、烘干，即制备出高韧性的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。共混材料中聚对苯二甲酸丁二酯重量份数为 70—90%，环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂占复合材料重量份数的 10—30%。

本发明制备的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料，在 240℃条件下注射成力学测试标准样条，按照 ASTM-D256 标准测量缺口冲击强度；按照 ASTM-D638 标准测量拉伸强度。测试结果表明，当环氧官能化核壳

结构抗冲击改性剂用量占共混材料重量分数的 30%时,聚对苯二甲酸丁二酯共混材料的缺口冲击强度可达 860J/m,样条为韧性断裂,缺口冲击强度比纯聚对苯二甲酸丁二酯提高 20 倍左右;同时与未改性的核壳结构改性剂/聚对苯二甲酸丁二酯共混材料相比,拉伸强度提高 1—8Mpa 左右。

本发明采用乳液接枝聚合技术,将核壳结构增韧剂的制备与其官能化在改性剂的制备过程中直接完成,简化了制备工序,节约生产成本,制备出的环氧官能化核壳结构抗冲击改性剂更加适合聚对苯二甲酸丁二酯的增韧,制备出高韧性聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。

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 55℃。加入去离子水 20kg;松香皂 0.287kg;丁二烯单体 10kg;过硫酸钾 0.01kg;碳酸钠 0.02kg;碳酸钾 0.08kg;十二烷基硫醇 0.01kg,搅拌条件下聚合 24h,转化率为 98%,得到聚丁二烯胶乳,粒子尺寸为 320nm。

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 40kg;松香皂 0.287kg;丁二烯单体 10kg;过硫酸钾 0.05kg;碳酸钠 0.02kg;碳酸钾 0.08kg;十二烷基硫醇 0.05kg,搅拌条件下聚合 24h,转化率为 98%,得到聚丁二烯胶乳,粒子尺寸为 330nm。

实施例 3

量取实施例 1 中的 PB 胶乳 615g 加入到反应器中，加入 1.5g 焦磷酸四钠，2.1g 葡萄糖，0.03g 硫酸亚铁，去离子水 1000ml，氮气保护，反应温度 60℃，向反应器中滴加苯乙烯/丙烯腈/过氧化氢异丙苯混合单体，重量比为 180/60/1.14，反应 3h，加入抗氧剂，0.5h 后凝聚、洗涤、干燥，得到不含环氧官能团的核壳结构改性剂，作为比较例子，改性剂性能列于表 1。

称取聚对苯二甲酸丁二酯 90 份，核壳结构改性剂 10 份，在高速混合机中混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，挤出温度设定为 220—230℃。混合物在双螺杆中经过塑化、熔融、复合、挤出、水冷、造粒、烘干，即制备出高韧性的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。制备的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料，在 240℃ 条件下注射成力学测试标准样条，按照 ASTM-D256 标准测量缺口冲击强度；按照 ASTM-D638 标准测量拉伸强度。在同样条件下，制备聚对苯二甲酸丁二酯/核壳结构改性剂组成比为 80/20，70/30 的共混材料，测定其力学性能，具体结果见表 2，3。

实施例 4

量取实施例 1 中的 PB 胶乳 615g 加入到反应器中，加入 1.5g 焦磷酸四钠，2.1g 葡萄糖，0.03g 硫酸亚铁，去离子水 1000ml，氮气保护，反应温度 63℃，向反应器中滴加苯乙烯/丙烯腈/过氧化氢异丙苯混合单体，重量比为 175.5/58.5/1.11，滴加完成后，开始滴加甲基丙烯酸环氧丙酯/过氧化氢异丙苯混合单体，重量比为 6/0.03，

反应完成后加入抗氧剂, 0.5h 后凝聚、洗涤、干燥, 得到含甲基丙烯酸环氧丙酯重量份数为 1%的核壳结构抗冲击改性剂, 改性剂性能列于表 1。

称取聚对苯二甲酸丁二酯 90 份, 环氧官能化核壳结构改性剂 10 份, 在高速混合机中混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中, 挤出温度设定为 220—230℃。混合物在双螺杆中经过塑化、熔融、复合、挤出、水冷、造粒、烘干, 即制备出高韧性的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。制备的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料, 在 240℃条件下注射成力学测试标准样条, 按照 ASTM-D256 标准测量缺口冲击强度; 按照 ASTM-D638 标准测量拉伸强度。在同样条件下, 制备聚对苯二甲酸丁二酯/核壳结构改性剂组成比为 80/20, 70/30 的共混材料, 测定其力学性能, 具体结果见表 2, 3。

实施例 5

量取实施例 1 中的 PB 胶乳 615g 加入到反应器中, 加入 1.5g 焦磷酸四钠, 2.1g 葡萄糖, 0.03g 硫酸亚铁, 去离子水 1000ml, 氮气保护, 反应温度 65℃, 向反应器中滴加苯乙烯/丙烯腈/过氧化氢异丙苯混合单体, 重量比为 166.5/55.5/1.055, 滴加完成后, 开始滴加甲基丙烯酸环氧丙酯/过氧化氢异丙苯混合单体, 重量比为 18/0.085, 反应完成后加入抗氧剂, 0.5h 后凝聚、洗涤、干燥, 得到含甲基丙烯酸环氧丙酯重量份数为 3%的核壳结构抗冲击改性剂, 改性剂性能列于表 1。

称取聚对苯二甲酸丁二酯 90 份, 环氧官能化核壳结构改性剂 10

份，在高速混合机中混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，挤出温度设定为 220—230℃。混合物在双螺杆中经过塑化、熔融、复合、挤出、水冷、造粒、烘干，即制备出高韧性的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。制备的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料，在 240℃条件下注射成力学测试标准样条，按照 ASTM-D256 标准测量缺口冲击强度；按照 ASTM-D638 标准测量拉伸强度。在同样条件下，制备聚对苯二甲酸丁二酯/核壳结构改性剂组成比为 80/20，70/30 的共混材料，测定其力学性能，具体结果见表 2，3。

实施例 6

量取实施例 2 中的 PB 胶乳 615g 加入到反应器中，加入 1.5g 焦磷酸四钠，2.1g 葡萄糖，0.03g 硫酸亚铁，去离子水 1000ml，氮气保护，反应温度 65℃，向反应器中滴加苯乙烯/丙烯腈/过氧化氢异丙苯混合单体，重量比为 157.5/52.5/1，滴加完成后，滴加甲基丙烯酸环氧丙酯/过氧化氢异丙苯混合单体，重量比 30/0.14，反应完成后加入抗氧剂，0.5h 后凝聚、洗涤、干燥，得到含甲基丙烯酸环氧丙酯重量份数 5%的核壳结构抗冲击改性剂，改性剂性能列于表 1。

称取聚对苯二甲酸丁二酯 90 份，环氧官能化核壳结构改性剂 10 份，在高速混合机中混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，挤出温度设定为 220—230℃。混合物在双螺杆中经过塑化、熔融、复合、挤出、水冷、造粒、烘干，即制备出高韧性的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。制备的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料，在 240℃条件下注射成力学测试标准样条，按照 ASTM-D256 标准测量缺口冲击强度；按照 ASTM-D638

标准测量拉伸强度。在同样条件下，制备聚对苯二甲酸丁二酯/核壳结构改性剂组成比为 80/20，70/30 的共混材料，测定其力学性能，具体结果列于表 2，3。

实施例 7

量取实施例 2 中的 PB 胶乳 615g 加入到反应器中，加入 1.5g 焦磷酸四钠，2.1g 葡萄糖，0.03g 硫酸亚铁，去离子水 1000ml，氮气保护，反应温度 65℃，向反应器中滴加苯乙烯/丙烯腈/过氧化氢异丙苯混合单体，重量比为 144/48/0.91，滴加完成后，开始滴加甲基丙烯酸环氧丙酯/过氧化氢异丙苯混合单体，重量比为 48/0.23，反应完成后加入抗氧化剂，0.5h 后凝聚、洗涤、干燥，得到含甲基丙烯酸环氧丙酯重量份数为 8%的核壳结构抗冲击改性剂，改性剂性能列于表 1。

称取聚对苯二甲酸丁二酯 90 份，环氧官能化核壳结构改性剂 10 份，在高速混合机中混合均匀，加入双螺杆挤出机中，挤出温度设定为 220—230℃。混合物在双螺杆中塑化、熔融、复合、挤出、水冷、造粒、烘干，制备出高韧性聚对苯二甲酸丁二酯共混材料。制备的聚对苯二甲酸丁二酯共混材料，在 240℃条件下注射成力学测试标准样条，按照 ASTM-D256 标准测量缺口冲击强度；按照 ASTM-D638 标准测量拉伸强度。在同样条件下，制备聚对苯二甲酸丁二酯/核壳结构改性剂组成比为 80/20，70/30 的共混材料，测定其力学性能，具体结果列于表 2，3。

表 1 核壳结构抗冲击改性剂性能

实施例	PB 含量	St/AN 含量	GMA 含量(%)	粒径尺寸 (μm)
	(%)	(%)		
实施例 3	60	40	0	0.37
实施例 4	60	39	1	0.40
实施例 5	60	37	3	0.41
实施例 6	60	35	5	0.43
实施例 7	60	32	8	0.42

表 2 聚对苯二甲酸丁二酯共混材料缺口冲击强度

实施例	缺口冲击强度 (J/m)		
	组成比 90/10	组成比 80/20	组成比 70/30
实施例 3	100	125	146
实施例 4	112	617	862
实施例 5	132	374	790
实施例 6	127	160	760
实施例 7	129	150	616

表 3 聚对苯二甲酸丁二酯共混材料拉伸强度

实施例	拉伸强度 (MPa)		
	组成比 90/10	组成比 80/20	组成比 70/30
实施例 3	42.5	38.8	32.3
实施例 4	45.5	39.7	33.2
实施例 5	43.6	39.4	34.8
实施例 6	44.8	38.5	35.1
实施例 7	42.2	40.6	40.7