

[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 200810051425. X

[51] Int. Cl.

C08L 25/04 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 4/72 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月8日

[11] 公开号 CN 101402765A

[22] 申请日 2008.11.17

[21] 申请号 200810051425. X

[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 殷敬华 刘焱龙 姜国伟 姚占海
石 强

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金的方法

[57] 摘要

本发明提供了原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金的方法。该方法利用含硅路易斯酸的三甲基氯硅烷或二甲基氯硅烷与含金属元素的路易斯酸的三氯化铟、三氯化铝、三氯化镓、三溴化铝或三溴化铟的混合物为双路易斯酸催化剂，引发聚乙烯与聚苯乙烯在熔融状态下的原位接枝反应，生成的接枝共聚物对聚乙烯/聚苯乙烯的共混物起原位增容作用。其优点在于可抑制基体树脂聚苯乙烯的降解反应，形成的聚乙烯/聚苯乙烯合金的物理机械性能优良。制备的聚乙烯/聚苯乙烯合金的抗张强度 $> 15\text{MPa}$ ，冲击强度 (23°C) $> 1.9\text{kJ/m}^2$ 。该发明可用于制备高性能化的聚乙烯/聚苯乙烯合金材料及废弃的聚乙烯与聚苯乙烯的回收利用。

1、原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金的方法,其特征在于,步骤和条件如下:采用的基体树脂为聚乙烯和聚苯乙烯,其中聚乙烯的重量份数为 5-50 份,聚苯乙烯的重量份数为 50-95 份;采用含硅路易斯酸和含金属路易斯酸的双路易斯酸为催化剂,其中含硅路易斯酸的重量份数为 0.2-2.0 份,含金属路易斯酸的重量份数为 0.1-1.0 份;

按配比,将聚乙烯与聚苯乙烯类化合物预混均匀后加入到密炼机中,树脂熔融后加入双路易斯酸催化剂,或者,将聚乙烯类化合物、聚苯乙烯类化合物以及双路易斯酸催化剂混合后加入到双螺杆挤出机中;反应温度为 160-240 °C,转速为 30-100 转/分,混合时间为 1.5-15 分钟,得到原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金;

所述的聚乙烯为线性低密度聚乙烯、乙烯辛烯共聚物、低密度聚乙烯或高密度聚乙烯,熔体流动速率范围为 0.1-50g/10min,密度为 0.850-0.965g/cm³;

所述的聚苯乙烯为均聚聚苯乙烯或高抗冲聚苯乙烯,熔体流动速率范围为 0.1-50g/10min(ASTM D1238E),密度为 0.90-1.10g/cm³;

所述的双路易斯酸催化剂为含硅路易斯酸和含金属路易斯酸组成的催化剂;所述的含硅路易斯酸为三甲基氯硅烷或二甲基氯硅烷;含金属路易斯酸为三氯化铟,三氯化铝,三氯化镓,三溴化铝或三溴化铟。

原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金的方法

技术领域

本发明属于傅氏烷基化反应在聚烯烃共混中的应用，具体涉及原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金的方法。

背景技术

聚乙烯和聚苯乙烯是主要的通用塑料品种。聚乙烯具有较高的抗冲击性能，优良的电绝缘性以及较低的密度，但模量和强度偏低；聚苯乙烯具有较高的强度和模量，尺寸稳定性好，但抗冲击性能较差。由聚乙烯和聚苯乙烯组成的聚合物合金材料兼有两组分具有的优点，有着广阔的应用前景。

由于聚乙烯和聚苯乙烯不具有兼容性，其简单的物理共混物的物理机械性能很差，不具有应用价值。人们采用了共聚合和添加增容剂等多种方法以改善两组分的兼容性，期望得到物理机械性能优良的聚乙烯/聚苯乙烯合金材料。其中采用路易斯酸（无水三氯化铝）作为催化剂，对聚乙烯/聚苯乙烯共混物进行反应增容已有相关专利报道（US172384）。

但是使用无水三氯化铝作为聚乙烯/聚苯乙烯共混物反应增容的催化剂有以下缺点：腐蚀性强，对水敏感，会引起聚苯乙烯降解，生成的聚合物合金的颜色变黄，耐老化性能下降。致使材料的应用受到限制。

发明内容

本发明采用采用含硅路易斯酸（Silicon Lewis acids，如三甲基氯硅烷或二甲基氯硅烷）和含金属路易斯酸（如三氯化铟，三氯化

铝，三氯化镓，三溴化铝或三溴化铟)的双路易斯酸催化剂，避免了以上已有技术的缺陷和问题，得到了物理及机械性能优良的聚乙烯/聚苯乙烯聚合物合金。

本发明提供原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金的方法如下：采用的基体树脂为聚乙烯和聚苯乙烯，其中聚乙烯的重量份数为 5-50 份，聚苯乙烯的重量份数为 50-95 份；采用含硅路易斯酸和含金属路易斯酸的双路易斯酸为催化剂，其中含硅路易斯酸的重量份数为 0.2-2.0 份，含金属路易斯酸的重量份数为 0.1-1.0 份；

按配比，将聚乙烯与聚苯乙烯类化合物预混均匀后加入到密炼机中，树脂熔融后加入双路易斯酸催化剂，或者，将聚乙烯类化合物、聚苯乙烯类化合物以及双路易斯酸催化剂混合后加入到双螺杆挤出机中；反应温度为 160-240 °C，转速为 30-100 转/分，混合时间为 1.5-15 分钟，得到原位反应增容制备聚乙烯/聚苯乙烯合金；

所述的聚乙烯为线性低密度聚乙烯、乙烯辛烯共聚物、低密度聚乙烯或高密度聚乙烯，熔体流动速率范围为 0.1-50g/10min，密度为 0.850-0.965g/cm³；

所述的聚苯乙烯为均聚聚苯乙烯或高抗冲聚苯乙烯，熔体流动速率范围为 0.1-50g/10min(ASTM D1238E)，密度为 0.90-1.10g/cm³；

所述的双路易斯酸催化剂为含硅路易斯酸和含金属路易斯酸组成的催化剂；所述的含硅路易斯酸为三甲基氯硅烷或二甲基氯硅烷；含金属路易斯酸为三氯化铟，三氯化铝，三氯化镓，三溴化铝或三溴化铟。

有益效果：本发明在共混过程中原位引发聚乙烯与聚苯乙烯接枝共聚物的生成，以改善聚乙烯与聚苯乙烯共混物的相容性；制备的聚乙烯/聚苯乙烯合金的抗张强度>15MPa，冲击强度（23 °C）

$>1.9\text{kJ/m}^2$ 。通过调节共混物的组成，可获得所期望的物理及机械性能范围。该发明可用于制备高性能化的聚乙烯/聚苯乙烯合金材料及废弃的聚乙烯与聚苯乙烯的回收利用。

具体实施方式

实施例 1

原料为线性低密度聚乙烯，聚苯乙烯，催化剂为三甲基氯硅烷和四水三氯化铟。其中线性低密度聚乙烯熔体流动速率为 $2\text{g}/10\text{min}$ ($190\text{ }^\circ\text{C}$, 2.16kg)，形态为粉体，聚苯乙烯的熔体流动速率为 $2\text{g}/10\text{min}$ ($190\text{ }^\circ\text{C}$, 2.16kg)，形态为粒料，三甲基氯硅烷和四水三氯化铟为市售的分析纯试剂。

将 10 重量份上述线性低密度聚乙烯和 90 重量份聚苯乙烯预混，然后与 0.8 重量份三甲基氯硅烷以及 0.4 重量份四水三氯化铟一同加入到密炼机中。反应温度设定在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ，转数 50rpm ，反应时间 5min 。对所得共混物样品力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 1

使用的原料及试验方法与实施例 1 相同，但是不加入相应的催化剂，即线性低密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 2

原料及催化剂用量与实施例 1 相同，线性低密度聚乙烯重量份为 20，聚苯乙烯重量份为 80，其余步骤与实施例 1 相同。得到产物的物理机械性能测试结果见表 1。

比较例 2

使用的原料及试验方法与实施例 2 相同，但是不加入相应的催化剂，即线性低密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 3

原料及催化剂用量与实施例 1 相同，线性低密度聚乙烯重量份为 30，聚苯乙烯重量份为 70，其余步骤与实施例 1 相同。得到产物的物理机械性能测试结果见表 1。

比较例 3

使用的原料及试验方法与实施例 3 相同，但是不加入相应的催化剂，即线性低密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 4

原料及催化剂用量与实施例 1 相同，线性低密度聚乙烯重量份为 50，聚苯乙烯重量份为 50，三甲基氯硅烷和四水三氯化铟的用量为 1.2 份（三甲基氯硅烷）和 0.6 份（四水三氯化铟）其余步骤与实施例 1 相同。得到产物的物理机械性能测试结果见表 1。

比较例 4

使用的原料及试验方法与实施例 4 相同，但是不加入相应的催化剂，即线性低密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 5

原料为线性低密度聚乙烯，高抗冲聚苯乙烯，催化剂为三甲基氯硅烷和四水三氯化铟。其中线性低密度聚乙烯熔体流动速率为 2.0g/10min（190℃，2.16kg），形态为粉体，高抗冲聚苯乙烯熔体流动速率为 1.2g/10min，形态为粒料。

将 50 重量份线性低密度聚乙烯和 50 重量份高抗冲聚苯乙烯预混，然后与 0.8 重量份三甲基氯硅烷以及 0.4 重量份四水三氯化铟一同加入到密炼机中。反应温度设定在 200℃，转数 50rpm，反应时间 5min。对所得共混物力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 5

使用的原料及试验方法与实施例 5 相同，但是不加入相应的催化剂，即线性低密度聚乙烯与高抗冲聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 6

原料为乙烯辛烯共聚物，聚苯乙烯，催化剂为三甲基氯硅烷和四水三氯化铟。其中乙烯辛烯共聚物的辛烯质量含量为 24%，形态为粒料，聚苯乙烯熔体流动速率为 2g/10min（190℃，2.16kg），形态为粒料，三甲基氯硅烷和四水三氯化铟为市售的分析纯试剂。

将 40 重量份乙烯辛烯共聚物和 60 重量份聚苯乙烯预混，然后与 2.0 重量份三甲基氯硅烷以及 1.0 重量份四水三氯化铟一同加入到密炼机中。反应温度设定在 190℃，转数 50rpm，反应时间 5min。对所得共混物力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 6

使用的原料及试验方法与实施例 6 相同，但是不加入相应的催化剂，即乙烯辛烯共聚物与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 7

原料为低密度聚乙烯，聚苯乙烯，催化剂为三甲基氯硅烷和四水三氯化铟。其中低密度聚乙烯熔体流动速率为 4g/10min（190℃，2.16kg），形态为粒料，聚苯乙烯的熔体流动速率为 2g/10min

(190 °C, 2.16kg), 形态为粒料, 三甲基氯硅烷和四水三氯化铟为市售的分析纯试剂。

将 50 重量份线性低密度聚乙烯和 50 重量份聚苯乙烯预混, 然后与 1.2 重量份三甲基氯硅烷以及 0.6 重量份四水三氯化铟一同加入到密炼机中。反应温度设定在 160 °C, 转数 50rpm, 反应时间 5min。对所得共混物样品力学性能进行测试, 结果列于表 1 中。

比较例 7

使用的原料及试验方法与实施例 7 相同, 但是不加入相应的催化剂, 即低密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 8

原料为线性低密度聚乙烯, 聚苯乙烯, 催化剂为三甲基氯硅烷和四水三氯化铟。其中线性低密度聚乙烯熔体流动速率为 2g/10min (190 °C, 2.16kg), 形态为粉体, 聚苯乙烯的熔体流动速率为 2g/10min (190 °C, 2.16kg), 形态为粒料, 三甲基氯硅烷和四水三氯化铟为市售的分析纯试剂。

将 50 重量份上述线性低密度聚乙烯和 50 重量份聚苯乙烯以及 1.2 重量份三甲基氯硅烷以及 0.6 重量份四水三氯化铟预混后一同加入到双螺杆挤出机中。反应温度设定在 180 °C, 转数 80rpm。对所得共混物样品力学性能进行测试, 结果列于表 1 中。

比较例 8

使用的原料及试验方法与实施例 8 相同, 但是不加入相应的催化剂, 即线性低密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 9

原料为高密度聚乙烯，聚苯乙烯，催化剂为三甲基氯硅烷和四水三氯化铟。其中高密度聚乙烯熔体流动速率为 5.5g/10min (190 °C, 2.16kg)，形态为粒料，聚苯乙烯的熔体流动速率为 2g/10min (190 °C, 2.16kg)，形态为粒料，三甲基氯硅烷和四水三氯化铟为市售的分析纯试剂。

将 50 重量份高密度聚乙烯和 50 重量份聚苯乙烯预混，然后与 1.6 重量份三甲基氯硅烷以及 0.8 重量份四水三氯化铟一同加入到双螺杆挤出机中。反应温度设定在 240 °C，转数 100rpm，停留时间约为 2min。对所得共混物样品力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 9

使用的原料及试验方法与实施例 9 相同，但是不加入相应的催化剂，即高密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 10

原料为线性低密度聚乙烯，聚苯乙烯，催化剂为二甲基氯硅烷和无水三氯化铝。其中线性低密度聚乙烯熔体流动速率为 2g/10min (190 °C, 2.16kg)，形态为粉体，聚苯乙烯的熔体流动速率为 2g/10min (190 °C, 2.16kg)，形态为粒料，二甲基氯硅烷和无水三氯化铝为市售的分析纯试剂。

将 50 重量份线性低密度聚乙烯和 50 重量份聚苯乙烯预混，然后与 1.6 重量份二甲基氯硅烷以及 0.8 重量份无水三氯化铝一同加入到双螺杆挤出机中。反应温度设定在 200 °C，转数 100rpm，停留时间约为 2min。对所得共混物样品力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 10

使用的原料及试验方法与实施例 10 相同，但是不加入相应的催化剂，即高密度聚乙烯与聚苯乙烯的物理共混物。其物理机械性能见表 1。

实施例 11

原料为线性低密度聚乙烯，聚苯乙烯，催化剂为二甲基氯硅烷和三氯化镓。其中线性低密度聚乙烯熔体流动速率为 2g/10min（190 °C，2.16kg），形态为粉体，聚苯乙烯的熔体流动速率为 2g/10min（190 °C，2.16kg），形态为粒料，二甲基氯硅烷和氯化镓为市售的分析纯试剂。

将 50 重量份上述线性低密度聚乙烯和 50 重量份聚苯乙烯预混，然后与 1.6 重量份二甲基氯硅烷以及 0.8 重量份氯化镓一同加入到双螺杆挤出机中。反应温度设定在 200 °C，转数 100rpm，停留时间约为 2min。对所得共混物样品力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 11 同比较例 10。

实施例 12

原料为线性低密度聚乙烯，聚苯乙烯，催化剂为三甲基氯硅烷和三溴化铝。其中线性低密度聚乙烯熔体流动速率为 2g/10min（190 °C，2.16kg），形态为粉体，聚苯乙烯的熔体流动速率为 2g/10min（190 °C，2.16kg），形态为粒料，三甲基氯硅烷和溴化铝为市售的分析纯试剂。

将 50 重量份线性低密度聚乙烯和 50 重量份聚苯乙烯预混，然后与 1.6 重量份三甲基氯硅烷以及 0.8 重量份溴化铝一同加入到双螺杆挤出机中。反应温度设定在 200 °C，转数 100rpm，停留时间约为 2min。对所得共混物样品力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 12 同比较例 10。

实施例 13

原料为线性低密度聚乙烯，聚苯乙烯，催化剂为三甲基氯硅烷和三溴化铟。其中线性低密度聚乙烯熔体流动速率为 2g/10min (190 °C, 2.16kg)，形态为粉体，聚苯乙烯的熔体流动速率为 2g/10min (190 °C, 2.16kg)，形态为粒料，三甲基氯硅烷和溴化铟为市售的分析纯试剂。

将 50 重量份线性低密度聚乙烯和 50 重量份聚苯乙烯预混，然后与 1.6 重量份三甲基氯硅烷以及 0.8 重量份溴化铟一同加入到双螺杆挤出机中。反应温度设定在 200 °C，转数 100rpm，停留时间约为 2min。对所得共混物样品力学性能进行测试，结果列于表 1 中。

比较例 13 同比较例 10。

附表一

	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)
实施例 1	22.2±3.4	3.8±1.9	1.9±0.4
比较例 1	18.9±2.7	1.7±0.5	2.1±0.3
实施例 2	20.0±1.9	2.9±0.4	2.2±0.6
比较例 2	13.6±2.2	7.5±2.8	1.8±0.4
实施例 3	19.9±1.6	4.0±1.1	4.4±0.7
比较例 3	10.2±0.5	2.1±1.0	2.4±0.6
实施例 4	17.5±1.0	11.2±3.4	7.7±0.8
比较例 4	7.9±1.1	9.6±3.3	4.0±1.3
实施例 5	21.6±1.8	14.6±1.9	48.3±2.7
比较例 5	19.2±0.9	8.5±2.1	22.3±1.9
实施例 6	10.3±1.2	33.6±5.4	9.1±1.3
比较例 6	7.0±1.1	3.9±0.8	2.1±0.6
实施例 7	15.1±0.7	9.5±1.2	9.4±0.8

比较例 7	8.1 ± 0.9	1.5 ± 0.3	3.3 ± 0.4
实施例 8	15.1 ± 1.3	3.8 ± 1.9	4.8 ± 0.3
比较例 8	7.2 ± 0.6	11.9 ± 2.6	4.2 ± 0.2
实施例 9	22.4 ± 1.2	9.9 ± 2.3	12.0 ± 1.6
比较例 9	10.8 ± 0.8	3.5 ± 0.6	4.9 ± 0.4
实施例 10	17.9 ± 0.9	14.7 ± 1.4	8.6 ± 0.7
比较例 10	8.3 ± 0.3	4.1 ± 0.7	4.5 ± 0.6
实施例 11	15.3 ± 0.9	9.2 ± 1.3	6.8 ± 0.6
比较例 11	8.3 ± 0.3	4.1 ± 0.7	4.5 ± 0.6
实施例 12	16.8 ± 0.7	10.7 ± 1.6	8.1 ± 0.5
比较例 12	8.3 ± 0.3	4.1 ± 0.7	4.5 ± 0.6
实施例 13	18.2 ± 0.6	11.7 ± 1.4	8.9 ± 0.4
比较例 13	8.3 ± 0.3	4.1 ± 0.7	4.5 ± 0.6
