

[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 200810051426.4

[51] Int. Cl.

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月3日

[11] 公开号 CN 101445577A

[22] 申请日 2008.11.17

[21] 申请号 200810051426.4

[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 尹立刚 姜国伟 石恒冲

[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 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的
制备方法

[57] 摘要

本发明提供了带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法，将聚烯烃树脂、过氧化物引发剂、带封闭型异氰酸酯官能团的功能单体进行机械混合，用反应挤出接枝方法使聚烯烃树脂在熔融态与功能单体发生接枝反应，得到带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃。本发明制备的封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃不仅仅克服了异氰酸酯类单体作为功能单体在熔融反应接枝过程中对湿气敏感、毒性大的缺点，而且不同于一般的功能化聚烯烃往往只与聚酰胺、聚酯中的一种具有优良的相容性，制备的封闭型异氰酸酯功能化聚烯烃与聚酰胺、聚酯同时具有优良的相容性，反应性。

1、带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

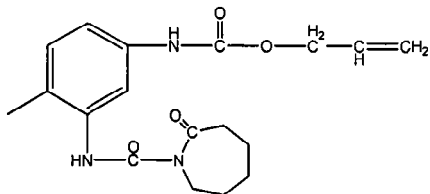
(A) 聚烯烃树脂以100重量份计，加入0.5-20重量份的带封闭型异氰酸酯官能团的功能单体，0.05-5重量份的过氧化物引发剂，进行混合5-10分钟，得到预混树脂；

(B) 将(A)所得的预混树脂加入到反应器中进行熔体反应挤出接枝，反应温度为130-240℃，反应时间为1-10分钟，通过熔融反应接枝将封闭型异氰酸酯接枝到聚烯烃大分子上，得到带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃树脂。

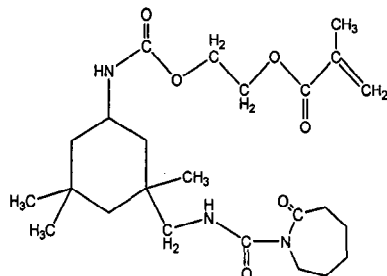
2. 如权利要求1所述的带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法，其特征在于所述(A)中聚烯烃为聚乙烯、聚丙烯、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚苯乙烯-氢化(聚丁二烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物、乙烯-辛烯共聚物中的一种。

3. 如权利要求1所述的带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法，其特征在于所述(A)中封闭型异氰酸酯功能单体为所述(A)中带封闭型异氰酸酯官能团的功能单体为结构式(I)-(IV)中的一种：

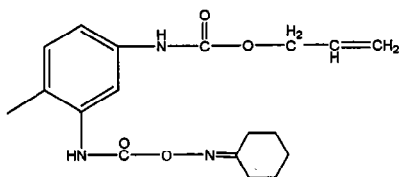
(I) 己内酰胺封端(3-异氰酸酯基-4-甲基)苯氨基甲酸-2-丙烯酯



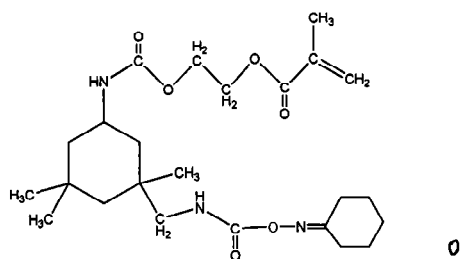
(II) 己内酰胺封端异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基氨基甲酸(甲基丙烯酸酰氧-2-乙基)酯



(III) 环己酮肟封端(3-异氰酸酯基-4-甲基)苯氨基甲酸-2-丙烯酯



(IV) 环己酮肟封端异氰酸酯基亚甲基-3, 5, 5-三甲基氨基甲酸(甲基丙烯酸酞氧-2-乙基)酯



4. 如权利要求 1 所述的带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法, 其特征在于所述(A)中过氧化物引发剂为 2, 5 二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰中的一种。

5. 如权利要求 1 所述的带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法, 其特征在于所述(B)中反应器为密炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机; 所述的密炼机反应器, 反应温度为 140-230 度, 转子转速为 30-100rpm, 反应时间为 4-10 分钟; 所述的单螺杆反应器, 反应温度为 130-230 度, 单螺杆转速为 20-70rpm, 反应时间为 1-3 分钟; 所述的双螺杆反应器, 反应温度设定为 130-240 度, 喂料螺杆与主螺杆转速分别设定为 30-400rpm, 40-150rpm。

带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法

技术领域

本发明涉及一种功能化聚烯烃树脂的制备方法,具体的说是一种带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法。

背景技术

聚烯烃具有良好的力学性能、电性能和化学稳定性,且其价格低廉,在许多领域得到广泛应用。然而,由于该类材料为非极性材料,导致了其染色性、亲水性及与金属、无机材料的粘结性差,与极性高分子不具有相容性等,限制了它的应用范围的进一步扩大。用极性不饱和功能单体与聚烯烃树脂共聚,制备功能化聚烯烃树脂是克服以上缺点的通用方法。异氰酸酯是一类具有高反应活性的官能团,可与羟基、氨基、羧基、酸酐、醇胺、酚、硫醇、脲等官能团发生化学反应,但由于其对湿气敏感、稳定性差、贮存期短,在制备功能化聚烯烃树脂中并未得到广泛应用。我们在发明专利“含 α -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法”(CN 1171862C)中提出了一类含 α -烯键的封闭型异氰酸酯的合成方法,克服了带游离的异氰酸酯官能团的化合物的稳定性差、贮存期短的缺点。该类化合物在室温下具有很高的贮存稳定性,在较高的温度下(170~250℃)迅速解封闭,释放出游离的异氰酸酯基团,与含活泼氢的官能团发生化学反应。

发明内容

本发明提供了一类带封闭型异氰酸酯官能团的功能单体与聚烯烃树脂反应挤出接枝制备带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃树脂的制备方法。

带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的制备方法的步骤和条件如下:

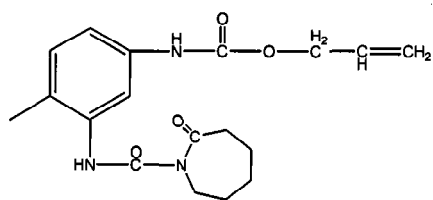
(A) 聚烯烃树脂100重量份,加入0.5-20重量份的带封闭型异氰酸酯官能团的功能单体, 0.05-5重量份的过氧化物引发剂,进行混合5-10分钟,得到预混树脂;

(B) 将(A)所得的预混树脂加入到反应器中进行熔体反应挤出接枝,反应温度为130-240℃,反应时间为1-10分钟,通过熔融反应接枝将封闭型异氰酸酯接枝到聚烯烃大分子上,得到带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃树脂。

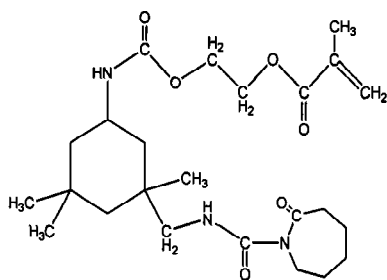
所述(A)中聚烯烃为聚乙烯、聚丙烯、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、聚苯乙烯-氢化(聚丁二烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物、乙烯-辛烯共聚物中的一种;

所述(A)中带封闭型异氰酸酯官能团的功能单体为结构式为(I)-(IV)中的一种:

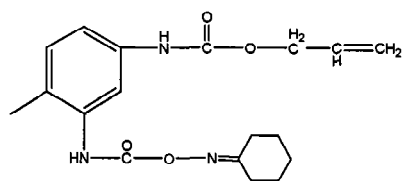
(I) 己内酰胺封端(3-异氰酸酯基-4-甲基)苯氨基甲酸-2-丙烯酸酯(CLBTAI)



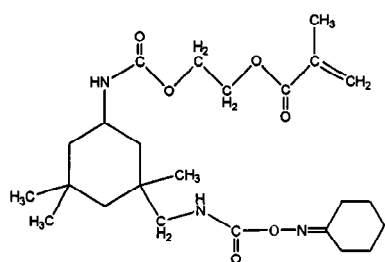
(II) 己内酰胺封端异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基氨基甲酸(甲基丙烯酸酰氧-2-乙基)酯(CLBPMAI)



(III) 环己酮肟封端(3-异氰酸酯基-4-甲基)苯氨基甲酸-2-丙烯酸酯(CTBTAI)



(IV) 环己酮肟封端异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基氨基甲酸(甲基丙烯酸酰氧-2-乙基)酯(CTBPMAI)



所述(A)中过氧化物引发剂为2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(DBPH)、过氧化二异丙苯(DCP)、过氧化苯甲酰(BPO)中的一种;

所述(B)中反应器为密炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机;当采用密炼机作为反应器时,反应温度为140-230度,转子转速为30-100rpm,反应时间为4-10分钟;当采用单螺杆作为反应器时,反应温度为130-230度,单螺杆转速为20-70rpm,反应时间为1-3分钟;当采用双螺杆作为反应器时,反应温度设定为130-240度,喂料螺杆与主螺杆转速分别设定为30-400rpm,40-150rpm。

本发明涉及到的带封闭型异氰酸酯官能团的功能化聚烯烃的结构表征和性能测试如下:

样品的提纯采用常用的溶解-沉淀步骤:即先将样品溶解在热的二甲苯溶剂中,然后用丙酮溶剂进行沉淀,过滤,洗涤,干燥后得到纯化产物。

接枝共聚物中未解离的异氰酸酯占接枝到聚合物上的封闭型异氰酸酯的百分比的计算公式如下:

$$X_{blocked} \% = 100 - \frac{(A_{NCO} / A_{CO})_g}{(A_{NCO} / A_{CO})_0} \times 100$$

其中 $(A_{NCO} / A_{CO})_g$ 、 $(A_{NCO} / A_{CO})_0$ 分别为提纯接枝物、未用封端剂时的单体中异氰酸酯基团NCO和与 α -烯键临近、由羟基与异氰酸酯基团反应生成的羰基CO的吸收峰的高度比值;

单体的接枝率根据提纯接枝物的元素分析方法得到。

功能化聚烯烃与其它材料的粘接T型剥离强度参照标准GB/T 2791-1995,粘接试样为熔融压塑成型,剥离速度50mm/min;剥离强度包括接枝物与金属铝的剥离强度 $\delta_t(Al)$,接枝物与尼龙6的剥离强度 $\delta_t(PA6)$,接枝物与聚对苯二甲酸丁二醇酯的剥离强度 $\delta_t(PBT)$ 。所有剥离试验的样品都是在200度以上进行模压成型,保证异氰酸酯基团的释放及其与活性基团的反应。

本发明的优点为:(1)反应挤出接枝过程中的毒性较低;(2)单体在接枝过程中自聚倾向较低;(3)接枝到聚烯烃分子主链上的单体可以部分释放出异氰酸酯,既保证了单体可以解离,又保证了单体的封闭性;(3)接枝到聚合物分子主链上的封闭型异氰酸酯所释放出的异氰酸酯基团具有非常高的反应活性;(4)封

闭型异氰酸酯功能化的聚烯烃材料不仅与金属（铝）、聚酰胺 PA、聚酯具有良好的粘接性，因此可以作为增韧剂用于聚烯烃/聚酰胺，聚烯烃/聚酯合金材料的制备或用于聚烯烃/聚酰胺/无机粒子，聚烯烃/聚酯/无机粒子的增容增韧。本发明制备的封闭型异氰酸酯功能化的聚烯烃不仅仅克服了异氰酸酯类单体作为功能单体在熔融反应接枝过程中对湿气敏感、毒性大的缺点，而且不同于一般的功能化聚烯烃往往只与聚酰胺、聚酯中的一种具有优良的相容性，制备的封闭型异氰酸酯功能化聚烯烃与聚酰胺、聚酯同时具有优良的相容性，反应性。

附图说明

图 1 是乙烯-辛烯共聚物及其接枝己内酰胺封端(3-异氰酸酯基-4-甲基)苯氨基甲酸-2-丙烯酸酯的红外谱图。我们可以看到，相对于未功能化的乙烯-辛烯共聚物，功能化后的乙烯-辛烯共聚物接枝己内酰胺封端(3-异氰酸酯基-4-甲基)苯氨基甲酸-2-丙烯酸酯的红外谱图中在 2272 cm^{-1} 及 1720 cm^{-1} 处分别出现了异氰酸酯基团与羰基的特征吸收峰，说明己内酰胺封端(3-异氰酸酯基-4-甲基)苯氨基甲酸-2-丙烯酸酯成功地接枝到乙烯-辛烯共聚物分子上。

具体实施方式

以下结合实例，对本发明进行阐述，但本发明不限于以下具体实例。实施例中的各种原料的份数均为质量份数。

实施例 1

选取 100 份的乙烯-辛烯共聚物 POE, 3 份的封闭型异氰酸酯功能单体 I, 0.2 份过氧化苯甲酰 BPO, 室温下在高速搅拌机中混合 3 分钟后，加入密炼机中进行反应接枝。其中 POE 的熔体流动速率为 $5\text{ g}/10\text{min}$ ，形态为粒状，BPO 为市售分析纯试剂，密炼机的空腔体积为 50 ml，熔融反应加工温度设定为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，转子转速为 60 rpm。所得产物的表征测试如表一所示，POE 及其接枝物(POE-g-BTAI)的红外图见图一所示。

比较例 1

将实施例 1 中的功能单体改变为马来酸酐 MAH，其余条件相同，所得结果产物的粘接性能见表一所示。

实施例 2

将 100 份聚苯乙烯-(聚丁二烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物弹性体

(4.5g/10min, 190°C, 2.16kg), 3份封闭型异氰酸酯功能单体 II, 0.1份 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷 DBPH 在高搅机混合 3 分钟后, 加入到双螺杆挤出机中进行反应接枝。其中弹性体的 MFR 为 2.5g/10min(190°C, 2.16kg), 聚苯乙烯、聚丁二烯含量比为 24/76 (wt/wt), 形态为粒状固体; DCP 为市售分析纯试剂; 双螺杆的直径为 30mm, 长径比为 44, 设定双螺杆沿加料口至口模方向温度为 135-180 °C, 啮合反应区的温度设定为 180 °C, 口模温度设定为 175 °C, 喂料螺杆与双螺杆转速分别设定为 150rpm 与 50rpm。所得接枝物的表征测试如表一所示。

比较例 2

将实施例 2 中的功能单体改变为甲基丙烯酸缩水甘油酯 GMA, 其余条件相同, 所得结果产物的粘接性能见表一所示。

实施例 3

选取 100 份聚苯乙烯-氢化(聚丁二烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物弹性体 (MFR = 1.83 g/10min 230°C, 2.16kg, 形态为粉体), 5 份封闭型异氰酸酯功能单体 I, 0.3 份 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷 DBPH 预混合后加入到双螺杆挤出机中进行熔融反应接枝。双螺杆的直径为 30mm, 设定双螺杆沿加料口至口模方向温度为 135-230°C, 啮合反应区的温度设定为 230°C, 口模温度设定为 210°C, 喂料螺杆与双螺杆转速分别设定为 300rpm 与 50rpm。产物经挤出后造粒, 干燥, 进行表征, 所得表征数据见表一。

比较例 3

将实施例 3 中的功能单体改变为丙烯酸 AA, 其余条件相同, 所得结果产物的粘接性能见表一所示。

实施例 4

选取 100 份的粒状三元乙丙橡胶 (MFR = 10 g/10min, 190°C, 2.16kg)、4 份的封闭型异氰酸酯 IV, 0.3 份的过氧化二异丙苯 DCP 机械混合以后加入到密炼机进行反应接枝, 其中 DCP 为市售分析纯试剂, 密炼机的空腔体积为 50 ml, 熔融反应加工温度设定为 175°C, 转子转速为 60rpm。所得接枝物的表征测试如表一所示。

比较例 4

将实施例 4 中的功能单体改变为甲基丙烯酸羟乙酯 HEMA, 其余条件相同, 所得结果产物的粘接性能见表一所示。

实施例 5

将 100 份粉体线性低密度聚乙烯 (MFR=2.1g/10min, 190℃, 2.16kg), 2.5 份封闭型异氰酸酯 III, 0.15 份过氧化二异丙苯 (DCP, 分析纯) 在高速搅拌机中混合 3 分钟后, 加入到双螺杆挤出机进行反应挤出, 造粒。其中双螺杆直径为 24 mm, 长径比为 40, 设定双螺杆沿加料口至口模方向温度为 135-200℃, 啮合反应区的温度设定为 200℃, 口模温度设定为 180℃, 喂料螺杆与双螺杆转速分别设定为 200rpm 与 75rpm。所得产物的测试表征如表一所示。

实施例 6

称取 100 份共聚聚丙烯, 6 份的封闭型异氰酸酯功能单体 II, 0.1 份的二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷 DBPH, 机械混合以后加入到单螺杆挤出机中进行熔融反应。其中 PP 的熔体流动速率为 3.3 g/10min(230℃, 2.16kg), 乙烯含量为 10%, 形态为粉体; DCP 为市售分析纯试剂, 单螺杆的直径为 70mm, 设定单螺杆沿加料口至口模方向温度为 135-180℃, 主反应区的温度设定为 180℃, 口模温度设定为 175℃, 喂料螺杆与双螺杆转速分别设定为 200rpm 与 150rpm。产物经造粒, 干燥。将所得产物进行表征, 数据见表一所示。

实施例 7

称取 100 份二元乙丙橡胶, 4 份的封闭型异氰酸酯功能单体 III, 0.1 份的过氧化二异丙苯 DCP, 机械混合以后加入到密炼机中进行反应接枝。密炼机的空腔体积为 50ml, 熔融反应加工温度设定为 190℃, 转子转速为 80rpm。所得产物的测试表征如表一所示。

实施例 8

选取 100 份的聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物, 3 份的封闭型异氰酸酯功能单体 I, 0.1 份的过氧化二异丙苯 DCP。其余条件与实施例 2 相同。所得产物的测试表征如表一所示。

附表一

	GD (wt%)	X _{blocked} %	MFR g/10min	δ_t (A1) kN/m	δ_t (PA6) kN/m	δ_t (PBT) kN/m
实施例 1	1.4	87.2 %	3.7	6.8	撕裂	撕裂
比较例 1	1.1	-	4.7	4.5	6.2	2.3
实施例 2	1.2	64.6	4.2	4.8	撕裂	撕裂
比较例 2	0.8	-	5.3	2.1	3.4	5.4
实施例 3	1.4	50.5	3.05	7.2	10.6	9.3
比较例 3	1.7	-	3.6	5.8	4.3	5.2
实施例 4	0.9	73.3	4.6	4.25	7.5	6.3
比较例 4	1.05	-	5.6	2.1	2.3	3.5
实施例 5	0.87	70.4	1.5	5.8	8.5	7.1
实施例 6	2.03	65.8	5.5	4.8	5.6	6.8
实施例 7	1.13	70.5	2.1	6.5	8.7	6.1
实施例 8	0.82	60.2	1.9	5.2	9.8	7.5

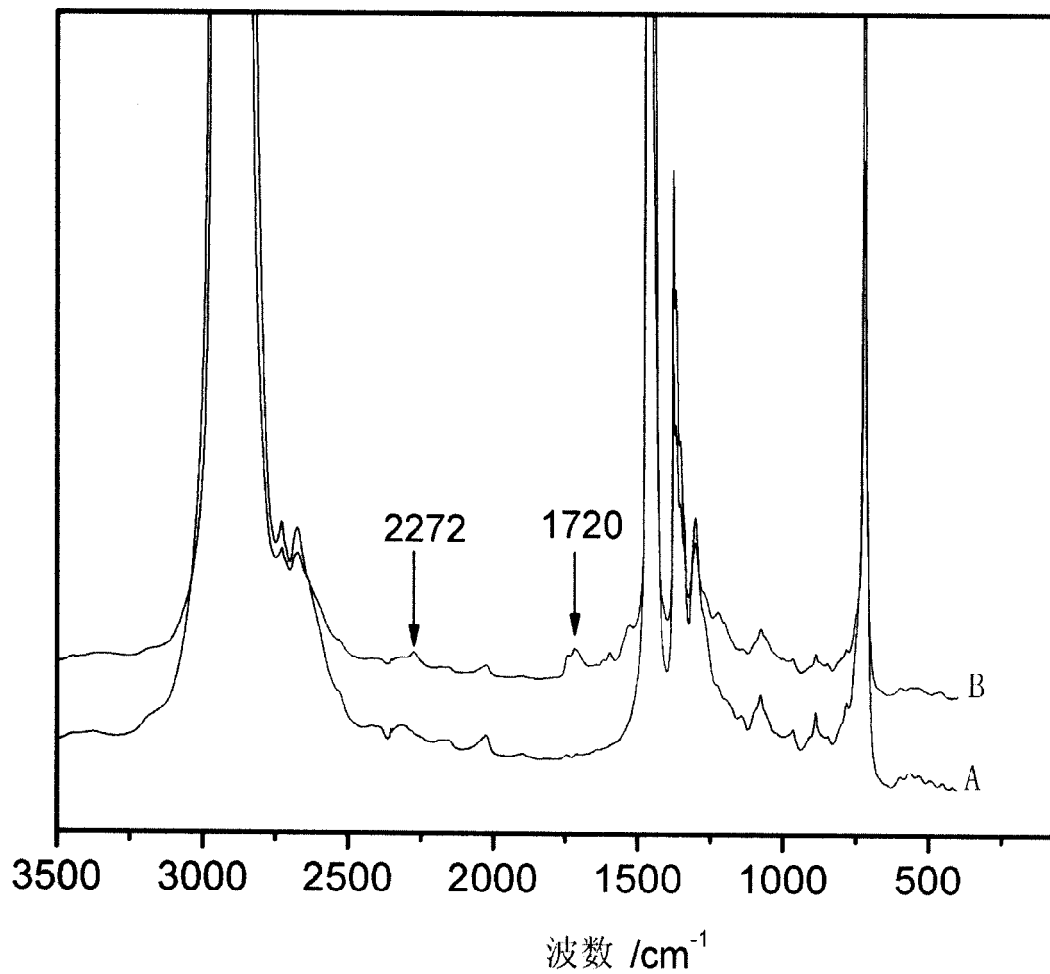


图 1