

[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 200910066874.6

[51] Int. Cl.

C08F 285/00 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月30日

[11] 公开号 CN 101544731A

[22] 申请日 2009.4.27

[21] 申请号 200910066874.6

[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 陈明 周超

[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 8 页

[54] 发明名称

三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂及制备方法。改性剂是以聚苯乙烯为内核，聚丁二烯为中间层，聚甲基丙烯酸甲酯为最外层的三层结构。采用乳液接枝聚合方法制备，后经过凝聚和干燥后处理，制得三层核壳结构冲击改性剂。采用该方法合成的三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂用于改性聚氯乙烯，测试结构表明：当三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂用重量为聚氯乙烯总重量的 5%，抗冲击强度可达 1300J/m，样条为韧性断裂，冲击强度比纯聚氯乙烯材料提高 20 倍以上；同时能保证共混物有良好的透光性。

1、三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂，其特征在于，该改性剂以聚苯乙烯微球为核，中间层为丁二烯橡胶，外层接枝上与聚氯乙烯相容性好的聚甲基丙烯酸甲酯形成薄壳作为增容链段。

2、如权利要求1所述的三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

1) 聚苯乙烯微球核的制备

采用乳液聚合法制备：反应器中，按配比加入下述材料：苯乙烯为100重量份，引发剂0.1-1重量份，乳化剂2-10重量份，去离子水100-300重量份，交联剂0.1-10重量份，氮气保护，搅拌，于50-85℃聚合12-24小时，得到聚苯乙烯微球；

所述的乳化剂为油酸钾、硬脂酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯磺酸钠或它们的复配物；

所述的引发剂采用过硫酸钾或过氧化氢二异丙苯-硫酸亚铁复合引发体系；

所述的交联剂为二乙烯基苯或乙二醇二甲基丙烯酸酯；

2) 聚苯乙烯/聚丁二烯复合粒子的制备

丁二烯中间层接枝聚合采用乳液聚合法制备：反应器中，按配比加入下述材料：聚苯乙烯微球15-70重量份，丁二烯30-85重量份、引发剂0.1-1重量份、乳化剂2-10重量份和去离子水80-300重量份，反应时间为10小时-20小时，得到聚苯乙烯/聚丁二烯复合粒子；

所述的乳化剂为油酸钾、硬脂酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯

磺酸钠或它们的复配物；

所述的乳化剂为油酸钾、硬脂酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯磺酸钠或它们的复配物；

所述的引发剂采用过硫酸钾或采用过氧化氢二异丙苯-硫酸亚铁复合引发体系；

3) 外层甲基丙烯酸甲酯接枝过程的制备

外层甲基丙烯酸甲酯接枝聚合采用乳液聚合法：反应器中，按配比加入下述材料：聚苯乙烯/聚丁二烯复合粒子 40-90 重量份，甲基丙烯酸甲酯 10-60 重量份，引发剂 0.1-1 重量份，乳化剂 2 -10 重量份和去离子水 80-300 重量份，反应时间为 2 小时-6 小时，加入抗氧化剂，过滤，凝聚，干燥，得到三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂；

所述的乳化剂为油酸钾、硬脂酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯磺酸钠或它们的复配物；

所述的引发剂采用过硫酸钾或采用过氧化氢二异丙苯-硫酸亚铁复合引发体系。

三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂及其制备方法。

背景技术

聚氯乙烯（PVC）是具有优良的刚性、耐腐蚀性、电气绝缘性等综合性能以及低廉的价格而广泛应用于各个领域，其产量在高分子材料中占据第二位。其缺点是抗冲击性能差，质脆，热稳定性和加工性差。为克服这些缺点，扩大聚氯乙烯的商业用途，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改性剂，丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯三元接枝共聚物（MBS）改性剂就是典型的聚氯乙烯透明冲击改性剂，如 CN1544498A，CN101139425A，CN1058790A 所公开的制备 MBS 的方法都是先合成丁苯胶乳，然后在丁苯胶乳上接枝苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯。此方法合成的 MBS 用于

增韧 PVC，其共混物的冲击强度均较低。但是在常规的 MBS 改性剂中没有描述基于改变 MBS 的结构特征，对提高聚氯乙烯冲击强度的改进。因此需要提供一种能够提高聚氯乙烯冲击强度提高的新型核壳改性剂的制备方法。

发明内容

本发明的目的是提供三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂及其制备方法。

本发明提供三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂，以聚苯乙烯 (PSt) 微球为核，中间层为丁二烯橡胶，外层接枝上与聚氯乙烯相容性好的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 形成薄壳作为增容链段，以利于增韧剂粒子在聚氯乙烯树脂中的分散。该抗冲击改性剂能在冲击过程中大量地吸收能量，并诱导聚氯乙烯的剪切屈服，从而吸收大量冲击能而达到提高韧性的目的。

本发明另一目的是提供三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂的制备方法，制备的步骤和条件如下：

1) 聚苯乙烯 (PSt) 微球核的制备

采用乳液聚合法制备：反应器中，按配比加入下述材料：苯乙烯为 100 重量份，引发剂 0.1-1 重量份，乳化剂 2-10 重量份，去离子水 100-300

重量份，交联剂 0.1-10 重量份，氮气保护，搅拌，于 50-85℃ 聚合 12-24 小时，得到聚苯乙烯 (PSt) 微球；

所述的乳化剂为油酸钾、硬酯酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯磺酸钠或它们的复配物；

所述的引发剂采用过硫酸钾或过氧化氢二异丙苯-硫酸亚铁复合引发体系；

所述的交联剂为二乙烯基苯或乙二醇二甲基丙烯酸酯；

2) 聚苯乙烯/聚丁二烯复合粒子的制备

丁二烯中间层接枝聚合采用乳液聚合法制备：反应器中，按配比加入下述材料：聚苯乙烯 (PSt) 微球 15-70 重量份，丁二烯 30 -85 重量份、引发剂 0.1 -1 重量份、乳化剂 2 -10 重量份和去离子水 80-300 重量份，反应时间为 10 小时-20 小时，得到聚苯乙烯/聚丁二烯复合粒子；

所述的乳化剂为油酸钾、硬酯酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯磺酸钠或它们的复配物；

所述的乳化剂为油酸钾、硬酯酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯磺酸钠或它们的复配物；

所述的引发剂采用过硫酸钾或采用过氧化氢二异丙苯-硫酸亚铁复合引发体系。

3) 外层甲基丙烯酸甲酯接枝过程的制备

外层甲基丙烯酸甲酯接枝聚合采用乳液聚合法制备：反应器中，按配比加入下述材料：聚苯乙烯/聚丁二烯复合粒子 40-90 重量份，甲基丙烯酸甲酯 10-60 重量份，引发剂 0.1-1 重量份，乳化剂 2-10 重量份和去离子水 80-300 重量份，反应时间为 2 小时-6 小时，加入抗氧化剂，过滤，凝聚，干燥，得到三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂；

所述的乳化剂为油酸钾、硬脂酸钾、歧化松香酸钾，十二烷基苯磺酸钠或它们的复配物；

所述的引发剂采用过硫酸钾或采用过氧化氢二异丙苯-硫酸亚铁复合引发体系。

下面介绍本发明制备的三层核壳结构抗冲击改性剂的用法。

把三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂与聚氯乙烯共混，制备聚氯乙烯共混物的步骤和条件如下：称取聚氯乙烯 100 重量份，有机锡 2 重量份，分别加入抗冲击改性剂 5-8 重量份，进行充分混合使之均匀分散，在双辊混炼机上于 180 °C 下混炼 5 分钟，得到增韧改性聚氯乙烯片材；然后在平板硫化机上于 180 °C 下热压制成型。

有益效果：按照 ASTM-D256 标准测试增韧改性聚氯乙烯样条的悬臂梁冲击强度值。测试结构表明：当三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改

性剂用重量为聚氯乙烯总重量的 5%，抗冲击强度可达 1300J/ m，样条为韧性断裂，冲击强度比纯聚氯乙烯材料提高 20 倍以上；同时能保证共混物有良好的透光性。

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 65 °C，加入去离子水 18kg，松香酸皂 0.8kg，苯乙烯单体 2kg，过硫酸钾 0.005kg，二乙烯基苯 0.02kg，搅拌聚合 6 小时后再加入丁二烯 14.4kg，过硫酸钾 0.036kg，在搅拌聚合 12 小时，转化率为 98%，得到聚苯乙烯/聚丁二烯复合乳液，粒径为 130nm。上述反应结束后，再加过硫酸钾引发剂 1.075kg，2h 内恒速加入 PMMA 单体 4.3kg，继续反应 1h，加入抗氧化剂，0.5h 后凝聚，洗涤，干燥，得到三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂。

称取聚氯乙烯 100 份，有机锡 2 份，分别加入三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂 5-10 份，进行充分混合使之均匀分散，在双辊混炼机上于 180 °C 下混炼 5 分钟，得到聚氯乙烯共混物片材。然后在平板硫化机上于 180 °C 下热压制成型，按照 ASTM-D256 标准测量增韧改性聚氯乙烯样条的悬臂梁冲击强度值，透光率按照 GB2410-80，样品厚度 1.3mm，具体结果见表 1。

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 65 °C, 加入去离子水 18kg, 松香酸皂 0.8kg, 苯乙烯单体 2.4kg, 过硫酸钾 0.006kg, 二乙烯基苯 0.024kg, 搅拌聚合 6 小时后再加入丁二烯 14kg, 过硫酸钾 0.035kg, 在搅拌聚合 12 小时, 转化率为 98 % , 得到聚苯乙烯/聚丁二烯复合乳液, 粒径为 130nm。上述反应结束后, 再加过硫酸钾引发剂 1.075kg, 2h 内恒速加入 PMMA 单体 4.3kg, 继续反应 1h, 加入抗氧化剂, 0.5h 后凝聚, , 洗涤, 干燥, 得到三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂。测试方法同实例 1, 三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂性能列于表 1。

实施例 3: 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 65 °C, 加入去离子水 18kg, 松香酸皂 0.8kg, 苯乙烯单体 2.8kg, 过硫酸钾 0.007kg, 二乙烯基苯 0.028kg, 搅拌聚合 6 小时后再加入丁二烯 13.6kg, 过硫酸钾 0.034kg, 在搅拌聚合 12 小时, 转化率为 98 % , 得到聚苯乙烯/聚丁二烯复合乳液, 粒径为 130nm。上述反应结束后, 再加过硫酸钾引发剂 1.075kg, 2h 内恒速加入 PMMA 单体 4.3kg, 继续反应 1h, 加入抗氧化剂, 0.5h 后凝聚, , 洗涤, 干燥, 得到三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂。测试方法同实例 1, 三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂性能列于表 1。

实施例 4: 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 65 °C, 加入去离子水 18kg, 松香酸皂 0.8kg, 苯乙烯单体 3.2kg, 过硫酸钾 0.008kg, 二乙烯基苯 0.032kg, 搅拌聚合 6 小时后再加入丁二烯 13.2kg, 过硫酸钾 0.033kg, 在搅拌聚合 12 小时, 转化率为 98%, 得到聚苯乙烯/聚丁二烯复合乳液, 粒径为 130nm。上述反应结束后, 再加过硫酸钾引发剂 1.075kg, 2h 内恒速加入 PMMA 单体 4.3kg, 继续反应 1h, 加入抗氧化剂, 0.5h 后凝聚, 洗涤, 干燥, 得到三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂。测试方法同实例 1, 三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂性能列于表 1。

实施例 5: 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 65 °C, 加入去离子水 18kg, 松香酸皂 0.8kg, 苯乙烯单体 3.6kg, 过硫酸钾 0.01kg, 二乙烯基苯 0.036kg, 搅拌聚合 6 小时后再加入丁二烯 13.6kg, 过硫酸钾 0.026kg, 在搅拌聚合 12 小时, 转化率为 98%, 得到聚苯乙烯/聚丁二烯复合乳液, 粒径为 130nm。上述反应结束后, 再加过硫酸钾引发剂 1.075kg, 2h 内恒速加入 PMMA 单体 4.3kg, 继续反应 1h, 加入抗氧化剂, 0.5h 后凝聚, 洗涤, 干燥, 得到三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂。测试方法同实例 1, 三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂性能列于表 1。

比较例： 称取聚氯乙烯 100 份，有机锡 2 份，分别加入三层核壳结构聚氯乙烯透明增韧改性剂 5-8 份，进行充分混合使之均匀分散，在双辊混炼机上于 180 °C 下混炼 5 分钟，得到聚氯乙烯共混物片材。然后在平板硫化机上于 180 °C 下热压制成型，按照 ASTM-D256 标准测量增韧改性聚氯乙烯样条的悬臂梁冲击强度值，透光率按照 GB2410-80，样品厚度 1.3mm，测试温度为 23 °C，具体结果见表 1，该条件下，纯聚氯乙烯悬臂梁冲击强度值为 55 J/m，均为脆性断裂。

表 1 三层改性剂增韧改性聚氯乙烯样品的冲击强度和透光率

100 重量份聚氯乙烯中加入改性剂的份数	5 份	6 份	7 份	8 份	8 份
测试结果	冲击强度 单位：J/m	冲击强度 单位：J/m	冲击强度 单位：J/m	冲击强度 单位：J/m	透光率 单位：%
实施例 1	205	1346	1326	1385	85.9
实施例 2	1356	1345	1385	1257	86.9
实施例 3	189	258	1365	1356	85.5
实施例 4	195	245	215	1387	84.2
实施例 5	195	268	245	1376	83.4

测试温度：23 度