



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101696254 A

(43) 申请公布日 2010. 04. 21

(21) 申请号 200910217752. 2

(22) 申请日 2009. 10. 23

(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 唐涛 万东 姜治伟 王宇杰

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任  
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

*C08F 255/02* (2006. 01)

*B29C 47/92* (2006. 01)

*B29C 47/40* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

### (54) 发明名称

一种用富勒烯提高聚丙烯熔体强度的方法

### (57) 摘要

本发明提供了一种用富勒烯提高聚丙烯熔体强度的方法。所用的原材料及配比为：聚丙烯 100 重量份，富勒烯 0.001-5 重量份，自由基引发剂 0.01-3 重量份；按重量份数配比，将聚丙烯，富勒烯，自由基引发剂混合后加入 170-210℃密炼机中，反应时间 5-20 分钟；或者，按配比将聚丙烯，富勒烯，自由基引发剂混合后加入双螺杆挤出机中，控制反应时间为 30 秒-5 分钟。制备的聚丙烯熔体强度比原料聚丙烯可提高 20 倍以上，聚丙烯凝胶含量少于 10%，同时产物的起始热分解温度比原料聚丙烯提高约 50℃，最大热失重温度提高约 80℃。

1. 一种用富勒烯提高聚丙烯熔体强度的方法,其特征在于步骤和条件如下:所用的原材料及配比为:聚丙烯 100 重量份,富勒烯 0.001-5 重量份,自由基引发剂 0.01-3 重量份;

所述的自由基引发剂为:在 170-230℃下半衰期为 5 秒-10 分钟的过氧化物类引发剂或偶氮类引发剂:过氧化二异丙苯(DCP)、叔丁基过氧化氢(TBHP)、过氧化异丙苯(CHP)、双(过氧化叔丁基)二异丙苯(BPIB)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷(BPDH)、二叔丁基过氧化物(DTBP)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己炔-3(DYBP)、偶氮二异丙基脒啉盐酸盐(AIBI)或偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA)中的一种或几种;

按重量份数配比,将聚丙烯,富勒烯,自由基引发剂混合后加入 170-210℃密炼机中,反应时间 5-20 分钟;或者,

按重量份数配比,将聚丙烯,富勒烯,自由基引发剂混合后加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的投料区、反应区、挤出区温度分别为 170-200℃、190-240℃、200-230℃,反应时间为 30 秒-5 分钟。

## 一种用富勒烯提高聚丙烯熔体强度的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用富勒烯提高聚丙烯熔体强度的方法。

### 背景技术

[0002] 聚丙烯 (PP) 是目前世界最广泛应用的几大塑料品种之一, 由于原料来源丰富、价格低廉, 同时具有密度小、无毒、易于加工成型、产品综合性能优良等特点, 因而被广泛应用于汽车、电器、日用品及家具、包装等各个领域。但是普通商品 PP, 无论是 Ziegler-Natta 还是茂金属催化剂催化生产的聚丙烯, 均为线性结构的聚丙烯, 其分子量分布相对较窄, 导致聚合物的抗熔垂性能差, 热成型制品壁厚不均, 挤出涂覆、压延时边缘卷曲、收缩, 挤出发泡时泡孔塌陷等问题。这一缺点极大地限制了聚丙烯在热成型加工、发泡、挤出涂覆、吹塑等方面的应用。

[0003] 目前提高 PP 熔体强度主要通过以下途径实现: (1) 在树脂的聚合过程中或者聚合后期进行接枝反应, 在聚合物主链上引入长的支链; (2) 进行非反应性共混改性, 在基体聚合物中引入高相对分子量的其他组分; (3) 直接对聚合物进行可控的接枝、交联和降解等反应改性。具体实施方法主要有: 射线辐照法、反应挤出法、后聚合釜法、溶液接枝法、动态交联法、熔融共混改性法等。

[0004] 20 世纪 90 年代初, Himont 公司 (CN86100791A、CN1105033A、EP190889) 采用低温真空或氮气中辐射聚丙烯产生自由基, 然后升温接枝, 最后高温灭活的工艺, 成功得到长链支化聚丙烯, 并已获得商业应用, 但该方法技术条件要求高, 设备投资大。Akzo Nobel 公司 (W09749759, W09927007) 在氮气保护下, 以过氧化二碳酸酯类化合物作为引发剂, 通过反应挤出得到长链支化聚丙烯, 但是在得到高支链含量的同时伴随较多的凝胶结构

[0005] 反应挤出技术由于具有高效、经济和实用的优点, 近年获得了较快发展, 并开始应用于高熔体强度聚丙烯的生产。

[0006] Wang XiaoChun (Journal of Applied Polymer Science, vol. 61, 1395 ~ 1404, 1996) 等人提到用 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷作为引发剂, 季戊四醇三丙烯酸酯作为单体, 用反应挤出的方法制备支化和交联的聚丙烯。专利 (CN1432596A) 采用 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷与二丙烯酸-1,6-丁二醇酯的丙酮溶液混合通过注射加入到双螺杆挤出聚丙烯粉料的熔体中, 进行接枝, 得到高熔体强度聚丙烯树脂。由于过氧化物的存在会导致 PP 发生严重的降解, 大大降低 PP 的机械性能。为了抑制 PP 的过度降解, 促进 PP 与多官能团单体的接枝反应, 专利 (US5569717, CN 1962707A, CN 101235123A, CN101376683A, CN 101434581A) 引入了秋兰姆类化合物, 它可以与 PP 大分子自由基发生可逆反应。但是由于秋兰姆类化合物含有硫元素, 制备过程中会产生难闻的气体。目前还没有关于利用富勒烯提高聚丙烯熔体强度方面的文献或专利报道。

### 发明内容

[0007] 为了解决已有技术存在的问题, 本发明目的是提供一种用富勒烯提高聚丙烯熔体

强度的方法。利用富勒烯对自由基的强烈捕捉能力,一方面可以抑制自由基引发剂引起的聚丙烯过度降解,另一方面可以得到具有较高熔体强度,热稳定性优异的聚丙烯。

[0008] 本发明提供的一种用富勒烯提高聚丙烯熔体强度的方法如下:

[0009] 所用的原材料及配比为:聚丙烯 100 重量份,富勒烯 0.001-5 重量份,自由基引发剂 0.01-3 重量份;

[0010] 所述的自由基引发剂为:在 170-230℃下半衰期为 5 秒-10 分钟的过氧化物类引发剂或偶氮类引发剂:过氧化二异丙苯(DCP)、叔丁基过氧化氢(TBHP)、过氧化异丙苯(CHP)、双(过氧化叔丁基)二异丙苯(BPIB)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷(BPDH)、二叔丁基过氧化物(DTBP)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷-3(DYBP)、偶氮二异丙基脒啉盐酸盐(AIBI)或偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA)中的一种或几种;

[0011] 按重量份数配比,将聚丙烯,富勒烯,自由基引发剂混合后加入 170-210℃密炼机中,反应时间 5-20 分钟;或者,

[0012] 按重量份数配比,将聚丙烯,富勒烯,自由基引发剂混合后加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的投料区、反应区、挤出区温度分别为 170-200℃、190-240℃、200-230℃,反应时间为 30 秒-5 分钟。

[0013] 有益效果:本发明的方法所制备的聚丙烯熔体强度比原料聚丙烯可提高 20 倍以上。该法简单,快捷,效果明显。另外本发明的方法所制备的聚丙烯凝胶含量少于 10%,同时产物的起始热分解温度比原料聚丙烯可提高约 50℃,最大热失重温度提高约 80℃。

[0014] 本发明在实施例中所用的测试设备如下:

[0015] 熔体强度测定:采用 RH-7D 型毛细管流变仪;

[0016] 热学性能测试:采用热重分析仪,空气条件下测试;

[0017] 凝胶含量(%):称取 0.5g 左右的聚丙烯样品,用 200 目镍网包好,称量,在沸腾的二甲苯中煮 12 小时,干燥后称重。按如下公式计算凝胶含量:

[0018] 凝胶含量(%) = (干燥后聚丙烯重量 / 聚丙烯原来重量) × 100%。

## 具体实施方式

[0019] 实施例 1 (对比例) 将 100 重量份的聚丙烯加入 190℃密炼机中,反应时间 10 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0020] 实施例 2 (对比例) 将 100 重量份的实施例 1 中所用的聚丙烯和 0.01 重量份数的 BPDH 混合后加入实施例 1 所述的 190℃密炼机中,反应时间 10 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0021] 实施例 3 (对比例) 将 100 重量份的实施例 1 中所用的聚丙烯和 0.5 重量份数的富勒烯混合后加入实施例 1 所述的 190℃密炼机中,反应时间 10 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0022] 实施例 4 将 100 重量份的实施例 1 中所用的聚丙烯、0.001 重量份数的富勒烯和 0.01 重量份数的自由基引发剂 BPDH 混合后加入实施例 1 所述的 190℃的密炼机中,反应时间 10 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0023] 实施例 5 将 100 重量份的实施例 1 中所用的聚丙烯、0.5 重量份数的富勒烯和 0.1 重量份数的自由基引发剂 BPDH 加入实施例 1 所述的 190℃的密炼机中,反应时间 10 分

钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0024] 对比实施例 1-5 可以发现,当向聚丙烯加入少量自由基引发剂 BPDH(实施例 2)时,相比实施例 1,聚丙烯的起始分解温度和最大热失重温度降低了约 20℃,熔体强度由 0.6cN 降低到 0.2cN。但当体系同时存在富勒烯和自由基引发剂时(实施例 5),相比实施例 1,聚丙烯的起始分解温度和最大热失重温度分别提高了 34℃和 53℃,熔体强度也提高了 15 倍左右。少量的富勒烯和自由基引发剂(实施例 4)可以提高聚丙烯的热稳定性和熔体强度。

[0025] 实施例 6 将 100 重量份的实施例 1 中所用的聚丙烯、0.01 份的富勒烯和 0.01 份的自由基引发剂 DYBP 混合后加入 170℃密炼机中,反应时间 20 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0026] 实施例 7 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、2 重量份的富勒烯、1 重量份的自由基引发剂 BPIB 混合后加入 210℃密炼机中,反应时间 5 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0027] 实施例 8 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、0.1 重量份富勒烯和 0.05 重量份的自由基引发剂 ATBA 混合后加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的投料区、反应区、挤出区温度分别为 200℃、240℃、230℃,控制反应时间为 30 秒。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0028] 实施例 9 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、5 重量份的富勒烯和 1.5 重量份的自由基引发剂 DTBP 混合后加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的投料区、反应区、挤出区温度分别为 190℃、210℃、220℃,控制反应时间为 3 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0029] 实施例 10 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、1 重量份的富勒烯和 0.5 重量份的自由基引发剂 DCP 混合后加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的投料区、反应区、挤出区温度分别为 185℃、190℃、200℃,控制反应时间 5 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0030] 实施例 11 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、0.005 重量份的富勒烯和 0.015 重量份的自由基引发剂 AIBI 混合后加入 180℃密炼机中,反应时间 15 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0031] 实施例 12 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、0.05 重量份的富勒烯和 0.03 份的自由基引发剂 TBHP 混合后加入实施例 11 所述的 180℃密炼机中,反应时间 15 分钟。对产物进行指标测定,结果见表 1。

[0032] 实施例 13 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、3 重量份的富勒烯、3 重量份的自由基引发剂 CHP 混合后加入加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的投料区、反应区、挤出区温度分别为 170℃、220℃、230℃,控制反应时间为 2 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0033] 实施例 14 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、1.5 重量份的富勒烯、0.5 重量份的自由基引发剂 BPIB 和 0.25 重量份的自由基引发剂 DCP 混合后加入实施例 7 所述的 210℃密炼机中,反应时间 5 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0034] 实施例 15 将 100 重量份实施例 1 所用的聚丙烯、3 重量份的富勒烯、0.6 重量份

的自由基引发剂 CHP、0.6 重量份的自由基引发剂 AIBA 和 0.6 重量份的自由基引发剂 BPDH 混合后加入双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的投料区、反应区、挤出区温度分别为 190℃、200℃、210℃,控制反应时间为 1 分钟。对产物进行各项指标测定,结果见表 1。

[0035] 表 1 实施例 1-13 的测试结果

[0036]

序号	起始分解温度 (° C)	最大热失重温度 (° C)	熔体强度 (cN)	凝胶含量 (%)
实施例 1 (对比例)	281	324	0.6	0
实施例 2 (对比例)	260	302	0.2	0
实施例 3 (对比例)	305	343	1.5	0
实施例 4	287	331	3	0
实施例 5	315	377	9.3	0
实施例 6	283	327	2.6	0
实施例 7	329	386	27.6	2.7
实施例 8	289	334	4.3	0
实施例 9	340	395	37.3	6.3
实施例 10	321	381	15.3	1.5
实施例 11	289	336	3.5	0
实施例 12	285	230	3.4	0
实施例 13	332	389	31.2	7.5
实施例 14	325	384	21.3	2.0
实施例 15	335	387	32.3	4.5