



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101704929 A

(43) 申请公布日 2010.05.12

(21) 申请号 200910217888.3

(22) 申请日 2009.11.23

(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 姚占海 李文斐 姜国伟 殷敬华  
李莉霞 徐俊

(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)

C08F 2/46 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

### (54) 发明名称

一种聚乙烯-聚苯乙烯树脂及其制备方法

### (57) 摘要

一种聚乙烯-聚苯乙烯树脂及其制备方法,用 $\beta$ 射线或 $\gamma$ 射线对聚乙烯树脂进行预辐照处理;将预辐照处理的聚乙烯树脂、分散剂、功能单体、乳化剂、成核剂、均聚抑制剂加入到反应器中,在一定温度和时间下,进行悬浮接枝聚合反应,悬浮接枝产物经过过滤、洗涤、干燥,得到聚乙烯-聚苯乙烯树脂。采用预辐照产生的大分子过氧化物浓度分布均匀,避免了小分子化学引发剂引起的单体的均聚以及聚合物交联和/或降解等副反应;接枝率质量比达21-42%;采用均聚抑制剂降低了单体在悬浮接枝过程中的均聚;聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度大于22MPa,断裂伸长率大于90%,弹性模量大于480MPa,强度、韧性、冲击性等力学性能好。

1. 一种聚乙烯-聚苯乙烯树脂,其特征在于,在聚乙烯分子链上接枝聚苯乙烯,使聚乙烯和聚苯乙烯以共价化学键连接,接枝聚苯乙烯的质量含量为 21-42%。

2. 如权利要求 1 所述的一种聚乙烯-聚苯乙烯树脂的制备方法,其特征在于,其步骤和条件如下:

(1) 聚乙烯树脂的预辐照

采用  $^{60}\text{Co}$  作为辐照源,用  $\gamma$  射线对聚乙烯树脂进行预辐照,预辐照剂量范围为 5KGy-80KGy ;或者,采用电子加速器作为辐照源,用  $\beta$  射线对聚乙烯树脂进行预辐照,预辐照剂量范围为 5KGy-80KGy ;

(2) 预辐照聚乙烯树脂的悬浮接枝聚合

把步骤 (1) 得到的预辐照聚乙烯树脂、分散剂、功能单体、乳化剂、成核剂和均聚抑制剂加入到反应器中,其中,预辐照聚乙烯:分散剂:功能单体:乳化剂:成核剂:均聚抑制剂的质量份数比为 5-12 : 70-105 : 1.5-3.6 : 0.08-1 : 0.05-0.2 : 0.08-0.5,通入氮气,加热搅拌,将反应器内液体温度升到 70-110 $^{\circ}\text{C}$ ,反应 4-6 小时后,再次加入功能单体到反应器中,功能单体的加入量与第一次相同,继续反应 5-8 小时结束反应,反应产物经过虑、洗涤、干燥,得到聚乙烯-聚苯乙烯树脂;

所述的聚乙烯树脂为低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯;

所述的功能单体为苯乙烯;

所述的分散剂为去离子水;

所述的乳化剂为十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠;

所述的成核剂为磷酸钙粉、二氧化硅粉和二氧化钛粉中的一种或几种;

所述的均聚抑制剂为硫酸亚铁或硫酸亚铜。

3. 如权利要求 2 所述的一种聚乙烯-聚苯乙烯树脂的制备方法,其特征在于,所述的线性低密度聚乙烯为乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物和乙烯-1-辛烯共聚物中的一种。

## 一种聚乙烯 - 聚苯乙烯树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乙烯 - 聚苯乙烯树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚乙烯和聚苯乙烯都是广泛使用的通用型高分子材料,这两种聚合物都有其各自独特的性能优势和应用领域。聚乙烯是一种结晶的具有较高强度和韧性的材料,而聚苯乙烯虽然具有较高的模量和拉伸强度,但是韧性却很差,材料本身非常脆并且容易发生断裂。由于这两种材料之间的化学结构、结晶行为等的差别导致这两种聚合物间的相容性极差。

[0003] 功能化和高性能化是聚烯烃材料提高产品档次和性能价格比、扩展应用领域和市场容量、增强竞争力的主要途径和发展方向。在对聚烯烃实施高性能化方面,接枝、共混、合金化则是采取的主要手段。所期望的高性能主要体现在高强度、高模量、高刚性、高延性和高耐低温冲击性及吸能性等方面,这可通过在组分间引入相应的化学反应或控制共混体系的形态获得。由于聚乙烯和聚苯乙烯的相容性差,人们试图从聚乙烯和聚苯乙烯共混来得到兼具二者共同特性的高性能聚合物。尽管加入了增容剂,但共混物中还易出现聚乙烯和聚苯乙烯的相分离,影响加工及制品性能。中国发明专利(专利号:ZL97105383.9)采用小分子的化学引发剂轻度交联制备聚苯乙烯/聚乙烯共混物,尽管是轻度交联,共混物中还是有凝胶,将影响制品的加工成型。若能将聚乙烯和聚苯乙烯用共价化学键连接在一起,使其兼具有聚苯乙烯和聚乙烯的特性,就不会出现加工过程中的相分离。

[0004] 在发明人已授权的专利“一种功能化聚烯烃长效流滴膜及其制备方法”(专利号 ZL200610016615.9),通过采用预辐照和反应挤出将功能单体接枝到聚烯烃分子链上,制备了功能化聚烯烃长效流滴膜。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的之一是提供一种聚乙烯 - 聚苯乙烯树脂;本发明的另一目的是提供一种聚乙烯 - 聚苯乙烯树脂的制备方法。

[0006] 本发明的一种聚乙烯 - 聚苯乙烯树脂,在聚乙烯分子链上接枝聚苯乙烯,使聚乙烯和聚苯乙烯以共价化学键连接,接枝聚苯乙烯的含量在 21-42% (质量比)。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种聚乙烯 - 聚苯乙烯树脂的制备方法,其步骤和条件为:

[0008] (1) 聚乙烯树脂的预辐照

[0009] 采用  $^{60}\text{Co}$  作为辐照源,用  $\gamma$  射线对聚乙烯树脂进行预辐照,预辐照剂量范围为 5K Gy-80K Gy;或采用电子加速器作为辐照源,用  $\beta$  射线对聚乙烯树脂进行预辐照,预辐照剂量范围为 5K Gy-80K Gy;

[0010] (2) 预辐照聚乙烯树脂的悬浮接枝聚合

[0011] 把步骤 (1) 得到的预辐照聚乙烯树脂、分散剂、功能单体、乳化剂、成核剂和均聚抑制剂加入到反应器中,其中,预辐照聚乙烯:分散剂:功能单体:乳化剂:成核剂:均

聚抑制剂的质量份数比为 5-12 : 70-105 : 1.5-3.6 : 0.08-1 : 0.05-0.2 : 0.08-0.5, 通入氮气, 加热搅拌, 将反应器内液体温度升到 70-110℃, 反应 4-6 小时后, 再次加入功能单体到反应器中, 功能单体的加入量与第一次相同, 继续反应 5-8 小时结束反应, 反应产物经过虑、洗涤、干燥, 得到聚乙烯-聚苯乙烯树脂;

[0012] 所述的聚乙烯树脂为低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯;

[0013] 所述的线性低密度聚乙烯优选乙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物和乙烯-1-辛烯共聚物中的一种;

[0014] 所述的功能单体为苯乙烯;

[0015] 所述的分散剂为去离子水;

[0016] 所述的乳化剂为十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠;

[0017] 所述的成核剂为磷酸钙粉、二氧化硅粉和二氧化钛粉中的一种或几种;

[0018] 所述的均聚抑制剂为硫酸亚铁或硫酸亚铜。

[0019] 本发明提供的一种聚乙烯-聚苯乙烯树脂的制备方法, 通过对聚乙烯树脂的预辐照, 在聚乙烯树脂的分子链上产生大分子过氧化物; 利用预辐照聚乙烯树脂分子链上的大分子过氧化物为引发剂, 采用悬浮接枝聚合技术将预辐照的聚乙烯与苯乙烯进行接枝聚合, 将苯乙烯接枝到聚乙烯分子链上, 以接枝到聚乙烯分子链上的苯乙烯为核进行聚合生成聚苯乙烯, 使聚苯乙烯以共价化学键方式与聚乙烯分子链键合在一起, 由于聚乙烯和聚苯乙烯以共价键相连接, 因此不会发生加工过程中的相分离情况。

[0020] 有益效果: (1) 采用预辐照产生的大分子过氧化物浓度分布均匀, 避免了小分子化学引发剂引起的单体的均聚以及聚合物交联和 / 或降解等副反应; (2) 悬浮接枝聚合反应时间长, 接枝率达 21-42% (质量比), 采用均聚抑制剂降低了单体在悬浮接枝过程中的均聚; (3) 聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度大于 22MPa, 断裂伸长率大于 90%, 弹性模量大于 480MPa, 强度、韧性、冲击性等力学性能好。

## 具体实施方式

[0021] 实施例 1 将低密度聚乙烯 (LDPE), 在电子加速器装置上用  $\beta$  射线进行预辐照, 预辐照剂量为 5K Gy。

[0022] 将经预辐照的 LDPE 5 份 (质量)、去离子水 70 份 (质量)、苯乙烯 1.5 份 (质量)、十二烷基苯磺酸钠 0.08 份 (质量)、磷酸钙 0.05 份 (质量)、硫酸亚铁 0.08 份 (质量) 加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、液体滴加管、氮气倒入管及加热装置的反应器中, 通入氮气, 加热搅拌, 将反应器内液体温度升到 70℃, 反应 4 小时后, 再次将苯乙烯 1.5 份 (质量) 置于液体滴加管中, 打开液体滴加管开关, 开始滴加液体, 滴加时间 20 分钟, 滴加完毕后, 继续反应 5 小时, 结束反应。将反应产物经洗涤、烘干, 得到接枝率为 21% (质量比) 聚乙烯-聚苯乙烯树脂。聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度为 (22.3MPa), 断裂伸长率为 (128%), 弹性模量为 (492MPa)。

[0023] 实施例 2 将乙烯-1-丁烯共聚物, 丁烯含量 5% (质量), 在  $^{60}\text{Co}$  装置上用  $\gamma$  射线进行预辐照, 预辐照剂量为 80K Gy。

[0024] 将经预辐照的乙烯-1-丁烯共聚物 12 份 (质量)、去离子水 105 份 (质量)、苯乙烯 3.6 份 (质量)、十二烷基苯磺酸钠 1 份 (质量)、磷酸钙 0.2 份 (质量)、硫酸亚铁 0.5

份（质量）加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、液体滴加管、氮气倒入管及加热装置的反应器中，通入氮气，加热搅拌，将反应器内液体温度升到 105℃，反应 6 小时后，再次将苯乙烯 3.6 份（质量）置于液体滴加管中，打开液体滴加管开关，开始滴加液体，滴加时间 20 分钟，滴加完毕后，继续反应 8 小时，结束反应。将反应产物经洗涤、烘干，得到接枝率为 42%（质量比）聚乙烯-聚苯乙烯树脂。聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度为 22.5MPa，断裂伸长率为 99%，弹性模量为 546MPa。

[0025] 实施例 3 将乙烯-1-辛烯共聚物，辛烯含量 9%（质量），在电子加速器装置上用  $\beta$  射线进行预辐照，预辐照剂量为 40K Gy。

[0026] 将经预辐照的乙烯-1-辛烯共聚物 10 份（质量）、去离子水 100 份（质量）、苯乙烯 2.5 份（质量）、十二烷基苯磺酸钠 0.5 份（质量）、磷酸钙 0.15 份（质量）、硫酸亚铁 0.3 份（质量）加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、液体滴加管、氮气倒入管及加热装置的反应器中，通入氮气，加热搅拌，将反应器内液体温度升到 90℃，反应 5 小时后，再次将苯乙烯 2.5 份（质量）置于液体滴加管中，打开液体滴加管开关，开始滴加液体，滴加时间 20 分钟，滴加完毕后，继续反应 7 小时，结束反应。将反应产物经洗涤、烘干，得到接枝率为 30%（质量比）聚乙烯-聚苯乙烯树脂。聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度为 23.2，断裂伸长率为 131%，弹性模量为 512MPa。

[0027] 实施例 4 将乙烯-1-己烯共聚物，己烯含量 8%（质量）在电子加速器装置上用  $\beta$  射线进行预辐照，预辐照剂量为 80K Gy。

[0028] 将经预辐照的乙烯-1-己烯共聚物 9 份（质量）、去离子水 95 份（质量）、苯乙烯 2 份（质量）、十二烷基苯磺酸钠 0.65 份（质量）、磷酸钙 0.15 份（质量）、硫酸亚铁 0.3 份（质量）加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、液体滴加管、氮气倒入管及加热装置的反应器中，通入氮气，加热搅拌，将反应器内液体温度升到 85℃，反应 5 小时后，再次将苯乙烯 2 份（质量）置于液体滴加管中，打开液体滴加管开关，开始滴加液体，滴加时间 20 分钟，滴加完毕后，继续反应 6 小时，结束反应。将反应产物经洗涤、烘干，得到接枝率为 27%（质量比）聚乙烯-聚苯乙烯树脂。聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度为 23.9MPa，断裂伸长率为 152%，弹性模量为 495MPa。

[0029] 实施例 5 将高密度聚乙烯，在电子加速器装置上用  $\beta$  射线进行预辐照，预辐照剂量为 60K Gy。

[0030] 将经预辐照的高密度聚乙烯 12 份（质量）、去离子水 95 份（质量）、苯乙烯 3.4 份（质量）、十二烷基苯磺酸钠 0.5 份（质量）、磷酸钙 0.2 份（质量）、硫酸亚铁 0.4 份（质量）加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、液体滴加管、氮气倒入管及加热装置的反应器中，通入氮气，加热搅拌，将反应器内液体温度升到 100℃，反应 4 小时后，再次将苯乙烯 3.4 份（质量）置于液体滴加管中，打开液体滴加管开关，开始滴加液体，滴加时间 20 分钟，滴加完毕后，继续反应 7 小时，结束反应。将反应产物经洗涤、烘干，得到接枝率为 35%（质量比）聚乙烯-聚苯乙烯树脂。聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度为 23.5MPa，断裂伸长率为 123%，拉伸弹性模量为 487MPa。

[0031] 实施例 6 将乙烯-1-丁烯共聚物，丁烯含量 5%（质量），在  $^{60}\text{Co}$  装置上用  $\gamma$  射线进行预辐照，预辐照剂量为 50K Gy。

[0032] 将经预辐照的乙烯-1-丁烯共聚物 10 份（质量）、去离子水 90 份（质量）、苯乙

烯 2.5 份（质量）、十二烷基苯磺酸钠 0.8 份（质量）、磷酸钙 0.15 份（质量）、硫酸亚铁 0.35 份（质量）加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、液体滴加管、氮气倒入管及加热装置的反应器中，通入氮气，加热搅拌，将反应器内液体温度升到 90℃，反应 1 小时后，再次将苯乙烯 2.5 份（质量）置于液体滴加管中，打开液体滴加管开关，开始滴加液体，滴加时间 20 分钟，滴加完毕后，继续反应 8 小时，结束反应。将反应产物经洗涤、烘干，得到接枝率为 31%（质量比）聚乙烯-聚苯乙烯树脂。聚乙烯-聚苯乙烯树脂的拉伸强度为 23.1MPa，断裂伸长率为 122%，拉伸弹性模量为 473MPa。