



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101824198 A

(43) 申请公布日 2010.09.08

(21) 申请号 201010159073.7

*C08J 9/14* (2006.01)

(22) 申请日 2010.04.29

*C08F 255/02* (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

*C08F 2/18* (2006.01)

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

*C08J 3/28* (2006.01)

(72) 发明人 姚占海 李文斐 李莉霞 姜国伟  
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.

*C08L 51/06* (2006.01)

*C08K 3/32* (2006.01)

*C08K 3/36* (2006.01)

*C08K 3/22* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种聚乙烯-聚苯乙烯泡沫及其制备方法

(57) 摘要

一种聚乙烯-聚苯乙烯泡沫,是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,接枝聚苯乙烯的接枝率质量百分数为 25-60%,聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的体积密度为 27-208kg/m<sup>3</sup>。用  $\beta$  射线或  $\gamma$  射线对聚乙烯进行预辐照处理;将预辐照处理的聚乙烯、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,进行悬浮接枝聚合反应后,加入发泡剂,反应产物经降温、过滤、水洗、烘干、加热,得到聚乙烯-聚苯乙烯泡沫。其具有优异的力学性能、良好的回弹性、良好的耐应力开裂性能和高冲击吸能等优点,既具有聚乙烯泡沫的柔性又具有聚苯乙烯泡沫的刚性,用在汽车、建筑、包装、保温、隔热等领域。

1. 一种聚乙烯-聚苯乙烯泡沫,其特征在于,所述的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫,是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,接枝聚苯乙烯的接枝率质量百分数为 25-60%,聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的体积密度为 27-208kg/m<sup>3</sup>;

所述的聚乙烯为低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

2. 如权利要求 1 所述的一种聚乙烯-聚苯乙烯泡沫,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。

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

(1) 聚乙烯的预辐照

采用 <sup>60</sup>Co 作为辐照源,在空气气氛下,用  $\gamma$  射线对聚乙烯进行预辐照,预辐照剂量范围为 5kGy-80kGy;或采用电子加速器作为辐照源,在空气气氛下,用  $\beta$  射线对聚乙烯进行预辐照,预辐照剂量范围为 5kGy-80kGy;得到预辐照聚乙烯;

(2) 聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的制备

按照预辐照聚乙烯: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 : 3.3-7.5 : 0.08-1 : 0.05-0.2 : 0.08-0.5;把步骤 (1) 得到的预辐照聚乙烯、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,通入氮气,加热,搅拌,在 50℃ 下维持 1-3 小时后,将反应器内液体温度升到 80-135℃,进行悬浮接枝反应,反应 8-10 小时后,降温至 30-50℃,加入发泡剂,发泡剂的加入量为功能单体加入质量的 3-25%,密闭,升温,在 110-135℃ 下维持 2-6 小时,结束反应,降温至 40℃,反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到聚乙烯-聚苯乙烯泡沫;

所述的聚乙烯为低密度聚乙烯、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;

所述的均聚抑制剂为氯化亚铁或氯化亚铜;

所述的气泡剂为戊烷、环戊烷和异戊烷中的一种。

## 一种聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 通用的聚苯乙烯泡沫在减震、包装、隔热、隔音和保温等方面的应用日益广泛,生产规模不断扩大,但由于该类材料的韧性、强度和吸能等方面的不足,使其应用范围受到了限制。通用的聚乙烯泡沫,韧性和耐低温性能好,但其强度差,刚性小,也影响了其使用范围的扩大。

[0003] 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。聚乙烯和聚苯乙烯的共混发泡已有报道 (Journal of Cellular Plastics, 2006, 42 (2) :153-163 ; Journal of Cellular Plastics, 2000, 36 (5) :397-421 ; 中国发明专利, 申请号 :86107089), 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泡沫材料,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,影响加工及泡沫制品性能。若能将聚乙烯和聚苯乙烯用共价化学键连接在一起,就不会出现加工过程中的相分离,可以得到兼具聚乙烯和聚苯乙烯二者共同特性的泡沫材料。

### 发明内容

[0004] 为了解决已有技术存在的问题,发明人采用预辐照技术,在空气气氛下,对聚乙烯进行预辐照,以在聚乙烯分子链上产生的大分子过氧化物作为引发剂,采用悬浮接枝技术将聚乙烯和聚苯乙烯以共价化学键键合到一起,进行发泡,得到聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫。由于聚乙烯和聚苯乙烯以共价化学键连接,因此不会发生加工过程中的相分离。聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫材料不仅具有一般泡沫塑料的优点,如质轻、耐压、隔音、隔热、防震等特点,而且还具有优异的力学性能、良好的回弹性、良好的耐应力开裂性能和高冲击吸能等优点,既具有聚乙烯泡沫的柔性,又具有聚苯乙烯泡沫的刚性,在汽车、建筑、包装、保温、隔热等行业具有广泛应用。

[0005] 本发明的目的之一是提供一种聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫。

[0006] 本发明提供的一种聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫,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,接枝聚苯乙烯的接枝率质量百分数为 25-60%,聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫的体积密度为 27-208kg/m<sup>3</sup>。

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

[0008] (1) 聚乙烯的预辐照

[0009] 采用 <sup>60</sup>Co 作为辐照源,在空气气氛下,用  $\gamma$  射线对聚乙烯进行预辐照,预辐照剂量范围为 5kGy-80kGy ;或采用电子加速器作为辐照源,在空气气氛下,用  $\beta$  射线对聚乙烯进

行预辐照,预辐照剂量范围为 5kGy-80kGy ;得到预辐照聚乙烯 ;

[0010] (2) 聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫的制备

[0011] 按照预辐照聚乙烯 : 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 : 3.3-7.5 : 0.08-1 : 0.05-0.2 : 0.08-0.5 ;把步骤 (1) 得到的预辐照聚乙烯、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,通入氮气,加热,搅拌,在 50℃ 下维持 1-3 小时后,将反应器内液体温度升到 80-135℃,进行悬浮接枝反应,反应 8-10 小时后,降温至 30-50℃,加入发泡剂,发泡剂的加入量为功能单体加入质量的 3-25%,密闭,升温,在 110-135℃ 下维持 2-6 小时,结束反应,降温至 40℃,反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫 ;

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

[0013] 所述的功能单体为苯乙烯 ;

[0014] 所述的分散剂为去离子水 ;

[0015] 所述的乳化剂为十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠 ;

[0016] 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 ;

[0017] 所述的均聚抑制剂为氯化亚铁或氯化亚铜 ;

[0018] 所述的气泡剂为戊烷、环戊烷和异戊烷中的一种。

[0019] 本发明提供的一种聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫的制备方法,在空气气氛下,通过对聚乙烯的预辐照,在聚乙烯的分子链上产生大分子过氧化物 ;利用预辐照聚乙烯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,因此不会发生加工和发泡过程中的相分离情况,聚乙烯 - 聚苯乙烯泡沫材料既具有聚乙烯泡沫的特点又具有聚苯乙烯泡沫特点,兼具二者特性,在汽车、建筑、包装、保温、隔热等行业具有广泛应用。

[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,接枝率质量百分数达 25-60%,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 - 聚苯乙烯泡沫的体积密度达 27-208kg/m<sup>3</sup>,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,在空气气氛下,在电子加速器装置上用  $\beta$  射线进行预辐照,预辐照剂量为 5kGy。

[0022] 将经预辐照的低密度聚乙烯质量份 5 份、去离子水质量份 70 份、苯乙烯质量份 3.3 份、十二烷基苯磺酸钠质量份 0.08 份、磷酸钙粉质量份 0.05 份、氯化亚铁质量份 0.08 份加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、氮气导入管及加热装置的反应器中,通入氮气,加热,搅拌,50℃ 下维持 1 小时,将反应器内液体温度升到 80℃,进行悬浮接枝反应,反应 8 小时后,降温至 30℃,将戊烷发泡剂质量份 0.099 份加入反应器内,密闭,升温至 110℃,维持

2 小时,降温至 40℃,反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到接枝率质量百分数为 55%,体积密度为 208kg/m<sup>3</sup> 的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫。聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的压缩强度为 0.84MPa,导热系数为 0.043W/mK。

[0023] 接枝率测试方法如下:

[0024] 将反应后得到的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫,用平板硫化机上在 195℃ 下压成薄片,将薄片包到镍网内,放入索式抽提器中,用四氢呋喃溶液抽提 48 小时,将抽提后的样品在 60℃ 真空烘箱中干燥 48 小时,称其质量,接枝率按下面公式计算:

[0025]

$$\text{接枝率质量百分数} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

[0026] 式中  $W_1$  为反应前加入的预辐照聚乙烯质量,单位:克; $W_2$  为反应后的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫经抽提、干燥后的质量,单位:克。

[0027] 压缩强度的测试采用 INSTRON1121 型材料试验机,测试方法按 GB/T8813-2008 标准;导热系数采用 DRX 导热系数仪,测试方法按 GB/T10294-2008 标准;体积密度测试采用天平和游标卡尺,测试方法按 GB/T6343-1995 标准。

[0028] 实施例 2 将乙烯-1-丁烯共聚物,丁烯质量百分数含量 5%,在空气气氛下,在 <sup>60</sup>Co 装置上用  $\gamma$  射线进行预辐照,预辐照剂量为 30kGy。

[0029] 将经预辐照的乙烯-1-丁烯共聚物质量份 12 份、去离子水质量份 105 份、苯乙烯质量份 7.5 份、十二烷基苯磺酸钠质量份 1 份、二氧化硅粉质量份 0.2 份、氯化亚铜质量份 0.5 份加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、氮气导入管及加热装置的反应器中,通入氮气,加热搅拌,50℃ 下维持 3 小时,将反应器内液体温度升到 125℃,进行悬浮接枝反应,反应 10 小时后,降温至 30℃,将戊烷发泡剂质量份 1.875 份加入反应器内,密闭,升温至 125℃,维持 6 小时,降温至 40℃,将反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到接枝率质量百分数为 58%,体积密度为 27kg/m<sup>3</sup> 的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫。聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的压缩强度为 0.18MPa,导热系数为 0.033W/mK。接枝率、体积密度、压缩强度和导热系数的测试同实施例 1 中的方法。

[0030] 实施例 3 将乙烯-1-辛烯共聚物,辛烯质量百分数含量 9%,在空气气氛下,在电子加速器装置上用  $\beta$  射线进行预辐照,预辐照剂量为 45kGy。

[0031] 将经预辐照的乙烯-1-辛烯共聚物质量份 12 份、去离子水质量份 70 份、苯乙烯质量份 3.3 份、十二烷基硫酸钠质量份 0.6 份、二氧化钛粉质量份 0.05 份、氯化亚铁质量份 0.1 份加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、氮气导入管及加热装置的反应器中,通入氮气,加热,搅拌,50℃ 下维持 1 小时,将反应器内液体温度升到 90℃,进行悬浮接枝反应,反应 8 小时后,降温至 50℃,将环戊烷发泡剂质量份 0.165 份加入反应器内,密闭,升温至 125℃,维持 3 小时,降温至 40℃,将反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到接枝率质量百分数为 25%,体积密度为 126kg/m<sup>3</sup> 的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫。聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的压缩强度为 0.78MPa,导热系数为 0.041W/mK。接枝率、体积密度、压缩强度和导热系数的测试同实施例 1 中的方法。

[0032] 实施例 4 将乙烯-1-己烯共聚物,己烯质量百分数含量 8%,在空气气氛下,在电子加速器装置上用  $\beta$  射线进行预辐照,预辐照剂量为 50kGy。

[0033] 将经预辐照的乙烯-1-己烯共聚物质量份 10 份、去离子水质量份 90 份、苯乙烯质量份 5 份、十二烷基苯磺酸钠质量份 0.75 份、磷酸钙粉质量份 0.1 份、氯化亚铁质量份 0.3 份加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、氮气导入管及加热装置的反应器中,通入氮气,加热,搅拌,50℃下维持 1 小时,将反应器内液体温度升到 100℃,进行悬浮接枝反应,反应 9 小时后,降温至 30℃,将戊烷发泡剂质量份 0.5 份加入反应器内,密闭,升温至 123℃,维持 4 小时,降温至 40℃,将反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到接枝率质量百分数为 47%,体积密度为 42kg/m<sup>3</sup>的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫。聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的压缩强度为 0.31MPa,导热系数为 0.036W/mK。接枝率、体积密度、压缩强度和导热系数的测试同实施例 1 中的方法。

[0034] 实施例 5 将高密度聚乙烯,在空气气氛下,在电子加速器装置上用 β 射线进行预辐照,预辐照剂量为 80kGy。

[0035] 将经预辐照的高密度聚乙烯质量份 7 份、去离子水质量份 90 份、苯乙烯质量份 4 份、十二烷基苯磺酸钠质量份 0.4 份、磷酸钙粉质量份 0.2 份、氯化亚铁质量份 0.4 份加入装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、氮气导入管及加热装置的反应器中,通入氮气,加热,搅拌,50℃下维持 2 小时,将反应器内液体温度升到 135℃,进行悬浮接枝反应,反应 9 小时后,降温至 40℃,将戊烷发泡剂质量份 0.6 份加入反应器内,密闭,升温至 135℃,维持 5 小时,降温至 40℃,将反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到接枝率质量百分数为 52%,体积密度为 36kg/m<sup>3</sup>的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫。聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的压缩强度为 0.20MPa,导热系数为 0.035W/mK。接枝率、体积密度、压缩强度和导热系数的测试同实施例 1 中的方法。

[0036] 实施例 6 将乙烯-1-丁烯共聚物,丁烯质量百分数含量 5%,在空气气氛下,在<sup>60</sup>Co 装置上用 γ 射线进行预辐照,预辐照剂量为 60kGy。

[0037] 将经预辐照的乙烯-1-丁烯共聚物质量份 9 份、去离子水质量份 80 份、苯乙烯质量份 6 份、十二烷基苯磺酸钠质量份 0.8 份、磷酸钙粉质量份 0.15 份、氯化亚铁质量份 0.2 份加入装有搅拌器、温度计、氮气导入管及加热装置的反应器中,通入氮气,加热,搅拌,50℃下维持 3 小时,将反应器内液体温度升到 110℃,进行悬浮接枝反应,反应 10 小时后,降温至 40℃,将异戊烷发泡剂质量份 1.2 份加入反应器内,密闭,升温至 110℃,维持 6 小时,降温至 40℃,将反应产物经过滤、水洗、烘干、加热,得到接枝率质量百分数为 60%,体积密度为 30kg/m<sup>3</sup>的聚乙烯-聚苯乙烯泡沫。聚乙烯-聚苯乙烯泡沫的压缩强度为 0.19MPa,导热系数为 0.034W/mK。接枝率、体积密度、压缩强度和导热系数的测试同实施例 1 中的方法。