



# (12) 发明专利申请 (全文更正)

(10) 申请公布号 CN 115368687 A9

(48) 更正文献出版日 2024.04.12

(43) 申请公布日 2022.11.22

(21) 申请号 202210992797.2

C08L 51/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.18

C08L 53/02 (2006.01)

(71) 申请人 佳易容聚合物(上海)有限公司

C08F 212/08 (2006.01)

地址 200241 上海市闵行区江川东路28号3幢203室

C08F 220/32 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

(72) 发明人 汤俊杰 纪永鹏 段浩 朱从山  
史鹏伟

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

(74) 专利代理机构 上海段和段律师事务所  
31334

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

专利代理师 祁春倪

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 222/02 (2006.01)

(51) Int. Cl.

C08L 25/14 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

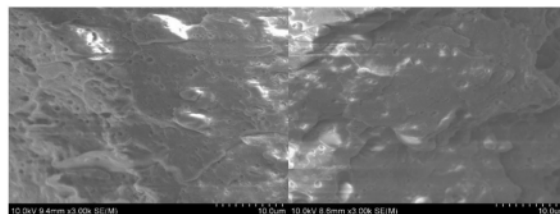
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物及其制备方法

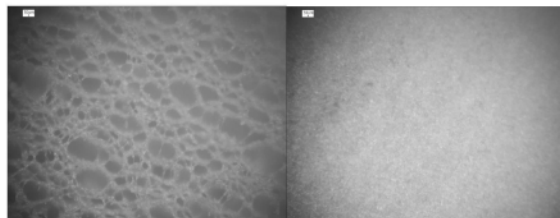
## (57) 摘要

本发明涉及一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物及其制备方法。制备原料至少包括：聚合物I 30~70份、聚合物II 30~70份、催化剂0.01~1份、抗氧化剂0.1~1份、润滑剂0.1~1份、助脱挥剂0.2~5份。所述聚合物I由苯乙烯、反应性单体、引发剂、分散剂、助分散剂、分子量调节剂制备而成；所述聚合物II由聚烯烃、引发剂、反应性单体、稀释剂及加工助剂制备而成。所述功能聚合物的制备方法为：将原料按配比混合后，投入挤出机中经熔融反应、脱挥、造粒，得到目标产品。本发明制备的功能性聚合物可作为聚苯乙烯和聚烯烃的相容剂；也可以改善聚苯乙烯的耐化学品性、降低介电性能；还可以改善PA、POM等工程塑料的摩擦性能。



(a)

(b)



(c)

(d)

1. 一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在於,所述聚合物包括以下组分及重量份:聚合物I 30~70份、聚合物II 30~70份、催化剂0.01~1份、抗氧化剂0.1~1份、润滑剂0.1~1份、助脱挥剂0.2~5份;

其中,聚合物I由重量比为(80~99):(1~20):(0.1~1.0):(0.1~2.0):(0.01~0.1):(0.1~1.0)的苯乙烯、反应性单体I、油溶性引发剂、分散剂、助分散剂、分子量调节剂在水介质中通过悬浮聚合方法制备而成;

聚合物II由重量比为:100:(0.01~2):(0.5~6):(0.1~5):(0.2~1.0)的聚烯烃、过氧化物引发剂、反应性单体II、稀释剂及加工助剂制备而成。

2. 根据权利要求1所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在於,所述反应性单体I选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种;所述油溶性引发剂为偶氮类引发剂,包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯中的至少一种;所述分散剂为聚乙烯醇、活性磷酸钙和羟乙基纤维素中的至少一种;所述助分散剂为十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠;所述分子量调节剂为十二烷基硫醇。

3. 根据权利要求1或2所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在於,聚合物I的制备包括:

A1、将所述苯乙烯单体、反应性单体、油溶性引发剂、分散剂、助分散剂和分子量调节剂以及水混合,在65~80℃反应3~6小时,升温至85~90℃熟化0.5~2小时;单体总重与水的质量比为(1~3):1;

A2、反应结束后过滤、清洗,于75~85℃下干燥至恒重后过筛,得到聚合物I。

4. 根据权利要求1所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在於,所述聚烯烃选自聚丁烯、聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物中的一种或几种组合;所述过氧化物引发剂选自过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、二叔丁基过氧化异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己炔、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化叔丁酯中的一种或几种组合;所述反应性单体II选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺、顺丁烯二酸酐、富马酸、马来酸二丁酯、柠檬酸、衣康酸中的一种或几种组合;所述稀释剂为丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙醇、矿物油中的一种或几种组合;所述加工助剂为润滑剂和抗氧化剂组合物,所述润滑剂包括硅酮类、低分子蜡、脂肪酸酰胺类、金属皂盐中的一种或几种,所述抗氧化剂包括受阻酚类、亚磷酸酯类抗氧化剂中的一种或几种。

5. 根据权利要求1或4所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在於,聚合物II的制备包括:将所述聚烯烃、过氧化物引发剂、反应性单体II、稀释剂及加工助剂混合均匀后投入到反应挤出机中,经熔融混合、挤出反应并脱挥后造粒、干燥,得到聚合物II。

6. 根据权利要求1所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在於,所述催化剂选自季铵盐、季磷盐、三级胺、三级磷、咪唑化合物中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在於,所述抗氧化剂为受阻酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂的组合;所述润滑剂为脂肪酸酰胺类、硅酮类、季戊四醇硬脂酸酯中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,其特征在于,所述助脱挥剂选自无水乙醇、丙酮、超临界CO<sub>2</sub>、去离子水、N<sub>2</sub>中的至少一种。

9. 一种根据权利要求1所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

S1、将所述聚合物I、聚合物II、催化剂、抗氧化剂、润滑剂混合均匀,于主喂料口投入到长径比为(44~60):1的双螺杆挤出机中,加工温度180~240℃,转速180~600rpm;

S2、在双螺杆挤出机后端,通过注入口加入所述助脱挥剂,并通过脱挥口将反应过程中的残余小分子物质和助脱挥剂一起排出;

S3、经模头挤出后,经水冷、切粒机造粒后得到所述苯乙烯-聚烯烃功能聚合物。

10. 一种根据权利要求1所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的用途,其特征在于,所述聚合物用作聚烯烃/聚苯乙烯合金的相容剂,或用作改善聚苯乙烯耐化学品性能的助剂,或用作降低聚苯乙烯介电性能的助剂,或用作改善工程塑料摩擦性能的助剂。

## 一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料的合成和反应挤出领域,涉及一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃(PO)、聚苯乙烯(PS)位于五大通用塑料之列,社会需求量大,也是废弃塑料中的主要种类。PS具有高硬度、低收缩、良热成型和易印刷的优点,但是其耐候性较差,容易开裂,而且韧性和耐溶剂性也不理想。PO中最主要的品类就是聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE),PP作为常见的通用塑料用途极其广泛,而且力学性能优异,电绝缘性和耐化学药品性良好,但是其具有成型收缩率大、硬度低、易老化、热成型能力差的缺点;PE无臭、无毒,手感似蜡,具有优良的耐低温性能(最低使用温度可达 $-100\sim -70^{\circ}\text{C}$ ),化学稳定性好,能耐大多数酸碱的侵蚀(不耐具有氧化性质的酸),PE用途十分广泛,主要用来制造薄膜、包装材料、容器、管道、单丝、电线电缆、日用品等,并可作为电视、雷达等的高频绝缘材料,常温下不溶于一般溶剂,吸水性小,电绝缘性优良,但PE的力学性能一般,拉伸强度低,抗蠕变性差,耐温性不高。为了克服上述两类材料的缺点,会将PS、PP或者PE进行共混改性制备合金材料。根据研究发现PS与PP或PE是典型的不相容体系,简单混合会导致分散相的聚集,从而表现较低的力学性能。为了使二者有效共混,需要采取措施降低两相间表面张力,改善二者相容性。

[0003] 目前,大多采用PP或PE与PS间就地相容化技术,它具有廉价、便于应用等优点。如专利CN101402765中以路易斯酸为催化剂引发PE、PS间产生Friedel-Crafts烷基化反应,从而就地增容PE/PS合金;美国专利US172384中也提到以无水三氯化铝作为聚烯烃和PS的反应增容催化剂,但此种方法在反应过程中可控性存在一定问题,而且无水三氯化铝等路易斯酸腐蚀性强、对水敏感,会引起PS的降解,制备的合金材料颜色易变黄,耐老化性能下降,致使材料应用受限。

[0004] 另外有专利CN101580614中公开了另一种PP-g-PS共聚物的制备方法,该聚合物采用配位-阴离子聚合方法制备,该方法生产步骤复杂,使用了多种有机溶剂和催化剂,反应过程需要精准控制,不仅制造成本高,而且该方法只能生产特定PP主链、PS支链型的共聚物,产品结构相对单一,而更为严重的是,在目前碳达峰及环保压力剧增的背景下,该方法使用的多种有机溶剂和其它助剂也不利于环保,显著增加了回收成本以及环境污染的风险。

[0005] 还有一些专利如CN102757596、CN101402766中提到使用SBS、SEP或者SEBS对PP/PS合金体系进行增容化改性,在改善界面结合力方面确实产生了一些有益效果,但其更多的是充当增韧剂的作用,加入量过多会影响材料的强度和刚性。

[0006] 此外还有研究采用了PP-g-MAH、POE-g-MAH等作为相容剂对聚烯烃/PS合金进行改性,如CN103589060中提到以接枝聚丙烯作为相容剂,但此种方法中使用的酸酐等官能团未能在合金中提供合适的反应途径来改善两相界面,也未在机理方面给予详细解释,在大规模产业化方面未必能实现良好的相容化效果。

## 发明内容

[0007] 本发明就是利用现有技术的不足并基于现有技术手段,提供一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物及其制备方法。该聚合物结合了合成反应技术和反应挤出技术的特点,实现聚合物的功能化,该产品的一大优势就是分子结构可调,既可以使聚苯乙烯成为分子主链,聚烯烃设计成支链,也可以使聚烯烃成为分子主链,聚苯乙烯设计成为支链结构,而且根据应用的不同,可以在一定范围内调节主链或者支链分子量,使该结构类型的聚合物除了在聚苯乙烯/聚烯烃合金中提供相容性,还能改善聚苯乙烯的耐化学品性、降低介电性能;亦能改善PA、POM等工程塑料的摩擦性能等,因此其能提供更广阔的应用空间。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0009] 一方面,本发明涉及一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,所述聚合物包括以下组分及重量份:聚合物I 30~70份、聚合物II 30~70份、催化剂0.01~1份、抗氧剂0.1~1份、润滑剂0.1~1份、助脱挥剂0.2~5份;

[0010] 其中,聚合物I由重量比为(80~99):(1~20):(0.1~1.0):(0.1~2.0):(0.01~0.1):(0.1~1.0)的苯乙烯、反应性单体I、油溶性引发剂、分散剂、助分散剂、分子量调节剂在水介质中通过悬浮聚合方法制备而成;

[0011] 聚合物II由重量比为:100:(0.01~2):(0.5~6):(0.1~5):(0.2~1.0)的聚烯烃、过氧化物引发剂、反应性单体II、稀释剂及加工助剂制备而成。

[0012] 作为一个实施方案,所述反应性单体I选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种。进一步优选的反应性单体I为甲基丙烯酸缩水甘油酯;

[0013] 作为一个实施方案,所述油溶性引发剂为偶氮类引发剂。所述偶氮类引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯中的至少一种。进一步优选的引发剂为偶氮二异丁腈。

[0014] 作为一个实施方案,所述分散剂为聚乙烯醇、活性磷酸钙和羟乙基纤维素中的至少一种。

[0015] 作为一个实施方案,所述助分散剂为十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠。

[0016] 作为一个实施方案,所述分子量调节剂为十二烷基硫醇。

[0017] 作为一个实施方案,所述聚合物I的制备方法包括:A1、将所述苯乙烯单体、反应性单体、油溶性引发剂、分散剂、助分散剂和分子量调节剂以及水混合,在65~80℃反应3~6小时,升温至85~90℃熟化0.5~2小时;单体总重与水的质量比为(1~3):1;

[0018] A2、反应结束后过滤、清洗,于75~85℃下干燥至恒重后过筛,得到聚合物I。

[0019] 在一些实施例中,将所述苯乙烯单体、反应性单体、油溶性引发剂、分散剂、助分散剂和分子量调节剂,和与单体总重量比为(1~3):1的去离子水混合于反应釜中,于搅拌下升温至65~80℃,并反应3~6小时,升温至85~90℃熟化0.5~2小时;结束后放入储料槽中,将所得物料过滤后用去离子水清洗2~5次后于75~85℃下干燥至恒重后过筛,得到聚合物I。

[0020] 作为一个实施方案,所述聚烯烃选自聚丁烯、聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物中的一种或几种组合。

[0021] 作为一个实施方案,所述过氧化物引发剂选自过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过

氧化对氯苯甲酰、二叔丁基过氧化异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己炔、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷、1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化叔丁酯中的一种或几种组合。进一步优选的过氧化物引发剂为1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0022] 作为一个实施方案,所述反应性单体 II 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺、顺丁烯二酸酐、富马酸、马来酸二丁酯、柠檬酸、衣康酸中的一种或几种组合。进一步优选的反应性单体为丙烯酸或顺丁烯二酸酐。

[0023] 作为一个实施方案,所述稀释剂为丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙醇、矿物油中的至少一种。

[0024] 作为一个实施方案,所述加工助剂为润滑剂(硅酮类、低分子蜡、脂肪酸酰胺类、金属皂盐)和抗氧化剂(受阻酚类、亚磷酸酯类)的组合物。润滑剂和抗氧化剂的重量比为1:(0.5~2)。

[0025] 作为一个实施方案,聚合物 II 的制备方法包括:将所述聚烯烃、过氧化物引发剂、反应性单体 II、稀释剂及加工助剂混合均匀后投入到反应挤出机中,经熔融混合、挤出反应并脱挥后造粒、干燥,得到聚合物 II。优选反应挤出机为双螺杆挤出机,长径比为(44~60):1,挤出温度为160~240℃,螺杆转速为200~400rpm。

[0026] 作为一个实施方案,所述催化剂选自季铵盐、季磷盐、三级胺、三级磷、咪唑化合物中的至少一种。进一步优选的催化剂为咪唑化合物或三级胺。

[0027] 作为一个实施方案,所述抗氧化剂选自受阻酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂中的至少一种。优选所述抗氧化剂为受阻酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂的组合;更优选受阻酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂的重量比为1:(0.3~3)。

[0028] 作为一个实施方案,所述润滑剂为脂肪酸酰胺类、硅酮类、季戊四醇硬脂酸酯中的至少一种。

[0029] 作为一个实施方案,所述助脱挥剂选自无水乙醇、丙酮、超临界CO<sub>2</sub>、去离子水、N<sub>2</sub>等其中的至少一种。

[0030] 本发明的第二方面是提供一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0031] S1、将所述聚合物I、聚合物 II、催化剂、抗氧化剂、润滑剂混合均匀,于主喂料口投入到长径比为(44~60):1的双螺杆挤出机中,加工温度180~240℃,转速180~600rpm;

[0032] S2、在双螺杆挤出机后端,通过注入口加入所述助脱挥剂,并通过脱挥口将反应过程中的残余小分子物质和助脱挥剂一起排出;

[0033] S3、经模头挤出后,经水冷、切粒机造粒后得到所述苯乙烯-聚烯烃功能聚合物。

[0034] 第三方面,本发明涉及所述的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的用途,所述聚合物用作聚烯烃/聚苯乙烯合金的相容剂,或用作改善聚苯乙烯耐化学品性能的助剂,或用作降低聚苯乙烯介电性能的助剂,或用作改善工程塑料摩擦性能的助剂。所述工程塑料包括PA、POM等。

[0035] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0036] 1) 本发明的制备方法工艺先进,先利用相对环保的悬浮聚合工艺制备聚合物中间体,同时利用挤出反应工艺制备带反应性官能团的另一聚烯烃中间体,二者再通过进一步

的挤出反应工艺,在双螺杆挤出机中制备最终的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物;

[0037] 2) 本发明的方法制备的产品可广泛应用于塑料改性,尤其是作为聚烯烃/聚苯乙烯合金的相容剂,在5G应用、绿色可回收、电子电器等领域有广泛的应用价值,是实现塑料合金材料的高性能化、功能化、高附加值的核心技术。

### 附图说明

[0038] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0039] 图1为应用例5中样品9、10的微观表面形态以及应用例8中样品16、17被溶剂腐蚀表面的光学显微镜照片;其中,(a)为样品9,(b)为样品10,(c)为样品16,(d)为样品17。

### 具体实施方式

[0040] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

#### [0041] 实施例1

[0042] 本实施例1提供一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,该聚合物包括以下按重量份组分:30份聚合物I、70份聚合物II、0.05份催化剂、0.3份抗氧剂、0.2份润滑剂、1份助脱挥剂;其中所述的聚合物I由95份苯乙烯、5份反应性单体、0.2份油溶性引发剂、1份分散剂、0.05份助分散剂、0.5份分子量调节剂制备而成;所述的聚合物II由100份聚烯烃、0.05份过氧化物引发剂、2份反应性单体、2份稀释剂、0.3份润滑剂和0.2份抗氧剂制备组成。

[0043] 所述聚合物I中的反应性单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯,油溶性引发剂为偶氮二异丁腈,分散剂为羟乙基纤维素,助分散剂为十二烷基硫酸钠,分子量调节剂为十二烷基硫酸醇。

[0044] 所述聚合物II中的聚丙烯为无规共聚聚丙烯,熔指为7(230℃,2.16kg),牌号为Yungsox 5060,台湾台塑公司提供;过氧化物引发剂为1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷,反应性单体为丙烯酸,稀释剂为丙酮,润滑剂为PE蜡,抗氧剂为168和1010以1:1复配制成。

[0045] 所述催化剂为2-甲基咪唑,抗氧剂为168和1076为1:1的复合物,润滑剂为EBS,助脱挥剂为无水乙醇。

[0046] 所述苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的制备方法包括以下步骤:

[0047] (1)、聚合物I的制备:将按重量比的苯乙烯单体、反应性单体、油溶性引发剂、分散剂、助分散剂和分子量调节剂与单体总重量比为2:1的去离子水混合于反应釜中,于搅拌下升温至75℃,并反应5小时,升温至85℃熟化2小时;结束后放入储料槽中,将所得物料过滤后用去离子水清洗3次后于80℃下干燥至恒重后过筛,得到聚合物I。

[0048] (2)、聚合物II的制备:将按重量比的聚烯烃、引发剂、反应性单体、稀释剂及加工助剂按配比称量混合均匀后投入到双螺杆挤出机中,经熔融混合、挤出反应并脱挥后造粒、干燥,得到聚合物II;双螺杆挤出机长径比为50:1,挤出温度为160~240℃,螺杆转速为

300rpm。

[0049] (3)、将聚合物I、聚合物II、催化剂、抗氧剂、润滑剂按比例混合均匀,于主喂料口投入到长径比为52:1的双螺杆挤出机中,加工温度180~240℃,转速400rpm;在双螺杆挤出机后端,通过注入口加入助脱挥剂,一并脱挥后经挤出造粒后得到目标聚合物。

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例2提供一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,该聚合物包括以下按重量份组分:70份聚合物I、30份聚合物II、1份催化剂、0.6份抗氧剂、0.1份润滑剂、5份助脱挥剂;其中所述的聚合物I由80份苯乙烯、20份反应性单体、1份油溶性引发剂、2份分散剂、0.01份助分散剂、1份分子量调节剂制备而成;所述的聚合物II由100份聚烯烃、0.2份过氧化物引发剂、6份反应性单体、3份稀释剂、0.5份润滑剂和0.5份抗氧剂制备组成。

[0052] 所述聚合物I中的反应性单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯,油溶性引发剂为偶氮二异丁腈,分散剂为活性磷酸钙,助分散剂为十二烷基苯磺酸钠,分子量调节剂为十二烷基硫酸醇。

[0053] 所述聚合物II中的聚烯烃为线性低密度聚乙烯,熔指为20(190℃,2.16kg),牌号为LL6101XR,美国埃克森美孚公司提供;过氧化物引发剂为1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷,反应性单体为丙烯酸,稀释剂为白油,润滑剂为硬脂酸锌,抗氧剂为168和1076以1:3复配制成。

[0054] 所述催化剂为2-苯基咪唑,抗氧剂为168和1010为1:1的复合物,润滑剂为硅酮,助脱挥剂为超临界CO<sub>2</sub>。

[0055] 所述苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的制备方法同实施例1。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例3提供一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,该聚合物包括以下按重量份组分:50份聚合物I、50份聚合物II、0.1份催化剂、0.3份抗氧剂、0.3份润滑剂、0.2份助脱挥剂;其中所述的聚合物I由99份苯乙烯、1份反应性单体、0.1份油溶性引发剂、0.1份分散剂、0.1份助分散剂、0.5份分子量调节剂制备而成;所述的聚合物II由100份聚烯烃、2份过氧化物引发剂、0.5份反应性单体、1份稀释剂、0.3份润滑剂和0.2份抗氧剂制备组成。

[0058] 所述聚合物I中的反应性单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯,油溶性引发剂为偶氮二异庚腈,分散剂为活性磷酸钙,助分散剂为十二烷基硫酸钠,分子量调节剂为十二烷基硫酸醇。

[0059] 所述聚合物II中的聚烯烃为乙烯-辛烯共聚物,熔指为1(190℃,2.16kg),牌号为Engage 8842,美国Dow化学公司提供;过氧化物引发剂为1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷,反应性单体为顺丁烯二酸酐,稀释剂为乙酸甲酯,润滑剂为硬脂酸钙,抗氧剂为168和1010以1:1复配制成。

[0060] 所述催化剂为三乙胺,抗氧剂为168和1010为1:1的复合物,润滑剂为硬脂酸酰胺,助脱挥剂为去离子水。

[0061] 所述苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的制备方法同实施例1。

[0062] 实施例4

[0063] 本实施例4提供一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物,该聚合物包括以下按重量份组分:60份聚合物I、40份聚合物II、0.5份催化剂、0.2份抗氧剂、0.4份润滑剂、3份助脱挥剂;



其中所述的聚合物I由97份苯乙烯、3份反应性单体、0.5份油溶性引发剂、0.8份分散剂、0.05份助分散剂、0.3份分子量调节剂制备而成；所述的聚合物II由100份聚烯烃、0.4份过氧化物引发剂、1.5份反应性单体、2份稀释剂、0.3份润滑剂和0.2份抗氧剂制备组成。

[0064] 所述聚合物I中的反应性单体为甲基丙烯酸甲酯，油溶性引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯，分散剂为聚乙烯醇，助分散剂为十二烷基硫酸钠，分子量调节剂为十二烷基硫酸醇。

[0065] 所述聚合物II中的聚烯烃为乙烯-丙烯共聚物，熔指为8(230℃, 2.16kg)，牌号为Vistamaxx 3588，美国Exxon Mobil公司提供；过氧化物引发剂为2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷，反应性单体为甲基丙烯酸酰胺，稀释剂为乙醇，润滑剂为聚丙烯蜡，抗氧剂为168和1010以1:1复配制成。

[0066] 所述催化剂为三苯基磷，抗氧剂为168和1010为1:1的复合物，润滑剂为芥酸酰胺，助脱挥剂为N<sub>2</sub>。

[0067] 所述苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的制备方法同实施例1。

[0068] 实施例5

[0069] 本实施例5提供一种苯乙烯-聚烯烃功能聚合物，该聚合物包括以下按重量份组分：40份聚合物I、60份聚合物II、0.2份催化剂、0.4份抗氧剂、0.2份润滑剂、1份助脱挥剂；其中所述的聚合物I由90份苯乙烯、10份反应性单体、0.8份油溶性引发剂、1.2份分散剂、0.03份助分散剂、0.5份分子量调节剂制备而成；所述的聚合物II由100份聚烯烃、0.1份过氧化物引发剂、3份反应性单体、3份稀释剂、0.2份润滑剂和0.3份抗氧剂制备组成。

[0070] 所述聚合物I中的反应性单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯，油溶性引发剂为偶氮二异丁腈，分散剂为活性磷酸钙，助分散剂为十二烷基苯磺酸钠，分子量调节剂为十二烷基硫酸醇。

[0071] 所述聚合物II中的聚烯烃为均聚聚丙烯，熔指为3(230℃, 2.16kg)，牌号为T30S，来源于中国石化公司；过氧化物引发剂为1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷，反应性单体为衣康酸，稀释剂为甲基乙基酮，润滑剂为硬脂酸锌，抗氧剂为亚磷酸三苯酯和1010以1:1复配制成。

[0072] 所述催化剂为2-甲基咪唑，抗氧剂为亚磷酸三苯酯和1010为1:1的复合物，润滑剂为季戊四醇硬脂酸酯和硅酮为1:1的复合物，助脱挥剂为丙酮。

[0073] 所述苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的制备方法同实施例1。

[0074] 实施例6

[0075] 与实施例5略有不同的是，该聚合物包括以下按重量份组分：60份聚合物I、40份聚合物II、0.2份催化剂、0.4份抗氧剂、0.2份润滑剂、1份助脱挥剂，其它均与实施例5相同。

[0076] 对比例1

[0077] 参照美国专利US172384中公开的方法，以无水三氯化铝作为催化剂引发PP和PS间产生原位相容化反应，制备了PP-g-PS共聚物样品；其中PP和PS的重量比为7:3，PP为无规共聚聚丙烯，熔指为7(230℃, 2.16kg)，牌号为Yungsox 5060，台湾台塑公司提供，PS熔指为2(190℃, 2.16kg)。

[0078] 对比例2

[0079] 参照美国专利US172384中公开的方法，以无水三氯化铝作为催化剂引发LLDPE和PS间产生原位相容化反应，制备了PS-g-LLDPE共聚物样品；其中LLDPE和PS的重量比为3:7，

LLDPE熔指为20 (190℃, 2.16kg), 牌号为LL6101XR, 美国埃克森美孚公司提供, PS熔指为2 (190℃, 2.16kg)。

[0080] 对比例3

[0081] 参照中国专利CN101580614中公开的以配位聚合-阴离子聚合方法制备PP-g-PS共聚物, 先将丙烯和对烯丙基甲苯进行配位聚合制备出中间体, 再通过锂化反应将共聚物中间体中苄基碳锂化, 加入苯乙烯, 进行阴离子接枝聚合, 得到PP-g-PS共聚物。

[0082] 应用例1

[0083] 分别取实施例1中和对比例1中的样品各10份, 与70份的PP (上海赛科石化, K8003), 30份的HIPS (上海赛科石化, 622P), 10份SEBS (岳阳石化, YH503) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 分别得到PP/PS合金样品1和2, 相关测试结果见表1。

[0084] 应用例2

[0085] 分别取实施例2中和对比例2中的样品各5份, 与30份的LLDPE (中国石化, 7042), 70份的HIPS (上海赛科石化, 622P), 5份SEBS (科腾, G1652) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 分别得到PS/PE合金样品3和4, 相关测试结果见表1。

[0086] 应用例3

[0087] 分别取实施例3中的样品和SEBS (科腾, G1652) 各10份, 与50份的PP (Sabic, 575P), 50份的HIPS (上海赛科石化, 622P) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 分别得到PP/PS合金样品5和6, 相关测试结果见表2。

[0088] 应用例4

[0089] 分别取实施例4中的样品和SBS (科腾, D1102K) 各10份, 与60份的PP (Sabic, 575P), 40份的HIPS (上海赛科石化, 622P) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 分别得到PP/PS合金样品7和8, 相关测试结果见表2。

[0090] 应用例5

[0091] 取实施例5中的样品10份, 与60份的PP (Sabic, 575P), 40份的HIPS (上海赛科石化, 622P) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 制备PP/PS合金样品9; 另一份不加入任何的相容剂或增韧剂, 仅是60份的PP (Sabic, 575P), 40份的HIPS (上海赛科石化, 622P) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 得到PP/PS样品10, 相关测试结果见表2和图1a、b。

[0092] 应用例6

[0093] 分别取实施例5、实施例6中的样品和PP-g-MAH产品 (佳易容聚合物 (上海) 有限公司, CMG5701) 各5份, 与60份的PP (Sabic, 575P), 40份的HIPS (上海赛科石化, 622P) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 分别得到PP/PS合金样品11、12和13, 相关测试结果见表3。

[0094] 应用例7

[0095] 分别取实施例1和对比例3中的样品各5份, 与70份的PP (上海赛科石化, K8003), 30份的HIPS (上海赛科石化, 622P), 10份SEBS (岳阳石化, YH503) 和0.5份加工助剂在双螺杆挤出机中进行共混挤出, 分别得到PP/PS合金样品14和15, 相关测试结果见表4。

[0096] 应用例8

[0097] 取HIPS (镇江奇美, PH-88) 作为样品16, 再取实施例3中的POE-g-PP样品10份与

HIPS(同上牌号)90份及0.5份加工助剂复配后在双螺杆挤出机中进行共混挤出,得到改性的PS样品17,将样品16和17注塑成ISO样件后分别浸泡在质量比为1:1的乙酸乙酯和乙醇的混合溶剂中,10秒后取出样件用显微镜观察样件表面腐蚀情况,相关测试结果见图1c、d。

[0098] 以上配方中的加工助剂为:抗氧化剂1010和168各0.1份,润滑剂硬脂酸钙0.3份。双螺杆挤出机参数:长径比40:1,螺杆直径35mm,温度设置为200~230℃。

[0099] 性能测试

[0100] 拉伸强度:按照ISO 527标准测试,测试速度为50mm/min;

[0101] 弯曲强度:按照ISO 178标准测试,测试速度为2mm/min;

[0102] Charpy缺口冲击强度:按照ISO 179-1标准测试,冲击能量为4J;

[0103] 老化试验:将注塑的样条放入热氧老化箱中,150℃,老化时间为200h,老化完成后测试样条的黄度指数,黄度指数按ASTM E313标准测试;

[0104] 样品微观形貌观察:使用扫描电镜观察;

[0105] 样品表面腐蚀形态观察:使用光学显微镜观察。

[0106] 根据应用例1和2制得的4个样品,力学性能和老化后的性能测试如表1:

[0107] 表1应用例1和2性能测试数据

项目	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	Charpy 缺口冲 击强度/ kJ/m <sup>2</sup>	黄度指数(老 化前)	黄度指数 (老化后)
[0108] PP/PS 样品 1	29.8	36.4	8.6	6.3	15.2
PP/PS 样品 2	29.2	35.7	6.4	6.2	20.1
PS/PE 样品 3	24.5	30.2	10.5	5.6	14.5
[0109] PS/PE 样品 4	23.7	29.3	9.8	5.7	19.4

[0110] 表2应用例3~5性能测试数据

项目	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	Charpy 缺口冲击 强度/ kJ/m <sup>2</sup>
PP/PS 样品 5	30.9	35.3	7.2
PP/PS 样品 6	28.0	32.4	6.3
[0111] PP/PS 样品 7	27.8	35.2	7.5
PP/PS 样品 8	25.7	31.6	6.8
PP/PS 样品 9	28.3	34.2	6.3
PP/PS 样品 10	27.6	32.8	2.8

[0112] 表3应用例6性能测试数据

	项目	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	Charpy 缺口冲击强度/ kJ/m <sup>2</sup>
[0113]	PP/PS 样品 11	28.4	34.0	5.8
	PP/PS 样品 12	28.3	34.6	4.7
	PP/PS 样品 13	26.5	32.6	3.2

[0114] 表4应用例7性能测试数据

	项目	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	Charpy 缺口冲击强度/ kJ/m <sup>2</sup>
[0115]	PP/PS 样品 14	29.2	35.6	7.6
	PP/PS 样品 15	28.8	34.3	6.2

[0116] 从表1中应用例1、2的数据可以看出,在相同的合金配方体系中分别加入了等量的实施例和对比例制备的苯乙烯-聚烯烃功能化聚合物作为相容剂,从基本力学性能测试数据看,相差不大,采用本发明方法制备的相容剂在合金体系中的力学性能略有优势,特别是合金的冲击性能,但主要的差别在于,和实施例采用的方法相比,由于对比例中使用了无水三氯化铝作为催化剂,会引起聚苯乙烯的降解,从而劣化材料的抗老化性能,从老化前后材料的黄度指数值对比可以看出,使用本发明方法制备的功能聚合物耐老化性能更突出。

[0117] 在表2应用例3、4的测试数据中,说明了使用本发明方法制备的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物与常规的SEBS和SBS作为相容剂/增韧剂相比,其整体力学性能方面表现更佳,区别于SEBS或SBS相对固定的苯乙烯链段和烯烃链段,本发明制备的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物的分子结构可调自由度更大,既可以使聚苯乙烯成为分子主链,聚烯烃设计成支链,也可以使聚烯烃成为分子主链,聚苯乙烯设计成为支链结构,可根据特定应用的不同,实现更多的功能性。

[0118] 从表2和图1应用例5的结果呈现中,可以看出使用了本发明制备的功能聚合物与未使用的对比例相比,力学性能明显提高,特别是冲击性能提高显著,从图1中可以看出,未添加功能聚合物的PP/PS合金(样品10,图1(b))微观相态显示两相间界面清晰,PS在连续相中的分布呈大的块状,有少量的细小颗粒存在,由于两相的粘合能力差,被剪切分散的PS粒子容易聚集,使合金体系相容性表现不佳;而添加了本发明功能聚合物的PP/PS合金(样品9,图1(a)),分散相尺寸明显减小,孔洞清晰,相界面模糊,相间结合紧密,说明聚苯乙烯-聚烯烃功能聚合物起到了良好的增容作用。

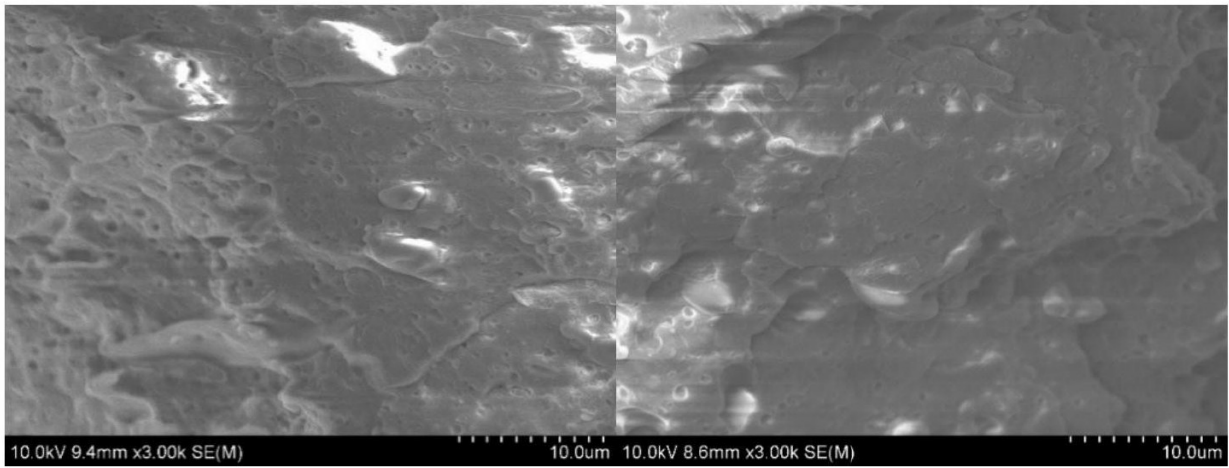
[0119] 从表3应用例6的测试数据中可以看出,选择不同分子结构作为主链的功能聚合物,在最终结果的呈现中会存在一定差异。本应用案例中使用的实施例5和6中的功能聚合物,其主链、支链结构正好相反,从制品的综合力学性能可以看出使用实施例5的样品会优于使用实施例6的样品,因此可以根据应用场景的需要选择适宜结构的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物;另外还比较了PP-g-MAH作为PP/PS合金的相容剂与本发明方法制备功能聚合物的对比,从最终测试结果看,使用PP-g-MAH的制品力学性能明显低于使用本发明方法使用的

功能聚合物,因此可以推断出PP-g-MAH不适宜作为PP/PS合金的相容剂使用。

[0120] 从表4应用例7的力学性能对比数据中可以得知,使用本发明实施例1的样品和对比例3的样品作为PP/PS合金的相容剂进行比较,虽然二者均可提高PP/PS合金的相容性,但使用本发明方法制备的功能聚合物在合金中体现的综合性能更有优势,而且相容剂本身的制备过程更为安全、简便、环保。

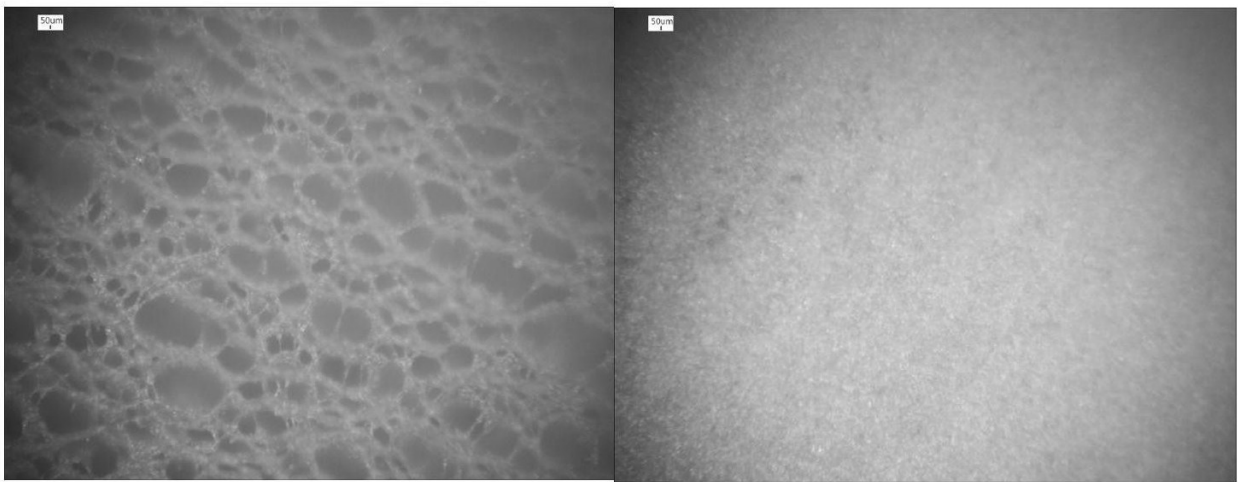
[0121] 从图1应用例8的光学显微镜照片中可以看出,HIPS本身的耐溶剂性能较差,在乙酸乙酯和乙醇的混合溶剂中仅保持10秒钟,制件的外观就出现了明显的凹坑(图1(c));而在HIPS中加入了10份的POE-g-PS(实施例3的样品),在同样的溶剂中保持同样的时间,制件的表面几乎没有被腐蚀的情况((图1(d)),因此本发明的苯乙烯-聚烯烃功能聚合物能够显著提高PS的耐化学品性,而且由于PS和PO-g-PS分子链结构的相似性,共混后的二者的相容性也能得到很好的保障。

[0122] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改,这并不影响本发明的实质内容。



(a)

(b)



(c)

(d)

图1