



(10) 授权公告号 CN 115746173 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 09

(21) 申请号 202211375130.4

C07C 329/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.04

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115746173 A

CN 102690217 A, 2012.09.26

CN 102858820 A, 2013.01.02

CN 103342694 A, 2013.10.09

(43) 申请公布日 2023.03.07

CN 104877557 A, 2015.09.02

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

CN 105199050 A, 2015.12.30

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区

CN 109761954 A, 2019.05.17

区重庆大街59号

CN 109867736 A, 2019.06.11

(72) 发明人 李超峰 赵以兵 李耀华 李铭浩

CN 110372553 A, 2019.10.25

孙一峰 王磊

CN 113024728 A, 2021.06.25

CN 115197422 A, 2022.10.18

(51) Int. Cl.

US 2005014910 A1, 2005.01.20

C08F 2/38 (2006.01)

US 5563285 A, 1996.10.08

C08F 279/02 (2006.01)

张泾生等.《矿用药剂》.冶金工业出版社,

C08F 220/14 (2006.01)

2008, (第1版), 186-187.

C08F 212/10 (2006.01)

C08F 220/44 (2006.01)

审查员 刘琼琼

权利要求书3页 说明书8页 附图1页

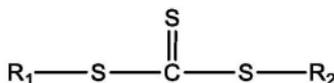
(54) 发明名称

一种嵌段链转移剂及其制备方法和用途, 一种ABS接枝胶乳的制备方法

(57) 摘要

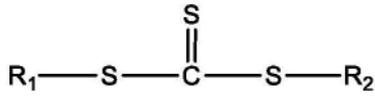
本发明公开了一种嵌段链转移剂及其制备

方法, 结构式如下:

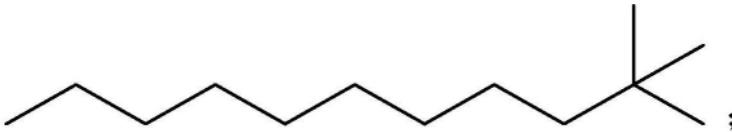
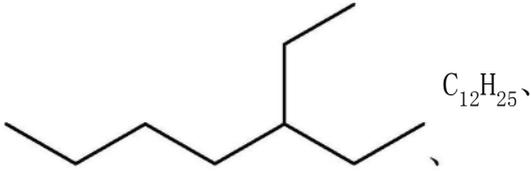


还公开了一种ABS接枝胶乳的制备方法, 使用本发明的嵌段链转移剂可以提高核壳结合力, 使接枝单体嵌段聚合以提高接枝率和接枝效率, 进而提高透明ABS的光学性能和抗冲击性能。

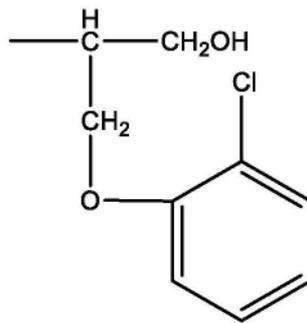
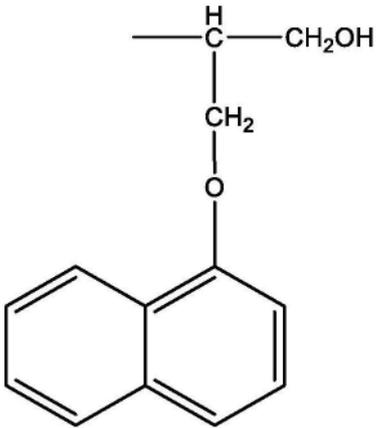
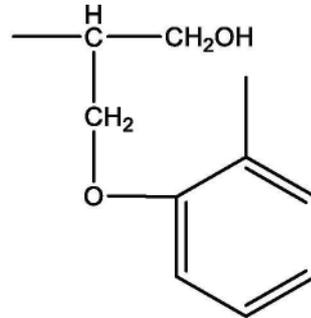
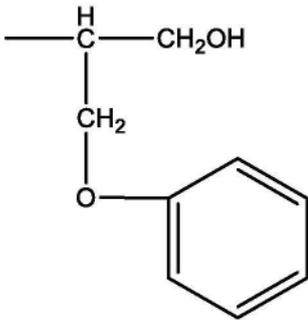
1. 一种嵌段链转移剂的制备方法, 其特征在于, 所述嵌段链转移剂是由酚类与环氧氯丙烷进行环氧化反应, 而后与硫醇和二硫化碳进行共聚和开环反应得到;
嵌段链转移剂结构式如下:



其中, R_1 为 CH_3 、 C_2H_5 、、



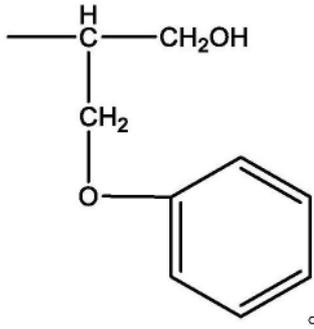
R_2 为



中的一种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 结构式中 R_1 为 $C_{12}H_{25}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法, 其特征在于, 结构式中 R_2 为



4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,嵌段链转移剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 在反应器中将酚类与环氧氯丙烷混合均匀后,将温度升至50-70℃后,加入催化剂三氟化硼乙醚,恒温反应10-15h;

(2) 待反应结束以后,降温至0-20℃,反应器中充氮气除氧,向反应器中加入硫醇和二硫化碳,混合均匀,滴加碱液,升温至20-40℃,反应10-15h;

(3) 将步骤(2)得到的固体放入溶剂中溶解、过滤,上层清液旋蒸浓缩,真空干燥,得到嵌段链转移剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,酚类为苯酚、甲酚、萘酚、氯酚中的一种,酚类和环氧氯丙烷的摩尔比为1:1-1:10,和/或,催化剂三氟化硼乙醚用量为0.3g/mol酚类-1g/mol酚类。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,酚类为苯酚。

7. 根据权利要求4或5或6所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,酚类和环氧氯丙烷的摩尔比为1:2-1:5。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,催化剂三氟化硼乙醚用量为0.5-0.8g/mol酚类。

9. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中的硫醇为甲硫醇、乙硫醇、正辛硫醇、异辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇中的一种,和/或,酚类与硫醇和二硫化碳的摩尔比为1:1:1-1:2:2。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中的硫醇为正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇。

11. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中酚类与硫醇和二硫化碳的摩尔比为1:1:1.5-1:1:1.8。

12. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,滴加碱液的时间为10-30min。

13. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用碱液为NaOH、KOH溶液中的一种。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用碱液为NaOH溶液。

15. 根据权利要求4或13或14所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用碱液的浓度为30-50wt%,用量为400-500g/mol酚类。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用碱液的浓度为40-50wt%,用量为450-480g/mol酚类。

17. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中, 溶剂为异丙醇、四氢呋喃、丙酮中的一种。

一种嵌段链转移剂及其制备方法和用途,一种ABS接枝胶乳的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于工程塑料ABS技术领域,特别涉及一种在胶粉接枝过程中的嵌段链转移剂的制备及其应用。

背景技术

[0002] ABS是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,是一种强度高、韧性好、易于加工成型的热塑型高分子材料,有很好的成型性,主要用于合金,塑料。

[0003] 透明ABS是通过调节连续相MSAN(甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丙烯腈聚合物)与橡胶相胶粉的折光指数,使两相折光指数相差 <0.005 ,达到在可见光下透明的效果,由于透明ABS良好的抗冲、耐磨、耐化性质,使其在透明材料中拥有广泛的应用,但如何得到高透明度的透明ABS,单体接枝聚合的共聚比是很大的影响因素,常见制备过程中使用硫醇作为链转移剂,接枝效果较差且效率低,硫代酯类链转移剂可以实现不断断裂加成的过程,使单体在聚合过程中以嵌段的形式聚合,可增强核壳结合力及接枝率、接枝效率。

[0004] 公开专利CN 105008406 A中,为提高接枝层与核层的结合力,在接枝过程中加入ALMA(甲基丙烯酸烯丙酯)等作为交联剂,虽然提高了透光,但是过度交联剂的加入使得单体凝胶过多,会影响抗冲强度。

[0005] 公开专利CN 106221114 A中,以叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇为链转移剂制备透明ABS树脂,在制备过程中需要加入稀释剂,且由于接枝层与核层结合力较差,导致透光率较低,雾度偏高。

[0006] 因此制备一种合成简单、在聚合过程中可以严格控制单体比例,提高壳层与核层结合力的链转移剂用于透明ABS乳液接枝聚合成为目前研究的重点。

发明内容

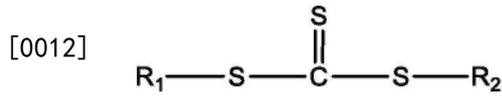
[0007] 本发明的目的在于提供一种嵌段链转移剂及其制备方法,在接枝过程中可以严格控制共聚比,进而精准调节折光指数,提高透明ABS的光学性能,同时,增强核壳层结合力,提高树脂的力学性能。

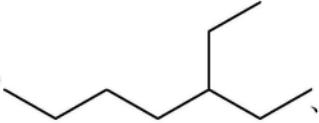
[0008] 本发明的嵌段链转移剂用于透明ABS接枝聚合,本身结构中的芳香基团与树脂相容性良好,能提高透明ABS树脂的力学性能以及透光率。

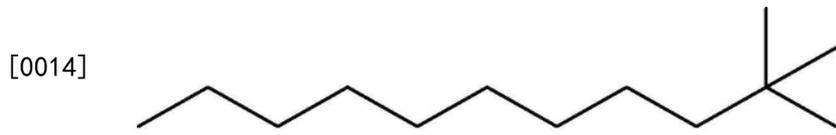
[0009] 本发明还提供一种ABS接枝胶乳的制备方法,使用本发明的嵌段链转移剂,可以增强核壳结合力,精准调控聚合比例,设计橡胶相的折光指数为 1.515 ± 0.001 ,与MSAN(折光指数 $1.515-1.518$)掺混后得到高透光率的透明ABS。且能提高透明ABS树脂拉伸性能、冲击强度以及降低雾度。

[0010] 为达到以上发明目的,本发明是通过以下技术方案来实现的:

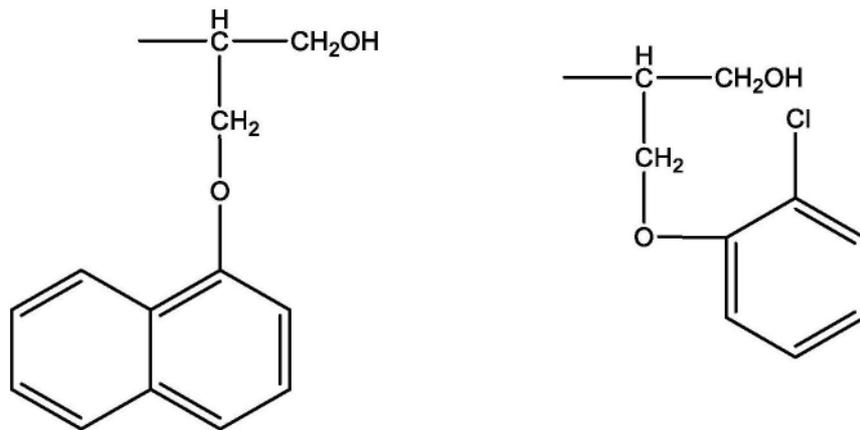
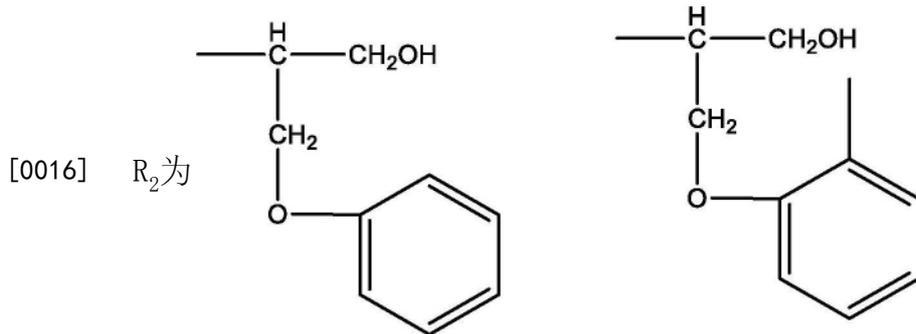
[0011] 一种嵌段链转移剂,链转移剂的结构式如下:



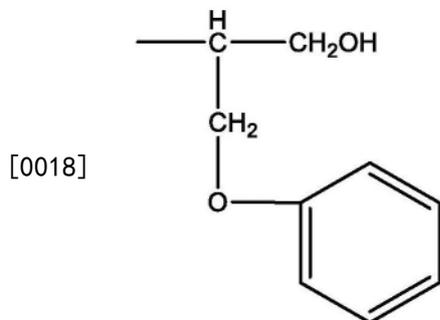
[0013] 其中, R_1 为 CH_3 、 C_2H_5 、、、 $C_{12}H_{25}$ 、



[0015] 优选 $C_{12}H_{25}$;



[0017] 中的一种, 优选



[0019] 本发明所述嵌段链转移剂是通过酚类与环氧氯丙烷进行环氧化反应后, 与硫醇和二硫化碳进行共聚及开环反应得到可嵌段聚合的链转移剂。

[0020] 作为一种优选的方案, 本发明的嵌段的制备方法, 包括以下步骤:

[0021] (1) 在反应器中加入一定量酚类与环氧氯丙烷, 混合均匀后, 将温度升至 $50-70^{\circ}C$

后,加入催化剂三氟化硼乙醚,恒温反应10-15h,酚类和环氧氯丙烷的摩尔比为1:1-1:10,优选1:2-1:5,催化剂三氟化硼乙醚用量为0.3g/mol酚-1g/mol酚,优选0.5-0.8g/mol酚;

[0022] (2) 待反应结束以后,降温至0-20℃,反应器中充氮气除氧,向反应器中加入硫醇和二硫化碳,混合均匀,缓慢滴加碱液,滴加时间为10-30min,升温至20-40℃,反应10-15h,酚与硫醇和二硫化碳的摩尔比为1:1:1-1:2:2,优选1:1:1.5-1:1:1.8。碱液为NaOH/KOH,优选NaOH,碱液的浓度为30-50%,优选40-50%,用量为400-500g/mol酚,优选450-480g/mol酚;

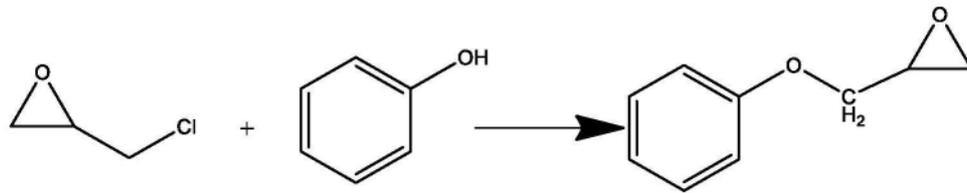
[0023] (3) 将固体放入溶剂中优选异丙醇、四氢呋喃、丙酮中的一种中溶解、过滤。上层清液旋蒸浓缩,真空干燥(干燥温度为30-50℃,优选40℃,干燥时间为36-60h,优选48h),得到嵌段链转移剂。

[0024] 上述制备方法中,步骤(1)中,酚类为苯酚、甲酚、萘酚、氯酚中的一种,优选苯酚。

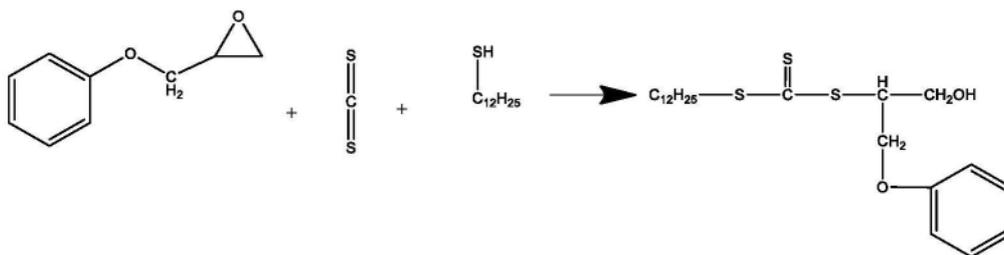
[0025] 上述制备方法中,所述的硫醇为甲硫醇、乙硫醇、正辛硫醇、异辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇中的一种,优选正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇,

[0026] 所述步骤(1)-(2)的反应方程式如下(以苯酚为例),并不受此限制:

[0027] (1)



[0028] (2)



[0029] 发明步骤(1)中利用酚类与环氧氯丙烷进行反应,得到环氧化封端的中间体。步骤(2)以第一步所制备聚合物为基底,在碱性环境下,硫醇与二硫化碳对环氧基团攻击开环,聚合得到含有硫代酯基团,在自由基聚合过程中可实现单体嵌段聚合,不仅可以精准控制单体共聚比,改善透光率、降低雾度,而且芳香结构的链转移剂也可以提高产品的力学性能。

[0030] 本发明的嵌段链转移剂可以作为制备ABS接枝胶乳嵌段链转移剂。

[0031] 本发明提供了一种透明ABS接枝胶乳的制备方法,包含以下步骤:

[0032] (1) 将聚丁二烯胶乳、水、乳化剂优选油酸钾、引发剂加入到反应釜中,升温至50-

55℃;

[0033] (2) 将权利要求1所述的嵌段链转移剂或权利要求2-8中任一项制备方法制得的嵌段链转移剂加入反应釜中,分别加入甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈,同时反应釜升温至60-65℃,滴加1-5h,优选2-3h,待滴加结束,保温70-75℃,恒温0.5-2h,优选1-1.5h,待单体消耗完毕后停止反应。

[0034] 各原料的质量份为:乳化剂(油酸钾、歧化松香酸钾、脂肪酸钾中的一种,优选油酸钾)0.2-1.1份,优选0.4-0.6份,甲基丙烯酸甲酯150-200份,优选160-180份,苯乙烯50-80份,优选55-65份,丙烯腈10-30份,优选15-25份,嵌段链转移剂0.5-1份,优选0.6-0.8份,引发剂(过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵,优选过硫酸钾)0.05-0.3份,优选0.1-0.2份,聚丁二烯胶乳40-80份,优选50-60份,水100-300份,优选150-200份。

[0035] 引发剂选自过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵,优选过硫酸钾。

[0036] 本发明的有益效果在于:本发明的嵌段链转移剂可以增强核层与壳层之间的结合力,实现接枝过程中单体聚合比例调控,提高接枝率,改善产品的透光率,降低雾度,并进一步的,提高产品的抗冲强度及拉伸强度。

[0037] 附图说明:图1为实施例1制备的嵌段链转移剂的红外谱图。

具体实施方式

[0038] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面结合实施例进一步阐述本发明的内容,但本发明的内容并不仅仅局限于以下实施例。

[0039] 分析仪器:

[0040] Izod冲击强度:CEAST 9050型摆锤冲击仪

[0041] 透光率/雾度:Haze gard 1型透光率雾度仪

[0042] 拉伸强度、断裂伸长率:Instron 5966型万能材料试验机

[0043] 测试方法:

[0044] Izod冲击强度:标准ASTM D256

[0045] 拉伸强度、断裂伸长率:标准ASTM D638

[0046] 透光率/雾度:ASTM D1003

[0047] 接枝率测试:

[0048] (1) 称取干燥后的透明ABS粉(水含量低于1%,准确至0.0001克,质量计为G)置100ml烧瓶内,沿瓶颈加入50ml丙酮,将冷凝管装在烧瓶上,在65℃恒温水浴上回流2.0小时,在此期间勿使水浴温度高于65℃,否则易发生暴沸现象。

[0049] (2) 取下烧瓶,冷却至室温。将烧瓶内容物移至已称量过的烧杯内,沉降4h,除去上层清液。将烧杯放在真空烘箱内,于65℃下真空干燥至恒重,称量计算得到干基质量计为G1。

[0050] 接枝橡胶含量X(%)按下式计算:

[0051] 接枝橡胶含量 $X = G1/G * 100\%$

[0052] 式中:G1—接枝橡胶质量(即聚丙烯酸丁酯和接枝SAN合计),单位:克;

[0053] G—试样质量(即ABS接枝粉质量),单位:克

$$[0054] \quad \text{接枝效率 } \eta = \frac{\text{接枝橡胶含量} - \text{配方橡胶含量}}{1 - \text{配方橡胶含量}} \times 100\%$$

$$[0055] \quad \text{接枝率 } \pi = \frac{\text{接枝橡胶含量} - \text{配方橡胶含量}}{(\text{配方橡胶含量})} \times 100\%$$

[0056] 实施例6-10及对比例中份数为质量份。

[0057] 红外分析采用岛津公司IRPrestige-21型傅立叶红外光谱仪。

[0058] 实施例1

[0059] (1) 在反应器中加入1mol的苯酚与1mol环氧氯丙烷,混合均匀后,将温度升至50℃后,加入催化剂三氟化硼乙醚,用量为0.3g,恒温反应10h;

[0060] (2) 待反应结束以后,降温至0℃,反应器中充氮气除氧,向反应器中加入1mol的十二烷基硫醇和1mol二硫化碳,混合均匀,缓慢滴加NaOH碱液(浓度为30%)用量为400g,滴加时间为10min,升温至20℃,反应10h;

[0061] (3) 将固体放入500ml异丙醇溶液中溶解、过滤。上层清液旋蒸浓缩,真空干燥(干燥温度为30℃,干燥时间为36h),得到嵌段链转移剂。采用红外分析对其定性,如图1所示,3450cm⁻¹附近较宽的吸收峰类羟基(-OH)的伸缩振动吸收峰;2930cm⁻¹、2850cm⁻¹附近的吸收峰为亚甲基(-CH₂-)和甲基(-CH₃)的对称伸缩及反对称伸缩振动吸收峰;

[0062] 1470cm⁻¹附近的吸收峰为亚甲基(-CH₂-)的面内剪式振动吸收峰;1300cm⁻¹附近的中强峰为亚甲基(-CH₂-)的面外扭曲振动吸收峰;830cm⁻¹附近的吸收峰为-C-S-C-键的伸缩振动吸收峰;720cm⁻¹附近的中强峰为--苯环(C₆H₆)的水平摇摆振动吸收峰。

[0063] 实施例2-5:

[0064] 按照表1配方,分别制备实施例2-6嵌段链转移剂,其余反应条件及产品参数与实施例1相同。表1实施例1-6原料及反应条件。

[0065] 表1实施例1-6原料及反应条件

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
[0066]	原料						
	酚 (摩尔量)	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol	1mol
	酚 (种类)	苯酚	甲酚	苯酚	萘酚	氯酚	氯酚
	环氧氯丙烷	1mol	2mol	5mol	7mol	10mol	10mol
	三氟化硼乙醚	0.3g	0.5g	0.8g	0.9g	1g	1g
	二氧化碳	1mol	1mol	1mol	1.5mol	2mol	2mol
	硫醇 (摩尔量)	1mol	1.5mol	1.8mol	2mol	2mol	2mol
	硫醇 (种类)	正十二烷基 硫醇	甲硫醇	叔十二烷 基硫醇	乙硫醇	正辛硫醇	异辛硫醇
	碱液 (种类/浓度)	NaOH (30%)	NaOH (40%)	NaOH (50%)	KOH (30%)	KOH (50%)	KOH (50%)
	碱溶液 (用量)	400g	450g	480g	400g	500g	500g
溶解液	异丙醇 (500ml)	四氢呋喃 (500ml)	丙酮 (500ml)	异丙醇 (800ml)	异丙醇 (1000ml)	异丙醇 (500ml)	
反应 条件	第一步温度 (°C)	50	55	60	65	70	70
	第一步反应时间 (h)	10	11	12	13	15	15
	第二步降温温度 (°C)	0	5	10	15	20	20
	第二步碱液滴加 时间 (h)	10	15	20	25	30	30
	第二步升温温度 (°C)	20	25	30	35	40	40
	第二步反应时间	10	11	12	13	15	15
	干燥时间	30	35	40	45	50	50
	干燥温度 (°C)	36	42	48	54	60	60

[0067] 实施例7

[0068] (1) 将聚丁二烯胶乳40份、水100份、乳化剂0.2份、引发剂0.05份加入到反应釜中，升温至50℃；

[0069] (2) 将实施例1制备的嵌段链转移剂0.5份加入反应釜中，分别加入甲基丙烯酸甲酯150份、苯乙烯50份、丙烯腈10份，同时反应釜升温至60℃，滴加1h，待滴加结束，保温70℃，恒温0.5h，待单体消耗完毕后停止反应。

[0070] 实施例8-12：

[0071] 按照表2配方及条件，分别制备实施例8-12接枝胶乳，其余条件与实施例6相同。

[0072] 表2实施例8-12原料及反应条件

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
嵌段链转移剂	实施例 1 产物	0.5					
	实施例 2 产物		0.6				
	实施例 3 产物			0.7			
	实施例 4 产物				0.8		
	实施例 5 产物					0.9	
	实施例 6 产物						1
原料 (质量份)	乳化剂	油酸钾 0.2	油酸钾 0.4	松香酸钾 0.6	脂肪酸钾 0.8	油酸钾 1.1	油酸钾 1.1
	甲基丙烯酸甲酯	150	160	170	180	200	200
	苯乙烯	50	55	65	75	80	80
	丙烯腈	10	15	20	25	30	30
	引发剂	过硫酸钾 0.05	过硫酸钾 0.1	过硫酸钠 0.2	过硫酸铵 0.25	过硫酸钾 0.3	过硫酸钾 0.3
	聚丁二烯胶乳	40	50	60	70	80	80
	水	100	150	200	250	300	300
反应条件	第一步温度 (°C)	50	51	52	53	54	55
	第二步反应温度 (°C)	60	61	62	63	64	65
	第二步滴加时间 (h)	1	2	3	4	5	5
	第二步恒温温度 (°C)	70	71	72	73	74	75
	第二步恒温时间 (h)	0.5	1	1.5	2	2	2

[0074] 对比例1

[0075] (1) 将聚丁二烯胶乳40份、水100份、乳化剂0.2份、引发剂0.05份加入到反应釜中，升温至50℃；

[0076] (2) 将十二烷基硫醇作为普通链转移剂0.5份加入反应釜中，分别加入甲基丙烯酸甲酯150份、苯乙烯50份、丙烯腈10份，同时反应釜升温至60℃，滴加1h，待滴加结束，保温70℃，恒温0.5h，待单体消耗完毕后停止反应。

[0077] 对比例2

[0078] (1) 将聚丁二烯胶乳40份、水100份、乳化剂0.2份、引发剂0.05份加入到反应釜中，升温至50℃；

[0079] (2) 将正辛硫醇作为普通链转移剂0.5份加入反应釜中，分别加入甲基丙烯酸甲酯150份、苯乙烯50份、丙烯腈10份，同时反应釜升温至60℃，滴加1h，待滴加结束，保温70℃，恒温0.5h，待单体消耗完毕后停止反应。

[0080] 凝聚干燥：将上述实施例制备的接枝乳液在70℃加入5%稀硫酸凝聚，真空抽滤、流化床干燥(风速180m³/h,温度70℃,干燥时间0.5-1h,)后得到ABS接枝粉料。

[0081] 掺混造粒制备ABS树脂：将上述24份ABS接枝粉料与76份XT-500(LG化学)及抗氧剂1010(德国巴斯夫)0.1份,抗氧剂618(攀花化学(上海)有限公司)0.1份,硬脂酸镁0.2份,N,N-乙撑双硬脂酸酰胺(山东力昂新材料有限公司)2份在高速捏合机中捏合5min,然后把混合物料在双螺杆挤出机中220℃进行熔融造粒掺混,造粒,最后得到ABS树脂粒料。将上述粒料在80℃烘箱中干燥2小时,注塑成型后进行力学和光学性能测试。

[0082] 实施例7-12、对比例1-2,制备的ABS粉料凝聚干燥后进行掺混造粒制备ABS树脂进行测试,性能如表3所示:

[0083] 表3实施例及对比例性能测试结果

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	对比例 1	对比例 2
[0084] Izod 冲击强度 (kJ/m ²)	15.5	16.3	14.8	17.6	15.6	16.5	12.3	13.5
拉伸强度 (Mpa)	48.8	49.1	49.5	49.6	50.9	48.8	47.9	46.3
透光率 (%)	89.1	88.9	89.2	90.5	89.6	88.9	87.5	88.1
雾度	3.2	2.9	3.1	3.2	2.9	2.8	5.4	4.9
接枝率 (%)	45.5	46.1	44.9	44.8	45.6	45.8	40.1	41.2

[0085] 由表3可知,在接枝过程中使用本发明制备的嵌段链转移剂,可以对聚合比例进行精确的控制,从而提高透明ABS的光学性能(透光率、雾度),同时,嵌段链转移剂可以进一步提高核壳层的结合力,使得树脂的力学性能和接枝率均有改善。

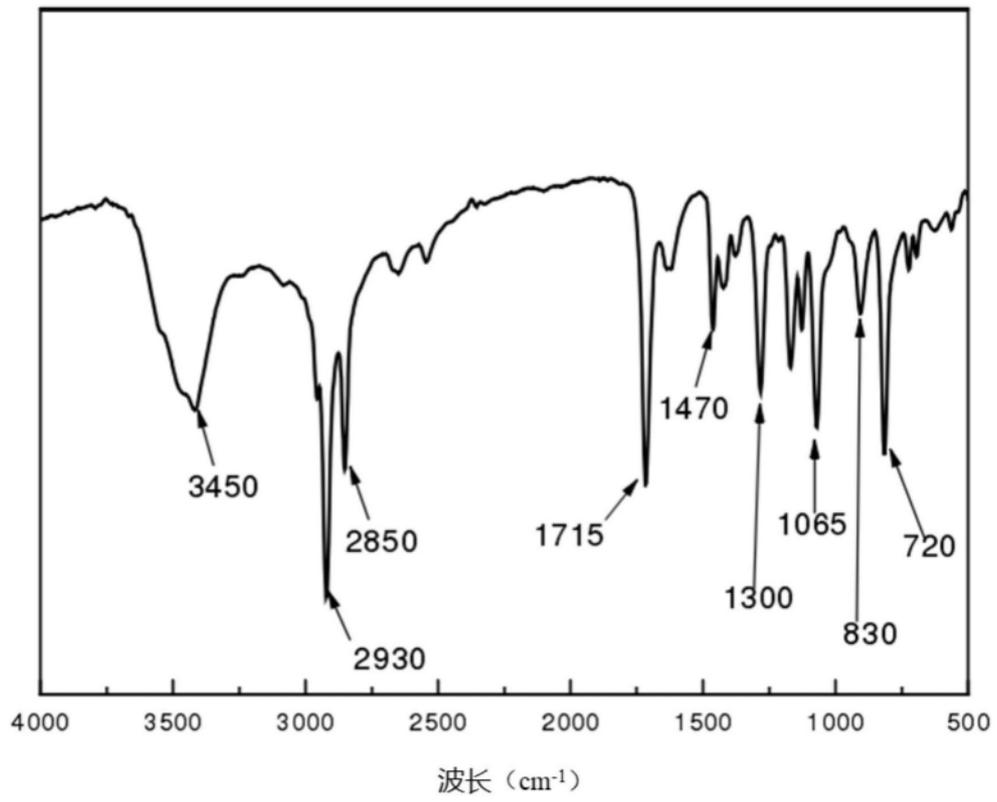


图1