

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F255/02

C08L 51/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99102451.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187384C

[22] 申请日 1999.2.26 [21] 申请号 99102451.6

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 27 [33] US [31] 09/032,479

[71] 专利权人 蒙岱尔北美股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 A·赛德

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称 热稳定性改进的 α - 取代的丙烯酸酯接枝共聚物

[57] 摘要

α - 取代丙烯酸酯接枝共聚物的热稳定性可用下列方法改进：(a) 制造包括丙烯聚合物材料主链和在该主链上接枝聚合的单体的接枝共聚物，该单体包括(i) 含 1 - 3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸和(ii) 含 1 - 3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸酯，其中每 100 份丙烯聚合物材料中聚合单体的总量为 20 - 240 份，并且按单体的总重量计(i) 的量占 1 - 20%；(b) 从制得的接枝丙烯聚合物材料中除去未反应的接枝单体，分解未反应的引发剂，并使材料中残余的自由基失活。

1. 提高 α -取代丙烯酸酯接枝共聚物的热稳定性的方法，它包括：

5 (A) 制造包括丙烯聚合物材料主链和在该主链上接枝聚合的单体的接枝共聚物，所述单体由：

(i) 具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸，和

(ii) 具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸的酯组成，

其中每 100 份丙烯聚合物材料中聚合单体的总量为 20-240 份，并且按单体的总重量计(i)的量占 1-20%；

10 所述丙烯聚合物材料选自：

(a) 全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物；

(b) 全同立构指数大于 85 的丙烯与一种烯烃的结晶共聚物，所述烯烃选自乙烯或具有 4-10 个碳原子的 α -烯烃，条件是当所述烯烃是乙烯时，聚合乙烯的含量最多占 10 重量%，当所述烯烃是具有 4-10 个碳原子的 α -烯烃时，其聚合的含量最多占 20 重量%；

15 (c) 全同立构指数大于 85 的丙烯与两种烯烃的结晶三元共聚物，所述烯烃选自乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃，条件是具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的最大聚合含量占 20 重量%，当所述烯烃之一是乙烯时，聚合乙烯的含量最多占 5 重量%；

20 (d) 一种烯烃聚合物组合物，它包括：

(i) 10-60 重量%全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物，或者选自(a)丙烯和乙烯，(b)丙烯、乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃，或(c)丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的结晶共聚物，所述共聚物的丙烯含量大于 85 重量%，全同立构指数大于 85；

25 (ii) 5-25%乙烯与丙烯或具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物，在环境温度它不溶于二甲苯；和

(iii) 30-70%弹性体共聚物，它选自(a)乙烯和丙烯，(b)乙烯、丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃，或(c)乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的弹性体共聚物，所述共聚物非必要地含有 0.5-10%的二烯，并且乙烯含量小于 70 重量%，

30 该共聚物在环境温度溶于二甲苯，并且特性粘度为 1.5-4.0dl/g，

其中按烯烃聚合物组合物的总量计，(ii)和(iii)的总量为 50-90%，
(ii)/(iii)的重量比小于 0.4，该组合物是通过至少两步聚合制得的，并且挠曲

模量小于 150MPa; 或者

(e) 一种热塑性烯烃聚合物组合物, 它包括:

(i) 10-60% 全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物, 或者选自 (a) 乙烯和丙烯, (b) 乙烯、丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃, 或 (c) 乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的结晶共聚物, 所述共聚物的丙烯含量大于 85%, 全同立构指数大于 85;

(ii) 20-60% 无定形共聚物, 它选自 (a) 乙烯和丙烯, (b) 乙烯、丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃, 或 (c) 乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的无定形共聚物, 所述共聚物非必要地含有 0.5-10% 的二烯, 并且乙烯含量小于 70%, 在环境温度它溶于二甲苯; 和

(iii) 3-40% 乙烯和丙烯或具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 它在环境温度不溶于二甲苯,

其中该组合物的挠曲模量大于 150MPa 但小于 1200MPa;

(B) 从制得的接枝丙烯聚合物材料中除去未反应的接枝单体, 分解未反应的引发剂, 并使材料中残余的自由基失活。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于当所述丙烯聚合物材料选自所述一种烯烃聚合物组合物 (d) 时, (ii)/(iii) 的重量比为 0.1-0.3。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述丙烯聚合物材料是丙烯均聚物。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述取代的丙烯酸是甲基丙烯酸。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于所述取代的丙烯酸的酯是具有 1-4 个碳原子的链烷醇的酯。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于所述酯是甲基丙烯酸甲酯。

7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 按接枝聚合的单体的总重量计, 所述具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸的量占 1-5%。

8. 一种组合物, 它包括如权利要求 1 所述方法制得的产品和按所述组合物总重量计 2-30% 一种或多种选自 (a) 烯烃共聚物橡胶, (b) 单烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物或 (c) 核-壳橡胶的橡胶组分。

9. 如权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于它还包括按所述组合物总重量计 5-90% M_w/M_n 为 5-60、熔体流动速率为 0.5-50g/10 分钟的宽分子量分布的丙烯聚合物材料。

热稳定性改进的 α -取代的
丙烯酸酯接枝共聚物

5

发明的领域

本发明涉及丙烯聚合物材料和可聚合的 α -取代的丙烯酸酯单体的接枝共聚物的制造方法。

10

发明的背景

α -取代的聚合物（如甲基丙烯酸酯类、甲基丙烯腈和 α -甲基苯乙烯）是受热不稳定的，并且已知在大于 230℃ 的温度下会解聚成其相应的单体。高于 300℃，聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）以高的转化率(>95%)快速地解聚。这类聚合物的常用挤出和模塑温度为 200-290℃。在该温度范围这些聚合物会大量地解聚成各自的单体，影响加工的安全性和产品的性能。聚甲基丙烯酸酯类，尤其是 PMMA 是在工业上最广泛使用的 α -取代的聚合物。为了拓宽这些聚合物的使用范围，关键是改进其热稳定性。

在制造包括丙烯聚合物材料主链及该主链上接枝聚甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物时，通常将少量的非甲基丙烯酸酯单体（如丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和苯乙烯）与甲基丙烯酸甲酯共聚，以改进与其它官能的聚合物（如聚碳酸酯）的相容性好得多，在较高的温度下分解。但是，加入这些单体会影响接枝共聚物的机械性能和分子量及接枝效率。

如 Nishimoto 等在 Polymer, 32, 1275(1991)中所述，将甲基丙烯酸酯单体与甲基丙烯酸甲酯一起使用，以改进与其它官能的聚合物（如聚碳酸酯）的相容性，但是作者推断这样做不能改进热稳定性。

因此，需要一种与目前用非甲基丙烯酸酯共聚单体得到的热稳定性相比，增加含聚合的 α -取代的丙烯酸酯的接枝共聚物的热稳定性的方法。

发明的概述

本发明改进 α -取代丙烯酸酯接枝共聚物的热稳定性的方法包括：

(a) 制造包括丙烯聚合物材料主链和在该主链上接枝聚合的单体的接枝共聚物，所述单体包括(i)具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸和(ii)具有 1-3 个

碳原子的烷基取代的丙烯酸的酯，其中每 100 份丙烯聚合物材料中聚合单体的总量约为 20-240 份，并且按单体的总重量计(i)的量约占 1-20%；

(b)从制得的接枝丙烯聚合物材料中除去未反应的接枝单体，分解未反应的引发剂，并使材料中残余的自由基失活。

- 5 在制造丙烯聚合物材料的接枝共聚物的过程中，将少量的具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸与 α -取代的丙烯酸酯共聚，明显增加了接枝共聚物的稳定性。接枝共聚物的室温机械性能、分子量和接枝效率未受到不利影响。

附图简述

- 10 图 1 是温度(°C)对试样原始重量百分数的曲线，显示在热重分析过程中的重量损失，从而表示含有丙烯均聚物主链并且该主链上接枝有聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯(MeAc)共聚物和含不同量的甲基丙烯酸的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸(MAA)共聚物的接枝共聚物的热稳定性。

- 15 图 2 是温度(°C)对试样原始重量百分数的曲线，显示在热重分析过程中的重量损失，从而表示含有丙烯均聚物主链并且该主链上接枝有聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸(MAA)共聚物、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯(MeAc)共聚物和含不同量的丙烯酸的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸(AA)共聚物的接枝共聚物的热稳定性。

20 发明的详细描述

在两个附图中，向接枝共聚物中加入足够宽分子量分布的聚丙烯，以将有效加入量调节至每 100 份聚丙烯为 50 份聚合单体。

- 25 本发明改进 α -取代的丙烯酸酯接枝共聚物的热稳定性的方法的第一步是制得含丙烯聚合物材料主链并且在该主链上接枝有单体的接枝共聚物，所述单体包括(i)具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸和(ii)具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸的酯。

作为接枝共聚物主链的的丙烯聚合物材料可以是：

(a)全同立构指数大于 80，较好约 85-99 的结晶丙烯均聚物；

- 30 (b)全同立构指数大于 85 的丙烯与一种烯烃的结晶共聚物，所述烯烃选自乙烯和具有 4-10 个碳原子的 α -烯烃，条件是当所述烯烃是乙烯时，聚合乙烯的含量最多占 10 重量%，较好约占 4 重量%，当所述烯烃是具有 4-10 个碳原子的 α -烯烃时，其聚合的含量最多占 20 重量%，较好约占 16%；

(c)全同立构指数大于 85 的丙烯与两种烯烃的结晶三元共聚物,所述烯烃选自乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃,条件是具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的最大聚合含量占 20 重量%,较好约占 16 重量%,当所述烯烃之一是乙烯时,聚合乙烯的含量最多占 5 重量%,较好约占 4 重量%;

5 (d)一种烯烃聚合物组合物,它包括:

(i)约 10-60 重量%,较好约 15-55 重量%全同立构指数大于 80,较好约 85-98 的结晶丙烯均聚物,或者选自(a)丙烯和乙烯,(b)丙烯、乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃,或(c)丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的结晶共聚物,所述共聚物的丙烯含量大于 85 重量%,较好约 90-99 重量%,全同立构指数大于 85;

10 (ii)约 5-25%,较好约 5-20%乙烯与丙烯或具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物,在环境温度它不溶于二甲苯;和

(iii)约 30-70,较好约 20-65%弹性体共聚物,它选自(a)乙烯和丙烯,(b)乙烯、丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃,或(c)乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的弹性体共聚物,所述共聚物可任选地含有约 0.5-10%的二烯,并且乙烯含量小于 70 重量%,较好约 10-60 重量%,最好约 12-55 重量%,该共聚物在环境温度溶于二甲苯,并且特性粘度约为 1.5-4.0dl/g,

15 其中按烯烃聚合物组合物的总量计,(ii)和(iii)的总量约为 50-90%,(ii)/(iii)的重量比小于 0.4,较好为 0.1-0.3,该组合物是通过至少两步聚合制得的,并且挠曲模量小于 150MPa;或者

20 (e)一种热塑性烯烃,它包括:

(i)约 10-60%,较好约 20-50%全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物,或者选自(a)乙烯和丙烯,(b)乙烯、丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃,或(c)乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的结晶共聚物,所述共聚物的丙烯含量大于 85 %,全同立构指数大于 85;

25 (ii)约 20-60%,较好约 30-50%的无定形共聚物,它选自(a)乙烯和丙烯,(b)乙烯、丙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃,或(c)乙烯和具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃的无定形共聚物,所述共聚物可任选地含有约 0.5-10%的二烯,并且乙烯含量小于 70%,在环境温度它溶于二甲苯;和

(iii)约 3-40%,较好约 10-20%乙烯和丙烯或具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃
30 的共聚物,它在环境温度不溶于二甲苯,

其中该组合物的挠曲模量大于 150 但小于 1200MPa,较好约 200-1100MPa,最好约 200-1000MPa。

室温或环境温度为 25℃左右。

适用于制备(d)和(e)的具有 4-8 个碳原子的 α -烯烃包括, 例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯; 4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

所述二烯(如果存在的话)通常是丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯或亚乙
5 基降冰片烯。

可在至少两步的聚合中制得丙烯聚合物材料(d)和(e), 其中在第一步中, 丙烯; 丙烯和乙烯; 丙烯和一种 α -烯烃; 或者丙烯、乙烯和一种 α -烯烃聚合成(d)或(e)的组分(i), 在后面的步骤中, 乙烯和丙烯; 乙烯和该 α -烯烃; 或者乙烯、丙烯和该 α -烯烃与任选的二烯的混合物聚合, 形成(d)或(e)的组分(ii)和
10 (iii)。

可使用分开的反应器通过液相、气相或液相-气相进行所述的聚合, 所有聚合均可分批进行或连续进行。例如, 可使用液体丙烯作为稀释剂聚合组分(i), 并在气相中聚合组分(ii)和(iii), 除了使丙烯部分脱气以外不使用中间步骤。全部气相聚合是较好的方法。

15 丙烯聚合物材料(d)的制备更详细地描述在美国专利 5,212,246 和 5,409,992, 其制备在此引为参考。丙烯聚合物材料(e)的制备更详细地描述在美国专利 5,302,454 和 5,409,992 中, 其制备在此引为参考。

丙烯均聚物是较好的丙烯聚合物主链材料。

在丙烯聚合物材料主链上接枝聚合的单体之一是具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸。甲基丙烯酸是较好的取代丙烯酸。按单体的总重量计, 取代丙烯酸
20 的量约占 1-20%, 较好约占 1-10%, 最好约占 1-5%。在相同的浓度下丙烯酸是无效的(参见图 2)。

在丙烯聚合物材料主链上接枝的其它单体是具有 1-3 个碳原子的烷基取代的丙烯酸的酯。甲基丙烯酸是较好的取代丙烯酸。合适的酯包括, 例如甲酯、乙酯、
25 丁酯、苄酯、苯乙酯、苯氧基乙酯、环氧丙酯和羟丙酯。具有 1-4 个碳原子的链烷醇酯是较好的, 甲基丙烯酸甲酯是最好的。

每 100 份丙烯聚合物材料中可聚合单体的总量约为 20-240 份, 较好约为 30-95 份。

可使用多种方法中的任何一种制备接枝共聚物。这种方法中的一种包括用作
30 为自由基聚合引发剂的过氧化物或其它化合物处理, 或者用高能电离辐射辐照处理在丙烯聚合物材料上形成活性接枝点, 通过化学处理或辐照处理在聚合物中形成的自由基构成了聚合物上的活性接枝点, 并在这些点位引发单体的聚合。用过

氧化物引发的接枝方法制得的接枝共聚物是较好的。

在接枝聚合过程中，单体也会聚合成一定量的游离的或未接枝的聚合物或共聚物。接枝共聚物的形态为丙烯聚合物材料作为连续相或基质相，聚合的单体（接枝的和未接枝的）作为分散相。

- 5 本发明方法的最后一步是从形成的接枝丙烯聚合物材料中除去未反应的接枝单体，分解未反应的引发剂并使材料中的残余的自由基失活。

使丙烯聚合物与自由基聚合引发剂（如有机过氧化物）和乙烯基单体接触制备接枝共聚物更详细地描述在美国专利 5,140,074 中，该专利的制备方法在此引为参考。辐照烯烃聚合物随后用乙烯基单体进行处理来制备接枝共聚物的方法更
10 详细地描述在美国专利 5,411,994 中，该专利的制备方法在此引为参考。

通过加入一种或多种橡胶组分可容易地对含本发明接枝共聚物的组合物进行冲击改性，所述橡胶组分选自(i)烯烃共聚物橡胶，(ii)单烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物，和(iii)核-壳橡胶。任何这些橡胶组分均可具有酸或酸酐官能度，或者不含这些官能团。较好的橡胶组分是单独使用或组合使用的(i)和(ii)。

- 15 合适的烯烃共聚物橡胶包括，例如饱和的烯烃共聚物橡胶，如乙烯/丙烯单体橡胶(EPM)、乙烯/1-辛烯橡胶、和乙烯/1-丁烯橡胶，以及不饱和的烯烃三元共聚物橡胶，如乙烯/丙烯/二烯单体橡胶(EPDM)。较好的烯烃共聚物橡胶是乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯和乙烯/1-辛烯共聚物。

单烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物可以是 A-B（或二嵌段）结构、线型 A-B-A（或三嵌段）结构、(A-B)_n星形（n=3-20%）或这些结构类型的混合结构的热塑性弹性体，其中各个 A 嵌段是单烯基芳香烃聚合物嵌段，各个 B 嵌段是不饱和橡胶嵌段。各种牌号的这种类型的共聚物可从市场上购得。各牌号的不同在于结构、中间和末端嵌段的分子量和单烯基芳香烃与橡胶的比例。还可对嵌段共聚物进行氢化。常用的单烯基芳香烃单体有苯乙烯、环取代的具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基苯乙烯、和乙烯基甲苯。苯乙烯是较好的。合适的共轭二烯包括，
20 例如丁二烯和异戊二烯。较好的嵌段共聚物是氢化的苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物。

嵌段共聚物的重均分子量 M_w一般约为 45,000-260,000g/摩尔，平均分子量约为 50,000-125,000g/摩尔是较好的，因为它们制得的组合物具有最佳的冲击强度和刚性的综合性能。同时，尽管可使用具有不饱和的橡胶嵌段和饱和的橡胶嵌段的嵌段共聚物，但是较好使用具有饱和橡胶嵌段的共聚物，这同样是根据含这些嵌段的组合物的冲击性能/刚性的综合性能。嵌段共聚物中单烯基芳香烃与共
30

轭二烯橡胶的重量比约为 5/95-50/50，较好约 10/90-40/60。

核-壳橡胶组分包括被相容的壳（通常是玻璃态聚合物或共聚物）包围的交联橡胶相小颗粒。所述核通常是二烯橡胶（如丁二烯或异戊二烯）或者丙烯酸酯。所述壳通常是两种或多种选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯腈的单体的聚合

5 物。较好的核-壳橡胶具有丙烯酸酯核。

合适的冲击改性剂包括，例如 Engage 8100、8150 和 8200 乙烯/1-辛烯共聚物（购自 DuPont Dow Elastomers）；EPM 306P 乙烯/丙烯无规共聚物（购自 Miles Inc., Polysar Rubber Division）；Kraton G 1652 苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物（购自 Shell Chemical Company）；Exact 乙烯/1-丁烯共聚物（购自 Exxon Chemical Company）和 KS080 及 KS350 多相聚烯烃（购自 Montell USA Inc.）。

10

按组合物总重量计，冲击改性剂（如存在的话）的用量约为 2-30 重量%，较好约为 5-15 重量%。

所述组合物还可含有宽分子量分布 (M_w/M_n) 的丙烯聚合物材料 (BMWD PP)。

15 BMWD PP 的 M_w/M_n 约为 5-60, 较好约 5-40; 熔体流动速率约 0.5-50, 较好约 1-30g/10 分钟; 在 25℃ 二甲苯中的不溶物大于或等于 94%，较好大于或等于 96%，最好大于或等于 98%。宽分子量分布的丙烯聚合物材料可以是丙烯均聚物或乙烯/丙烯橡胶冲击改性的丙烯均聚物，其中的丙烯均聚物具有宽的分子量分布。

BMWD PP 可在负载在卤化镁上的活性态齐格勒-纳塔催化剂的存在下，在至少两个步骤中通过连续聚合制得。聚合在分开并连续的步骤中进行，在各步骤中聚合是在来自前面步骤的聚合物和催化剂的存在下进行的。

20

可根据已知的技术用分批或连续的方式，在存在或不存在惰性稀释剂下在液相，或在气相、或液-气相，较好在气相进行聚合。BMWD PP 的制备更详细地描述在美国专利 5,286,791 中，该制备在此引为参考。

25 按组合物的总重量计，BMWD PP（如果存在的话）的用量约为 5-90%，较好约为 10-70%。

还可使用其它添加剂，如填料和增强剂（如炭黑和玻璃纤维）以及无机粉末（如碳酸钙、滑石粉和云母）；颜料；滑爽剂；蜡；油；抗粘连剂和抗氧剂。

用于评价模塑试样的试验方法有：

- 30 悬臂梁式冲击 ASTM D-256A
- 拉伸强度 ASTM D-638-89
- 挠曲模量 ASTM D-790-86

- | | | |
|---|---------------------------|-----------------------|
| | 弯曲强度 | ASTM D-790-86 |
| | 屈服伸长率 | ASTM D-638-89 |
| | 断裂伸长率 | ASTM D-638-89 |
| | 熔合线强度 | ASTM D-638-89 |
| 5 | 保留的熔合
线强度 | 熔合线强度除以拉伸强度
乘以 100 |
| | 热变形温度 | ASTM D-648 |
| | 在 230℃, 3.8kg
时的熔体流动速率 | ASTM 1238 |
- 10 根据 Winslow, N.M. 和 Shapiro, J.J. "An Instrument for the Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration," ASTM Bull., TP 49, 39-44 (Feb. 1959) 和 Rootare, H.M. "Review of Mercury Porosimetry" 225-252 (In Hirshhom, J.S. 和 Roll, K.H., Eds., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970) 所述测量在制造接枝
- 15 共聚物中用作主链聚合物的丙烯均聚物的孔隙率。
- 在本说明书中, 除非另有说明, 否则所有份和百分数均是以重量计的。

实施例 1

- 本实施例说明含有丙烯均聚物主链并且在该主链上接枝有不同量甲基丙烯酸
- 20 酸的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物 (MMA/MAA) 的接枝共聚物的热稳定性。将结果与含有丙烯均聚物主链且该主链上接枝有聚甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物 (MMA/MeAc) 的接枝共聚物的热稳定性进行比较。

- 在本实施例及后面的实施例中, 作为主链聚合物的丙烯均聚物具有下列性能: 球状, 熔体流动速率 (MFR) 为 9g/10min, 孔隙率为 0.45cm³/g。重均分子量 (M_w)
- 25 为 170,000。

- 用前面所述的过氧化物引发的接枝聚合方法在 115℃ 的接枝温度将单体接枝在聚丙烯主链上。每 100 份聚丙烯加入 95 重量份单体。将购自 Elf Atochem 的 Lupersol PMS 50% 过氧化 2-乙基己酸叔丁酯的矿油精溶液作为过氧化物引发剂。单体的加入速率为 1pph/min。所使用的单体与引发剂的摩尔比为 120。接枝反应
- 30 完成后, 在氮气吹扫下将温度升至 140℃ 达 2 小时。单体转化成聚合物的转化百分数对 MMA/MAA 共聚物为 97.2-97.7%, 对 MMA/MeAc 共聚物为 99.7%。

随后将该接枝共聚物 (68.4 重量%) 与 31.6 重量% 宽分子量分布的聚丙烯

(BMWD PP) 共混，所述 BMWD PP 的多分散性指数为 7.4，MFR 为 1g/10min，在室温二甲苯中的溶解物为 1.5%，购自 Montell USA Inc.。加入 BMWD PP 以将有效加入量调节至每 100 份聚丙烯为 50 份聚合单体。

用 34mm 同向旋转、啮合的 Leistritz LSM 双螺杆挤出机混合试样。在 210℃ 的机筒温度、300rpm 的螺杆速度和 20lb/hr 的挤出速率将各个试样挤出成粒料。

使用的稳定剂混合物为 0.1 重量%硬脂酸钙和 0.25 重量%Irganox B215 抗氧化剂。Irganox B 215 抗氧化剂是 1 份 Irganox 1010 四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷抗氧化剂，和 2 份 Irgafos 168 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯抗氧化剂，它们均购自 CIBA Specialty Chemicals Corporation。

使用 Perkin-Elmer TGA-7 分析仪通过热重分析(TGA)测试粒料试样的热稳定性。约 10mg 试样在氮气氛中以 10℃/min 的速率由 30℃扫描至 900℃，监测重量损失。研究的区域在 200-350℃，此区域聚甲基丙烯酸甲酯会解聚而损失重量。结果列于表 1 和图 1。

15表 1

聚合物组成 (重量%)	在下列温度(℃)下的重量损失					
	1%	2%	3%	4%	5%	10%
MMA (100%)	228	289	305	315	322	346
MMA/MeAc (4.4%)	264	296	309	321	333	360
MMA/MAA (1%)	294	316	331	343	350	371
MMA/MAA (2%)	302	329	342	351	357	375
MMA/MAA (3%)	300	329	346	356	363	381
MMA/MAA (5%)	320	345	356	363	368	383
MMA/MAA (10%)	315	347	360	368	374	NA
MMA/MAA (20%)	313	347	363	373	379	NA

数据表明在给定温度下与用 100%MMA 或 MMA/MeAc (4.4%) 制得的接枝共聚物相比，具有各种甲基丙烯酸含量的接枝共聚物更稳定。

20 实施例 2

本实施例说明含有丙烯均聚物主链并且在该主链上接枝有不同量甲基丙烯酸的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物的接枝共聚物的热稳定性。将结果与含

有丙烯均聚物作为主链聚合物且该主链上接枝有含 4.4%丙烯酸甲酯的 MMA/MeAc 共聚物的接枝共聚物对照共聚物进行比较。

如实施例 1 所述制得接枝共聚物。随后将该接枝共聚物(38.6 重量%)与 42.9 重量%实施例 1 所述的 BMWD PP 共混,以将有效加入量调节至每 100 重量份聚丙烯为 30pph 聚合单体。将购自 DuPont-Dow Elastomers 的 Engage 8150 含 25%辛烯的乙烯/辛烯弹性体(14.55 重量%)加入试样。还加入 2.91 重量%购自 Ampacet Corporation 的 Ampacet 19472 黑色颜料。

使用的稳定剂混合物为 0.05%购自 Patco Polymer Additives Division, American Ingredients Company 的 Pationic 1240 改性的乳酸钙盐;0.20% Irganox LC 20FF 稳定剂(一种 1 份 Irganox 1010 抗氧剂和 1 份 Irgafos 12 稳定剂的混合物, Irgafos 12 稳定剂是 2,2',2''-次氨基三乙基-三[3,3',5',5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基]亚磷酸酯,该抗氧剂和稳定剂均购自 CIBA Specialty Chemicals Corporation);0.30%购自 CIBA Specialty Chemicals Corporation 的 Tinuvin 328 2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-2H-苯并三唑抗氧剂;0.24%购自 CIBA Specialty Chemicals Corporation 的 Tinuvin 770 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯抗氧剂以及 0.24%购自 CIBA Specialty Chemicals Corporation 的 Chimmasorb 119 抗氧剂。

将试样在 40mm 同向旋转的啮合双螺杆 Werner & Pfleiderer ZSK 挤出机中混合。在机筒温度 210℃、螺杆速度 490rpm 和挤出速率 170lb/hr 的条件下将各个试样挤出成粒料。

在模塑前将混合的试样在 80℃至少干燥 4 小时以除去表面水分。在所有物理性能测量中均使用 25.4×3.175mm (1×1/8 英寸)的试条。试条是在 141.75 克(5 盎司)的 Battenfeld 注塑机上在料筒温度 450°F,模温 130°F 下制得的。各个试样的性能评价结果列于表 2。

表 2

试样	1	2	3	4	5	6	对照
MMA/MAA(1%)(重量%)	38.6						
MMA/MAA(2%)(重量%)		38.6					
MMA/MAA(3%)(重量%)			38.6				
MMA/MAA(5%)(重量%)				38.6			
MMA/MAA(10%)(重量%)					38.6		
MMA/MAA(20%)(重量%)						38.6	
MMA/MeAc(4.4%)(重量%)							38.6
BMWD PP(重量%)	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
Engage 8150(重量%)	14.55	14.55	14.55	14.55	14.55	14.55	14.55
Pationic 1240(重量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Irganox LC20 FF(重量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Tinuvin 328(重量%)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Tinuvin 770(重量%)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Chimmasorb 119(重量%)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
黑色颜料(重量%)	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91
悬臂梁式冲击(ft.lb/in)	13.8	13	12.7	13.7	13.4	8.7	13.2
拉伸强度(psi)	4371	4427	4354	4435	4328	4320	4360
屈服伸长率(%)	6.12	5.9	5.9	5.7	5.7	5.6	6.23
断裂伸长率 w/伸长计(%)	173	179	185	85	134	187	168
熔合线强度(psi)	3456	3482	3369	3484	3417	3515	3310
在熔合线的断裂伸长率(%)	5.5	5.5	5	5.4	5.5	6.1	4.9
保留的强度(%)	79.1	78.7	77.4	78.6	79.0	81.4	75.9
在 0.05"/分的挠曲模量(kpsi)	213.8	217.2	214.6	222.6	217.2	213.9	214.7
在 0.05"/分的弯曲强度(psi)	6012	6117	6077	6345	6191	6108	6067
在 66psi(1/8")的 H.D.T.(℃)	97.6	98.2	98.2	99.4	102	102	92.1
在 264psi(1/8")的 H.D.T.(℃)	59	59.4	59.9	60.3	59.9	59.6	59.2
熔体流动速率(3.8kg,230℃)	6.4	6.4	6.2	5	5.2	5.8	10.2

数据表明含有甲基丙烯酸作为接枝单体之一的所有接枝共聚物均表现出与对照聚合物相似的性能。

实施例 3

5 本实施例说明使用甲基丙烯酸作为接枝单体之一对分子性质和接枝共聚物的接枝效率的影响，所述接枝共聚物包括丙烯均聚物主链且该主链上接枝有甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物。将结果与含丙烯均聚物主链且该主链上接枝有聚甲基丙烯酸甲酯或 MMA/MeAc(4.4%)共聚物的接枝共聚物的性能进行比较。

10 如实施例 1 所述制得接枝共聚物。使用 Bio-Rad FTS-7 红外光谱仪和带有折射率检测器和四氢呋喃流动相的 Perkin-Elmer 室温凝胶渗透色谱仪(GPC)测定重均和数均分子量，可溶的 MMA 共聚物(XSRT)和接枝效率。发现 MMA/MMA 共聚物的接枝物仅少量地溶解在二甲苯（常用于 XSRT 测量的溶剂）中，即使在聚甲基丙烯酸甲酯中仅存在 1 % MAA。因此，选择环己酮作为溶剂。假定聚合物为 100 % 聚甲基丙烯酸甲酯，通过傅里叶变换红外分析测定计算接枝效率所需的
15 单体的总量。预计这种假设能将 MAA 含量小于 5 % 的共聚物的误差减至最小。结果列于表 3。

在表 3 中，总 pph 指每 100 份丙烯均聚物中单体的总量。M_w 和 M_n 分别为未接枝在聚丙烯主链上的聚合单体的重均和数均分子量。

20

表 3

MMA/MAA 中的 MAA(重量 %)	总 pph	M _w (10 ³)	M _n (10 ³)	XSRT (重量 %)	接枝效率 (%)
0	41.8	264	113	22.9	22.3
1	46.1	239	104	24.0	24.5
2	45.6	239	103	21.7	30.7
3	45.0	227	107	21.0	32.3
5	42.4	225	80	22.5	24.4
MMA/MeAc(4.4%)	50.1	124	48	28.5	14.5

数据表明，加入 MAA 不会影响未接枝聚合单体的分子量，或者不会影响达到与丙烯酸甲酯相同程度的接枝效率。较高的分子量和接枝效率是较好的。

通过前面的描述，本领域的普通技术人员可容易地获知本发明的其它特征、优点和实例。因此，尽管相当详细描述了本发明的具体实例，但是可对这些实例进行变化和改进而不偏离本发明描述和所附的权利要求的精神和范围。

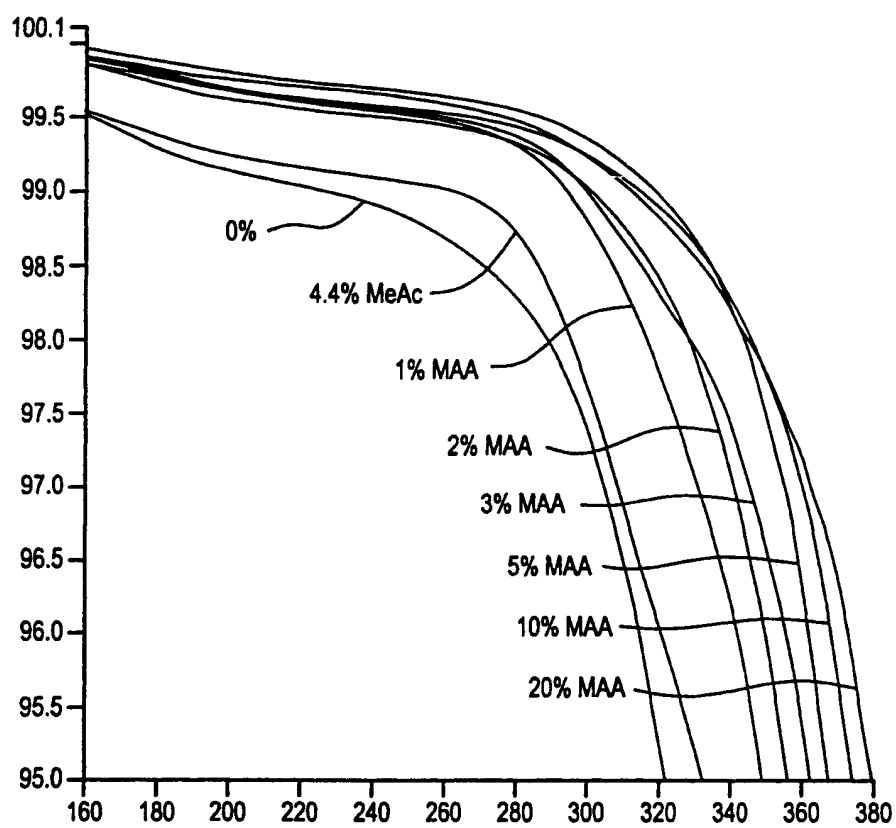


图 1

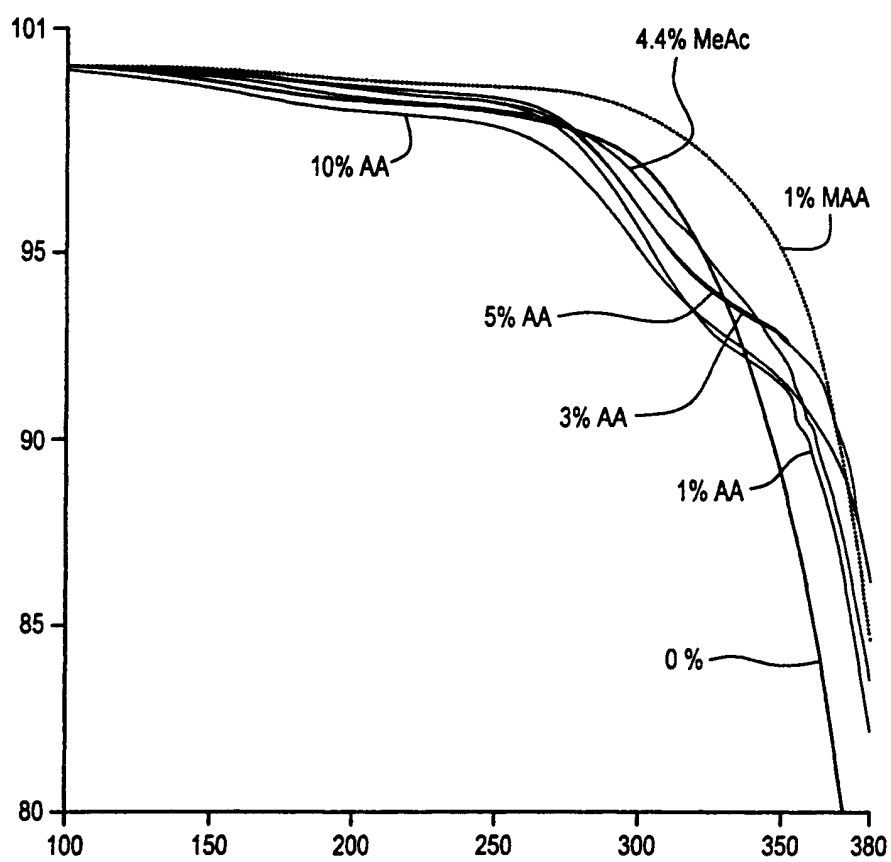


图 2