

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F255/02

C08F255/00 C08F 8/44

C08F 8/46

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00809561.2

[43] 公开日 2002 年 7 月 10 日

[11] 公开号 CN 1358204A

[22] 申请日 2000.4.25 [21] 申请号 00809561.2

[30] 优先权

[32] 1999.4.29 [33] BE [31] 9900309

[86] 国际申请 PCT/EP00/03733 2000.4.25

[87] 国际公布 WO00/66641 法 2000.11.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.26

[71] 申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 F·戈菲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

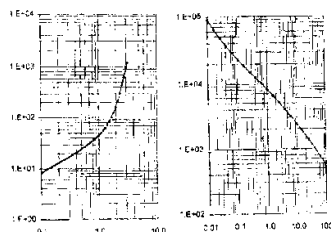
代理人 马崇德 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 3 页

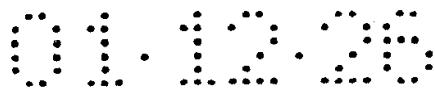
[54] 发明名称 聚烯烃及其生产方法

[57] 摘要

聚烯烃的制备方法,该方法包括下述步骤:a)任选地在另一个带乙烯基不饱和性的可接枝单体存在下,与任选地在—个或多个芳族环存在下,使用带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体,在聚烯烃上接枝酸基团,b)纯化,该纯化是除去至少一部分未与聚烯烃反应的带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体,c)用至少一种中和剂中和酸基团,以及得到的聚烯烃。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1、制备聚烯烃的方法，该方法包括下述步骤：

5 a) 任选地在另一个带乙烯基不饱和性的可接枝单体存在下，和任选地在一个或多个芳族环存在下，使用带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体，在聚烯烃上接枝酸基团，

b) 纯化，该纯化是除去未与聚烯烃反应的带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的至少一部分可接枝单体，

c) 用至少一种中和剂中和酸基团。

10 2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于采用丙酮带走，采用热空气汽提，水蒸汽汽提，惰性气体汽提或采用脱气进行纯化步骤 b)。

3、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于聚烯烃选自丙烯聚合物和乙烯聚合物。

15 4、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体是马来酸酐。

5、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体添加量是以聚烯烃计为 0.01-10 重量%。

20 6、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于该方法在没有带乙烯基不饱和性的可接枝单体以及任选地一个或多个芳族环存在下实施。

7、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于在自由基生成剂存在下进行酸基团接枝。

25 8、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于中和剂包括含有一个或多个阳离子的阳离子部分，该阳离子选自碱金属阳离子、碱土金属阳离子、 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 和  $Zr^{4+}$ 。

9、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于中和剂包括含有一个或多个阴离子的阴离子部分，该阴离子选自醇化物离子、羧酸根、氢氧根、氧化物、烷基、碳酸根和碳酸氢根。

30 10、根据权利要求 8 或 9 所述的方法，其特征在于中和剂是氢氧化钠或醋酸锌。

11、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于



中和剂加入量是每千克接枝酸基团的聚烯烃为 0.1-1000 毫克当量。

12、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于在步骤 c) 后进行纯化步骤 d)，纯化步骤 d) 是除去中和接枝酸官能团的反应产物。

5 13、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于采用水蒸汽汽提，热空气汽提，或采用脱气进行纯化步骤 d)。

14、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于在一台挤出机中进行步骤 a) 和 c)。

10 15、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于挤出机由耐腐蚀合金构成。

16、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于根据仅包括一次熔化聚烯烃的连续方法实施所有步骤。

17、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于在实施该方法期间添加一种或多种添加剂。

15 18、根据上述权利要求中任一权利要求所述的方法，其特征在于在实施该方法期间添加至少一种稳定剂。

19、根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于稳定剂选自含有立体位阻的酚基团的化合物，选自含磷化合物以及选自它们的混合物。

20 20、根据权利要求 19 所述的方法，其特征在于稳定剂是四(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酸)季戊四醇酯和亚磷酸三-(2,4-二-叔丁基苯基)酯的混合物。

21、根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于稳定剂是 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-叔丁基-4-羟基苯基)苯。

25 22、含有部分中和酸基团的聚烯烃，该聚烯烃具有熔融流动指数为 0.001-1000 分克/分钟，和改善的熔融稳定性，该熔融稳定性可用伸长粘度的指数增加和在低剪切频率下动力粘度的增加表征。

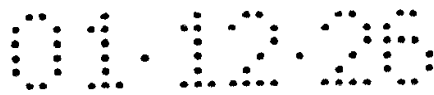
30 23、根据权利要求 22 所述的聚烯烃，其特征在于离子聚集体具有与一串“葡萄”形状类似的形状，其尺寸为 10-500nm，“葡萄”的尺寸小于 50nm。

24、根据权利要求 22 和 23 中任一权利要求所述的聚烯烃，或根据权利要求 1-21 中任一权利要求所述方法得到的聚烯烃在采用发泡

挤出，热成型或吹塑法获得成型物品中的应用。

25、根据权利要求 22 和 23 中任一权利要求所述的聚烯烃，或根据权利要求 1-21 中任一权利要求所述方法得到的聚烯烃在相容性、密封和多层中的应用。

- 5 26、发泡挤出方法，其特征在于根据权利要求 1-21 中任一权利要求所述聚烯烃制备方法后接着进行发泡挤出。



## 说明书

### 聚烯烃及其生产方法

5 本发明涉及一种具有流变学性质和特别相容作用的聚烯烃的制备方法，以及得到的聚烯烃及其应用。

通常聚合物，特别是聚烯烃遇到的问题涉及采用其挤出加工时熔融稳定性不够。

10 人们熟知，用高拉伸粘度定义的聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)的熔融稳定性对于某些加工类型是不够的，例如发泡挤出、吹胀挤出、热成型和吹塑，特别是3D吹塑。

为解决这个问题所提出的解决方法是，通过在大分子之间产生共价键而使PE或PP大分子结构支化。但是实际上，通过共价键连接生产的支化树脂在加工时固有剪切力的影响下都有支化作用降低的趋势。另一方面，大量的不可逆共价支化作用可引起阻断流动，因此限制

15 了成品的生产率和/或质量。

为了能够增加大分子之间的联结密度而不受到交联作用的限制，可能的是通过可逆的离子键提供很大一部分支化作用。这样能够增加熔融稳定性，同时保存其热塑性特性。

20 在专利EP 0 086 159中公开的方法提出了，为改善 $\alpha$ -烯烃聚合物和共聚物的热机械强度特性而进行其交联作用。考虑在自由基生成剂存在下接枝羧酸，随后与金属化合物成盐作用。

本发明的目的是提出一种制备聚烯烃的方法，该聚烯烃具有特别涉及熔融稳定性的改进性质。

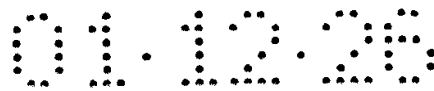
25 因此，本发明涉及一种制备聚烯烃的方法，该方法包括下述步骤：

a) 任选地在另一个带乙烯基不饱和性的可接枝单体的存在下，与任选地在一个或多个芳族环的存在下，使用带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体，在聚烯烃上接枝酸基团，

30 b) 纯化，该纯化是除去未与聚烯烃反应的带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的至少一部分可接枝单体，

c) 用至少一种中和剂中和酸基团。

借助加进一个附加的纯化步骤b)，采用本发明方法得到的聚合物



具有改善的性质，特别是涉及熔融稳定性。事实上，在关于该技术领域的许多方法中，在最后产品中总还是存在近乎大部分未与聚烯烃反应的可接枝的官能单体。这些可接枝的官能单体未与聚烯烃反应，即它们在步骤 a) 后未接枝在聚烯烃上，这些单体的存在可能是其中造成熔融稳定性不足和着色问题的原因。这个纯化步骤 b) 因此起着除去至少一部分未与聚烯烃反应的可接枝官能单体的作用。

一种本发明的有利实施方式提供了：采用通常的已知方法，优选地采用用丙酮带走，采用热空气汽提，水蒸汽汽提，惰性气体汽提或采用脱气的方法进行纯化步骤 b)。

10 例如采用自由基法，在聚烯烃上进行酸官能的接枝。

本发明方法中可使用的聚烯烃是含有 2-8 个碳原子的直链烯烃聚合物，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。直链烯烃优选地含有 2-6 个碳原子，更优选地含有 2-4 个碳原子。

15 聚烯烃可以选自上述烯烃的均聚物，还可选自这些烯烃的共聚物，特别是乙烯或丙烯与一种或多种共聚单体的共聚物。共聚单体有利地选自上述的烯烃，选自含有 4-18 个碳原子的二烯烃，例如 4-乙烷基环己烯、二环戊二烯、亚甲基-和亚乙基降冰片烯、1,3-丁二烯、异戊二烯和 1,3-戊二烯。

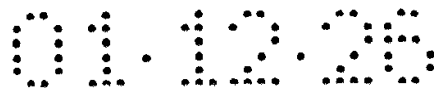
20 聚烯烃优选地选自丙烯聚合物和乙烯聚合物。非常特别优选地，聚烯烃选自乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯共聚物、丙烯共聚物、乙烯和丙烯的共聚物以及它们的混合物。

25 丙烯聚合物往往选自根据 ASTM D 1238(1986) 标准，在 230℃，2.16 千克重负载下测量的流动指数 (MFI) 为 0.1-2000 分克/分钟 (dg/min)，优选地 0.1-500 分克/分钟，特别优选地 0.1-50 分克/分钟的丙烯均聚物和丙烯共聚物。

30 乙烯聚合物往往选自标准密度为 860-996 千克/米<sup>3</sup>，优选地 915-960 千克/米<sup>3</sup>，特别优选地 936-953 千克/米<sup>3</sup>，和流动指数(根据 ISO 1133 标准(1991)在 190℃，5 千克负载下测量的)为 0.01-2000 分克/分钟，优选地 0.1-200 分克/分钟，特别优选地 1-40 分克/分钟的乙烯均聚物和共聚物。

丙烯聚合物都是非常特别优选的。

带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体，可以选自例



如不饱和的单-或二羧酸及其衍生物，和不饱和的单-或二羧酸酐及其衍生物。可接枝单体优选地含有 3-20 个碳原子。作为典型实例，可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸酐、衣康酸酐、巴豆酸酐和柠康酸酐。马来酸酐是非常特别优选的。

5

带至少一个选自羧基和酸酐的官能团的可接枝单体的接枝使用量特别取决于产品要达到的性质、自由基生成剂使用量，因此就取决于接枝产率量和所要求的接枝率以及反应时间。其量是一般足以能够改善最后产品的性质，通常是以聚烯烃计为 0.01-10 重量%，优选地是 0.1-5 重量%。

10

带乙烯基不饱和性的以及任选地带一个或多个芳族环的可接枝单体优选地含有 3-20 个碳原子。作为典型实例可以列举 1-十二碳烯、苯乙烯、乙烯基吡啶、二乙烯基苯、1,4-己二烯及其混合物。非常特别可取的是苯乙烯。

15

使用这种带乙烯基不饱和性的以及任选地带一个或多个芳族环的可接枝单体，在某些情况下特别能够增加聚烯烃的接枝率。

在使用带乙烯基不饱和性的以及任选地带一个或多个芳族环的可接枝单体的情况下，这种单体的必需比例取决于所要求的性质，其比例一般是以聚烯烃计为 0.01-10 重量%，优选地 0.1-5 重量%。

20

本发明方法的一种特别优选方式考虑了该方法是在没有带乙烯基不饱和性的以及任选地带一个或多个芳族环的可接枝单体的情况下进行的。

本发明的另一种实施方式因此是作为其目的的一种方法，其中在自由基生成剂存在下进行酸基团的接枝。

25

作为自由基生成剂，优选地可以使用有机过氧化物，更特别地是烷基过氧化物。在这些过氧化物中，可以列举过氧化叔丁基枯基、1,3-二(2-叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化二(叔丁基)和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔。2,5-二甲基-2,5-二-叔丁基过氧-己烷(DHBP)是特别优选的。

30

在本发明方法中一般使用自由基生成剂，其量足以能够进行接枝。另外，希望的是该量不超过最低的必需量，因为所有过量的自由基生成剂都可能引起聚烯烃降解。以聚烯烃计，该量通常至少等于



0.0005 重量%，它特别地是至少等于 0.001 重量%，至少 0.005 重量%的值是最有利的。一般地，以聚烯烃计，该量不超过 3 重量%，优选地不超过 0.5%，至多 0.15 的值是最推荐的值。

5 用至少一种中和剂优选地进行中和酸基团的步骤，该中和剂包括含有一个或多个阳离子的阳离子部分，该阳离子选自碱金属阳离子、碱土金属阳离子和过渡金属阳离子，例如像  $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  和  $Zr^{4+}$ 。在碱金属阳离子中， $Na^+$  是特别优选的。在碱土金属阳离子中， $Mg^{++}$  是特别优选的。

10 中和剂优选地包括含有一个或多个阴离子的阴离子部分，该阴离子选自醇化物离子、羧酸根、氢氧根、氧化物、烷基、碳酸根和碳酸氢根。

中和剂实例是氢氧化钠、氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠、甲醇钠、醋酸钠、乙醇镁、醋酸锌、二乙基锌、丁醇铝、丁醇锆和类似化合物。氢氧化钠和醋酸锌是特别优选的。

15 添加的中和剂量取决于所考虑的应用，因此取决于所要求的聚烯烃性质。中和剂的使用量是以酸基团计为 10-300% 化学计算值，优选地其量接近化学计算量。在实际中，添加的中和剂量与聚烯烃接枝率有关，其为每千克接枝酸基团的聚烯烃为 0.1-1000 毫克当量，优选地每千克接枝的聚烯烃为 1-450 毫克当量，更优选地每千克接枝的聚  
20 烯烃为 5-300 毫克当量，非常特别优选地每千克接枝的聚烯烃为 10-100 毫克当量。

在步骤 c) 后进行纯化步骤 d)，可以达到补充改善最后产品的性能，纯化步骤 d) 是除去中和接枝酸官能的反应产物。这个纯化步骤可以采用任何一般的已知方法进行，优选地采用水蒸汽汽提、采用热空  
25 气汽提或采用脱气，优选地采用真空脱气进行这个步骤。这种纯化经常是必不可少的，因为这种纯化能够转移中和反应的平衡。

为了进行接枝酸基团以及任选地实施后面的步骤，可以使用为此目的的任何已知设备。因此，使用外型或内型混合器操作毫无差别。内型混合器是最适合的，其中有 BRABENDER® 间歇混合器和连续混合  
30 器，例如挤出机。在本发明意义上的挤出机包括至少下述的部分：加料区，在其出口处先为压缩区，后为排出区，压缩区迫使熔化物料通过排出区。





反应性挤出是一种实施接枝官能团的已知方法，因此，在本发明方法的优选实施方式中，在挤出机中进行接枝步骤，即一般称之为“反应性挤出接枝”或“反应性挤出”的技术。优选地，该方法的步骤 a) 和 c) 是在挤出机中进行的。

5 实施本发明方法的特别优选的挤出机用耐腐蚀的合金制成。特别优选的合金是主要由镍或钴构成的合金。

特别优选地，用仅包括一次熔化聚烯烃的连续方法实施所有步骤，更优选地在一个挤出机中仅一次挤出可以实现所有的步骤，该挤出机一般地包括除上述提到的区外，还非强制性地包括一个或多个加料设备，用于分别加入一种或多种聚烯烃、带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体、自由基生成剂和/或稳定剂，还包括一个或多个能够推进待挤出物料的螺杆元件，一个或多个能够熔化这些组分的加热区，以及在必要的情况下，包括一个或多个用于一个或多个纯化步骤的脱气区。这些脱气区应该通过对熔化物料的堵塞与反应物注入区分开，一般地通过与输送方向成一定角度的一对螺杆元件实现这种堵塞。排出区还可以接一个造粒设备或用使这种挤出料呈现如膜、管、板等断面形状的设备，或用再加入膨胀剂使这种挤出料呈现膨胀断面形状的设备。

在本发明最后使用的膨胀剂选自在塑料中致孔时通常使用的膨胀剂，例如在著作题为《聚合物科学与工程百科全书》(Polymer Science and Engineering)，第二版，第2卷，1985年，第434-446页中所描述的膨胀剂。膨胀剂可以是化学类膨胀剂或物理类膨胀剂。优选地，膨胀剂是物理类的，例如像链烷(丁烷，丙烷，异丁烷，戊烷)，氢氟碳，二氧化碳或它们的混合物。

25 在实际中，根据本发明，特别优选的方法可以包括下述步骤：

① 加入并熔化一种或多种聚烯烃，

② 加入带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体、自由基生成剂以及任选地带乙烯基不饱和性和任选地一个或多个芳族环的可接枝单体，

30 ③ 接枝带至少一个选自羰基和酸酐的官能团的可接枝单体，

④ 除去未反应的过量的带至少一个选自羰基和酸酐官能团的可接枝单体，

- ⑤ 可选择地加入稳定剂,
- ⑥ 加入中和剂,
- ⑦ 除去来自中和剂的阴离子,
- ⑧ 造粒或挤出一定断面形状, 任选地膨胀断面形状。

5        该方法的温度高于聚烯烃和接枝聚烯烃的熔化温度, 但低于聚烯烃和接枝聚烯烃的分解温度, 在必要的情况下, 如果可能的话, 在产生自由基的最佳温度下。该温度取决于反应混合物组分的性质, 且该温度一般是至少 100℃, 往往至少 130℃, 特别地至少 140℃。一般地, 在不超 400℃, 往往不超过 300℃, 更特别地不超过 250℃ 下操作。

10       实施本发明方法的不同步骤所必需的时间, 在这种情况下, 包括进行接枝和/或预纯化、中和和/或最后纯化所必需的时间, 取决于反应剂使用量、温度、加入反应剂的性质、使用的反应器类型(例如挤出机)。该时间一般是 1 秒至 1 小时, 优选地 5 秒至 30 分钟, 更特别地 10 秒至 10 分钟。

15       在本方法过程中, 可以在任何时刻加入一种或多种聚烯烃的常用添加剂, 例如像稳定剂、抗氧化添加剂、抗静电剂、有机或无机着色剂和填料等, 只要它们不干扰接枝酸基团。

在本发明方法的优选方式中, 在该方法实施期间添加至少一种稳定剂。

20       优选地, 本发明方法中使用的稳定剂选自含有立体位阻的酚基团的化合物, 选自含磷化合物以及选自它们的混合物。例如涉及的物质, 如 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-叔丁基-4-羟基苯甲基)苯、四-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三-(2, 4-二-叔丁基苯基)酯、或四-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酸)季戊四醇酯  
25       和亚磷酸三-(2, 4-二-叔丁基苯基)酯的混合物, 优选地是等量的混合物。优选的稳定剂是 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-叔丁基-4-羟基苯甲基)苯。

本发明还涉及由本发明方法得到的聚烯烃。

30       本发明还涉及含有部分中和酸基团的聚烯烃, 该聚烯烃具有熔融流动指数为 0.001-1000 分克/分钟, 和改善的熔融稳定性, 该熔融稳定性可用伸长粘度指数增加和在低剪切频率下动力粘度增加表征。

聚烯烃是上述定义的聚烯烃。

含有部分中和酸基团的聚烯烃的熔融流动指数通常是 0.001-1000 分克/分钟, 优选地 0.01-100 分克/分钟, 特别优选地 0.1-50 分克/分钟, 丙烯聚合物的流动指数是根据标准 ASTM D 1238(1986) 在 230℃, 2.16 千克重量下测量的, 乙烯聚合物的流动指数是根据标准 ISO 1133(1991) 在 190℃, 5 千克重量下测量的。

优选地, 本发明聚烯烃的特征在于离子聚集体, 它们的形状与一串葡萄的形状类似, 其尺寸为 10-500nm, 而“葡萄”的尺寸小于 50nm。

这些“葡萄”串的尺寸通常是大于 10nm, 优选地大于 50nm。

这些“葡萄”串的尺寸通常是小于 500nm, 优选地小于 200nm。

构成这“葡萄”串的“葡萄”尺寸通常是小于 50nm, 优选地小于 25nm, 特别优选地小于 10nm。

这些聚烯烃在制备泡沫塑料中, 特别是在采用泡沫挤出法生产的高密度聚丙烯泡沫塑料和聚乙烯泡沫塑料中具有有利的应用。特别地, 聚烯烃在采用发泡挤出、热成型或吹塑, 特别是采用 3D 吹塑法获得成型物品中有令人感兴趣的应用。其他的应用领域是在相容性、多层和密封应用中改善粘合作用。

本发明还涉及发泡挤出方法, 根据这种方法, 在聚烯烃制备方法后接着进行发泡挤出。

关于术语“接着地”, 应当理解的是聚烯烃制备方法和发泡挤出方法中只有唯一的聚烯烃熔化过程。

下述的实施例用于说明本发明, 而不限制其保护范围。

### 实施例

使用的树脂是以商标 ELTEX<sup>®</sup> P KS 001 PF 销售的丙烯和乙烯无规共聚物, 它们的特征是:

-MFI(根据标准 ASTM D 1238(1986) 在 230℃ 和负载 2.16 千克重下测量的熔融流动指数) 为 4.5 分克/分钟,

-熔化温度 134℃(根据标准 ISO FDIS 11357-3(1999), 在第二次通过与扫描速度 10K/分钟, 采用 DSC(差示扫描量热法)技术测量的),

-总 C2 含量(采用红外光谱法测量的) 为 4.6%,

挤出机中树脂加料流量是 5 千克/小时。

挤出机是同向旋转的双螺杆 CLEXTRAL BC21 挤出机。螺杆直径是 25 毫米, 它们的长度是 1200 毫米。螺杆的旋转速度是 300 转/分钟

(rpm)。挤出机外壳由 12 个外壳单元(区)组成, 每个单元调节到不同的温度。

12 个区分别是:

- 1、通过加料斗的树脂加料区, 树脂流量是 5 千克/小时, 该区温度是 80℃
  - 2、熔化前的压缩区(温度: 180℃)
  - 3、用于熔化的混合区(温度: 200℃)
  - 4、马来酸酐和过氧化物在丙酮中的溶液注入区(温度: 200℃)。以流量 200 毫升/小时加入浓度为 187.5 克/升的马来酸酐在丙酮中的溶液。以流量 100 毫升/小时加入浓度为 30 克/升的过氧化物 DHPP 在丙酮中的溶液。在上游用反螺纹 (contre-filet) 元件, 在下游用开槽的反螺纹元件, 将这个区相对密封起来。这些反螺纹减慢熔化物料前进速度, 并且诱发动态堵塞,
  - 5、在第 4 区中未转化反应物和丙酮的脱气区(温度: 240℃)
  - 6、浓度 75 克/升的 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-叔丁基-4-羟基苯甲基)苯稳定剂在丙酮中的溶液注入区。该溶液注入流量为 200 毫升/小时。该区温度是 240℃。
  - 7、在第 4 区中未转化反应物和丙酮的补充脱气区(温度: 240℃)
  - 8、浓度为每升水溶液 220 克醋酸锌的醋酸锌水溶液注入区。加入流量是 200 毫升/小时, 该区温度是 180℃
  - 9、除去水和醋酸的脱气区(温度: 240℃)
  - 10、混合区(温度: 240℃)
  - 11、除去水和醋酸的补充脱气区(温度: 240℃)
  - 12、迫使物料通过模头的压缩区(温度: 220℃)。
- 在这 12 个外壳区后, 模头能够将熔化物料转化成条, 该条经冷却再转化成颗粒。

最后的聚合物的特征为 MFI 7.4 分克/分钟。还用 RME、ARES 和如下指出的电子透射显微镜技术表征该聚合物。

使用由 RHEOMETRICS 公司以商品名 RME(熔体流变伸长流变仪)销售的流变仪测定了所研究聚合物的伸长粘度。采用挤出得到样品(55 × 9 × 2 毫米), 并在测量前进行松弛处理。图 1(RME 图)示出的曲线表示对于伸长梯度(以秒<sup>-1</sup>表示的)为 1 时, 在 190℃ 熔融态伸长粘度(以

千帕·秒表示)随时间(以秒表示)的变化关系。

在该实施例中得到的聚合物具有伸长粘度随在应力下结构硬化特征时间(熔融稳定性)改变呈指数增加。

5 使用由 RHEOMETRICS 公司以商品名 ARES(先进流变膨胀系统)销售的固定应变流变仪测定了动力粘度。对在加压板中切下的样品进行了测量,该样品置于两块平行板之间,并受到应变,其直径为 25 毫米,厚度为 2 毫米。图 2(ARES 图)示出的曲线表示在 170℃ 以帕·秒表示的动力粘度随着以拉德/秒表示的频率而变化。

10 在该实施例中得到的聚合物可用在低频率下动力粘度的增加来表征。

使用 ZEISS EM 910 显微镜实施电子透射显微术。用约 90nm 超微切片进行了研究。

15 图 3 表示用电子透射显微镜得到的照片。由此可以看到离子聚集体,其形状类似于一串“葡萄”,它的尺寸约 100-200nm,这些“葡萄”的尺寸为约 10nm。

借助 ZEISS EM 910 显微镜附带的 LINK eXL II 系统,采用 X 射线显微分析所进行的分析,清楚地证明,在离子聚集体中锌的存在,特别是在构成该“葡萄”串的葡萄中。

说明书附图

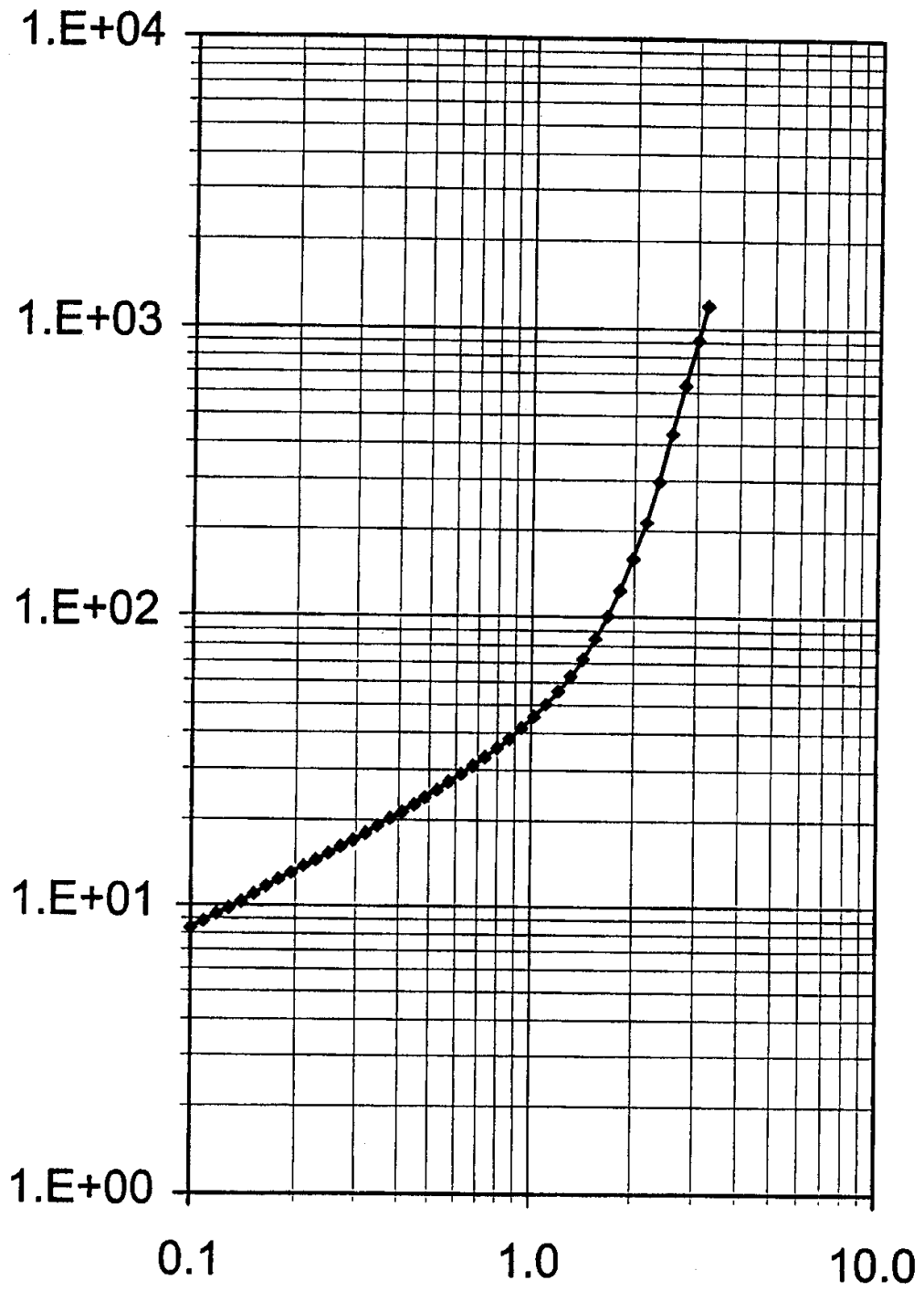


图 1

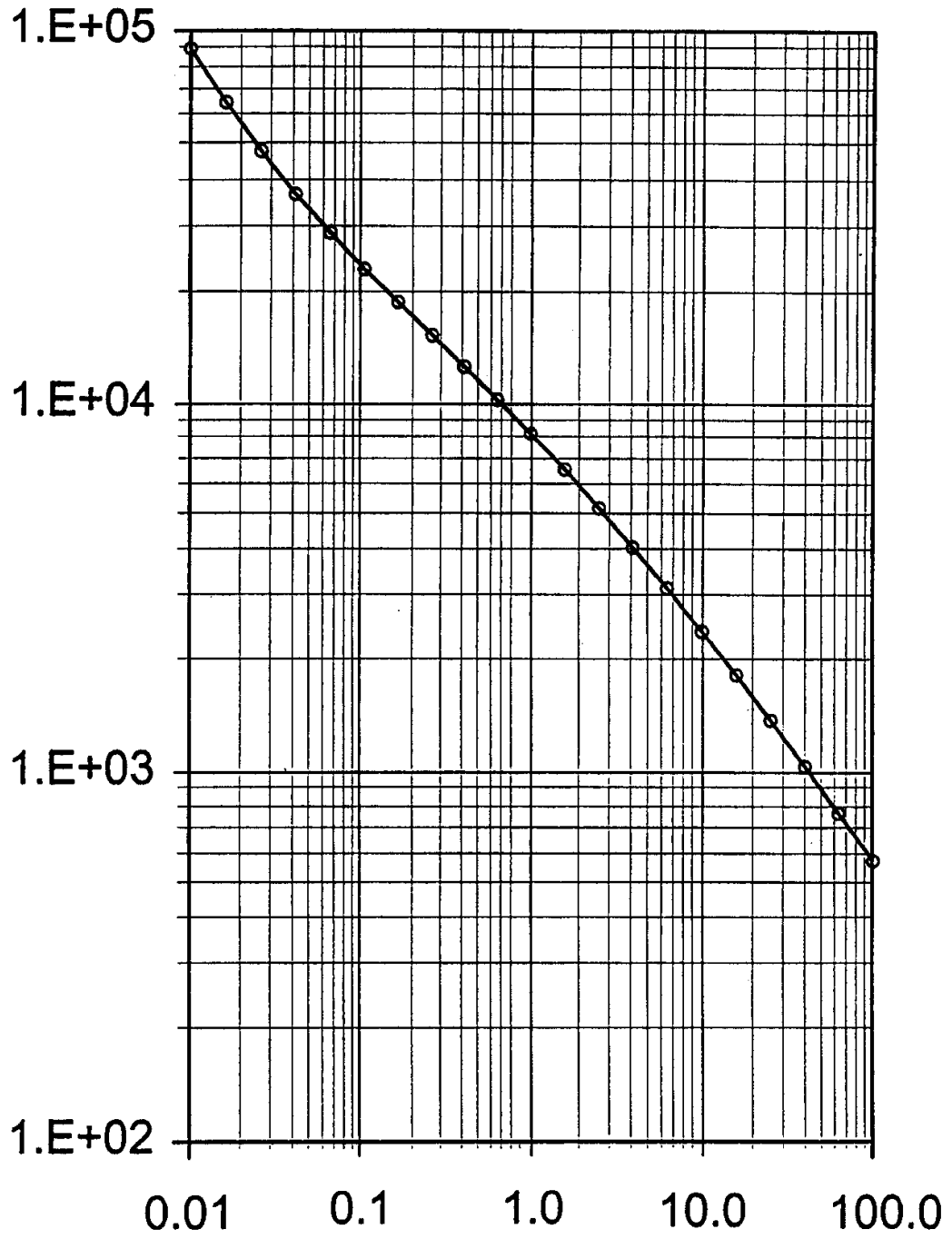


图 2

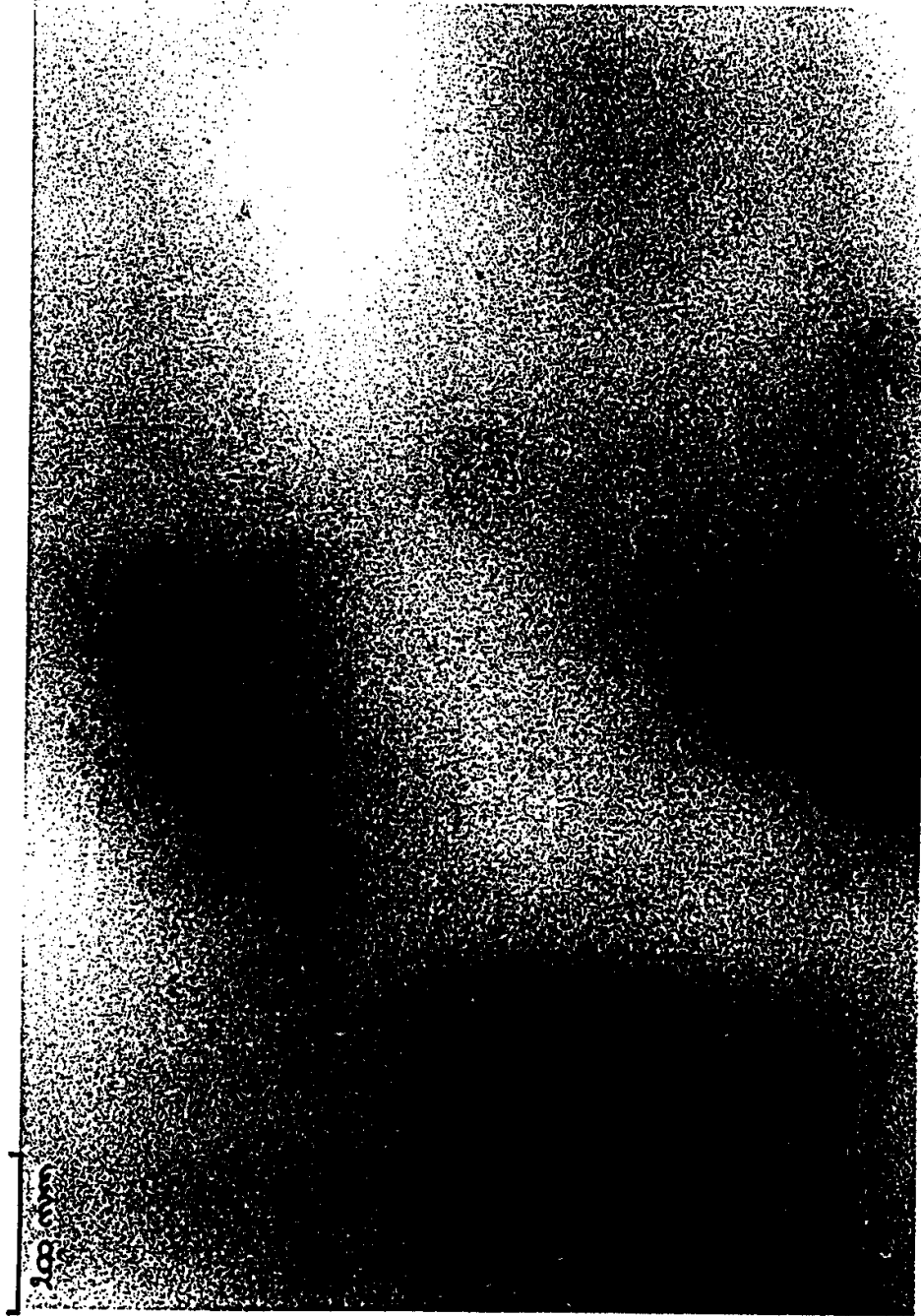


图 3