

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08L 23/20 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480023011.6

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100480321C

[22] 申请日 2004.7.26

[21] 申请号 200480023011.6

[30] 优先权

[32] 2003.8.12 [33] US [31] 60/494,471

[86] 国际申请 PCT/IB2004/002483 2004.7.26

[87] 国际公布 WO2005/014710 英 2005.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.13

[73] 专利权人 巴赛尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 G·克罗托基尼 V·A·党

M·达尔皮亚兹 D·C·布加达

[56] 参考文献

US6306970B1 2001.10.23

US5047446A 1991.9.10

CN86100791A 1987.2.4

CN1043148C 1999.4.28

审查员 黄 姗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

辐照过的丁烯-1 聚合物组合物

[57] 摘要

一种辐照过的丁烯-1 聚合物材料,其特征为熔体强度和柔软度高,以及这种高熔体强度的丁烯-1 聚合物与具有改善的结晶性能的未辐照过的丁烯-1 聚合物材料的组合物。

1. 一种组合物，它含有：

A. 0.05 重量%-15 重量%的辐照过的丁烯-1 聚合物材料，它具有大于 1cN 的熔体强度和小于 1000 兆帕的杨氏模量；和

B. 85 重量%-99.95 重量%的未辐照过的丁烯-1 聚合物材料；

其中组分 A 和 B 的重量之和等于 100 重量%，并且

其中，所述辐照过的丁烯-1 聚合物材料选自：

(a) 丁烯-1 的均聚物；

(b) 丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其中所述共聚单体的含量为 1 摩尔%-15 摩尔%；和

(c) 它们的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述共聚物为丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -烯烃的三元共聚物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于，所述辐照过的丁烯-1 聚合物材料的存在量为 0.1 重量%-10 重量%。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述辐照过的丁烯-1 聚合物材料是丁烯-1 的均聚物。

5. 一种辐照过的丁烯-1 聚合物材料，它通过在活性氧气浓度低于 15 体积%的环境中用总辐射量为 5-45Mrad 的高能离子辐射辐照选自以下(a)至(c)的丁烯-1 聚合物材料形成辐照过的丁烯-1 聚合物材料来获得：

(a) 丁烯-1 的均聚物；

(b) 丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其中所述共聚单体的含量为 1 摩尔%-15 摩尔%；和

(c) 它们的混合物；

其中所述的辐照过的丁烯-1 聚合物的熔体强度大于 1cN，杨氏模量小于 1000 兆帕。

6. 如权利要求 5 所述的辐照过的丁烯-1 聚合物材料，其特征在于，所述共聚物为丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -烯烃的三元共聚物。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的辐照过的丁烯-1 聚合物材料，其

特征在于,所述总辐射量为 10-36Mrad。

8. 如权利要求 5 所述的辐照过的丁烯-1 聚合物材料,其特征  
在于,所述聚合物为丁烯-1 的均聚物。

9. 一种组合物,它含有:

C. 5 重量%-95 重量%的辐照过的丁烯-1 聚合物材料,其选自  
以下(1)至(3):

(1)丁烯-1 的均聚物;

(2)丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃的共聚物,其中所述  
共聚单体的含量为 1 摩尔%-15 摩尔%; 和

(3)它们的混合物;

其中所述的辐照过的丁烯-1 聚合物材料的熔体强度大于 1cN,  
杨氏模量小于 1000 兆帕; 和

D. 5 重量%-95 重量%的未辐照过的丙烯聚合物材料;

其中组分 C 和 D 的重量之和等于 100 重量%。

10. 如权利要求 9 所述的组合物,其特征在于,所述共聚物为  
丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃的三元共聚物。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的组合物,其特征在于,所述辐  
照过的丁烯-1 聚合物材料的存在量为 20 重量%-90 重量%。

12. 如权利要求 9 所述的组合物,其特征在于,所述辐照过的  
丁烯-1 聚合物材料是丁烯-1 的均聚物。

13. 一种使未辐照过的丁烯-1 聚合物材料成核化的方法,所述  
方法包括:

(1)通过在活性氧气浓度低于 15 体积%的环境中用总辐射量为  
5-45Mrad 的高能离子辐射辐照选自以下(a)到(c)的丁烯-1 聚合物:

(a)丁烯-1 的均聚物;

(b)丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> α-烯烃的共聚物,其中所述  
共聚单体的含量为 1 摩尔%-15 摩尔%; 和

(c)它们的混合物;

其中所述的辐照过的丁烯-1 聚合物的熔体强度大于 1cN, 杨  
氏模量小于 1000 兆帕;

(2)处理步骤(1)中得到的辐照过的丁烯-1 聚合物,使辐照过的

丁烯-1 聚合物中存在的基本上所有的自由基失活，从而制得高熔体强度的丁烯-1 聚合物；

(3)将步骤(2)中得到的高熔体强度的丁烯-1 聚合物与未辐照过的丁烯-1 聚合物材料共混，从而制得共混的聚合物组合物；和

(4)配混所述共混的聚合物组合物；

其中未辐照过的丁烯-1 聚合物材料的结晶速率因此被加快。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述共聚物为丁烯-1 与乙烯、丙烯或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -烯烃的三元共聚物。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的方法，其特征在于，所述总辐射量为 10-36Mrad。

16. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述丁烯-1 聚合物材料是丁烯-1 的均聚物。

## 辐照过的丁烯-1聚合物组合物

本发明涉及一种具有高的熔体强度(melt strength)和柔软度(softness)的辐照过的丁烯-1聚合物材料及其具有改善的结晶性能的组合物。

已知丁烯-1聚合物提供良好的抗压、冲击强度和抗蠕变性能。然而，由于材料制粒困难，这种材料的制造过程很慢。该困难被认为是由于聚丁烯-1的结晶速率慢和聚丁烯-1的晶型II(亚稳的)的硬度低造成的。聚丁烯-1显示出同质多晶型现象，包括晶型I(孪晶生成的六角形)、晶型II(四边形的)和其它不常见的晶型。亚稳的晶型II通过熔体结晶产生，然后转化为晶型I。晶型II的无应变的(unstrained)熔体的结晶过程很慢，结晶过程随着分子量的增加而加快。在现有技术中，已经确定了很多用于聚丁烯-1的熔体结晶的非均相成核剂，例如石墨、有机酰胺、有机羧酸和芳族磺酸及其盐。这些成核剂影响结晶动力学和得到的形态，从而影响硬度、抗拉强度和热变形。然而，熔体结晶速率仍旧不能满足工业开发，仍需要能够增加聚丁烯-1及其共聚物的结晶速率的成核剂。

还已知通过按照美国专利4,916,198和5,047,446中的方法辐照丙烯均聚物、丙烯与乙烯或C<sub>4-10</sub>α-烯烃的无规共聚物或丙烯与乙烯和/或C<sub>4-8</sub>α-烯烃的无规三元共聚物，可以获得具有高的熔体强度或应变硬化的拉伸粘度的丙烯聚合物材料，即当熔融的丙烯聚合物材料被拉长、没有交联和/或凝胶化时，抗拉伸性增强。美国专利4,916,198描述了辐照过的丙烯聚合物材料与未辐照过的丙烯聚合物材料的共混物，美国专利5,047,446描述了未辐照过的丙烯聚合物材料与其它聚合物(例如聚乙烯)的共混物。美国专利5,508,319描述了高熔体强度的乙烯聚合物材料。所述辐照过的丙烯聚合物的高的熔体强度或应变硬化的拉伸粘度可能扩展丙烯聚合物的应用，超过熔体强度低的常规的丙烯聚合物的应用范围。然而，这些高熔体强度的丙烯聚合物材料的应用范围的扩展受到其缺乏柔软度的限制。为了克服柔软度的缺乏，已经采取了不同的办法。例如，辐照柔软的聚合物起始原料来增加熔体强度，或将高熔体强度的丙烯聚合物材料与柔软的聚合物材料共混。美国专利6,306,970描述了一种具有改善的熔体强度和柔软性的含有丙烯聚合物材料和低结晶度丙烯聚合物的辐照过的组合物。然而，这种

丙烯聚合物的使用并没有扩展到例如泡沫的应用，所述泡沫更适合使用丁烯-1聚合物。

已知丁烯-1聚合物具有良好的柔软性能。国际专利申请PCT/EP03/03593描述了具有改善的熔体强度的未辐照过的丁烯-1共聚物。然而，这些值仍旧不能满足很多应用，仍旧需要熔体强度提高同时其柔软度值保持或提高的丁烯-1聚合物。

申请人出乎意料地发现辐照过的丁烯-1聚合物材料，它具有高的熔体强度和柔软度，还能为未辐照过的丁烯-1聚合物材料提供优秀的成核作用，从而加快结晶的速率。

在一种实施方式中，本发明涉及一种组合物，它含有：

A. 0.05重量%—15重量%的辐照过的丁烯-1聚合物材料，它具有大于1cN的熔体强度和小于1000兆帕的杨氏模量(Young's modulus)；和

B. 85重量%—99.95重量%的未辐照过的丁烯-1聚合物材料；

其中组分A和B的重量之和等于100重量%。

本发明的另一种实施方式包括通过在活性氧气浓度低于15体积%的环境中用总辐射量为5-45Mrad的高能离子辐射辐照选自以下(a)至(c)的丁烯-1聚合物材料来获得的辐照过的丁烯-1聚合物材料：

(a)丁烯-1的均聚物；

(b)丁烯-1与乙烯、丙烯或C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃的共聚物或三元共聚物，共聚单体的含量为1摩尔%—15摩尔%；和

(c)它们的混合物；

其中所述的辐照过的丁烯-1聚合物的熔体强度大于1cN，杨氏模量小于1000兆帕。

在本发明的另一种实施方式中，本发明包括一种组合物，它含有：

C. 5重量%—95重量%的辐照过的丁烯-1聚合物材料，其选自以下(1)至(3)：

(1) 丁烯-1的均聚物；

(2) 丁烯-1与乙烯、丙烯或C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃的共聚物或三元共聚物，共聚单体的含量为1摩尔%—15摩尔%；和

(3) 它们的混合物；和

D. 5重量%—95重量%的未辐照过的丙烯聚合物材料；及其混合物；

其中组分C和D的重量之和等于100重量%。

本发明的另一种实施方式包括使未辐照过的丁烯-1聚合物材料成核化的方法，所述方法包括：

(1) 通过在活性氧气浓度低于15体积%的环境中用总辐射量为5-45Mrad的高能离子辐射辐照选自以下(a)至(c)的丁烯-1聚合物：

(a) 丁烯-1的均聚物；

(b) 丁烯-1与乙烯、丙烯或C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃的共聚物或三元共聚物，共聚单体的含量为1摩尔%—15摩尔%；和

(c) 它们的混合物；

其中所述的辐照过的丁烯-1聚合物的熔体强度大于1cN，杨氏模量小于1000兆帕；

(2) 处理步骤(1)中得到的辐照过的丁烯-1聚合物，使辐照过的丁烯-1聚合物中存在的基本所有自由基失活，从而制得高熔体强度的丁烯-1聚合物；

(3) 将步骤(2)中得到的高熔体强度的丁烯-1聚合物与未辐照过的丁烯-1聚合物材料共混，从而制得共混的聚合物组合物；和

(4) 配混所述共混的聚合物组合物；

其中未辐照过的丁烯-1聚合物材料的结晶速率因此被加快。

用于制备辐照过的丁烯-1聚合物和未辐照过的丁烯-1聚合物材料的起始原料是选自以下(a)至(c)的丁烯-1聚合物材料：

(a) 丁烯-1的均聚物；

(b) 丁烯-1与乙烯、丙烯或C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃的共聚物或三元共聚物，共聚单体的含量为1摩尔%—15摩尔%；其中，乙烯如果存在的话，其浓度优选为1-10摩尔%，更优选为2-5摩尔%，丙烯或C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃如果存在的话，其浓度优选为2-10摩尔%；和

(c) 它们的混合物；

有用的丁烯-1聚合物材料的熔体流动速率(MFR)为0.5-150克/10分钟，优选0.7-100克/10分钟，最优选0.9-75克/10分钟。

这些丁烯-1聚合物材料，其制备方法及其性能是本领域已知的。适合的丁烯-1聚合物可以如WO99/45043中所描述的使用齐格勒-纳塔催化剂从丁烯-1而获得，或通过PCT/EP02/05087中所描述的丁烯-1经茂金属聚合来获得。

较佳地，所述丁烯-1聚合物是均聚物或含有高达15摩尔%共聚的丙烯或10摩尔%共聚的乙烯的共聚物，更优选丁烯-1的均聚物。

较佳地,当7天后用广角X-射线衍射测定时,所述丁烯-1均聚物的结晶度至少为30重量%,更优选45重量%—70重量%,最优选55—60重量%。

本发明的组合物中的丁烯-1聚合物材料的分子量通常至少为50,000道尔顿,优选至少为100,000道尔顿,最优选120,000道尔顿-1,500,000道尔顿。

在制备本发明的辐照过的丁烯-1聚合物材料的一种方法中,在活性氧气浓度已确定且保持在小于15体积%的环境中用高能离子辐射辐照未辐照过的丁烯-1聚合物材料。所述离子辐射应具有足够的能量穿入被辐照的聚合物材料的块体(mass)内,以到达所需的穿入程度。所述离子辐射可以是任何种类的,但优选包括电子射线和 $\gamma$ 射线。更优选来自于加速电压为500-4000千伏的电子发生器的电子束。在总离子辐射量为5-45兆拉德,优选10-36兆拉德(“Mrad”)时得到令人满意的结果。当使用的量超过36 Mrad,所述的丁烯-1聚合物的均匀性(homogeneity)略为变差。可以以每次1-12 Mrad,优选每次6-12 Mrad的多次辐射量实施总辐射。

所述的丁烯聚合物材料优选在活性氧气浓度小于5体积%,更优选小于1体积%的环境中被辐照。最优选的活性氧气浓度小于0.004体积%。辐照后,所述辐照过的丁烯-1聚合物材料保持这样的环境中,优选保持高达10小时,更优选保持1-8小时的时间。然后在自由基失活或猝灭步骤中处理所述的辐照过的丁烯-1聚合物材料,其中将所述的辐照过的丁烯-1聚合物材料在惰性气氛中,优选在氮气中加热到优选至少为80℃但低于所述聚合物的软化点的温度,更优选为90-110℃的温度,并保持在该温度优选大于1小时,更优选2-15小时的时间。或者,所述的猝灭步骤可以通过加入用作自由基捕获剂的添加剂(例如甲基硫醇)来进行。在猝灭步骤中使自由基失活阻止了聚合物材料的降解,并提高了所述辐照材料的物理性质中的稳定性。较佳地,通过在惰性气氛中加热来进行所述猝灭步骤。

表述“活性氧气”指的是会与辐照过的丁烯-1聚合物材料,更具体地是与材料中的自由基发生反应的氧气。所述用于丁烯-1聚合物材料的辐照过程中对活性氧气含量的要求可以通过使用真空或用惰性气体,例如氮气来替换环境中的部分或全部空气来实现。

本说明书所用的术语“rad”指的是通过位于被辐照的烯烃材料表面上的测量剂量装置所测的导致每克聚合物材料吸收100尔格能量当量的离子辐射量,不论是以颗粒床(bed)或层的形式,还是以薄膜或片的形式。

由于该材料所具有的显著增强的应变硬化的拉伸粘度，本发明的辐照过的丁烯-1聚合物的熔体强度大于1cN。较佳地，所述熔体强度为1.5cN-40cN，更优选10cN-30cN。

本发明的组合物中的辐照过的丁烯-1聚合物的杨氏模量值小于1000兆帕，优选为100-900兆帕，更优选为200-800兆帕。当所述的辐照过的丁烯-1聚合物材料为丁烯-1均聚物时，所述杨氏模量优选为150-300兆帕。本领域技术人员要理解杨氏模量的减小反映了所述聚合物材料的柔软度增加。

如热凝胶过滤(hot-gel filtration)测试中所测定的，所述辐照过的丁烯-1聚合物通常含有小于15重量%的凝胶，在所述测试中，在135℃下将所述聚合物溶解在1重量%的二甲苯溶液中，然后通过325目的不锈钢滤网过滤。较佳地，所述辐照过的丁烯-1聚合物材料含有小于5重量%的凝胶，更佳地含有小于3重量%的凝胶。

申请人出乎意料地发现本发明的辐照过的丁烯-1聚合物材料可以有利地用作成核剂，提高熔融的未辐照过的丁烯-1聚合物材料的结晶速率。按照一种实施方式，本发明涉及一种组合物，它包含：

A. 0.05重量%—15重量%的辐照过的丁烯-1聚合物材料，它具有大于1cN的熔体强度和小于1000兆帕的杨氏模量；和

B. 85重量%—99.95重量%的未辐照过的丁烯-1聚合物材料；

其中组分A和B的重量之和等于100重量%。

更具体地，在与未辐照过的丁烯-1聚合物材料的混合物中，辐照过的丁烯-1聚合物材料的存在量为0.05重量%—15重量%，优选为0.1重量%—10重量%，更优选1.0重量%—5.0重量%，所述组合物中的其余部分为未辐照过的丁烯-1聚合物材料。

所述的辐照过的丁烯-1聚合物材料还可以是含有未辐照过的丙烯聚合物材料的聚合物组合物的一部分。本发明的另一个实施方案中包括一种组合物，它含有：

C. 5重量%—95重量%的辐照过的丁烯-1聚合物材料，其选自以下(1)至(3)

(1) 丁烯-1的均聚物；

(2) 丁烯-1与乙烯、丙烯或C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃的共聚物或三元共聚物，共聚单体的含量为1摩尔%—15摩尔%；和

(3) 它们的混合物；和

D. 5重量%—95重量%的未辐照过的丙烯聚合物材料；及其混合物；  
其中组分C和D的重量之和等于100重量%。

所述未辐照过的丙烯聚合物材料可选自以下(A)至(E)：

(A) 丙烯均聚物，其全同立构指数大于80%，优选为90-99.5%；

(B) 丙烯和选自乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>α-烯烃中的烯烃的无规共聚物，它含有1-30重量%，优选5-20重量%的所述烯烃，其全同立构指数大于60%，优选大于70%；

(C) 丙烯和选自乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃中的两种烯烃的无规三元共聚物，它含有1-30重量%，优选5-20重量%的所述烯烃，其全同立构指数大于60%，优选大于70%；

(D) 烯烃聚合物组合物，含有以下(i)至(iii)

(i) 10-60重量份，优选15-55重量份的全同立构指数至少为80%，优选为90-99.5%的丙烯均聚物，或选自(a)丙烯和乙烯，(b)丙烯、乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃和(c)丙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃的结晶共聚物，所述共聚物的丙烯含量大于85重量%，优选为90-99重量%，全同立构指数大于60%；

(ii) 3-25重量份，优选5-20重量份的乙烯和丙烯或C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃的共聚物，它在室温下不溶于二甲苯；和

(iii) 10-80重量份，优选15-65重量份的选自(a)乙烯和丙烯，(b)乙烯、丙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃和(c)乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>α-烯烃的弹性共聚物，所述共聚物任选地含有0.5-10重量%的二烯，并含有小于70重量%，优选10-60重量%，最优选12-55重量%的乙烯，并能在室温下溶于二甲苯，其特性粘度为1.5-10.0分升/克(dl/g)；

以总的烯烃聚合物组合物为基准计，(ii)和(iii)的总量为50-90%，(ii)/(iii)的重量比小于0.4，优选为0.1-0.3，其中所述组合物经至少两个阶段的聚合制得；和

(E) 它们的混合物。

所述未辐照过的丙烯聚合物材料的存在量为5-95重量%，优选20-90重量%，更优选30-80重量%。

为了使未辐照过的丁烯-1聚合物材料成核，首先如上所述，将其与辐照过的丁烯-1聚合物材料、和任选的如上所述的未辐照过的丙烯聚合物材料用本领

域熟知的常规操作混合，这些操作包括，例如滚筒翻转(drum tumbling)或用低速或高速混合器。然后将得到的组合物在熔融态下用任何本领域熟知的常规方式，以间歇式或连续式并使用如班伯里密炼机、捏合机或单螺杆或双螺杆挤出机进行配混。然后可以将所述材料制粒。

除非另有说明，以下的实施例中所阐述的烯烃聚合物材料和组合物的性质按照以下的测试方法测定：

熔体流动速率(“MFR”)是在230℃和2.16千克下用ASTM D1238测定的，并以分克/分钟为单位记录。杨氏模量是用ASTM D1708-96测定的。室温下在二甲苯中的可溶性(“XSRT”)是通过在室温下在配有搅拌器的容器中将2.5克聚合物溶解在250毫升二甲苯中并在搅拌下于135℃加热20分钟来测定的。将所述溶液冷却到25℃，同时继续搅拌，然后静置30分钟，不要搅拌，以使固体沉降。用滤纸过滤掉所述固体，剩余的溶液用氮气流处理蒸发，固体残留物在80℃下真空干燥，直达到恒重。

熔体强度和断裂速度是在200℃下于Goettfert Rheotens仪器上测定的。所述Rheotens仪器由固定在灵敏平衡梁上的两个计数旋转轮组成。从毛细管模具中挤出熔体线料并在旋转轮之间拉伸直到线料断裂。所述拉伸速度最初是恒定的，以确立力的基线。然后施加恒定的加速度。在测试中测定的最大力作为熔体强度。用断裂时的速度表示熔体的拉伸性。

用凝胶渗透色谱法(GPC)，使用聚合物实验室(Polymer Laboratories)出售的GPC水-200来测定重均分子量和数均分子量。

除非另有说明，本说明书提到的所有份数、百分比和比例都按重量计。

### 实施例1

该实施例阐述了辐照过的丁烯-1聚合物材料的制备。

将聚丁烯BR200聚合物(Basell美国股份有限公司的丁烯-1均聚物，其在230℃和2.16千克下的熔体流速为0.9克/10分钟，重均分子量为270000道尔顿)引入到玻璃反应管中，并用氮气吹扫1小时，确保聚合物在辐照处理之前处于没有氧气的环境中。吹扫之后，将反应管浸入到冰中以阻止聚合物在辐照过程中熔化，然后在9Mrad的电子束下辐照。在室温下将辐照过的聚合物保持在没有氧气的环境中8小时，最后在100℃加热12小时，然后暴露于空气中。

### 实施例2

该实施例阐述了辐照过的丁烯-1聚合物材料的制备。

将装有实施例1的丁烯-1均聚物的玻璃反应管用氮气吹扫1小时，确保聚合物在辐照处理之前处于没有氧气的环境中。吹扫之后，将反应管浸入到冰中以阻止聚合物在辐照过程中熔化，然后每次在9Mrad的电子束下辐照两次，总的离子辐照量为18Mrad。将辐照过的聚合物保持在没有氧气的环境中8小时，最后在100℃加热12小时，然后暴露于空气中。

### 实施例3

该实施例阐述了辐照过的丁烯-1聚合物材料的制备。

按照实施例2制备辐照过的丁烯-1聚合物材料，除了将装有丁烯-1均聚物的反应管每次在9Mrad下辐照三次，总的离子辐照量为27Mrad。

### 实施例4

该实施例阐述了辐照过的丁烯-1聚合物材料的制备。

按照实施例2制备辐照过的丁烯-1聚合物材料，除了将装有丁烯聚合物材料的反应管每次在9Mrad下辐照四次，总的离子辐照量为36Mrad。

未辐照过的聚丁烯BR200和实施例1-4得到辐照过的丁烯-1聚合物材料的测试结果示于表I。

| 表1             |              |        |        |        |      |
|----------------|--------------|--------|--------|--------|------|
| 实施例            | 聚丁烯<br>BR200 | 实施例1   | 实施例2   | 实施例3   | 实施例4 |
| 熔体强度,<br>cN    | 0.9          | 1.3    | 1.3    | 21     | 24   |
| 断裂速度,<br>毫米/秒  | 90           | 35     | 36     | 37     | 35   |
| MFR, 分克<br>/分钟 | 0.94         | 34     | 55     | 14     | 4.5  |
| XSRT, %        | 96.8         | 98.4   | 97.4   | 89.1   | 75.9 |
| Mw             | 678000       | 271000 | 341000 | 427000 |      |
| Mn             | 71000        | 47000  | 37000  | 32000  |      |
| Mw/Mn          | 9.5          | 5.8    | 8.7    | 13.3   |      |

|      |     |     |     |     |     |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 杨氏模量 | 284 | 272 | 242 | 216 | 181 |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|

从表I中的数据明显可以看到，辐照过的丁烯-1聚合物材料的熔体强度和柔软度比未辐照过的丁烯-1聚合物材料提高。

#### 实施例5-17

将实施例1中所用的未辐照过的丁烯-1均聚物聚丁烯BR200与实施例1—4中所得到的辐照过的样品混合，制得一系列样品。将辐照过的和未辐照过的丁烯-1聚合物材料在室温下混合并在204℃下从购自Berstorff GmbH的Berstorff 42毫米挤出机中挤出。在购自TA仪器(TA Instruments)的TA-2920差示扫描量热计上进行差示扫描量热(“DSC”)测试。所述DSC方法包括在第一加热和冷却循环后放置10天。所述组合物和DSC冷却循环的峰值冷却温度总结于表II中。

| 表II   |                      |                     |                     |                     |                     |              |
|-------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------|
| 实施例   | 聚丁烯<br>BR200，<br>重量% | 实施例1<br>的聚合物<br>重量% | 实施例2<br>的聚合物<br>重量% | 实施例3<br>的聚合物<br>重量% | 实施例4<br>的聚合物<br>重量% | 峰值冷却<br>温度，℃ |
| 实施例5  | 100.0                |                     |                     |                     |                     | 76.26        |
| 实施例6  | 99.0                 |                     |                     |                     | 0.1                 | 83.38        |
| 实施例7  | 99.5                 |                     |                     |                     | 0.5                 | 84.36        |
| 实施例8  | 99.0                 |                     |                     |                     | 1.0                 | 84.70        |
| 实施例9  | 97.0                 |                     |                     |                     | 3.0                 | 85.22        |
| 实施例10 | 95.0                 |                     |                     |                     | 5.0                 | 85.34        |
| 实施例11 | 90.0                 |                     |                     |                     | 10.0                | 86.28        |
| 实施例12 | 99.5                 | 0.5                 |                     |                     |                     | 86.99        |
| 实施例13 | 90.0                 | 10.0                |                     |                     |                     | 89.11        |
| 实施例14 | 99.5                 |                     | 0.5                 |                     |                     | 87.53        |
| 实施例15 | 90.0                 |                     | 10.0                |                     |                     | 88.63        |
| 实施例16 | 99.5                 |                     |                     | 0.5                 |                     | 86.32        |
| 实施例17 | 90.0                 |                     |                     | 10.0                |                     | 87.60        |

从表II中的数据明显可以看出，本发明的辐照过的丁烯-1聚合物的加入提高了未辐照过的丁烯-1聚合物组合物的结晶速率，这可由DSC峰值冷却温度的

升高所证实。

在阅读了上述内容后，普通技术人员会很清楚本文所揭示的本发明的其它特征、优点和实施方式。在这一点，尽管本发明的具体实施方式已经很详细地描述过，但是不偏离本发明所描述和要求的实质和范围的这些实施方式的变化和修改仍然有效。