[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F255/02
C08F255/04 C08F255/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99801278.5

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159356C

[22] 申请日 1999.7.29 [21] 申请号 99801278.5
[30] 优先权
[32] 1998. 8. 7 [33] US [31] 09/130,976
[86] 国际申请 PCT/IB1999/001459 1999.7.29
[87] 国际公布 WO2000/008078 英 2000.2.17
[85] 进入国家阶段日期 2000.4.3
[71] 专利权人 蒙岱尔技术有限公司
地址 荷兰霍夫多普
[72] 发明人 S·G·尼约吉
审查员 秦 艳

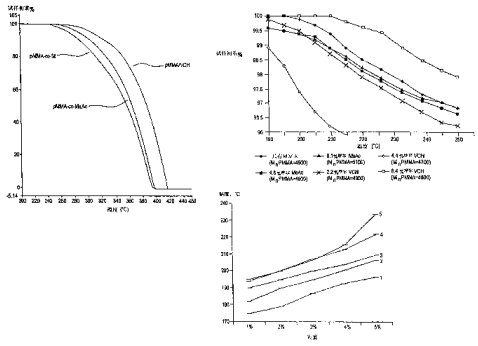
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称 提高丙烯酸类聚合物的热氧化稳定性的方法及制得的接枝共聚物

[57] 摘要

通过如下步骤(a)和(b)提高丙烯酸类接枝聚合物的热氧化稳定性：(a)在 4 - 乙烯基取代的 5 - 12C1 - 环烯的存在下在丙烯聚合物材料的主链上接枝聚合选自(i)或(ii)的单体：(i)未取代或 1 - 3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐或(ii)未取代或 1 - 3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐和按加入单体的总量计约 1 - 10％摩尔未取代或 1 - 3C 烷基取代的丙烯酸；其中聚合单体的总量约为 20 - 200 份/100 份丙烯聚合物材料，按加入单体的总摩尔数计，乙烯基取代环烯的用量为 1 - 30％摩尔；(b)从生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，并失活材料中残余的自由基。步骤(a)和(b)在基本上非氧化环境中进行。



ISSN1008-4274

1. 一种含有丙烯均聚物材料主链的接枝共聚物，它被甲基丙烯酸甲酯单体形成的链接枝聚合，在接枝链链端具有 4-乙烯基-1-环己烯基，其中每 100 重量份丙烯均聚物材料中，聚合甲基丙烯酸甲酯单体的总量为 20-200 重量份，按加入的甲基丙烯酸甲酯单体的总摩尔数计，4-乙烯基-1-环己烯基的总量为 1-30％摩尔。

2. 如权利要求 1 所述的接枝共聚物，其特征在于每 100 重量份丙烯均聚物材料中，聚合甲基丙烯酸甲酯单体的总量为 20-100 重量份，按加入的甲基丙烯酸甲酯单体的总摩尔数计，4-乙烯基-1-环己烯基的总量为 2-16％摩尔。

3. 如权利要求 1 所述的接枝共聚物，其特征在于该丙烯均聚物材料是全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物。

4. 一种提高丙烯酸类接枝聚合物的热氧化稳定性的方法，它包括：

(a) 在 4-乙烯基-1-环己烯的存在下在丙烯均聚物材料的主链上接枝聚合甲基丙烯酸甲酯单体，其中甲基丙烯酸甲酯单体的总量为 20-200 份/100 份丙烯均聚物材料，按加入的甲基丙烯酸甲酯单体的总摩尔数计，4-乙烯基-1-环己烯的用量为 1-30％摩尔；

(b) 从生成的接枝丙烯均聚物材料中除去未反应的接枝单体，分解未反应的引发剂，并失活材料中残余的自由基；

步骤(a)和(b)在基本上非氧化环境中进行。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于甲基丙烯酸甲酯单体的总量为 20-100 份/100 份丙烯均聚物材料，按加入的单体的总摩尔数计，4-乙烯基-1-环己烯的用量为 2-16％摩尔。

提高丙烯酸类聚合物的热氧化稳定性的方法及制得的接枝共聚物

发明领域

本发明涉及可聚合丙烯酸类单体的热稳定聚合物以及丙烯聚合物材料和可聚合丙烯酸类单体的接枝聚合物的制造方法。

发明背景

α-取代的聚合物(如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯腈和聚α-甲基苯乙烯)是热不稳定的，且已知视分子量而异这些聚合物在约高于 180℃的温度下解聚成相应的单体。在 300℃以上时，聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)高转化率地(约为95%或更高)迅速解聚。这些聚合物的一般挤塑和模塑温度为 200-290℃。在这种范围内会显著解聚为各自的单体，从而影响操作的安全性和产品的性能。聚甲基丙烯酸酯(特别是 PMMA)是最广泛用于工业用途的α-取代的聚合物。为了扩大这些聚合物的应用范围，必须提高它们的热氧化稳定性。

在制造含有接枝了 PMMA 的丙烯聚合物材料主链的接枝聚合物时，一般将少量丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和苯乙烯之类的单体与甲基丙烯酸甲酯共聚，以提高热稳定性，因此这些单体的聚合物具有更高的热稳定性，且在较高的温度下发生分解。然而，加入这些单体会影响制成接枝聚合物的机械性能、聚合物的分子量和接枝聚合反应的效率。

因此，仍需要一种提高包含聚合的丙烯酸类单体的接枝聚合物的热氧化稳定性的方法，比用目前用于这个目的的共聚单体获得的热氧化稳定性更高。

发明概述

本发明的接枝共聚物含有被选自(i)或(ii)形成的链接枝聚合的丙烯聚合物材料主链：(i) 未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐或(ii) 未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐和按加入单体的总量计约 1-10%摩尔未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸，在链端具有 4-亚乙基取代的 5-12C 1-环烯基。

本发明的另一个实施方式包括选自(i)或(ii)单体的聚合物：(i) 未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐或(ii) 未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸

的酯或盐和按加入单体的总量计约 1-10%摩尔未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸，在链端具有 4-亚乙基取代的 5-12C 1-环烯基。

在另一个实施方式中，本发明用于提高丙烯酸类接枝共聚物的热氧化稳定性的方法包括：

(a) 在 4-乙烯基取代的 5-12C1-环烯的存在下在丙烯聚合物材料的主链上接枝聚合选自(i)或(ii)的单体：(i)未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐或(ii)未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐和按加入单体的总量计约 1-10%摩尔未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸，其中聚合单体的总量约为 20-200 份/100 份丙烯聚合物材料，按加入的单体的总摩尔数计，乙烯基取代的环烯的用量为 1-30%摩尔；

(b) 从生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，并失活材料中残余的自由基；

步骤(a)和(b)在基本上非氧化环境中进行。

4-亚乙基取代的 1-环烯基连接在聚合的丙烯酸类单体的链端，且明显提高接枝和未接枝的聚合物的热氧化稳定性。接枝聚合物的室温机械性能和分子量以及该方法的接枝效率不受不利影响。

附图简介

图 1 是温度(℃)对接枝聚合物的初始重量的%所作的图，表示在空气中的热解重量分析法中(TGA)的失重，因此表明接枝聚合物的热氧化稳定性。接枝聚合物包括被链端有 4-亚乙基-1-环己烯(VCH)基的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA/VCH)接枝的丙烯均聚物主链、用聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯(PMMA-co-MeAc)接枝的聚丙烯和用聚甲基丙烯酸-苯乙烯(PMMA-co-St)接枝的聚丙烯。游离聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的数均分子量(Mn)为 75000-90000。

图 2 是温度(℃)对聚合物的初始重量的%所作的图，表示在空气中的热解重量分析法中(TGA)的失重，因此表明聚合物的热氧化稳定性。该聚合物包括链端带有 4-亚乙基-1-环己烯基并含有不同量 4-亚乙基-1-环己烯基的聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯和含有不同量聚合的丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯共聚物。PMMA 的 Mn 为 4600-5100。

图 3 是温度(℃)对分子量低得多的聚合物的失重所作的图，表示在空气中的热解重量分析法时的失重%，因此表明聚合物的热氧化稳定性。该聚合物包

括链端带有 4-亚乙基-1-环己烯基并含有不同量 4-亚乙基-1-环己烯基的聚甲基丙烯酸甲酯(4,5)、聚甲基丙烯酸甲酯(1)和含有不同量聚合的丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯共聚物(2, 3)。PMMA 的 Mn 为 981-1399。

发明的详细描述

提高丙烯酸类接枝聚合物热氧化稳定性的本发明方法的第一步骤是在基本上非氧化环境中和在4-乙烯基取代的5-12C1-环烯的存在下在丙烯聚合物材料的主链上接枝聚合选自(i)或(ii)的单体：(i)未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐或(ii)未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐和按加入单体的总量计约 1-10%摩尔未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸。该接枝共聚物在聚合丙烯酸类单体的链端有 4-亚乙基取代的 5-12C 1-环烯。

用作该接枝共聚物主链的丙烯聚合物材料可以是：

(a) 全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物；

(b) 丙烯和选自乙烯或 4-10C α-烯烃的烯烃的共聚物，条件是当该烯烃是乙烯时，聚合的乙烯的最大含量为 10%重量，较好约为 4%，且当该烯烃为 4-10 C α-烯烃时，聚合的该烯烃的最大含量为 20%重量，较好为 16%，该共聚物的全同立构指数大于 85；

(c) 丙烯和选自乙烯或 4-8C α-烯烃的两种烯烃的三元共聚物，条件是聚合的 4-8 C α-烯烃的最大含量约为 20%重量，较好约为 16%，当乙烯为烯烃之一时，聚合的乙烯的最大含量约为 5%重量，较好约为 4%，该三元共聚物的全同立构指数大于 85；

(d) 含有如下物质的烯烃聚合物组合物：

(i) 约 10-60%重量，较好为 15-55%全同立构指数大于 80%的丙烯均聚物，或选自(a)丙烯和乙烯的共聚物、(b)丙烯、乙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物、或(c)丙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物的共聚物，该共聚物的聚合的丙烯含量大于 85%重量，较好约为 90－99%，全同立构指数大于 85；

(ii) 约 5-25%，较好为 5-20%室温下不溶于二甲苯的乙烯和丙烯或 4-8Cα-烯烃的共聚物，和

(iii) 约 30-70%，较好为 40-65%选自(a)乙烯和丙烯的共聚物、(b)乙烯、丙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物、或(c)乙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物的弹性体共聚物，该共聚物任选地含有 0.5-10%聚合二烯，且含有小于 70%重量，较

好约 10—60%，最好约 12—55%聚合乙烯，室温下可溶解于二甲苯，特性粘度约为 1.5-4.0 dl/g，

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，该组合物用至少分两步的聚合方法制得，它的挠曲模量小于 150 MPa；或

(e) 含有如下组分的热塑性烯烃：

(i) 约 10-60%，较好 20-50%全同立构指数大于 80%的丙烯均聚物，或选自(a)丙烯和乙烯的共聚物、(b)丙烯、乙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物、或(c)乙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物的共聚物，该共聚物的聚合丙烯含量大于 85%重量，全同立构指数大于 85；

(ii) 约 20-60%，较好 30-50%选自(a)乙烯和丙烯的共聚物、(b)乙烯、丙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物、和(c)乙烯和 4-8Cα-烯烃的共聚物的非晶态共聚物，该共聚物任选地含有 0.5-10%聚合二烯，且含有小于 70%重量聚合乙烯，室温下可溶解于二甲苯；和

(iii) 约 3-40%，较好 10-20%室温下不溶于二甲苯的乙烯和丙烯或 4-8Cα-烯烃的共聚物，

该热塑性烯烃的挠曲模量大于 150 但小于 1200 MPa，较好为 200-1100MPa，最好为 200-1000MPa。

室温或环境温度约为 25℃。

用于制备(d)和(e)的 4-8Cα-烯烃例如包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

存在时，二烯一般是丁二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯或亚乙基降冰片烯。

丙烯聚合物材料(d)和(e)可以通过至少分两步的聚合反应制得，其中在第一步中，将丙烯；丙烯和乙烯；丙烯和α-烯烃；或丙烯、乙烯和α-烯烃聚合形成(d)或(e)的组分(i)，在以后步骤中将乙烯和丙烯；乙烯和α-烯烃；或乙烯、丙烯和α-烯烃以及任选的二烯的混合物聚合，形成(d)或(e)的组分(ii)和(iii)。

聚合反应可以用分离的反应器在液相、气相或液相-气相中进行。所有这些反应都可以间歇式或连续式进行。例如，可以用液态丙烯作为稀释剂进行组分(i)的聚合，然后在气相中进行组分(ii)和(iii)的聚合，除丙烯的部分脱气外没有中间步骤。全气相是优选的方法。

丙烯聚合物材料(d)的制备方法更详细地记载于美国专利 5,212,246 和 5,409,992 中。这些专利参考引用于此。丙烯聚合物材料(e)的制备方法更详细地记载在美国专利 5,302,454 和 5,409,992 中。这些专利参考引用于此。

丙烯均聚物是优选的丙烯聚合物主链材料。

接枝聚合到丙烯聚合物材料主链上的单体选自(i) 未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐或(ii) 未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸的酯或盐和按加入单体的总量计约 1-10%摩尔未取代或 1-3C 烷基取代的丙烯酸。甲基丙烯酸是优选的取代丙烯酸。合适的酯例如包括甲酯、乙酯、丁酯、苄酯、苯乙酯、苯氧乙酯、环氧丙酯和羟丙酯。1-4C 链烷醇的酯是优选的。甲基丙烯酸甲酯是最优选的。合适的盐例如包括钠盐、钙盐或镁盐。

丙烯酸类单体的接枝聚合在 4-乙烯基取代的 5-12C 1-环烯(较好为 4-乙烯基-1-环己烯)的存在下进行。按加入单体的总摩尔数计，4-乙烯基取代的 5-12C 1-环烯的用量约为 1-30%摩尔，较好为 2-16%摩尔。核磁共振研究表明，4-乙烯基取代的 5-12C 1-环烯没有通过自由基机理进行聚合或共聚，而且由 4-乙烯基取代的 5-12C 1-环烯通过双键重排产生的基团仅存在于聚合丙烯酸类单体的链端。例如，当 4-乙烯基-1-环己烯在聚合丙烯酸类单体的链端反应时，形成 4-亚乙基-1-环己烯基。

目前已知，低分子量的聚合物比高分子量的聚合物稳定性低。本发明的 4-乙烯基取代的 5-12C 1-环烯能有效地热氧化稳定接枝和未接枝的丙烯酸类聚合物，其中聚合丙烯酸类单体的 Mn 低达 1000，多分散性(Mw/Mn)约为 3。

每 100 份丙烯聚合物材料中，聚合单体的总量约为 20-200 份，较好约为 20-100 份。

接枝聚合物可以按各种方法之一制成。其中一种方法包括用作为自由基聚合引发剂的过氧化物或其它化合物处理或用高能量离子辐射在丙烯聚合物材料上形成活性接枝部位。由化学或辐射处理在聚合物中产生的自由基在聚合物上形成活性接枝部位，并在这些部位引发单体的聚合。优选的是用过氧化物引发的接枝方法产生的接枝聚合物。

在接枝聚合过程中，单体也聚合形成一定量的游离或未接枝的聚合物或共聚物。接枝聚合物的形态学使得丙烯聚合物材料是连续或基体相，接枝和未接枝的聚合单体是分散相。4-乙烯基取代的 5-12C 1-环烯在聚合丙烯酸类单体的链端处的反应增加了接枝和未接枝聚合单体的热氧化稳定性。

本发明方法的最后一步是从制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和失活在材料中的残余自由基。该步骤在基本上非氧化的环境中进行。

术语“基本上非氧化的环境”是指活性氧浓度(即会与聚合物材料中自由基反应的氧的浓度)约低于15%体积，较好约低于5%体积，最好约低于1%体积。最优选的活性氧浓度为0.004%体积或更低。在这些范围内，非氧化性气氛可以是任何对丙烯聚合物材料中自由基氧化惰性的气体或气体混合物，如氮气、氩气、氦气和二氧化碳。

通过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聚合物的方法更详细地记载在美国专利5,140,074中。该专利参考引用于此。通过辐射烯烃聚合物然后用乙烯基单体处理制备接枝聚合物的方法更详细地记载在美国专利5,411,994中。该专利参考引用于此。

含有本发明接枝聚合物的组合物易于通过加入选自(i)、(ii)或(iii)的一种或多种组分进行抗冲击改性：(i) 烯烃共聚物橡胶、(ii)单链烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物和(iii)核-壳橡胶。任何一种此类橡胶组分可以含有酸或酸酐官能团，或可以不含这些官能团。优选的橡胶组分是(i)和(ii)，或是单独一种或是其组合。

合适的烯烃共聚物橡胶例如包括饱和烯烃共聚物橡胶(如乙烯/丙烯单体橡胶(EPM)、乙烯/1-辛烯、和乙烯/1-丁烯橡胶)和不饱和烯烃三元聚合物橡胶(如乙烯/丙烯/二烯单体橡胶(EPDM))。优选的烯烃共聚物橡胶是乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯和乙烯/1-辛烯共聚物橡胶。

单链烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物可以是A-B(即双嵌段)结构、线型A-B-A(即三嵌段)结构和径向(A-B)n型(n=3-20%)、或这些结构形式的组合的热塑弹性体，其中A是单链烯基芳烃聚合物嵌段，B是未饱和橡胶嵌段。各种等级的这类共聚物是市售的。等级的不同在于结构、中间嵌段和末端嵌段的分子量以及单链烯基芳烃与橡胶之比。嵌段共聚物也可被氢化。常见的单链烯基芳烃单体是苯乙烯、环取代的1-4C直链或支链烷基苯乙烯和乙烯基甲苯。苯乙烯是优选的。合适的共轭二烯例如包括丁二烯和异戊二烯。优选的嵌段共聚物是氢化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物。

该嵌段共聚物的重均分子量(Mw)一般为45000-260000克/摩尔，优选的平均分子量为50000-125000克/摩尔，因为它们产生具有最佳冲击强度和刚性平

衡的组合物。同样地，虽然可以使用具有不饱和和饱和橡胶嵌段的嵌段共聚物，但根据含有它们的组合物的冲击/刚性平衡来看，含有饱和橡胶嵌段的共聚物是优选的。嵌段共聚物中单链烯基芳烃与共轭二烯橡胶的重量比约为5/95-50/50，较好约为10/90-40/60。

核壳橡胶组分包括被相容性壳(一般为玻璃态聚合物或共聚物)包围的交联橡胶相的小颗粒。该核一般是二烯(如丁二烯或异戊二烯)橡胶或丙烯酸酯。该壳一般是选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯腈的两种或多种单体的聚合物。特别优选的核壳橡胶包含聚丙烯酸酯核。

合适的抗冲击改性剂例如包括购自 DuPont Dow Elastomers 的 Engage 8100、8150 和 8200 乙烯/1-辛烯共聚物；购自 Miles Inc., Polysar Rubber Division 的 EPM306P 无规乙烯/丙烯共聚物；购自 Shell Chemical Company 的 Kraton G1652 苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物；购自 Exxon Chemical Company 的 Exact 乙烯/1-丁烯共聚物；购自 Montell USA Inc.的 KS080 和 KS350 多相聚烯烃。

如果存在，抗冲击改性剂的用量约为 2-30%重量，较好为 5-15%重量，按组合物的总重量计。

该组合物也可含有宽分子量分布(Mw/Mn)的丙烯聚合物材料(BMWD PP)。BMWD PP 的 Mw/Mn 约为 5-60，较好约为 5-40；熔体流动速率约为 0.5-50 克/10 分钟，较好为 1-30 克/10 分钟；25℃时在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/丙烯橡胶抗冲击改性的丙烯均聚物，上述的丙烯均聚物具有宽的分子量分布。

BMWD PP 可以在负载在活性卤化镁上的齐格勒-纳塔催化剂的存在下用至少分两步的序列聚合反应制得。该聚合方法在分开或连续的步骤中进行。在每一步中，聚合反应在聚合物和由上一步制得的催化剂的存在下进行。

该聚合方法可以按已知技术以间歇或连续的方式进行，可以在含或不含稀释剂的液相、或气相、或液-气相中操作，较好在气相中操作。BMWD PP 的制备方法更详细地记载在美国专利 5,286,791 中。该专利参考引用于此。

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

也可以加入其它添加剂，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、滑石和云母)、颜料、增滑剂、蜡、油、抗粘连剂和抗氧化剂。

单体选自(i)未取代或1-3C烷基取代的丙烯酸的酯或盐或(ii)未取代或1-3C烷基取代的丙烯酸的酯或盐和按加入单体的总量计约1-10%摩尔未取代或1-3C烷基取代的丙烯酸，且在链端具有4-亚乙基取代的5-12C 1-环烯基的聚合物可以在含有1-30%摩尔(较好2-16%摩尔，按加入单体的总摩尔数计)4-亚乙基取代的5-12C 1-环烯的烃类溶剂中聚合单体制得。使用有机过氧化物之类的自由基聚合引发剂。该聚合反应也可以在含有合适乳化剂和水溶性自由基引发剂的水乳化液中进行。

用于评价模塑试样的试验方法是

挠曲模量	ASTM D-790-86
拉伸强度	ASTM D-638-89
屈服伸长率	ASTM D-638-89
熔体流动速率，230℃，3.8千克	ASTM 1238

用作制备接枝共聚物的主链聚合物的丙烯均聚物的孔隙率按Winslow, N. M.和Shapiro, J. J.的"用汞渗透法测量孔隙大小分布的仪器", ASTM Bull., TP 49, 39-44 (1959年2月)和Rootare, H. M.的"汞孔隙度测定法综述", 225-252 (In Hirshhom, J. S.和Roll, K. H., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970)中所述的方法测量。

全同立构指数定义为二甲苯中的不溶物分数。按如下方法确定室温下溶解在二甲苯中的烯烃聚合物的重量百分数：将2.5克聚合物溶解在放在一个装有搅拌器的容器中的250毫升二甲苯中，在搅拌下在135℃加热20分钟。然后使该溶液冷却到25℃，同时继续进行搅拌，然后让其静置30分钟，使固体沉降。用滤纸过滤固体，其余的溶液在氮气流的处理下进行蒸发，将固体残余物在80℃真空干燥，直到恒重为止。室温下不溶解于二甲苯中的聚合物的重量百分数是该聚合物的全同立构指数。用这种方法测得的值基本上相当于用沸腾正庚烷萃取测得的全同立构指数，根据定义该值构成该聚合物的全同立构指数。

特性粘度在135℃的四氢萘中测量。

分子量测量用凝胶渗透色谱法进行。

在本说明书中，如果没有另作说明，所有的份数和百分数都按重量计。

实施例 1

本实施例表明了与接枝了甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物的聚丙烯(PP-g-PMMA-co-St)或接枝了甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物的聚丙烯(PP-g-PMMA-co-MeAc)相比的含有接枝聚合了在聚合甲基丙烯酸甲酯链端带 4-亚乙基-1-环己烯基的聚甲基丙烯酸甲酯的丙烯均聚物主链(PP-g-PMMA/VCH)的接枝聚合物的热氧化稳定性。

在本实施例和以下实施例中，用作主链聚合物的丙烯均聚物具有如下性质：球形，熔体流动速率(MFR)为 9 克/10 分钟，孔隙度为 0.45 厘米^3/克，重均分子量(Mw)为 170000。

按如下方法制备 PP-g-PMMA/VCH 接枝的聚合物。在 10%摩尔 4-乙烯基-1-环己烯的存在下用上述过氧化物引发的接枝聚合方法在 92℃将 MMA 接枝聚合到聚丙烯主链上。每 100 份聚丙烯中加入 45 重量份单体。叔丁基过氧化新戊酸酯(在一种溶剂油(mineral spirits)中的 75%重量溶液)用作过氧化物引发剂。单体的加入速率约为 1.1 pph/min，历时 42 分钟。单体与引发剂的摩尔比为 91。加入单体后，在氮气吹扫和相同温度下将该混合物再搅拌 2.5 小时。单体转化为聚合物的转化率为 79%。

PP-g-PMMA-co-MeAc 接枝聚合物按如下方法制备。在 92-95℃的接枝温度下将单体接枝到聚丙烯主链上。每 100 份聚丙烯中加入 48.8 重量份单体。叔丁基过氧化新戊酸酯用作过氧化物引发剂。单体与引发剂的摩尔比为 100。单体的加入速率约为 1.4 pph/min，历时 35 分钟。加入单体后，在氮气吹扫和相同温度下将该混合物再搅拌 2.5 小时。单体转化为聚合物的转化率为 93%。

PP-g-PMMA-co-St 接枝聚合物按如下方法制备。在 92℃的反应温度下，在每 100 份聚丙烯中加入 50 重量份单体。叔丁基过氧化新戊酸酯用作引发剂。单体与引发剂的摩尔比为 100。单体的加入速率约为 1.24 pph/min，历时 30 分钟。加入单体后，在氮气吹扫和相同温度下将该混合物再搅拌 2.5 小时。单体转化为聚合物的转化率为 94%。

该接枝共聚物用 0.14%Irganox B215(1 份 Irganox 1010(四[3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧甲基]甲烷)和 2 份 Irgafos 168(亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯稳定剂)的混合物)，可购自 Cibs Specialty Chemicals Company，和 0.06%硬脂酸钙稳定。

在使用 Perkin-Elmer TGA-7 分析仪的热解重量分析法(TGA)评价造粒试样

的热氧化稳定性。将约 15 毫克试样放在空气中以 10℃/分钟的速度从 25℃扫描到 900℃，并观察失重。注意的范围为 200-350℃，在这个范围内聚甲基丙烯酸甲酯会由于解聚而减轻重量。结果表示在图 1 中。聚合物中游离 PMMA 的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)列于表 1 中。

这些数据表明，在聚合甲基丙烯酸甲酯链端处有 4-亚乙基-1-环己烯基的接枝聚合物在给定温度下比 PP-g-PMMA-co-MeAc 或 PP-g-PMMA-co-St 接枝共聚物更稳定。

实施例 2

本实施例表明了与用甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物或甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物接枝的聚丙烯相比的含有用在聚合甲基丙烯酸甲酯链端带 4-亚乙基-1-环己烯基的聚甲基丙烯酸甲酯接枝的丙烯均聚物主链的接枝共聚物的物理性能。

该接枝共聚物按实施例 1 所述的方法制备，使用与实施例 1 相同量的稳定剂。

在模塑前，为除去表面湿气，将试样在 80℃干燥至少 4 小时。1 英寸×1/8 英寸试棒用于所有的物理性能测量。在哈克混合机中挤塑试样，在 5 盎司 Battenfeld 注塑机中制造试棒，机筒温度为 465°F，模具温度为 145°F。每个试样的性能评价结果和游离聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 Mn 和 Mw 列于表 1 中。

表 1

接枝共聚物	PP-g-PMMA-co-St	PP-g-PMMA-co-MeAc	PP-g-PMMA/VCH
MwPMMA	525000	453000	522000
Mn PMMA	89000	75000	90000
MFR(克/10 分钟)	4.2	3.2	4.9
挠曲模量 1%秒 (kpsi)	247	256	242
屈服抗拉强度 (kpsi)	5.3	5.4	5.3
屈服伸长率(1%)	4.9	4.8	5.6

这些数据表明，在 PMMA 链端含有 4-亚乙基-1-环己烯基的接枝共聚物具

有与 PP-g-(PMMA-co-MeAc)或 PP-g-(PMMA-co-St)接枝共聚物相似的性能。

实施例 3

本实施例表明了与聚甲基丙烯酸甲酯以及含有不同量聚丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物相比的含有在 PMMA 链端带有 4-亚乙基-1-环己烯基且含有不同量 4-亚乙基-1-环己烯基的聚甲基丙烯酸甲酯的聚合物的热氧化稳定性。

PMMA 按如下方法制备。在 85℃的甲苯中将单体聚合 3 小时。叔丁基过氧化新戊酸酯用作过氧化物引发剂，单体与引发剂的摩尔比为 40。单体转化成聚合物的转化率为 70%。

按上述的方法制备 PMMA-co-MeAc 共聚物，所不同的是在 MMA 中分别加入 4.8%摩尔和 9.1%摩尔 MeAc。

按上述的方法制备 PP-g-PMMA/VCH 聚合物，所不同的是在 MMA 中分别加入 2.2、4.4 和 8.4%摩尔 VCH。

这些聚合物不进行稳定化。

按实施例 1 所述的方法评价这些聚合物的热氧化稳定性。结果列于表 2 中。测定每个试样的 PMMA 的 Mn。

这些数据表明，在给定温度下在 PMMA 的链端带有 4-亚乙基-1-环己烯基且含有不同量 4-亚乙基-1-环己烯基的聚合物比聚甲基丙烯酸甲酯以及含有不同量聚丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物更稳定。当在链端上有 4-亚乙基-1-环己烯基时 PMMA 的热氧化稳定性增加的测定结果即表明在链端用 4-亚乙基-1-环己烯基接枝聚合的 PMMA 的链也会更稳定。

实施例 4

本实施例表明了与聚甲基丙烯酸甲酯以及含有不同量聚合的丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物相比的在 PMMA 链端带有 4-亚乙基-1-环己烯基且含有不同量 4-亚乙基-1-环己烯基的低分子量聚甲基丙烯酸甲酯的热氧化稳定性。

PMMA 按如下方法制备。90℃时在甲苯中将单体聚合 2 小时。叔丁基过氧化新戊酸酯用作过氧化物引发剂，单体与引发剂的摩尔比为 13.5。单体转化成聚合物的转化率列于表 2 中。

按上述的方法制备 MMA-co-MeAc 共聚物，所不同的是在 MMA 中分别加入 8.4%摩尔和 16.5%摩尔 MeAc。

按上述的方法制备 PMMA/VCH 聚合物，所不同的是在 MMA 中分别加入 7.7 和 15.3%摩尔 VCH。

为了进行热研究，对这些聚合物不进行稳定化。

按实施例 1 所述的方法评价这些试样的热氧化稳定性。结果列于图 3 中。试样 1 是 PMMA，试样 2 是(MMA-co-MeAc)共聚物(8.4%摩尔 McAc)，试样 3 是(MMA-co-MeAc)共聚物(16.5%摩尔 MeAc)，试样 4 是 PMMA/VCH (7.7%摩尔 VCH)以及试样 5 是 PMMA/VCH (15.3%摩尔 VCH)。

每个试样的 PMMA 的 Mw 和 Mn 以及 200℃和 250℃时的%失重列于表 2 中。

表 2

试样	1	2	3	4	5
MeAc(%摩尔)	0	8.4	16.5	0	0
VCH(%摩尔)	0	0	0	7.7	15.3
转化率(%)	60	65	60	70	65
MwPMMA	4009	4156	4867	3078	3405
MnPMMA	1399	1392	1278	1224	981
热稳定性					
失重(%)(200℃)	5.7	3.5	3.2	1.6	1.3
失重(%)(250℃)	14.1	9.7	8.9	6.8	5.8

这些数据表明，在给定温度下在 PMMA 链端含有不同量 4-亚乙基-1-环己烯基的聚合物比聚甲基丙烯酸甲酯或含有不同量聚合的丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯共聚物更稳定。当在链端上有 4-亚乙基-1-环己烯基时 PMMA 的热氧化稳定性增加的测定结果即表明在链端用 4-亚乙基-1-环己烯基接枝聚合的 PMMA 的链也会更稳定。

在阅读了上述的揭示后，本领域中的熟练技术人员易于理解本发明的其它特点、优点和实施方式。因此，虽然已相当详细地描述了本发明的具体实施方式，但仍可以对实施方式作各种变化和改进，而不越出所揭示和要求保护的本发明精神和范围。

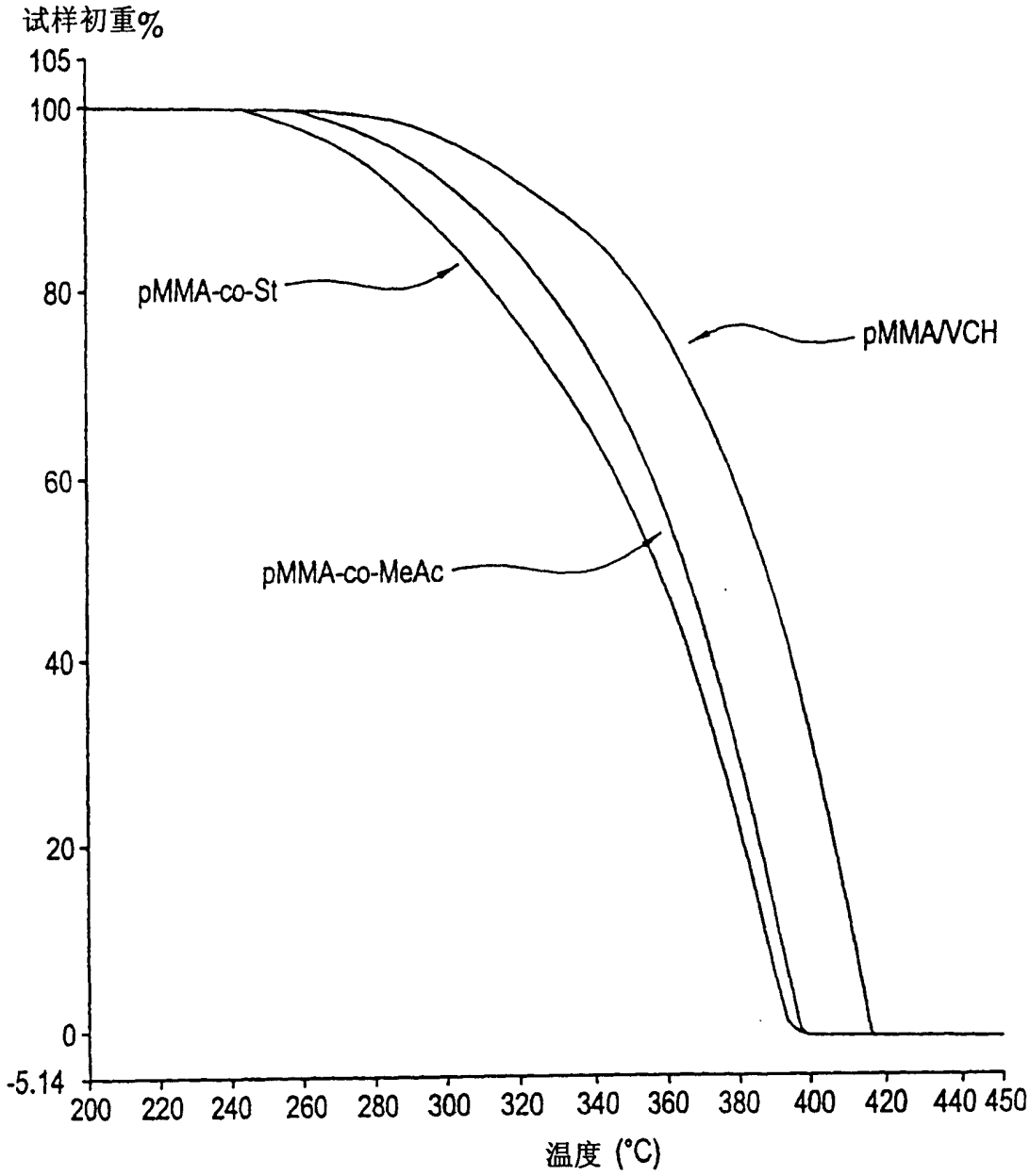

试样初重%
105
100
80
60
40
20
0
-5.14
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
420
440
450
温度 (°C)
pMMA-co-St
pMMA/VCH
pMMA-co-MeAc

图 1

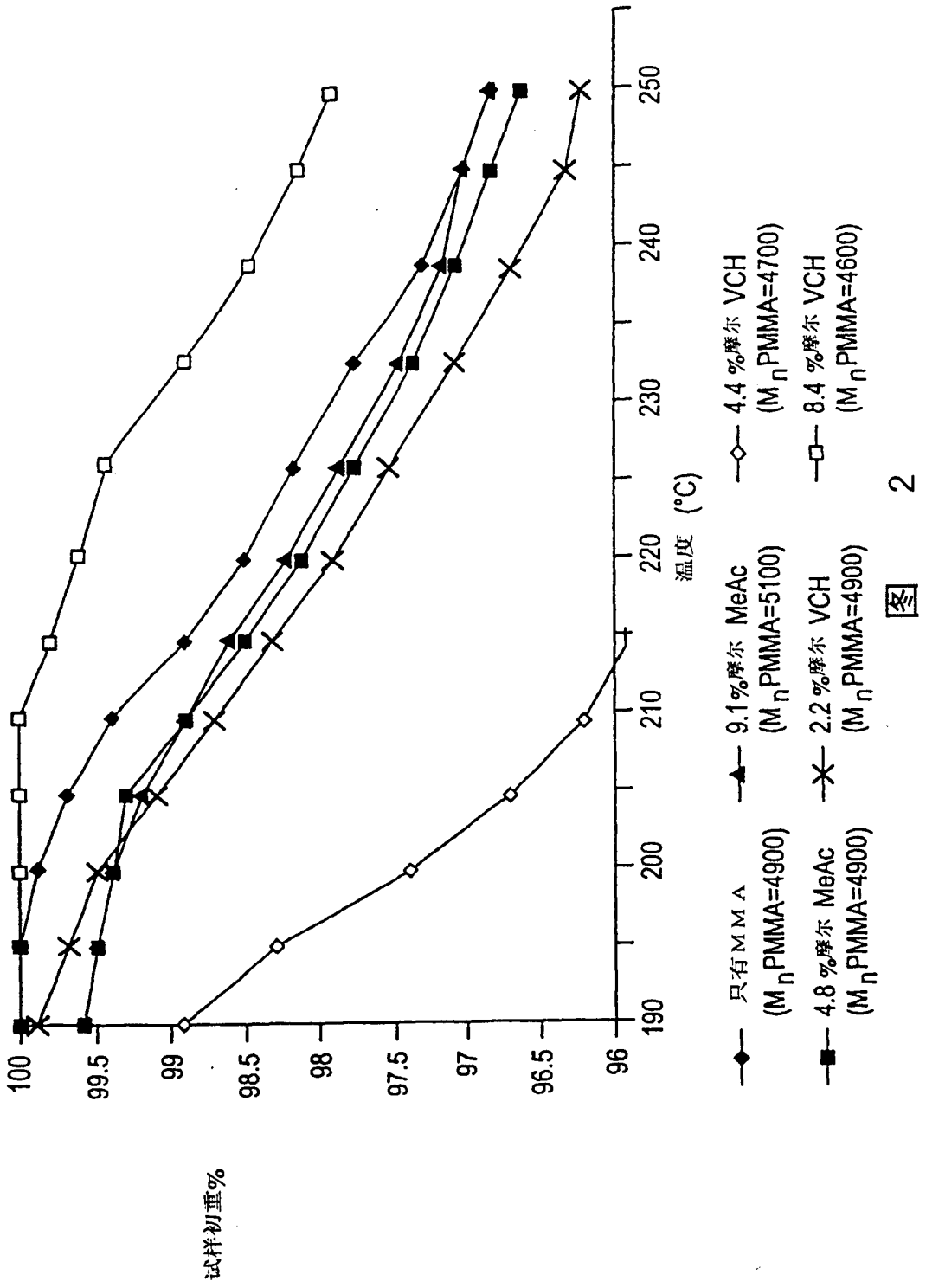

试样初重%
100
99.5
99
98.5
98
97.5
97
96.5
96
190
200
210
220
230
240
250
温度 (°C)
只有MMA (MnPMMA=4900)
9.1%摩尔 MeAc (MnPMMA=5100)
4.4 %摩尔 VCH (MnPMMA=4700)
4.8 %摩尔 MeAc (MnPMMA=4900)
2.2 %摩尔 VCH (MnPMMA=4900)
8.4 %摩尔 VCH (MnPMMA=4600)

图 2

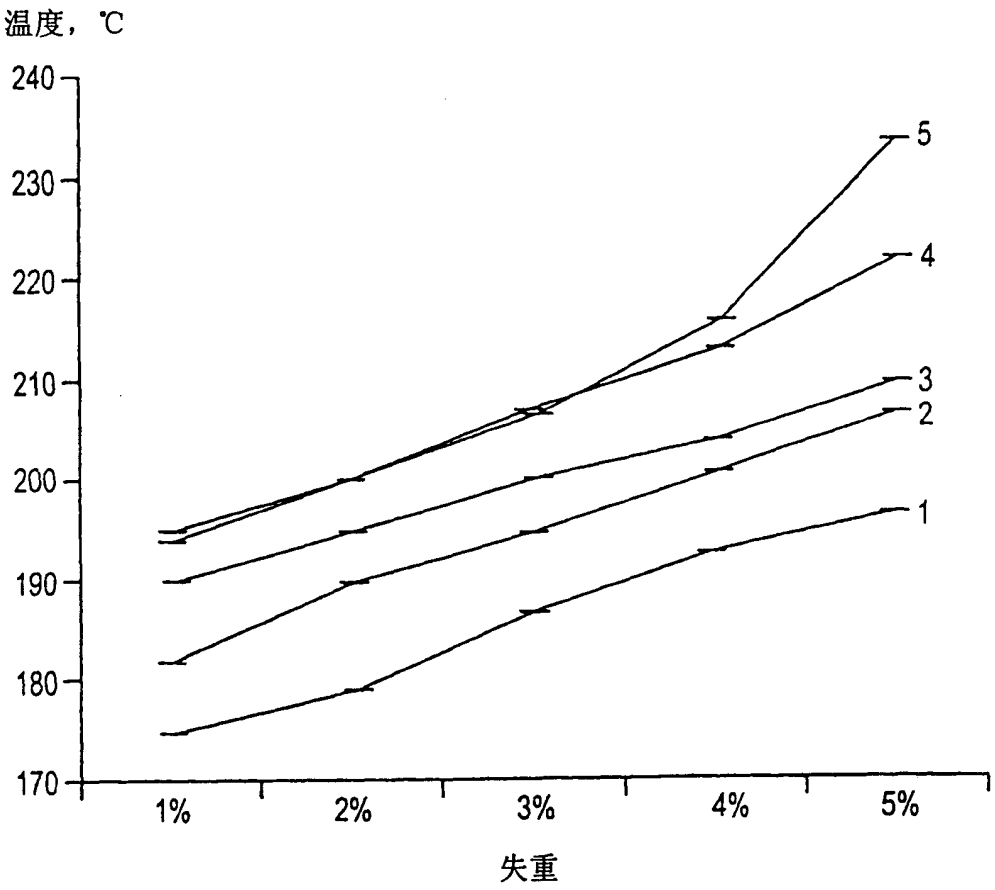


图 3