

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 255/02 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01803408. X

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1241962C

[22] 申请日 2001. 10. 26 [21] 申请号 01803408. X

[30] 优先权

[32] 2000. 11. 2 [33] US [31] 09/704,325

[86] 国际申请 PCT/IB2001/002014 2001. 10. 26

[87] 国际公布 WO2002/036650 英 2002. 5. 10

[85] 进入国家阶段日期 2002. 7. 1

[71] 专利权人 巴赛尔技术有限公司

地址 荷兰霍夫多普

[72] 发明人 V·A·党 T·T·M·潘

J·A·史密斯 C·Q·宋

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

制造带有低分子量侧链的烯烃接枝共聚物的
辐照法

[57] 摘要

接枝共聚物的制备方法，它是在非氧化性气氛中，(1)用高能电离辐射照射颗粒状烯烃聚合物材料，(2)在至少一种用于控制聚合接枝单体的侧链分子量的添加剂的存在下，用至少一种能在烯烃聚合物材料上形成侧链的接枝单体对经辐射的烯烃聚合物材料进行处理，这些添加剂选自(a)至少一种羟胺衍生物阻聚剂和(b)至少一种硫代、硝基取代或卤代的脂族或芳族化合物或者脂族或芳族膦衍生物，(3)使所得的接枝烯烃聚合物材料中的残余自由基失活，并除去材料中未反应的乙烯基单体。由此制成了带有低分子量侧链的接枝共聚物，它容易加工，并具有改进内部和表面形态。

1. 接枝共聚物的制造方法, 它包括在基本非氧化性气氛中,

(1) 在 10-85℃ 的温度下, 用高能电离辐射照射颗粒状烯烃聚合物材料,

5 使所述的烯烃聚合物材料上产生自由基部位,

(2) 于 25-90℃ 的温度下, 在 1-10,000 份/百万份单体的至少一种用于控制聚合接枝单体的侧链分子量的添加剂的存在下, 用 0.5-120 份/百份所述烯烃聚合物材料的至少一种能自由基聚合在所述烯烃聚合物材料上形成侧链的接枝单体对所述经辐射的颗粒状烯烃聚合物材料进行处理, 所述的添加剂选自 (a) 至少一种羟胺衍生物阻聚剂和 (b) 至少一种选自 (i) 硫代的脂族和芳族化合物、(ii) 卤代的脂族和芳族化合物、(iii) 硝基取代的脂族和芳族化合物和 (iv) 脂族和芳族磷衍生物的链转移剂, 和

(3) 以任选次序同时或连续地进行以下步骤, (i) 使所得的接枝颗粒状烯烃聚合物材料中基本上所有的残余自由基失活, (ii) 除去所述的材料中未反应的乙烯基单体。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的烯烃聚合物材料选自:

(1) 全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物;

(2) 丙烯和选自乙烯和含 4-10 个碳原子的 α -烯烃的烯烃的结晶共聚物, 条件是当烯烃为乙烯时, 乙烯聚合量最大为 10 重量%, 当烯烃为含 4-10 个碳原子的 α -烯烃时, 它的聚合量最大为 20 重量%, 所述的共聚物的全同立构指数大于 85;

(3) 丙烯和选自乙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃的两种烯烃的结晶三元共聚物, 条件是聚合的含 4-8 个碳原子的 α -烯烃的含量最大为 20 重量%, 当烯烃之一为乙烯时, 乙烯聚合量最大为 5 重量%, 所述的三元共聚物的全同立构指数大于 85;

(4) 包括以下组分的烯烃聚合物组合物:

(a) 10-60 重量% 的全同立构指数大于 80 的结晶丙烯均聚物, 或选自以下单体的结晶共聚物: (i) 丙烯和乙烯、(ii) 丙烯、乙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃和 (iii) 丙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃, 所述的共聚物的丙烯聚合量大于 85 重量%, 全同立构指数大于 85;

(b) 5-25 重量% 的乙烯和丙烯或含 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 它在环境温度下不溶于二甲苯; 和

(c) 30-70 重量%的选自以下单体的弹性共聚物: (i) 乙烯和丙烯、(ii) 乙烯、丙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃和(iii) 乙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃, 所述的共聚物任选地含有 0.5-10 重量%的聚合二烯烃和含有小于 70 重量%的聚合乙烯, 并且在环境温度下溶于二甲苯, 135°C时在十氢化萘中测得特性粘度为 1.5-4.0 分升/克,

其中(b)和(c)的总量为整个烯烃聚合物组合物的 50-90%, 重量比(b)/(c)小于 0.4, 并且所述的组合物以至少两步聚合而成, 弯曲模量小于 150 兆帕;

(5) 包含以下组分的热塑性烯烃:

(a) 10-60 重量%的全同立构指数大于 80 的丙烯均聚物、或选自以下单体的结晶共聚物: (i) 丙烯和乙烯、(ii) 乙烯、丙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃和(iii) 乙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃, 所述的共聚物的丙烯聚合量大于 85 重量%, 全同立构指数大于 85;

(b) 20-60 重量%的选自以下单体的非晶态共聚物: (i) 乙烯和丙烯、(ii) 乙烯、丙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃和(iii) 乙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃, 所述的共聚物任选地含有 0.5-10 重量%的聚合二烯烃和含有小于 70 重量%的聚合乙烯, 并且在环境温度下溶于二甲苯; 和

(c) 3-40%的乙烯和丙烯或含 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 它在环境温度下不溶于二甲苯,

其中热塑性烯烃的弯曲模量大于 150 但小于 1200 兆帕, 和

(6) 选自以下的乙烯聚合物: (a) 乙烯均聚物和(b) 乙烯和 0.5-35 重量%的含 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于所述的烯烃聚合物材料是丙烯均聚物。

4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的羟胺衍生物选自(a)N,N-二乙基羟胺, (b)N,N-二甲基羟胺, (c)N,N-二丙基羟胺和(d)N-亚硝基苯基羟胺。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于所述的羟胺衍生物是 N,N-二乙基羟胺。

6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的链转移剂是硫代脂族化合物。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述的链转移剂是十八烷硫醇。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于所述的链转移剂是三甘醇二硫醇。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的链转移剂是卤代脂族化合物。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于所述的链转移剂是溴三氯甲烷。

制造带有低分子量侧链的烯烃接枝共聚物的辐照法

5 发明领域

本发明涉及制造烯烃聚合物材料的接枝共聚物的辐射法。

发明背景

聚烯烃接枝共聚物可用任何一种方法制成，包括在接枝单体的存在下或在随
10 后用单体处理而使聚烯烃上形成活性部位。接枝部位的制造方法有，用作为自由基
聚合引发剂的过氧化物或其它化学化合物进行处理，或用高能电离辐射进行辐射。
化学或辐射处理起着单体聚合反应引发剂的作用和用于接枝的活性部位的作用，其
结果使烯烃聚合物中产生了自由基。例如，美国专利 5,411,994 披露了通过辐射烯
15 烃聚合物颗粒和用液体形式的乙烯基单体处理烯烃聚合物颗粒的方法制造聚烯烃
接枝共聚物。整个过程保持在非氧化性环境中。

使用各种添加剂来改良接枝共聚物的特性，如聚合物颗粒的形态。例如，美
国专利 5,916,974 披露了在有机过氧化物和聚合速率调节剂(PRM)的存在下进行
接枝聚合，以增加聚合物表面上的聚合反应诱导时间，从而促使单体扩散入聚合物
颗粒内部，以抑制单体的表面聚合。使用的 PRM 包括硫、苯醌及其衍生物和羟胺及
20 其衍生物。PRM 对产品的数均分子量和重均分子量没有显著影响。

需要对由经辐射的聚烯烃制成的聚烯烃接枝共聚物的聚合单体的侧链分子量
进行控制的方法，从而制成低分子量的侧链，以此改进接枝共聚物的表面和内部形
态，并且改进过程不会对接枝共聚物的所有物理性质产生不良影响。

25 发明概述

本发明的接枝共聚物的制造方法包括，在基本非氧化性气氛中，

(1)在约 10-85℃ 的温度下，用高能电离辐射照射颗粒状烯烃聚合物材料，
使烯烃聚合物材料上产生自由基部位，

(2)于约 25-90℃ 的温度下，在约 1-10,000 份/百万份单体的至少一种用于
30 控制聚合后接枝单体的侧链分子量的添加剂的存在下，用约 0.5-120 份/百份
烯烃聚合物材料的至少一种能自由基聚合在烯烃聚合物材料上形成侧链的接

枝单体对经辐射的颗粒状烯烃聚合物材料进行处理，所述的添加剂选自(a)至少一种羟胺衍生物阻聚剂和(b)至少一种选自(i)硫代的脂族和芳族化合物、(ii)卤代的脂族和芳族化合物、(iii)硝基取代的脂族和芳族化合物和(iv)脂族和芳族磷衍生物的链转移剂，和

- 5 (3)以任选次序同时或连续地进行以下步骤，(i)使所得的接枝颗粒状烯烃聚合物材料中基本上所有的残余自由基失活，(ii)除去材料中未反应的乙烯基单体。

在至少一种羟胺衍生物阻聚剂和/或一种或多种特定链转移剂的存在下进行接枝聚合反应，制成了带有低分子量侧链的接枝共聚物。此接枝共聚物的产物容易加工，并具有改进的内部和表面形态。

10

发明详述

本发明的接枝共聚物的制造方法包括，在基本非氧化性气氛中，

- (1)在约 10-85℃的温度下，用高能电离辐射照射颗粒状烯烃聚合物材料，使烯烃聚合物材料上产生自由基部位，
- 15

(2)于约 25-90℃的温度下，在约 1-10,000 份/百万份单体的至少一种用于控制聚合接枝单体的侧链分子量的添加剂的存在下，用约 0.5-120 份/百份烯烃聚合物材料的至少一种能自由基聚合在烯烃聚合物材料上形成侧链的接枝单体对经辐射的颗粒状烯烃聚合物材料进行处理，所述的添加剂选自(a)至少一种羟胺衍生物阻聚剂和(b)至少一种选自(i)硫代的脂族和芳族化合物、(ii)卤代的脂族和芳族化合物、(iii)硝基取代的脂族和芳族化合物和(iv)脂族和芳族磷衍生物的链转移剂，(3)以任选次序同时或连续地进行以下步骤，(i)使所得的接枝颗粒状烯烃聚合物材料中基本上所有的残余自由基失活，(ii)除去材料中未反应的乙烯基单体。

20

- 25 用作接枝共聚物主链的丙烯聚合物材料可以是：

(1)全同立构指数大于 80、优选约 85-99 的结晶丙烯均聚物；

(2)丙烯和选自乙烯和含 4-10 个碳原子的 α -烯烃的烯烃的结晶共聚物，条件是当烯烃为乙烯时，乙烯聚合量最大约为 10%，优选约为 4%，当烯烃为含 4-10 个碳原子的 α -烯烃时，它的聚合量最大约为 20 重量%，优选约为 16%，共聚物的全同立构指数大于 85；

30

(3)丙烯和选自乙烯和含 4-8 个碳原子的 α -烯烃的两种烯烃的结晶三元共聚

物,条件是含4-8个碳原子的 α -烯烃的聚合量最大为20重量%,优选约为16%,当烯烃之一为乙烯时,乙烯聚合量最大为5重量%,优选约为4%,此三元共聚物的全同立构指数大于85;

(4)包括以下组分的烯烃聚合物组合物:

- 5 (a)约10-60重量%、优选约15-55重量%的全同立构指数大于80、优选约为85-98的结晶丙烯均聚物,或选自以下单体的结晶共聚物:(i)丙烯和乙烯、(ii)丙烯、乙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃和(iii)丙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃,此共聚物的丙烯聚合量大于85重量%,优选约为90-99%,全同立构指数大于85;

- 10 (b)约5-25重量%、优选约5-20重量%的乙烯和丙烯或含4-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物,它在环境温度下不溶于二甲苯;和

- (c)约30-70重量%、优选约40-65%的选自以下单体的弹性共聚物:(i)乙烯和丙烯、(ii)乙烯、丙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃和(iii)乙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃,此共聚物任选地含有约0.5-10重量%的聚合二烯烃和含有小于70重量%、优选约10-60%、最优选约12-55%的聚合乙烯,并且在环境温度下溶
- 15 于二甲苯,135℃时在十氢化萘中测得特性粘度约为1.5-4.0分升/克,

其中(b)和(c)的总量为整个烯烃聚合物组合物的约50-90%,重量比(b)/(c)小于0.4,优选为0.1-0.3,并且组合物以至少两步聚合而成,弯曲模量小于150兆帕;

(5)包含以下组分的热塑性烯烃:

- 20 (a)约10-60重量%、优选约20-50重量%的全同立构指数大于80的丙烯均聚物、或选自以下单体的结晶共聚物:(i)丙烯和乙烯、(ii)乙烯、丙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃和(iii)乙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃,此共聚物的丙烯聚合量大于85重量%,全同立构指数大于85;

- (b)约20-60重量%、优选约30-50重量%的选自以下单体的非晶态共聚物:
- 25 (i)乙烯和丙烯、(ii)乙烯、丙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃和(iii)乙烯和含4-8个碳原子的 α -烯烃,此共聚物任选地含有约0.5-10重量%的聚合二烯烃和含有小于70重量%的聚合乙烯,并且在环境温度下溶于二甲苯;和

(c)约3-40%、优选约10-20%的乙烯和丙烯或含4-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物,它在环境温度下不溶于二甲苯,

- 30 其中热塑性烯烃的弯曲模量大于150但小于1200兆帕,优选约200-1100兆帕,最优选约200-1000兆帕;或

(6) 乙烯均聚物或乙烯和约 0.5-35% 的至少一种含 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。

室温或环境温度约为 25°C。

(4) 和 (5) 的制备中所用的含 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。

二烯烃如果存在，一般为丁二烯、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 (4) 和 (5) 可以至少两步聚合而成，第一步是由丙烯；丙烯和乙烯；丙烯和 α -烯烃或丙烯、乙烯和 α -烯烃聚合成 (4) 或 (5) 的组分 (a)，下一步是由乙烯和丙烯；乙烯和 α -烯烃或乙烯、丙烯和 α -烯烃与任选的二烯烃的混合物聚合成 (4) 或 (5) 的组分 (b) 和 (c)。

聚合反应可使用分开的反应器在液相、气相或液-气相中进行，所有进行方式可采取间歇方式也可采取连续方式。例如，可使用液态丙烯作为稀释剂进行组分 (a) 的聚合，也可在气相中进行组分 (b) 和 (c) 的聚合，除了将丙烯部分脱气外无需中间步骤。全部气相是优选的方法。丙烯聚合物材料 (4) 的制备更详细述于美国专利 5,212,246 和 5,409,992 中，引入本文作为参考。丙烯聚合物材料 (5) 的制备更详细述于美国专利 5,302,454 和 5,409,992 中，引入本文作为参考。

用作烯烃聚合物材料 (6) 的乙烯聚合物可以是乙烯均聚物也可以是乙烯和与 0.5-35% 的至少一种含 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。共聚物可以是例如线型低密度聚乙烯，但并不限于这种类型的共聚物。乙烯聚合物的密度将由接枝共聚物的最终用途决定。

丙烯均聚物是优选的烯烃聚合物主链材料。

本发明方法中所用的烯烃聚合物材料的适宜颗粒形式包括粉末、薄片、颗粒、球形颗粒和立方形颗粒。当单体的加入量高时，即每百份烯烃聚合材料的单体大于 20 份，优选为有些用途而使用重均直径约 0.4-7 毫米、表面积至少为 0.1 米²/克和孔体积分数至少约 0.07 的球形颗粒形式，颗粒中有 40%、优选 50%、最优选 90% 以上的孔隙的直径大于 1 微米。孔体积分数优选至少为 0.12，更优选至少为 0.20。

用高能电离辐射以约 $1-1 \times 10^4$ 兆拉德 (Mrad)/分钟的剂量率对用作接枝共聚物主链的烯烃聚合物材料进行辐射，辐射时间要足以形成自由基中间体，但不足以使聚合物胶凝。电离辐射可以是任何类型，但最有实用性的包括电子和 γ 射线。优

选的是由加速电位为 500-4000 千伏的电子发生器所发出的电子。使用约 0.5-12 兆拉德、优选约 2-4 兆拉德的电离辐照剂量,从接枝程度看能获得令人满意的结果。辐射步骤时的温度优选约在 10-85℃之间。

术语“拉德(rad)”通常定义为不考虑辐射源而使每克经辐射的材料吸收 100 尔格(ergs)能量的电离辐射量。在本文所述的方法的通常实施中,由电离辐射产生的能量吸收由公知的常用剂量计测量,该剂量计是含有辐射敏感性染料的聚合物膜为能量吸收传感元件的测量装置。因此,术语“拉德”是指使每克计量仪的聚合物膜在经辐射的颗粒状烯烃聚合物材料表面上的吸收相当于 100 尔格能量的电离辐射量。经辐射的烯烃聚合物材料颗粒保持在基本非氧化性气氛中(见下文),用至少一种液态或溶液形式的乙烯基单体进行处理,任选地用合适稀释剂稀释,优选通过加入液态单体或单体溶液来进行稀释,和/或以受控的速率将它分布在颗粒状材料,同时用任何合适装置搅拌或输送材料。加入液态单体或单体溶液的最佳方法是,在颗粒处于相对运动或相对释放或分散单体的部位运动时将至少一种单体的细雾喷射或喷雾到经辐射的颗粒材料上。接枝聚合步骤的温度通常约为 25-90℃,优选约为 25-50℃;最优选约为 35-50℃。

用于实施本发明方法的溶剂和稀释剂是对于颗粒状烯烃聚合物材料呈惰性和不会自由基聚合以及链转移常数约小于 1×10^{-3} 的化合物,合适的溶剂和稀释剂包括丙酮等酮类、甲醇等醇类、苯和二甲苯等芳烃以及环己烷等环脂族烃。

“基本非氧化性”的表述用于描述经辐射的烯烃聚合物材料在残余自由基失活前所处的环境或气氛。活性氧浓度即会与经辐射的材料中的自由基反应的氧的浓度,以体积计约小于 15%,优选约小于 5%,更优选约小于 1%。活性氧的最优选浓度不大于 0.004 体积%。在此范围内,非氧化性气氛可以是对烯烃聚合物材料中的自由基呈氧化惰性的任何气体或气体混合物,如氮气、氩气、氦气和二氧化碳。

能自由基聚合的接枝单体包括任何能自由基聚合的单体乙烯基化合物,其中乙烯基 $H^2C=CR-$ (R 为 H 或甲基) 连到单环或多环化合物中的直链或支链脂族链上或取代或未取代的芳族、杂环族或脂环族环上。通常取代基可以是烷基、羟烷基、芳基和卤素。通常乙烯基单体是以下类型之一:(1) 乙烯基取代的芳族、杂环族或脂环族化合物,包括苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡唑和他们的同系物,如 α -和对甲基苯乙烯、甲基氯苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、甲基乙烯基吡啶和乙基乙烯基吡啶,和(2) 不饱和脂族腈和羧酸以及其酯,包括丙烯腈;甲基丙烯腈;丙烯酸;丙烯酸酯,如丙烯酸甲酯、乙酯、羟乙酯、2-乙基己酯

和丁酯；甲基丙烯酸；甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、苄酯、苯基乙酯、苯氧基乙酯、环氧丙酯和羟丙酯。可使用相同或不同类型的多种单体。当用羟胺化合物作为分子量控制添加剂时，不应使用含羧酸基的单体，因为他们会与羟胺化合物反应。

- 5 一种或多种单体的总用量约为 0.5-120 份/百份烯烃聚合物材料。优选的用量取决于所用的单体和聚烯烃主链的孔体积分数。

在接枝聚合时，单体也聚合成一定量的游离或未接枝聚合物或共聚物。本说明书中任何关于“聚合单体”的描述都包括接枝和未接枝的聚合单体。接枝共聚物的形态是：烯烃聚合物材料为连续相或基质相，包括接枝和未接枝的聚合单体为分散相。虽然不能直接测量聚合单体的接枝侧链的重均分子量，但接枝侧链的重均分子量(M_w)与未接枝的聚合单体的链的 M_w 有关，因为这两种情况下聚合条件相似。通过用经高能电离辐射照射过的烯烃聚合物材料接触液态乙烯基单体来制备接枝共聚物的方法更详细述于美国专利 5,411,994 中，引入本文作为参考。

10

本发明的接枝聚合反应在至少一种用于控制聚合单体分子量的添加剂即在烯烃聚合物主链上制造低 M_w 侧链的添加剂的存在下进行。这里的低 M_w 是指比在不存在分子量控制添加剂的情况下制造接枝共聚物时的聚合单体的 M_w 更低。添加剂的存在量约为 1-10,000 份/百万份单体，优选约为 100-5000 份/百万份单体，最优选约为 250-1500 份/百万份单体。

15

分子量控制添加剂可以是至少一种羟胺衍生物阻聚剂(PI)，例如 N,N-二乙基羟胺；N,N-二甲基羟胺；N,N-二丙基羟胺和 N-亚硝基苯基羟胺。N,N-二乙基羟胺是优选的。可使用一种以上的 PI，条件是所选的化合物不会互相反应。

20

分子量控制添加剂也可以是至少一种链转移剂，即硫代、硝基取代或卤代的脂族和芳族化合物，或脂族或芳族膦衍生物。合适的链转移剂包括例如十八烷硫醇；溴三氯甲烷；三甘醇二硫醇；苯硫醚；十二烷硫醇；二硫化 2,4,6-三甲苯基；苯硫酚；硫化氢；四溴化碳；四氯化碳；三溴乙酸；2,4,6-三硝基苯胺；2,4,6-三硝基苯甲醚；1,3,5-三硝基苯；苯膦和二乙基膦。可用一种以上的链转移剂，条件是所选的化合物不会互相反应。也可混合使用阻聚剂和链转移剂，条件是所选的化合物不会互相反应。

25

当用阻聚剂作为分子量控制添加剂时，接枝效率一般不小于不用添加剂控制的接枝效率。当使用链转移剂时，接枝效率通常比不用添加剂控制时低。所需的接枝效率由产品的最终用途来决定。

30

本发明的接枝共聚物可形成具有改进表面和内部形态的有用制品。由本发明的带有低Mw测量的接枝共聚物形成的挤出物和膜的表面比由带有高Mw侧链的接枝共聚物制成的产品表面光滑许多。低Mw侧链还使本发明的接枝共聚物它容易加工即均化，并改进了接枝共聚物的内部形态。当观察横截面时，接枝和未接枝聚合单体有更细小的区域，他们更均匀地分散在烯烃聚合物基质中，为最终产品提供了更均一的物理性质。

可用本领域中公知的方法来形成接枝共聚物，包括例如热成型法、注塑法、片材挤出法、型材挤出法和吹塑法。也可由这些接枝共聚物制成膜和纤维。本发明的接枝共聚物也能用作烯烃聚合物以及烯烃聚合物和非烯烃聚合物的掺混物的相容剂，并用作玻璃增强和矿物填充的聚烯烃的偶联剂。

全同立构指数定义为不溶解于二甲苯中的烯烃聚合物百分数。室温下溶解于二甲苯中的烯烃聚合物的重量百分数用以下方法测量，室温下在装有搅拌器的容器中，将2.5克聚合物溶解于250毫升二甲苯，于135℃下边搅拌边加热20分钟。将溶液冷却到25℃，同时继续搅拌，然后不搅拌静置30分钟，使固体沉淀。用滤纸过滤固体，通过用氮气流进行处理使残余溶液蒸发，并将固体残渣于80℃下真空干燥，直到恒重。室温下不溶解于二甲苯中的聚合物的重量百分数就是聚合物的全同立构指数。用此方法获得的数值基本上和用沸腾正庚烷萃取而测得的全同立构指数相等，后者根据定义构成聚合物的全同立构指数。

特性粘度在135℃的十氢化萘中测得。

接枝共聚物的熔体流动速率(MRF)按照ASTM D-1238，在230℃和2.16千克的条件下测量。

孔体积分数值由水银孔率检测法技术测量，它测量被颗粒吸收的水银体积。被吸收的水银体积等于孔隙体积。此方法述于Winslow, N.M.和Shapiro, J.J., "An Instrument for the Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration(由压汞法测量孔隙大小分布的仪器),"ASTM Bull., TP49, 39-44(1959年2月), 和Rootare, H.M., "A Review of Mercury Porosimetry(水银孔率检测法的回顾)," 225-252(Hirshhom, J.S.和Roll, K.H., Eds., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy(粉末冶金中的先进实验技术), Plenum出版社, 纽约, 1970)。表面积测量用JACS 60, 309(1938)中所述的B.E.T法进行。

重均分子量用凝胶渗透色谱法确定。接枝效率 $G=100 \times (C_0 - C) / C_0$ ，其中C和

C_0 分别是溶解的聚合单体部分的浓度和接枝共聚物总浓度(以二甲苯的 ppH 计)。

接枝和未接枝单体转化为聚合物的转化率等于反应器产物的总重量减去丙烯聚合物原料的重量,再除以原料单体的重量,并乘以 100。在本说明书中,如果没有另外指出,所有份数和百分数都以重量计。

5

实施例 1

本实施例显示了羟胺衍生物阻聚剂的存在与否对接枝共聚物性质的影响。接枝共聚物是通过在丙烯均聚物上接枝聚合聚苯乙烯或聚(甲基丙烯酸甲酯)而制成的。

10 用作主链聚合物的丙烯均聚物是 MFR(230°C, 2.16 千克)为 12 分克/分钟和室温时在二甲苯中的溶解度为 4%的丙烯均聚物,可由 Basell USA Inc. 购得。

用传送带使丙烯均聚物通过以 8 毫安射束电流工作的 1.5 兆电子伏的高频高压加速器(由 Radiation Dynamics Incorporated 购得)所产生的电子束。调节传送带的速度,提供 2 兆拉德的吸收表面剂量。密封的辐射室内的气氛主要由氮气组成,15 活性氧含量保持低于 0.004 体积%。辐射室处于环境温度(约 23°C)下。

将经辐射的丙烯均聚物(100 份)加入用氮气吹扫的夹套式反应器中。将热电偶、气动搅拌器和螺旋叶轮装上反应器。然后将反应器加热到 45°C。以 1ppH/分钟的速率加入苯乙烯(20 份/百份丙烯均聚物)(ppH)和二乙基羟胺阻聚剂(500 份/百万份苯乙烯)(ppm)的混合物。随着聚合反应的发生而放热,并且温度从 45°C 上升20 到 80°C。单体加入完毕后,温度在 80°C 保持一小时。将反应器加热到 140°C,并通入氮气流,除去残余的单体,并通过加热使未反应自由基失活。一小时后,将反应器冷却到 50°C,并取出接枝的聚合物。当不使用阻聚剂时,除了只在反应器中加入苯乙烯外,步骤和上述相同。

当用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为接枝单体时,接枝共聚物像上述那样用 20ppH25 MMA 制成。步骤中的唯一差别是在单体加入完毕后温度在 80°C 保持一小时后,要将反应器加热到 100°C。

当不使用阻聚剂时,除了只在反应器中加入甲基丙烯酸甲酯以外,步骤和上述相同。

在制成接枝共聚物后,在 450° F 的温度下使其通过 Haake 双螺杆挤出机,使30 产品均化。表 1 和下表中的“表面形态”是指从挤出机挤出的聚合物线料的表面外观。

聚合单体的未接枝链的 M_w 、接枝共聚物的 MFR 和从挤出机挤出的聚合物线料的表面形态的观察的测量结果示于表 1。

表 1						
单体	单体加入量 (pph)	阻聚剂 (ppm)	辐照剂量 (兆拉德)	M_w	MFR (分克/分钟)	表面形态
苯乙烯	20	无	2	600,000	5.6	粗糙
苯乙烯	20	500	2	200,000	6.2	光滑
MMA	20	500	2	153,000	11	光滑
MMA	20	无	2	421,000	10	粗糙

- 5 数据显示，当存在羟胺阻聚剂时，聚合单体的未接枝链的 M_w 比未用添加剂控制时低得多，MFR 更高，挤出的聚合物线料的表面形态有所改善。

实施例 2

- 10 本实施例显示了接枝聚合过程中 N,N-二乙基羟胺阻聚剂的用量不同对接枝共聚物性质的影响。接枝共聚物通过对丙烯均聚物接枝聚合聚苯乙烯而制成。

用丙烯均聚物作为具有以下性质的主链聚合物：球形，230℃和 2.16 千克时 MFR 为 10 分克/分钟，孔隙率为 0.44 厘米³/克，室温下有 96.5%不溶于二甲苯中， $M_w/M_n=5$ 。丙烯均聚物购自 Basell USA Inc.。

- 15 像实施例 1 所述的那样以 4 兆拉德的剂量辐射丙烯均聚物。除了单体加入量为 40pph 以外，聚苯乙烯接枝的丙烯均聚物像实施例 1 中所述的那样制成。每份试样中加入的阻聚剂量示于表 2。

像实施例 1 中所述的那样挤出接枝共聚物试样。单体转化为聚合物的%转化率、挤出的聚合物线料的表面形态说明和聚合单体的未接枝链的 M_w 都示于表 2。

表 2				
单体	阻聚剂(ppm)	转化率(%)	Mw	表面形态
苯乙烯	无	100	500,000	粗糙
苯乙烯	250	81.7	275,000	粗糙-砂质
苯乙烯	500	50	143,000	砂质
苯乙烯	1200	17	70,000	光滑

数据显示,随着阻聚剂量的增多,聚合单体的链的 Mw 降低,表面形态变好。

5 实施例 3

本实施例显示了 N,N-二乙基羟胺阻聚剂浓度的增加对聚合单体的未接枝链的 Mw 的影响。接枝共聚物通过对丙烯均聚物接枝聚苯乙烯而制成。用作接枝共聚物主链的丙烯均聚物和实施例 2 中所述的相同。

像实施例 1 所述的那样以 4 兆拉德的剂量辐射丙烯均聚物。用氮气吹扫反应
10 器,然后将经辐射的丙烯均聚物(100 份)加入实施例 1 中所述的夹套式反应器中。然后将反应器加热到 50℃。以 1pph/分钟的速率向反应器加入苯乙烯(15pph)和用量如表 3 所示的二乙基羟胺在丙酮(10 份/百份丙烯均聚物)中的混合物。单体加入期间温度保持 50℃不变。单体加入完毕后,温度在 50℃保持 15 分钟,然后加热到 140℃,通过加热使未反应的自由基失活。通入氮气流,除去残余单体。接着将反
15 应器冷却到 50℃,并从反应器中取出接枝聚合物。像实施例 1 中所述的那样挤出接枝共聚物试样。

聚合单体的未接枝链的 Mw 的测量结果、接枝效率和挤出的聚合物线料的表面形态说明都示于表 3。

表 3				
抑制剂 (ppm)	单体	Mw	接枝效率 (%)	表面形态
0	苯乙烯	260,000	95	粗糙
1000	苯乙烯	125,000	93	光滑
2500	苯乙烯	55,000	95	光滑
5000	苯乙烯	32,000	95	光滑
7500	苯乙烯	23,000	97	光滑

数据显示, 随着阻聚剂的浓度增加, Mw 降低。

5 实施例 4

本实施例显示了通过对丙烯均聚物接枝聚苯乙烯 (PS) 而制备接枝共聚物时, 链转移剂 (CTA) 的类型和用量对未接枝聚苯乙烯的 Mw、接枝效率 (Gr. Eff.) 和单体转化为聚合物的 % 转化率的影响。

10 用作主链聚合物的丙烯均聚物和实施例 2 相同。像实施例 1 中所述的那样以 4 兆拉德的剂量辐射丙烯均聚物。将该丙烯均聚物 (100 份) 加入实施例 1 所述的反应器, 并用氮气吹扫反应器。然后将反应器加热到 50℃。以 1pph/分钟的速率向反应器加入苯乙烯 (85pph) 和用量如表 4 所示的溴三氯甲烷的混合物。加入单体时温度保持 50℃不变。单体加入完毕后, 温度在 50℃保持 15 分钟, 然后在 1 小时内加热到 140℃。当温度达到 140℃时, 通入氮气流, 除去残余单体, 并通过加热使未
15 反应的自由基失活。接着将反应器冷却到 50℃, 从反应器中取出接枝聚合物。

当在十八烷硫醇的存在下进行聚合时, 进行相同的步骤。

测量结果示于表 4。表 4 中, 产品中的 pph 聚苯乙烯通过转化为聚合物的单体重量除以用作接枝共聚物主链的丙烯均聚物重量再乘以 100 而得到。

表 4			
CTA	Mw	Gr. Eff. (%)	转化率(%)
无	940,000	67	97
十八烷硫醇, 50ppm	845,000	67	97
十八烷硫醇, 500ppm	760,000	71	96
溴三氯甲烷, 50ppm	840,000	63	99
溴三氯甲烷, 500ppm	480,000	44	99

数据显示, 如果在制备接枝共聚物时使用链转移剂, 聚合单体的链的 Mw 比未用添加剂控制时低。

- 5 在阅读前述内容后, 本发明的其它特征、优点和实施方式对于实施的普通技术人员是显而易见的。从这一点看, 虽然非常详细地描述了本发明的具体实施方式, 但在不违背所述和所要求的本发明精神和范围的情况下可对这些实施方式进行改变和改良。