

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F255/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 90110065.X

[45]授权公告日 1999 年 4 月 28 日

[11]授权公告号 CN 1043145C

[22]申请日 90.12.21 [24]颁证日 99.3.11

[21]申请号 90110065.X

[30]优先权

[32]89.12.21 [33]US[31]07/454,228

[32]90.10.26 [33]US[31]07/604,553

[73]专利权人 黑蒙特股份公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 波罗·贾利

安东尼·J·丹尼古兰·Jr

珍尼·A·斯密丝

[56]参考文献

GB1278022 1972. 6. 1 CO8F25/00

GB1293810 1972.10. 1 CO8F1/00

GB1588625 1981. 4. 1 CO8F2/46

审查员 徐 健

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 吴惠中

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 制备烯烃聚合物的接枝共聚物的方法

[57]摘要

本发明揭示一种聚烯烃的接枝共聚物和制备所述接枝共聚物的方法。该方法包括辐照烯烃聚合物颗粒物料以及然后将该物料用乙烯基单体在液状下处理。烯烃聚合物中在辐照下产生的游离基存在时,整个过程被保持在无氧环境。由此防止聚合物降解。在最后步骤中,残留的游离基被减活以及去除任何未反应的单体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种制备烯烃聚合物的接枝共聚物的方法，其特征在于包括如下步骤：

(a) 颗粒烯烃聚合物材料于 10℃ 至 85℃ 温度下经高能电离辐射的辐照以产生游离基位置；

(b) 用基于所用的烯烃聚合物和乙烯基单体总重量的 5 至 80 重量 % 的至少一种能游离基聚合的乙烯基单体，对该经辐照的颗粒烯烃聚合物材料于最高为 100℃ 的温度下至少处理 3 分钟；

(c) 以任选的顺序同时或依次地：

(1) 减活在产生的接枝的颗粒烯烃聚合物材料中残留的游离基，以及

(2) 从所述材料中除去任何未反应的乙烯基单体；

该颗粒烯烃聚合物材料一直处于基本上非氧化的环境中，至少直至残留的游离基被全部减活完成后。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的用单体处理是将液滴湿气释放在搅拌的颗粒上。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的辐照过的颗粒材料用乙烯基单体于 10℃ 至 50℃ 的温度范围进行处理。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的(a)完成后，所述的(b)至少进行 2 小时。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的(a)的颗粒材料的孔体积分数至少为 0.04。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的乙烯基单体选自乙烯基取代的芳族、杂环和脂环类化合物，不饱和的脂肪酸类及其衍生物，不饱和的脂肪腈类、芳族和饱和的脂肪酸的乙烯基酯类，二乙烯基化合物类及其混合物。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述的乙烯基单体选自苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、丙烯酸和甲基丙烯酸的酯类，乙酸乙烯酯及其混合物。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于所述的单体为苯乙烯。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的残留的游离基通过于 110 °C 至 150 °C 加热接枝的烯烃聚合物颗粒而减活。

10. 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为丙烯均聚物或 1-丁烯均聚物。

11. 如权利要求 1 至 4 或 6 至 9 中任何一项所述的方法, 其特征在于所述烯烃聚合物材料为聚合的颗粒状烯烃聚合物材料, 具有下列特性: (a) 孔体积分数至少为 0.07, 其中 40 % 以上的孔的直径大于 1 微米; (b) 表面积至少为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$; (c) 重量平均直径为 0.4-7mm。

12. 如权利要求 1 至 4 或 6 至 9 中任何一项所述的方法, 其特征在于所述烯烃聚合物材料为聚合的颗粒状丙烯聚合物材料, 其孔体积分数至少为 0.20, 其中 90 % 以上的孔的直径大于 1 微米。

13. 用如权利要求 1 至 9 中任何一项所述的方法制得的产品, 其特征在于在所述材料中聚合的乙烯基单体的重量百分数为 10 % 至 70 %。

说明书

制备烯烃聚合物的接枝共聚物的方法

本发明涉及通过游离基引发的接枝聚合制备接枝的烯烃聚合物。同时，本发明涉及制备聚烯烃接枝共聚物的方法，以及更具体地涉及采用高能离子辐照在烯烃聚合物上于游离位置接枝聚合单体的制备方法。

对聚丙烯的接枝共聚物的兴趣，人们已有了相当长的时期，因为它们能够具有通过单体或单体类的均一或共聚分别地在聚丙烯骨架上产生接枝的聚合物的某些性能。这些接枝共聚物中有些为通常不配伍聚合物混合物或合金类的比例中作为配伍剂是有用的。

通常地，聚丙烯接枝共聚物既可以通过高能离子辐照在聚丙烯上形成活性位置在可接到活性位置的单体存在下或可以接着用单体处理的方法制备。辐照作用产生于丙烯聚合物中的游离基作为单体聚合的引发剂，同时作为接枝的活性位置。

许多已有技术涉及可聚合的单位类辐照，在聚丙烯上说明该方法应用于已成型的如：薄膜、细丝、纺织品以及诸如此类。上述有些文献采用粉末或颗粒形式作为接枝共聚的基质制备的，注意尚未集中到可以接受的效果，该接枝加工条件可能不具有导致接枝共聚物的那些性质，而它的可加工性的确定是重要的。作为例子，揭示在已知技术中的某些条件引起聚丙烯的骨架长度激烈降低，而其它的导致交联。这类的情况是不能接受的。例如当接枝共聚物为呈颗粒形状时，它必须经受熔融加工以形成各种类型的制品。

美国专利 3,058,950 涉及通过采用高能辐照，在聚烯烃基质上制备 N-乙烯基-3-吗啉酮的易染色的接枝共聚物，作为预成型的、预

制的制品所用的聚烯烃，它具有所需的性能和显著的优点。该文献同时声称通过所述方法制备的非预制的接枝共聚物可以采用任何所需的技术与为此目的通常的聚合物转变为成型的制品。接枝方法的特点作为其优点包括在溶剂或分散剂中稀释该单体，在单体溶液或分散浴中浸渍该聚烯烃聚合物基质，以及充满单体的聚烯烃基质经受高能辐照场。这些技术表现出无法判明揭示的一个或多个条件作为可用的，即使是有利之处，在接枝共聚过程中可能在接枝共聚物在可加工性和/或应用性能上具有有害影响。

根据美国专利 3,714,083，聚丙烯粉末在空气中于低于 5 °C，较佳地在一 20°至一 40°的温度范围被辐照，以及然后置于二乙烯基苯在一种诸如甲醇的溶剂中的稀释溶液中。较高的辐照温度据说引起均聚物形成的优势，而辐照高于 5Mrad 声称是不必要的，因为即使当低至 5 °C 或更低，据说发生过量的聚丙烯的断裂和降解。

氧在第一阶段或辐照的整个接枝过程的其它阶段的影响已在已知技术中逐个地加以说明。例如，描述在美国专利 3,201,336 中的方法，聚丙烯较佳地呈半制品或成品形式，在氧的存在下经受高能离子辐照，以及然后该辐照的聚合物在逐个阶段中与不同的单体接触以在聚丙烯躯干上产生不同的支链。氧的存在据说形成将发生接枝的活性中是所需要的。氧，被说成为聚合的抑制剂，在单体与聚合物接触期间，较佳地不存氧。

在美国专利 3,188,165 中，受用惰性气体的气氛或空气和水一封包单体处理过的基质，在辐照期间以防止降解，这种降解在空气存在下或所揭示的潮气存在下辐照时，可偶然地观察到。

美国专利 3,314,904 描述了混合(a) 苯乙烯，或苯乙烯和丙烯腈在聚乙烯或聚丙烯上的接枝共聚物，以及(b) 可相容的橡胶以产生一种“塑胶”。该接枝共聚物首先将聚烯烃经过高能离子辐照“活化”以及然后将辐照的聚合物与单体接触，并将该混合物经历聚合

条件。单位重量大表面积的线状聚丙烯被推荐作为基质。Pro-fax6501 丙烯均聚作为典型的类别。为了保持接枝可能性，辐照的聚丙烯被保持在冷的和惰性气氛中直至装入接枝反应器中。在接枝共聚物中苯乙烯或苯乙烯/丙烯腈的最大含量为 75—95% (重量)，将辐照过的聚丙烯与单体的稀释溶液在提升的温度下搅拌一个长的周期，该单体的转化，即：单体消耗于形成接枝共聚物的数量是低的。

东德专利 135,499 描述一种辐照接枝方法。通常地，它包括将一种或多种液体单体由载体气体以气相进入与聚烯烃粉末或颗粒接触，用载体气体将未反应的单体从反应区域基本上除去。该单体蒸汽可在辐照完成后导入或辐照开始前以及辐照和单体蒸汽导入可以一起进行。同时，附加的单体蒸汽可以在辐照完成后导入。通过该方法由聚丙烯和苯乙烯和丙烯腈蒸汽制备的产物为丙烯和苯乙烯/丙烯腈的接枝共聚物的混合物。该接枝被发生在聚丙烯颗粒的外表面上。

一种在烯烃聚合物为原料上，如聚合的或未加工的形态上，即：在原来的聚合物上完成可聚合的单体的辐照接枝的方法是需要，它是最小降解或减粘裂化和不导致聚合物基质的交联的方法。降解对聚合物的分子量具有不良影响，而交联对聚合物起不利的作用，或破坏聚合物熔融可加工性。换言之，该方法可产生一种聚烯烃接枝共聚物其中的烯烃聚合物骨架的分子量和接枝共聚物的熔融可加工性与形成它的那些烯烃聚合物起始原料不相上下。另外，该方法可产生一种并不导致接枝共聚物具有的熔体流动速率由于贮存因游离基存在而引起增加。进一步地一种相对容易操作的接枝共聚方法是需要的，它以一种有效的方法利用接枝单体，使得在聚合(单体)接枝的烯烃共聚物的形成时消耗在接枝单体的均聚物的形成最小，由此它比流行的方法更为经济。

同时，需要一种以颗粒形态的聚烯烃在整个颗粒具有均匀分布

的接枝共聚单体的接枝共聚物。具有均匀分布的接枝共聚物的有利之处在于它们提供的接枝的烯烃聚合物产物由于其性能不受在接枝的烯烃聚合物颗粒中存在的相对大体积的基本上未反应的烯烃聚合物的影响，而在传统的接枝聚合方法中因为单体基本上发生接枝在烯烃聚合物颗粒表面，于是产生环绕在基本上未接枝的烯烃聚合物芯子的接枝的聚合物壳。

本发明提供一种通过游离基引发接枝形成的均匀接枝的颗粒烯烃聚合物材料，以及至少一种乙烯基单体，在作为聚合的颗粒烯烃聚合物材料的游离基位置上的聚合，所述的作为聚合的颗粒烯烃聚合物材料具有：(a)孔体积分数至少约为 0.07，其中大于 40% 的孔具有大于 1 微米的直径；(b)表面积至少为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ；以及(c)重量平均直径约在 0.4 至 7mm 的范围。该聚合的乙烯基单体(类)接枝在作为聚合的颗粒烯烃聚合物材料上的数量为从约 10% 至 70%，较佳地为约 10% 至 50%(相对于接枝的烯烃聚合物产物的总重量)，而该接枝聚合物为良好和均匀地分布在整个的接枝的烯烃聚合物材料的颗粒上。

在另外的具体实例中，本发明提供一种制备烯烃接枝共聚物的方法，包括如下步骤：

(a) 于 10°C 至 85°C 温度下经高能电离辐射辐照颗粒烯烃聚合物材料以在烯烃聚合物材料中产生游离基位置；

(b) 用基于所用的烯烃聚合物和接枝单体总重量的约 5 至 80 重量% 的至少一种可游离基聚合的接枝单体对该经辐照的颗粒烯烃聚合物材料于最高约 100°C 温度下处理至少约 3 分钟；

(c) 同时或依次地以任选的顺序进行：

(1) 基本上减活所有在接枝的颗粒烯烃聚合物材料中的残留的游离基，以及

(2) 从所述的材料中除去任何未反应的乙烯基单体；

整个所述的步骤，该颗粒烯烃材料被保持在基本上非氧化环境中至少直至残留的游离基减活完成后。

本发明的接枝的烯烃聚合物产物通过参考以下的附图加以说明，其中：

图 1 为 125 倍的实施例 8 的均匀接枝的作为聚合的丙烯均聚物产物的颗粒横截面的相衬的显微照片，标号 1、2 和 3 所示光亮区域，为整个颗粒中富于聚苯乙烯接枝的丙烯均聚物材料，以及

图 2，为 125 倍的实施例 38 的接枝的通常的丙烯均聚产物的颗粒横截面的相衬的显微照片，标号 4、5 和 6 所示的光亮区域的基本上围绕颗粒芯子周边富于聚苯乙烯接枝的丙烯均聚物材料，于是环绕颗粒丙烯聚合物芯子形成一层壳。标号 7 所示的黑暗区域，基本上为未接枝的丙烯均聚物。

在本说明书中除了另有说明外，均采用重量份数和重量百分数。

用在本发明制备烯烃聚合物的接枝共聚物方法中的烯烃聚合物材料为 (a) 线型或支链的 C_2-C_8 1-烯烃均聚物，(b) 线型或支链的 C_2-C_8 1-烯烃与不同烯烃选自包括乙烯和 C_2-C_{10} 1-烯烃的无规共聚物，其中，当不同的烯烃为乙烯时，最大的聚合的乙烯含量约为 10%，较佳地约为 4%，而当烯烃为丙烯和 C_4-C_{10} 1-烯烃时，其最高的聚合的含量约为 20%，较佳的约为 16%，而当烯烃为乙烯和不同的烯烃为 C_3-C_{10} 1-烯烃时，其最高的聚合的含量约为 10%，较佳地约为 5%；(c) 线型或支链的 C_3-C_8 1-烯烃的三元聚合物和不同的烯烃选自包括乙烯和 C_4-C_8 1-烯烃的组，其中，当乙烯为不同烯烃的一种时，最高的聚合的乙烯含量约为 5%，较佳地约为 4%，而当该烯烃为 C_4-C_8 1-烯烃时，不同的 C_4-C_8 1-烯烃的最大的聚合的含量约为 20%，较佳地为 16%；或者 (d) 为 (a) 的均聚物或 (b) 的无规共

规共聚物(i)用自约 10 至 60% 的具有乙烯含量约为 7 至 70%, 较佳地约 10 至 40%, 最佳地具有乙烯含量约 7 至 40% 的乙烯-丙烯橡胶冲击改性(ii)具有乙烯含量自 30 至 70% 的乙烯/丁烯-1 共聚物橡胶(EBR)冲击改性的(iii)具有丁烯-1 含量自 30 至 70% 的丙烯/丁烯-1 共聚物橡胶(PBR)冲击改性的,(iv)具有乙烯含量自 30 至 70% 和二烯含量自 1 至 10% 的乙烯/丙烯/非-共轭二烯单体橡胶(EPDM)冲击改性的,(v)具有丙烯含量自 1 至 10% 和丁烯含量自 30 至 70% 或者丙烯含量自 30 至 70% 而丁烯含量自 1 至 10% 的乙烯/丙烯/丁烯三聚单体橡胶(EPBR)冲击改性的。

可用在制备上述烯烃聚合物材料的 C_2-C_{10} -烯烃包括: 乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、3-甲基-1-丁烯、3,4-二甲基-1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-己烯、1-庚烯以及诸如此类。

可用在制备所述的烯烃聚合物材料的 C_3-C_{10} -烯烃包括线型或支链的烯烃, 诸如上述所列的至少为 3 个碳原子的 C_2-C_{10} -烯烃。

当烯烃聚合物为乙烯均聚物时, 它具有 $0.91g/cm^3$ 或更大的比重, 而当烯烃聚合物为乙烯和 $C_3-C_{10}\alpha$ -烯烃的共聚物时, 它具有 $0.91g/cm^3$ 或更大的比重。合适的乙烯共聚物类包括乙烯/丁烯-1、乙烯/己烯-1 和乙烯/4-甲基-戊烯。该乙烯共聚物可以是 HDPE 或 LLDPE, 以及该乙烯均聚物可以是 HDPE 或 LDPE。典型的 LLDPE 和 LDPE 具有 $0.91g/cm^3$ 或更大的比重而 HDPE 具有 $0.95g/cm^3$ 或更大的比重。

冲击改性的烯烃聚合物的制备可以首先通过聚合 C_2-C_{10} -烯烃以形成所述的烯烃均聚物, 或通过一种烯烃与选自 C_4-C_{10} -烯烃的不同的烯烃共聚, 以及然后在反应器或一系列反应器中相关的单体在所述均聚物的存在下聚合。分别制备的相关的聚合物的机械的混合物也可用在本发明方法的操作中。

乙烯、丙烯和 1-丁烯的均聚物和无规共聚物为较佳的。对乙烯来说，HDPE 和 LLDPE 为较佳的。

用于本发明方法的烯烃聚合物的合适的颗粒形状包括粉末、薄片、颗粒、圆球、立方体以及诸如此类。在本发明方法中至少具有约 0.07 孔体积部分的圆粒形状为较佳的。

根据本发明的方法，聚合物暴露于乙烯基单体（类）前，在颗粒烯烃聚合物材料上通过辐照形成游离基或活性位置。尽管没有单体存在下辐照，是其优点有利于逐渐由各种单体至单体的程序。在苯乙烯的情况下，在没有单体的存在下辐照，有利于较高的单体转化和较少的溶剂可萃取的部分，表明较少的苯乙烯单体均聚化。

该烯烃聚合物材料用高能离子约以 1/分至 1×10^4 /分 Mrad 的剂量辐照一个足以形成游离基中间体的周期，而辐照不足，引起聚合物的凝胶化。用于形成在烯烃聚合物材料上的离子辐照，应具有贯穿被辐照的烯烃聚合物材料的足够的能量。该能量必须是足以电离分子结构和激发原子结构，但不足以影响原子核。该离子辐照可以为任何种类的，但大多数实际应用种类包括电子和伽玛射线。较佳地为由电子发生器产生的具有 500—4,000 千伏的加速能量的电子束。用约 1—12Mrad 离子辐照剂量较佳地至少约 2Mrad，通常以约 2—5000Mrad/分的输出的剂量速率达到该接枝水平满意的结果。在较高的剂量（在切实可行的范围内）给出单体附加的水平并伴随得到较高的接枝水平和效率。

术语“rad”通常定义为每克辐照的材料吸收 100 尔格的能量的离子辐照的数量，（不论是何种辐照能量）。此处所述的实际应用的方法，用众所周知的传统的剂量计测定离子辐照的能量吸收，该测量装置中包含一种辐照敏感性染料的纤维条的能量吸收敏感机构。因此，此处用的“rad”的意义为剂量计的每克该纤维在吸收相当于 100 尔格的离子辐照的数量以代替颗粒物料的床或层形式的被辐照

的颗粒烯烃聚合物材料的表面。

该辐射过的烯烃聚合物材料的颗粒被保持在非-氧化气氛中(参见下面),用至少一种液体或溶液的乙烯基单体处理(选择性地用一种合适的稀释剂稀释),较佳地以控制的速率加入通过该液体单体或单体溶液,和/或分散它在该辐照过的颗粒上,将物料搅拌或通过任何合适的传输装置传输该物料,而最佳地通过释放一种细雾或喷洒至少一种单体在辐照的颗粒材料上,而该颗粒呈运动的,既相对的彼此运动也可相对于该单体被释放或被分散的点运动。以这种方式导入单体有利于其分散,良好的分散有助于接枝反应的速度。较佳地,被搅拌的颗粒物料通过采用一种流动床或机械搅拌的床,或者通过传送带装置传送运动的物料。为了防止颗粒的凝集以控制的速率将从约 5 至 80% 重量的乙烯基单体(基于烯烃聚合物材料和乙烯基单体总重量)加至聚合物材料中。

当被加入的液体体积相对地少时,控制单体加入速率和聚合物材料的搅拌对良好的分散特别重要,当被加入的流体体积是大的时,而热的控制和保持自由流动是特别重要的。在某些方面,辐照过的烯烃聚合物材料与单体的最佳接触方法为“干”的技术特征,由于当基本上干的颗粒烯烃聚合物材料被暴露于单体的细雾时,由此,通过颗粒材料以一种逐步的速率吸收该单体。

该乙烯基单体,如果需要于室温可以单用或用与对颗粒聚合物材料是惰性的和通过游离基不能聚合的溶剂或稀释剂的结合物。如果在室温为固体时,该乙烯基单体可用在一种如上述所说的惰性的溶剂中的溶液。可以采用纯单体、稀释的单体和/或溶解的单体的溶液的混合物,尤其是采用二种或多种单体时。在所有情况下,无论有无溶剂或稀释剂存在,用于处理颗粒烯烃聚合物材料的乙烯基单体的用量为上述给定的范围即:为约从 5 至 80% 的基于单体含量。

用于单体的稀释剂,约为少于 70%,较佳地约为 50% 而最佳地

不大于 25% 的重量(基于单体和稀释剂的重量),以防止过份降低单体的转化。同样的理由应避免溶解单体所需用的溶剂的过量。

用在本发明方法操作中的溶剂和稀释剂为上述说明的惰性的化合物并具有小于 1×10^{-3} 的链转移常数。合适的溶剂和稀释剂包括酮类,诸如:丙酮,醇类,诸如:甲醇;芳香烃类,诸如:苯和二甲苯;以及脂环烃类,诸如:环己烷。

在本发明的方法中该辐照过的颗粒烯烃聚合物材料在其中存在游离基的时被保持在一种基本上非氧化气氛中,即在惰性气体中。同时在游离基形成期间该烯烃聚合物材料也保持在此气氛中。其理由在于暴露在氧化气氛时,如:空气中,该游离基被转化成过氧基,它断裂或降解聚合物材料,于是引起分子量的基本上的降低,伴随着熔体流动速率的增加。另外,用某些单体,如:苯乙烯和甲基丙烯酸丁酯在辐照过的聚合物处理期间,大量的空气的存在干扰接枝聚合本身。由此,聚合物的辐照基本上在非氧化气氛中进行,接着辐照的颗粒用乙烯基单体(类)处理。

同样,用单体处理完成后存在于烯烃聚合物材料中的残留的游离基,较佳地必须在该颗粒暴露于空气或其它氧化气体时通过颗粒的加热被完全减活,反之,产物将缺乏贮藏稳定性,即:接枝的聚合产物的降解将随着时间发生。因此,直至游离基被减活前,避免将接枝的颗粒暴露于反应器以及任何连结的传送线中的氧化环境。

在另一方面,虽然需要减活残留的游离基,但在接枝发生前必须避免减活,因为这些游离基在乙烯基单体聚合反应中需要起引发位置的作用。由于游离基加热减活时,如在约 110°C 和以上的温度减活时,必须小心地控制接枝聚合过程中的温度,以有利于在辐照的烯烃聚合物材料和单体之间保持较高度度的反应性,否则可能碰到在升高温度的同时,抑制游离基减活的趋势。

在许多情况中接枝聚合反应如果在室温下进行在约 30—60 分

钟完成。当聚合物升高温度时，由于在某些情况中可能发生由于反应的温升，一直升至约 80℃。在辐照阶段采用低于环境的温度并无优点，而在该阶段的温度理所当然地在约 10℃至 85℃是较佳的。在接枝聚合阶段也采用为约从 10℃至 100℃的温度，但较佳的温度为约从 10℃至 70℃，最佳的温度为从约 10℃至 50℃。

辐照期间颗粒烯烃聚合物材料被辐照的最高温度以及接枝聚合阶段的最高温度将取决于聚合物材料的熔点。应该避免熔融，在这些阶段的聚合物材料的温度较佳地将低至约为例如聚合物熔点的至少 20℃。在这种情况下，例如：1-丁烯聚合物，辐照和接枝聚合温度较佳也应不超过约 85℃。

最好用产生在辐照阶段的游离基，同时为了操作的理由，较佳地，该辐照的聚合物，直接地从辐照室输送到接枝聚合反应器。然而，在辐照和接枝聚合阶段，于室温提出的时间从约 2 至 30 分钟，甚至长至 2 小时是无妨碍的。但是，为了避免扩大游离基的衰变，应让其不超过 2 小时(于室温)，在消除前将辐照过的聚合物进入接枝聚合反应器。典型地提出时间为约 2 分钟至 10 分钟。

用在此处的“基本上非-氧化”一词表示在游离基减活前被辐照的烯烃聚合物材料的环境或气氛，意味着环境中的活性氧浓度，即：该氧的浓度将呈与在辐照过的材料中的游离基反应的形式，为少于约 15%，较佳地约为 5%以及更佳地约少于 1%的体积，活性氧的最佳浓度为 0.004%(体积)或更低。在这些限制中，可用任何的气体或气体混合物，诸如：氮、氩、氦和二氧化碳对在烯烃聚合物材料中的对游离基氧化惰性的气体。

用于本发明的乙烯基单体类，可以为通过游离基被聚合的任何单体的乙烯基化合物，其中乙烯基 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-$ ，式中 R 为 H 或甲基，被连结至直链或支链的脂肪链或者连结至取代的或非取代的芳香的、杂环的或脂环的环上，呈单或多环化合物。典型的取代基可以为

烷基、羟烷基、芳基和卤素。通常的乙烯基单体将是以下类别的一种：
(1) 乙烯基取代的芳香的、杂环的、或脂环的化合物，包括：苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯酮、乙烯基呋唑以及其类似物，即： α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、甲基氯代苯乙烯、甲基乙烯基吡啶和乙基乙烯基吡啶；(2) 芳香的和饱和的脂肪酸类包括乙烯基甲酯、乙烯乙酸酯、烯丙基乙酸酯、乙烯氯乙酸酯、乙烯氰基乙酸酯、乙烯丙酸酯以及乙烯苯甲酸酯；和(3) 不饱和的脂肪腈类羧酸类及其衍生物，包括：丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸，丙烯酸酯类诸如：丙烯酸的甲酯、乙酯、羟乙酯和丁酯，甲基丙烯酸、乙基丙烯酸和甲基丙烯的甲酯、乙酯、丁酯、苄酯、苯乙基酯、苯氧乙酯以及甲基丙烯酸羟丙基酯类和马来酸酐。可游离基聚合的二烯基化合物诸如在游离基聚合条件下并不趋于内部交联的丁二烯和异丙二烯也可使用。并可采用由相同或不同类别多种单体。

在可以采用的各种乙烯基单体中，苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为较佳的。通过本方法二种或多种单体可被同时接枝在烯烃聚合物材料上，以产生不同均聚物接枝的或共聚物接枝的或二者根据采用的单体的相对活性接枝在烯烃聚合物骨架上。 α -甲基苯乙烯和马来酸酐将接枝，但并不均聚。于是，它们必须用在与其它乙烯基化合物的它们共聚的组合物以及具有较大游离基引发聚合倾向的，诸如苯乙烯的组合物中。

在本方法中所达到的接枝水平取决于许多因素，包括用于辐照阶段的辐照剂量(测定产生的游离基位置的数目)，用于处理该辐照过的烯烃聚合物的单体的数量，以及该单体进行处理的温度和时间。其它的因素，例如：烯烃聚合物颗粒尺寸和孔隙度，所用的单体与该聚合物接触的速率，也影响其接枝水平，有一些既影响接枝聚合发生在表面上也影响整个聚合物颗粒的均匀度，其它的影响链长度和均聚物形成的程度。于是，这些变量的选择将制备出所需的接

枝水平，在接枝共聚物中聚合的乙烯基单体直至约 50% 的水平（基于接枝的烯烃聚合物产物的重量）为较佳的。于给定的接枝反应温度和单体的添加水平下，较高的辐照剂量有利于较高的接枝水平和接枝效率。反之，在相同的剂量条件和接枝反应温度下，较高的单体添加水平有利于较高的接枝水平。

同时，用具有较高结晶程度，（通过 X-射线衍射测定测定至少约为 30% 为较佳的）烯烃聚合物，得到较高的接枝水平。如此的聚合物较少受其中游离基快速减活的支配，减活过程在聚合物的非一晶相中比在结晶相中较快。商业的结晶聚丙烯的结晶度约为 60% 和更高。

辐照过的烯烃聚合物材料与单体接触应至少保持大约 3 分钟，较佳地半分批加工法中至少约为 10 分钟，以及在连续加工法中较佳地至少约为 30 至约 60 分钟。在给定的剂量和单体加入水平下，较长的接触时间直至最大的接触时间将产生较高的接枝水平，（可以由不同的剂量、单体类和单体加入水平而异）。通常地，多于约 3—4 小时是不需要的。

接触时间以单体馈入速率表示为较好。在本方法中，单体的馈入速率可低至所必需的，通常地最小的量将由装备的能力和经济学上的考虑而决定。该速率至少可采用约 0.1pph/min，较佳的速率为从约 1.5 至约 65pph/min，最佳的为约从 2.0 至约 60pph/min。

在烯烃聚合物材料用单体处理后，该产生的接枝共聚物，仍保持在基本上非-氧化环境中，较佳地通过加热加以处理，使其中的所有残留的游离基基本上完全减活。这样基本上消除接枝其聚物由于它暴露于空气中形成过氧基的可能性，该过氧基能导致聚合物的减粘裂化或降解。在大多数情况中，减活温度将至少为约 110 °C，较佳地至少约为 120 °C。其温度可以采用高达约 250 °C，较佳的减活温度选择为低于接枝聚合物的熔点，通常地，聚丙烯的接枝共聚物的

最高熔点温度约为 150 °C，而聚丁烯的接枝共聚物的最高熔点温度约为 100 °C。于是，聚丙烯的接枝共聚物的较佳的减活温度为从约 120 °至 150 °C，而聚丁烯的接枝共聚物的为约从 85°至 100 °C。通常地，于减活温度下加热至少约 20 分钟是适宜的。游离基的减活也可通过采用一种添加剂，其功能作为一种游离基捕集剂，如用甲基硫醇完成。

任何未反应的乙烯基单体现可以在游离基减活前或者以后或者在减活的同时，从接枝共聚物中被除去。如果除去在减活前或者在减活期间进行，基本上保持一个非一氧化环境。在一个较佳的具体例子中，该单体于选定的减活温度，例如对于聚丙烯接枝共聚物约为 140 °C 通过氮气或其它惰性气体从接枝共聚物中被除去。在连续方法中，该接枝共聚物可传输至一流动床并于选定的温度通过加热减活，而被冷凝的出口气体通过充氮气以除去单体。

本发明的接枝的烯烃聚合物材料，由至少一种乙烯基单体在作为聚合的或者具有重量平均直径约为 0.4—7mm、表面积至少为 0.1m²/g，和孔体积分数至少约为 0.07 即孔的体积为 7%，而在其颗粒中多于 40% 的孔的直径大于 1 微米的以颗粒形状的原始的烯烃聚合物上于游离基位置通过游离基引发接枝聚合制备。较佳地，在颗粒中多于 50% 的孔具有大于 1 微米的直径，在颗粒中多于 90% 的孔具有大于 1 微米的直径为最佳的。孔体积分数较佳地至少为 0.12，最佳地至少为 0.20。孔体积至少为 0.07 和在颗粒中多于 40% 的孔具有超过 1 微米的两者主要用作为本发明的接枝的烯烃聚合物材料的制备。具有孔体积和孔尺寸的组合的这类作为聚合的或原始的烯烃聚合物材料至今商业上尚未能被买到。在这类烯烃聚合物材料中乙烯基单体接枝和聚合发生在整个颗粒材料的内部以及其外部表面，导致接枝共聚物基本上均匀分布在整个烯烃聚合物颗粒中。除了这些材料外，商业上可购到的以颗粒形状的乙烯和丙烯聚合

物，由于它们基本上没有作为生产本发明的接枝的烯烃聚合物产物所需的孔直径和大的孔的体积分数的组合，尽管这些具有值得考虑的高的表面积和高孔隙度，但不能提供具有内部接枝聚合的和接枝共聚物均匀分布的接枝共聚物。

在本发明的接枝的丙烯均聚物和通过接枝聚合在通常的小的孔直径、低孔隙度聚丙烯均聚物颗粒上的接枝的丙烯均聚物之间的显微结构的差别，可参见附图得出。在图 1 中，表示本发明的接枝的丙烯均聚物颗粒，即：实施例 8 的产物的颗粒，高聚苯乙烯浓度的区域即：聚苯乙烯接枝在丙烯均聚物，可看出不仅在颗粒表面而且在整个和深入至颗粒的内部。在这些区域中聚苯乙烯的存在通过 Fourier Transform IR 扫描显微镜装置被证实的。由典型的商业上可购买到的颗粒丙烯均聚物材料制备的实施例 38 的产物的颗粒中，高的聚苯乙烯水平基本上限制在环绕颗粒的外表面的区域，如图 2 中所示。在该颗粒内部的苯乙烯含量即使有也是极低的，表明丙烯均聚物芯子基本上未接枝。通过 IR 扫描显微镜证实即：扫描显示该颗粒的内部并不显示任何聚苯乙烯含量。

另外对于辐照，可以用一种有机化合物，用它处理在颗粒烯烃聚合物中产生游离基或活化位置，它是一种游离基产生聚合的引发剂并在采用的温度下具有分解半衰期为约从 1 至 240，较佳地为约从 5 至 100 以及最佳地为约从 10 至 40 分钟。有机过氧化物以及尤其是那些产生烷氧根类的、构成引发剂的较佳的类别。也可采用诸如：偶氮二异丁腈的偶氮化合物。无机过氧化物虽然不是较佳的也包括在本发明的范围中。并可以采用二种或多种具有相同或不同半衰期的引发剂。

本发明的方法可采用具有孔体积部分低至约 0.04 的任何颗粒烯烃聚合物材料制备接枝的烯烃聚合物。然而，在具有孔体积分数至少为 0.07 其中多于 40% 的孔具有大于 1 微米的烯烃聚合物上实

施接枝聚合为较佳。用在本发明方法中的烯烃聚合物为具有孔体积分数至少约为 0.20 其中多于 90% 的孔具有大于 1 微米，表面积至少为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以及重量平均直径在约从 0.4 至 7mm 为最佳。

以下实施例将对本发明的接枝的烯烃聚合物，及其制备方法加以说明。在实施例中的模塑的聚合物或共聚物，它是通过注塑颗粒产物以下述条件分二阶段制备的：喷嘴温度 232°C 、机筒温度为约 230°C 、第一步注射时间 10 秒钟，第二步注射时间：10 秒钟，模具入口水温： 66°C ，冷却时间：20—30 秒，开模时间：2 秒。

此处得到的孔体积部分值，为采用水银测孔技术通过该颗粒吸收水银的体积测量的。水银吸收的体积相当于孔的体积。

表面区域通过 B、E、T 方法测量。

实施例 1

本实施说明本发明的接枝的烯烃聚合物及其制备方法。

(a) 聚合物的辐照：

一种细分的多孔丙烯均聚物(自 HIMONT Italia S. P. A 商业上可购到的 LBD—520A)，具有以下特性：标称熔体流动速率(ASTM 方法 D1238—82，条件 2) $22.7\text{dg}/\text{min}$ ；特性粘度[J. H. Elliott 等方法) J. Applied Polymer Sci. 14, 2947—2963(1970)—聚合物于 135°C 溶解在十氢萘中]； $1.89\text{dl}/\text{g}$ ；在二氯甲烷中可萃取性：20%(重量)；表面积(B. E. T)： $0.38\text{m}^2/\text{g}$ ；重量平均直径： 1.88mm 以及孔体积百分数(水银计孔方法)：0.45。在多孔粒子中大于 90% 的孔的直径在 1 微米以上。

将基本上没有游离活性氧的聚丙烯(270g)置于移动的运输带上形成约 2cm 厚度的粉层，该运输带通过由 2Mev Van de Graaff 发生器于 312 微安光电流操作产生的电子束。将运输带速度调节至产生 4Mrad 的吸收表面剂量，剂量率约为 $30\text{Mrad}/\text{min}$ 。包围辐照室的环境或气氛基本上由氮气组成。其活性氧含量被保持在至少小于 0.004%(体积)。该辐照室在

环境温度(约 23℃)下。

(b) 与接枝单体的处理：

将幅照过的聚丙烯从幅照室传送至于环境温度(23℃)的接枝聚合反应器中，在搅拌下喷入 30g 液体苯乙烯单体(苯乙烯占苯乙烯和聚丙烯总重量的 10%)，拌和的粉末以约 60ml/min 的速率加入。由于在接枝聚合反应器和从幅照室至接枝聚合反应器的输送幅照过的颗粒的传输系统中保持着氮气环境或气氛，所以该活性氧含量为小于 0.004%(体积)。聚丙烯经电子束幅照至用它与苯乙烯单体处理之间经历的时间约 2 分钟。

该聚合物粉末经与单体处理由于反应放热升高温度约 20℃，将苯乙烯—聚丙烯混合物继续搅拌 30 分钟。

(c) 残余游离基的减活：

接枝聚合反应完成后，反应器内容物用加热的氮气(通过电热罩提供)吹至 140℃，并保持 140℃30 分钟，氮气的流速高至足以提供充分热交换最小的加热时间以及除去任何存在的未反应苯乙烯单体的充分程度的物料传递。留在反应器中的自由流动的固体产物重约 295g。该产物红外分析表明它的聚苯乙烯含量为 8.4%(重量)，在未反应的苯乙烯单体它的含量小于 25ppm。用二氯甲烷于 65℃在 Soxhlet 萃取后保留的产物的不溶部分经红外分析表明聚苯乙烯—接枝的聚丙烯的聚苯乙烯的含量为 8.8%(重量)，该产物在二氯甲烷中溶解度为 2.1%(重量)，萃取的溶解部分含有低分子量的聚丙烯、低分子量的聚丙烯接枝的聚苯乙烯和苯乙烯均聚物。二氯甲烷溶解部分的总的聚苯乙烯含量为 11.3%(重量)，通过物料平衡表明为苯乙烯均聚物它仅是一小部分。

作为聚合的接枝共聚物的熔体流动速率(MFR)为 324dg/min。该接枝共聚物的 MFR 和起始作为聚合的聚丙烯的上述给出的 MFR，通过模塑的聚合物测定。用于测量这些聚合物 MFR 以及以下

所有所述的实施例中的 MFR 的方法，描述在 ASTM D — 1238 条件 L 中。

在表 1 中给出该接枝聚合物测试结果以测定它的强度性能，同时给出 (a) 具有相同聚苯乙烯含量的作为接枝共聚物的聚丙烯和聚苯乙烯的物理混和物以及 (b) 该聚丙烯用于制备接枝共聚物和混和物两者进行测试的结果。

在该实施例，以及随后的所有其它实施例中，挠曲模量和挠曲强度均按 ASTM D — 790 测量。

表 I

	* PP—PS 接枝 共聚物 (8.4PS)	** PP—PS 混和物 (8.4%PS)	PP
挠曲模量	1841	1579	1393
1% 正割 MPa			
挠曲强度 MPa	57	52	47

* PP = 聚丙烯以及 PS = 聚苯乙烯

** MFR = 146dg/min (对模塑的聚合物)

产物的稳定性：

除了苯乙烯的加入速率为 50ml/min 以及在步骤 (b) 中搅拌 60 分钟外，按上述的方法制备的 10% 苯乙烯接枝的聚丙烯，当制备得到时它具有 MFR 为 38dg/min、一周后为 37.5dg/min 以及一个月后为 42.3dg/min (测量颗粒)。反之，除了在步骤 (b) 中苯乙烯的加入速率为 44ml/min 以及步骤 (c) 省略减活步骤 (用室温的氮气吹入反应器中，并保持此温度 60 分钟以除去任何未反应的任何苯乙烯) 当制备得到时它具有 MFR 为 119dg/min，一周后为 620dg/min 以及一月后为 871dg/min，表明随着时间产生聚合物降解。

同时，在接枝的聚丙烯和起始的聚丙烯之间的 MFR 的差别，显

著地小于本发明方法生产的接枝共聚物其中的残留游离基不通过减压方法制备的接枝共聚物之间的情况。

实施例 2—5

除了在表 I 所示的各种苯乙烯的量外，用实施例 1 的方法和成份。在实施例 2 中用的聚丙烯和苯乙烯分别为 240g 和 60g，在实施例 3 中为 180g 和 120g，在实施例 4 中为 150g 和 150g 以及实施例 5 中为 120g 和 280g，以及在步骤(b) 中苯乙烯加入速率通常自 40 至 60ml/min。

在表 I 中给出四种产生的聚丙烯和聚苯乙烯接枝共聚物的每一种的进行分析测量和性能测试，同时给出聚丙烯(相同于用作制备接枝共聚物的聚丙烯)和基本上具有接枝共聚物相同的聚苯乙烯含量的聚苯乙烯的物理学上混和物所得到的结果。在表 I 中表示拉伸强度和产生的伸长，以及随后的所有其它实施例，均按 ASTM D—638 测定。

实施例 6 和 7

除了在步骤(a) 实施例 6 用 1Mrad 以及实施例 7 用 12Mrad 剂量外，采用实施例 4 的方法和成份，在步骤(b) 中单体加入速率为 55—65ml/min，以及聚丙烯和苯乙烯每一种各用 200g。在实施例 6 中在步骤(a) 中的剂量速率为 7.5Mrad/min。二种产生的聚丙烯的聚苯乙烯接枝共聚物的分析测定和性能测试结果示于表 I 中。

表 II

实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	PP-PS 混合物...	PP-PS 混合物...	PP-PS 混合物...	100% 聚丙烯
苯乙烯加入水平 20	40	50	70	50	50				
(wt%)									
加入到混合物的									
苯乙烯 (wt%)									
红外分析接枝的 16.6	34.6	37.3	47.0	30.5	40.1				
固体中的聚苯乙									
烯 (wt%)									
红 外 分 析 17.8	34.2	38.6	44.3	31.2	40.1				
CH ₂ Cl ₂ -不溶部									
分的聚苯乙烯									
(wt%)									
红外分析 CH ₂ Cl ₂ 18.7	25.2	38.7	47.9	25.1	41.3				
溶解部分聚苯乙									
烯 (wt%)									
在 CH ₂ Cl ₂ 中溶 2.1	2.1	2.2	2.2	2.1	2.0				
解的 WT%									
MFR (dg/min) 30	2.6	2.3	0.6	4.4	20.6	24	27	21	
拉伸强度 (MPa)	35.9	32.7	35.5	39.0	26.9	32.1	28.9	31.5	32.0
产生的伸长 (%)	2.1	2.2	3.6	1.6	5.5	3.2	2.5	11.9	
挠曲模量 1%正 1979	2165	2199		2144		1799	1896	2123	1393
割 (MPa)									
挠曲强度 (MPa) 62.1	66.9	66.2	62.7	68.3	53.1	57.2	50.3	56.5	46.9

* 聚丙烯用作制备接枝共聚物和混合物

** PP= 聚丙烯以及 PS= 聚苯乙烯

实施例 8—11

采用实施例 1 的方法和成份,除了用 210g 聚丙烯和 90g 苯乙烯外,在实施例 9、10 和 11 中该苯乙烯(液体)用不同数量的甲醇稀释以及在实施例 9 以约 50ml/min、在实施例 10 以约 40ml/min 以及在实施例 11 以约 57ml/min 的速率将甲醇稀释的苯乙烯喷至该聚合物上。其接枝水平和熔体流动速率示于表 III 中。实施例 8 的产物含有 26.4%(重量)的聚苯乙烯(红外分析产生的接枝共聚物固体),以及 53%(重量)的聚苯乙烯(红外分析在 $\text{CH}_2\text{—Cl}_2$ —溶解部分)。

表 III

实施例	甲醇	聚苯乙烯%(重量)	MFR*
No	g	IR 对 CH_2Cl_2 不溶部分的分析	(dg/min)
8	0	22.8	5.7
9	45	27.1	15.7
10	90	19.6	22.8
11	180	11.0	55.9

* 对颗粒测定

对比实施例 1

下述试验说明辐照的聚合物材料预先暴露于乙烯基单体之中的优点。

用实施例 1 中相同的聚丙烯(31.5g)置于烧瓶中,将该烧瓶密封并充氮气 30 分钟。将液体苯乙烯(13.5g)注入该烧瓶中,并将聚丙烯和苯乙烯搅拌 5 分钟。将该混合物用 2MeV 电子束以 4Mrad(剂量速率为约 30Mrad/min)的剂量辐照。将混合物搅拌 30 分钟,浸入 140℃的油浴中 30 分钟,并于真空炉中于 80℃干燥 2 小时。

产生的产物的聚苯乙烯含量,红外分析测定,仅为 6.2%(重量)。 CH_2Cl_2 不溶部分为 5.2%(重量)的接枝的聚苯乙烯。 CH_2Cl_2 溶

解部分含有 49%(重量)的聚苯乙烯。溶解部分为产物重量的 3%。物料平衡表明该苯乙烯形成均聚物。接枝共聚物的 MFR 为 500dg/min。

对比实施例 2—4

除了用空气代替氮气以及在对比实施例 3 中省略步骤(c),重覆实施例 8 的方法和成分,其结果如表 IV 所示。

表 IV

实施例 No	空气 存在	红外分析 CH_2Cl_2 -不溶 物的聚苯乙烯(Wt%)	MFR** (dg/min)
2	步骤(a)	25.1	123
3	步骤(b)*	0	>1000
4	步骤(c)	27.0	471

* 步骤(c)省略

** 对颗粒测定

实施例 12

除了用具有 MFR 为 6.9dg/min、孔体积分数为 0.33 表面积(B. E. T) 为 $0.34\text{m}^2/\text{g}$ 以及多于 90% 的孔径大于 1 微米的聚丙烯(LBD 406A 可由 HIMONT 意大利 S. P. A 购买到)200g 和苯乙烯 200 克,苯乙烯的添加速率为约 5ml/min,采用实施例 1 的方法和成份制备。产生的接枝共聚产物含 41.2%(重量)聚苯乙烯(通过红外对产品测定),以及具有 MFR 为 1.2dg/min(通过对由产物模塑的部分测定)。

实施例 13—16

除了用 Pro — fax 6801 聚丙烯[具有 1V 为 5.04dl/g、MFR 为 0.3dg/min、表面积(B. E. T) 为 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 、孔体积分数(水银测孔法)为 0.15,重量平均直径(DW)为 0.21mm、堆积密度为 0.53g/ml 和在二氯甲烷溶解度为 0.5%(重量)]外,采用实施例 1 中的过程和成分,颗

粒中的孔直径没有大于 1 微米的。聚丙烯性能的测定方法相同于实施例 1 中对聚丙烯性能的测定方法。

在实施例 13 中反应时间为 60 分钟；在实施例 14、15 和 16 中总的聚丙烯和苯乙烯重量为 400g；而苯乙烯的添加速率在实施例 13 中为约 50ml/min、以及在实施例 14、15 和 16 中为约 40—60ml/min。

在表 V 中表示四种产生的聚丙烯的聚苯乙烯接枝共聚物的每一种的分析结果。结构研究表明该接枝共聚物连接在延着颗粒的外表面，结果形成环绕聚丙烯颗粒芯子一层接枝共聚物的壳。

表 V

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
苯乙烯加入水平(wt%)	10	30	50	70
红外分析在固体上接枝的聚苯乙烯(wt%)	8.1	23.9	49.3	48.1
红外分析 CH ₂ Cl ₂ 不溶部分的聚苯乙烯的(wt%)	8.0	24.2	49.3	49.3
红外分析 CH ₂ Cl ₂ 中溶解部分的聚苯乙烯(wt%)	60	72	79	90
在 CH ₂ Cl ₂ 中溶解的 wt%	0.1	0.4	0.5	0.5
* MFR (dg/min)	0.33	0.27	0.10	0.02

* 对模塑部分测定

实施例 17—20

除了用甲基丙烯酸正-丁酯(BMA)代替苯乙烯外以及聚丙烯和 BMA 的用量分别在实施例 17 为 270g 和 30g、在实施例 18 为 210g 和 90g,在实施例 19 中为 150g 和 150g 以及在实施例 20 中为 90g 和 210g 重覆采用实施例 1 的过程和成份。其试验结果示于表 VI 中。

表 VI

	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
BMA 加入水	10	30	50	70
平(wt%)				
红外分析在固	8.2	26.8	46.9	68.3
体接枝的聚				
(BMA)(wt%)				
红 外 分 析	7.0	29.1	—	68.0
CH ₂ Cl ₂ 中不溶				
部 分 的 聚				
(BMA)(wt%)				
红 外 分 析	37.0	28.2	96	65.1
CH ₂ Cl ₂ 中溶解				
部 分 的 聚				
(BMA)(wt%)				
在 CH ₂ Cl ₂ 中溶	2.0	2.3	1.8	2.0
解的 wt%				
* MFR (dg/	320	58	27	0.8
min)				
拉 伸 强 度	29.6	22.2	15.6	11.7
(MPa)				

产生的伸长%	9.7	16.3	25.1	25.2
伸长断裂 mm	很快断裂	72	292	242
(ASTM D—638)				
挠曲模量 (MPa)	1310	910	600	434
挠曲强度 (MPa)	42.7	29.6	19.3	13.1

* 对模塑部分测量

实施例 21—24

除了用甲基丙烯酸正-丁酯(BMA)代替苯乙烯以及添加速率为约 60ml/min 外,重覆实施例 13—16 的过程和成分。

产生的四种聚丙烯的聚(甲基丙烯酸正-丁酯)接枝共聚物的每一试验结果示于 VII 中。结构研究表明该接枝聚合物形成连接在延着颗粒的外表面,结果形成环绕聚丙烯颗粒芯子一层接枝共聚物的壳。

表 VII

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
BMA 加入水平(wt%)	10	30	50	70
红外分析接枝在固体上的聚(BMA)(wt%)	7.9	27.8	6.6	63.5
红外分析 CH ₂ Cl ₂ 中不溶部分的聚(BMA)(wt%)	9.9	28.8	47.7	68.0

红 外 分 析	100	80	76	79.5
CH ₂ Cl ₂ 溶解部 分 的 聚 (BMA)(wt%)				
在 CHCl ₃ 中溶 解的 wt%	0.3	0.6	0.7	0.9
* MFR (dg/ min)		10.3	5.1	

• 对模塑部分测量

实施例 25—27

除了用丙烯酸正-丁酯代替苯乙烯外, 重覆实施例 1 的过程和成分。以及所用的聚丙烯和丙烯酸正-丁酯的数量分别在实施例 25 中为 360g 和 40g, 在实施例 26 中为 312g 和 88g 以及在实施例 27 中为 200g 和 200g; 而聚丙烯(LBD—406A 可由 HIMONT 意大利 S. P. A 购买到) 具有通常的 MFR 为 6.9dg/min, 特性粘度为 2.4dl/g, 在二氯甲烷中的溶解度为 1.4%(重量), 表面积(B. E. T) 为 0.34m²/g, 孔体积分数(水银测孔法) 为 0.33 以及 90% 的孔直径大于 1 微米。产生的聚丙烯的丙烯酸正丁酯接枝共聚物的测试和测定性能结果示于表 VIII 中。

表 VIII

	实施例 25	实施例 26	实施例 27
丙烯酸丁酯加入水平 (wt%)	10	22	50
接枝共聚物通过物料 平衡在固体接枝的聚 丙烯酸丁酯(wt%)	8.8	21.1	48.1

* MER(dg/min)	60.5	11.0	6.8
挠曲模量 1%正割 (MPa)	1400	1027	503
挠曲强度(MPa)	46.2	37.9	14.5
拉伸强度(MPa)	31.0	24.1	11.0
产生的伸长(%)	9.9	12.9	19.0
缺口悬壁梁式冲击 (于 23℃)(J/m) (ASTM D-256)	69.4	294	未断裂

· 对模塑的部分测量

实施例 28—30

用实施例 1 的过程和成分在聚丙烯上接枝不同的单体，其中：

实施例 28：用具有 MFR2.6dg/min 的 Pro —Fax 6501 聚丙烯 (360g)。单体—甲基丙烯酸苄酯 (40g)，加至聚丙烯的速率为约 10ml/min，并连续搅拌 60 分钟。然后，将颗粒从接枝聚合反应器取出并保持在室温真空炉中 15 分钟以除去任何吸入的空气。将温度升至 140℃ 并保持 60 分钟。产物称重约为 384g。用甲乙酮 (MEK) 于 75℃ 进行 Soxhlt 萃取。

实施例 29 和 30：除了用甲基丙烯酸苯基乙基酯单体外，重覆实施例 28 的已改进的方法，在实施例 29 中其加入速率为 12ml/min；在实施例 30 中，用甲基丙烯酸苯甲氧基乙酯单体，其加入速率为 6ml/min。

在这些实施例中达到的接枝水平，通过红外分析测定产物的 MEK —不溶部分，以及接枝共聚物的熔体流动速率示于表 IX 中。

表 IX

实施例 No	单体	红外分析在-不溶 部分的接枝的聚合 的单体(wt%)	MFR (dg/min)
28	甲基丙烯酸苄酯	7	40
29	甲基丙烯酸苯乙酯	7	52
30	甲基丙烯酸苯氧乙酯	6	18

实施例 31—32

这些实施例表明苯乙烯共聚物和马来酸酐接枝在聚丙烯上的制备物。

除了聚丙烯的 MFR 为 44.7dg/min 和它的特性粘度为 1.51dl/g 外, 重覆实施例 1 的过程和成分, 其中在实施例 31 中, 将 60g 苯乙烯、60 克马来酸酐和 78g 丙酮的液体混合物喷在 280g 幅照过的聚丙烯上而在实施例 32 中, 将 100g 苯乙烯、100g 马来酸酐和 78g 丙酮的液体混合物加至 200g 的聚丙烯(甲醇和甲苯/丙酮混合物二者择一地作为马来酸酐的溶剂)。其结果示于表 X 中。

表 X

	实施例 31	实施例 32
单体加入水平(苯乙烯+马来酸酐) (wt%)	30	50
红外分析接枝在固体上的接枝第三 聚合物苯乙烯组分(wt%)	14.5	22.3
红外分析接枝在固体上的马来酸酐 组分(wt%)	14.5	23.8
* MFR(dg/min)	5.0	0.4
HDT 455 kPa(°C) **	114	131
HDT 1820kPa(°C) **	58	67
挠曲模量 1%正割(MPa)	1586	2110

挠曲强度(MPa)	47.6	53.1
拉伸强度(MPa)	22.7	19.1

* 对模塑部分测量

** ASTM D — 648

实施例 33

重覆采用实施例 1 的过程和成份, 除了将 60g 苯乙烯和 60g α -甲基苯乙烯液体混合物以约 48 ml/min 速率喷在具有 MFR 为 45dg/min 和堆积密度为 0.36g/ml 的 280 辐照过的聚丙烯上。其接枝水平(总的苯乙烯加上 α -甲基苯乙烯)约为 21%(重量)。苯乙烯/ α -甲基苯乙烯的比例在接枝共聚物中约为 1/1。

实施例 34—37

重覆采用实施例 1 的过程和成分, 除了乙烯/丙烯无规共聚物具有乙烯含量约为 4.0%(实施例 34 和 35), 以及化学上混和的 EPR—改性的聚丙烯具有聚丙烯含量约为 88% 以及 EPR 含量约为 12%, 用约 8% 的乙烯含量(实施例 36 和 37) 取代丙烯均聚物, 而在实施例 35—37 中甲基丙烯酸正-丁酯取代苯乙烯。该聚合物和单体每一种各用 200g(50g 重量的单体), 单体的加入速率约为 45ml/min, 辐照剂量为 1Mrad, 剂量速率约为 7.5Mrad/min。

四种产生的接枝共聚物的每一种的测试结果, 含在接枝共聚物中的相同起始的聚丙烯与相同数量的聚苯乙烯或聚(甲基丙烯酸正-丁酯)物理学上混和物所得到的结果示于表 IX 中。

表 XI

	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	··PP-PS 混合物	··PP-Poly (BMA) 混合物	···PP-PS 混合物	····PP- Poly (BMA) 混合物
--	--------	--------	--------	--------	----------------	---------------------------	-----------------	------------------------------

红外分析接枝在固体

上的聚苯乙烯或聚甲

基丙烯酸丁酯(wt%)

23.2 28.5 23.9 34.3

红外分析 CH_2Cl_2 的

21.0 24.9 26.0 26.7

不溶部分

31.4 12.4 40.1 34.9

不溶部分

在 CHCl_3 中溶解

1.6 1.7 1.4 1.5

WT%

加至形成混和物的聚

苯乙烯或聚甲基丙烯

酸丁酯的(wt%)

5.2 9.1 0.68 12.7

挠曲模量 1%正割

1613 820 1772 869

(MPa)

53.1 26.9 54.5 26.9

于 23°C 的缺口悬壁

26.7 16.0 90.8 64.1

梁式冲击 (J/m)

(ASTM D—256)

7.6 1606 51.0 42.7

62 689 24.8 16.0

37 558 18.6 245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

34.3

23.2

23.9

28.5

37

558

18.6

245.5

* 在实施例 34 和 36 中聚苯乙烯, 在实施例 35 和 37 中的聚(BMA)

··PP=实施例 34 和 35 的聚丙烯聚合物 PS=聚苯乙烯

···PP=实施例 36 和 37 的聚丙烯聚合物

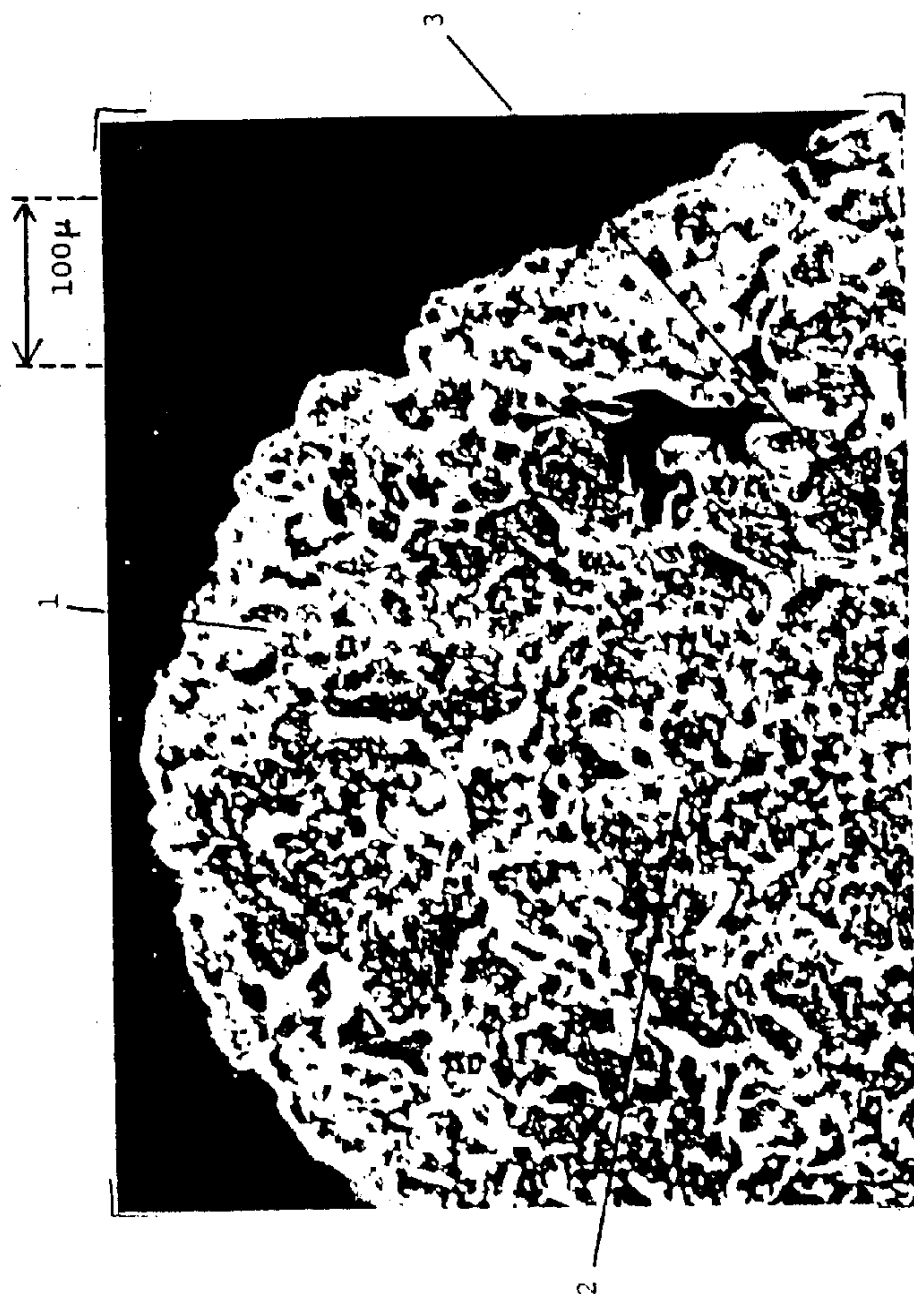
实施例 38

重覆实施例 15 描述的过程, 除了 Pro — Fax6801 具有特性粘度 (IV) 为 4.89dl/g, MFR 为 0.2dg/min, 表面积为 $0.14\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积分数(水银测孔法)为 0.04, 重量平均直径为 0.36mm, 堆积密度为 0.55g/ml, 以及在二氯甲烷中溶解度为 0.4%(重量), 其中的孔直径中没有大于 1 微米的。聚丙烯和苯乙烯每一种用量为 150g, 通过 IR 对固体作为接枝的分析, 在产生的接枝共聚物中聚苯乙烯为 23.2%(重量)而通过 IR 对在 CHCl_3 不溶部分分析为 26.0。

结构研究表明接枝共聚物形成物被连接在延着颗粒的外表面, 结果形成环绕聚丙烯颗粒芯子(图 2)一层接枝共聚物的壳。

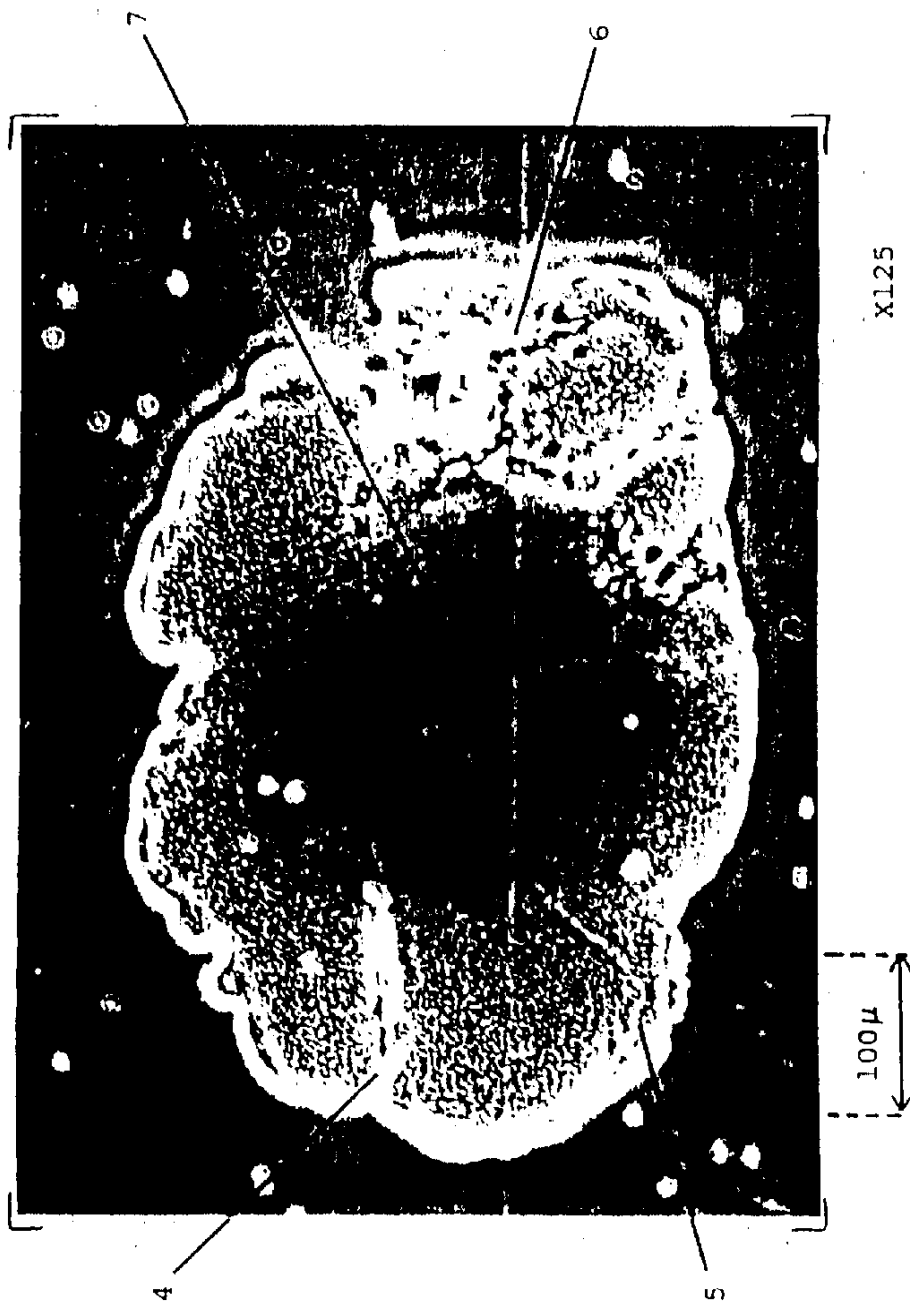
在阅读了上述说明后, 本领域的技术人员将易于发现本发明所揭示的其它特点和优点以及具体实施。在不脱离本发明所揭示的具体例子前提下可以作更具体的各种改进, 而本发明的范围在说明书和权利要求书中体现。

说明书附图



X125





2