

[19]中华人民共和国国家知识产权局

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

C08L 51/06

C08K 7/14

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93106853.3

[45]授权公告日 2000年6月21日

[11]授权公告号 CN 1053685C

[22]申请日 1993.6.24 [24]颁证日 2000.4.21

[21]申请号 93106853.3

[30]优先权

[32]1992.6.24 [33]US [31]07/903,626

[73]专利权人 黑蒙特股份公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 达雷尔·E·基利厄斯

凯尔·D·伊斯顿森

[56]参考文献

EP449086 1991.10.2

US4622347 1986.11.11

US4663369 1987.5.5

US4740543 1988.4.26

审查员 徐 健

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

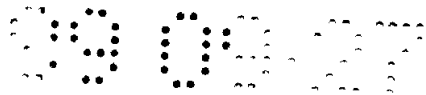
权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 玻璃纤维增强的丙烯聚合物接枝组合物

[57]摘要

本发明组合物含有:(a)固态下与(i)苯乙烯聚合物接枝的丙烯聚合物材料,还含有(ii)未接枝的苯乙烯聚合物,和任意地含有(iii)乙烯基共聚单体,使用乙烯基共聚单体时,(iv)苯乙烯-乙烯基共聚物;和(b)有机硅烷化合物处理的玻璃纤维;和任意含有(c)至少一种橡胶聚合物组份,它含有(1)至少一种(i)单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物,(ii)(i)的氢化产物,或(iii)(i)和(ii)的混合物;和(2)烯基共聚物橡胶;和(d)用于玻璃纤维的偶联剂。该组合物有劲度和冲击强度的较佳平衡,在模制件中十分有用。

ISSN 1000-8427



## 权 利 要 求 书

---

1.一种组合物,其特征在于,它主要包括:按重量计,

(a)40%-95% 的丙烯聚合物材料,它在固态与(i)苯乙烯聚合物接枝,此外还含有(ii)含量为接枝单体总重量 35-95 % 的未接枝的苯乙烯聚合物,其中在所述的丙烯聚合物材料的接枝过程中加入的所述苯乙烯聚合物的单体总浓度为 50 重量份数到 200 重量份数,相对于每 100 重量份数的所述丙烯聚合物材料,而且所述的乙烯基单体在所述的接枝过程中的存在量,用所述的单体的总浓度的百分比表示,为 0.1%至(A)为 35.0%(重量),当所述的单体为丙烯腈;(B)为 60%(重量),当所述的单体为不饱和羧酸或酸酐;或(C)100%(重量),当所述的单体为丙烯酸酯;和

(b)5%-60% 的用有机硅烷化合物处理过的玻璃纤维;和

非必要组份(c)1%-25% 的至少一种橡胶聚合物组份,该组份含有

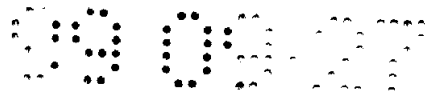
(1)0-100%的至少一种选自下组的物质: [i]单链烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物,[ii]单链烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物的氢化产物,或[iii][i]和[ii]的混合物;和

(2)100-0% 的烯烃共聚物橡胶;和

(d)一种所述玻璃纤维使用的偶联剂,对于与 100 重量份数的所述丙烯聚合物材料加橡胶聚合物而言,其含量为 1 至 10 重量份数;

其中(a)+(b)+(c)+(d)的总量为 100%.

2.如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述的用以接枝的苯乙烯单体是选自下列物质:苯乙烯;烷基环-取代苯乙烯,其中烷基为甲基或乙基,以及它们的混合物,其中烷基环-取代苯乙烯的含量为 5-95%;或者苯乙烯或烷基环-取代苯乙烯与 5%-40%  $\alpha$ -甲基



苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯的衍生物形成的混合物。

3.如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,组份(c)是一种或多种线性或支链的 A-B, A-B-A 或放射型(A-B) $n$  的单链烯基芳烃-共轭二烯嵌段共聚物,其氢化产物,或者它们的混合物,其中 A 是单链烯基芳烃聚合物嵌段,B 是共轭二烯聚合物嵌段,且  $n=3-20$ 。

4.如权利要求 3 所述的组合物,其特征在于,组份(c)是 A-B-A 型;或者是 50/50 的 A-B-A 型/A-B 型或 A-B-A 型/A-B-A 的氢化单链烯基芳烃-共轭二烯的混合物。

5.如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,组份(c)是选自下列物质: 乙烯-丙烯共聚物橡胶, 乙烯-丙烯-非共轭二烯单体橡胶, 和丙烯均聚物, 或者丙烯与选自乙烯和  $C_4-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃的一种烯烃形成的, 并且用大于 30%(重量)的乙烯-丙烯共聚物橡胶进行冲击改性的无规共聚物, 或乙烯-丙烯-非共轭二烯单体橡胶。

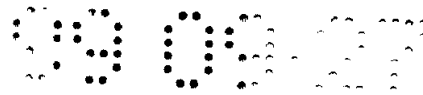
6.如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,组份(c)是所述的烯烃共聚物橡胶的含量为 1%-25%,并且是含乙烯-丙烯单体橡胶或乙烯-丙烯-二烯单体橡胶的混合物。

7.如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述的接枝丙烯聚合物材料是经减粘裂化过的。

8.如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于所述的偶联剂(d)是通过与不饱和的多元羧酸或该酸的衍生物的烯化化学反应而得以改性的丙烯聚合物材料。

9.如权利要求 8 所述的组合物,其特征在于,所述偶联剂是经马来酸酐改性的丙烯聚合物材料,且马来酸酐含量为 1%至 10%,以改性的聚丙烯为基准。

10. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述的乙烯基单体是选自下列物质: 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 柠康酸, 马来酸酐, 柠康酐, 甲基马来酸和二甲基马来酸, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙



酯, 甲基丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸环己基酯, 甲基丙烯酸苯基酯, 甲基丙烯酸苯甲基酯, 甲基丙烯酸邻-甲氧基苯基酯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯及它们混合物。

11. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述的苯乙烯聚合物是聚苯乙烯, 或者聚苯乙烯与聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯的混合物; 所述的乙烯基单体是甲基丙烯酸甲酯而所述的丙烯聚合物材料是选自下列物质: 聚丙烯, 乙烯-丙烯无规共聚物, 用乙烯-丙烯橡胶冲击改性的聚丙烯。

12. 如权利要求 11 所述的组合物, 其特征在于, 在接枝过程中, 甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯单体的总量为 50-200pph, 而且所述的甲基丙烯酸甲酯的浓度为所述的单体总量的 0.1%-100% (重量)。

13. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述的有机硅烷化合物选自下列物质: 乙烯基三氯硅烷, 乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷,  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,  $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷, N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷, N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷, N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -甲基巯基丙基三甲氧基硅烷和  $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷。

# 说明书

---

## 玻璃纤维增强的丙烯聚合物接枝组合物

本发明涉及一种玻璃纤维增强的组合物，包括(a)固态下与苯乙烯单体接枝，最好经减粘裂化的丙烯聚合物材料和(b)最好用胶粘剂例如氨基硅烷或环氧硅烷处理的玻璃纤维；可能还包括(c)(1)一种或多种单链烯基芳香烃—共轭二烯嵌段共聚物，其加氢产物或它们的混合物，含有或不含有(2)烯炔共聚物橡胶；和(d)玻璃纤维—聚合物偶联剂；或者是与苯乙烯共聚单体和乙烯基共聚单体接枝的丙烯聚合物材料。

玻璃纤维是热塑性塑料使用量最大的增强材料，用玻璃纤维增强的独特优点是可以提高强度和刚度，使塑料具有相当高的模量的同时，还具有改进的抗冲击性能。使用较短的玻璃纤维可使热塑性塑料工业中常用的挤压和注塑工艺得以应用。玻璃纤维增强的热塑性塑料组合物可以有各种应用，包括运动器材，家用产品、蓄电池、泵房等。玻璃纤维增强的聚丙烯是一种商品化的产品(比如美国HIMONT公司的HIGLASS™)，与未加填料的聚丙烯相比，它具有优良的硬度，耐热性等性能。但是，人们希望物理性能方面能有进一步的改进，以接近更昂贵的工程热塑性塑料树脂的水平。

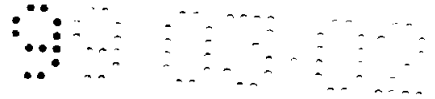
美国专利4,663,369揭示了玻璃纤维填充接枝的聚丙烯组合物，其接枝反应被限制为一个溶液反应，且必须使用一种中和剂来中和催化剂的残余物。众所周知，当一种大体上可聚合的不饱和化合物接枝于晶状聚丙烯，并在过程中使用挤压机或班伯里(Banbury)密炼机来进行热处理的情况下，那么大体可聚合的化合物被大量保留，从而使得到的组合物带颜色，并且在改进劲度及冲

击特性方面很差。

US. 4,957,974 公开了一种改性聚丙烯，它在共混物中很有用处，例如与聚酯(12 栏,57—59 行)，酰胺或尼龙(13 栏,2—4 行)和聚硅酸酯(13 栏,6 行)形成的共混物。这种改性的聚丙烯含有作为聚丙烯的主要改性剂的甲基丙烯酸酯接枝共聚物，如甲基丙烯酸甲酯，并且可含有一种能与酯共聚的丙烯酸或苯乙烯(styrenic)单体，如甲基丙烯酸缩水甘油酯(7 栏,68 行)。

U. S. 4,740,543(Matsuno et al.)公开了玻璃纤维填充的晶状聚丙烯-乙烯嵌段共聚物组合物，它含有重量比 15—20% 的乙烯-丙烯共聚物橡胶并且作为运输工具有面板很有用。其中至少一部分嵌段共聚物是用选自不饱和有机酸(如丙烯酸或马来酸酐)或不饱和有机酸的衍生物的改性剂进行改性的(2 栏,64—68 行)。对组份的浓度和尺寸的规定都是特别限定的，包括改性剂(占嵌段共聚物重量的 0.01—5%，3 栏,3—7 行)；规定玻璃纤维是使得每根纤维的平均直径为 10 微米(3 栏,35—40 行)；且共聚物的熔体流动速率在 5—10g/10 分钟之间(3 栏,10—15 行)。此外，将橡胶组份严格地限定为具有不小于 13 也不大于 19 的门尼(Mooney)粘度(ML 1+4 @100°C(3 栏,59—66 行)，在共混物中使用的浓度范围为 15—20% (重量比)(4 栏,53—59 行)。丙烯-乙烯嵌段共聚物的改性方法没有公开。

U. S. 4,983,647(Veno et al)公开了一类组合物，它们含有改性的乙烯-丙烯嵌段共聚物，共聚物用不饱和酸或它们的酸酐或有机硅烷，在有机过氧化物存在下改性，还含有改性的和未改的聚丙烯(2 栏,47—61 行)；乙烯的含量，以重量计须不小于 2% 且不大于 30%。以外，它还披露了将改性剂的用量限定在每 100 重量份数待改性的晶状乙烯-丙烯嵌段共聚物为 0.1—3 重量份数。此外，在组成中包括 3—20%(重量)的乙烯-丙烯橡胶，2—12%(重量)的玻璃

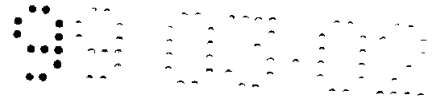


玻璃纤维,同时需有 15%— 35%(重量)的云母,云母具有规定的平均粒径和长宽比(3 栏,60 行— 4 栏 60 行),玻璃纤维长度范围限定为 2— 15 毫米(4 栏 10— 18 行)。

U.S.4,990,558(DeNicola et al.)公开了一类接枝于丙烯聚合物材料上的苯乙烯聚合物和橡胶组分组成的组合物。在一个优选的方法中,接枝共聚物是通过在自由基聚合反应引发剂的存在下接枝而制备(5 栏 33 行)。同时披露了各种填充剂和增强剂,包括碳黑和玻璃纤维,其在组合物中的浓度,以接枝聚合物和橡胶组份的总重量为基准,可高达约 80 重量份数(6 栏,63— 68 行)。

U.S.5,030,682(Nomura et al.)公开了玻璃纤维增强的聚烯烃树脂组合物,它包括聚丙烯,聚丁烯-1 和玻璃纤维;0.01— 3 重量份数的晶体或核剂;和任意地含有高达 5 重量份数的用不饱和羧酸衍生物改性的聚烯烃,基于每 100 重量份数的树脂组合物(摘要和权利要求书)。也公开了改性聚烯烃,它包括聚乙烯,聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物,它们是用不饱和羧酸,不饱和羧酸衍生物,氯气和乙烯基硅烷进行改性。还描述了用于聚烯烃改性所采用过氧化物的熔体捏和方法。对所需的晶体或核剂进行了详细地描述(4 栏,37 行— 9 栏 39 行)。文献表明,特定含量的聚丁烯-1 对于获得该发明的目的是重要的,特定含量的晶体或核剂(15 栏 8— 21 行)亦然。

已经发现,组合物含有:(a)在固态与(i)苯乙烯聚合物接枝的丙烯聚合物材料,此外还含有(ii)作为一种组份的未接枝的苯乙烯聚合物;和(b)用有机硅烷化合物处理过的玻璃纤维;和任意地含有(c)约 1— 25% 的至少一种橡胶聚合物组分,该橡胶聚合物组分含有(1)约 0— 100%的至少一种选自下组的物质: [i]单链烯基芳香烃— 共轭二烯嵌段共聚物,[ii]单链烯基芳香烃— 共轭二烯嵌段共聚物的氢化产物,或[iii][i]和[ii]的混合物;和(2)约 100— 0%的某种烯烃共聚物橡胶;和(d)一种用于改善所述的玻璃纤维丙烯聚合物材料和橡



胶聚合物之间相互作用的偶联剂；其中(a)+(b)+(c)+(d)的总量为100%。该组合物显示出优良的挠曲强度和拉伸强度和挠曲模量，良好的外观和改进的耐冲击性能。

本发明的另一个实施例在组合物中还包括,(e)能与含有乙烯基单体的苯乙烯聚合物共聚的单体，当使用任意的乙烯基单体时，还可进一步包括,(f)能与乙烯基单体共聚的未接枝的苯乙烯聚合物。

在本发明的另一个实施例中偶联剂为丙烯聚合物材料，它通过与乙烯不饱和的聚羧酸或其衍生物的化学反应对其进行改性。

在本发明的另一个实施例中，接枝丙烯聚合物在基团源(如有机过氧化物)的存在下在熔融态下进行减粘裂化，如利用挤出机在升高的温度下改进组合物的流动特性，令人惊奇的是：所期望的填加了玻璃纤维的组合物具有所期望的物理性能。

本发明的组合物在制造模制品方面很有用，例如，汽车部件，仪表和马达罩，并且在合理的价格下具有所期望的劲度和冲击强度综合性能，而且可在固态或熔融态下进行制备，这样就避免了使用基于溶剂的方法及由此带来的环境问题。

除非特别说明，在此说明书中的所有的百分比和份数均以重量计。

本发明的(a)组份，即接枝的丙烯聚合物材料的含量按重量计为约40%—约95%，较好为约45%—约85%，最好是约50%—约75%，以总的组合物为基准，特别优选的是约50%—约70%，取决于共混物特定的最终应用所需的各种特性之间的平衡关系。当使用任选的组份(c)时,(见下面),(a)的有效浓度会有所下降，因为所有成份的总量仍为100%。本发明的接枝聚合物是苯乙烯-单体接枝的丙烯聚合物材料，其中苯乙烯聚合物是本身就存在的。用于本说明书的苯乙烯接枝的丙烯聚合物材料，意指那些接枝丙烯聚合物材料，其中苯乙烯接枝单体是选自由苯乙烯，烷基环-取代的苯乙烯所组成的组，





其中烷基为甲基或乙基, 及它们的组合, 其中烷基环-取代的苯乙烯的含量为 5 — 95%, 或者是苯乙烯或烷基环-取代苯乙烯与 5 — 40% 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯或  $\alpha$ -甲基苯乙烯衍生物的组合物。较佳的接枝单体是苯乙烯及苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯的混合物。在接枝的丙烯聚合物的另一种形式中, 在接枝过程中除了使用苯乙烯单体, 还使用了乙烯基共聚单体。与苯乙烯单体一起共聚成共反应的乙烯基共聚单体是选自由下列物质组成的组: 一种或多种不饱和羧酸(较佳的是单-或二羧酸)和其衍生物, 丙烯腈和丙烯酸酯。这类单体的例子包括丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 柠康酸, 马来酸酐, 柠康酐, 甲基马来酸酐和二甲基马来酸酯, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸环己基酯, 甲基丙烯酸苯基酯, 甲基丙烯酸苯甲基酯, 甲基丙烯酸邻-甲氧基苯基酯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯及它们的混合物。较佳的是甲基丙烯酸甲酯(MMA), 丙烯腈和甲基丙烯酸缩水甘油酯。当接枝反应中存在共聚单体时, 就产生了苯乙烯-乙烯基付产品, 付产品存在于接枝的丙烯聚合物材料中。出于本发明的目的, 必须懂得对接枝的丙烯聚合物材料而言包括了同时存在的苯乙烯聚合物, 如果在使用共聚单体的情况下, 那么还包括苯乙烯-乙烯基单体共聚物。

组份(a)的丙烯聚合物材料的骨架是选自由下列物质组成的组:(i)丙烯均聚物,(ii)丙烯和烯烃的无规共聚物, 烯烃是选自乙烯和  $C_4 - C_{10}$   $\alpha$ -烯烃。在烯烃为乙烯时, 聚合的乙烯的最大含量约 10%, 较佳约 4%; 当烯烃为  $C_4 - C_{10}$   $\alpha$ -烯烃时, 其聚合的最大含量约为 20%, 较佳约为 16%, (iii)丙烯与两种  $\alpha$ -烯烃的无规三聚物, 烯烃选自乙烯和  $C_4 - C_8$   $\alpha$ -烯烃, 聚合的  $C_4 - C_8$   $\alpha$ -烯烃的最大量为约 20%, 较佳地约为 10%, 且当所述的  $\alpha$ -烯烃中的一种是乙烯时, 聚合



的乙烯的最大量为约 5%，较佳地约为 4%，(iv)(i)的均聚物或(ii)的无规共聚物，它被约 5—30% 的乙烯-丙烯共聚物橡胶，或乙烯-丙烯-非共轭二烯单体橡胶(二烯含量约为 2—8%)进行冲击改性过。(iv)的乙烯含量为约 20%—约 70%。 $C_4 - C_{10}$   $\alpha$ -烯烃包括线性和支链的  $C_4 - C_{10}$   $\alpha$ -烯烃，例如 1-丁烯,1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,3-甲基-1-丁烯,1-己烯,3,4-二甲基-1-丁烯,1-庚烯,3-甲基-1-己烯,1-辛烯，以及类似的烯烃。

合适的接枝丙烯聚合物材料的颗粒形状包括粉状，片状，粒状，球形，立方体和类似的形状。较佳的是从丙烯聚合物材料制备而来具有至少约 0.07 孔隙体积分数的球形颗粒形状。最佳的用于制备接枝丙烯聚合物材料的是具有下列特征的丙烯聚合物材料:(1)重量平均直径约 0.4—7 毫米,(2)表面积至少为 0.1 米<sup>2</sup>/克和(3)孔隙体积部分至少约为 0.07，其中颗粒中超过 40% 的孔隙是具有大于 1 微米的直径。这种丙烯聚合物材料可从 HIMONT Italia,S.r.l. 购得。

苯乙烯单体，烷基环-取代的苯乙烯单体或甲基苯乙烯衍生物，除了  $\alpha$ -甲基-苯乙烯外，都能单独使用，或互相组合，或与  $\alpha$ -甲基-苯乙烯一起使用接枝于丙烯聚合物材料骨架上。除了  $\alpha$ -甲基苯乙烯以外的所有上述单体及其衍生物，当单独使用时很容易均聚合；当两种或多种单体存在时(包括  $\alpha$ -甲基苯乙烯)，则会互相接枝共聚。

较佳的接枝在本发明的丙烯聚合物材料上的苯乙烯-乙烯基单体，是苯乙烯或苯乙烯和一种甲基苯乙烯衍生物单体，与甲基丙烯酸甲酯的接枝在聚丙烯上或接枝在冲击改性的聚丙烯骨架上的共聚物。

将接枝单体，即将苯乙烯(使用时加入乙烯基单体)加入到丙烯聚合物材料中，加入浓度相对于每 100 份丙烯聚合物材料而言为约 50—200 重量份数(pph);较佳地为约 60—150pph; 最佳地为约



70 — 120pph; 例如从约 75 — 约 100pph。将在接枝过程中加入的乙烯基单体的量用所加入的接枝单体(即苯乙烯加乙烯基单体)的总量的百分比来表示。加入的乙烯基单体的浓度的最高水平是变化的, 取决于所使用的乙烯基单体的种类; 而不同情况下的最低水平以全部单体浓度的重量百分比计, 约为 0.1, 较佳地为约 0.2, 最佳地约为 0.3。在使用丙烯酸单体时, 最大浓度可以高达替代苯乙烯单体的总浓度, 换言之, 即可达全部接枝单体浓度的 100%(重量)。当使用羧酸或其酸酐单体时, 共聚单体的最大浓度高达约 60%(重量), 较佳地约为 50%(重量); 当使用丙烯腈单体时, 最大浓度可高达约 35%, 较佳地为约 33%(重量)。

作为反应的结果, 在该反应中苯乙烯及任选的乙烯基单体单体接枝于并与丙烯聚合物材料共聚合反应还产生了未接枝的苯乙烯聚合物, 及任意地与乙烯基单体共聚合的苯乙烯聚合物(例如, 与甲基丙烯酸共聚合的苯乙烯聚合物, PS--CO--MMA)作为(a)的组成部分。当使用共聚单体时, 同样会有少量的苯乙烯聚合物存在, 并且在两种情况中都有未接枝的聚丙烯材料。作为接枝丙烯聚合物材料的组份的与乙烯基单体共聚合的苯乙烯聚合物的量为接枝单体总量的约 35%—约 95%(重量百分比); 更典型的是从约 45%—约 80%; 最典型地为约 50%—约 75%(重量百分比)。

本发明的苯乙烯(加上任意的共聚单体)接枝的丙烯聚合物材料是在固体状态下(即丙烯聚合物并不是溶于溶剂或者作为浆料分散于溶剂中), 通过自由基引发的接枝单体的接枝聚合反应接枝在丙烯聚合物材料上的自由基的位点上。自由基位点可以通过辐射或借助于生成自由基的化学物质如用合适的有机过氧化物的反应来产生。丙烯聚合物材料与苯乙烯单体的接枝的实施的一般方法在 U.S.4,990,858, 中有描述, 该方法在此有用并结合参考文献使用。

在通过辐射产生自由基的方法中, 将聚丙烯材料, 最好是颗粒



形式, 在温度大约  $10^{\circ} - 85^{\circ}$  下经高能电离辐射以在聚丙烯材料中产生自由基位点。将经辐射后的聚丙烯材料维持在基本上是非氧化的气氛中(例如惰性气体中), 接着在高达约  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下用约 5%— 80% 所使用的特定的接枝单体(以聚丙烯材料和接枝单体的总重量为基准)处理至少 3 分钟时间。在聚丙烯材料暴露于单体一段选定的时间后, 同时或者相继按任意次序将仍然维持在基本上是非氧化环境中的制得的接枝聚丙烯材料, 进行失活处理, 基本上使其中所有残留的自由基失活, 同时将所有未反应的接枝单体从所述材料中除去。

所得到的接枝共聚物的自由基失活反应最好是通过加热来进行, 虽然也可以通过使用添加剂来完成, 例如甲基-硫醇, 添加剂起着自由基阱(trap)的作用。典型的失活反应温度至少为  $110^{\circ}\text{C}$ , 较佳地至少  $120^{\circ}\text{C}$ 。在失活温度下加热不少于 20 分钟通常就足够了。

将所有未反应的接枝单体从接枝共聚物中除去, 可以在自由基失活反应之前或之后或同时进行, 如果除去是在失活反应之前或同时进行, 需维持基本上是非氧化的环境。

在通过有机化学物质而产生自由基位点方法中, 有机化学物质, 较佳的是有机过氧化物, 是自由基聚合反应的引发剂, 其分解半衰期在处理过程的温度下约为 1 — 240 分钟。合适的有机过氧化物包括酰基过氧化物, 例如苯甲酰基和二苯甲酰基过氧化物; 二烷基和芳烷基过氧化物, 例如二-叔-丁基过氧化物, 二枯基过氧化物, 枯基丁基过氧化物, 1,1-二叔丁基过氧-3,5,5-三甲基-环己烷, 2,5-二甲基-2,5-二-叔-丁基过氧-己烷和双(2-叔-丁基过氧异丙基苯); 过氧酯, 例如: 叔-丁基过氧新戊酸酯, 叔-丁基过氧苯甲酸酯, 2,5-二甲基己基-2,5-二(过苯甲酸酯), 叔-丁基-二(过邻苯二甲酸酯), 叔-丁基过氧-2-乙基己酸酯; 和 1,1-二甲基-3-羟基丁基过氧-2-乙基己酸酯, 和过氧化碳酸酯, 例如: 二(2-乙基己基)过氧碳酸氢酯, 二(正-丙基)过氧碳酸



氢酯, 和二(4-叔-丁基环己基)过氧碳酸氢酯。过氧化物能以纯净形式或溶于溶液来使用, 其有效浓度为 0.1 — 6.0pph, 较佳地为 0.2 — 3.0pph, 特别优选地是叔-丁基过辛酸酯, 以 50%(重量)分散于矿物油中, 从牌号为 Lupersol PMS 的商品出售。

根据该方法, 丙烯聚合物材料, 最好是颗粒状的, 在温度约 60 °C — 125 °C 下用上面所述的 0.1 — 6.0pph 的自由基聚合反应引发剂处理。将聚合物材料用接枝单体处理一段时间, 所有加入单体的速度均不超过 4.5pph/每分钟, 处理时间可以与用引发剂处理同时或在处理之后进行。换言之, 单体和引发剂可以同时加入已经加热的聚丙烯材料中, 或者加入单体可以在(1)引发剂的加入完成之后,(2)引发剂的加入已开始但尚未结束, 或(3)在引发剂加入完成之后的过一段时间即保持一段时间。

在完成聚丙烯材料接枝之后, 将维持在基本上为非氧化环境中的所得的接枝聚丙烯材料产物, 最好在不低于 120 °C 的温度下加热处理至少 20 分钟, 以分解掉所有的未反应的引发剂并使其中残余的自由基失活。将所有未反应的接枝单体从所述材料中除去, 该过程可以在自由基失活反应之前或之后, 或者同时进行。

发现了一种意想不到的协合作用, 它发生在当本发明的接枝聚丙烯材料进行减粘裂化时, 减粘裂化最好在加入玻璃纤维之前进行(为了使玻璃纤维长度的减小程度降至最低)。鉴于已有技术(U.S.4,997,875)已经指出, 减粘裂化过程与处理前的聚合物相比, 会损害聚丙烯的物理性能, 如位伸强度和挠曲模量。令人惊奇的发现是相对于未经减粘裂化的聚合物而言, 本发明的玻璃纤维填充的、接枝聚丙烯的全部特性平衡都得到了改善。接枝聚丙烯材料最好是减粘裂化的聚合物, 其熔体流动速率(MFR, 根据 ASTM D-1238, 在 230 °C, 2.16kg 条件下测定), 约为 5 — 100, 较佳地为约 15 —

50, 更佳的约为 25—45, 并且是从原来 MFR 约 0.5—10, 较佳为约 5 的聚合物而制得的。

晶状聚丙烯或聚丙烯材料的减粘裂化过程对于本技术领域的熟练工人来说是众所周知的。通常它是这样来进行的: 聚合或接枝形式的丙烯聚合物材料或聚丙烯, 如片状或丸状的, 在其上面喷涂或者混合以降解剂或自由基生成源, 如液态或粉末状的过氧化物, 或者吸附于载体上的过氧化物, 如聚丙烯 (XANTRIX™ 3024, HIMONT U. S. A. Inc 制造)。然后将丙烯混聚物材料/过氧化物混合物引入热增塑混合物和输送混合物的设备中, 如在高温下的挤出机中。即停留时间和温度根据所选择使用的不同的过氧化物来控制, (即根据过氧化物在挤出机的加工温度下的半衰期), 从而达到预期的聚合物链降解程度。最后结果是使丙烯所含聚合物的分子量的分布范围变窄, 同时降低所有的分子量, 从而与此类聚合的聚合物相比, 增加了 MFR 值。例如, MFR 小于 1.0 的聚合物, 或 MFR 值为 0.5—10 的聚合物可以通过选择性的减粘裂化使 MFR 达到 15—50, 较佳地为 28—42, 如 35。选择性是指选择过氧化物, 挤出机温度和挤出机停留时间, 这无需过多的实验。在实际加工过程中必须格外小心, 以避免交联或凝胶化。尤其当减粘裂化过程是在含乙烯共聚物存在时进行的情况下, 典型的, 在共聚物的乙烯含量相当低的场合, 交联是可以避免的。

过氧化物的分解速度用术语“半衰期”来表示, 即在给定温度下, 一半过氧化物分子分解所需的时间。这已有报导(U. S. 4,451, 589), 例如, 在典型的挤出机造粒条件下(450F, 停留时间 2.5 分钟), 使用 Lupersol 101, 造粒后仅残留有  $2 \times 10^{-13}\%$  的过氧化物。

通常, 助降解剂并不会受通常用于含丙烯聚合物的稳定剂的影响或反过来减弱稳定剂的作用, 它能有效地产生自由基, 自由基通过分解引发了聚丙烯部分的降解。但是, 助降解剂在典型的聚合物

挤出加工温度下须具有足够短的半衰期，以能在送出挤出机之前，就能基本上全部反应掉。较佳地，助降解剂在丙烯聚合物材料中在 550F 下半衰期要小于 9 秒，从而在一分钟的挤出机停留时间之内，在熔融态聚合物中至少有 99% 的助降解剂反应掉。这样的降解剂包括下列：(仅仅是顺便提及而不是限定)：2,5-二甲基，2,5-双-(叔-丁基过氧)己烷-3 和 4-甲基 4-叔-丁基过氧-2-戊酮(即：Lupersol 130 和 Lupersol 120，可从 Lucidol Division, Penwalt Corporation 得到)，3,6,6,9,9-五甲基-3-(乙酸乙酯)，1,2,4,5-四氧代环壬烷(即 Witco chemical Corporation 的 USP—138)，2,5-二甲基-2,5-双-(叔-丁基过氧)己烷(即，Lupersol 101)和  $\alpha, \alpha^1$ -双-(叔-丁基过氧)二异丙基苯(即 Hercules, Inc, 的 Vulcup R)。自由基源的助降解剂的较佳浓度范围约为 0.01—0.4%，以聚合物的重量为基准。特别优选的是 Lupersol 101，其中过氧化物以 0.1%(重量)的浓度，在被送入高温下的挤出机之前，喷涂于或混合于丙烯聚合物上。例如，使用的条件是，挤出机套筒温度 280 °C，螺杆速度 350rpm，在 40mm 双螺杆挤出机中以 125lb/hr 运动。涉及在有机过氧化物存在下，处理含丙烯的聚合物以增加熔体流动速度并降低粘度的挤出加工方法，在已有技术中是公知的，并已有描述，例如在 U. S. 3,862,265；U. S. 4,451,589 和 U. S. 4,578,430。

玻璃纤维，即本发明中的组份(b)，包括那些市场上可购得的玻璃纤维，它们通常被称为增强剂而且玻璃纤维通常已用上胶剂上胶。硅烷和叠氮基硅烷以及含环氧基团的化合物是典型的上胶剂。用于处理增强的玻璃纤维的此类有机硅烷化合物的例子是乙烯基三氯硅烷，乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷， $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷， $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷， $\gamma$ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷，N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷，N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅



烷,  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷, N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷,  $\gamma$ -甲基巯基丙基三甲氧基硅烷 ( $\gamma$ -methylcaptopropyl trimethoxysilane),  $\gamma$ -氯-丙基三甲氧基硅烷, 等等。

玻璃纤维的浓度是从约 5%—约 60%(重量), 较佳的是从约 15%—55%, 最佳的是从约 25%—约 50%; 特别优选的是从约 30%—约 50%(重量)。玻璃纤维可以是短纤维形式, 典型的长度是从约 1.6mm(1/16 英寸)至约 7.9mm(5/16 英寸); 或者是长纤维, 典型的长度是从约 12.7mm 至约 51mm(1/2 至 2\*英寸); 或者是连续的(纤)丝纤维。较佳的纤维是短纤维。

根据本发明的组份(c)是选自一种或多种单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物, 可以是线性的或支链的 A—B 或 A—B—A 型或辐射状(A—B)<sub>n</sub>, 其中 n=3—20, 以及它们的氢化产物或者混合物, 其中 A 是单链烯基芳香烃聚合物嵌段而 B 是共轭二烯聚合物嵌段。典型的单链烯基芳香烃单体是苯乙烯, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> 线性或支链的烷基环-取代的苯乙烯和乙烯基甲苯。合适的共轭二烯有丁二烯和异戊二烯。

单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物的数均分子量为 45,000 至 260,000, 其中在单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物中的单链烯基芳香烃单体部分为 5—50%, 较佳为 15—40%, 更佳为 25—40%。若在使用混合物, 可以使用不同数量和不同种类的二种或多种嵌段共聚物或它们的氢化产物。如果使用混合物, 使用时的比率较佳为约 3 : 1 至约 1 : 3, 更佳为约 2 : 1 至 1 : 2。

用于本发明组合物的单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物及其氢化衍生物是可以市购的, 较佳的是线性嵌段共聚物。

嵌段共聚物可以根据 U.S.3,459,830 和 U.S.3,994,856 中的方法来合成。共轭二烯嵌段的氢化方法在技术上也是已知的。可以使用的氢化反应催化剂包括贵金属催化剂, 如铂, 镍催化剂和铜-铬



催化剂。氢化方法的具体实例在 U. S. 4,188,432 中已有描述。

能用于本发明的组份(c)中的橡胶聚合物同样可以含有两种或多种类型的聚合物橡胶；在较佳的实例中，至少约 20%，较佳为至少约 50%的这种组份是至少一种单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物。一种特别优选的橡胶组份含约 20%—70%，更佳含约 50%—70% 单链烯基芳香烃-共轭二烯嵌段共聚物，并含 80—30% 的 EPM 或 EPDM 烯烃共聚物橡胶。

在一个另一种实施例中，橡胶聚合物是选自下列物质组成的组合物：EPM(乙烯-丙烯共聚物)和 EPDM(乙烯-丙烯-二烯共聚物)烯烃共聚物橡胶(上面提及的)，和丙烯的均聚物或丙烯的无规共聚物，和选自乙烯及  $C_4$ — $C_{10}$   $\alpha$ -烯烃(如前面提及的用于丙烯聚合物材料组份(a))的烯烃的一种烯烃，该烯烃用大于约 30%(重量)乙烯-丙烯共聚物(EPM)橡胶来进行冲击改性，或者二烯含量为约 2—8% 的乙烯-丙烯-非共轭二烯单体(EPDM)橡胶；即 EPM 或 EPDM 烯烃共聚物橡胶。在丙烯均聚物或无规共聚物中烯烃共聚物橡胶冲击改性的浓度，较佳为约 35—80%(重量)；更佳为约 40—75%。可供组合物使用的另一种可替代烯烃共聚物橡胶并含上面提及的嵌段共聚物的橡胶组份为丁基橡胶或丁二烯-苯乙烯(SBR)的无规共聚物。

用于本发明的组合物中的乙烯-丙烯单体橡胶是高弹体，其典型的乙烯/丙烯重量百分比率范围约在 25/75 至约 75/25 之间，较佳为约 40/60 至约 60/40，其特性粘度范围在约 2.0—6.0 之间，较佳地为约 2.5—约 4.0。

当组份(c)存在于本发明的组合物中时，其用量为 1%—约 25%(重量)，以全部组合物为基准；较佳为约 2%—约 20%(重量)；最佳为约 4%—约 15%(重量)，这取决于所需达到的性能。

本发明的组合物含有偶联剂，即组份(d)。组份(d)增加了增强

的玻璃纤维对聚合物母料的粘附力。而那些基本不含偶合剂的组合物，虽然用途面窄些，但在那些强度要求不很严格的场合还是有用的。典型的用于较佳组合物-偶联剂是烯烃聚合物，它们已经用乙烯化不饱和羧酸或其衍生物进行了化学改性，例如经这样改性过的聚乙烯，聚丙烯和乙烯与丙烯彼此的共聚物或者之烯、丙烯与其他 $\alpha$ -烯烃的共聚物。羧酸或其衍生物的含量约为1%—约10%，典型地为约2—4%，较佳为2.5%—3.5%，以改性聚合物为基准。合适的饱和羧酸及其衍生物包括丙烯酸，马来酸，衣康酸，马来酸酐，柠康酸酐和衣康酸酐。制备此类偶联剂的方法在技术上是已知的，比如可以参见 U.S 专利 No. 3,416,990,2 栏,48—63 行和 U.S. 专利 No. 3,483,276,1 栏,34—62 行。所公开的内容亦列在此作为参考。某些如此改性的烯烃聚合物是可以购得的。

在有偶联剂存在的情况下，其含量约为1—10份(相对于每100份丙烯聚合物材料)，较佳为约1—2份。最佳的是每100份聚丙烯使用约1份偶联剂。较佳的偶联剂是经马来酸酐改性的含马来酸酐约2%—4%的晶状聚丙烯。

本发明的组合物还可以含有其他填料，例如，一种或多种矿物填料，如滑石，碳酸钙和云母。在使用矿物填料的情况下，其典型的总含量为全部组合物的约1%—40%(重量)。其他可以存在的填料包括金属粉屑，玻璃屑，磨碎的玻璃，玻璃球以及碳黑。

传统的添加剂，如稳定剂和颜料可以同时存在。抗氧稳定剂可以以含量约0.05—1.0pph(每百份的份数)存在，以丙烯聚合物材料的重量为基准。抗酸剂，如果使用的话，其典型含量为约0.05—0.5pph，较佳为0.05—0.2pph，以丙烯聚合物材料重量为基准。热稳定剂的用量为约0.05—1pph，以丙烯聚合物重量为基准。颜料的用量为约0.2—5pph，较佳为2—3pph，以丙烯聚合物材料重量为基准。

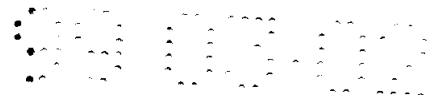
典型的抗氧化剂包括受阻酚类化合物，例如四〔亚甲基(3,5)-二叔丁基 4-羟基-氢化肉桂酸酯〕甲烷(如：Irganox 牌等级 1010, Ciba-Geigy)合适的抗酸剂包括碱金属和碱土金属的硬脂酸盐，如硬脂酸钠和硬脂酸钙。硫酯，如三月桂基三硫代磷酸酯(TLTTP)和二硬脂酰硫代二丙酸酯(DSTDP)是典型的热稳定剂。亚膦酸酯稳定剂(phosphonite stabilizer)同样是非常有用的，比如 P-EPQ(Sandoz 和 Ciba Geigy 制造)。合适的颜料包括碳黑和二氧化钛。

本发明的组合物是在传统混合设置中通过机械共混来制备的，设备包括单螺杆和双螺杆挤出机和班布里(商品牌名)内混炼机。较佳地，组合物的制备是这样进行：在混合器，如 Henschel 牌品的混合器中用干式桶混机来将丙烯聚合物材料与其它成份混合(除玻璃纤维之外)，然后将混合好的成份在混合设备中，如双螺杆挤出机中，在足以熔化丙烯聚合物材料的温度下，即约从 165°—280°C，较佳为 220—260°C，继续混合，直至在加入并分散玻璃纤维之前形成均匀的混合物。双螺杆挤出机是优选的，因为它有多个入口(entry ports)，即通常所谓的进料口，可用来加入要混合挤出的成份，而且至少有一个进料口通常是在第一个进料口的中下游。因此，除了玻璃纤维外的所有成份的都能在足以熔化丙烯聚合物材料的温度下加入并挤出混合，并且维持一段足够长的时间，而使这些成份能形成均匀的共混物。此时再将玻璃纤维通过第一进料口的约中下游处的进料口加入。这就最大限度地降低了挤出混合过程中纤维的破碎，并且方便了熔融的接枝丙烯聚合物对玻璃纤维的润湿，从而使玻璃纤维更均匀地分散于聚合物的混合物中。

结合下面的本发明的实施例，将更详尽地阐述本发明。除非另有说明，否则所有的百分比均表示重量百分比。

#### 实施例 1

采用聚丙烯均聚物(球形, 5.8MFR, 0.33 cc/g 孔隙度, 在室温



(R.T)下 93.8% 不溶于二甲苯, $M_w/M_n=4.8$ )制备了与苯乙烯接枝的丙烯聚合物(含游离的聚苯乙烯);标为 pp-g-PS 。按下述进行了接枝:85pph 苯乙烯,2.0pph 活性过氧化物(Lupersol PMS),叔-丁基过氧 2-乙基己酸酯,50%矿物油精(mineral spirit)(注:一种溶剂油,为约 150 — 200 °C 之馏份)),接枝温度 121 °C,苯乙烯注入速度 0.9pph/分钟,共 90 分钟。(过氧化物一起注入,0.0444pph/分钟),在 121 °C 下保温 30 分钟,在 135 °C 下干燥 190 分钟,通过分段一起连续的加入方法制得。组合物通常用 P-EPQ,Irganox 1010 和 DSTDP 来进行典型地稳定化,在此实施例中,稳定剂浓度水平分别为 0.07%,0.07% 和 0.25%。所使用的冲击改性组合物采用总量为 15% 的橡胶:75% Kraton G 1652(氢化的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物,由 Shell chemical Company 生产,含 29% 苯乙烯,71% 乙烯-丁烯橡胶中间嵌段)如上 7.5% Dutral CO — 059(乙烯-丙烯共聚物橡胶,由 Dutral 生产,乙烯含量 57%,特性粘度 3.37dl/g)。此外,制备用于冲击改性共混合物的 pp-g-PS 的接枝条件与前面描述的那些条件不同,其条件如下:接枝温度 115 °C,苯乙烯加入水平为 84pph,加入速度为 1.0pph/分钟,共 84 分钟,过氧化物一起注入速度为 0.048pph/分钟,在 115 °C 保持 30 分钟。玻璃纤维是 Owens Corning 牌号为 457BA,按 3/16 英寸切断的玻璃纤维束,用氨基硅烷上胶剂上胶。最佳的偶联剂是 Hercoprime G — 201 牌,由 HIMONT U.S.A.Inc 制造(用马来酸酐接枝的聚丙烯, pp-g-MA)。组合物按下述方法来制备:除了玻璃之外将所有的材料在 Henschel 牌的混合机中混合,然后用 40 毫米的 Wenschel 牌的混合机中混合,然后用 40 毫米的 Werner & Pfleiderer 牌的挤出机挤出;螺杆速度 350rpm,套筒温度 260 °C,产出速率 100 lb/小时。为了减少玻璃纤维断裂,与在下游注入玻璃相区配使用了低剪切外形的螺杆;并采用了真空。测试样品在 142 克(Battenfeld 牌)压机下成

模，采用 500F 套筒温度，180F 模具温度和 800psi 的注塑压力。拉伸试验在 0.2 英寸/分钟下进行(没有伸长计)。挠曲和热变形温度(HDT)的试验使用模塑的挠性棒来进行。挠曲特性在 0.05 英寸/分钟下测定，HDT 测试在 264psi 下进行。依佐德测试使用挠性棒的中央和两个磅锤进行(采用 ASTM 测试方法)。

测试结果总结在表 1；包括了对照组合物和市售的组合物作为参考(化合物 1—1,6,11,16 和 21 是对本发明范围之外的对照或参考组合物)玻璃纤维填充的 pp-g-PS 的挠曲模量和拉伸强度超过未接枝的聚丙烯(pp)多达 20%。抗挠强度，焊接线强度和伸长(率)与 pp 相比较。在这些最初的实施例中，缺口依佐抗冲强度从相等至低 20% 范围内；同样在这些最初例子中，HDT 更低。据信是由于无定形聚苯乙烯的存在所致。偶联剂 Hercoprime G—201(pp-g-MA)的使用极大地改进了性能。以 pp-g-PS 为基础的组合物的外观尤其好；没有流线(flow line)或表面缺陷。颜色为淡咪色，随玻璃含量的增大而加深。

表 1

化合物 1	1°	6°	11°	16°	21°	5	10	15	20	25
材料:										
pp-g-PS	100	100	100	100	100	90	90	90	90	90
pp-g-MA,pph		0.5	1.0	1.5	2		0.5	1	1.5	2
玻璃纤维						10	10	10	10	10
性能:										
缺口依佐德 ft-lb/in	0.29	0.30	0.29	0.24	0.31	0.53	0.60	0.61	0.52	0.59
无缺口依佐德 ft-lb/in	4.40	2.80	4.40	3.70	4.20	3.38	3.28	3.74	3.34	2.20
挠曲模量 kpsi	357	363	358	360	358	495	502	501	497	502
挠曲强度 psi×10 <sup>-1</sup>	1057	1091	1085	1054	1084	1084	1247	1262	1190	1288
拉伸强度(TS) psi×10 <sup>-1</sup>	614	608	645	607	615	775	911	922	912	930
焊接线拉伸强度 psi	4393	4292	3850	4200	4140	4300	4430	4570	4490	4580
拉伸强度残留率,%	72	71	60	44	67	56	49	50	49	49
最终伸长率,%	1.4	1.1	9.6	9.5	11	6.8	8.3	8.1	8.5	8.4
焊接线伸长率,%	4.4	4.3	3.6	4.2	4	8	3.1	3.2	3.2	3.3
HDT(264), F	167				170	207				210
MFR,dg/min	2.5	3.1	2.0	2.2	2.3					

\* 对照/参考组合物

表 1 (续)

化合物 1	2	7	12	17	22	3	8	13	18	23
材料:										
pp-g-PS	80	80	80	80	80	70	70	70	70	70
pp-g-MA,pph		0.5	1.0	1.5	2		0.5	1.0	1.5	2
玻璃纤维	20	20	20	20	20	30	30	30	30	30
性能:										
缺口依佐德 ft-lb/in	0.73	1.07	1.06	1.12	1.20	0.87	1.18	1.35	1.40	1.38
无缺口依佐德 ft-lb/in	3.63	5.19	8.03	6.19	5.87	3.51	7.03	8.11	8.04	8.93
挠曲模量 kpsi	695	702	718	698	716	846	970	932	964	956
挠曲强度 psi × 10 <sup>-1</sup>	1250	1590	1670	1660	1730	1320	1840	1950	1980	2030
拉伸强度(TS) psi × 10 <sup>-1</sup>	940	1190	1230	1230	1220	1028	1327	1429	1461	1464
焊接线拉伸强度 psi	3990	4410	4550	4680	4590	3300	4010	4160	4210	4310
拉伸强度残留率, %	42	37	37	38	38	32	30	29	29	29
最终伸长率, %	5.7	7.6	7.9	8.2	8.1	4.6	6.1	7.1	7.3	7.3
焊接线伸长率, %	2	2.3	2.3	2.5	2.5	1.3	1.5	1.6	1.7	1.7
HDT(264), F	221		223		226	251				260
MFR, dg/min						1.4				

表 1 (续)

化合物 1	4	9	14	19	24	参考 1*	参考 2*	参考 3*	参考 4*
材料:									
pp-g-PS	50	50	50	50	50				
pp-g-MA,pph		0.5	1	1.5	2				
玻璃纤维	50	50	50	50	50	20	30	40	50
性能:									
缺口依佐德 ft-lb/in	0.91	1.07	1.28	1.46	1.49	1.40	1.60	1.80	1.50
无缺口依佐德 ft-lb/in	4.11	4.20	6.78	7.09	7.83	11	13	13	12.2
挠曲模量 kpsi	1510	1630	1630	1640	1620	590	820	1100	1420
挠曲强度 psi × 10 <sup>-1</sup>	1560	2150	2300	2400	2400	1700	2075	2275	2350
拉伸强度(TS) psi × 10 <sup>-1</sup>	1117	1442	1611	1657	1691	1140	1350	1430	1450
焊接线拉伸强度 psi	2360	2750	3120	3170	3060	NA	3900	3631	NA
拉伸强度残留率, %	21	19	19	19	18	NA	29	25	NA
最终伸长率, %	3.6	4.7	5.4	5.6	5.8	2.9	2.2	1.9	1.2
焊接线伸长率, %	0.6	0.7	0.8	0.8	0.8	NA	NA	NA	NA
HDT(264), F	265				269	300	305	308	310
MFR, dg/min	1.2					18	15	12	8

\* HIGLASS PF062 系列(HIMONT U. S. A, Inc.) 出版的数据; 组合物以未接枝的聚丙烯均聚物为基础, 并且含 pp-g-MA 偶联剂。



## 实施例 2

将根据实施例 1,使用未接枝的 pp 和 pp-g-PS(如上所述)而制备的组合物(含 18.2%(体积)的玻璃)与市场上报导的含 30%(重量)玻璃的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)进行比较。填料差异造成的结果应在考虑了聚合物密度差别之后,在相同的体积填充百分比基础上比较丙烯聚合物和 PBT。得到的组合物的物理特性很相近,尽管 PBT 组合物是商品(Celanex 1462 牌,Hoechst-Celanese)而丙烯聚合物组合物是实验室制备的、未优化的组合物。结果见表 2A。

表 2A

	pp	pp-g-PS	PBT
依佐德冲击,ft-lb/in	1.55	1.39	1.45
挠曲模量,k psi	1075	1150	1250
拉伸强度,psi	15,000	15,500	18,100

以 pp-g-PS 为基的组合物具有极佳有颜色性能,有光泽,米色,稍带灰色或棕色色泽。外观与市售的 PBT(米色,带棕色色泽)和市售的玻璃填充的 pp(半透明,棕黄色)相比相差无几或更胜一筹。

将丙烯聚合物用过氧化物处理(减粘裂化)从而增加溶体流动速度并改善可加工性,进而制备成组合物。含 30% 玻璃纤维(Owens Corning 457BA 牌品)的 pp-g-PS 组合物的物理特性得到了出人意料的改进。在实施例 1 中使用 pp-g-MA(Hercoprime G-201)作为偶联剂,在 pp 中为 1.1pph 而在 pp-g-PS 中为 2pph。在实施例 1 中经稳定化的组合物是被稳定的,在 0.08% P-EPQ,0.01% Irganox 1010 和 0.25% DSTDP 的浓度下并加入了 0.07% 的硬酸酯钙。过氧化物使用 0.143pph 的 XANTRIX 3025(HIMONT U.S.A., Inc.;25.%(重量)Lupersol 101)。

化合物的制备如实施例 1,除了挤出机的弯曲套筒的浓度为

225—260 °C 之外。样品在 800psi 下注塑成型。对流动性较高的组合物，使用较低的压力。测试方法与实施例 1 相同。

同样对 pp-g-PS(与实施例 1 相同,含 85pph 加入的苯乙烯接枝)和 pp-g-P(S-CO-MAA)进行比较;MAA= 甲基丙烯酸,共聚物含 73pph 苯乙烯(摩尔百分比 80%)和 15pph 的 MAA(摩尔百分比 20%)。

pp-g-PS 的过氧化物处理使熔体流动速率从约 2 增至 16dg/分钟,并导致下列性能的改进(表 2B)

表 2B

	挠曲模量 (kpsi)	依佐德冲击 (ft. lb. /in.)	拉伸强度 (psi)	挠曲强度 (psi)
pp-g-PS <sup>(a)</sup>	908	1.17	13,600	18,800
pp-g-PS <sup>(b)</sup>	1090	1.46	14,500	20,700

(a)原熔体流动速率=1.1

(b)原熔体流动速率=2.5

在过氧化物浓度更高的情况下,挠曲模量和拉伸强度减少很小,但却使缺口依佐德得到进一步的改进。由于减粘裂化而得到一个出乎意料的增效作用,使热挠曲温度(HDT)得到极大的改善,其水平可与玻璃填充的,未接枝的 pp 的 HPT 相比拟。见表 2C。

以 pp-g-P(S-co-MAA)为基的组合物同样显示了有用的改进,尽管在含 30% 玻璃纤维时无玻璃纤维偶联剂(pp-g-MA)。改进在于:挠曲模量=1,170kpsi,缺口依佐德,拉伸强度和挠曲强度与玻璃填充的 pp-g-PS 相近,而在 HDT 上高了 10°C 以上(从 117 °C 到 138 °C);见表 2D。

对从几个制造厂商得到的几种纤维类型,包括纤维长度从 1/8 英寸到 3/16 英寸,作了评估。结果总结于表 2D。

表 2C

化合物 2-	7	8	9	10	12	13	14	15	16
材料:									
PP <sup>(a)</sup>	61.8								
pp-g-PS		63.3	80	70	80	70	100	80	70
玻璃纤维 <sup>(b)</sup>	38.2	36.7	20	30	20	30		20	30
偶联剂 <sup>(c)</sup> pph	1.1	2	2	2	2	2	2	2	2
过氧化物 <sup>(d)</sup>					.143	.143	.143	.242	.242
性能:									
缺口依佐德 ft-lb/in	1.56	1.38	1.03	1.17	1.21	1.46	0.19	1.22	1.51
无缺口依佐德 ft-lb/in	8.2	7.6	5.9	7.6	4.5	7.6	3.9	4.6	8.7
挠曲模量 kpsi	1080	1170	723	908	727	1090	340	724	981
挠曲强度 psi $\times 10^{-1}$	2110	2180	1680	1880	1750	2070	1010	1740	2050
拉伸强度(TS) psi $\times 10^{-1}$	1490	1530	1230	1360	1240	1450	589	1230	1460
焊接线拉伸强度 psi	3850	4170	4410	4100	4880	4350	4290	4950	4260
拉伸强度残留率,%	26	27	35	30	39	30	73	40	29
最终伸长率,%	7.1	6.6	8.0	7.0	7.9	6.9	17.5	8.1	7.5
焊接线伸长率,%	1.4	1.4	2.2	1.8	2.5	1.7	4.8	2.5	1.7
HDT(264psi) F	306	257		243		266			267
熔体流动速率 dg/min	3.8	0.93	1.2	1.1	3.6	2.5	16	5.0	4.0

(a)PRO—FAX 6301(HIMONT U. S. A)

(b)OCF 457BA(Owens-Corning)

(c)Hercoprime G201(HIMONT U. S. A);

(d)XANTRIX 3025(HIMONT U. S. A);

(e)HIGLASS SB 224—2(HIMONT U. S. A);

(f)HIGLASS PF 062—2(HIMONT U. S. A)

表 2C (续)

化合物 2-	18	19	21	22	23	A	B
材料:							
pp-g-PS	80	70	80	70	100		
玻璃纤维 <sup>(a)</sup>	20	30	20	30			
偶联剂 <sup>(b)</sup> pph	2	2	2	2	2		
过氧化物 <sup>(c)</sup>	.363	.363	.771	.771	.771		
对照 A <sup>(d)</sup>						100	
对照 B <sup>(e)</sup>							100
性能:							
缺口依佐德 ft-lb/in	1.25	1.48	1.36	1.67	0.17	2.80	1.40
无缺口依佐德 ft-lb/in	5.1	5.9	3.5	7.1	3.2	12	11
挠曲模量 kpsi	752	937	762	1020	342	500	590
挠曲强度 psi x 10 <sup>-1</sup>	1800	1950	1670	2000	923	1250	1700
拉伸强度 (TS), psi x 10 <sup>-1</sup>	1240	1420	1130	1400	533	880	1140
焊接线拉伸强度 psi	4790	4280	4360	3860	4620	NA	NA
拉伸强度残留率, %	39	30	39	28	87	NA	NA
最终伸长率, %	7.7	7.1	6.6	6.4	7.3	3.7	2.9
焊接线伸长率, %	2.4	1.7	2.1	1.5	5.3	NA	NA
HDT(264psi) F		278		280	243	260	300
熔体流动速率 dg/min	7.1	6.5	22	18	68	1.8	18

(a)OCF 457BA(Owens-Corning)

(b)Hercoprime G201(HIONT U. S. A)

(c)XANTRIX 3025(HIMONT U. S. A);

(d)HIGLASS SB 224—2(HIMONT U. S. A);

(e)HIGLASS PF 062—2(HIMONT U. S. A)

表 2D

化合物 2-	24	25	28	29	30	31	32	33	34	35
材料:										
pp-g-PS/MAA	80	70								
pp-g-PS			70	70	70	70	70	70	70	70
OCF 408 BC(3/16")	20	30								
OCF 473 AA(3/16")			30							
PPG 3090(K,1/8")				30						
PPG 3540(G,1/8")					30					
PPG 3541(K,1/8")						30				
Manville 726(3/16")							30			
Manville 726(1/8")								30		
Manville 732(3/16")									30	
Manville 732(1/8")										30
Hercoprime G201, pph			2	2	2	2	2	2	2	2
性能:										
缺口依佐德 ft-lb/in	0.59	0.75	1.4	1.51	1.31	1.29	1.48	1.47	1.36	1.33
无缺口依佐德 ft-lb/in	3.3	3.0	7.4	9.9	7.9	5.7	10.3	10.4	9.0	7.9
挠曲模量 kpsi	580	1170	990	1010	942	1140	960	929	986	1020
挠曲强度 psi x 10 <sup>-1</sup>	1160	1500	1876	2250	1840	1730	2210	2170	2180	2180
拉伸强度(TS) psi x 10 <sup>-1</sup>	807	1050	1360	1570	1310	1240	1540	1520	1500	1500
焊接线拉伸强度 psi	3790	3360	4070	4870	3770	3660	4520	4620	4160	4370
拉伸强度残留率,%	47	32	29	31	29	30	29	30	27	29
最终伸长率,%	5.7	4.1	6.5	7.9	6.5	5.2	7.9	8.1	7.2	7.5
焊接线伸长率,%	2.2	1.1	1.6	1.9	1.5	1.3	1.8	1.9	1.7	1.8
HDT(264psi), F	252	268		248			246			
MFR,dg/min	2.4	0.95	0.80	0.75	0.63	0.58	0.69	0.78	0.75	0.62

### 实施例 3

冲击改性的共混物的制备采用实施例 1 所述的 pp-g-PS, 填充 20% 和 30% 的玻璃纤维。在聚合物母体中橡胶改性剂的含量为 15% 和 25%, 并包括聚丙烯, 乙烯丙烯共聚物, 含有乙烯丙烯橡胶, 具马来酸酐官能度的乙烯-丙烯酸共聚物 (Lotader 2700, A-tochem), 苯乙烯, 丁二烯/乙烯丙烯橡胶 (Kraton G1652/Dutral CO-059)。得到了一系列表示组合物冲击改性能力的的大小的挠曲模量/缺口依佐德冲击强度性能。最佳的冲击(依佐德)/劲度(挠曲模量)的全面平衡值对 30% 玻璃和 25% 橡胶水平为 3.8ft-lb/in./720 kpsi; 对 20% 玻璃而言为 3.6ft-lb/in./500 kpsi。对另一种在 30% 玻璃填充的共混物中含 25% EPR 的组合物而言, 为 6.7ft-lb/in./460kpsi。

### 实施例 4

进行了一项实验室最优化研究, 采用 pp-g-PS(球形聚丙烯均聚物母体, 9.1MFR, 0.53cc/g 孔隙度, 室温下在二甲苯中 97.8% 不溶,  $M_u/M_n=4.5$ ; 与 79.2pph 加入的苯乙烯接枝, 以 Lupersol PMS, 即叔-丁基过氧 2-乙基己酸酯溶于矿物油精中的 50% 的溶液为基的 2.0pph 活性过氧化物; 接枝温度 120 °C, 苯乙烯注入速率 0.5pph/min, 共 170 分钟; 过氧化物一起注入, 速率为 0.0117pph/min; 在 120 °C 保持约 30 分钟; 在 135 °C 干燥 180 分钟; 采用分段的、一起连续加入的方法而制得)。制备含玻璃纤维浓度为 10%, 20%, 30%, 40% 和 50% 的组合物, 并且按实施例 1 中所述的通用方法进行测试; 如前面所述, 也采用了减粘裂化。在优选的玻璃含量为 30% 的情况下, 确认出下列优化参数:

参数	条件
玻璃纤维上胶剂 <sup>(a)</sup>	环氧硅烷
螺杆尺寸, mm	280

加工温度, °C	280(平外形)(flat profile)
螺杆速率, rpm	350
注入速度, lb. /hr.	125
偶联剂 <sup>(b)</sup> 水平, pph	2
过氧化物水平 <sup>(c)</sup> (在载体上), pph	0.2
模温, F	500

(a)玻璃纤维 PPG3090, 纤维长度 1/8 英寸

(b)偶联剂 Hercoprime HG201

(c)XANTRIX3025 分散在载体, 25%(重量)。

共混合物组合物用 0.08% P-EPQ, 0.10% Irganox1010, 0.25% DSTDP 和 0.07% 硬酸酯钙稳定化。

由优化的配方模塑的 5×5 平板具有出色的外观, 接近白色且表面有光泽。以 30% 玻璃纤维为基的组合物的优化的性能概括如下:

性能	值
挠曲模量, kpsi	1,020
挠曲强度, psi	23,800
缺口依佐德, ft. -lb. /in.	2.09
无缺口依佐德, ft. -lb. /in	12.9
拉伸强度, psi	17,000
焊(接)线强度, psi	4,780
伸长率, %	8.5
HDT, °C	141
MFR, g/10 min	2.9

此外，可以预计到，因固态(熔融相)接枝加工过程所造成的组合物中无定形聚苯乙烯的存在，会导致模件内部应力的减少，因而与严格晶状母体为基的组合物相比，接枝组合物制件具有更高的尺寸稳定性。

#### 实施例 5

对另一类接枝丙烯聚合物材料和使用不同改性剂的共混物，按前所述的方法进行了评价，此外还包括与玻璃纤维(玻璃球和陶瓷球)一起使用的填料。接枝的丙烯聚合物材料包括：与苯乙烯和丙烯腈接枝的聚丙烯(pp-g-PS/AN)，与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯接枝的聚丙烯(pp-g-PS/MMA)。此外，对作为具有高模量聚丙烯并且加入或不加入 15% 冲击改性橡胶共混物的接枝丙烯聚合物材料也进行了评价。与聚苯乙烯(25pph 单体)接枝的聚丙烯是以高晶状，单一分布(monomodal distribution)的聚丙烯为基础的。

已经得出结论，使用 pp-g-PS/MA 的组合物导致组合物性能与 pp-g-PS 相近，但着色能力更佳。具有高模量类型聚合烯的 pp-g-PS 共混物能很有利地生产出具有更佳尺寸稳定性/抗扭曲/抗收缩性能的组合物。使用玻璃球可以降低玻璃纤维增强组合物的成本而性能降低却不大。

#### 实施例 6

对在玻璃纤维填充的接枝丙烯聚合物材料(pp-g-PS)以浓度 2pph 和 5pph 使用的不同的偶联剂进行了评价。玻璃填充的接枝丙烯聚合物材料(pp-g-PS)是按下述方法制备的：85pph 苯乙烯接枝于实施例 4 中提及的聚丙烯均聚物，使用 1.68pph 的活性过氧化物，其注入速率为 0.0198pph/min；接枝温度 120 °C；苯乙烯注入速率 1.0pph/min，共 85 分钟；接枝的聚合物在 120 °C 保持 30 分钟，并在 135 °C 干燥 180 分钟。使用的玻璃纤维是 PPG 3090(1/8 英寸)；稳定化方法与实施例 4 中的相同。组合物的制备是在 Henschel 混合



器中共混除了接枝纤维之外的所有材料，并且如前面实施例中那样进行“混料”(compounding)，不同的是使用了 Leistritz 双螺杆挤出机(螺杆型号 4)，采用条件为：平板温度 250 °C，螺杆速度 350rpm，产生速率 50lb/hr，为了最大限度地分散玻璃纤维，在 500F 筒温，150F 模温和 10,00psi 注入压力下模塑部件。部件如实施例 1 一样进行测试。

采用 Hercoprime G-201 偶联剂(HIMONT, U. S. A., Inc)和 pp-g-MA(MA = 马来酸酐)，得到了最佳的综合平衡性能。其他有用的商品材料包括 Hercoprime G-211(含较少的 MA)和苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物。根据评价，其他可作为偶联剂用途，但不是特别优选的材料包括：与约 6% 丙烯酸接枝的聚丙烯(BP Polybond 1001)；与 0.5% 和 1% MA 接枝的聚丙烯(BP Polybond 3001 和 3002)；与 4% MA 接枝的乙烯丙烯橡胶(Exxon Exelor VA 1801 —高晶度橡胶和 VA 1803 —无定形橡胶)；与 2% MA 接枝的乙烯丙烯二烯单体橡胶(Royal tuff 465A)；以及乙烯-乙基丙烯酸酯共聚物(Atchem Lotader 4700)。

在此公开的本发明的其他的特征，优点和实施例，对于那些熟练的普通技术的人员来说，在阅读完前面公开的内容之后是很容易明白的。考虑到对本发明的特定的实施例进行了相当详尽的描述，在不背离在此所述的本发明的精神和在本发明的范畴之内的，对这些实施例所作的任何修改和变动均仍属于本发明的权利要求。