



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88102211.X

[51] Int.Cl<sup>4</sup>

C08F283/12

[43] 公开日 1989年11月8日

[22] 申请日 88.4.13

[71] 申请人 中科院长春应用化学研究所

地址 吉林省长春市斯大林大街109号

[72] 发明人 李卫东 黄葆同

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 廖玉珍 曹桂珍

说明书页数: 5 附图页数:

[54] 发明名称  $\alpha$ -烯烃/有机硅接枝共聚物的合成方法

### [57] 摘要

本发明提供一种合成具有稳定端基结构的有机硅氧烷大分子单体,然后将其与 $\alpha$ -烯烃共聚合得到 $\alpha$ -烯烃/有机硅氧烷接枝共聚的方法。所得的共聚物用来改善某些高分子材料的表面性能和耐磨性能,且较好地保持了其本体的力学性能。

<21>

## 权 利 要 求 书

---

1、 $\alpha$ -烯烃/有机硅接枝共聚物的合成。用含不饱和双键的引发剂(通式为 $H_2C=CHR_M$ , R为0至5个碳的烷烃或苯烃环, M为碱金属), 引发有机硅氧烷环状单体聚合, 得到一种端乙烯基聚有机硅氧烷大分子单体, 此单体在钒或钛化合物( $VOCl_3$ , 三乙酰基丙酮钒, 三氯化钒, 三氯化钛, 四氯化钛及 $AlR_{3-y}X_y$ (R为2~4碳烷基, X为卤素,  $y=0\sim 2$ )组成的催化体系中与 $\alpha$ -烯烃聚合, 即得共聚物。

2、如权利要求1所述的有机硅氧烷环单体是六甲基环三硅氧烷, 八甲基环氧烷, 1, 3, 5-三甲基-1, 3, 5-三苯基环三硅氧烷, 1, 3, 5, 7-四甲基-1, 3, 5, 7-四苯基环四硅氧烷。

3、如权利要求1所述的合成端乙烯基有机硅氧烷大分子时, 所用溶剂可以是二氧六环, 四氢呋喃, 醚, 二甲基亚砷等非质子极性溶剂, 或它们与烷烃或芳香烃等组成的混合溶剂(体积百分数0~100), 聚合温度为 $-30^\circ C\sim 80^\circ C$ 。

4、如权利要求1所述的有机硅氧烷大分子是在钒或钛化合物及烷基铝(或氯化烷基铝)组成的催化体系中与 $\alpha$ -烯烃共聚合, 共聚时间所用的溶剂是己烷、庚烷、汽油环己烷, 钒(或钛)/Al比为1至200, 共聚合温度为 $-80^\circ C\sim 50^\circ C$ 。

## $\alpha$ -烯烃/有机硅接枝共聚物的合成方法

本发明是关于端乙烯基硅氧烷大分子单体的合成及其与 $\alpha$ -烯烃的共聚。

随着高分子材料在轴承、人造骨骼等与摩擦有关场合的应用，对其表面性质及耐磨损性能提出了比以往更高的要求。由于高分子材料本身的特点，有时不对其进行某些改性，就很难达到予期的性能，从而限制了材料的使用范围。如何改善材料的表面性能及耐磨性能是高分子材料的改性的一个重要课题，美国道康宁公司〔Dowcoring, R, Smith, *Plastics Design and Processing*, 17(8), 53 (1977)〕七十年代初开发了用有机硅聚合物改性高分子材料（如聚苯乙烯，尼龙等）的表面性质，耐磨性质。结果表明，有机硅聚合物的加入，可以大大改善相应高分子材料这些方面的性能，用此法改性的普通高分子材料有时甚至可以取代价格昂贵的润滑塑料。

但是，有机硅聚合物的加入，在改善相应聚合物的表面性质及耐磨性质的同时，也使基本体力学性能明显降低，影响了其实际的使用。另一方面，由于有机硅聚合物同大多数的有机高分子不互溶性及两者熔体粘度的差异，往往通过简单的共混，甚至得不到宏观均匀的样品，组份稳定性也很差。为了克服这些缺点，用硅氧烷的嵌段或接枝共聚物对高分子材料进行改性，是一可探索的途径（D、T克拉克，*聚合物表面*，化学工业出版社，1985）。然而，某些硅氧烷的嵌段或接枝共聚物的合成，本身有一定的难度。如 $\alpha$ -烯烃与有机硅氧烷的

嵌段或接枝共聚物。Davies 等人报道用氢化聚丁二烯—聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物中聚丁二烯段的方法来合成聚乙烯—聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物的方法 (Brit, 1, 376, 446 (1974))。但所得聚乙烯段熔点很低, 强度也很差, 不利于与聚乙烯, 特别是高密度聚乙烯共混 (李卫东, 长春应用化学研究所博士论文, 1987)。而且用上述方法也不能合成其它  $\alpha$ -烯烃, 如丙烯等, 与有机硅氧烷的嵌段共聚物。

本发明的目的在于提供一种合成具有稳定端基结构的有机硅氧烷大分子单体, 然后将其与  $\alpha$ -烯烃共聚合得到  $\alpha$ -烯烃/有机硅氧烷接枝共聚的方法。

本发明的特点是使用含不饱和双键的引发剂, 其通式为  $H_2C=CHR_M$  (R 为 0 至 5 个碳的烷烃或苯环, M 为碱金属), 如烯丙基碱金属, 乙烯基碱金属等引发有机硅氧烷环状单体聚合 (这些单体可以是六甲基环三硅氧烷 ( $D_3$ ), 八甲基环四硅氧烷, 1, 3, 5-三甲基-1, 3, 5-三苯基环三硅氧烷, 1, 3, 5, 7-四甲基-1, 3, 5, 7-四苯基环四硅氧烷), 得到一种端乙烯基聚有机硅氧烷大分子单体。聚合溶剂可以是二氧六环, 四氢呋喃, 醚, 二甲亚砜等非质子极性溶剂或它们与烷烃或芳香烃等组成的混合溶剂体 (体积比为 1:99 到 100:0)。单体浓度为 1%~50%。聚合温度为  $-30^\circ C \sim 80^\circ C$ 。将所得有机硅氧烷大分子单体, 于烃类或芳烃类溶剂中, 在钒或钛化合物三氯氧钒, 三氯化钒, 三乙酰基丙酮钒, 三氯化钛, 四氯化钛) 及  $AlR_{3-y}X_y$  (R 为 2~4 碳烷基,

x为卤素, y=0~2)组成的催化剂体系中与 $\alpha$ -烯烃共聚合,即可得到 $\alpha$ -烯烃/有机硅氧烷枝枝共聚物。其共聚合条件是:溶剂为己烷、庚烷、加氢汽油、环己烷等, $\alpha$ -烯烃可为乙烯或丙烯,大分子单体浓度为0.1%~50%(最佳0.1~10%),催化剂V(Ti)/Al比为1~200,共聚合温度为-80~50℃。

本发明的特点在于将上述方法所得的 $\alpha$ -烯烃/有机硅氧烷接枝共聚物与相应的聚( $\alpha$ -烯烃)均聚物共混后所得的制品具有较优异的耐磨损性能,制品表面光滑等特点。与聚( $\alpha$ -烯烃)/有机硅聚合物简单共混物相比(在有机硅聚合物含量相同时),本发明的共混物具有较高的耐磨损性能及本体力学性能。见表。

#### 实施例1

取烯丙基锂的四氢呋喃溶液10毫升(浓度为0.35摩尔/升),加到D<sub>3</sub>的四氢呋喃溶液中(D<sub>3</sub>的重量浓度为20克/100毫升),然后在50±1℃下反应7小时。用三甲基氯硅烷终止后,用甲醇沉淀。得到液态的端烯烷基-聚二甲基硅氧烷大分子单体。D<sub>3</sub>的转化率为83%。大分子单体分子量为 $8.8 \times 10^3$ 克/摩尔。

#### 实施例2

取烯丙基锂的四氢呋喃溶液2.5毫升(浓度同实施例1),加到D<sub>3</sub>的环己烷/四氢呋喃混合溶剂中(D<sub>3</sub>的重量浓度为26克/100毫升;环己烷与四氢呋喃的体积比为4:1),在50±1℃下反应7小时。用三甲基氯硅烷终止后,用甲醇沉淀。得到液态端烯丙基-聚二甲基硅氧烷大分子单体。D<sub>3</sub>的转化率为76%,大分子

单体的分子量为  $17 \times 10^3$  克/摩尔。

### 实施例 3

取实施例 2 所得聚有机硅氧烷大分子单体 1 克，用 100 摩尔环己烷溶解，通入乙烯气体。于  $10 \pm 1^\circ\text{C}$  下依次注入  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  1.1 毫升（浓度为 0.9 摩尔/升）及  $\text{VOCl}_3$  0.19 毫升（浓度为 0.27 摩尔/升），并共聚合 20 分钟。用乙醇终止聚合反应后，过滤出溶剂。用环己烷溶剂溶出未反应的大分子单体后，真空干燥至恒重。产物 4.2 克；聚硅氧烷含量为 3.0%；大分子单体转化率为 13%。

### 实施例 4

取实施例 2 所得聚有机硅氧烷大分子单体 6 克，按实施例 3 的条件与乙烯共聚并进行后处理。产物 3.0 克，聚硅氧烷含量为 16%；大分子单体转化率为 8%。

### 实施例 5

取实施例 4 所得聚乙烯—聚二甲基硅氧烷接枝共聚物 5 份，高密度聚乙烯 9 5 份（上海高桥化工厂产品， $\text{MI} = 10$  克/分） $150^\circ\text{C}$  下在密炼机内混均。将部分上述共混物于  $150^\circ\text{C}$  下模压成凸字型，其突起平面规格为  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 。将上述模压成样品在格拉西里（Grassley）摩耗机上进行耐磨损性能测定。对应件为不锈钢（光洁度为  $\nabla 3$ ），正压力为每试样 9 公斤，转动线速度为 3.3 公里/小时。27 小时后测磨损量（数据见附表）。另取部分上述共混物，于  $150^\circ\text{C}$  下模压成片，然后裁成亚铃型试样（长 2 cm，宽 0.2 cm）。用 Instron 1121 型拉力机测定样品力学性能，拉速

为1毫 /分，温度为 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ （数据见附表）。

### 实施例6

取聚二甲基硅氧烷含量为13%，支链分子量同实施例5的聚乙烯—聚二甲基硅氧烷接枝共聚物2·7份，高密度聚乙烯97·3份，按实施例5条件混均。制成长、宽、高分别为 $3\text{cm} \times 0.7\text{cm} \times 0.4\text{cm}$ 的试样条。以铸铁为对应件，转动速度为400公里/小时，正压力为15公斤。高转速耐磨性测试在M200试验机上进行（数据见附表）。

### 对照例1

按实施例5条件测定纯高密度聚乙烯的耐磨损性能及测定力学性能（数据见附表）。

### 对照例2

按实施例5条件测定密度聚乙烯/聚二甲基硅氧烷共混物的磨损性能及力学性能（数据见附表）。其中聚硅氧烷在总共混物中的含量与实施例5相同。

### 对照例3

按实施例6条件测定纯高密度聚乙烯的耐磨损性能。

附表 共混物耐磨性能及力学性能

	实施例5	对照例2	对照例1	实施例6	对照例3
磨损量（毫克）	5.0	8.0	14.3	3.7	6.7
抗张强度（MPa）	25	23	28		