

极性单体接枝聚丙烯树脂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及聚丙烯接枝改性的技术领域，具体地，涉及一种极性单体接枝的聚丙烯树脂及其制备方法和应用，以及由该接枝聚丙烯树脂制备的粒料、制品、复合材料、可涂覆膜材料和粘接材料。

背景技术

聚丙烯是一种用途很广的通用高分子材料，具有优良的物理力学性能。但是由于聚丙烯的非极性和低表面能，它与大多数聚合物和填料的相容性差，不易润湿、粘合，并且印刷和涂覆性能差，与极性材料共混时也不能获得性能较好的材料。因此，需要一些方法来改善聚丙烯的极性。常见的方法是将马来酸酐等极性单体接枝到聚丙烯主链上来提高其极性。接枝改性的方法主要有溶剂法、熔融法和固相法。

溶剂法实现的接枝率较高，且反应过程温度相对较低。但是，有机溶剂通常为甲苯或二甲苯，因此后处理较复杂，成本高，环境友好性差，已逐渐在工业实践中被淘汰。

熔融接枝法是目前最合理的方法，适合工业化生产。例如，中国专利申请 **CN104804143 A** 报道了使用长径比大于 **48:1** 的双螺杆挤出机，在挤出机的不同螺筒段的多个位置加入苯乙烯和引发剂的混合溶液，获得了接枝率高、与原料聚丙烯相比分子量无明显降低的马来酸酐接枝聚丙烯。美国专利 **US6,228,948B1** 报道了在双螺杆挤出机各段采用不同的工艺参数及条件，将聚丙烯、马来酸酐加入挤出机中，待其熔融后加入引发剂，马来酸酐反应接枝到聚丙烯分子链上，得到接枝率 **2%** 以上、综合性能优良的聚丙烯。中国专利申请 **CN102924661A** 报道了使用辅助单体可以提高聚丙烯接枝率并抑制聚丙烯的降解，同时使用新的引发剂来降低马来酸酐接枝聚丙烯的刺激性气味，该引发剂还能增进接枝反应程度和与辅助单体的共聚程度，获得接枝率高、刺激性气味低的马来酸酐接枝聚丙烯。

但是，聚丙烯熔融接枝过程中的 β -断链反应是接枝过程中无法避免的副反应，因此熔融接枝法制备的马来酸酐接枝聚丙烯产品的熔融指数通常都很高，即分子量大幅降低，这会导致聚丙烯产品力学性能变差。因此，熔融接枝法所面临的主要问题是如何在获得足够高马来酸酐接枝率的同时保持聚丙烯基体的力学性能，即保持分子量基本不变，这样在其他材料共混时才不至于影响材料最终的整体力学性能。传统的固相法是指将聚丙烯与单体、引发剂、界面剂等一起混合后进行的接枝共聚反应，反应温度较低（**100~140°C**），

聚丙烯（熔点大约为 164~171°C）在反应温度下聚丙烯仍然是固体颗粒，故该方法称为固相接枝法。固相法中反应在暴露的聚丙烯表面进行。中国专利申请 CN1283642A 公开了一种聚丙烯与三单体固相接枝共聚物的制备方法及应用，是将聚丙烯、引发剂与三种单体按比例投入反应釜，加入界面活性剂二甲苯，在氮气气氛下进行固相接枝反应。中国专利申请 CN103102455A 公开了一种聚丙烯的接枝方法，将聚丙烯、有机酸(或盐)、界面活性剂加入带搅拌的反应器中，达到反应温度后加入引发剂，进行固相接枝反应，引发剂为蜡包裹过氧化物微胶囊。中国专利申请 CN1704436A 公开了一种聚丙烯连续固相接枝生产方法和装置。美国专利申请 US5,585,435A 公开了一种在流化床上进行聚丙烯固相接枝改性的生产方法。这两种技术都是通过提高反应物及引发剂的接触效率而获得高接枝率。

- 10 以上所述的现有聚丙烯接枝改性的方法均存在如下缺点：接枝改性导致分子量下降，产品中存在单体残留，改性过程中需使用引发剂，产品有味或者需要特殊设备等。由于极性聚丙烯的应用广泛和市场需求巨大，一种廉价、制备方法简单且不存在上述缺点的接枝聚丙烯成为亟待解决的问题。为解决上述问题，提出本发明。

15 发明内容

本发明的目的是，提供一种使用微波引发制备的极性单体接枝聚丙烯树脂及其制备方法，其不具有现有接枝聚丙烯树脂和聚丙烯接枝改性方法的不足。所述接枝聚丙烯树脂产品中应无引发剂残留物，接枝后分子量不显著降低，在其制备过程中 β -断链反应的发生应大幅降低。

- 20 本发明的另一目的是，提供一种极性单体接枝聚丙烯树脂，其可实现较高接枝率。

本发明的另一目的是，提供一种无味的极性单体接枝聚丙烯树脂，其不含残留的未反应单体或辅助接枝单体。

本发明的另一目的是，提供一种极性的接枝聚丙烯树脂的制备方法，其工艺简单，易操作，生产设备简单，成本低，易于工业化。

- 25 根据本发明，预料不到地发现，利用微波的选择性加热的性质，通过将能够吸收微波从而使其在微波场中的温度升高至高于 200°C 的极性单体与固体聚丙烯树脂在不添加引发剂的情况下在微波辐照下进行接枝反应而实现了上述目的。

因此，在第一方面，本发明提供一种极性单体接枝聚丙烯树脂，其中所述接枝聚丙烯树脂内不含引发剂残留物，并且所述极性单体能够吸收微波从而使其在微波场中的温度升高至高于 200°C。

本文中使用的术语“微波”是指频率为 300MHz-300GHz 的电磁波。

本文中使用的术语“极性单体”是指含有氧、硫、氮、卤素等杂原子或其取代基的单体。本发明中可使用的极性单体能够吸收微波从而使其在微波场中的温度升高至高于 200℃。

可使用的极性单体可通过如下测试方法确定：

5 将极性单体装入 10 ml 玻璃药瓶中，直至极性单体的体积占玻璃药瓶体积的 2/3。然后，将热电偶插入该装有极性单体的玻璃药瓶中，将该玻璃药瓶连同热电偶一同放入微波炉中，开启微波，测试在微波辐照下极性单体的温度，在任何功率及时长下温度超过 200℃的极性单体可用作本发明的极性单体。具体地，例如，在用 700 W 功率的微波辐照 30 min 的条件下，测试到升温至超过 200℃的温度的极性单体可用于本发明中。

10 例如，所述极性单体可以选自含有碳碳双键的那些极性单体，例如含有选自氧、硫、氮和卤素及其组合的杂原子或其取代基并且含有碳碳双键的极性单体。

优选地，所述极性单体可以选自有机酸、有机酸的衍生物（例如酸酐、酯、盐）以及它们的组合，优选选自马来酸酐、马来酸酐衍生物、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸衍生物（例如甲基丙烯酸缩水甘油酯）、乙酸乙烯酯、烯基磺酸及其衍生物、对苯乙烯甲酸、
15 对苯乙烯乙酸、衣康酸、油酸、花生烯酸及其组合以及它们的成盐形式。所述（甲基）丙烯酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

所述极性单体优选选自马来酸酐、马来酸酐衍生物、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸衍生物（例如甲基丙烯酸缩水甘油酯）、乙酸乙烯酯中的一种或几种，优选马来酸酐、马来酸酐衍生物、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸衍生物，更优选马来酸酐，及其成盐
20 形式。

本文中，术语“引发剂”是指本领域常用于引发单体的聚合反应（包括接枝反应）的物质，例如自由基型引发剂，包括过氧化物引发剂和偶氮引发剂及氧化还原引发剂等。过氧化物引发剂又可分为有机过氧化物引发剂（例如过氧化二异丙苯）和无机过氧化物引发剂。

根据本发明的接枝聚丙烯树脂中，接枝率可以为 0.01%-8%，优选 0.01%-6%。聚丙烯
25 分子主链上存在有极性单体的侧基，例如有机酸或其盐的侧基，有机酸侧基的接枝率可以为 0.01%-8%，优选 0.01%-6%，更优选 0.01%-3%，最优选 0.01%-1.2%。对于有机酸盐接枝聚丙烯树脂，聚丙烯分子主链上存在有机酸盐侧基，所述有机酸盐侧基的所述有机酸侧基的接枝率可以为 0.01%-8%，优选 0.01%-6%，更优选 0.01%-3%，最优选 0.01%-1.2%。

30 所述有机酸盐侧基可包括成盐后的马来酸酐侧基、马来酸酐衍生物侧基、（甲基）丙

烯酸侧基、(甲基)丙烯酸衍生物侧基(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯侧基)、乙酸乙烯酯侧基中的至少一种。

本文中,极性单体的接枝率通过红外光谱表征。

5 根据本发明的接枝聚丙烯树脂的水接触角数值可以小于 90° , 优选小于 65° , 对于由所述接枝聚丙烯树脂通过溶液法制得的膜测得。例如, 对于有机酸接枝聚丙烯树脂, 通过溶液法制膜后膜中含有机酸基团一面的水接触角数值小于 90° , 优选小于 65° 。对于有机酸盐接枝聚丙烯树脂, 通过溶液法制膜后, 膜中含有机酸盐基团一面的水接触角数值小于 90° , 优选为 $50^\circ-0^\circ$, 更优选为 0° 。

10 本文中, 水接触角通过如下方式测定: 将接枝聚丙烯树脂经过溶液法制膜, 并将所得膜的含极性单体侧基一面用水接触角测定仪器进行水接触角测定。

根据本发明的接枝聚丙烯树脂的熔融指数优选小于或等于作为接枝基础物的所述聚丙烯树脂的熔融指数, 也就是说其熔融指数小于或等于所述聚丙烯树脂接枝前原料本身的熔融指数。本发明的极性单体接枝聚丙烯树脂的制备过程中聚丙烯的 β -断链反应受到控制, 不会发生聚丙烯分子量降低的现象, 接枝聚丙烯的熔融指数能够与原料聚丙烯保持一致, 甚至降低。

在本文中, 熔融指数按照标准 GB/T3682-2000 进行测定。

本文中所用术语“聚丙烯”或“聚丙烯树脂”包括丙烯的均聚物和共聚物及其混合物。

20 作为接枝基础物的聚丙烯树脂可选自丙烯均聚物和丙烯共聚物及其混合物, 优选丙烯的无规共聚物。例如, 所述丙烯的无规共聚物中的共聚单体可以选自乙烯、除了丙烯以外的 α -烯烃及其组合, 优选乙烯、 C_4 、 C_5 、 C_6 至 C_8 α -烯烃及其组合。更优选, 所述丙烯的无规共聚物中只包含乙烯或一种除了丙烯以外的 α -烯烃作为共聚单体。

25 作为接枝基础物的聚丙烯树脂也可以是抗冲聚丙烯树脂, 其除了包含丙烯均聚物外还包含橡胶相。所述橡胶相可以由丙烯与选自乙烯、 α -烯烃中的至少一种, 优选乙烯、 C_4 、 C_5 、 C_6 至 C_8 α -烯烃的共聚单体形成的共聚物。优选, 所述抗冲聚丙烯树脂的橡胶相是由丙烯与乙烯或一种除了丙烯以外的 α -烯烃聚合而形成的。

作为接枝基础物的聚丙烯树脂可以是包括粉料、粒料或制品的固体形式, 优选的是使用球形催化剂进行聚合得到的聚丙烯粉料。

极性单体接枝聚丙烯树脂的制备方法

30 在第二方面, 本发明还提供根据本发明的极性单体接枝聚丙烯树脂的制备方法, 包括

将所述极性单体与固体聚丙烯树脂在不添加引发剂的情况下使用微波辐照进行接枝反应的步骤。在该接枝反应过程中也可以不使用辅助接枝单体。

在本发明方法中，所述极性单体的用量可以为基于作为原料的固体聚丙烯树脂重量计的 0.1-10% 重量；优选 1-8% 重量。

- 5 所述极性单体可以为液体或溶液形式。如果极性单体自身在环境温度下是液体，则可以使用极性单体自身；在其他情况下，可以将极性单体溶解在溶剂中得到溶液来使用。所述溶剂可以选自有机溶剂，例如醇、酮、酯，和水中的至少一种，优选丙酮或乙醇。

作为接枝基础物的固体聚丙烯树脂可以粉料、粒料或制品形式使用。

具体地，所述方法可以包括以下步骤：

- 10 1) 将极性单体与固体聚丙烯树脂进行充分混合；
 2) 对步骤 1) 中所得混合物进行微波辐照，优选在惰性气体气氛下进行。

在步骤 1) 中，极性单体与固体聚丙烯树脂可以在真空条件下充分混合。例如，所述的固体聚丙烯树脂可以与极性单体溶液在真空条件下充分混合。真空有利于极性单体与聚丙烯树脂混合得更充分，尤其对于带有孔隙的聚丙烯树脂来说，促进接枝单体进入到聚丙烯树脂孔隙中，更有利于接枝反应。

15

步骤 2) 中所述惰性气体可以选自氮气、氦气、氩气中的一种或多种。

如果所述极性单体为溶解在溶剂中的溶液形式，则在步骤 2) 之前对步骤 1) 中所得混合物进行干燥以除去溶剂。

如果需要的话，将步骤 2) 中获得的辐照后的混合物进行清洗以除去未反应的极性单体，并进行干燥。用于清洗的溶剂可以选自有机溶剂，例如醇、酮、酯，水中的至少一种，优选水。

20

更具体地，本发明的方法可以包括以下步骤：

- 1') 将极性单体在溶剂中溶解，得到极性单体溶液；
 1) 将固体聚丙烯树脂与步骤 1') 所得的极性单体溶液充分混合，然后进行干燥处理；
25 2) 将步骤 1) 所得的混合物进行微波辐照，优选在惰性气体气氛下进行；
 3) 将步骤 2) 取得的辐照后的混合物使用溶剂清洗，去除未反应的极性单体并干燥处理，得到极性单体接枝的聚丙烯树脂。以上所述步骤 1') 和步骤 3) 中的溶剂均可选自水、有机溶剂中的至少一种，两者可相同或彼此不同。

以上所述步骤 1') 溶剂的用量只要能够溶解极性单体形成溶液即可，优选所得的极性单体溶液的量可以使得完全浸没作为原料的固体聚丙烯树脂，以更便于两者的充分混合。

30

通常极性单体与溶剂的重量比可以在(0.1-100):100, 优选(0.5-50):100, 更优选(1-30):100 范围内。

进一步地, 本发明的方法还可以在以上步骤的基础上包括步骤 4):

5 将步骤 3) 得到的产物, 在任选添加添加剂的情况下, 进行熔融挤出造粒, 从而得到接枝聚丙烯树脂的粒料。

根据本发明的方法中, 作为原料的固体聚丙烯树脂优选不含抗氧剂。步骤 1) 中所述固体聚丙烯树脂优选为未添加抗氧剂的聚丙烯树脂, 例如粉料。通常现有技术中的聚丙烯树脂原料都含有一定的抗氧剂, 抗氧剂是在聚合反应后得到的聚丙烯粉料熔融挤出造粒的时候加入的。本发明的固体聚丙烯树脂或粉料优选用聚合得到的还未熔融挤出造粒的固体聚丙烯树脂或粉料, 此时的固体树脂或粉料是不含抗氧剂的。抗氧剂容易在后面的接枝改性中消耗自由基, 因此使用不加抗氧剂的聚丙烯树脂实现了更好的接枝效果。

根据本发明的方法中使用的所述固体聚丙烯树脂可采用现有技术中通常的各种种类的固体聚丙烯树脂或粉料, 例如均聚聚丙烯、无规共聚聚丙烯、抗冲共聚聚丙烯中的至少一种。

15 本发明的固体聚丙烯树脂的聚合工艺是现有技术中已知的。本发明固体聚丙烯树脂优选为使用球形催化剂聚合得到的聚丙烯粉料, 这种通过球形催化剂聚合得到的聚丙烯粉料的颗粒是球形的且颗粒表面具有很多孔隙, 因此该种聚丙烯粉料具有很大的比表面积, 与极性单体接触的面积大, 这有助于获得较高接枝率的接枝产物。

20 当本发明的聚丙烯树脂为无规共聚聚丙烯时, 所述无规共聚聚丙烯的共聚单体包含有乙烯或除丙烯外的 α -烯烃共聚单体中的至少一种; 优选乙烯、C₄ α -烯烃、C₅ α -烯烃、C₆ α -烯烃至 C₈ α -烯烃, 更优选乙烯、1-丁烯、1-庚烯, 1-己烯和 1-辛烯, 再更优选乙烯和 C₄ α -烯烃, 再更优选乙烯和 1-丁烯, 最优选为乙烯。所述共聚单体可包含上述乙烯和/或除丙烯外的 α -烯烃共聚单体的混合物, 优选只为乙烯或一种 α -烯烃单体; 在最优选的实施方案中, 该无规共聚聚丙烯仅含丙烯和乙烯。

25 当本发明的固体聚丙烯树脂为抗冲共聚聚丙烯时, 所述抗冲共聚聚丙烯除含有丙烯均聚物外还包含橡胶相。橡胶相是由丙烯与共聚单体聚合而成, 所述共聚单体为乙烯或除丙烯外的 α -烯烃中的至少一种; 优选乙烯、C₄ α -烯烃、C₅ α -烯烃、C₆ α -烯烃至 C₈ α -烯烃, 更优选乙烯、1-丁烯、1-庚烯, 1-己烯和 1-辛烯, 再更优选乙烯和 C₄ α -烯烃, 再更优选为乙烯和 1-丁烯, 最优选为乙烯。所述抗冲共聚聚丙烯的橡胶相优选由丙烯与乙烯或一种除丙烯外的 α -烯烃聚合而成; 在最优选的实施方案中, 该橡胶相仅含丙烯和乙烯的共聚物。

步骤 1) 中可使用的极性单体如上文已经描述。

步骤 1) 中可采用现有技术中已知的各种混合方法来对极性单体和固体聚丙烯树脂进行充分混合, 优选采用通常的搅拌方式及搅拌设备进行。其中搅拌设备可为磁力搅拌、机械搅拌等常规搅拌装置。

5 上述步骤 1) 中的干燥可采用现有技术中已知的各种常规干燥方法, 包括但不限于如鼓风干燥、常温干燥等。优选的干燥温度是不使聚丙烯发生熔融的温度, 例如不超过 160℃。

步骤 2) 中所述微波辐照的辐照功率可以为 100w-2000w, 优选为 500-1000w, 更优选 600w-800w; 辐射时间可以为 1s-120min, 优选 1min-30min, 再优选 3min-10min。所述的微波辐照可采用现有技术中已有的各种微波反应器中进行。

10 步骤 2) 中所述惰性气体可以包括氮气、氦气、氩气中的一种或多种, 优选氮气。

步骤 3) 中所述溶剂可以包括醇、酮、酯、水中的至少一种, 优选水。

步骤 3) 中对辐照后的混合物的清洗没有特殊限定, 能够将残余的极性单体(例如有机酸)去除即可, 可采用通常的清洗方法。比如在微波辐照后在高温的情况下立即使用体积超过固体聚丙烯树脂的所述溶剂浸泡一定时间(比如 5-15 分钟), 然后使用过滤装置去
15 除多余溶剂或水分; 重复多次(比如 2-6 次)浸泡、过滤即得到清洗干净的固体聚丙烯树脂。步骤 3) 干燥同步骤 1), 可采用现有技术中各种常规干燥方法, 包括但不限于如鼓风干燥、常温干燥等。优选的干燥温度是不使聚丙烯发生熔融的温度, 例如不超过 160℃。

步骤 4) 中熔融挤出造粒是利用塑料加工中通常的熔融挤出设备, 将极性单体接枝聚丙烯树脂通过常规的熔融挤出设备, 进行熔融挤出造粒制得极性单体接枝聚丙烯树脂的粒
20 料。可用的添加剂是橡塑加工领域通常使用的添加剂, 例如抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂(硬脂酸钙)等。

在制备过程中, 物料的共混温度是聚丙烯树脂的通常加工温度, 在既保证聚丙烯树脂完全熔融又不会使其分解的范围内选择。此外, 根据加工需要, 可在极性单体接枝聚丙烯树脂中按通常用量加入聚丙烯的常用助剂, 比如抗氧化剂、增塑剂等。

25

有机酸盐接枝的聚丙烯树脂的制备方法

为了制备有机酸盐接枝的聚丙烯树脂, 可以通过将有机酸或其衍生物(例如酸酐或酯)与固体聚丙烯树脂(例如粉料)使用微波辐照进行接枝反应得到接枝产物, 再将接枝产物与碱(例如氢氧化物)反应制备。本文中术语“有机酸接枝聚丙烯”或“有机酸接枝固体聚丙烯树脂”包括有机酸或其酸酐或酯接枝的聚丙烯或固体聚丙烯树脂。
30

优选，将有机酸接枝聚丙烯粉料与碱的水溶液在真空下充分混合进行反应，任选地使用溶剂清洗去除未反应的碱并进行干燥处理，从而得到有机酸盐接枝的聚丙烯树脂。

所述碱可以是氢氧化物，优选选自氨水和金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物，优选选自氢

具体地，有机酸盐接枝聚丙烯树脂的制备方法可以包括以下步骤：

1') 将有机酸或其衍生物单体在溶剂中溶解，得到有机酸或其衍生物单体溶液；将碱（例如氢氧化物）在溶剂（例如水）中溶解，得到碱的溶液（优选水溶液）；

10 1) 将固体聚丙烯树脂（例如粉料）与步骤 1') 所得的有机酸或其衍生物单体溶液充分混合，然后进行干燥处理；

2) 将步骤 1) 所得的混合物进行微波辐照，优选在惰性气体气氛下进行；

3) 将步骤 2) 取得的辐照后的混合物使用溶剂清洗，去除未反应的有机酸或其衍生物单体并干燥处理，得到有机酸接枝固体聚丙烯树脂；

15 4) 将步骤 3) 得到的有机酸接枝固体聚丙烯树脂与步骤 1') 准备的碱溶液在真空下充分混合进行反应；

5) 将步骤 4) 取得的反应混合物使用溶剂清洗，去除未与有机酸接枝固体聚丙烯树脂反应的碱并进行干燥处理，得到有机酸盐接枝固体聚丙烯树脂。

20 以上所述溶剂为水、有机溶剂中的至少一种，所述步骤 1')、步骤 3) 和步骤 5) 的溶剂中至少两者相同或者都不相同。

步骤 1') 中所述氢氧化物可以为氨水、金属氢氧化物，优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物中的一种或几种，更优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙，最优选氢

25 氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙。最优选氢氧化钠。

步骤 1') 中用于有机酸或其衍生物单体的溶剂的用量如上文中对于极性单体的溶剂所述。

步骤 1') 中用于溶解碱的溶剂（优选水）的用量也是只要能够溶解碱，例如氢氧化物形成溶液的即可。优选所得的碱溶液的量可以完全浸没有机酸接枝固体聚丙烯树脂，更便

30 于两者的充分混合和反应。通常，所述溶剂（优选水）与碱（例如氢氧化物）的重量比可

以为(0.1-100):100, 优选(0.5-50):100, 更优选(1-30):100。所述碱(例如氢氧化物)用量可以为基于所用原料聚丙烯树脂重量的0.1-10%重量; 优选1-8%重量。

在该方法中, 步骤1)、步骤3)及步骤5)中的干燥处理可采用现有技术中各种常规干燥方法, 包括但不限于如鼓风干燥、常温干燥等。优选的干燥温度是不使聚丙烯产生熔5 融的温度, 例如不超过160℃。

步骤4)中可采用现有技术中各种混合方法来对有机酸接枝固体聚丙烯树脂与碱溶液进行充分混合, 优选采用通常的搅拌方式及搅拌设备进行。其中搅拌设备可为磁力搅拌、机械搅拌等常规搅拌装置。

步骤4)中碱溶液与有机酸接枝固体聚丙烯树脂充分混合并同时反应, 其反应时间无10 特殊要求, 至充分反应即可。一般是在碱溶液添加完毕后进一步混合同时反应一段时间即可, 比如可以在1-20分钟, 优选2-8分钟。其反应温度及压力都无限制, 一般为常温常压。

步骤5)中所述溶剂与步骤3)所述溶剂相同或不同, 包括醇、酮、酯、水中的至少一种, 优选水。步骤5)中对混合反应后的反应混合物的清洗没有特殊限定, 能够将残余的碱去除即可, 可采用通常的清洗方法。比如在微波辐照后在高温的情况下立即使用体积15 超过固体聚丙烯树脂(例如聚丙烯粉料)的所述溶剂浸泡一定时间(比如5-15分钟), 然后使用过滤装置去除多余溶剂或水分; 重复多次(比如2-6次)浸泡、过滤即得到清洗干净的固体聚丙烯树脂。

该方法优选进一步包括: 将以上步骤5)得到的粉料, 在任选添加添加剂的情况下进行熔融挤出造粒, 得到有机酸盐接枝聚丙烯树脂的粒料。在此, 熔融挤出造粒是利用塑料20 加工中通常的熔融挤出设备, 将有机酸盐接枝聚丙烯粉料通过常规的熔融挤出设备, 进行熔融挤出造粒制得有机酸盐接枝聚丙烯树脂粒料。可用的添加剂是橡塑加工领域通常使用的添加剂, 例如抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂(硬脂酸钙)等。

在制备过程中, 物料的共混温度是聚丙烯树脂的通常加工温度, 在既保证聚丙烯树脂完全熔融又不会使其分解的范围内选择。此外, 根据加工需要, 可在有机酸盐接枝聚丙烯粉料中按通常用量加入聚丙烯的常用助剂, 比如抗氧化剂、增塑剂等。25

使用无机微波吸收介质的制备方法

在根据本发明的制备方法的一种实施方案中, 可以使用无机微波吸收介质。

可以在微波辐照之前添加无机微波吸收介质。所述无机微波吸收介质的用量可以为基

于固体聚丙烯树脂重量计的 0.1-10%重量；优选为 1-8%重量。

所述无机微波吸收介质可采用现有技术中的各种可以吸收微波的无机物。例如，所述无机微波吸收介质可以选自金属氢氧化物，优选氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物；金属盐，优选硝酸铵、硝酸钾、硝酸钠、硝酸钡、硝酸钙、硝酸镁、硝酸铝、硝酸锰、硝酸锌、硝酸铁、硝酸亚铁、硝酸铜、硝酸银、氯化铵、氯化钾、氯化钠、氯化钡、氯化钙、氯化镁、氯化铝、氯化锰、氯化锌、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、硫酸铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝、硫酸锰、硫酸锌、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸银、碳酸铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、磷酸二氢钾、钛酸钡、钛酸锶、钛酸铜钙；金属氧化物，优选三氧化二铁、四氧化三铁；石墨类材料，优选炭黑、石墨粉、氧化石墨烯及其还原产物（还原剂例如为抗坏血酸）、石墨烯、碳纳米管、活性炭；铁电类材料；电解石；黄铜矿；以及它们的组合。

可以在微波辐照之前将极性单体（任选地溶解于溶剂中）、无机微波吸收介质（任选地溶解或分散于溶剂中）与固体聚丙烯树脂充分混合。可以首先将极性单体、无机微波吸收介质与固体聚丙烯树脂中的两者混合，然后再与另一者混合，也可以三者一起混合。所述混合过程优选在真空条件下进行。

所述混合过程可采用现有技术中常用的各种混合方法，采用通常的搅拌方式及搅拌设备进行，比如机械搅拌混合、离心混合、磁力搅拌混合等，使得极性单体充分溶解于溶剂中，微波吸收介质能充分稳定地溶解或分散在溶剂中，被混合的物质充分混合。

在一种实施方案中，首先将所述聚丙烯树脂与任选地溶解于溶剂中的极性单体混合，然后将形成的混合物与任选地溶解或分散于溶剂中的无机微波吸收介质混合。

所述用于溶解极性单体的溶剂与用于溶解或分散无机微波吸收介质的溶剂可以相同或不同，优选选自水和有机溶剂（例如醇、酮、酯）。用于溶解极性单体的溶剂可以选自醇、酮、酯、水中至少一种，优选丙酮或乙醇。用于溶解或分散无机微波吸收介质的溶剂可以选自醇、酮、酯、水中至少一种，优选水。

溶解或分散微波吸收介质的溶剂用量只要能够溶解微波吸收介质形成微波吸收介质

溶液、或是能够使得微波吸收介质充分均匀分散即可。优选所得的微波吸收介质溶液或分散体的量可以完全浸没极性单体和聚丙烯树脂的混合物，更便于三者的充分混合和反应。通常微波吸收介质溶液或分散体中溶剂与微波吸收介质的重量比可以为（0.1-100）:100，优选（0.5-50）:100，更优选（1-30）:100。

5 为了保障微波吸收介质能够与溶剂形成充分分散稳定的分散体，可以在所述微波吸收介质分散体中加入现有技术中通常的表面活性剂。一般可以选用聚氧乙烯型、多元醇型等表面活性剂，用量通常为无机微波吸收介质的 0.1-100% 重量。

 优选地，可以在上述混合后进行干燥处理，以在微波辐照之前去除混合物中的溶剂。微波吸收介质在辐照接枝后可使用溶剂清洗除去。所述清洗用溶剂选自水、有机溶剂中的
10 至少一种，优选自醇、酮、酯、水中至少一种，优选水。

进一步的产品和应用

 在本发明的第三方面，本发明还提供粒料或制品，其由根据本发明的接枝聚丙烯树脂，在任选添加添加剂的情况下，通过熔融挤出造粒或进一步的成型工艺获得。可用的添加剂
15 是橡塑加工领域通常使用的添加剂，例如抗氧剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂（硬脂酸钙）等。

 在本发明的第四方面，本发明提供复合材料、可涂覆膜材料和粘接材料，其可通过将本发明的接枝聚丙烯树脂与其他聚合物共混获得。所述复合材料例如是无机物填充聚烯烃的复合材料和玻纤增强聚烯烃复合材料。

20 在本发明的第五方面，本发明还提供本发明的接枝聚丙烯树脂用于改性塑料的用途。

 本发明的极性单体接枝聚丙烯树脂可广泛应用于塑料改性中，包括但不限于将所述极性单体接枝聚丙烯树脂（粒料或粉料）与其他聚合物共混制得复合材料、可涂覆膜材料和粘接材料等。具体来讲，本发明所述极性单体接枝聚丙烯树脂在塑料改性中可以作为聚丙烯与其他聚合物共混复合时的增容剂；比如在无有机物填充聚烯烃的复合材料、玻纤增强聚
25 烯烃复合材料、可涂覆膜材料和粘接材料等材料中，提高无机材料或其他组分与聚丙烯树脂的界面相互作用，使得所得的材料具有优异的综合性能，可应用于汽车、工具和建筑工程等领域。

 本发明利用微波选择性加热的特点，将极性单体与固体聚丙烯树脂使用微波辐照在不添加引发剂的情况下进行接枝反应，从而制备得到无引发剂残留物并且分子量不显著降低

的极性单体接枝聚丙烯树脂。不受任何理论的束缚，申请人认为，固体聚丙烯树脂（例如粉料）在微波环境下是微波透明的（微波辐照下很少或者不吸收微波，因此在微波辐照下不发热），而本发明中使用的极性单体能够吸收微波从而使其在微波场中的温度升高至高于 200℃，这样的温度升高能引起在极性单体附近的聚丙烯分子链中的叔碳原子脱氢，从而产生自由基，而这样的自由基进一步引发极性单体的反应，从而接枝到聚丙烯链上；所述升高的温度在聚丙烯熔点附近，不会导致聚丙烯的断链，因此会导致发生接枝反应但不会造成聚丙烯的断链反应；这样的微波接枝反应可以大幅避免熔融法接枝时的聚丙烯的 β -断链反应，不降低聚丙烯的分子量，使制品保持优异的力学性能。由于本发明的方法中不添加引发剂，所得接枝聚丙烯树脂不会含有任何引发剂残留物，由此避免了引发剂残留物对产品性能和后续加工的不利影响；另外，避免了在添加引发剂情况下造成的聚丙烯大量的 β -断链反应，以及由此导致的聚丙烯熔融指数的升高和相应的分子量的下降，并且避免了在添加引发剂情况下可能发生的接枝反应与自聚反应的竞争，由此提高了接枝率。

在有机酸接枝聚丙烯的情况下，将其进一步与碱（例如金属氢氧化物）反应，可将有机酸接枝聚丙烯转化成有机酸盐接枝聚丙烯，这将进一步提高接枝聚丙烯的极性。

在添加微波吸收介质的优选情况下，可以提高极性单体的接枝率。由于微波的选择性加热，无机微波吸收介质被加热，使得其在微波环境下自身升温，进而可促进在其附近的极性单体的温度快速升高到 200℃ 以上，由此更有效地引发接枝反应但不发生断链反应，从而可以在短时间内实现高效的接枝反应并得到较高接枝率的极性聚丙烯。

另外，由于在优选的情况下也不添加辅助接枝单体并且可以将未反应的极性单体及碱（例如氢氧化物）充分去除，可以获得分子量不显著下降、无残留单体、无引发剂残留物、无色无味的极性高的接枝聚丙烯。

本发明制备工艺简单，易操作，生产设备简单，成本低，易于工业化。

附图说明

图 1 显示根据本发明的实施例 1 和 2 中制备的马来酸酐接枝聚丙烯样品的红外谱图。其中曲线 a 为纯聚丙烯粉料的曲线，曲线 b 为实施例 1 的微波辐照 3min 后得到的马来酸酐接枝聚丙烯的曲线，曲线 c 为实施例 2 的微波辐照 5min 后得到的马来酸酐接枝聚丙烯的曲线。

对于所述有机酸接枝聚丙烯，单体是以酸酐形式接枝在聚丙烯分子链的，经过水洗，部分酸酐基团开环成为酸，部分还是酸酐。从图 1 可以看出接枝完毕的聚丙烯样品均具有

酸酐基团和羧酸基团，且微波时间的延长有助于接枝率的提升。

图 2 显示根据本发明的实施例 S1 和 S2 中制备的有机酸盐接枝聚丙烯样品的红外谱图。其中曲线 a 为纯聚丙烯粉料的曲线，曲线 b 为实施例 S1 的微波辐照 3min 后得到的有机酸盐接枝聚丙烯的曲线，曲线 c 为实施例 S2 的微波辐照 5min 后得到的有机酸盐接枝聚丙烯的曲线。

对于所述有机酸盐接枝聚丙烯，只有一个酸盐峰，这是因为此时接枝在聚丙烯分子链的酸酐或者酸均成盐化，可以变成酸盐峰。从图 2 的红外谱图上可以看出接枝完毕并与氢氧化物反应后的接枝聚丙烯样品均具有羧酸基团，且微波时间的延长有助于接枝率的提升。

具体实施方式

下面结合实施例，进一步说明本发明。但是，本发明的范围不意于受这些实施例的限制，而是本发明的范围在附属的权利要求书中提出。

实施例和对比例中的实验数据用以下仪器设备及测定方法测定：

(1) 实施例和对比例中树脂的熔融指数参照标准 GB/T3682-2000 进行测定。

(2) 实施例和对比例中水接触角测定仪器是：德国 EASYDROP 接触角测试仪。

树脂的接触角测量样品的制备方法如下：将 4g 树脂溶于 40ml 二甲苯（分析纯 AR）中，在 120℃下使树脂充分溶于二甲苯；然后将树脂的二甲苯溶液倒入直径 100mm 的表面皿中制膜，将表面皿置于 110℃烘箱中充分蒸发溶剂获得树脂膜样品；然后将树脂膜样品在乙醇中充分清洗并晾干即获得树脂的接触角测量样品。样品经过溶液法制膜过程会产生相分离，分散相是含极性单体（有机酸或有机酸盐）的一面，而另一面仅为聚丙烯。将所得接触角测量样品含极性单体侧基一面用上述水接触角测定仪器进行水接触角测定。

(3) 实施例和对比例中极性单体（有机酸或有机酸盐）的接枝率如下通过红外光谱表征：

首先建立标准曲线。采用耐高温的十二烯基丁二酸酐（DDSA）与纯聚丙烯树脂以不同比例的混合样品为标样，测定十二烯基丁二酸酐中的酸酐羰基基团（C=O 基团）在 1818-1755cm⁻¹（峰尖位置约为 1782 cm⁻¹）的红外吸收峰面积与聚丙烯内标峰在 484-435 cm⁻¹（峰尖位置约为 460 cm⁻¹）的吸收面积，由二者的比值对马来酸酐的含量作图，可得到接枝聚丙烯中马来酸酐接枝率的标准曲线。

接枝样品的接枝率的具体测试过程为：

A. 对于实施例中和对比例中使用的微波接枝样品，由于在接枝完毕后，已使用去离子水充分去除未反应 MAH 单体，因此只需将样品在平板硫化机上（温度 200℃）压制厚度 100μm 左右的透明薄膜，然后用红外光谱仪（型号 Nicolet iS 50，尼高力公司）测定特征吸收峰，然后通过上述标准曲线计算接枝率。

- 5 B. 对比例中使用熔融法接枝的样品，测试过程如下：称取约 1g 的对比例得到的接枝聚丙烯样品，放入 20ml 二甲苯中，加热完全溶解后，立即倒入 150ml 丙酮中，未反应的小分子及未接枝于聚丙烯分子上的单体溶于丙酮，析出的白色絮状物即纯接枝物。将其过滤，干燥，然后在平板硫化机上（温度 200℃）压制厚度 100μm 左右的透明薄膜，用红外光谱仪测定特征吸收峰，然后通过上述标准曲线计算接枝率。本发明的有机酸盐接枝聚丙烯的接枝率可以等同于在有机酸接枝聚丙烯步骤得到的有机酸接枝聚丙烯的接枝率。
- 10

(4)所用的微波反应器为：SINEO(新仪)多功能微波合成萃取仪，型号：UWave-2000。

实施例和对比例中使用的原料及其生产厂商如下：

- 均聚聚丙烯粉料（镇海炼化 M60，MI=60g/10min，使用球形催化剂聚合得到），无规共聚聚丙烯粉料（镇海炼化 M60ET，MI=60g/10min，使用球形催化剂聚合得到）、抗冲共聚聚丙烯粉料（镇海炼化 M30RH，MI=30g/10min，使用球形催化剂聚合得到）、马来酸酐（西陇科学股份有限公司），丙烯酸（国药集团化学试剂有限公司）、甲基丙烯酸（国药集团化学试剂有限公司）、氯化钠（国药集团化学试剂有限公司）、氧化石墨烯（南京吉仓纳米科技有限公司）、抗坏血酸（百灵威公司）、（氢氧化钠（西陇科学股份有限公司）、氢氧化钾（西陇科学股份有限公司）、氢氧化钙（西陇科学股份有限公司）、丙酮（西陇科学股份有限公司），过氧化二异丙苯（天津光复精细化工研究所），抗氧剂 1010（巴斯夫）、抗氧剂 168（巴斯夫）、硬脂酸钙（天津津科精细化工研究所）。
- 15
- 20

实施例 1：

- 25 按均聚聚丙烯粉料 100 质量份计，将马来酸酐（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液；将马来酸酐丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到聚丙烯粉料中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 3min；微波照射完毕的粉料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体，然后将粉料置于 80℃鼓风干燥箱烘干。最后将粉料与 0.1 质量份（按均聚聚
- 30

丙烯粉料 100 质量份计) 抗氧剂 1010、0.1 质量份抗氧剂 168 以及 0.1 质量份硬脂酸钙在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 挤出机加料段温度为 190-200℃, 混合段温度为 200-210℃, 机头温度为 190-200℃, 挤出造粒后进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试, 测试结果见表 1。

5 实施例 1':

按均聚聚丙烯粉料 100 质量份计, 将马来酸酐 (5 质量份) 溶解在丙酮 (50 质量份) 中得到马来酸酐丙酮溶液; 将氯化钠 (3 质量份) 溶解在去离子水 (50 质量份) 中得到氯化钠水溶液; 将马来酸酐丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到聚丙烯粉料中充分混合, 之后将混合物烘干 (80℃鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料与氯化钠水溶液充分混合, 之后将混合物烘干 (80℃鼓风干燥烘箱烘干); 将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐/氯化钠混合物的粉料在氮气气氛下微波 (功率 700W) 照射 2min; 微波照射完毕的粉料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体和氯化钠, 然后将粉料置于 80℃鼓风干燥烘箱烘干。最后将粉料与 0.1 质量份 (按均聚聚丙烯粉料 100 质量份计) 抗氧剂 1010、0.1 质量份抗氧剂 168 以及 0.1 质量份硬脂酸钙在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 挤出机加料段温度为 190-200℃, 混合段温度为 200-210℃, 机头温度为 190-200℃, 挤出造粒后进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试, 测试结果见表 1。

实施例 1''

除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐/氯化钠混合物的粉料在氮气气氛下微波 (功率 700W) 照射 3min, 其余均与实施例 1' 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试, 测试结果见表 1。

对比例 1:

按均聚聚丙烯粉料 (同实施例 1) 100 质量份计, 将马来酸酐 (5 质量份) 与过氧化二异丙苯 (0.005 质量份) 溶解在丙酮 (50 质量份) 中得到马来酸酐丙酮溶液; 将马来酸酐丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到聚丙烯粉料中充分混合, 之后将混合物烘干 (80 摄氏度鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波 (功率 700W) 照射 3min; 微波照射完毕的粉料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体, 然后将粉料置于 80℃鼓风干燥烘箱烘干; 最后将粉料与 0.1 质量份抗氧剂 1010、0.1 质量份抗氧剂 168 以及 0.1 质量份硬脂酸钙在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 挤出机加料段温度为 190-200℃, 混合

段温度为 200-210℃，机头温度为 190-200℃，挤出造粒后进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

实施例 2：

5 除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 5min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

对比例 2：

10 除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 5min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

实施例 3：

15 除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

对比例 3：

除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

实施例 4：

20 除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 10min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

对比例 4：

25 除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）照射 10min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

对比例 5：

30 按均聚聚丙烯粉料（同实施例 1）100 质量份计，将过氧化二异丙苯（0.005 质量份）溶解在丙酮（20 质量份）中得到引发剂溶液；将马来酸酐（5 质量份）与聚丙烯粉料在金属杯中使用搅拌桨进行固相干混，在混合过程中加入上述溶解好的过氧化物引发剂溶液。

最后将混合好的反应物与 0.1 质量份抗氧剂 1010、0.1 质量份抗氧剂 168 以及 0.1 质量份硬脂酸钙在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒，挤出机加料段温度为 190-200℃，混合段温度为 200-210℃，机头温度为 190-200℃，挤出造粒后进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

5 实施例 5:

除将马来酸酐（1 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

10 对比例 6:

除将马来酸酐（1 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

15 实施例 6:

除将马来酸酐（8 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

20 对比例 7:

除将马来酸酐（8 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

25 实施例 7:

除将马来酸酐（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

30 对比例 8:

除将马来酸酐（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

5 实施例 8：

除将丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 5min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

对比例 9：

10 除将丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 5min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

实施例 9：

15 除将丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

对比例 10：

20 除将丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 7min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

实施例 10：

25 除将甲基丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/甲基丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 5min，其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

对比例 11：

30 除将甲基丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/甲基丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）照射 5min，其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 1。

实施例 11:

除按抗冲共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

5 **实施例 11':**

除按抗冲共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将氧化石墨烯(0.5 质量份)与抗坏血酸(0.5 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氧化石墨烯水溶液;将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料与氧化石墨烯水溶液充分混合,之后将混合物烘干(80℃鼓风干燥烘箱烘干);将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐/氧化石墨烯混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 1min,其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

实施例 11''

除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐/氧化石墨烯混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 2min,其余均与实施例 11'相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

对比例 12:

除按抗冲共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

20 **实施例 12:**

除按抗冲共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将丙烯酸(5 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到丙烯酸丙酮溶液,将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

25 **对比例 13:**

除按抗冲共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将丙烯酸(5 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到丙烯酸丙酮溶液,将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

30 **实施例 13:**

除按无规共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

对比例 14:

- 5 除按无规共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

实施例 14:

- 10 除按无规共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将丙烯酸(5 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到丙烯酸丙酮溶液,将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与实施例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

对比例 15:

- 15 除按无规共聚聚丙烯粉料 100 质量份计,将丙烯酸(5 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到丙烯酸丙酮溶液,将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气气氛下微波(功率 700W)照射 5min,其余均与对比例 1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试,测试结果见表 1。

表 1

	熔 融 指 数 (g/10min)	接枝率(%)	水接触角 (°)
均聚聚丙烯粉料 (原料)	60	0	96
无规共聚聚丙烯粉料 (原料)	60	0	95
抗冲共聚聚丙烯粉料 (原料)	30	0	96
实施例 1	60	0.3	67
实施例 1'	59	0.3	65
实施例 1''	57	0.5	62
对比例 1	63	0.2	91
实施例 2	51	0.4	61
对比例 2	71	0.3	67
实施例 3	47	0.8	55
对比例 3	83	0.8	61
实施例 4	43	0.9	49
对比例 4	101	0.7	54
对比例 5	113	0.3	87
实施例 5	60	0.1	91
对比例 6	66	0.1	94
实施例 6	43	1.3	40
对比例 7	89	1.0	47
实施例 7	41	2.1	30
对比例 8	93	1.4	39
实施例 8	54	0.4	71
对比例 9	68	0.3	80
实施例 9	51	0.7	62
对比例 10	76	0.5	74
实施例 10	50	0.3	79
对比例 11	70	0.3	83
实施例 11	53	0.4	60
实施例 11'	54	0.4	58
实施例 11''	51	0.6	55
对比例 12	70	0.2	68
实施例 12	53	0.4	71
对比例 13	69	0.3	81
实施例 13	52	0.3	59
对比例 14	71	0.2	68
实施例 14	53	0.3	74
对比例 15	70	0.2	86

从表 1 中可以看出, 本发明的不添加引发剂的微波辐照下接枝聚丙烯的实施例, 比通过添加引发剂的熔融共混接枝的聚丙烯的对比例的接枝率要高, 而且聚丙烯接枝后的熔融

指数不升高，即分子量不下降，由此可见本发明实施例得到的极性单体接枝聚丙烯树脂的主链的断裂现象受到控制，保障了树脂的机械性能不受损失。另外可以看出，在加入过氧化物的微波辐照接枝的对比例中，即便在微波辐照接枝的条件下，由于过氧化物的加入，聚丙烯熔融指数升高得剧烈；并且由于存在接枝反应与自聚反应的竞争，在相同微波辐照时间下，不加过氧化物情况下所得样品的接枝率总高于添加过氧化物情况下所得样品的接枝率。接枝率越高，制膜后的水接触角越低。根据本发明的接枝聚丙烯由原料聚丙烯的不亲水性（接触角大于 90°）改变为亲水性。

另外，可以看出，在额外添加无机微波吸收介质的情况下，可以进一步提高接枝聚丙烯的接枝率、降低水接触角和降低熔融指数。另外，与不添加无机微波吸收介质的情况相比，无机微波吸收介质的使用可以采用更短的微波辐照时间实现具有相似性能的接枝聚丙烯树脂，从而提高了生产效率。

实施例 S1:

按均聚聚丙烯粉料 100 质量份计，将马来酸酐（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液；将氢氧化钠（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液；将马来酸酐丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到聚丙烯粉料中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）辐照 3min；微波辐照完毕的粉料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体，然后将粉料置于 80℃鼓风干燥箱烘干；将氢氧化钠水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的马来酸酐接枝聚丙烯粉料中充分混合，氢氧化钠水溶液加入后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗粉料然后将粉料置于 80℃鼓风干燥箱烘干。最后将粉料与 0.1 质量份（按均聚聚丙烯粉料 100 质量份计）抗氧剂 1010、0.1 质量份抗氧剂 168 以及 0.1 质量份硬脂酸钙在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒，挤出机加料段温度为 190-200℃，混合段温度为 200-210℃，机头温度为 190-200℃，挤出造粒后进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

对比例 S1:

按均聚聚丙烯粉料（同实施例 S1）100 质量份计，将马来酸酐（5 质量份）与过氧化二异丙苯（0.005 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液；将氢氧化钠（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液；将马来酸酐丙酮溶

液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到聚丙烯粉料中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）辐照 3min；微波辐照完毕的粉料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体，然后将粉料置于 80℃鼓风干燥箱烘干；将氢氧化钠水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的马来酸酐接枝聚丙烯粉料中充分混合，氢氧化钠水溶液加入后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗粉料然后将粉料置于 80℃鼓风干燥箱烘干。最后将粉料与 0.1 质量份抗氧剂 1010、0.1 质量份抗氧剂 168 以及 0.1 质量份硬脂酸钙在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒，挤出机加料段温度为 190-200℃，混合段温度为 200-210℃，机头温度为 190-200℃，挤出造粒后进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S2：

除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

15 对比例 S2：

除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数、接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S3：

20 除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 7min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

对比例 S3：

25 除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 7min，其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S4：

除将烘干后干燥的聚丙烯马来酸酐混合物的粉料在氮气气氛下微波（功率 700W）辐照 10min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，

测试结果见表 2。

对比例 S4:

除将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 10min，其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，

5 测试结果见表 2。

实施例 S5:

除将氢氧化钠（1 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见

10 表 2。

对比例 S5:

除将氢氧化钠（1 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见

15 表 2。

实施例 S6:

除将氢氧化钠（8 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见

20 表 2。

对比例 S6:

除将氢氧化钠（8 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见

25 表 2。

实施例 S7:

除将氢氧化钠（10 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见

30 果见表 2。

对比例 S7:

除将氢氧化钠（10 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钠水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min,其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S8:

除将氢氧化钾（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钾水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min,其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

对比例 S8:

除将氢氧化钾（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钾水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min,其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S9:

除将氢氧化钙（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钙水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min,其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

对比例 S9:

除将氢氧化钙（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钙水溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min,其余均与对比例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S10:

除将马来酸酐（1 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 7min,其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S11:

除将马来酸酐（8 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 7min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S12:

除将马来酸酐（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到马来酸酐丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 7min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S13:

除按抗冲共聚聚丙烯粉料 100 质量份计，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

15 实施例 S14:

除按抗冲共聚聚丙烯粉料 100 质量份计，将丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

20 实施例 S15:

除按无规共聚聚丙烯粉料 100 质量份计，将烘干后干燥的聚丙烯/马来酸酐混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S16:

25 除按无规共聚聚丙烯粉料 100 质量份计，将丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液，将烘干后干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S17:

30 除将丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液，将烘干后

干燥的聚丙烯/丙烯酸混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

实施例 S18:

- 除将甲基丙烯酸（5 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液，
- 5 将烘干后干燥的聚丙烯甲基丙烯酸混合物的粉料在氮气的气氛下微波（功率 700W）辐照 5min，其余均与实施例 S1 相同。将样品进行熔融指数，接触角以及接枝率的测试，测试结果见表 2。

表 2

	熔 融 指 数 (g/10min)	接 枝 率 (%)	水 接 触 角 (°)
均聚聚丙烯粉料 (原料)	60	0	96
无规共聚聚丙烯粉料 (原料)	60	0	95
抗冲共聚聚丙烯粉料 (原料)	30	0	96
实施例 S1	58	0.3	50
对比例 S1	63	0.2	63
实施例 S2	51	0.4	15
对比例 S2	71	0.3	58
实施例 S3	47	0.8	0
对比例 S3	83	0.8	39
实施例 S4	43	0.9	0
对比例 S4	101	0.7	17
实施例 S5	51	0.4	21
对比例 S5	71	0.3	60
实施例 S6	51	0.4	15
对比例 S6	71	0.3	58
实施例 S7	51	0.4	14
对比例 S7	71	0.3	58
实施例 S8	51	0.4	16
对比例 S8	71	0.3	58
实施例 S9	51	0.4	19
对比例 S9	71	0.3	58
实施例 S10	60	0.1	83
实施例 S11	43	1.3	30
实施例 S12	41	2.1	15
实施例 S13	53	0.4	51
实施例 S14	53	0.4	60
实施例 S15	52	0.3	47
实施例 S16	53	0.3	60
实施例 S17	54	0.4	58
实施例 S18	50	0.3	63

从表 2 中可以看出,本发明的不添加引发剂的微波辐照下有机酸盐接枝聚丙烯的实施例,比通过加引发剂的熔融共混接枝的聚丙烯的对比例的接枝率要高,而且聚丙烯接枝后

5 的熔融指数不升高,即分子量不下降,由此可见本发明实施例得到的有机酸盐接枝聚丙烯树脂的主链的断裂现象受到控制,保障了树脂的机械性能不受损失。另外可以看出,在加入过氧化物的微波辐照接枝的对比例中,即便在微波辐照接枝的条件下,由于过氧化物的加入,聚丙烯熔融指数升高得剧烈;且由于存在接枝反应与自聚反应的竞争,在相同微波

辐照时间下，不加过氧化物情况下所得样品的接枝率总高于添加过氧化物情况下所得样品的接枝率。

从表 2 还可以看出，对于根据本发明的实施例的有机酸盐接枝聚丙烯，接枝率越高，制膜后的水接触角越低。本发明的有机酸盐接枝聚丙烯由原料聚丙烯的不亲水性（接触角
5 大于 90°）改变为亲水性，甚至接触角可达到 0°。

另外，从表 1 和 2 的比较可以看出，在添加氢氧化物后，相同接枝率的有机酸盐接枝聚丙烯的水接触角明显小于有机酸接枝聚丙烯的水接触角，因此，氢氧化物的加入能够进一步提高接枝聚丙烯的极性。

权 利 要 求

1. 一种极性单体接枝聚丙烯树脂，其中所述接枝聚丙烯树脂内不含引发剂残留物，并且所述极性单体能够吸收微波从而使其在微波场中的温度升高至高于 200℃。
2. 根据权利要求 1 的接枝聚丙烯树脂，其特征在于所述接枝聚丙烯树脂的熔融指数小于或等于作为接枝基础物的所述聚丙烯树脂的熔融指数。
3. 根据权利要求 1 或 2 的接枝聚丙烯树脂，其特征在于所述极性单体含有选自氧、硫、氮和卤素及其组合的杂原子或其取代基并且含有碳碳双键。
4. 根据权利要求 3 的接枝聚丙烯树脂，其特征在于所述极性单体选自有机酸、有机酸的衍生物（例如酸酐、酯、盐）以及它们的组合，优选选自马来酸酐、马来酸酐衍生物、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸衍生物（例如甲基丙烯酸缩水甘油酯）、乙酸乙烯酯、烯基磺酸及其衍生物、对苯乙烯甲酸、对苯乙烯乙酸、衣康酸、油酸、花生烯酸及其组合以及它们的成盐形式。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的接枝聚丙烯树脂，其特征在于接枝率为 0.01%-8%，优选 0.01%-6%。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的接枝聚丙烯树脂，其特征在于所述接枝聚丙烯树脂的水接触角数值小于 90°，优选小于 65°，更优选为 50°-0°，对于由所述接枝聚丙烯树脂通过溶液法制得的膜测得。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的接枝聚丙烯树脂，其特征在于作为接枝基础物的聚丙烯树脂选自丙烯均聚物和丙烯共聚物及其混合物，优选丙烯的无规共聚物，其中所述丙烯的无规共聚物中的共聚单体优选选自乙烯、除了丙烯以外的 α -烯烃及其组合，更优选乙烯、C₄、C₅、C₆ 至 C₈ - α -烯烃及其组合，更优选所述丙烯的无规共聚物中只包含乙烯或一种除了丙烯以外的 α -烯烃作为共聚单体。

8. 根据权利要求 7 的接枝聚丙烯树脂, 其特征在于作为接枝基础物的聚丙烯树脂是抗冲聚丙烯树脂, 其除了包含丙烯均聚物外还包含橡胶相, 所述橡胶相是由丙烯与选自乙烯、除了丙烯以外的 α -烯烃中的至少一种, 优选乙烯、 C_4 、 C_5 、 C_6 至 C_8 α -烯烃的共聚单体形成的共聚物, 优选所述抗冲聚丙烯树脂的橡胶相是由丙烯与乙烯或一种除了丙烯以外的 α -烯烃聚合而形成的。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的接枝聚丙烯树脂, 其特征在于作为接枝基础物的聚丙烯树脂是包括粉料、粒料或制品的固体形式, 优选是使用球形催化剂聚合得到的聚丙烯粉料。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的接枝聚丙烯树脂, 其特征在于所述接枝聚丙烯树脂是通过将所述极性单体与固体聚丙烯树脂在不添加引发剂的情况下使用微波辐照进行接枝反应, 任选地将接枝反应后所得产物进一步成盐得到的。

11. 制备根据权利要求 1-9 中任一项的接枝聚丙烯树脂的方法, 包括将所述极性单体与固体聚丙烯树脂在不添加引发剂的情况下使用微波辐照进行接枝反应的步骤。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于所述极性单体的用量为基于固体聚丙烯树脂重量计的 0.1-10%重量; 优选 1-8%重量。

13. 根据权利要求 11 或 12 的方法, 其特征在于所述极性单体为液体或溶液形式。

14. 根据权利要求 11-13 中任一项的方法, 其特征在于所述微波辐照的辐照功率为 100w-2000w, 优选 500w-1000w; 辐射时间为 1s-120min, 优选 1min-30min。

15. 根据权利要求 11-14 中任一项的方法, 其特征在于所述方法包括以下步骤:

- 1) 将极性单体与固体聚丙烯树脂进行充分混合;
- 2) 对步骤 1) 中所得混合物进行微波辐照, 优选在惰性气体气氛下进行。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其特征在于步骤 1) 中极性单体与固体聚丙烯树脂在真

空条件下充分混合。

17. 根据权利要求 15 或 16 的方法，其特征在于步骤 2) 中所述惰性气体选自氮气、氦气、氩气中的一种或多种。

18. 根据权利要求 15-17 中任一项的方法，其特征在于所述极性单体为溶解在溶剂中的溶液形式，并且在步骤 2) 之前对步骤 1) 中所得混合物进行干燥以除去溶剂，所述溶剂优选选自醇、酮、酯、水中的至少一种，优选丙酮或乙醇。

19. 根据权利要求 15-18 中任一项的方法，其特征在于将步骤 2) 中获得的辐照后的混合物进行清洗以除去未反应的极性单体，并进行干燥，用于清洗的溶剂优选选自醇、酮、酯、水中的至少一种，优选水。

20. 根据权利要求 11-19 中任一项的方法，其特征在于使用的固体聚丙烯树脂不含抗氧化剂。

21. 根据权利要求 11-20 中任一项的方法，其特征在于所述极性单体是有机酸或其酸酐或酯，将在微波辐照下进行接枝反应后所得产物进一步与碱进行反应，更优选将有机酸接枝聚丙烯粉料与碱的水溶液在真空下充分混合反应，任选地使用溶剂清洗去除未反应的碱并进行干燥处理，从而得到有机酸盐接枝的聚丙烯树脂。

22. 根据权利要求 21 的方法，其特征在于所述碱是氢氧化物，优选选自氨水和金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物，优选选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙，及其组合。

23. 根据权利要求 21 或 22 的方法，其特征在于所述碱的用量为基于所用聚丙烯树脂重量计的 0.1-10%重量；优选 1-8%重量。

24. 根据权利要求 11-23 中任一项的方法，其特征在于在接枝反应过程中不使用辅助接枝单体。

25. 根据权利要求 11-24 中任一项的方法，其特征在于添加无机微波吸收介质。

26. 根据权利要求 25 的方法，其特征在于所述无机微波吸收介质的用量为基于固体聚丙烯树脂重量计的 0.1-10%重量；优选为 1-8%重量。

27. 根据权利要求 25 或 26 的方法，其特征在于所述无机微波吸收介质选自金属氢氧化物，优选氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物；金属盐，优选硝酸铵、硝酸钾、硝酸钠、硝酸钡、硝酸钙、硝酸镁、硝酸铝、硝酸锰、硝酸锌、硝酸铁、硝酸亚铁、硝酸铜、硝酸银、氯化铵、氯化钾、氯化钠、氯化钡、氯化钙、氯化镁、氯化铝、氯化锰、氯化锌、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、硫酸铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝、硫酸锰、硫酸锌、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸银、碳酸铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、磷酸二氢钾、钛酸钡、钛酸铯、钛酸铜钙；金属氧化物，优选三氧化二铁、四氧化三铁；石墨类材料，优选炭黑、石墨粉、氧化石墨烯及其还原产物、石墨烯、碳纳米管、活性炭；铁电类材料；电解石；黄铜矿；以及它们的组合。

28. 根据权利要求 25-27 中任一项的方法，其特征在于在微波辐照之前，将任选地溶解于溶剂中的极性单体、任选地溶解或分散（优选添加表面活性剂的情况下）于溶剂中的无机微波吸收介质与固体聚丙烯树脂充分混合，优选在真空条件下进行，其中所述用于溶解极性单体的溶剂与用于溶解或分散无机微波吸收介质的溶剂相同或不同，优选选自水和有机溶剂，例如醇、酮、酯，任选地在混合后进行干燥处理以去除溶剂。

29. 根据权利要求 28 的方法，其特征在于首先将所述聚丙烯树脂与任选地溶解于溶

剂中的极性单体混合，然后将形成的混合物与任选地溶解或分散于溶剂中的无机微波吸收介质混合。

30. 根据权利要求 25-29 中任一项的方法，其特征在于将辐照后的混合物进行清洗以除去未反应的极性单体和任选地除去无机微波吸收介质，并进行干燥。

31. 粒料或制品，其由根据权利要求 1-10 中任一项的接枝聚丙烯树脂或通过根据权利要求 11-30 中任一项的方法制备的接枝聚丙烯树脂，在任选添加添加剂的情况下通过熔融挤出造粒或进一步的成型工艺获得。

32. 复合材料、可涂覆膜材料和粘接材料，其通过将根据权利要求 1-10 中任一项的接枝聚丙烯树脂或通过根据权利要求 11-30 中任一项的方法制备的接枝聚丙烯树脂与其他聚合物共混制得。

33. 根据权利要求 1-10 中任一项的接枝聚丙烯树脂或通过根据权利要求 11-30 中任一项的方法制备的接枝聚丙烯树脂用于改性塑料的用途。