



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102816269 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 12

- (21) 申请号 201110153438. X *C08F 210/02* (2006. 01)
- (22) 申请日 2011. 06. 09 *C08F 2/38* (2006. 01)
- (71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *C08F 4/654* (2006. 01)
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号 *C08F 4/646* (2006. 01)
申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院 *C08J 9/16* (2006. 01)
- (72) 发明人 宋文波 张师军 郭梅芳 魏文骏
于鲁强 胡慧杰 张晓萌 乔金樑
- (74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372
代理人 吴大建 刘华联
- (51) Int. Cl.
C08F 210/06 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

一种高熔体强度丙烯 / 乙烯共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种采用直接聚合法制备高熔体强度的丙烯 / 乙烯无规共聚物的方法, 其包括在串联操作的不同聚合反应阶段中, 根据不同分子量级分的要求, 通过控制 Ziegler-Natta 催化剤体系中外给电子体组分在不同反应阶段的种类和比例, 可制备具有宽分子量分布、并含有“很高分子量级分”的丙烯 / 乙烯共聚物; 本发明还相应提供一种具有高熔体强度的丙烯 / 乙烯无规共聚物。该聚合物具有很好的力学性能和光学性能, 特别是具有较高的冲击强度、非常低的熔点和很高的熔体强度。与均聚高熔体强度聚丙烯相比, 本发明提供的共聚高熔体强度聚丙烯更适合高倍率发泡制品的制备, 应用于高倍率发泡珠粒模塑成型的后加工能耗更低, 发泡珠粒粘结强度更高、韧性更好。

1. 一种高熔体强度的丙烯 / 乙烯共聚物的制备方法, 其特征在于, 在两个以上的串联操作的反应器中, 进行两阶段以上丙烯 / 乙烯共聚合反应, 其中:

第一阶段: Ziegler-Natta 催化剂存在下, 在 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的聚合温度下, 进行丙烯 / 乙烯共聚合反应, 所得聚合物的 MFR 控制为 $0.01\text{--}0.3\text{g}/10\text{min}$, 所述的 Ziegler-Natta 催化剂中包括第一外给电子体组分;

第二阶段: 在第一阶段反应生成物的基础上, 氢气存在下, 加入第二外给电子体组分继续进行丙烯 / 乙烯共聚合反应;

最终聚合物的 MFR 控制为 $0.2\text{--}10\text{g}/10\text{min}$;

其中, 所述第一外给电子体比第二外给电子体的氢调敏感度低;

所述各个阶段中均加入乙烯, 各阶段乙烯加入量之比根据各阶段的负荷比来确定。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 第一阶段中, Ziegler-Natta 催化剂由以下组分组成: 一种以镁、钛、卤素和内给电子体为主要组分的固体催化剂组分 A、一种有机铝组分 B 和第一外给电子体组分 C; 其中组分 A 与组分 B 之间的比例以钛铝比计为 $1 : 10 \sim 500$ (重量比); 组分 B 与组分 C 之间的比例为 $10 \sim 150 : 1$ (重量比); 第二阶段中, 有机铝组分与补入的第二外给电子体组分间的比例为 $1 \sim 50 : 1$ (重量比)。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 第一阶段中, 调整第一外给电子体组分的用量, 使其与有机铝比例为 $1 : 15 \sim 100$ (重量比); 第二阶段中, 按第一阶段加入的有机铝组分的量确定, 补入第二外给电子体组分, 使其与有机铝比例为 $1 : 2 \sim 20$ (重量比)。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 在第一阶段中, 氢气含量小于或等于 300ppmV 。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其中第一外给电子体组分如通式 $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ 所示, 式中 R^1 相同或不同, 为 $\text{C}_3\text{--}\text{C}_6$ 支化的或环状的脂族基团; R^2 为 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ 直链脂族基团; n 为 1 或 2; 其中第二外给电子体组分如通式 $\text{R}^3_n\text{Si}(\text{OR}^4)_{4-n}$ 所示, 式中 n 为 0 或 1 或 2, R^3 和 R^4 为相同或不同的 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ 直链脂族基团; 或如通式为 $\text{R}^5\text{R}^6\text{Si}(\text{OR}^7)_2$ 所示, 通式中 R^5 为 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ 直链脂族基团, R^6 为 $\text{C}_3\text{--}\text{C}_6$ 支化的或环状的脂族基团, R^7 为 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ 直链脂族基团。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其中第一外给电子体为二环戊基二甲氧基硅烷和 / 或二异丙基二甲氧基硅烷, 第二外给电子体为四乙氧基硅烷和 / 或甲基环己基二甲氧基硅烷。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其中第一阶段与第二阶段的产率比为 $30 : 70 \sim 70 : 30$ 。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任意一项所述的制备方法, 其中, 所述乙烯分两阶段加入, 第一阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 $60 \sim 40\%$, 第二阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 $40 \sim 60\%$ 。

9. 一种利用根据权利要求 1 至 8 中任意一项所述的制备方法制出的丙烯 / 乙烯共聚物, 其具有以下特征:

(a) 在 230°C , 负载 2.16kg 时的 MFR 为 $0.2\text{--}10\text{g}/10\text{min}$;

(b) 分子量分布 $M_w/M_n = 6\text{--}20$;

(c) 分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 $0.8\text{wt}\%$;

(d) M_{z+1}/M_n 大于或等于 70;

(e) 乙烯含量为 $0.1\text{wt}\% \sim 20\text{wt}\%$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的丙烯 / 乙烯共聚物,其具有以下特征:
- (a) 在 230℃,负载 2.16kg 时的 MFR 为 1.6-6g/10min;
 - (b) 分子量分布 $M_w/M_n = 6-20$;
 - (c) 分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 1.0wt%;
 - (d) M_{z+1}/M_n 大于或等于 80;
 - (e) 乙烯含量为 0.5wt%~10wt%;
 - (f) 分子量小于 5 万级分的含量大于或等于 17.5wt%,小于或等于 30%;
 - (g) 聚合物的分散指数 PI 为 9.0-16.0。

一种高熔体强度丙烯 / 乙烯共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备具有高熔体强度聚丙烯的方法,具体涉及一种丙烯 / 乙烯无规共聚物的制备方法。本发明还涉及一种具有高熔体强度的丙烯 / 乙烯无规共聚物。

技术背景

[0002] 丙烯聚合物结构的剪裁性使其在注塑、挤出、流延、双向拉伸等加工领域中获得了广泛的应用,但普通的聚丙烯分子因熔体强度不高而限制了其在热成型、发泡和吹塑等领域的应用。因此,研制具有高熔体强度和良好的延展性的聚丙烯,一直是人们感兴趣的课题。所谓的高熔体强度聚丙烯(HMSPP)就是指熔体在拉伸情况下,断裂时可承受更高的力。在现有技术中,熔体流动速率MFR为2g/10min左右的丙烯聚合物,其较高的熔体强度可达到0.8-1N(牛顿)。

[0003] 影响聚丙烯熔体强度的主要因素是聚合物分子的结构,包括分子量的大小,分子量分布和分子链上是否含有长支链以及长支链的长度和分布等等。通常,丙烯聚合物的分子量越大,其熔体强度越大;但分子量越大,对于聚丙烯的后加工成型性能越不利。因此,考虑到材料的实际应用,使聚丙烯具有较宽的分子量分布是需要的;另外,使聚丙烯分子链中产生长支链结构,也可提高聚丙烯的熔体强度。

[0004] 现有技术中,常用的提高聚丙烯熔体强度的方法主要有:反应挤出法、辐照改性法和调变聚合工艺技术等方法。反应挤出方法是通过在聚丙烯粉料中添加过氧化物和其他多功能反应单体,通过反应挤出的工艺形成聚丙烯的交联或长链支化,从而提高聚丙烯的熔体强度。辐照改性的原理是选择合适的辐射源和剂量辐照聚丙烯,通过辐照引发,达到接枝的目的,辐照时可以直接辐照聚丙烯使线性链发生断裂、转移重新组合,形成支化;也可以在聚丙烯中加入多官能团单体后再进行辐照,多官能团单体受到激发后在大分子间起到连接作用,从而形成支化结构,使聚丙烯分子链中产生长支链结构,从而提高聚丙烯的熔体强度。

[0005] 而调变聚合工艺技术是更为常用的方法,它通常是通过多个反应器制备宽分子量分布聚丙烯或用茂金属催化剂原位聚合得到长支链聚丙烯,从而提高最终聚合物的熔体强度。其中,采用多个串联的反应器制备宽分子量分布聚丙烯是最为常用的,其通常是在选择不同的氢气流、不同的共聚单体,即有利于生产不同分子量聚合物的不同反应器中通过串联聚合得到宽分子量分布(MWD)的聚丙烯,例如:其中一种反应器有利于生产较高分子量的聚合物,而另一种反应器则有利于生产较低分子量的聚合物。

[0006] 例如美国专利US6875826和US7365136中公开了一种制备具有高熔体强度和宽分子量分布的丙烯聚合物的方法,其在串联的环管-气相聚合反应器中,选择一种具有较低氢调敏感性的Ziegler-Natta催化剂,该Ziegler-Natta催化剂的最大特点就是需要采用一种含有环烷基的硅氧烷例如二环戊基二甲氧基硅烷作为外给电子体,进行多级的(两个反应器)丙烯均聚合或共聚反应。通过控制各反应器的氢气浓度,第一阶段生产“高分子量级分”的聚丙烯(MFR < 0.1g/10min),其重量含量为10-35%,第二阶段生产“低分

子量级分”的聚丙烯 (MFR > 0.5g/10min), 其重量含量为 65-90%, 最终聚合物的 MFR = 0.1-20g/10min。反应最终得到具有宽分子量分布 ($M_w/M_n > 6$)、线性高熔体强度丙烯均聚物。

[0007] 当采用上述的通过多个反应器制备宽分子量分布聚丙烯的方法时, 理想状态是使决定聚合物力学性能的高分子量级分的分子量和等规度越高越好, 尤其是具备一定量的“很高分子量级分”; 而决定聚合物挤出性能 (加工性能) 的“低分子量级分”的分子量越低越好, 且需要具备较多的含量。对于丙烯聚合而言, 外给电子体的种类通常会对聚合物的立构规整性和分子量分布产生明显的影响; 但上述专利中催化剂的组分和特性在两个反应器内并没有变化, 因此在两个阶段的聚合反应中, 催化剂对于分子量调节剂 (氢气) 的反应敏感性是一致的, 这样对于聚合物链特性的控制或调节具有一定的局限性。

[0008] 具体地说, 当在催化剂体系中使用具有较低氢调敏感性的外给电子体时, 如专利 US6875826 中使用二环戊基二甲氧基硅烷, 虽然可以在生产较高分子量级分的第一阶段使聚合物的分子量较高, 但其在生产较低分子量级分的第二阶段时, 由于外给电子体对氢调的不敏感性, 则需要极高的氢气含量, 才有可能达到实际的要求。而若在催化剂体系中使用具有较高氢调敏感性外给电子体时, 虽然生产较低分子量级分的第二阶段时氢气用量较少, 产品聚丙烯的挤出性能也易于得到满足, 但其在生产较高分子量级分的第一阶段时, 分子量不能做得足够大, 从而影响最终产品的力学性能。

[0009] 另如专利 CN1241196A 中描述的聚丙烯树脂组合物及其用途, 也使用两段法得到高熔融张力的聚丙烯树脂组合物; 其中第一阶段在无氢气条件下制备高分子量的聚丙烯, 第二段在氢气存在条件下制备低分子量的聚丙烯, 整个过程中使用相同的外给电子体, 如二环戊基二甲氧基硅烷; 所制备得到的聚丙烯可含有分子量大于 1.5×10^6 的高分子量成分。但其同样不能解决前述专利 US6875826 伴随的问题。

[0010] 现有技术中虽然已公开了在不同阶段使用两种不同的外给电子体的催化剂的方法, 例如在专利 CN1156999A “用于烯烃聚合的二元给体催化剂体系”中, 其第一阶段使用四乙氧基硅烷作外给电子体, 第二阶段使用二环戊基二甲氧基硅烷作外给电子体; 与此相似的还有专利 CN1612901A 和 US6686433B1。其工艺步骤均是先制备小分子聚丙烯, 再在第二阶段制备较大分子的聚丙烯, 从而得到高结晶度的聚烯烃。若使用这些专利所述方法生产聚丙烯, 第一阶段制备小分子时, 该对氢调敏感较高的外给电子体还将在第二阶段起作用, 因而在第二阶段无法制备出超大分子。同样, 在这些专利中也无法得到具有优越力学性能和加工性能的高熔体强度的丙烯聚合物。

发明内容

[0011] 为了解决现有技术存在的问题, 本发明提供一种采用直接聚合法制备高熔体强度的丙烯 / 乙烯共聚物的方法。

[0012] 在本发明中, 所述“高熔体强度”是指丙烯聚合物的熔体强度在 0.8N 以上。

[0013] 本发明人通过反复试验发现, 在串联操作的不同丙烯聚合反应阶段中, 根据不同分子量级分的要求, 通过控制 Ziegler-Natta 催化剂体系中外给电子体组分在不同反应阶段的种类和比例, 优选地结合分子量调节剂用量的控制, 再结合共聚单体乙烯加入量的调节, 可制备具有宽分子量分布、并含有“很高分子量级分”和一定量“低分子量级分”的丙烯

/ 乙烯共聚物, 该聚合物具有较低的熔点, 很好的力学性能和光学性能, 特别是具有很高的熔体强度。

[0014] 本发明的丙烯 / 乙烯共聚合方法, 包括在两个以上的串联操作的反应器中, 进行两阶段以上的丙烯 / 乙烯共聚合反应, 其中:

[0015] 第一阶段: Ziegler-Natta 催化剂存在下, 在 50 ~ 100°C 的聚合温度下, 进行丙烯 / 乙烯的共聚合反应, 所得聚合物的 MFR 控制为 0.01-0.3g/10min, 所述的 Ziegler-Natta 催化剂中包括第一外给电子体组分; 第二阶段: 在第一阶段反应生成物的基础上, 氢气存在下, 加入第二外给电子体组分继续进行丙烯 / 乙烯的共聚合反应; 最终聚合物的 MFR 控制为 0.2-10g/10min; 其中, 所述第一外给电子体比第二外给电子体的氢调敏感度低; 所述各个阶段中均加入乙烯, 各阶段乙烯加入量之比根据各阶段的负荷比来确定。

[0016] 优选的, 第一阶段中, Ziegler-Natta 催化剂由以下组分组成: 一种以镁、钛、卤素和内给电子体为主要组分的固体催化剂组分 A、一种有机铝组分 B 和第一外给电子体组分 C; 其中组分 A 与组分 B 之间的比例以钛铝比计为 1 : 10 ~ 500 (重量比); 组分 B 与组分 C 之间的比例为 10 ~ 150 : 1 (重量比); 第二阶段中, 有机铝组分与补入的第二外给电子体组分间的比例为 1 ~ 50 : 1 (重量比)。

[0017] 优选的, 为实现对不同分子量级分的要求, 在第一阶段反应中, 调整第一外给电子体组分的用量, 使其与有机铝比例为 1 : 15 ~ 100 (重量比); 在第二阶段反应中, 按第一阶段加入的有机铝组分的量确定, 补入第二外给电子体组分, 使其与有机铝比例为 1 : 2 ~ 20 (重量比)。

[0018] 第一阶段与第二阶段的氢气加入量以最终 MFR 的要求来控制。优选的, 在第一阶段中, 氢气含量小于或等于 300ppmV。

[0019] 其中第一外给电子体组分如通式 $R^n_1Si(OR^2)_{4-n}$ 所示, 式中 R^1 相同或不同, 为 C_3-C_6 支化的或环状的脂族基团; R^2 为 C_1-C_3 直链脂族基团, 例如甲基、乙基或丙基; n 为 1 或 2。其中第二外给电子体组分如通式 $R^n_3Si(OR^4)_{4-n}$ 所示, 式中 n 为 0 或 1 或 2, R^3 和 R^4 为相同或不同的 C_1-C_3 直链脂族基团; 或如通式为 $R^5 R^6Si(OR^7)_2$ 所示, 通式中 R^7 为 C_1-C_3 直链脂族基团, R^5 为 C_1-C_3 直链脂族基团, R^6 为 C_3-C_6 支化的或环状的脂族基团。

[0020] 优选其中第一外给电子体为二环戊基二甲氧基硅烷和 / 或二异丙基二甲氧基硅烷。第二外给电子体为四乙氧基硅烷和 / 或甲基环己基二甲氧基硅烷。

[0021] 在本发明的聚合反应方法中, 丙烯 / 乙烯聚合的催化剂包括但不限于 Ziegler-Natta 催化剂。使用的 Ziegler-Natta 催化剂已被大量公开, 优选具有高立构选择性的催化剂, 此处所述的高立构选择性的 Ziegler-Natta 催化剂是指可以制备全同立构指数大于 95% 的丙烯聚合物的催化剂。此类催化剂通常含有固体催化剂组分 A, 优选为含钛的固体催化剂活性组分; 有机铝化合物助催化剂组分 B; 外给电子体组分 C。

[0022] 可供使用的这类含有活性固体催化剂组分 A 的具体实例公开在中国专利 CN85100997、CN93102795.0、CN98126383.6、CN98111780.5、CN98126385.2、CN99125566.6、CN99125567.4、CN00109216.2、CN02100900.7 中。所述的催化剂可以直接使用, 也可以经过预络合和 / 或预聚合后加入。中国专利 CN85100997、CN93102795.0、CN98111780.5 和 CN02100900.7 中所描述的催化剂, 用于本发明高熔体强度聚丙烯制备方法特别具有优势。

[0023] 本发明助催化剂组分 B 为有机铝化合物, 优选烷基铝化合物, 更优选三烷基铝,

如：三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝等，其中含钛固体催化剂组分与有机铝化合物助催化剂组分之比，以 Al/Ti 重量比计为 10 ~ 500 : 1。

[0024] 根据对不同分子量级分的要求，在不同反应器内加入具有不同特性（不同氢调敏感性）的外给电子体。具体地，在第一阶段即第一反应器中，本发明需要制备高分子量级分的丙烯聚合物，为了使该级分具有更高的分子量，选择了一种具有较低氢调敏感性外给电子体，其如 $R^n_nSi(OR^2)_{4-n}$ 所示，式中 R^1 相同或不同，为 C_3-C_6 支化的或环状的脂族基团，优选 R^1 为环戊基、异丙基或环己基； R^2 为 C_1-C_3 直链脂族基团，例如甲基、乙基或丙基； n 为 1 或 2，优选为 2。具体化合物如：二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷等。优选其中第一外给电子体为二环戊基二甲氧基硅烷和 / 或二异丙基二甲氧基硅烷。

[0025] 第一阶段所得聚合物的 MFR 值控制在 0.01-0.3g/10min，根据实际需要，通常选择在第一反应器不加入分子量调节剂或加入极少量（小于等于 300ppmV）的氢气作分子量调节剂，以便得到高分子量的级分。

[0026] 在第一阶段聚合反应生成物的基础上，加入第二外给电子体组分和分子量调节剂（氢气）进行第二阶段的聚合反应，并控制最终聚合物的 MFR 值控制为 0.2-10g/10min。

[0027] 第二外给电子体组分的通式为 $R^n_nSi(OR^4)_{4-n}$ ，式中 n 为 0 或 1 或 2。通式中 R^3 和 R^4 为相同或不同的 C_1-C_3 直链脂族基团，例如甲基、乙基或丙基；具体可包括但不限于四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷等。第二外给电子体组分的通式或为 $R^5R^6Si(OR^7)_2$ ，通式中 R^7 为 C_1-C_3 直链脂族基团， R^5 为 C_1-C_3 直链脂族基团，例如甲基、乙基或丙基， R^6 为 C_3-C_6 支化的或环状的脂族基团；具体化合物如甲基环己基二甲氧基硅烷。其中优选第二外给电子体为四乙氧基硅烷和 / 或甲基环己基二甲氧基硅烷。

[0028] 本发明的聚合方法中所述的不同阶段的聚合反应可分别在不同的反应器中进行。具体一个实施方案是：第一阶段的聚合反应在第一反应器内进行，第二阶段的聚合反应在第二反应器内进行。在第一反应器中加入：一种以镁、钛、卤素和内给电子体为主要组分的固体催化剂组分 A、一种有机铝组分 B、第一外给电子体组分 C，在基本无氢气的条件下，进行丙烯 / 乙烯的共聚合反应，所得聚合产物引入第二反应器，加入第二外给电子体组分，在一定氢气存在下进行进一步丙烯 / 乙烯的共聚合反应。

[0029] 在第一反应器中，所述的三种催化剂组分可以直接加入到第一反应器内，也可以经过业界共知的预络合和 / 或预聚合之后，再加入到第一反应器内。其中预络合反应的反应器的形式可以是多样的，其目的是使催化剂各组分能获得充分有效的混合，可以是连续搅拌釜反应器、环管反应器、含静态混合器的一段管路，甚至也可以是一段物料处于湍流状态的管路。

[0030] 预络合的温度可控制在 $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ 之间，优选的温度为 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 。预络合的时间控制在 0.1 ~ 180min，优选的时间为 5 ~ 30min。

[0031] 经过或不经过预络合的催化剂还可以进行任选地预聚合处理。预聚合可在液相本体条件下连续进行，也可以在惰性溶剂中间歇进行。预聚合反应器可以是连续搅拌釜、环管反应器等。预聚合的温度可控制在 $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ 之间，优选的温度为 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 。预聚合的倍数控制在 0.5 ~ 1000 倍，优选的倍数为 1.0 ~ 500 倍。

[0032] 所述的聚合反应可以在丙烯液相中,或在气相中进行,或采用液-气组合技术进行。在进行液相聚合时,聚合温度为 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$,以 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 为好;聚合压力应高于丙烯在相应聚合温度下的饱和蒸汽压力。在气相聚合时聚合温度为 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$,以 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 为好;聚合压力可以是常压或更高,优选压力为 $1.0 \sim 3.0\text{MPa}$ (表压,下同)。

[0033] 聚合可以是连续进行,也可以间歇进行。连续聚合可以是两个或多个串联的液相反应器或气相反应器,液相反应器可以是环管反应器或搅拌釜反应器,气相反应器可以是卧式搅拌床反应器或是立式搅拌床反应器或是流化床反应器等,以上液相反应器和气相反应器也可以任意地搭配组合。本发明的丙烯/乙烯共聚合反应优选在两个或两个以上串联的环管反应器中进行。

[0034] 本发明的所得聚合物可以使用设备进行挤出造粒,造粒时通常添加该技术领域使用的添加剂,如抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、着色剂和填料等。

[0035] 本发明的丙烯/乙烯共聚合反应,优选其中第一阶段与第二阶段的聚丙烯产率比为 $30 : 70 \sim 70 : 30$,更优选为 $40 : 60 \sim 60 : 40$ 。

[0036] 本发明的丙烯/乙烯共聚合反应,优选所述乙烯分两阶段加入,其中第一阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 $60 \sim 40\%$,第二阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 $40 \sim 60\%$ 。

[0037] 在本发明的聚合物的制备方法中,通过调整加入串联的两反应器或间歇操作时不同阶段的外给电子体用量、种类以及氢气和乙烯加入量,不需用特殊催化剂;较之于现有技术中仅通过不同加氢浓度调整聚合物分子量分布的方法,本发明可以使用更少量的氢气,即可以更经济的手段制备高性能的产品,该产品相比均聚高熔体强度聚丙烯,具有更好的韧性和更低的熔点,应用于高倍率发泡珠粒模塑成型的后加工能耗更低,发泡珠粒粘结强度更高、韧性更好。

[0038] 本发明的聚合方法不仅可得到较宽分子量分布的丙烯聚合物,而且其最大的特点是“很高分子量级分”含量较高,同时“低分子量级分”的含量也可保证大于一定量,这样使所得丙烯聚合物的熔体强度有了明显地提高,同时还保证了聚合物优越的加工性能。

[0039] 本发明具体的一种具有高熔体强度的丙烯/乙烯的共聚物的制备方法,其特征在于,在两个串联的环管反应器中,进行两阶段丙烯/乙烯共聚合反应,其中,第一阶段:Ziegler-Natta 催化剂存在下,在 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的聚合温度下,在氢气含量小于或等于 300ppmV 条件下,进行聚合反应,所得聚合物的 MFR 控制为 $0.01\text{--}0.3\text{g}/10\text{min}$,所述的 Ziegler-Natta 催化剂是由以下组分组成:一种以镁、钛、卤素和内给电子体为主要组分的固体催化剂组分 A,一种有机铝组分 B,二环戊基二甲氧基硅烷 C;其中组分 A 与组分 B 之间的比例以钛铝比计为 $1 : 10 \sim 500$ (重量比);组分 B 与组分 C 的比例为 $10 \sim 150 : 1$ (重量比);第二阶段:在第一阶段反应生成物的基础上,氢气存在下,加入四乙氧基硅烷继续进行丙烯/乙烯共聚合反应;按第一阶段加入的有机铝组分的量确定,补入四乙氧基硅烷,使其与有机铝比例为 $1 : 1 \sim 50$ (重量比);最终聚合物的 MFR 控制为 $0.2\text{--}10\text{g}/10\text{min}$ 。

[0040] 本发明还相应提供一种具有高熔体强度的丙烯/乙烯的共聚物,其具有如下特征:

[0041] (a) 在 230°C ,负载 2.16kg 时的 MFR 为 $0.2\text{--}10\text{g}/10\text{min}$

[0042] (b) 分子量分布 $M_w/M_n = 6\text{--}20$;

[0043] (c) 分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 0.8wt% ;

[0044] (d) M_{z+1}/M_n 大于或等于 70 ;

[0045] (e) 乙烯含量 0.1wt% ~ 20wt%。

[0046] 为了提高聚合物的熔体强度,提高聚合物的分子量是必须的,但为了保证产品具有良好的加工性能(挤出性能),在一定平均分子量(即一定的MFR)范围内,控制其分子量的分布非常关键。该聚合物中,一方面需要具有一定量的“很高分子量聚合物”级分,而另一方面,又需要具有较大量的“低分子量聚合物”级分,即一种较宽范围的分子量分布。

[0047] 众所周知,高分子不是由单一分子量的化合物所组成,即使是一种“纯粹”的高分子,也是由化学组成相同、分子量不等、结构不同的同系聚合物的混合物所组成。这种高分子的分子量不均一(即分子量大小不一、参差不齐)的特性,就称为分子量的多分散性。一般测得的高分子的分子量都是平均分子量。聚合物的平均分子量相同,但分散性不一定相同。通常,人们使用凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量分布,由分子量分布曲线可以得到数均分子量、重均分子量、Z 均分子量或 Z+1 均分子量。高分子量级分对这些分子量平均值的权重不同,呈依次增大的趋势,即 $M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$ 。通常,人们采用 M_w/M_n 来表示聚合物的分子量分布, M_n 靠近聚合物的低分子量的部分,即低分子量部分对 M_n 影响较大; M_w 靠近聚合物中高分子量的部分,即高分子量部分对 M_w 影响较大。为了使聚丙烯具有较好的综合性能/加工性能,一般将丙烯聚合物的分子量分布 M_w/M_n 控制在 6-20 之内。

[0048] 但本发明人通过反复试验发现,仅仅控制 M_w/M_n 这一数据,并不能满足本发明制备高熔体强度的需求,还必须将“很高分子量聚合物级分”定量地控制在一定的范围内才能达到本发明的目的。特别优选将“很高分子量聚合物级分”和“低分子量聚合物级分”均定量地控制在一定的范围内。考虑到由于少量的“很高分子量级分”并不显著影响 M_w ,但却能显著地影响 M_{z+1} 。而且较大量的“低分子量聚合物级分”对 M_n 影响较大,因此,在本发明丙烯聚合物中保证 M_{z+1}/M_n 大于或等于 70 是非常重要的。

[0049] 上述本发明的丙烯/乙烯的共聚物中,优选地,分子量大于 500 万的级分含量大于或等于 1.0wt%,更优选地,大于或等于 1.5wt%。优选地,分子量小于 5 万的级分的含量大于或等于 15.0wt%,小于或等于 40wt%;更优选地大于或等于 17.5wt%,小于或等于 30%。 M_{z+1}/M_n 优选地大于或等于 80。优选共聚物中乙烯含量 0.5wt% ~ 10wt%。

[0050] 优选的,该丙烯/乙烯的共聚物在 230°C,负载 2.16kg 时的 MFR 为 1.6-6g/10min;更优选其 MFR 为 2.5-6g/10min。

[0051] 另外,本发明通过对各分子量级分的控制,可得到分散指数 PI 为 6.0-20.0 的聚合物,优选为 9.0-16.0。

[0052] 本发明聚合物与现有技术相比,具有更高的熔体强度,大于 0.8 牛顿,甚至可超过 2.2 牛顿;其光学性能和韧性优于普通均聚聚丙烯,熔点低于普通均聚聚丙烯;主要可用于制备发泡制品、双向拉伸薄膜、热成形制品及吹塑制品,尤其是应用于高倍率发泡珠粒模塑成型的后加工能耗更低,发泡珠粒粘结强度更高、韧性更好。

具体实施方式

[0053] 下面将通过具体的实施例对本发明进行详细描述,但其仅仅是解释而不是限定本发明。

[0054] 实施例中聚合物有关数据按以下测试方法获得：

[0055] 1) 热变形温度的检测：按照 ASTM D648-07 检测。

[0056] 2) 熔体强度：采用德国 Geottfert Werkstoff Pruefmaschinen 公司生产的 Rheoten 熔体强度仪。该仪器包括一对旋转方向相反的辊子，聚合物经单螺杆挤出机熔融塑化后，再经 90° 转向的圆孔模头挤出，夹持在两个辊子之间采用等加速加速方式被单轴拉伸，拉伸力可通过测量力元件测定，从拉伸开始至熔体断裂时测得的最大力值即所谓的熔体强度。

[0057] 3) 熔体流动速率 (MFR) 按 ISO1133, 230°C, 2.16kg 载荷下测定。

[0058] 4) 分子量多分散指数 PI：用美国 Rheometric Scientific Inc 出售的型号为 ARES (高级流变仪扩展系统) 的流变仪在 190°C, 一定频率范围测定样品的粘度及模量值，样品夹具的型式为平板式。分子量多分散指数 $PI = 10^5/G$, G 为“存储模量 (G')-频率曲线”与“损耗模量 (G'')-频率曲线”交点处的模量值。测试前将树脂样品在 200°C 模压成 2mm 的薄片。

[0059] 5) 分子量分布 ($M_w/M_n, M_{z+1}/M_n$)：采用英国 Polymer Laboratories 公司产 PL-GPC 220 凝胶渗透色谱仪和西班牙 Polymer Char 公司产的 IR5 检测器联用测定样品的分子量及分子量分布，色谱柱为 3 根串联 Plgel 10 μ m MIXED-B 柱，溶剂及流动相为 1,2,4-三氯苯 (含 0.3g/1000ml 抗氧化剂 2,6-二丁基对甲酚)，柱温 150°C, 流速 1.0ml/min。

[0060] 6) 树脂拉伸强度按 ASTM D638-00 测量。

[0061] 7) 树脂弯曲模量按 ASTM D790-97 测量。

[0062] 8) IZOD 缺口冲击强度按 ASTM D256-00 测量。

[0063] 9) 特性粘数：采用美国 VISCOTEK 公司的 Y501C 特性粘数分析仪，按 ASTM D 5225-1998 方法测量。溶剂为十氢萘，测试温度 135°C。

[0064] 10) 可溶物含量：采用西班牙 PolyChar 公司的 CRYSTEX 仪器测得，溶剂为三氯苯。其结果用根据 ASTM D5492-2006 标准测得的聚合物的冷二甲苯可溶物数据校正。

[0065] 11) 乙烯含量：在 Nicdet Magna-IR760 上测定样品中的乙烯含量，将样品放于两个 KBr 盐片之间，置于红外灯下烘热，压成膜，常温下进行测定。特征峰光密度由基线法得到。以 $\lg A_{1152}/A_{721} = 0.0212C_3 - 1.1121$, 利用该方程，对样品进行红外测定，就可对共聚物的链段组成进行定量。

[0066] 12) 熔点：用 DSC 法测定，聚丙烯的 DSC 分析在 Perkin-Elmer DSC-7 上进行，先将约 5mg 的聚丙烯样品以 10°C/min 的速度升到 200°C, 维持 5min, 消除热历史，然后以相同的速度降到 50°C, 测得结晶温度 T_c , 再以 10°C/min 速度升温到 200°C, 测得熔点 T_m 。

[0067] 13) 雾度：按照 GB 2410 进行测试。

[0068] 实施例 1：

[0069] 聚合反应在一套聚丙烯中试装置上进行。其主要设备包括预聚反应器、第一环管反应器和第二环管反应器。聚合方法及步骤如下：

[0070] (1) 预聚合反应：

[0071] 主催化剂 (含钛的固体催化剂活性组分) 采用中国专利 CN93102795 中实施例 1 描述的方法得到，其 Ti 含量：2.4wt%，Mg 含量 18.0wt%，邻苯二甲酸二正丁酯含量：13wt%。

[0072] 主催化剂、助催化剂 (三乙基铝)、第一种外给电子体 (二环戊基二甲氧基硅烷，

DCPMS) 经 10℃、20min 预接触后,连续地加入预聚反应器进行预聚合反应,预聚合在丙烯液相本体环境下进行,温度为 15℃,停留时间为约 4min,此条件下催化剂的预聚倍数为约 120-150 倍。进预聚反应器的三乙基铝流量为 6.33g/hr,二环戊基二甲氧硅烷流量为 0.33g/hr,主催化剂流量为约 0.5g/hr。

[0073] (2) 丙烯 / 7 烯的共聚合 :

[0074] 预聚后催化剂进入两个串联的环管反应器中,在环管反应器内的丙烯液相本体环境下完成丙烯 / 乙烯的共聚合反应。其中第一环管的乙烯加入量为 7000ppm(摩尔浓度),第二环管的乙烯加入量为 5000ppm(摩尔浓度)。两环管聚合反应温度 70℃,反应压力 4.0MPa。控制环管反应器的工艺条件,使第一、第二环管的产率比为约 45 : 55。

[0075] 第一环管反应器的进料中不加氢气,在线色谱检测的氢气浓度 < 10ppmV,第二环管反应器进料中加一定量的氢气,在线色谱检测的氢气浓度为 4700ppmV。

[0076] 由于这些催化剂组份经预聚合后直接进入第一环管反应器,第一环管反应器除丙烯和乙烯外不再有任何其它进料,因此,第一环管反应器内三乙基铝 / 二环戊基二甲氧基硅烷 (Al/Si-I) 比即为催化剂预聚物中的比例为 19.0(重量比)。

[0077] 在第二环管反应器内补加进 0.67g/hr 的四乙氧基硅烷 (TEOS),因此,在第二环管反应器内三乙基铝 / 四乙氧基硅烷 (Al/Si-II) 比为 9.4(重量比)。具体工艺条件见表 1。

[0078] 从第二环管出来的聚合物经过闪蒸分离出丙烯、乙烯后,经湿氮气去除反应器内催化剂的活性,聚合物经加热干燥,得到聚合物粉料。

[0079] 将聚合得到的粉料中加入 0.1wt% 的 IRGAFOS 168 添加剂、0.2wt% 的 IRGANOX 1010 添加剂和 0.05wt% 的硬脂酸钙,用双螺杆挤出机造粒。将所得粒料按现行相关 ASTM 标准进行性能测试。

[0080] 实施例 2 :

[0081] 同实施例 1,只是在第一环管反应器的乙烯加入量变为 35000ppmV ;第二环管反应器的乙烯加入量调整为 30000ppmV ;同时,将第二环管反应器中的氢气量调整为 9000ppmv。

[0082] 对比例 1 :

[0083] 同实施例 2,只是 Al/Si 调整为 10,且第二环管反应器中的氢气量调整为 10000ppmv ;第二环管反应器不再补加外给电子体。

[0084] 各实施例和对比例的具体工艺参数、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1 ~ 4。

[0085] 表 1. 实施例聚合工艺条件

[0086]

工艺条件			实例 1	实例 2	对比1
外给电子体种类	第一反应器		DCPMS	DCPMS	DCPMS
	第二反应器		TEOS	TEOS	/
Al/Si	第一反应器 Al/Si-I	wt/wt	19	19	10
	第二反应器 Al/Si-II	wt/wt	9.4	9.4	10
乙烯加入量	第一反应器	ppm	7000	35000	35000
	第二反应器	ppm	5000	30000	30000
H ₂ 进料	第一反应器	ppmV	0	0	0
	第二反应器	ppmV	4700	9000	10000

[0087] 表 2. 实施例聚合物分析结果 (1)

[0088]

	熔融指数MFR (g/10min)		特性粘数 (dl/g)		可溶物 (wt%)		乙烯含量 (wt%)
	1#反应器	2#反应器	1#反应器	2#反应器	1#反应器	2#反应器	
实施例 1	0.03	1.7	5.8	3.3	3.8	4.2	1.0
实施例 2	0.03	3.0	5.8	2.6	5.5	9.2	4.0
对比例 1	0.03	1.0	5.8	3.7	5.3	8.9	4.1

[0089] 表 3. 实施例聚合物分析结果 (2)

[0090]

序号	GPC								流变法
	Mn, 10 ⁴	Mw, 10 ⁴	Mz, 10 ⁴	Mz+1, 10 ⁴	Mw/ Mn	Mz+1/ Mn	1000<M<500 00级分含量 (wt%)	M>500万 级分含量 (wt%)	PI
实施 例 1	5.7	65.3	289.1	515.2	11.5	90.4	17.8	1.84	14.9

[0091]

实施例 2	4.3	63.4	271.0	502.3	14.7	116.7	18.3	1.36	11.1
对比例 1	8.1	65.7	293.0	518.3	8.1	64.0	18.0	1.85	4.0
市售 F280z	4.4	43.3	166.2	385.8	9.8	87.7	/	0.46	4.6

[0092] 表中 :F280z 为中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司生产的聚丙烯

[0093] 表 4. 实施例聚合物物理性能

[0094]

	熔融指数	拉伸强度	弯曲模量	熔点	雾度	熔体强度	热变形温度	IZOD缺口冲击强度 (J/m)	
	g/10min	MPa	GPa	°C	%	N	0.46Kg 负荷°C	常温	-20°C
实施例 1	1.7	32.5	1.3	156	48	2.15	108.7	65.7	32.1
实施例 2	3.0	28.7	1.0	142	40	1.10	91.4	55.2	28.1
对比例 1	1.0	28.8	1.0	143	42	1.75	92.0	80.2	39.7
市售 F280z	3.0	/	/	162	62	0.4	/	32.0	22.5

[0095] 从表格中数据可见,对比例 1 因未在第二阶段反应中补加一个氢调敏感性高的外给电子体,其聚丙烯产品中小分子量不够,产品的熔融指数低,挤出性能(加工性能)很差而限制其使用。

[0096] 另外,在实际生产中,对比例 1 中第二阶段所使用的氢气浓度(10000ppm)基本上达到极限高值;在非临界操作条件下,反应器内氢气并不能无限增高,氢气浓度大于 10000ppm 时,不仅会对装置设备造成损害,后续丙烯中氢气脱除也很困难,最终,循用丙烯中携带氢气导致第一反应器内氢气浓度无法控制在低位。因此,也不能通过单纯控制氢气浓度来使得丙烯聚合物满足本发明中所述的产品性能参数。