



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103183749 B

(45) 授权公告日 2015.04.01

(21) 申请号 201110451972.9

(22) 申请日 2011.12.29

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 浙江大学
中国石化工程建设有限公司

(72) 发明人 吴文清 韩国栋 阳永荣 骆广海
王靖岱 蒋斌波 王树芳

(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 2/00(2006.01)

C08F 2/34(2006.01)

C08F 2/02(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1939938 A, 2007.04.04, 说明书第6-7页

实施例 1、第 2 页第 1 行 - 第 5 页倒数第 7 行。

WO 0177193 A1, 2001.10.18, 权利要求
1-17.

US 6753387 B1, 2004.06.22, 权利要求
1-23.

审查员 孙婧

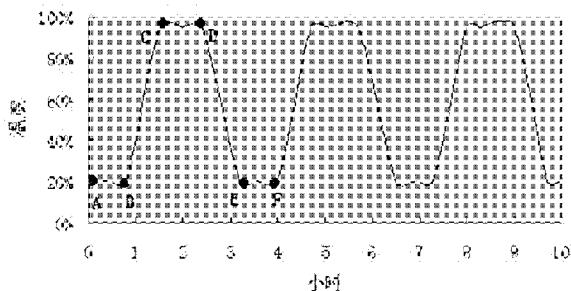
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种制备聚合物的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备聚合物的方法,包括将反应器中的聚合温度设置为在高温点和低温点间循环变化,所述循环在 6 小时内至少存在一个周期,且所述高温点比低温点高 10℃以上。使用本发明方法制备得到的聚合物的流动指数 MI_{21.6}与熔体指数 MI_{2.16}的比值大于 60,说明聚合物加工性能优异;另外,本发明所得聚合物的屈服强度、断裂强度和落镖冲击值与现有技术相比均有提高,说明聚合物的物理性能优异。



1. 一种利用反应器来制备聚合物的方法,包括将反应器中的聚合温度设置为在高温点和低温点间循环变化,所述循环在 6 小时内至少存在一个周期,且所述高温点比低温点高 10°C 以上;在每个高温点和低温点间的温度变化速度为 0.1 ~ 8°C /min;所述高温点为选自 60 ~ 150°C 中的温度点,所述低温点为选自 20 ~ 80°C 中的温度点;使用烯烃均聚或共聚制备所述聚合物,其中烯烃选自乙烯、丙烯、丁烯、己烯、戊烯、辛烯中的一种或多种;催化剂、烯烃、烷烃和惰性气体连续地从气相流化床反应器底部进入,制备得到的烯烃聚合物连续地从反应器中排出。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述高温点为选自 80 ~ 120°C 中的温度点,低温点为选自 40 ~ 75°C 中的温度点。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述高温点选自 90 ~ 120°C,低温点选自 50 ~ 70°C。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述高温点选自 105 ~ 120°C,低温点选自 60 ~ 70°C。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述循环在 5 小时内至少存在一个周期。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于:所述循环在 4 小时内至少存在一个周期。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:聚合反应在每个高温点和 / 或低温点的温度值下保持 0 ~ 4 小时。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于:聚合反应在每个高温点和 / 或低温点的温度值下保持 0 ~ 2 小时。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于:聚合反应在每个高温点和 / 或低温点的温度值下保持 0.5 ~ 1 小时。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:在每个高温点和低温点间的温度变化速度为 1 ~ 6°C /min。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:在每个高温点和低温点间的温度变化速度为 2 ~ 5°C /min。

12. 根据权利要求 1 所述方法,其特征在于:制备聚合物所用的催化剂为齐格勒 - 纳塔催化剂、茂金属催化剂、齐格勒 - 纳塔和茂金属复合催化剂中的一种或多种。

13. 根据权利要求 12 所述方法,其特征在于:制备聚合物时使用三乙基铝为助催化剂。

14. 根据权利要求 1 所述方法,其特征在于:所述聚合物的熔流比 MFR 即流动指数 $MI_{2.16}$ 与熔体指数 $MI_{2.16}$ 的比值大于 60。

一种制备聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备聚合物的方法,具体是通过控制反应器内不同时间的反应温度而实现的。

背景技术

[0002] 众所周知,烯烃聚合物在各领域中广泛应用,它具有的刚性、韧性、轻质性是许多材料不可代替的,改进和提高烯烃性能也是科研人员不断追求的目标。在本领域熟知的制造烯烃聚合物的过程中,传统的聚合方法是在单一反应器内,由齐格勒-纳塔、茂金属或铬系催化剂催化烯烃聚合。在此过程中,通过对一些聚合参数组合的变化来控制聚合物某种特性,从而实现聚合物在不同领域中的应用。实践表明不论是哪种用途的烯烃聚合物材料,都要求具有良好的物理性能和加工性能,而决定这些性能的是聚合物的分子量大小和分子量分布。

[0003] 在单一反应器中影响分子量大小的聚合反应参数包括:催化剂类型、氢气浓度、聚合温度、共聚单体浓度、改性剂浓度等等,将这些参数按其分子量影响程度不同而组合成不同的操作方法,以生产某种特定用途的聚合物。比如,用齐格勒-纳塔或茂金属催化剂生产的烯烃聚合物具有分子量分布窄的特点;而操作参数中氢气对聚合物分子量大小影响最大。以此类推,在需要生产具有特定用途的聚合物时,在设定目标聚合物的分子量大小后,将影响分子量大小的所有聚合反应参数优化确定在各自的恒定值上成为工业生产烯烃聚合物的具体操作方法。如果在操作过程中,某些使催化剂降低活性甚至失活的物质(如 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等)的存在影响目标聚合物的分子量大小,可通过在一定范围内改变氢气的浓度来修正,从而继续实现目标聚合物的分子量,因而氢气也称为调节剂。这是目前在单一聚合反应器中生产不同用途的聚合物时采用的唯一操作方法。由于用齐格勒-纳塔、茂金属催化剂生产的烯烃聚合物具有较窄的分子量分布,而单一反应器中现有的操作方法只能控制分子量大小而不能调节分子量的分布,对已确定的某种用途的聚合物来说只能在保证加工性能的前提下通过尽可能提高分子量以增加聚合物的物理性能,因而限制了烯烃聚合物的开发和应用。

[0004] 近年来,为了使烯烃聚合物的加工性能和机械物理性同时提高并达到平衡,一种方法是在单一反应器中采用茂金属和齐格勒-纳塔二者组成的复合催化剂,其中之一催化产生低分子以利于聚合物加工性能,而另一种催化产生高分子以提高聚合物机械物理性能。但是因复合催化剂中不同组分对反应条件的敏感程度不同,往往难以实现烯烃聚合物中大小分子的平衡,因而至今不能商业化运行。另一种方法是选用单一的齐格勒-纳塔催化剂在多串联反应器中催化生产烯烃聚合物,其中在一个反应器中提高氢气浓度产生小分子聚合物而在另一个反应器中不加氢气产生大分子聚合物,用这种工艺过程方法实现大小分子按一定比例混合,以达到加工性能和机械物理性能同时提高的目的,但这种方法的缺点是工艺过程投资昂贵、操作复杂、产品成本巨大。

[0005] 本发明提供一种在一定时间内循环改变聚合温度的操作方法,惊奇地发现使用齐

格勒-纳塔催化剂或齐格勒纳塔和茂金属复合催化剂在单一聚合反应器内即可以生产出分子量分布很宽和含有超高分子量的烯烃聚合物,即生产的聚合物同时具有优良的加工性能和机械物理性能,这是现有技术中用单一聚合反应器不能实现的。

发明内容

[0006] 本发明提供一种制备聚合物的方法,包括将反应器中的聚合温度设置为在高温点和低温点间循环变化,所述循环在 6 小时内至少存在一个周期,且所述高温点比低温点高 10℃ 以上。

[0007] 在高温点及与高温点接近的温度范围内产生小分子,而在低温点及与低温点接近的温度范围内产生大分子。

[0008] 也就是说,在本发明中聚合温度从高温点或低温点改变到低温点或高温点再变回到高温点或低温点这种循环在 6 小时内至少存在一次。优选本发明中所述高温点为选自 60 ~ 150℃ 中的温度点,所述低温点为选自 20 ~ 80℃ 中的温度点。其中再优选所述高温点为选自 80 ~ 120℃ 中的温度点,低温点为选自 40 ~ 75℃ 中的温度点;又优选所述高温点选自 90 ~ 120℃,低温点选自 50 ~ 70℃;更优选所述高温点选自 105 ~ 120℃,低温点选自 60 ~ 70℃。

[0009] 或者说,本发明中优选所述低温点为与聚合反应最适温度下(如 70 ~ 90℃)催化剂活性值的 50% 相应的反应温度;优选所述高温点为比烯烃聚合物的粘结温度低 5℃ 的温度。

[0010] 根据本发明的具体实施方式,优选所述循环在 5 小时内至少存在一个周期,更优选在 4 小时内至少存在一个周期。另外,聚合反应在每个高温点和/或低温点的温度值下可以保持 0 ~ 4 小时,优选 0 ~ 2 小时,更优选 0.5 ~ 1 小时。

[0011] 本发明中选择的催化剂可以是本领域熟知的齐格勒-纳塔催化剂、无机铬催化剂、有机铬催化剂或茂金属催化剂,优选齐格勒-纳塔催化剂或茂金属和齐格勒-纳塔的复合催化剂。本发明所用催化剂中含齐格勒-纳塔催化剂时,优选在助催化剂作用下进行。可用的助催化剂包括:三甲基铝、三乙基铝、异丁基铝、一氯二乙基等,优选三乙基铝。

[0012] 本发明中选择的工艺过程可以是任意的,这包括:淤浆过程、本体过程、溶液过程、气相过程,优选淤浆和气相过程,更优选的是气相过程。在气相工艺过程下,烯烃聚合反应器可以是气相环管式、气相搅拌釜式、气相流化床式,优选的是气相流化床聚合反应器。在气相流化床聚合反应器中,优选单一反应器。

[0013] 聚合物特性的调控是通过改变烯烃聚合反应过程中下述这些参数来实现的,如催化剂类型、反应物料中氢气浓度、反应器中聚合温度高低、共聚单体浓度、改性剂浓度。在本发明中,可结合上述任意一种或多种参数与温度在高温点和低温点间循环变化的方式来共同调控目的聚合物的特性。

[0014] 按照本发明,烯烃聚合反应器内聚合反应温度是指反应器内任意部位的温度值,优选调控流化床反应器的床层温度。更优选温度检测元件安装在流化床反应器径向的床层内部至少 2mm、优选 20mm、更优选 200mm 深处;以敏捷、准确地反映真实的聚合温度。

[0015] 在本领域熟知的制造烯烃聚合物的过程中,优选的气相流化床聚合反应器的操作压力在 0.5 ~ 3.0Mpa、优选 1.2 ~ 2.5Mpa。循环气组成中烯烃浓度在 1.0 ~ 60.0% (v/

v)、烷烃浓度 0.1 ~ 20.0% (v/v)、氢气浓度 0.00 ~ 10.0% (v/v)、惰性气体浓度 1.0 ~ 50.0% (v/v)。所述烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯或更高的 α -烯烃等,所述烷烃包括乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等,所述惰性气体是氮气。其中,优选在反应器内的气相组成中氢气浓度为 0.00 ~ 10.0% (v/v) 间的某一个恒定值。在本发明中,不同牌号的聚合物产品需要不同的氢气浓度,在上述氢气浓度内可以选择生产百多个不同牌号的聚合物,而每一个牌号的聚合物需要的氢气浓度是恒定的。

[0016] 在一个具体的烯烃聚合物制备过程中,反应设备由气相流化床反应器、循环气体冷却器、循环气体压缩机组成一个密闭的循环回路,催化剂、烯烃、烷烃和惰性气体连续地从流化床反应器底部进入,制备得到的烯烃聚合物连续地从反应器中排出。未聚合的物料从反应器顶部出来经压缩和冷却后重新进入流化床反应器。

[0017] 优选使得所述循环气体被压缩和冷却后产生部分液体物流,该液体物流可用于冷却床层,从而控制聚合反应器内床层温度的变化。优选液体物流量占循环气体的 10 ~ 50wt%,更优选为 20 ~ 30wt%。

[0018] 流化床聚合反应器中优选使用茂-齐复合催化剂或齐-齐复合催化剂;其制备方法可参照专利申请 W02008/116396A1。该催化剂连续或间断地注入流化床反应器的床层内,是在选择的低温点下注入催化剂且保持该低温点操作 0 ~ 4 小时、优选 0 ~ 2 小时、更优选 0.5 ~ 1 小时停止加入催化剂,即当流化床聚合反应器的床层温度保持在低温点 0.5 ~ 1 小时后立即升温到高温点,在高温点下稳定 0 ~ 4 小时、优选 0 ~ 2 小时、更优选 0.5 ~ 1 小时后迅速降温到低温点。根据本发明,在每个高温点和低温点间的温度变化速度为 0.1 ~ 8°C/min,优选 1 ~ 6°C/min、更优选的是 2 ~ 5°C/min。

[0019] 容易理解,控温和温度的调变可通过外部温控器来实现。

[0020] 按照本发明,烯烃聚合流化床反应器的床层体积并非固定的,所述床层体积是由以烯烃聚合物为主组成的一个体积,所述体积随烯烃聚合程度加深而增加或随烯烃聚合物排出流化床反应器而减少。

[0021] 为了使本领域技术人员更加理解本发明,按图 1 和图 2 对本发明中可行的温度操作方式做出进一步说明。在图 1 中每次从低温点改变到高温点再变回到低温点这种循环操作耗时为 3.33h。在图 1 中,纵坐标为流化床聚合反应器的床层温度,横坐标为时间进度。A 点是低温点,其纵坐标是 60°C (对应图中 20%处)、横坐标为 0min,在 A 点向反应器加入催化剂开始反应,在此温度下维持 40min 到 B 点,然后以 1°C/min 的速度升高流化床层温度到高温点 C 点,其纵坐标是 120°C (对应图中 100%处),横坐标是 100min,且保持高温点 40min 到 D 点, D 点横坐标为 140min;然后按 1°C/min 速度降低流化床层温度到 E 点的 60°C,其横坐标为 200min,即 3.33h。维持 E 点的温度 40min 至 F 点, F 点对应的时间为 240min,即 4h,从 E 点开始进入了温度的又一个循环。

[0022] 在与图 1 对应的这种实施方式中,在 AB 段和 EF 段内,即每当流化床聚合反应器的床层温度高于 60°C 的温度保持值 2°C 时则停止加入催化剂,因此在该操作方式中催化剂是以间歇式循环方式加入反应器的。在本发明中,当所述流化床聚合反应器的床层温度达到并维持高温点到达 D 点后,在 DE 段间温度降低在 0 ~ 5°C 时,也即 D 点后 0 ~ 5min 内,烯烃聚合物开始从反应器连续排出直到当所述流化床聚合反应器的床层温度降低到最低点 E 时停止排出。按照本实施方式,烯烃聚合物是以间歇式循环方式从流化床反应器中排出的。

[0023] 而在图 2 中每次从低温点改变到高温点再变回到低温点这种循环操作耗时为 1h, 即在 4h 内可以进行四次这种循环操作。G 点是低温点, 其纵坐标是 60℃ (对应图中 20% 处)、横坐标为 0:00min, 在 G 点向反应器中加入催化剂开始聚合物反应, 当聚合反应放热使得床层温度升高 1 ~ 2℃ 时便以 2℃ /min 的速度将流化床层温度升到高温点 H 点, 其纵坐标是 120℃ (对应图中 100% 处), 横坐标是 30min; 紧接着按 2℃ /min 的速度降低流化床层温度到低温点 I 点, 其纵坐标是 60℃、横坐标是 60min。

[0024] 在图 2 对应的实施方式中, 催化剂是以间歇式或连续式循环方式加入反应器的; 同样, 烯烃聚合物是以间歇式或连续式循环方式从流化床反应器中排出的。

[0025] 按照本发明方法, 在低温点下制作的烯烃聚合物具有较大的分子量, 其 $MI_{2.16}$ 小于 0.1g/10min、优选小于 0.05g/10min, 其密度小于 0.930g/cm³、优选小于 0.920g/cm³; 而在高温点下制作的烯烃聚合物的具有较小的分子量, 其 $MI_{2.16}$ 大于 0.5g/10min、优选大于 1.0g/min、更优选大于 2.0g/10min, 其密度大于 0.930g/cm³。

[0026] 使用本发明方法制备得到的聚合物熔流比 MFR 即流动指数 $MI_{21.6}$ 与熔体指数 $MI_{2.16}$ 的比值大于 60。

附图说明

[0027] 图 1 为本发明的一种实施方式中制备聚合物的温度控制方法图;

[0028] 图 2 为本发明的另一种实施方式中制备聚合物的温度控制方法图;

[0029] 图 3 为本发明实施例 1 中制备得到的聚合物的特性图

具体实施方式

[0030] 烯烃聚合物分子量大小用熔体指数 $MI_{2.16}$ 来表征。术语“熔体指数”是根据 GB/T-3682-2000 条件 (190℃、2.16kg 的负荷) 测定的熔体流动速率。

[0031] 烯烃聚合物分子量分布宽度用熔流比 MFR 来表征。术语“熔流比”是指 $MI_{21.6}$ 与 $MI_{2.16}$ 的比值, 即“流动指数”与“熔体指数”的比值。其中, 术语“流动指数”是根据 GB/T-3682-2000 条件 (190℃、21.6kg 的负荷) 测定的熔体流动速率。熔体指数和流动指数的单位均为 g/10min, 因此, 表征聚合物分子量分布宽度的熔流比 MFR 是无因子的数值。

[0032] 烯烃聚合物的密度根据 GB/1033-1986 方法测定。

[0033] 落镖冲击值根据 GB/T9639.1-2008 中的方法 A 测试。

[0034] 聚合物的拉伸强度使用 GB/T1040.1 的方法测定。

[0035] 在本发明实施例中, 采用屈服强度、断裂强度和落镖冲击值表征烯烃聚合物的物理性能。采用熔流比 MFR 表示的聚合物分子量分布来表征烯烃聚合物的加工性能。

[0036] 实施例 1

[0037] 催化剂制备: 引入专利申请 W02008/116396A1 中催化剂制备方法制备本实施例中催化剂。第一步按 Mg/Ti = 5 : 1 制备齐格勒-纳塔催化剂 (ZN), 第二步将膜材料负载于所述齐格勒-纳塔催化剂上, 第三步将 MMAO (改性甲基铝氧烷) 和丁基二茂二氯锆混合后负载于所述膜层上, 第四步将所述复合催化剂干燥除去溶剂、氮气保护下储存待用。

[0038] 聚合物制备: 在一个直径为 3 米、直筒高度 12 米的工业流化床烯烃聚合反应器中, 加入惰性气体氮气使反应器内压力达到 5.0Mpa, 启动循环单元中的压缩机, 并用换热器加

热循环的氮气、将流化床床层温度升高并控制在 120℃，以使得热氮气置换出流化床反应器中的水分，直到水含量小于 10ppm。

[0039] 往反应器中加入三乙基铝 50ppm，循环 4 小时直到反应器中水分为 0.00ppm。向反应器中按比例依次加入乙烯、丁烯和异戊烷，使循环单元中循环气组成为：乙烯 48.33% v/v、丁烯 2.65% v/v、异戊烷 10.20% v/v、乙烷 0.08% v/v、丁烷 0.03% v/v、氮气 38.71% v/v。此时把流化床中床层温度降低并稳定在 60℃，此即本实施例中的低温点。向反应器内加入助催化剂三乙基铝 300ppm，接着启动催化剂加料设备将按上述方法制备的催化剂以 1.0kg/hr 的流率加入反应器，聚合反应开始并开始计时。首先使流化床反应器内温度稳定在 60±2℃并维持 1 小时，在此期间烯烃在循环气中的浓度控制恒定。具体温控操作方法为：当反应器内烯烃聚合放热使床层温度升高达到 2℃时，立即停止向反应器加入催化剂。然后将床层温度以 2℃/min 的速度升高到 118±2℃并维持 1 小时，此即本实施例中的高温点。接着以 2℃/min 的速度把床层温度降到 60℃。在此降温期间启动反应器出料系统将烯烃聚合物自动排出反应器，烯烃聚合物平均制备速率为 12000kg/hr。从反应器排出的烯烃聚合物在脱气的 400m³容器内除去未反应聚合的烃类化合物，直到其含量小于 100ppm，取出烯烃聚合物，其相关物性数据列于表 1。使用该烯烃聚合物制备得到的相应薄膜产品的物性数据也列于表 1。

[0040] 实施例 2

[0041] 催化剂制备：引入专利申请 W02008/116396A1 中催化剂制备方法制备本实施例中催化剂。第一步按 Mg/Ti = 5 : 1 制备齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-1)，第二步将膜材料负载于所述 ZN-1 上，第三步将另一种齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-2) 负载于所述膜层上，第四步将所述催化剂干燥除去溶剂、氮气保护下储存待用。

[0042] 聚合物制备：在一个直径为 3 米、直筒高度 12 米的工业流化床烯烃聚合反应器中，加入惰性气体氮气使反应器内压力达到 5.0Mpa，启动循环单元中的压缩机，并用换热器加热循环的氮气、将流化床床层温度升高并控制在 103℃，以使得热氮气置换出流化床反应器中的水分，直到水含量小于 10ppm。往反应器中加入三乙基铝 50ppm，循环 4 小时直到反应器中水分为 0.00ppm。向反应器中按比例依次加入乙烯、丁烯和异戊烷，使循环单元中循环气组成为：乙烯 38.91% v/v、丁烯 10.05% v/v、异戊烷 7.20% v/v、乙烷 0.02% v/v、丁烷 0.03% v/v、氮气 43.79% v/v。此时把流化床中床层温度降低并稳定在 70℃，此即本实施例中的低温点。

[0043] 向反应器内加入助催化剂三乙基铝 350ppm，接着启动催化剂加料设备将按上述方法制备的催化剂以 1.0kg/hr 的流率加入反应器，聚合反应开始并开始计时。首先使流化床反应器内温度稳定在 70±2℃并维持 1 小时，在此期间烯烃在循环气中的浓度控制恒定。具体温控操作方法为：当反应器内烯烃聚合放热使床层温度升高达到 2℃时，立即停止向反应器加入催化剂。然后将床层温度以 2℃/min 的速度升高到 103±2℃并维持 1 小时，此即本实施例中的高温点。接着以 2℃/min 的速度把床层温度降到 70℃。在此降温期间启动反应器出料系统将烯烃聚合物自动排出反应器，烯烃聚合物平均制备速率为 16000kg/hr。从反应器排出的烯烃聚合物在脱气的 400m³容器内除去未反应聚合的烃类化合物，直到其含量小于 100ppm，取出烯烃聚合物，其相关物性数据列于表 1。使用该烯烃聚合物制备得到的相应薄膜产品的物性数据也列于表 1。

[0044] 对比例 1

[0045] 与实施例 1 中使用温度来调节分子量大小不同的是,对比例 1 中分子量大小是使用氢气来调节的。

[0046] 催化剂制备和聚合物制备过程与实施例 1 基本相同,不同之处是流化床聚合反应器的床层温度并未在低温点和高温点间循环变化,而是在整个聚合过程中反应温度控制在 $80 \pm 3^\circ\text{C}$,用氢气调节烯烃聚合物的分子量大小,循环气中氢气浓度在 $200 \sim 1000\text{ppm}$ (即 $0.02 \sim 0.1\% \text{ v/v}$) 之间变化。

[0047] 对比例 2

[0048] 与实施例 2 中使用温度来调节分子量大小不同的是,对比例 2 中分子量大小是使用氢气来调节的。

[0049] 催化剂制备和聚合物制备过程与实施例 2 基本相同,不同之处是流化床聚合反应器的床层温度并未在低温点和高温点间循环变化,而是在整个聚合过程中反应温度控制在 $87 \pm 3^\circ\text{C}$,用氢气调节烯烃聚合物的分子量大小,循环气中氢气浓度在 $1.03 \sim 5.38\% \text{ v/v}$ 之间变化。

[0050] 表 1

[0051]

	指数 $\text{MI}_{2.16}$ g/10min	熔流比 MFR	密度 DE g/cm^3	落镖冲击 g	拉伸强度 Mpa		伸长率%
					屈服	断裂	
实施例 1	0.11	98	0.9260	126	23.3	32.5	800
对比例 1	0.89	60	0.9437	108	11.2	26.7	570
实施例 2	0.39	108	0.9190	110	22.6	33.4	790
对比例 2	0.87	30	0.9200	92	10.5	25.9	814

[0052] 从表 1 中屈服强度、断裂强度和落镖冲击值可以看出,使用本发明方法实施例 1 和 2 中烯烃聚合物制备得到的相应薄膜产品的物理性能明显优于对比例相应薄膜产品的物理性能。

[0053] 用凝胶色谱仪 (GPC) 对聚合物特性分析得到的分布图中, 10^6 级的重均分子量 M_w 具有明显的增加或拖尾现象,图中显示的超高分子量部分大大提高了烯烃聚合物的物理性能。图 3 中相应聚合物的 $M_n = 2.3 \times 10^4$; $M_w = 2.97 \times 10^5$; $M_z = 1.86 \times 10^6$; $M_{z+1} = 4.04 \times 10^6$ 。

[0054] 从表 1 中熔流比 MFR 值可以看出,实施例中烯烃聚合物的加工性能明显优于对比例中相应聚合物的加工性能。

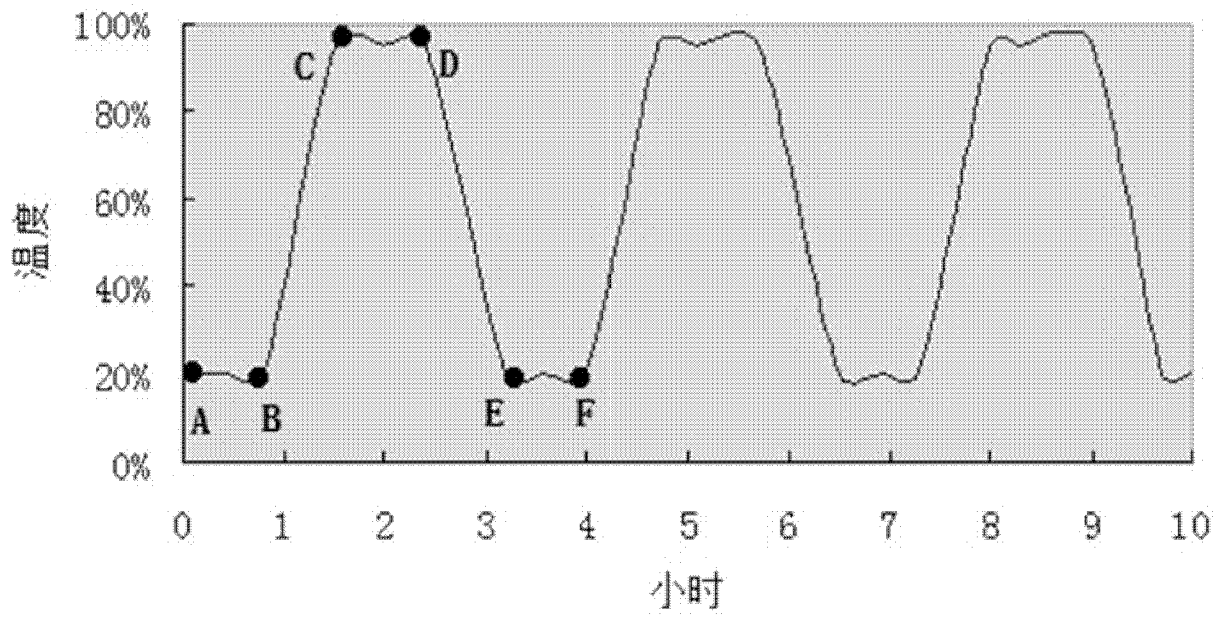


图 1

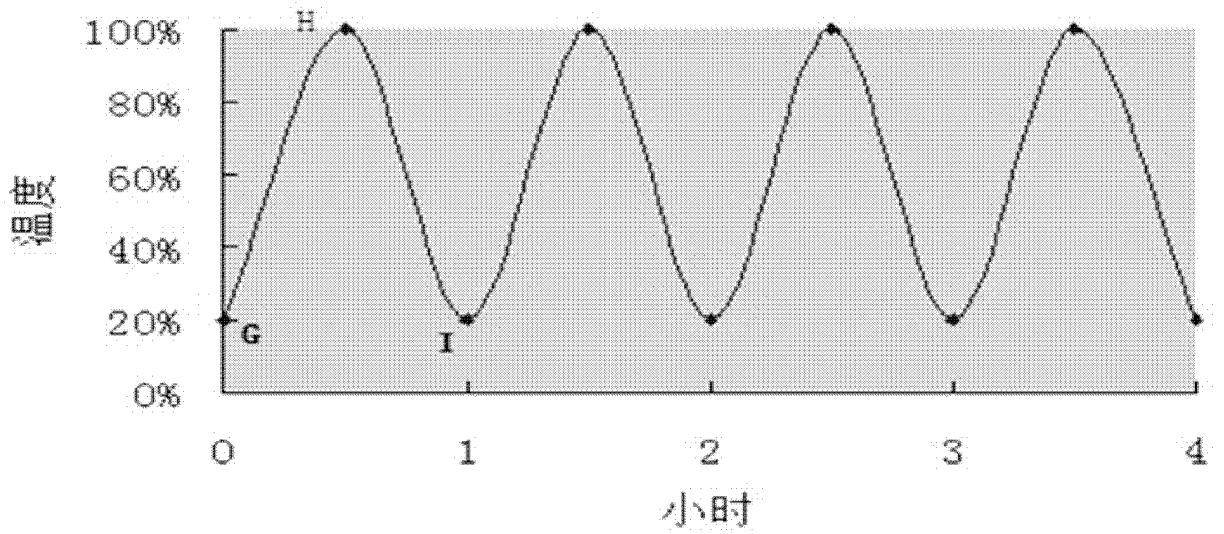


图 2

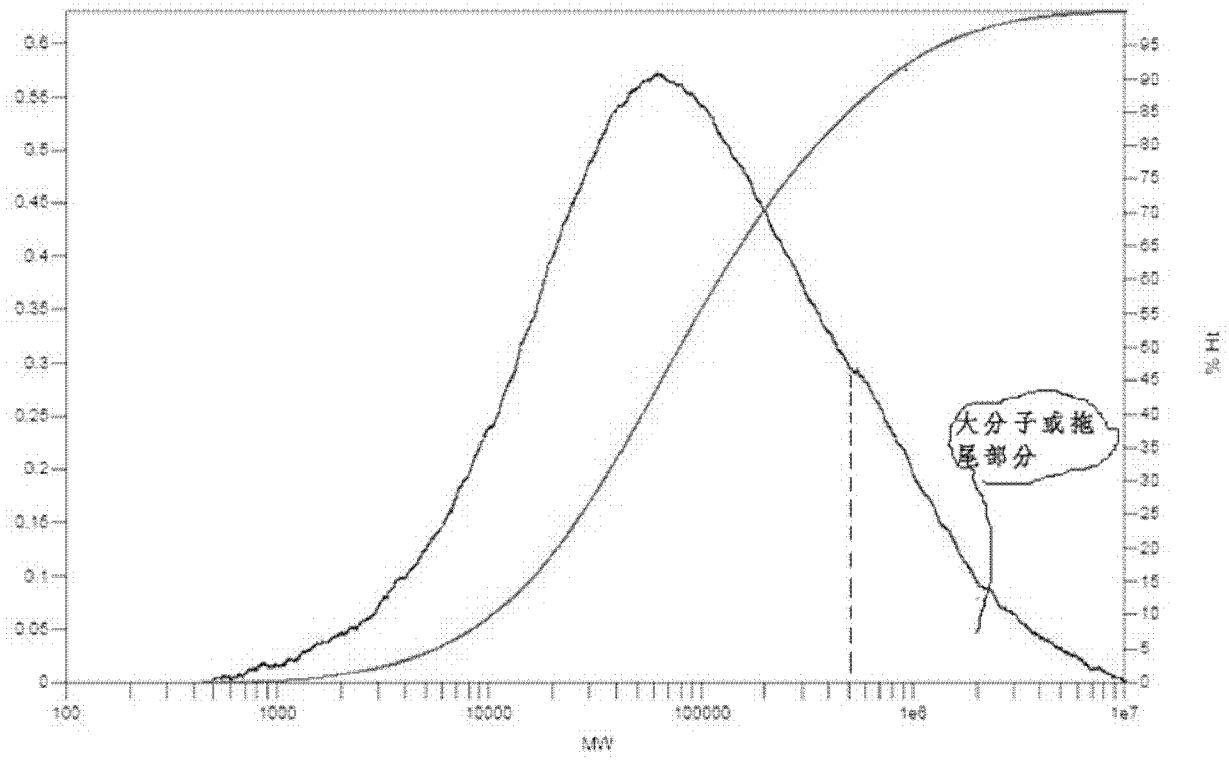


图 3