



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102134291 A

(43) 申请公布日 2011.07.27

(21) 申请号 201010000975.6

(22) 申请日 2010.01.22

(71) 申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 宋文波 张师军 郭梅芳 魏文骏
于鲁强 胡慧杰 于佩潜 张晓萌

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 郑莹

(51) Int. Cl.

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

一种高熔体强度聚丙烯的制备方法

(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聚合物的方法,其包括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,可制备具有宽分子量分布、并含有极高分子量级分的丙烯聚合物,该聚合物具有很好的力学性能,特别是具有很高的熔体强度。

1. 一种制备具有高熔体强度聚丙烯的聚合方法,其包含在两个或两个以上的串联操作的反应器中,进行两阶段或两阶段以上丙烯均聚合反应,其中:

第一阶段:Ziegler-Natta 催化剂存在下,50 ~ 100 °C 的聚合温度下,氢气含量小于或等于 300ppmV,或无氢气条件下,进行丙烯的均聚合反应,所得聚合物的 MFR 控制为 0.01-0.3g/10min,所述的 Ziegler-Natta 催化剂是以下组分的反应产物:(1) 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,(2) 一种有机铝组分,(3) 第一外给电子体组分;其中组分(1)与组分(2)之间的比例以铝/钛比计为:10 : 1 ~ 500 : 1(重量比);有机铝与第一外给电子体组分间的比例为 10 : 1 ~ 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,加入第二外给电子体组分继续进行丙烯的均聚合反应,最终聚合物的 MFR 控制为 1-10g/min;补入第二外给电子体组分的量按第一阶段加入的有机铝组分的量确定,有机铝组分与第二外给电子体组分间的比例为 1 : 1 ~ 50 : 1(重量比)。

2. 根据权利要求 1 所述的制备具有高熔体强度聚丙烯的聚合方法,其中第一外给电子体组分如 $R_n^1Si(OR^2)_{4-n}$ 所示,式中 R 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;n 为 1 或 2。

3. 根据权利要求 1 所述的制备具有高熔体强度聚丙烯的聚合方法,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 $R^5R^6Si(OR^7)_2$ 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。

4. 根据权利要求 1 所述的制备具有高熔体强度聚丙烯的聚合方法,其中第一阶段与第二阶段的产率比为 30 : 70 ~ 70 : 30。

5. 根据权利要求 1 所述的制备具有高熔体强度聚丙烯的聚合方法,其中所述的丙烯均聚合反应在两个串联的环管反应器中进行。

6. 根据权利要求 1 所述的制备具有高熔体强度聚丙烯的聚合方法,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. 按照权利要求 1-7 之一所述聚合方法制备的具有高熔体强度聚丙烯,其中该聚合物的熔融指数 (190°C /2.16kg) 为 1.0-10g/min;分子量分布 $M_w/M_n = 6-20$;分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 0.8wt%; M_{z+1}/M_n 大于或等于 70。

8. 根据权利要求 7 所述的具有高熔体强度聚丙烯,其特征在于,分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 1.0wt%

9. 根据权利要求 7 所述的具有高熔体强度聚丙烯,其特征在于,所得聚合物的 M_{z+1}/M_n 大于等于 80。

10. 根据权利要求 7 所述的具有高熔体强度聚丙烯,其特征在于,所得聚合物的 MFR 为 1.6-6g/10min。

一种高熔体强度聚丙烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯的聚合方法,更具体地说,涉及一种制备具有高熔体强度聚丙烯的多步丙烯聚合方法。

技术背景

[0002] 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,丙烯聚合物的平均分子量越大,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。

[0003] 目前,常用的提高聚丙烯熔体强度的方法主要有:反应挤出法、辐照改性法和聚合技术等方法。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。

[0004] 其中聚合技术是较为常用的方法,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量、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。为了获得最好的丙烯聚合物的性能,优化的聚合物产物应含有一定量的很高分子量聚合物和一定量的低分子量聚合物。

[0005] 例如美国专利 US 6875826 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,进行多级的(两个反应器)的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/min),第二阶段生产低分子量级分的聚丙烯(MFR > 0.5g/min),最终得到具有宽分子量分布($M_w/M_n > 6$)、熔体强度较高的聚丙烯。在该方法中,采用的 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。众所周知,对于丙烯聚合而言,外给电子体的种类通常对聚合物的立构规整性和分子量分布产生明显地影响。当采用上述的通过多个反应器制备宽分子量分布均聚聚丙烯的方法时,通常认为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,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在一定程度内越低越好。但上述专利中多个反应器中催化剂的组分和特性并没有变化,聚合反应是在同一种性能的

活性中心基础上进行,因此在两个或两个以阶段的聚合反应中,催化剂对于分子量调节剂(氢气)的反应敏感性是不变的,这样对于聚合物链特性的控制或调节具有一定的局限性,只能通过不同反应器中氢气加入量的差异来调节两段的分子量。但这样的方法存在很大的局限性,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,虽然可以在生产较高分子量级分时使聚合物的分子量较高,但其在生产较低分子量级分时,由于对氢调的不敏感性,则需要极高的氢气含量,才能到实际的要求。而当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时氢气用量较少,但其在生产较高分子量级分时,分子量不能做得的足够大,从而影响最终产品的力学性能。

发明内容

[0006] 为了解决上述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聚合物的方法。

[0007] 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,可制备具有宽分子量分布、并含有极高分子量级分的丙烯聚合物,该聚合物具有很好的力学性能,特别是具有很高的熔体强度。

[0008] 本发明的丙烯聚合方法,包括在两个或两个以上的串联操作的反应器中,进行两阶段或两阶段以上丙烯均聚合反应:

[0009] 第一阶段:Ziegler-Natta 催化剂存在下,50 ~ 100 °C 聚合温度下,较低的氢气含量(小于或等于 300ppmV)或无氢气,进行丙烯的均聚合反应,得到 MFR 为 0.01-0.3g/10min,所述的 Ziegler-Natta 催化剂基本上是以下组分的反应产物,(1)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、(2)一种有机铝组分、(3)第一外给电子体组分;其中组分(1)与组分(2)之间的比例以铝/钛比计为:10 ~ 500(重量比);有机铝(2)与第一外给电子体组分间的比例为 10 ~ 150(重量比)。

[0010] 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进行丙烯的均聚合反应,最终聚合物的 MFR 为 1-10g/min;补入第二外给电子体组分的量按第一阶段加入的有机铝组分的量确定,有机铝组分与第二外给电子体组分间的比例为 1 ~ 50(重量比)。

[0011] 其中第一外给电子体组分如 $R^1_nSi(OR^2)^{4-n}$ 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 为环戊基或异丙基; 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。

[0012] 其中第二外给电子体组分如通式 $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$ 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 $R^5R^6Si(OR^7)_2$ 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。

[0013] 第一阶段与第二阶段的氢气加入量以两阶段结束时最终熔融指数的要求来控制。

[0014] 其中第一阶段与第二阶段的产率比为 30 : 70 ~ 70 : 30,优选为 40 : 60 ~ 60 : 40。

[0015] 在本发明的聚合反应方法中,丙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% 的丙烯均聚物。此类催化剂通常含有 (1) 固体催化剂组分,优选为含钛的固体催化剂活性组分;(2) 有机铝化合物助催化剂组分;(3) 外给电子体组分。

[0016] 可供使用的这类含有活性固体催化剂组分 (1) 的具体实例公开在中国专利 CN85100997、CN98126383.6、CN98111780.5、CN98126385.2、CN93102795.0、CN00109216.2、CN99125566.6、CN99125567.4、CN02100900.7。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。

[0017] 本发明助催化剂组分 (2) 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。

[0018] 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和更高的立构规整性,选择了一种具有较低氢调敏感性外给电子体,其如 $R^n_1Si(OR^2)_{4-n}$ 所示,式中 R 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。

[0019] 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)的分子量调节剂,如氢气,以便得到较高分子量的级分。

[0020] 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 1-10g/min。

[0021] 第二外给电子体组分的通式为 $R^n_3Si(OR^4)_{4-n}$,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。或第二外给电子体组分的通式为 $R^5R^6Si(OR^7)_2$,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。具体化合物例如甲基环己基二甲氧基硅烷。

[0022] 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:(1) 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、(2) 一种有机铝组分、(3) 第一外给电子体组分,在无氢气的条件下,进行丙烯的均聚合反应,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的均聚合反应。

[0023] 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。

[0024] 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 $0.1 \sim 180\text{min}$,优选的时间为 $5 \sim 30\text{min}$ 。

[0025] 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 $0.5 \sim 1000$ 倍,优选的倍数为 $1.0 \sim 500$ 倍。

[0026] 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 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 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 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 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)。

[0027] 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。本发明的丙烯均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。

[0028] 本发明制备方法所得的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。

[0029] 在本发明的聚合方法中,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、种类以及氢气加入量,不需用特殊催化剂,也不用另外加入任何多功能共聚单体,较之于常规仅通过不同加氢浓度调整聚合物分子量分布的方法,本发明可以得到更高分子量级分,可以使用更少量的氢气。因而可以以更经济的手段制备更高性能的产品。

[0030] 本发明的聚合方法不仅可得到较宽分子量的丙烯聚合物,而且其最大的特点是极高分子量级分的含量较高,同时较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,而且还保证了聚合物的加工性能。通过本发明所述聚合方法所得聚合物,优选地具有以下特征:

[0031] (1) 熔融指数 ($190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg}$) 为 $1.0\text{--}10\text{g}/\text{min}$,优选地为 $1.6\text{--}6\text{g}/\text{min}$;

[0032] (2) 分子量分布 $M_w/M_n = 6\text{--}20$;

[0033] (3) 分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 $0.8\text{wt}\%$ 、优选地大于或等于 $1.0\text{wt}\%$;

[0034] (4) M_{z+1}/M_n 大于或等于 70,、优选地大于或等于 80。更优选地,获得具有以下特征的聚合物:

[0035] (1) 熔融指数 ($190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg}$) 为 $1.6\text{--}6\text{g}/\text{min}$;

[0036] (2) 分子量分布 $M_w/M_n = 6\text{--}20$;

[0037] (3) 分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 $1.0\text{wt}\%$;

[0038] (4) M_{z+1}/M_n 大于或等于 80;

[0039] (5) 分子量小于 5 万级分的含量大于或等于 $17.5\text{wt}\%$,小于或等于 40% ;

[0040] (6) 聚合物的分散指数为 $9.0\text{--}16.0$ 。

[0041] 本发明的聚合方法得到的丙烯均聚物具有更高的熔体强度,大于 0.8 牛顿,甚至可超过 2.2 牛顿,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。

实施例

[0042] 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。

[0043] 实施例中聚合物有关数据按以下测试方法获得:

[0044] ① 聚合物立构规整度指数。按国标 GB 2412 描述的方法测定。

[0045] ② 熔体强度:采用德国 Geotfert 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。

[0046] ③ 熔体流动速率 (MFR) 按 ISO1133, 230°C, 2.16kg 载荷下测定。

[0047] 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。

[0048] ⑤ 分子量分布 (M_w/M_n , M_{z+1} / M_n):采用英国 PolymerLaboratories 公司产 PL-GPC 220 凝胶渗透色谱仪和西班牙 PolymerChar 公司产的 IR4 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。

[0049] ⑥ 树脂拉伸强度按 ASTM D638-00 测量。

[0050] ⑦ 树脂弯曲模量按 ASTM D790-97 测量。

[0051] ⑧ IZOD 缺口冲击强度按 ASTM D256-00 测量。

[0052] 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。

[0053] 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 D 5492-2006 标准测得的聚合物的冷二甲苯可溶物数据校正。

[0054] 实施例 1:

[0055] 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:

[0056] (1) 预聚合反应:

[0057] 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%。

[0058] 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°C、20min 预接触后,连续地加入预聚反应器进行预聚合反应器,预聚合在丙烯液相本体环境下进行,温度为 15°C,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 0.01g/hr。

[0059] (2) 丙烯的均聚合：

[0060] 预聚后催化剂进入两个串联的环管反应器中, 在环管反应器内完成丙烯的均聚合反应。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。

[0061] 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 4500ppmV。

[0062] 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)。

[0063] 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。

[0064] 从第二环管出来的聚合物经过闪蒸分离出丙烯后, 再经湿氮气去除未反应器的催化剂的活性并加热干燥, 得到聚合物粉料。

[0065] 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。

[0066] 实施例 2：

[0067] 同实施例 1, 只是在第一环管反应器的补充丙烯进料中加入少量的氢气, 在线色谱检测的氢气浓度为 230ppmV。第二环管反应器的补充丙烯进料中氢气进料量调整为 8500ppmV。通过调整外给电子体进料量, 将 Al/Si-I 调整为 45 (重量比), Al/Si-II 调整为 4.2 (重量比)。助催化剂三乙基铝的加入量不变。

[0068] 实施例 3：

[0069] 同实施例 2, 只是通过调整外给电子体进料量, 将 Al/Si-I 调整为 85 (重量比)。助催化剂三乙基铝的加入量不变。。

[0070] 实施例 4：

[0071] 同实施例 3, 只是将第二环管反应器的补充丙烯进料中氢气进料量调整为 12000ppmV。

[0072] 实施例 5：

[0073] 同实施例 2, 只是将进第二环管反应器的四乙氧基硅烷改为甲基环己基二甲氧基硅烷 (CHMMS), 加入量为 1.51g/hr, Al/Si-II 比为 4.2 (重量比)。

[0074] 各实施例的具体工艺参数、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1 ~ 4。

[0075]

1. 实施例聚合工艺条件

工艺条件		实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
外给电子体 种类	第一反应器	DCPMS	DCPMS	DCPMS	DCPMS	DCPMS
	第二反应器	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	CHMMS
Al/Si	第一反应器 Al/Si-I	19	45	85	85	60
	第二反应器 Al/Si-II	9.4	4.2	4.2	4.2	4.2
H ₂ 进料	第一反应器	0	230	230	230	230
	第二反应器	4500	8500	8500	12000	8500

[0076]

表2. 实施例聚合物分析结果

	熔融指数 (g/10min)		特性粘度 (dl/g)		可溶物 (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	1.6	5.9	3.4	3.0	2.4
实施例 2	0.08	2.7	5.3	2.8	4.4	2.8
实施例 3	0.08	3.0	5.2	2.7	4.7	3.3
实施例 4	0.08	3.9	5.1	2.4	5.0	2.6
实施例 5	0.08	1.9	5.0	3.2	4.4	3.2

[0077]

表3. 实施例聚合物分析结果

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<50000级含量 (wt%)	M>500万级含量 (wt%)	
实施例 1	5.9	66.5	282.9	511.0	11.2	86.3	17.8	1.86	PI 15.0
实施例 2	4.4	51.5	24.3	512.1	11.1	115.5	20.9	1.14	9.3
实施例 3	4.4	53.5	28.8	581.9	12.1	131.7	23.1	1.61	13.7
实施例 4	3.2	49.6	229.3	481.8	15.6	151.9	22.0	0.98	8.6
实施例 7	3.7	49.7	205.5	427.7	13.6	116.5	19.0	0.81	7.1
市售 F280z	4.4	43.3	166.2	385.8	9.8	87.7		0.46	4.6
市售 T38F	7.0	40.3	121.3	253.3	5.8	36.2		0.15	4.1

表中: T38f: 湖南长盛石化有限公司生产的聚丙烯

F280z: 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

[0078]

表4. 实施例聚合物物理性能

	熔融指数 g/10min	拉伸强度	弯曲强度	弯曲模量	熔体强度	热变形温度	IZOD缺口冲击强度 (J/m)	
		MPa	MPa	GPa	N	0.46Kg负荷℃	常温	-20℃
实施例 1	1.6	40.2	57.0	2.24	2.20	116.0	40.2	19.1
实施例 2	2.7	38.7	50.9	1.87	1.00	103.2	39.4	19.1
实施例 3	3.0	38.4	48.2	1.79	1.30	98.9	34.7	19.1
实施例 4	3.9	38.8	48.1	1.80	0.95	99.6	33.1	18.8
实施例 5	1.9	35.7	44.4	1.60	0.90	96.7	42.2	19.7
市售 F280z	3.0				0.4			
市售 T38F	3.0				0.31			