



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103788265 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201210422726. 5

C08F 210/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 30

C08F 4/646 (2006. 01)

C08F 4/649 (2006. 01)

(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 毕福勇 张晓萌 魏文骏
郭梅芳 张师军

(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 卢绮琴

(51) Int. Cl.

C08F 110/06 (2006. 01)

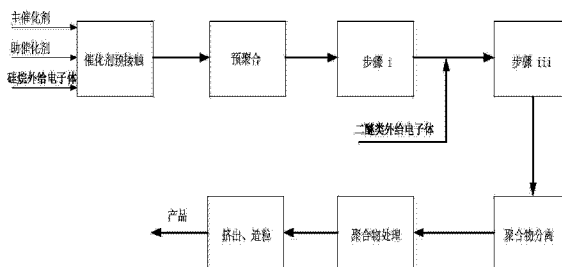
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有高熔体强度的聚丙烯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高熔体强度聚丙烯的制备方法,其包括:i 氢气浓度小于等于 400ppmV,在含硅烷类外给电子体的齐格勒-纳塔催化剂作用下,丙烯或丙烯与其他 α - 烯烃聚合反应得到熔体质量流动速率为 0. 01~0. 4g/min 聚合物 A ; ii 加入 1, 3- 二醚类外给电子体与聚合物 A 预混合 ; iii 在氢气和步骤 ii 中所述预混合后的物料存在下,丙烯或丙烯与其他 α - 烯烃聚合反应得到熔体质量流动速率为 1. 0~60g/10min 聚合物 B ;最后得到的包含聚合物 A 和 B 的高熔体强度聚丙烯 C, 其熔体质量流动速率为 0. 8~15g/10min。本发明提供的方法,简单易行、便于操作,易于工业化生产,能够制备得到高熔体强度、分子量分布较宽的高性能产品,具有宽广的应用前景。



1. 一种高熔体强度聚丙烯的制备方法,其包括:

i 氢气浓度小于等于 400ppmV,在含硅烷类外给电子体的齐格勒-纳塔催化剂作用下,丙烯进行均聚合或丙烯与其他 α -烯烃共聚合反应得到熔体质量流动速率为 0.01~0.4g/min 聚合物 A;

ii 加入 1,3-二醚类外给电子体与聚合物 A 预混合;

iii 在氢气和步骤 ii 中所述预混合后的物料存在下,丙烯进行均聚合或丙烯与其他 α -烯烃共聚合反应得到熔体质量流动速率为 1.0~60g/10min 聚合物 B;

最后得到的包含聚合物 A 和 B 的高熔体强度聚丙烯 C,其熔体质量流动速率为 0.8~15g/10min。

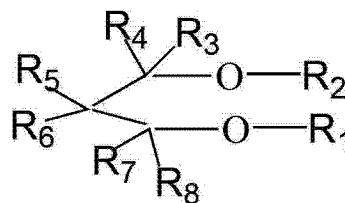
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述齐格勒-纳塔催化剂包括含钛的固体催化剂活性组分、有机铝化合物助催化剂组分和外给电子体组分,所述含钛的活性固体催化剂组分和有机铝化合物的摩尔比以钛/铝计为 1:10~1:500,优选 1:25~1:100。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述硅烷类外给电子体选自通式为 $R^1R^2Si(OR^3)_{3-m}$ 、 $R^4Si(OR^5)_{4-n}$ 和 $R^6R^7Si(OR^8)_2$ 的化合物,其中:m、n 为 0~2 的整数; R^1 和 R^2 为相同或不同的 C_1 - C_{10} 直链或支化或环状的脂族基团; R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^8 为相同或不同的 C_1 - C_3 直链脂族基团; R^7 为 C_3 - C_6 支化或环状的脂族基团。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述硅烷类外给电子体选自四甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、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、二异丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、甲基异丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷。

5. 根据权利要求 1~4 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述齐格勒-纳塔催化剂中的有机铝化合物与硅烷类外给电子体的重量比以铝/硅计为 1:1~100:1,优选为 10:1~60:1。

6. 根据权利要求 1~5 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述 1,3-二醚类化合物的结构通式为:



(I)

式中, R_1 和 R_2 选自 C_1 - C_{20} 直链、支化和环状的脂族基团, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 选自氢、卤原子和直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基, R_3 ~ R_8 的基团间可键连成环。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述 1,3-二醚类化合物选自 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异

丙基-2-3,7-二甲辛基-二甲氧基丙烷、2,2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丙氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二乙氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙氧基丙烷和 2,2-双(环己甲基)-1,3-二乙氧基丙烷。

8. 根据权利要求 1~7 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述齐格勒-纳塔催化剂中的有机铝化合物与 1,3-二醚类化合物外给电子体的摩尔比以铝/氧计为 1:1~30:1,优选为 2:1~15:1。

9. 根据权利要求 1~8 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述聚合物 C 中聚合物 A 和聚合物 B 的质量之比为 20:80~80:20。

10. 根据权利要求 1~9 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述步骤 i 中的聚合温度为 50~100°C,优选 60~85°C。

11. 根据权利要求 1~10 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述步骤 iii 中的聚合温度为 55~100°C,优选 60~85°C。

12. 根据权利要求 1~11 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述步骤 i 中聚合所用的反应器为环管反应器。

13. 根据权利要求 1~12 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述步骤 i 的聚合方式为液相本体聚合。

14. 根据权利要求 1~13 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述步骤 iii 中聚合所用的反应器为流化床反应器。

15. 根据权利要求 1~14 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述步骤 iii 的聚合方式为气相聚合。

一种具有高熔体强度的聚丙烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯的制备方法,具体涉及一种具有宽分子量分布、高熔体强度聚丙烯的制备方法。

背景技术

[0002] 高熔体强度聚丙烯凭借其较高的熔体强度、屈服强度、弯曲模量、热变形温度、熔点、结晶温度以及较短的结晶时间,在热成型、发泡、挤出涂布等领域得到了广泛的应用。在这些应用中,高熔体强度聚丙烯用于热成型加工可以使制件在较高的温度下脱模,缩短成型周期,提高产量;发泡过程中可以抵制微孔壁的破裂,提高发泡倍率,降低密度,提高闭孔率;挤出涂布过程中表现出较快的涂布速度和很小的颈缩。因而高熔体强度聚丙烯是聚丙烯生产技术创新的研究重点。所谓的高熔体强度聚丙烯(HMSPP)是指熔体拉伸断裂时需要更高的拉伸力,一般地,与相同熔体质量流动速率的普通聚丙烯相比,HMSPP 熔体强度要高 5 倍以上。

[0003] 提高聚丙烯熔体强度一般通过提高聚丙烯的分子量及分布或引入支链结构,特别是长支链结构来实现。常用的方法主要有:共混改性法、反应挤出法、射线辐照法、聚合改性等方法。共混改性法是将非结晶或低结晶的树脂、弹性体及无机填料等以达到改善聚丙烯熔体强度的目的。反应挤出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,在挤出过程中实现聚丙烯的交联或支化,从而提高聚丙烯的熔体强度。射线辐照法是在放射源的辐照下聚丙烯分子结构离子化并激发原子结构,通过聚丙烯线型链断链-转移-重组的方式形成支化,从而提高聚丙烯的熔体强度。聚合改性法是在聚丙烯聚合过程中,在催化剂仍有活性时,加入第二或第三活性组分,或在聚合时使聚丙烯产生支链或超高分子量组分,从而使聚丙烯熔体强度大大提高。

[0004] 其中聚合改性法被业界认为是最经济、产品性能最稳定的工业化生产方法。该方法是通过多个串联的反应器制备宽分子量分布聚丙烯,而实现最终聚合物的高熔体强度。其通常是在不同聚合阶段选择性的加入氢调敏感性不同的外给电子体,通过调节不同反应器内的氢气浓度,来调控分子量的大小,从而实现既包含高分子量级分又包含低分子量级分的聚丙烯制备,其中,高分子量级分保证了最终聚合物的熔体强度,而拓宽的分子量分布保证了其良好的加工性能。

[0005] US7365136 和 US6875826 报道了一种制备宽分子量分布、高熔体强度聚丙烯的方法,其选择环氧基的硅氧烷为外给电子体(如二环戊基二甲氧基硅烷),在多个串联的反应器中通过调节氢气浓度,来调控分子量大小。例如:在第一阶段不加氢气或少加氢气生产高分子量级分(MFR < 0.1g/10min)的聚丙烯,第二阶段多加氢气生产低分子量级分(MFR > 0.5g/10min)的聚丙烯,最终得到宽分子量($M_w/M_n > 6$)、高熔体强度的聚丙烯。该方法仅通过调节不同聚合阶段的氢气浓度来实现分子量分布的调控,因为一般反应器中氢气浓度都会有一个上限,此外串联的反应器中的氢气也容易反串,因此,该方法对分子量拓宽的程度受到了极大的限制。W09426794 公开了多个串联的反应器制备高熔体强度聚丙烯的方法,其

通过调节不同反应器中氢气的浓度来制备宽分子量分布或双峰分布、高熔体强度聚丙烯，催化剂的性质在各个反应器中是不做调整的，因而产品需要大量氢气的使有，且反应器操作也很困难。

[0006] CN102134290 和 CN102134291 公开了一种宽分子量、高熔体强度聚丙烯的制备方法，其采用多个串联反应器通过控制外给电子体组分在不同反应阶段的种类和比例，再结合分子量调节剂氢气用量的控制，制备了宽分子量、高熔体强度聚丙烯。具体来说，其在第一反应器选择等规度高、氢调敏感性差硅烷如二环戊基二甲氧基硅烷为第一外给电子体，在不加氢气或少加氢气的条件下，制备高分子量级分聚丙烯。在第二反应器加入氢调敏感性好的硅氧烷如四乙氧基硅烷为第二外给电子体，在较高的氢气浓度下制备低分子量级分的聚丙烯，最终得到了宽分子量分布、线性高熔体强度聚丙烯。该聚合物分子量分布 $M_w/M_n=6\sim 20$ ，分子量大于 500 万级分的含量 $\geq 0.8\text{wt}\%$ ， $M_{z+1}/M_n \geq 70$ 。该方法尽管制备的聚合物分子量分布及熔体强度均有了较大的提高，然而，在整个聚合过程中，第一外给电子体与第二外给电子体之和的总量是根据烷基铝的量来定的，在给定的催化剂浓度下，烷基铝的量一般是固定不变的，因此，第一外给电子体与第二外给电子体的总量基本保持不变。而首先加入的第一外给电子体二环戊基二甲氧基硅烷与催化剂活性中心有较强的络合能力，第一外给电子体占主导作用，而第二外给电子体四乙氧基硅烷的加入量要远大于第一外给电子体的量，第二外给电子体才能发挥效果，这一方面造成成本的上升，同时大量外给电子体的加入也使得产品的灰分增加。另外，第一外给电子体在聚合过程中会控制在一个极低的范围之内 ($< 10\text{mol}\%$)，此外，高分子量级分及等规度主要是由第一外给电子体控制的，所以，该方法制备的聚丙烯高分子量级分含量及最终产品的等规度受到了较大程度的限制，而整个过程中势必会浪费一些第二外给电子体。中国专利申请 201010524685.1、201110334872.8 和 201010530284.7 还报道了一种宽分子量分布、高熔体强度丙烯无规共聚物的制备方法，其在多个串联反应器中，进行多级的丙烯共聚反应，通过控制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氢气用量的控制，再结合共聚单体乙烯加入量的调节，制备了宽分子量分布、高熔体强度的丙烯无规共聚物。具体来说，其在第一反应器选择等规度高、氢调敏感性差硅氧烷如二环戊基二甲氧基硅烷为第一外给电子体，在不加氢气或少加氢气的条件下，制备高分子量级分丙烯共聚物。在第二反应器加入氢调敏感性好的硅氧烷如四乙氧基硅烷为第二外给电子体，在较高的氢气浓度下制备低分子量级分的丙烯共聚物，最终得到了宽分子量分布、线性高熔体强度丙烯无规共聚物。该聚合物分子量分布 $M_w/M_n=6\sim 20$ ，分子量大于 500 万级分的含量 $\geq 1.0\text{wt}\%$ ，乙烯在最终产物中的含量在 $0.5\sim 10\text{wt}\%$ ， $M_{z+1}/M_n \geq 80$ 。该方法同样存在第一外给电子体与催化剂活性中心络合能力强，而第二外给电子体需大量使用才能发挥效果的缺陷。

发明内容

[0007] 针对现有技术中的不足，本发明人经过深入研究，提供了一种宽分子量分布、高熔体强度聚丙烯的制备方法。该方法采用 Ziegler-Natta 催化剂和直接聚合的方法，通过硅烷类和二醚类两种不同类型的外给电子体的合理搭配来实现对催化剂在不同反应器间的等规指数和氢调敏感性的调控，得到具有宽分子量分布、并含有大量极高分子量级分的聚丙烯，该聚合物具有良好的加工性能和力学性能，特别是具有很高的熔体强度。

[0008] 更具体地说,本发明是利用外给电子体类型不同所具有的氢调敏感性、聚合立构规整性以及跟催化剂活性中心的络合能力不同的特性,通过改变催化剂体系中外给电子体的种类、加入顺序来以及不同类型外给电子体的复配来实现不同反应器内的氢调敏感性和立构规整性的调控,再结合分子量调节剂用量的调控,来实现高性能聚丙烯的制备。

[0009] 本发明提供了一种高熔体强度聚丙烯的制备方法,其包括:

[0010] i 氢气浓度小于等于 400ppmV,在含硅烷类外给电子体的齐格勒-纳塔催化剂作用下,丙烯进行均聚合或丙烯与其他 α -烯烃共聚合反应得到熔体质量流动速率为 0.01~0.4g/min 聚合物 A;

[0011] ii 加入 1,3-二醚类外给电子体与聚合物 A 预混合;

[0012] iii 在氢气和步骤 ii 中所述预混合后的物料存在下,进行丙烯的均聚合或丙烯与其他 α -烯烃共聚合反应,制备了熔体质量流动速率(230°C /2.16Kg)为 1.0~60g/10min 聚合物 B;

[0013] 最后得到的包含聚合物 A 和 B 的高熔体强度聚丙烯 C,其熔体质量流动速率为 0.8~15g/10min。

[0014] 在上述方法中,所述催化剂包括但不限于 Ziegler-Natta 催化剂,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 催化剂是指可以用于制备全同立构指数大于 95%的丙烯均聚物的催化剂。所述催化剂通常含有(1)含钛的固体催化剂活性组分,其主要成分为镁、钛、卤素和内给电子体;(2)有机铝化合物助催化剂组分;(3)外给电子体组分。

[0015] 所述催化剂中所用的活性固体催化剂组分(又可称主催化剂)在专利文献中是众所周知的,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文献 CN85100997、CN98126383.6、CN98111780.5、CN98126385.2、CN93102795.0、CN00109216.2、CN99125566.6、CN99125567.4 和 CN02100900.7 中。

[0016] 所述催化剂中的有机铝化合物优选烷基铝化合物,更优选为三烷基铝,如:三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三己基铝等。

[0017] 在上述方法中,所述催化剂中含钛的活性固体催化剂组分和有机铝化合物的摩尔比以钛/铝计为 1:10~1:500,优选 1:25~1:100。

[0018] 所述 α -烯烃可以包含乙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯中的至少一种,其与丙烯的比例依据目标的不同而调整。

[0019] 在上述方法中,所述硅烷类外给电子体选自通式为 $R^1R^2Si(OR^3)_{3-m}$ 、 $R^nSi(OR^5)_{4-n}$ 和 $R^6R^7Si(OR^8)_2$ 的化合物中的至少一种,或其中任意两种或两种以上任意比例的混合物,其中:m、n 为 0~2 的整数; R^1 和 R^2 为相同或不同的 C_1-C_{10} 直链或支化或环状的脂族基团; R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^8 为相同或不同的 C_1-C_3 直链脂族基团; R^7 为 C_3-C_6 支化的或环状的脂族基团。具体实例包括但不限于四甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、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、二异丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、甲基异丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷等。

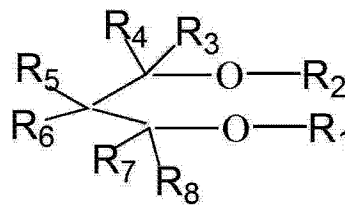
[0020] 在上述方法的一个具体实施例中,所述齐格勒-纳塔催化剂中的有机铝化合物与

硅烷类外给电子体的重量比以铝 / 硅计为 1 : 1~100:1, 优选为 10:1~60:1。

[0021] 在上述方法中, 所述的包含硅烷类外给电子体的催化剂可以直接加入到第一反应器中, 也可以经过业界共知的预接触和 / 或预聚合之后, 再加入到第一反应器中。所述预聚合是指催化剂在较低温度下进行一定倍率的预聚合, 以得到理想的粒子形态和动力学行为控制。所述预聚合可以是液相本体连续预聚合, 还可以是在惰性溶剂存在下的间歇预聚合。预聚合温度通常为 -10~50℃, 优选为 5~30℃。在预聚合工艺之前可任选地设置预接触步骤。所述预接触步骤是指催化剂体系中助催化剂、外给电子体和主催化剂(固体活性中心组分)进行催化剂体系的络合反应, 以获得具有聚合活性的催化剂体系。预接触步骤的温度通常控制为 -10~50℃, 优选为 5~30℃。

[0022] 在上述方法中, 所述 1, 3- 二醚类化合物的结构通式为 :

[0023]



(I)

[0024] 式中, R_1 和 R_2 选自 C_1 - C_{20} 直链、支化和环状的脂族基团, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 选自氢、卤原子和直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基, R_3 ~ R_8 的基团间可键连成环。具体实例包括但不限于 2, 2- 二异丁基 -1, 3- 二甲氧基丙烷、2, 2- 苯基 -1, 3- 二甲氧基丙烷、2, 2- 苯甲基 -1, 3- 二甲氧基丙烷、2- 异丙基 -2- 异戊基 -1, 3- 二甲氧基丙烷、2, 2- 双(环己甲基) -1, 3- 二甲氧基丙烷、2- 异丙基 -2-3, 7- 二甲氧基 - 二甲氧基丙烷、2, 2- 异丙基 -1, 3- 二甲氧基丙烷、2- 异丙基 -2- 环己甲基 -1, 3- 二甲氧基丙烷、2, 2- 二异丁基 -1, 3- 二乙氧基丙烷、2, 2- 二异丁基 -1, 3- 二丙氧基丙烷、2- 异丙基 -2- 异戊基 -1, 3- 二乙氧基丙烷、2- 异丙基 -2- 异戊基 -1, 3- 二丙氧基丙烷、2, 2- 双(环己甲基) -1, 3- 二乙氧基丙烷等。

[0025] 在上述方法的一个具体实例中, 所述齐格勒 - 纳塔催化剂中的有机铝化合物与 1, 3- 二醚类化合物外给电子体的摩尔比以铝 / 氧计为 1:1~30:1, 优选为 2:1~15:1。

[0026] 在上述方法中, 所述聚合物 C 中聚合物 A 和聚合物 B 的质量之比为 20:80~80:20。

[0027] 在上述方法中, 所述高熔体强度聚丙烯 C 包括聚合物 A 和聚合物 B, 所述聚丙烯 C 的熔体质量流动速率为 0.8~15g/10min, 分子量分布 M_w/M_n 为 6~25。

[0028] 在上述方法中, 所述的聚合反应步骤 i 可以在液相 - 液相中, 或在气相 - 气相中进行, 或采用液 - 气组合技术进行。在一个具体的实施例, 所述步骤 i 的聚合方式为液相本体聚合。在进行液相聚合时, 聚合温度为 50 ~ 100℃, 以 60 ~ 85℃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。在气相聚合同时聚合温度为 50 ~ 100℃, 以 60 ~ 85℃为好; 聚合压力可以是常压或更高, 优选压力为 1.0~3.0MPa (表压, 下同)。

[0029] 在上述方法中, 所述步骤 iii 的共聚合反应通常在气相中进行, 聚合温度为 50 ~ 100℃, 以 60 ~ 85℃为好; 聚合压力可以是常压或更高, 优选压力为 1.0~3.0MPa (表压, 下同)。

[0030] 在上述方法中,所述步骤 i、步骤 ii 和步骤 iii 可以连续进行,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和 / 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。在一个具体的实施例中,所述步骤 i 中聚合所用的反应器为环管反应器。在另一个具体的实施例中,所述步骤 iii 中聚合所用的反应器为流化床反应器。

[0031] 在本发明的聚合方法中,加入的二醚类外给电子体比硅烷类外电子体相比,具有更强的与催化剂活性中心络合的能力,可以与聚合物 A 颗粒中的催化活性中心发生反应,生成新的催化活性中心,继续引发丙烯或丙烯与其他 α -烯烃聚合反应。此外,二醚类外给电子体比硅烷类外电子体具有更高氢调敏感性,可以在少量的氢气存在下,制备高熔体质量流动速率聚合物。因此,根据本发明提供的方法,可以通过调整加入的不同反应阶段的外给电子体用量、种类以及氢气的加入量,不需用特殊催化剂,便可以得到含有超高分子量级分,宽分子量分布的聚合物(包括聚合物 A 和聚合物 B)。超高分子量级分保证了其较高的熔体强度,而较宽的分子量分布保证了聚合物的良好的加工性能;同时该聚合物还具有较高的抗冲击强度。因此,本发明提供的方法,简单易行、便于操作,且易于工业化生产,能够制备得到高性能产品,具有宽广的应用前景。

附图说明

[0032] 图 1 为根据本发明的一个实施例的流程图。

具体实施方式

[0033] 下面将通过具体的实施例对本发明进行进一步描述,但不构成对本发明的任何限制。

[0034] 实施例中聚合物有关数据按以下测试方法获得:

[0035] ① 聚合物等规指数。按国标 GB 2412 描述的方法测定。

[0036] 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,聚合物熔体从毛细管中挤出,垂直经过辊子被拉伸。拉伸速度有 3 种实验模式:等速、等加速和指数加速。聚合物熔体因此被单轴拉伸,拉伸力可通过测量元件测定,即所谓的熔体强度。熔体强度可分别对拉伸比、拉伸速率和拉伸黏度作图。

[0037] ③ 熔体质量流动速率(MFR)按 ISO1133 描述的方法,采用 CEAST 公司 7026 型熔体质量流动速率仪,在 230°C, 2.16kg 载荷下测定。

[0038] ④ 分子量分布(M_w/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 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 0.95ml/min。

[0039] ⑤ 树脂拉伸强度按 ASTM D638-00 测量。

[0040] ⑥ 树脂弯曲模量按 ASTM D790-97 测量。

[0041] ⑦ Izod 冲击强度按照 ASTM D256 所述方法测定。

[0042] ⑧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 。

[0043] 实施例 1：

[0044] 聚合反应在一套 25Kg/hr 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：

[0045] 步骤 i

[0046] 预聚合反应：

[0047] 主催化剂(DQ-III 催化剂，中石化催化剂公司北京奥达分公司提供)、助催化剂(三乙基铝)、第一外给电子体(二环戊基二甲氧基硅烷)经 6°C、20min 预接触后，连续地加入连续搅拌釜式预聚反应器进行预聚合反应，进入预聚反应器的三乙基铝(TEA)流量为 6.33g/hr，二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)流量为 0.63g/hr，主催化剂流量为 0.01g/hr，TEA/DCPMS 比为 20 (摩尔比)，其中 DCPMS 为第一外给电子体。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。

[0048] 丙烯均聚合反应：

[0049] 预聚后催化剂连续地进入第一环管反应器中完成第一阶段丙烯均聚合反应，环管聚合反应温度 70°C，反应压力 4.0MPa，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，得到均聚聚丙烯 A。

[0050] 步骤 ii

[0051] 在第一反应器的聚合物浆液出口处加入 0.63g/hr 的 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷(DIBMP)，使其与聚丙烯 A 预混合。其中 TEA/DIBMP 比为 20 (摩尔比)。

[0052] 步骤 iii

[0053] 将步骤 ii 中预混合后的物料进入第二反应器。在第二反应器内加入一定量氢气，在线色谱检测的氢气浓度为 4000ppmV，在第二反应器继续引发丙烯均聚合反应，得到均聚聚丙烯 B。

[0054] 经过步骤 iii 后得到的最终产物(聚合物 A 和 B)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。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。聚合工艺条件、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1~3。

[0055] 实施例 2：

[0056] 步骤同实施例 1，不同之处在于：在步骤 i 的第一环管反应器内加入少量氢气，在线色谱检测的氢气浓度为 300ppmV，在步骤 iii 的第二环管反应器内的氢气浓度改为 1000ppmV。聚合工艺条件、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1~3。

[0057] 实施例 3：

[0058] 步骤同实施例 2，不同之处在于：调节了两个步骤中的反应器内烷基铝与外给电子体的比例，在步骤 i 的第一反应器内 TEA/DCPMS 调整为 60 (摩尔比)，第二反应器内的 TEA/DIBMP 调整为 10 (摩尔比)，在步骤 iii 的第二环管反应器内的氢气浓度改为 5000ppmV。聚合工艺条件、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1~3。

[0059] 实施例 4：

[0060] 步骤同实施例 2, 不同之处在于: 调节了两个步骤中的反应器内烷基铝与外给电子体的比例, 在步骤 i 的第一反应器内 TEA/DCPMS 调整为 10 (摩尔比), 第二反应器内的 TEA/DIBMP 调整为 60 (摩尔比), 在步骤iii的第二环管反应器内的氢气浓度改为 5000ppmV。聚合工艺条件、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1~3。

[0061] 实施例 5:

[0062] 步骤同实施例 1, 不同之处在于: 在步骤 i 的第一环管反应器内加入少量氢气, 在线色谱检测的氢气浓度为 400ppmV, 外给电子体改为甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS); 在步骤iii的外给电子体改为 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷(IPBMP)。聚合工艺条件、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1~3。

[0063] 实施例 6:

[0064] 步骤同实施例 1, 不同之处在于: 在步骤 i 的外给电子体改为 CHMMS/DCPMS 的混合物, CHMMS/DCPMS 比为 50/50 (摩尔比), TEA/(CHMMS+DCPMS) 为 20 (摩尔比); 在步骤iii的第二反应器内氢气浓度改为 8000ppmV。聚合工艺条件、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1~3。

[0065] 实施例 7:

[0066] 步骤同实施例 1, 不同之处在于: 在步骤 i 的第一环管和步骤iii的第二环管均加入 1-丁烯单体, 其中步骤 i 中的 1-丁烯加入量为 6mol%, 步骤iii中的丁烯加入量为 5mol%。聚合工艺条件、所得聚合物分析结果和聚合物物理性能列于表 1~3。

[0067] 比较例 1:

[0068] 步骤同实施例 1, 不同之处在于: 在步骤iii中第二环管使用四乙氧基硅烷(TEOS)替代 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷作为外给电子体。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 1~3。

[0069] 根据表 2 和表 3 所示的结果, 在相同的反应条件下, 步骤iii中采用含二醚类外给电子体时, 催化剂呈现出更显著的氢调敏感性, 有效拓宽了最终产物的分子量分布, 有利于产品的成型加工。此外, 采用二醚类外给电子体所制备的聚丙烯 B 具有更好的刚韧平衡综合性能。最后得到的聚合物(包括聚合物 A 和聚合物 B), 其熔体强度高, 分子量分布宽, 具有良好的抗冲击性能。

[0070] 应当注意的是, 以上所述的实施例仅用于解释本发明, 并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述, 但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇, 而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改, 以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例, 但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例, 相反, 本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

[0071] 表 1

[0072]

工艺条件		实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	对比例 1
外给电子体种类	步骤 i	DCPMS	DCPMS	DCPMS	DCPMS	CHMMS	DCPMS+CHMMS	DCPMS	DCPMS
	步骤 iii	DIBMP	DIBMP	DIBMP	DIBMP	IPBMP	DIBMP	DIBMP	TEOS
TEA/DONOR	步骤 i TEA/DONOR-I	20	20	60	10	20	20	20	20
	步骤 iii TEA/DONOR-II	20	20	10	60	20	20	20	20
H ₂ 进料	步骤 i	0	300	300	300	400	0	0	0
	步骤 iii	4000	1000	5000	5000	4000	4000	4000	4000
		mol/mol							
		mol/mol							
		ppmV							
		ppmV							

[0073] 表 2

[0074]

	熔体质量流动速率 (g/10min)			等规指数 (%)		分子量大小及分布		
	步骤 i	步骤iii	最终产物	步骤 i	步骤iii	$M_n \times 10^{-4}$ (g/mol)	$M_w \times 10^{-4}$ (g/mol)	M_w/M_n
实施例 1	0.01	15	2	98.0	96.5	5.1	52.7	10.5
实施例 2	0.02	1	0.8	98.5	96.8	13.2	106.9	6.0
实施例 3	0.02	20	4	98.5	96.3	4.2	49.1	11.7
实施例 4	0.02	27	6	98.5	96.3	2.6	44.8	17.2

[0075]

实施例 5	0.04	26	9	97.4	96.0	6.2	52.4	8.4
实施例 6	0.01	60	15	97.8	95.8	1.9	46.3	25.0
实施例 7	0.01	14	2	—	—	6.4	57.1	8.9
对比例 1	0.01	6	0.7	98.1	97.7	9.4	45.2	4.8

[0076] 表 3

[0077]

	熔体质量流动速率 g/10min	1-丁烯含量 mol%	拉伸强度 MPa	弯曲模量 GPa	熔点 °C	熔体强度 N	IZOD缺口冲击强度 (J/m)	
							常温	-20°C
实施例 1	2	—	39.1	2.20	164	2.6	55.1	27.8
实施例 2	0.8	—	41.5	2.33	165	1.7	43.2	25.0
实施例 3	4	—	38.6	1.81	162	1.7	55.2	28.1
实施例 4	6	—	36.0	1.72	163	1.9	58.9	31.2
实施例 5	9	—	33.2	1.56	161	1.8	47.4	25.3
实施例 6	15	—	25.8	1.15	160	2.4	65.7	33.4
实施例 7	2	1.4	32.2	1.50	157	1.9	71.2	36.0
对比例 1	0.7	—	40.3	2.30	165	2.6	33.4	19.7

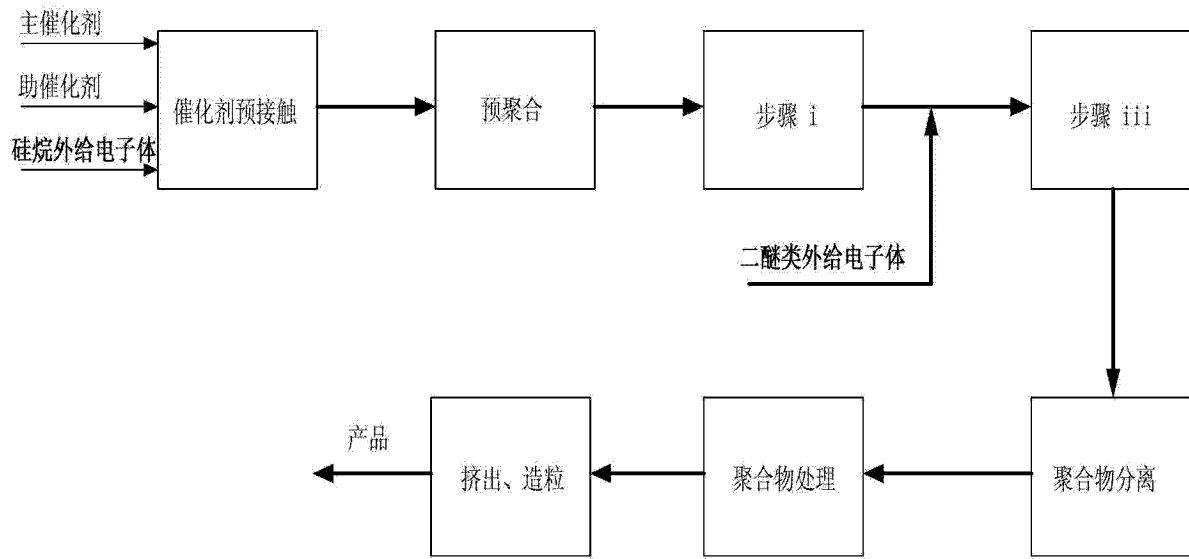


图 1