



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110300661 A

(43)申请公布日 2019.10.01

(21)申请号 201880012057.X

Z·L·波尔克

(22)申请日 2018.02.27

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(30)优先权数据

62/464458 2017.02.28 US

代理人 徐舒

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.15

(51)Int.Cl.

B32B 27/32(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/019947 2018.02.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/160558 EN 2018.09.07

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 T·P·卡里亚拉 J·奥尔特加

L·L·考尔多什 D·T·吉莱斯皮

J·A·诺姆维兹 C·Y·莱

权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

用于多层膜中的具有良好可加工性的基于乙烯的聚合物

(57)摘要

一种包含基于乙烯的聚合物的组合物,所述基于乙烯的聚合物包含以下性质:a)3.0到7.0的MWD(conv);b)对于 $\leq 15,000$ g/mol分子量的在0.230与0.260之间的ADF IR;c)4.0到6.5克/10分钟的I2。

1. 一种包含基于乙烯的聚合物的组合物,所述基于乙烯的聚合物包含以下性质:
 - a) 3.0到7.0的MWD(conv);
 - b) 对于 $\leq 15,000\text{g/mol}$ 分子量的0.230到0.260的ADF IR;
 - c) 4.0到6.5克/10分钟的I2。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物进一步包含
 - d) 对于 $\geq 500,000\text{g/mol}$ 分子量的0.420到0.480的ADF LS。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物进一步包含对于 $\geq 200,000\text{g/mol}$ 分子量的0.200到0.260的ADF DV。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物进一步包含145,000g/mol到180,000g/mol的绝对Mw(abs)。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物的密度为0.910g/cc到0.925g/cc。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物包含对于 $>200,000\text{克/摩尔}$ 分子量的 ≥ 0.18 的ADF DV。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的峰值熔融温度(T_m)为 100°C 到 120°C 。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物为LDPE。
9. 一种制品,其包含至少一种由根据前述权利要求中任一项所述的组合物形成的组分。
10. 一种多层膜,其包含至少一个由根据权利要求1至19中任一项所述的组合物形成的层。

用于多层膜中的具有良好可加工性的基于乙烯的聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请案要求2017年2月28日提交的美国临时申请案第62/464458号的权益。

背景技术

[0003] 需要具有良好可加工性并且可以以纯形式用于多层膜中或以与另一种聚合物(优选基于烯烃的聚合物)的掺合物形式用作层的LDPE树脂。LDPE树脂描述于以下专利参考文献中:美国专利8415442、美国专利9243087、美国专利9228036(也参见美国公开2014/0316094、美国专利8822601、美国专利8871887、美国专利8916667(也参见美国专利9303107)、美国公开2016/0137822、美国公开2016/0083568、W02017/146981和W02017/201110)。然而,仍然需要具有良好加工性并且可以用于单层或多层流延膜和片材中的LDPE树脂。进一步需要这类不包括含硫化合物的树脂。这些需要已经通过以下本发明得到满足。

发明内容

[0004] 一种包含基于乙烯的聚合物的组合物,所述基于乙烯的聚合物包含以下性质:

[0005] a) 3.0到7.0的MWD(conv);

[0006] b) 对于 $\leq 15,000\text{g/mol}$ 分子量的在0.230与0.260之间的ADF IR;和

[0007] c) 4.0到6.5克/10分钟的I2。

附图说明

[0008] 图1为聚合物的在 $\leq 15,000\text{g/mol}$ GPC分子量下的(IR)分数(ADF)的CDF可视化。

[0009] 图2为聚合物的在 $\geq 200,000\text{g/mol}$ GPC分子量下的粘度(DV)分数(ADF)的CDF可视化。

[0010] 图3为聚合物的在 $\geq 500,000\text{g/mol}$ GPC分子量下的光散射(LS)分数(ADF)的CDF可视化。

[0011] 图4为用于生产本发明基于乙烯的聚合物的制程反应系统的方框图。

具体实施方式

[0012] 如上文所讨论,提供一种组合物,所述组合物包含基于乙烯的聚合物,所述基于乙烯的聚合物包含以下性质:

[0013] a) 3.0到7.0的MWD(conv);

[0014] b) 对于 $\leq 15,000\text{g/mol}$ 分子量的在0.230与0.260之间的ADF IR;和

[0015] c) 4.0到6.5克/10分钟的I2。

[0016] 组合物可以包含本文所描述的两个或更多个实施例的组合。

[0017] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物进一步包含对于 $\geq 500,000\text{g/mol}$ 分子量的0.420到0.480的ADF LS。

[0018] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物包含对于 $\leq 15,000\text{g/mol}$ 分子量的0.230到

0.255或0.235到0.255或0.240到0.255的ADF IR。

[0019] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物进一步包含对于 $\geq 200,000\text{g/mol}$ 分子量的0.200到0.260的ADF DV。

[0020] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物包含0.80dl/g到0.85dl/g的特性粘度。

[0021] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的密度为0.910g/cc到0.925g/cc或0.912g/cc到0.924g/cc或0.914g/cc到0.923g/cc或0.916g/cc到0.922g/cc或0.918g/cc到0.922g/cc或0.918g/cc到0.921g/cc。

[0022] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的对于 $\geq 200,000\text{g/mol}$ 分子量的ADF DV为 ≥ 0.180 或 ≥ 0.190 。

[0023] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的 $\tan\delta$ (0.1弧度/秒,190°C)为 ≤ 15.0 或 ≤ 14.0 或 ≤ 13.0 或 ≤ 12.0 。在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的 $\tan\delta$ (0.1弧度/秒,190°C)为 ≥ 4.0 或 ≥ 4.5 或 ≥ 5.0 或 ≥ 5.5 。

[0024] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的粘度(100弧度/秒,190°C)为 $\leq 400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\leq 380\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\leq 370\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\leq 360\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\leq 350\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0025] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的粘度(100弧度/秒,190°C)为 $\geq 200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\geq 220\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\geq 240\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\geq 260\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\geq 280\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $\geq 300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0026] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的粘度比($V_{0.1}/V_{100}$,190°C)为3到20或5到15或6到10或7到7.7。

[0027] 在一个实施例中,如通过DSC所测定,基于乙烯的聚合物的峰值熔融温度(T_m)为100°C到120°C或102°C到115°C或105°C到110°C。如本文所使用,如果在DSC曲线中存在两个或更多个峰,则“峰值熔融温度”为最高峰强度的熔融温度。

[0028] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的结晶度%为40%到60%或45%到55%。

[0029] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{abs})$ 为 $\leq 200,000\text{g/mol}$ 、 $\leq 195,000\text{g/mol}$ 、 $\leq 190,000\text{g/mol}$ 或 $\leq 185,000\text{g/mol}$ 或 $\leq 180,000\text{g/mol}$ 。

[0030] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{abs})$ 为 $\geq 130,000\text{g/mol}$ 、 $\geq 135,000\text{g/mol}$ 、 $\geq 140,000\text{g/mol}$ 或 $\geq 145,000\text{g/mol}$ 或 $\geq 150,000\text{g/mol}$ 。

[0031] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的 $M_n(\text{conv})$ 为5,000g/mol到30,000g/mol或8,000g/mol到25,000g/mol或10,000g/mol到20,000g/mol。

[0032] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{conv})$ 为50,000g/mol到100,000g/mol或60,000g/mol到95,000g/mol或65,000g/mol到90,000g/mol或70,000g/mol到85,000g/mol。

[0033] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{abs})/M_w(\text{conv})$ 为2.10到2.30或2.15到2.25。

[0034] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物为LDPE。

[0035] 还提供包含至少一种由本文所描述的实施例中的任一个的组合物形成的组分的制品。

[0036] 还提供包含至少一个由本文所描述的实施例中的任一个的组合物形成的层的多层膜。

[0037] 方法

[0038] 为生产本发明基于乙烯的聚合物,通常使用高压自由基引发的聚合方法。已知两种不同的高压自由基引发的聚合方法类型。在第一类型中,使用具有一个或多个反应区的搅动式高压釜容器。高压釜反应器通常具有数个注射点以用于引发剂或单体进料或两者。在第二类型中,使用具有一个或多个反应区的夹套管作为反应器。合适的但非限制性的反应器长度可以为100米(m)到3000m或1000m到2000m。任一种类型的反应器的反应区的起点通常由用于反应的任一种引发剂、乙烯、链转移剂(或调聚物)、(多种)共聚单体以及其任何组合的侧注射界定。高压制程可以在具有一个或多个反应区的高压釜或管状反应器中或在各自包含一个或多个反应区的高压釜和管状反应器组合中进行。

[0039] 链转移剂(CTA)可以用于控制分子量。在一个实施例中,将一种或多种链转移剂(CTA)添加到本发明聚合制程中。可以使用的典型CTA包括但不限于丙烯、异丁烷、正丁烷、1-丁烯、甲基乙基酮、丙酮和丙醛。在一个实施例中,用于所述制程中的CTA的量为总反应混合物的0.03重量%到10重量%。

[0040] 用于生产基于乙烯的聚合物的乙烯可以为纯化乙烯以使得仅新鲜乙烯用于制造本发明聚合物,所述纯化乙烯是通过从环路再循环物料流中去除杂质或通过使用反应系统配置获得的。仅需要纯化乙烯来制造基于乙烯的聚合物并不为典型的。在所述情况下,可以使用来自再循环环路的乙烯。

[0041] 添加剂

[0042] 本发明组合物可以包含一种或多种添加剂。添加剂包括但不限于稳定剂、增塑剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填充剂、助滑剂、阻燃剂、加工助剂、烟尘抑制剂、粘度控制剂和防粘连剂。以本发明的聚合物组合物的重量计,聚合物组合物可以例如包含少于10(组合重量)%一种或多种添加剂。

[0043] 在一个实施例中,用一种或多种稳定剂处理本发明的聚合物,所述一种或多种稳定剂例如抗氧化剂,例如IRGANOX 1010、IRGANOX 1076和IRGAFOS168(瑞士格拉特布鲁格的汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals;Glattbrugg,Switzerland))。一般来说,在挤出或其它熔融制程之前用一种或多种稳定剂处理聚合物。例如增塑剂的加工助剂包括但不限于邻苯二甲酸酯,例如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异丁酯;天然油,例如羊毛脂和石蜡;获自石油精炼的环烷油和芳香油;和来自松香或石油原料的液体树脂。适用作加工助剂的示例性种类的油包括白色矿物油,例如KAYDOL油(康涅狄格州米德尔伯里的科聚亚公司(Chemtura Corp.;Middlebury,Conn.))和SHELLFLEX 371环烷油(德克萨斯州休斯顿的壳牌润滑剂(Shell Lubricants;Houston,Tex.))。一种其它合适的油为TUFFLO油(德克萨斯州休斯顿的利安德润滑剂(Lyondell Lubricants;Houston,Tex.))。

[0044] 可以执行本发明聚合物与其它聚合物的掺合和混合。适合与本发明聚合物掺合的聚合物包括天然聚合物和合成聚合物。用于掺合的示例性聚合物包括基于丙烯的聚合物(例如,冲击改性聚丙烯、等规立构聚丙烯、无规立构聚丙烯和无规乙烯/丙烯共聚物);各种类型的基于乙烯的聚合物,包括高压自由基LDPE、用齐格勒-纳塔催化剂(Ziegler-Natta catalyst)制备的LLDPE、用单位点催化剂制备的PE(聚乙烯)(包括多反应器PE(齐格勒-纳塔PE和单位点催化PE的“反应器中”掺合物,例如USP 6,545,088(Kolthammer等人);6,538,070(Cardwell等人);6,566,446(Parikh等人);5,844,045(Kolthammer等人);5,869,575(Kolthammer等人);和6,448,341(Kolthammer等人)中所公开的产品);EVA;乙烯/乙烯醇共

聚物；聚苯乙烯；冲击改性聚苯乙烯；ABS；苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和其氢化衍生物(SBS和SEBS)以及热塑性聚氨基甲酸酯。均质聚合物(例如烯烃塑性体和弹性体、基于乙烯的共聚物和基于丙烯的共聚物(例如,可以以商品名称VERSIFY塑性体和弹性体(陶氏化学公司(The Dow Chemical Company))和VISTAMAXX(埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Co.))获得的聚合物也可以适用作包含本发明聚合物的掺合物中的组分)。

[0045] 应用

[0046] 本发明的聚合物可以在各种常规热塑性制造工艺中用于生产适用制品,所述制品包括但不限于单层膜和单层片材;多层膜和多层片材;模制品,例如吹塑模制品、注射模制品、热成型制品或旋转模制品;涂层;纤维;和织造织物或非织造织物;吹制膜和流延膜。

[0047] 本发明聚合物可以用于各种膜中,所述膜包括但不限于挤出涂层、食品包装、消费品、工业品、农业品(涂覆品或膜)、层压膜、鲜切制造膜、肉类膜、奶酪膜、糖果膜、透明收缩膜、整理收缩膜、拉伸膜、青贮膜、温室膜、熏蒸膜、衬膜、拉伸罩、重负荷运输袋、宠物食品、夹层袋、密封层和尿布背片。

[0048] 本发明聚合物还适用于其它直接最终用途应用。本发明聚合物可以用于电线和电缆涂布操作、在片材挤出中用于真空成型操作和用于形成模制品,包括使用注射模制方法、吹塑模制方法或旋转模制方法。

[0049] 对于本发明聚合物的其它合适应用包括弹性膜和纤维;软接触商品,例如电器手柄;垫圈和型材;汽车内部部件和型材;泡沫商品(开放单元与封闭单元两者);用于其它热塑性聚合物(例如高密度聚乙烯或其它烯烃聚合物)的冲击改性剂;盖衬;以及地板。

[0050] A) 如所讨论,提供包含基于乙烯的聚合物的组合物,所述基于乙烯的聚合物包含以下性质:

[0051] a) 3.0到7.0的MWD(conv);

[0052] b) 对于 $\leq 15,000$ g/mol分子量的0.230到0.260的ADF IR;

[0053] c) 4.0到6.5克/10分钟的I2。

[0054] B) 根据上文A)所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物进一步包含

[0055] d) 对于 $\geq 500,000$ g/mol分子量的0.420到0.480的ADF LS。

[0056] C) 根据上文A)或B)中任一项所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物进一步包含对于 $\geq 200,000$ g/mol分子量的0.200到0.260的ADF DV。

[0057] D) 根据上文A)至C)中任一项所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物进一步包含0.80dl/g到0.85dl/g的特性粘度。

[0058] E) 根据上文A)至D)中任一项所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物进一步包含145,000g/mol到180,000g/mol的绝对Mw(abs)。

[0059] F) 根据上文A)至E)中任一项所述的组合物,其中所述基于乙烯的聚合物的密度为0.910g/cc到0.925g/cc。

[0060] G) 根据A)至F)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物包含对于200,000克/摩尔分子量的 ≥ 0.18 ADF DV。

[0061] H) 根据A)至G)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的 $\tan\delta$ (0.1弧度/秒,190°C)为 ≤ 15.0 。

[0062] I) 根据A)至H)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的 $\tan\delta$ (0.1弧度/

秒,190°C)为 ≥ 4.0 。

[0063] J) 根据A)至I)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的粘度(100弧度/秒,190°C)为 $\leq 400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0064] K) 根据A)至J)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的粘度(100弧度/秒,190°C)为 $\geq 200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0065] L) 根据A)至K)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的粘度比(V0.1/V100,190°C)为3到20。

[0066] M) 根据A)至L)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的峰值熔融温度(T_m)为100°C到120°C。

[0067] N) 根据A)至M)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的结晶度%为40%到60%。

[0068] O) 根据A)至N)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{abs})$ 为 $\leq 200,000$ 克/摩尔。

[0069] P) 根据A)至O)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的 $M_n(\text{conv})$ 为5,000克/摩尔到30,000克/摩尔。

[0070] Q) 根据A)至P)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{conv})$ 为50,000克/摩尔到100,000克/摩尔。

[0071] R) 根据A)至Q)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物的 $M_w(\text{abs})/M_w(\text{conv})$ 为2.10到2.30。

[0072] S) 根据A)至R)中任一项所述的组合物,其中基于乙烯的聚合物为LDPE。

[0073] T) 一种制品,其包含至少一种由根据上文A)至S)中任一项所述的组合物形成的组分。

[0074] U) 一种多层膜,其包含至少一个由根据上文A)至S)中任一项所述的组合物形成的层。

[0075] 定义

[0076] 如本文所使用的短语“高压自由基聚合方法”是指在至少1000巴(100MPa)高压下进行的自由基引发的聚合。

[0077] 如本文所使用的术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体而制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖如下文所定义的术语均聚物(用于指仅由一种类型的单体制备的聚合物,并且应理解,痕量杂质可以掺入聚合物结构中)和术语互聚物。痕量杂质(例如催化剂残余物)可以掺入聚合物中和/或聚合物内。

[0078] 如本文所使用的术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型的单体而制备的聚合物。通用术语互聚物包括共聚物(用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由超过两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0079] 如本文所使用的术语“基于乙烯的聚合物”是指包含大量聚合乙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可以含有至少一种共聚单体的聚合物。

[0080] 如本文所使用的术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指包含大量聚合乙烯单体(以互聚物的重量计)和至少一种 α -烯烃的互聚物。

[0081] 如本文所使用的术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含仅作为两种单体类型的大量

聚合乙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃的共聚物。

[0082] 如本文所使用的术语“基于丙烯的聚合物”是指包含大量聚合丙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可以包含至少一种共聚单体的聚合物。

[0083] 如本文所使用的术语“组合物”包括包含所述组合物的材料的混合物以及由具有所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0084] 如所使用的术语“掺合物”或“聚合物掺合物”是指两种或更多种聚合物的混合物。掺合物可以混溶或可以不混溶(在分子水平上无相分离)。掺合物可以为相分离的,或可以不为相分离的。如由透射电子光谱法、光散射、x射线散射和所属领域中已知的其它方法所确定,掺合物可以含有或可以不含有一种或多种域配置。掺合物可以通过在宏观程度(例如熔融掺合树脂或混配)或微观程度(例如在同一反应器内同时形成)上物理混合两种或更多种聚合物来实现。

[0085] 术语“包含”、“包括”、“具有”和其衍生词并不意欲排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论其是否具体地公开。为了避免任何疑问,除非有相反的说明,否则通过使用术语“包含”而要求保护的所有组合物可以包括任何额外添加剂、佐剂或聚合或其它化合物。相反地,术语“基本上由……组成”从任何后续叙述的范围中排除任何其它组分、步骤或程序,对可操作性来说并非必不可少的组分、步骤或程序除外。术语“由……组成”排除未具体描述或列举的任何组分、步骤或程序。

[0086] 测试方法

[0087] 密度

[0088] 根据ASTM D 4703-10附件A1程序C制备用于密度测量的样品。将约7g样品置于“2” \times 2” \times 135密耳厚的”模具中,并且将此样品在374°F (190°C)下在3,000lbf (0.0133MN)下压制六分钟。然后,将压力升高到30,000lbf (0.133MN)持续四分钟。在此之后,在30,000lbf (0.133MN)下以15°C/分钟冷却到约40°C的温度。然后,从模具中移除“2” \times 2” \times 135密耳”聚合物样品(薄片),并且用1/2” \times 1”模切机从薄片切割三个样品。使用ASTM D792-08方法B在样品压制一小时内进行密度测量。密度报告为三次测量的平均值。

[0089] 熔体指数

[0090] 熔体指数(MI)或I2是根据ASTM D 1238-10、条件190°C/2.16kg、程序B测量的,并且以洗脱克/10分钟(g/10min)为单位报告。

[0091] 己烷可萃取物

[0092] 在卡弗压机(Carver Press)中以3.0-4.0密耳的厚度压制聚合物丸粒(来自聚合粒化方法,未经进一步改性;约2.2克/一个“1英寸 \times 1英寸”正方形膜)。将丸粒在40,000lbf (0.178MN)下在190°C下压制3分钟。穿戴无残余物手套(PIP*CleanTeam*CottonLisle检查手套,部件号:97-501)以防止来自操作员手部的残余油污染膜。将每个膜修整成“1英寸 \times 1英寸”正方形,并且称重(2.5 \pm 0.05g)。将膜在含有约1000ml己烷的己烷容器中在热水浴中在49.5 \pm 0.5°C下萃取两小时。己烷为异构“己烷”混合物(例如己烷(Optima),飞世尔化学(Fisher Chemical),用于HPLC的高纯度移动相和/或用于GC应用的萃取溶剂)。两小时后,移除膜,在洁净己烷中冲洗,并且在真空烘箱(80 \pm 5°C)中在完全真空(ISOTEMP真空烘箱,型号281A,在约30英寸Hg下)干燥两小时。随后,将膜置于干燥器中并且使其冷却到室温持续最少一小时。接着,将膜再称重,并且计算因在己烷中萃取所致质量损失的量。这种

方法基于21 CRF177.1520 (d) (3) (H),其中与FDA方案的一个差异为使用己烷而非正己烷。报告三次测量的平均值。

[0093] 核磁共振 (^{13}C NMR)

[0094] 通过在10mm NMR管中将约“3g含有0.025M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 的四氯乙烷-d₂/邻二氯苯的50/50混合物”添加到“0.25g到0.40g聚合物样品”中来制备每个样品。随后,通过使用加热块和热风枪(heat gun)将管和其内含物加热到150°C来使样品溶解并且均质化。肉眼检查每种溶解样品以确保均质性。使用配备有Bruker Dual DUL高温冷冻探针的Bruker 400MHz光谱仪收集所有数据。使用六秒脉冲重复延迟、90度翻转角和反门控去耦(inverse gated decoupling)在120°C样品温度的情况下获取数据。所有测量均是在锁定模式中在非旋转样品上进行的。 ^{13}C NMR化学位移内部参考在30.0ppm下的EEE三合物。C₆+值为LDPE中的C₆+分支的直接量度,其中长分支不与链末端分开。代表从所有链的末端或六个或更多个碳的分支起的第三个碳的32.2ppm峰值用于测定C₆+值。其它所关注峰值列于表A中。

[0095] 表A: 样品聚合物的 ^{13}C NMR峰值

[0096]

分支类型	积分峰值	积分碳峰值识别
1,3二乙基	约10.5ppm到11.5ppm	1,3二乙基分支甲基
C1	约19.75ppm到20.50ppm	C1, 甲基
季碳上的C2	约7.7ppm到8.6ppm	季碳上的2个乙基
C4	约23.3ppm到23.5ppm	4碳分支中的第二CH ₂ , 将甲基计为第一C
C5	约32.60ppm到32.80ppm	5碳分支中的第三CH ₂ , 将甲基计为第一C

[0097] 核磁共振 (^1H NMR)

[0098] 通过在NORELL 1001-7 10mm NMR管中将约130mg样品添加到具有0.001M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 的“3.25g 50/50重量四氯乙烷-d₂/四氯乙烯”中来制备每个样品。通过经由插入管中的移液管使N₂鼓泡通过溶剂持续约五分钟来吹扫样品以防止氧化。对管加盖,用TEFLON胶带密封,并且随后在室温下浸泡,过夜,以促进样品溶解。将样品在115°C下加热并涡旋以确保均质性。

[0099] 在配备有Bruker Dual DUL高温冷冻探针的Bruker AVANCE 400MHz光谱仪上并且在120°C样品温度下执行3/4NMR。运行两个实验以获得光谱,一种对总聚合物质子进行定量的对照光谱,和一种双预饱和实验,其遏制密集聚合物主链峰,并且使高敏感性光谱能够对末端基团进行定量。在ZG脉冲、16次扫描、AQ 1.64秒、D1 14秒的情况下运行对照。在经修改的脉冲序列、100次扫描、AQ 1.64秒、预饱和延迟1秒、弛豫延迟13秒的情况下运行双预饱和实验。

[0100] 对来自TCE-d₂中残余3/4的信号(在6.0ppm下)进行积分,并且设定为100的值,并且3ppm到-0.5ppm的积分用作对照实验中来自整个聚合物的信号。对于预饱和实验,也将TCE信号设定为100,并且获得不饱和(在约5.40ppm到5.60ppm下的次亚乙烯基(顺式和反式)、在约5.16ppm到5.35ppm下的三取代、在约4.95ppm到5.15ppm下的乙烯基和在约4.70ppm到4.90ppm下的亚乙烯基)的对应积分。

[0101] 熔体强度

[0102] 在连接到Gottfert Rheotester 2000毛细管流变仪的Gottfert Rheotens 71.97

(南卡罗来纳州石山的高特福公司(Gottfert Inc.;Rock Hill,SC))上进行熔体强度测量。用配备有长30mm、直径2.0mm和纵横比(长度/直径)15的平进入角(180度)的Gottfert Rheotester 2000毛细管流变仪进料熔融样品(约25克到30克)。在190℃下平衡样品10分钟之后,以0.265毫米/秒的恒定活塞速度运行活塞。标准测试温度为190℃。将样品单轴拉伸到位于模具下方100mm处的一组加速夹片,其中加速度为2.4毫米/秒²。记录拉力作为夹辊卷取速度的函数。在熔体强度测量中使用以下条件:柱塞速度=0.265毫米/秒;轮加速度=2.4毫米/秒²;毛细管直径=2.0mm;毛细管长度=30mm;并且机筒直径=12mm。熔体强度报告为链断裂前的平线区力(plateau force)(cN)。

[0103] 动态力学光谱法(DMS)

[0104] 在空气中在20,000lbf(0.0890MN)下在350°F下将树脂压缩模制成“3毫米厚×1英寸”圆形薄片持续6.5分钟。然后,将样品从压机中取出,并且置于柜台上冷却。

[0105] 在氮气吹扫下使用配备有25mm(直径)平行板的TA Instruments“先进流变性扩展系统(ARES)”执行恒温频率扫描。将样品置于板上,并且使其在190℃下熔融五分钟。然后,使板接近于2mm间隙,修整样品(除去延伸超出“25mm直径”板的周边的额外样品),并且然后开始测试。所述方法额外内设五分钟延迟以允许温度平衡。在190℃下在0.1弧度/秒到100弧度/秒的频率范围内执行实验。应变幅度恒定在10%。测量复数粘度 η^* 、 $\tan(\delta)$ 或 $\tan\delta$ 、在0.1弧度/秒下的粘度(V0.1)、在100弧度/秒下的粘度(V100)和粘度比(V0.1/V100)。

[0106] 三重检测器凝胶渗透色谱法(TDGPC)

[0107] 色谱系统由配备有耦联到精密检测器(现安捷伦科技(Agilent Technologies))2-角度激光光散射(LS)检测器型号2040的内部IR5红外检测器(IR5)并且继之以PolymerChar 4-毛细管粘度检测器(三个串联检测器)的PolymerChar GPC-IR(西班牙巴伦西亚(Valencia,Spain))高温GPC色谱仪组成。出于测量目的,对于所有光散射测量,使用15度角。自动进样器烘箱隔室设定在160℃下,并且管柱隔室设定在150℃下。所用管柱为四个Agilent“混合A”管柱,每个管柱30cm,并且每个管柱填充有20微米线性混合床粒子。所用色谱溶剂为含有200ppm丁基化羟基甲苯(BHT)的1,2,4-三氯苯。溶剂源为以氮气充气的。注射体积为200微升,并且流动速率为1.0毫升/分钟。

[0108] GPC柱组校准是用至少20个具有在580g/mol到8,400,000g/mol范围内的分子量的窄分子量分布聚苯乙烯标准品执行的。这些标准品布置在6个“混合液”混合物中,其中单独分子量之间具有约十倍间隔。标准品购自安捷伦科技。对于等于或大于1,000,000,g/mol的分子量,以“于50毫升溶剂中0.025克”制备聚苯乙烯标准品,并且对于小于1,000,000g/mol的分子量,以“于50毫升溶剂中0.05克”制备聚苯乙烯标准品。将聚苯乙烯标准品在轻缓搅动下在80℃下溶解30分钟。使用方程1将聚苯乙烯标准品峰值分子量(IR 5检测器)转换为聚乙烯分子量(如Williams和Ward,《聚合物科学杂志(J.Polym.Sci.)》,《聚合物快报(Polym.Let.)》,6,621(1968)中所描述):

[0109] $M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$ (方程1),其中M为分子量,A的值为0.4315并且B等于1.0。

[0110] 使用五阶多项式来拟合相应的聚乙烯同等校准点。对A作出小调整(约0.415到0.44)以校正管柱分辨率和带增宽效应,以使得在52,000g/mol(M_w)下获得NIST标准NBS 1475。

[0111] 用二十烷(以于50毫升TCB(1,2,4-三氯苯)稳定溶剂中0.04克制备,并在轻缓搅动

下溶解20分钟)执行GPC柱组的总平板计数。根据以下方程在200微升注射液上测量平板计数(方程2)和对称性(方程3):

$$[0112] \quad \text{平板计数} = 5.54 \times \left(\frac{(\text{RV}_{\text{峰值最大值}})}{\text{在}\frac{1}{2}\text{高度下的峰宽}} \right)^2 \quad (\text{方程 2}),$$

其中RV为以毫升为单位的滞留体积,峰宽以毫升为单位,峰值最大值为峰的最大高度,并且1/2高度为峰值最大值的1/2高度:

$$[0113] \quad \text{对称性} = \frac{(\text{后峰RV}_{\text{十分之一高度}} - \text{RV}_{\text{峰值最大值}})}{(\text{RV}_{\text{峰值最大值}} - \text{前峰RV}_{\text{十分之一高度}})} \quad (\text{方程 3}),$$

其中RV为以毫升为单位的滞留体积,并且峰宽以毫升为单位,“峰值最大值”为对应于色谱图上的“RV位置”的最大IR信号高度,“十分之一高度”为峰值最大值的1/10高度,其中“后峰”是指比峰值最大值稍后的在信号滞留体积下的峰尾部(在峰值最大值的1/10高度处),并且其中“前峰”是指比峰值最大值稍早的在信号滞留体积下的峰前部(在峰值最大值的1/10高度处)。色谱系统的平板计数应大于24,000,并且对称性应在0.98与1.22之间。

[0114] 用PolymerChar“仪器控制”软件以半自动方式制备样品,其中样品以2mg/ml为重量目标,并通过PolymerChar高温自动进样器将溶剂(含有200ppm BHT)添加到预以氮气充气的隔膜封盖小瓶中。将癸烷(流动速率标记物)添加到每个样品(约5微升)中。使样品在“低速”摇晃下在160°C下溶解两小时。

[0115] IR 5色谱图

[0116] Mn(conv)、Mw(conv)和Mz(conv)的计算基于GPC结果、使用PolymerChar GPC-IR色谱仪的内部IR5检测器(测量通道)、根据方程4-6、使用PolymerChar GPCOne™软件(型号2013G)、每个等间距数据收集点(i)处的基线减除IR色谱图和根据方程1从点(i)的窄标准品校准曲线获得的聚乙烯当量分子量进行。表4列出了对于常规GPC的使用下文方程4-6进行的实例和比较实例的常规GPC结果。

[0117]

$$Mn_{(conv)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{聚乙烯}_i}} \right)} \quad (\text{方程 4}), \quad Mw_{(conv)} = \frac{\sum_i (IR_i \times M_{\text{聚乙烯}_i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{方程 5}),$$

$$[0118] \quad Mz_{(conv)} = \frac{\sum_i (IR_i \times M_{\text{聚乙烯}_i}^2)}{\sum_i (IR_i \times M_{\text{聚乙烯}_i})} \quad (\text{方程 6}).$$

[0119] 为了监测随时间推移的偏差,通过用PolymerChar GPC-IR系统控制的微型泵将流动速率标记物(癸烷)引入每个样品中。这种流动速率标记物(FM,此处为癸烷)用于通过将样品(RV(FM样品))内的相应癸烷峰的RV值与窄标准品校准(RV(经校准FM))内的癸烷峰的RV值比对标线性校正每个样品的泵流动速率(流动速率(标称))。随后,假定癸烷标记物峰时间中的任何变化与整个运行的流动速率(流动速率(有效))中的线性偏移有关。为了促进流量标记物峰的RV测量的最高准确性,使用最小二乘法拟合程序来将流量标记物浓度色谱

图的峰值拟合到二次方程。随后,使用二次方程的一阶导数来求解真峰位置。在基于流量标记物峰校准系统之后,使用方程7计算有效流动速率(相对于窄标准品校准而言)。通过PolymerChar GPCOne™软件进行流量标记物峰的处理。可接受流动速率校正使得有效流动速率应在标称流动速率的+/-2%内。

[0120] 流动速率(有效) = 流动速率(标称) × (RV(经校准FM)/RV(FM样品)) (方程7)

[0121] 用于测定多检测器偏移的系统方法是以与Balke、Mourey等人(Mourey和Balke,《色谱聚合物(Chromatography Polym.)》第12章,(1992))(Balke,Thitiratsakul,Lew,Cheung,Mourey,《色谱聚合物》第13章,(1992))所公开的方式一致的方式进行的。使用PolymerChar GPCOne™软件进行三重检测器对数(MW和IV)结果(由宽均聚物聚乙烯标准品(Mw/Mn=3)产生)与窄标准品管柱校准结果(由窄标准品校准曲线产生)的比对。

[0122] 光散射色谱图

[0123] 绝对分子量数据(MW_{abs})是以与Zimm(Zimm,B.H.,《化学物理杂志(J.Chem.Phys.)》,16,1099(1948))和Kratochvil(Kratochvil,P.,《聚合物溶液的经典光散射(Classical Light Scattering from Polymer Solutions)》,爱思唯尔(Elsevier),牛津(Oxford),NY(1987))所公开的方式一致的方式使用PolymerChar GPCOne™软件获得的。用于测定分子量的总注射浓度是从由合适线性聚乙烯均聚物或已知重均分子量的聚乙烯标准品(可追踪到NBS 1475均聚物聚乙烯参考样品)中的一种推导出的质量检测器面积和质量检测器常数中获得的。所计算的分子量(使用GPCOne™)是使用从下文所提到的聚乙烯标准品中的一种或多种推导出的光散射常数和0.104的折射率浓度系数dn/dc获得的。一般来说,质量检测器响应(IR5)和光散射常数(使用GPCOne™测定)应当由分子量超过约50,000g/mol的线性标准品测定。

[0124] Mw(abs)的方程为使用如由GPCOne™软件所测定的基线减除的15度光散射信号和基线减除的IR5测量传感器信号(应用质量和光散射常数)的基于面积的结果。

$$[0125] \quad M_{W(abs)} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i IR_i} \times \text{质量常数/LS常数} \quad (\text{方程 8A}).$$

[0126] Mz(abs)的方程依赖于从基线减除的15度光散射信号和基线减除的IR5测量传感器信号的比率推导出的绝对分子量的逐点测定,并且考虑使用GPCOne™软件的质量常数和光散射常数。使用直线拟合来外推绝对分子量,其中任一个检测器(IR5或LS)低于约4%相对峰值信号高度(最大峰高度)。

$$[0127] \quad M_{z(abs)} = \frac{\sum_i (IR_i \times M_{Absi}^2)}{\sum_i (IR_i \times M_{Absi})} \quad (\text{方程 8B}).$$

[0128] 粘度色谱图

[0129] 绝对特性粘度数据(IV(abs))是使用当校准到NBS 1475的已知特性粘度时从PolymerChar粘度计检测器获得的比粘度色谱图的面积获得的。用于测定特性粘度的总注射浓度是从自合适线性聚乙烯均聚物或已知特性粘度的聚乙烯标准品(可追踪到NBS 1475均聚物聚乙烯参考样品)中的一种推导出的质量检测器面积和质量检测器常数获得的。

[0130] IV(abs)的方程为使用如由GPCOne™软件所测定的基线减除的比粘度信号(DV)和

基线减除的IR5测量传感器信号(应用质量和粘度常数)的基于面积的结果:

$$[0131] \quad IV_{(Abs)} = \frac{\sum_i DV_i}{\sum_i IR_i} \times (\text{质量常数/粘度常数}) \quad (\text{方程 8C}).$$

[0132] 根据三重检测器GPC (TDGPC) 的gpcBR分支指数

[0133] gpcBR分支指数是通过首先校准如先前所描述的光散射、粘度和浓度检测器来测定的。随后,从光散射、粘度计和浓度色谱图减除基线。接着,设定积分窗以确保积分根据红外(IR5)色谱图指示可检测聚合物存在的光散射和粘度计色谱图中的所有低分子量滞留体积范围。随后,使用线性聚乙烯标准品以建立聚乙烯和聚苯乙烯马克-霍温克常数(Mark-Houwink constant)。在获得常数后,使用所述两个值以针对作为洗脱体积函数的聚乙烯分子量和聚乙烯特性粘度构建两种线性参考物常规校准,如方程(9)和(10)中所示:

$$[0134] \quad M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad (\text{方程 9}),$$

$$[0135] \quad [\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE} \quad (\text{方程 10}).$$

[0136] gpcBR分支指数为用于表征长链分支的稳健方法,如Yau,Wallace W.,《使用3D-GPC-TREF进行聚烯烃表征的实例(Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization)》,《大分子研讨会文集(Macromol.Symp.)》,2007,257,29-45中所描述。所述指数避免了传统上用于g'值测定和分支频率计算中的“逐切片”TDGPC计算,有利于整个聚合物检测器面积。根据TDGPC数据,可以使用峰值面积法通过光散射(LS)检测器获得样品整体绝对重均分子量(Mw,Abs)。所述方法避免了如传统g'测定中所需的光散射检测器信号比浓度检测器信号的“逐切片”比。

[0137] 在TDGPC情况下,也使用方程(11)独立地获得样品特性粘度。在这种情况下,面积计算提供了更高精确度,这是因为作为总样品面积,其对由检测器噪音和在基线和积分界限值上的TDGPC设定引起的变化不太敏感。更为重要的,峰值面积计算不受检测器体积偏移影响。类似地,通过方程(11)中所示的面积法获得高精度样品特性粘度(IV):

[0138]

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{面积}}{\text{浓度面积}} \quad (\text{方程 11}),$$

其中DPi代表直接由在线粘度计监测的差压信号。

[0139] 为了测定gpcBR分支指数,使用样品聚合物的光散射洗脱面积来测定样品的分子量。使用样品聚合物的粘度检测器洗脱面积来测定样品的特性粘度(IV或[η])。

[0140] 起初,使用常规校准(“cc”)针对作为洗脱体积函数的分子量和特性粘度两者测定线性聚乙烯标准样品(例如SRM1475a)或同等物的分子量和特性粘度:

$$[0141] \quad [\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i} \quad (\text{方程 12}).$$

方程 (13) 用于测定gpcBR分支指数:

$$[0142] \quad gpcBR = \left[\left(\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{PE}} - 1 \right] \quad (\text{方程 13}),$$

其中 $[\eta]$ 为所测量的特性粘度,

[0143] $[\eta]_{cc}$ 为常规校准(或conv GPC)的特性粘度, M_w 为所测量的重均分子量,并且 $M_{w,cc}$ 为常规校准的重均分子量。利用光散射(LS)的重均分子量通常称为“绝对重均分子量”或“ $M_w(\text{abs})$ ”。使用常规GPC分子量校准曲线(“常规校准”)的 $M_{w,cc}$ 常常称为“聚合物链主链分子量”、“常规重均分子量”和“ $M_w(\text{conv})$ ”。

[0144] 具有“cc或conv”下标的所有统计值均使用其相应洗脱体积、如先前所描述的对应常规校准和浓度(C_i)来测定。无下标值为基于质量检测器、LALLS和粘度计面积的测量值。反复调整 K_{PE} 的值,直到线性参考样品的gpcBR测量值为零为止。举例来说,在这种特定情况下用于测定gpcBR的 α 和Log K的最终值对于聚乙烯分别为0.725和-3.355,并且对于聚苯乙烯分别为0.722和-3.993。

[0145] 一旦使用先前所讨论的程序测定了K和 α 值,则使用分支样品重复所述程序。使用最终马克-霍温克常数作为最佳“cc”校准值来分析分支样品。

[0146] gpcBR的解释为直接的。对于线性聚合物,gpcBR将接近零,这是因为通过LS和粘度测定法测量的值将接近常规校准标准。对于分支聚合物,gpcBR将高于零,尤其在高水平的长链分支情况下如此,这是因为所测量的聚合物分子量将高于所计算的 $M_{w,cc}$,并且所计算的 IV_{cc} 将高于所测量的聚合物IV。实际上,gpcBR值代表因聚合物分支所引起的分子尺寸收缩效应所致的分数IV变化。0.5或2.0的gpcBR值将分别意指相对于当量重量的线性聚合物分子而言在50%和200%水平下的IV的分子尺寸收缩效应。

[0147] 对于这些特定实例,与传统“g’指数”和分支频率计算相比,使用gpcBR的优点归因于gpcBR的更高精确度。用于gpcBR指数测定中的所有参数均以良好精确度获得,且不会受浓度检测器的在分子量下的低TDGPC检测器响应的不利影响。检测器体积比对中的误差也不影响gpcBR指数测定的精确度。

[0148] LCB频率计算

[0149] 通过以下程序计算每个聚合物样品的LCBf:

[0150] 1) 用NBS 1475均聚物聚乙烯(或同等参考物)校准光散射、粘度和浓度检测器。

[0151] 2) 相对于浓度检测器校正光散射和粘度计检测器偏移,如上文在校准部分中所描述(参见Mourey和Balke的参考文献)。

[0152] 3) 从光散射、粘度计和浓度色谱图减除基线,并且设定积分窗以确保积分可从折射计色谱图中观察到的光散射色谱图中的所有低分子量滞留体积范围。

[0153] 4) 通过注入多分散性为至少3.0的标准品,计算数据文件(来自以上校准方法),并且根据每个色谱切片的质量常数校正数据记录特性粘度和分子量来建立线性均聚物聚乙

烯马克-霍温克参考线。

[0154] 5) 分析所关注的LDPE样品,计算数据文件(来自以上校准方法),并且根据每个色谱切片的质量常数校正数据记录特性粘度和分子量。在较低分子量下,可能需要外推特性粘度和分子量数据以使得所测量的分子量和特性粘度渐近地接近线性均聚物GPC校准曲线。

[0155] 6) 在每个点(i)处使均聚物线性参考物特性粘度偏移以下倍数: $IV_i = IV_i \times 0.964$,其中IV为特性粘度。

[0156] 7) 使均聚物线性参考物分子量偏移以下倍数: $M = M \times 1.037$,其中M为分子量。

[0157] 8) 根据以下方程在相同M下计算每个色谱切片处的 g' :

[0158] $g' = (IV_{LDPE}) / (IV_{\text{线性参考物}})$ 。

[0159] IV(线性参考物)由参考马克-霍温克曲线的五阶多项式拟合来计算,并且其中IV(线性参考物)为线性均聚物聚乙烯参考物的特性粘度(添加一定量的SCB(短链分支)以考虑在相同分子量(M)下的通过6)和7)的反咬)。假定IV比为在小于3,500g/mol分子量下的IV比以考虑光散射数据中的自然散射。

[0160] 9) 根据以下方程计算每个数据切片处的分支数:

$$[0161] \left[\frac{IV_{LDPE}}{IV_{\text{线性参考物}}} \right]_M^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_n}{\pi} \right]^{-1/2}$$

[0162] 10) 根据以下方程(此处 $LCB_{1000C} = LCB_f$)计算所有切片(i)的平均LCB量:

$$[0163] LCB_{1000C} = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{ni}}{14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

[0164] 分子结构确定

[0165] 为了确定各种聚合物组合物的分子结构,使用以下程序。

[0166] 色谱系统由配备有4-毛细管粘度计的PolymerChar GPC-IR高温色谱仪和Agilent Technologies 2-角度激光光散射检测器型号2040组成。出于计算目的使用光散射检测器的15度角,并且IR5“测量通道”用作浓度量度。收集数据并使用PolymerChar GPC One[®]软件进行处理。系统配备有在线溶剂脱气装置。

[0167] 在160℃下操作管柱隔室。所用管柱为4个Agilent“混合A”30厘米20微米分析柱。所用溶剂为1,2,4-三氯苯。制备浓度为“于50毫升溶剂中0.1克聚合物”的样品。色谱溶剂和样品制备溶剂含有200ppm丁基化羟基甲苯(BHT)。两种溶剂源均为以氮气充气的。将聚乙烯样品在160℃下轻缓摇晃(速度为1)3小时。所用注射体积为200微升,并且流动速率为1.0毫升/分钟。

[0168] GPC柱组校准是用至少20个具有在580到8,400,000范围内的分子量的窄分子量分布聚苯乙烯标准品执行的,所述标准品布置在6个“混合液”混合物中,其中单独分子量之间具有约十倍间隔。标准品购自安捷伦科技。对于等于或大于1,000,000的分子量,以于50毫升溶剂中0.025克制备聚苯乙烯标准品,并且对于小于1,000,000的分子量,以于50毫升溶剂中0.05克制备聚苯乙烯标准品。将聚苯乙烯标准品在80℃下在轻缓搅动下预溶解30分钟。使用以下方程将聚苯乙烯标准品峰值分子量转换为聚乙烯分子量(如Williams和Ward,

《聚合物科学杂志》,《聚合物快报》,6,621 (1968) 中所描述)。

[0169] $M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$, 其中M为分子量,A的值为0.41,并且B等于1.0。使用五阶多项式来拟合相应的聚乙烯同等GPC Log (分子量) 校准点。

[0170] 用二十烷 (以于50毫升TCB中0.04克制备,并在轻缓搅动下溶解20分钟) 执行GPC柱组的总平板计数。根据以下方程在200微升注射液上测量平板计数和对称性:

$$[0171] \quad \text{平板计数} = 5.545 \left(\frac{RV_{\text{峰值最大值}}}{\text{前}RV_{\frac{1}{2}\text{峰值最大值}} - \text{后}RV_{\frac{1}{2}\text{峰值最大值}}} \right)^2,$$

其中RV为以毫升为单位的滞留体积。

$$[0172] \quad \text{对称性} = \frac{\text{后}RV_{\frac{1}{10}\text{峰值最大值}} - RV_{\text{峰值最大值}}}{RV_{\text{峰值最大值}} - \text{前}RV_{\frac{1}{10}\text{峰值最大值}}},$$

其中RV为以毫升为单位的滞留体积。色谱系统的平板计数必须高于24,000,并且对称性必须小于1.25。

[0173] 用于测定多检测器偏移的系统方法是以与Balke、Mourey等人 (Mourey和Balke,《色谱聚合物》第12章,(1992)) (Balke,Thitiratsakul,Lew,Cheung,Mourey,《色谱聚合物》第13章,(1992)) 所公开的方式一致的方式进行的,将Dow宽聚苯乙烯1683的双检测器对数结果优化到窄标准品管柱校准,即使用内部软件的窄标准品校准曲线的结果。用于偏移测定的分子量数据是以与Zimm (Zimm,B.H.,《化学物理杂志》,16,1099 (1948)) 和Kratochvil (Kratochvil,P.,《聚合物溶液的经典光散射》,爱思唯尔,牛津,NY (1987)) 所公开的方式一致的方式获得的。用于测定分子量的总注射浓度是从120,000g/mol分子量的线性聚乙烯均聚物的样品折射率面积和红外检测器校准获得的。假定色谱浓度足够低以消除造成第二维里系数 (2nd Virial coefficient) 影响 (浓度对分子量的影响)。通过线性均聚物参考材料光散射获得的Log (分子量) 洗脱应当与如上文所描述的常规GPC一致。每次校准和样品运行均包括癸烷 (通过GPC-IR微型泵),并且癸烷用于为运行回到原始校准曲线的每个样品提供流动速度参考。

[0174] 用于红外测量通道 (“CDF IR”)、粘度计检测器 (“CDF DV”) 和低角度激光光散射检测器 (“CDF LS”) 的累积检测器分数 (CDF) 的计算通过以下步骤实现:

[0175] 1) 线性流量基于样品之间的空气峰值与一致窄标准品混合液混合物之间的空气峰值的相对滞留体积校正色谱图。

[0176] 2) 如在校准部分中所描述,校正光散射检测器和粘度计检测器相对于折射计的偏移。

[0177] 3) 从光散射、粘度计和折射计色谱图减除基线,并设定积分窗以确保积分可从折射计色谱图观察到的光散射和粘度计色谱图中的所有低分子量滞留体积范围。

[0178] 4) 如在校准部分中所描述,基于聚苯乙烯校准曲线在每个数据切片处计算分子量,通过聚苯乙烯到聚乙烯转换因子 (0.41) 修改。

[0179] 5) 计算每个色谱图的面积检测器分数 (ADF) (ADF_m、ADF_{DV}和ADF_{LS}) 作为两个所期望的GPC分子量点之间的色谱面积,如其滞留体积如下描述:

$$[0180] \quad ADF = \frac{\sum_{j=\text{在期望最高M的Log(Mgpc)下的RV}}^{i=\text{在期望最低M的Log(Mgpc)下的RV}} H_j}{\sum_{j=\text{在积分最高M的Log(Mgpc)下的RV}}^{i=\text{在积分最低M的Log(Mgpc)下的RV}} H_j}$$

[0181] 因此,ADF定义为在GPC分子量的期望范围内的响应x滞留体积中的积分色谱图的面积除以积分色谱图的整个面积。如果期望分子量在色谱图的积分面积之外,则超过那个点的期望分子量的任何面积切片等于零;因此,ADF分子代表期望范围与完整色谱积分面积范围的交点。

[0182] 6) 同样地,累积检测器分数CDF对分子量的关系图可以通过将在每个积分滞留体积(i)处的ADF从最高分子量界限值(最低积分滞留体积)计算到每个积分滞留体积直到达到最低分子量界限值来获得。以这种方式,可以将CDF从0绘制到1,并且期望色谱图(ADF)的面积分数可以读为两个CDF值之间的差。

$$[0183] \quad CDF_i = \frac{\sum_{j=\text{在积分最高M的Log(Mgpc)下的RV}}^{i=\text{在期望M的Log(Mgpc)下的RV}} H_j}{\sum_{j=\text{在积分最高M的Log(Mgpc)下的RV}}^{i=\text{在积分最低M的Log(Mgpc)下的RV}} H_j}$$

[0184] 因此,CDF_i为总积分色谱面积的分数的分数,其中GPC分子量大于以GPC分子量表示的期望值。

[0185] 期望组合物的ADF IR小于或等于15,000g/mol GPC分子量,大于或等于0.23并且小于或等于0.26。图1显示本发明实例1-3对比较实例1的实例。所有本发明组合物显示至少23%的浓度分布≤15,000 GPC分子量,允许树脂具有极佳可加工性。

[0186] 因为必须维持一些长链以增强树脂的熔体强度,并且粘度计可用于确定是否存在足够的所述材料;因此,我们检验在≥200,000g/mol GPC分子量下的CDF DV。这表明链足够长以进行缠结,但一般不会交联到可能对光学性质有害的程度。我们发现,ADF分数(在≥200,000g/mol MW下)为至少0.20的聚合物分子足以满足这项标准(至少20%的粘度计色谱图处于≥200,000g/mol GPC分子量下)(图2)。随着长链的量变得过量,树脂粘度升高并且因此可能影响处理。我们发现,ADF小于或等于0.26的树脂为最佳的(尤其对于所要求保护的熔体指数范围如此)。此外,对于最佳处理,如通过在线GPC粘度计所测量,特性粘度应保持相对低,在0.77dL/g到0.84dL/g范围内。

[0187] 此外,高分子量材料必须具有足够的分支臂,所述分支臂通过光散射检测器良好检测。因此,我们期望足够大的非常高分子量分数(ADF LS(在≥500,000g/mol GPC分子量下)至少为0.42)。因此,42%的光散射色谱图(≥500,000g/mol GPC分子量)为特别有利的。值得注意的,极高度分支的材料数量为有限的,并且据信对于≥500,000g/mol GPC分子量的ADF,在这种特定熔体指数范围内,这种材料应当保持在48%或低于48%,以避免凝胶复杂化。最佳ADF LS(≥500,000g/mol GPC分子量)为0.42到0.48(图3)。此外,根据光散射的绝对分子量(其与总主链和支链分子量成比例)的目标范围为145,000到170,000g/mol。此值可以直接通过校准15度光散射通道的浓度归一化面积获得。

[0188] 差示扫描量热法(DSC)

[0189] 可以使用差示扫描量热法(DSC)来测量聚合物在广泛范围的温度内的熔融和结晶行为。举例来说,使用配备有冷藏冷却系统(RCS)和自动进样器的TA Instruments Q2000

DSC来执行这项分析。在测试期间,使用50毫升/分钟的氮气吹扫气体流量。在约190°C下将每个样品熔融压制成薄膜;随后,使熔融样品空气冷却到室温(~25°C)。通过在190°C下、在20,000lbf(0.0890MN)和10秒下压制“0.5到0.9克”样品以形成“0.1到0.2密耳厚的”膜,从而形成膜样品。从冷却聚合物中萃取出3-10毫克六毫米直径样本,称重,置于铝盘(约50毫克)中,并且卷曲关闭。然后,执行分析以确定其热性质。

[0190] 通过使样品温度缓慢上升和缓慢下降以产生热流对温度曲线来测定样品的热行为。首先,将样品快速加热到180°C,并且保持等温持续五分钟,以便去除其热历程。接下来,以10°C/分钟冷却速率使样品冷却到-40°C,并且在-40°C下保持等温五分钟。随后,以10°C/分钟加热速率将样品加热到150°C(这为“第二加热”斜坡)。记录冷却曲线和第二加热曲线。通过从结晶始点到-20°C设定基线端点来分析冷却曲线。通过从-20°C到熔融终点设定基线端点来分析加热曲线。所测定的值为基于乙烯的聚合物样品的峰值熔融温度(T_m)、峰值结晶温度(T_c)、熔化热(H_f) (以焦耳/克为单位)和使用以下方程计算的结晶度%:结晶度% = $(H_f) / (292J/g) \times 100$ (方程14)。由第二加热曲线报告熔化热和峰值熔融温度。由冷却曲线测定峰值结晶温度。

[0191] 实验

[0192] 制备本发明的基于乙烯的聚合物

[0193] 图4为用于生产本发明的基于乙烯的聚合物(LDPE)的制程反应系统的方框图。图4中的制程反应系统为部分闭环、双重再循环、高压、低密度聚乙烯生产系统。制程反应系统由新鲜乙烯进料管线[1]、升压主压缩机(“主”)、超压缩机(“超”)和四区管状反应器(“4区反应器”)构成。将物料流[3]通过“预热器”加热到足够高的温度,并进料到反应器前部中。将物料流[11]作为侧物料流进料到反应器中。在反应器中,在四种混合物帮助的情况下引发聚合,每种混合物含有一种或多种自由基引发系统(参见表1),其在每个反应区(未显示)的入口处注入。

[0194] 通过在每个反应区开始时调节引发剂混合物的进料量而在设定点处控制每个反应区中的最高温度。每个反应区具有一个入口和一个出口。每个入口流由来自先前区域的出口流和/或所添加的富含乙烯的进料流组成。完成聚合后,将反应混合物减压并在物料流[4]中冷却。所述制程进一步由高压分离器“HPS”组成,其将反应混合物分离成富含乙烯的物料流[8],将其冷却并且再循环回到超压缩机的抽吸口;和富含聚合物的物料流[5],将其传送到低压分离器“LPS”以进一步分离。在LPS中,将富含乙烯的物料流冷却,并在物料流[6]中再循环回到升压器(“升压器”)中。通过主压缩机进一步压缩来自升压器的乙烯。随后,将进料[2]再循环到超压缩机的抽吸口。进一步粒化并吹扫离开LPS的聚合物[7]。将链转移剂“CTA”进料[10]在主压缩机的排出口处注入乙烯流中。物料流[9]为用于去除杂质和/或惰性物质的吹扫流。将冷却套(使用高压水)安装在管反应器和预热器的外壳周围。

[0195] 对于本发明实例1-3,使用含有叔丁基过氧基-2乙基己酸酯(TBPO)、过氧乙酸叔丁酯(TBPA)和异石蜡烃溶剂(沸程为171°C-191°C;例如ISOPAR H)的混合物作为第一反应区的引发剂混合物。对于第二反应区,使用含有二叔丁基过氧化物(DTBP)、TBPO、TBPA和异石蜡烃溶剂的混合物。对于第三反应区和第四反应区,使用TBPA、DTBP和异石蜡烃溶剂的混合物。此数据总结在表1中。丙烯用作CTA。调整进料到所述制程中的CTA的浓度以控制产物的熔体指数。表2显示用于形成本发明样品的聚合条件。

[0196] 表1:在每个注射点处的以磅/小时为单位的过氧化物(P0)引发剂流量

[0197]

		实例1	实例2	实例3
注射点	引发剂	净P0磅/小时	净P0磅/小时	净P0磅/小时
#1	TBPO	0.95	1.12	1.01
#1	TBPA	0.41	0.48	0.43
#2	TBPO	4.76	5.46	5.6
#2	TBPA	1.02	1.17	1.2
#2	DTBP	1.02	1.17	1.2
#3	TBPA	0.54	0.54	0.54
#3	DTBP	1.26	1.26	1.26
#4	TBPA	0.43	0.43	0.43
#4	DTBP	1.01	1.01	1.01

[0198] 表2:用于聚合实例的制程条件

[0199]

制程变量	实例1	实例2	实例3
反应器压力(Psig)	38,524	38,550	38,500
1区起始T(°C)	152	151	151
1区峰值T(°C)	250	252	252
2区起始T(°C)	156	161	161
2区峰值T(°C)	290	291	291
3区起始T(°C)	240	239	239
3区峰值T(°C)	290	291	291
4区起始T(°C)	221	220	220
4区峰值T(°C)	283	283	283
新鲜乙烯流量(磅/小时)	26,483	29,330	28,993
到反应器的乙烯通量(磅/小时)	100,350	100,180	100,350
乙烯转化(%)	27.7	27.8	27.7
丙烯流量(磅/小时)	581	579	580
乙烯吹扫流量(磅/小时)	295	302	296
再循环丙烯浓度(%Vol)	2.1	2.1	2.1
预热器T(°C)	201	201	201
反应器冷却系统1(°C)	167	167	167
反应器冷却系统2(°C)	164	164	164

[0200] 实例1到实例3和比较实例LDPE 751A和586A的性质列于表3-10中。表3含有熔体指数(I2)、密度、熔体强度和己烷可萃取物wt%。表4到6含有三重检测器凝胶渗透色谱法(TDGC)的结果。本发明实例显示类似于LDPE 751A和LDPE 586A的量的良好MS和己烷可萃取物量。

[0201] 表7含有DMS粘度数据,如以下所总结:在0.1、1、10和100弧度/秒下所测量的粘度;

在0.1弧度/秒下所测量的粘度与在100弧度/秒下所测量的粘度的粘度比或比率,各自在190℃下测量;以及在0.1弧度/秒和190℃下所测量的 $\tan\delta$ 。本发明实例1-3具有与较高熔体指数比较实例LDPE 751A类似的粘度比 (V0.1/V100),这表明即使在较低I2值下的本发明实例的改善可加工性。

[0202] 表8含有如通过 ^{13}C NMR所测量的每1000C的分支数。这些聚合物含有戊基或C5分支,其不含于基本上线性的聚乙烯(例如AFFINITY聚烯烃塑性体)或LLDPE(例如DOWLEX聚乙烯树脂)(两者均由陶氏化学公司生产)中。实例1-实例3含有C1分支,这是因为丙烯用作链转移剂(CTA),如表2中所示。实例1-实例3也显示出区别,明确地说,实例1-实例3显示比比较实例LDPE751A和LDPE 586A更低水平的C4分支、更低水平的C5分支和更低水平的C6+分支。

[0203] 表9含有根据 ^3H NMR的不饱和结果。此外,在实例1-实例3和比较实例之间看到差异。实例1-实例3含有较高水平的乙烯基/1000C、较低水平的三取代/1000C和较高水平的总不饱和度。表10含有DSC结果,包括熔点(T_m)、熔化热、结晶度百分比和结晶点。

[0204] 本发明组合物提供ADF IR值、分子量分布和熔体指数(I2)的适当平衡,并很好地加工成有用流延膜和较厚流延片材。如果基于乙烯的聚合物的ADF IR值小于0.230,则组合物通常变得更难以挤出成流延膜或片材,这是因为聚合物样品中的低分子量聚合物链的量变得太低而不能促进良好的聚合物流动如果基于乙烯的聚合物的ADF IR值大于0.260,则聚合物样品中存在太多低分子量材料,并且这可以引起低分子量可萃取物的量增加。如果聚合物的MWD(conv)(M_w/M_n (conv))值小于3.0,通常聚合物更难以挤出成流延膜或片材。如果聚合物的MWD(conv)大于7.0,则这通常会导致流延膜或片材的机械性质(例如韧性(撕裂强度、抗穿刺性和落镖冲击强度))减弱。如果聚合物的I2值小于4.0,则通常更难以将聚合物挤出成流延膜或片材。如果聚合物的I2值大于6.5,则这通常会导致流延膜或片材的机械性质(例如韧性(撕裂强度、抗穿刺性和落镖冲击强度))减弱。

[0205] 表3:熔体指数(I2)、密度、熔体强度(MS)和己烷可萃取物wt%

[0206]

样品	I2(熔体指数)	密度(g/cc)	熔体强度(cN)	己烷可萃取物%
实例1	5.3	0.9201	2.8	2.1
实例2	5.6	0.9203	2.8	2.2
实例3	5.5	0.9202	2.7	2.2
LDPE 751A*	6.4	0.9250	2.5	2.2
LDPE 586A*	3.0	0.9210	5.2	2.1

[0207] *从陶氏化学公司商购获得

[0208] 表4:TDGPC相关性质

[0209]

样品	Mn (conv) (g/mol)	Mw (conv) (g/mol)	Mz (conv) (g/mol)	Mw/Mn (conv)
实例 1	14,200	74,200	314,300	5.24
实例 2	15,200	74,100	310,400	4.88
实例 3	15,000	74,600	317,300	4.98
LDPE 751A	14,000	80,300	299,300	5.73
LDPE 586A	16,300	82,000	330,900	5.03

[0210] 表5:TDGPC相关性质

[0211]

样品	Mw (abs) (g/mol)	Mz (abs) (g/mol)	Mz (abs)/ Mw (abs)	Mw (abs)/ Mw (conv)	LCB _f	gpcBR
实例 1	160,900	3,464,000	21.53	2.17	1.23	1.77
实例 2	161,700	3,720,000	23.01	2.18	1.32	1.74
实例 3	165,500	3,636,000	21.97	2.22	1.97	1.75
LDPE 751A	170,300	3,228,000	18.95	2.12	2.71	1.73
LDPE 586A	172,500	3,886,000	22.53	2.10	1.24	1.73

[0212] 表6:TDGPC相关性质

[0213]

样品	ADF IR (MW ≤ 15,000 g/mol)	ADF LS (MW ≥ 500,000 g/mol)	ADF DV (MW ≥ 200,000 g/mol)	特性粘度 dl/g
实例 1	0.251	0.435	0.216	0.811
实例 2	0.249	0.440	0.210	0.816
实例 3	0.246	0.435	0.212	0.815
LDPE 751A	0.263	0.410	0.280	0.829
LDPE 586A	0.230	0.436	0.251	0.858

[0214] 表7:粘度 (Pa · s)、粘度比和tanδ,全在190℃下

[0215]

	I2	粘度 0.1 弧 度/秒	粘度 1 弧 度/秒	粘度 10 弧度/秒	粘度 100 弧度/秒	粘度比 V0.1/V100	Tan δ0.1 弧度/秒
实例 1	5.3	2,572	1,970	971	339	7.6	10.5
实例 2	5.6	2,505	1,937	964	339	7.4	11.1
实例 3	5.5	2,470	1,901	944	332	7.4	10.6
LDPE 751A	6.4	2,298	1,728	845	294	7.8	10.2
LDPE 586A	3.0	4,956	3,221	1,366	427	11.6	5.7

[0216] 表8:根据¹³C NMR的每1000C的分支结果

[0217]

样品	C1	1,3 二乙基分支	季碳上的 C2	C4	C5	C6+
实例 1	4.77	3.19	0.89	5.61	1.88	2.9
实例 2	4.76	3.01	1.06	5.64	1.94	3.1
实例 3	4.85	2.96	1.13	5.51	1.72	3.1
LDPE 751A	ND	2.99	1.02	6.24	2.10	3.6
LDPE 586A	3.6	3.31	1.18	6.23	2.00	3.5

[0218] ND=未检测到

[0219] 表9:根据¹H NMR的不饱和结果

[0220]

样品	乙烯基/1000C	顺式和反式 /1000C	三取代 /1000C	亚乙烯基 /1000C	总不饱和度 /1000C
实例 1	0.323	0.056	0.062	0.126	0.57
实例 2	0.314	0.053	0.048	0.121	0.53
实例 3	0.318	0.057	0.059	0.126	0.56
LDPE 751A	0.097	0.133	0.094	0.133	0.46
LDPE 586A	0.254	0.058	0.066	0.128	0.31

[0221] 表10:DSC结果

[0222]

样品	T _{m1} (°C)	熔解热 (J/g)	结晶度%	T _{c1} (°C)
实例1	107.8	147.6	50.5	96.1
实例2	107.7	144.7	49.6	96.3
实例3	107.7	146.5	50.2	96.2
LDPE 751A	112.9	151.6	51.9	95.8
LDPE 586A	108.2	145.3	49.8	95.8

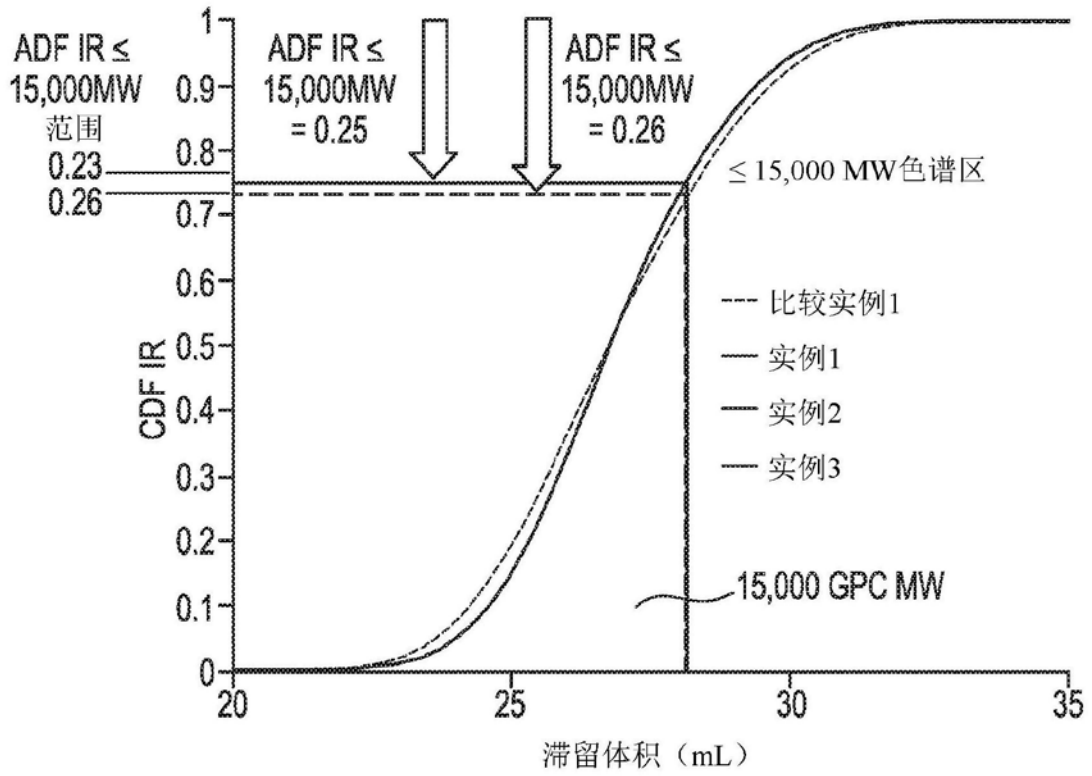


图1

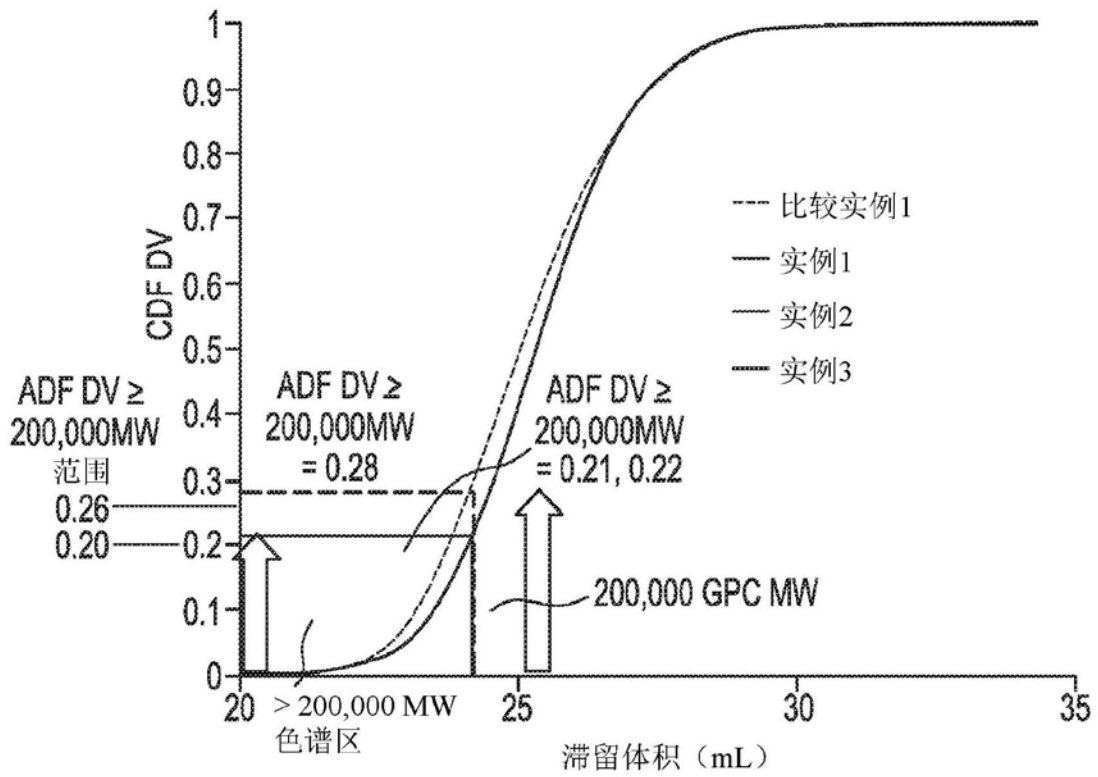


图2

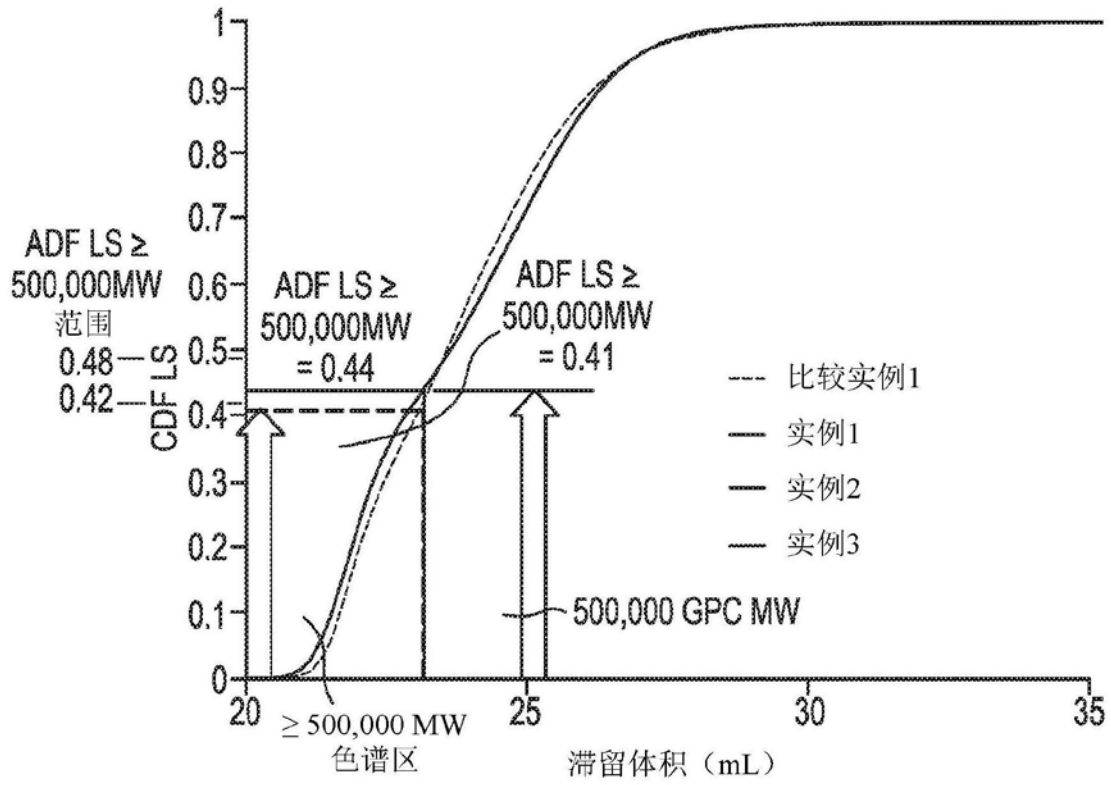


图3

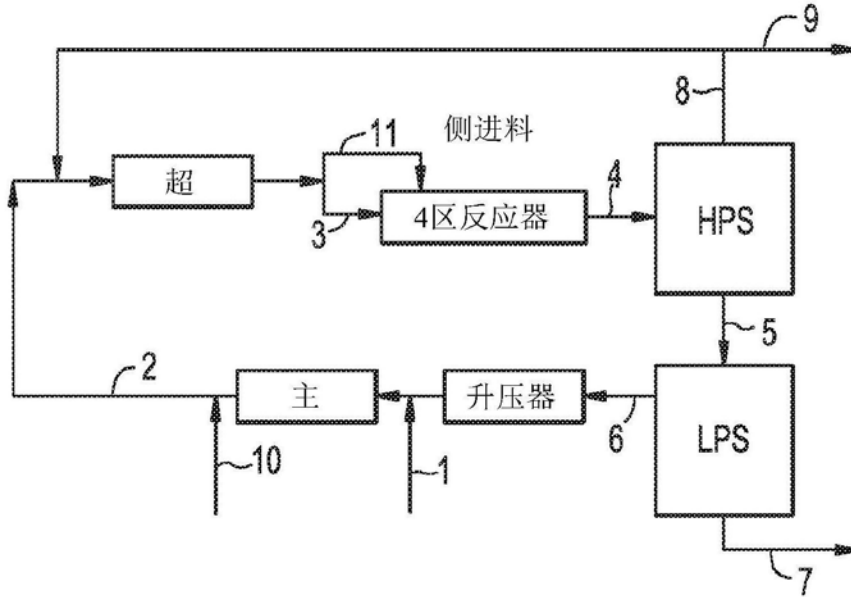


图4