



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114426718 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 03

(21) 申请号 202011008409.X *C08F 110/02* (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.23 *C08F 210/16* (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *C08F 210/14* (2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 22号 *C08F 210/08* (2006.01)

申请人 中国石化上海石油化工股份有限公司

(72) 发明人 周浩 蒋斌波 钟峰 陈湛旻
翁向斌 阳永荣

(74) 专利代理机构 上海恒慧知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 31317
代理人 张宁展

(51) Int. Cl.
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

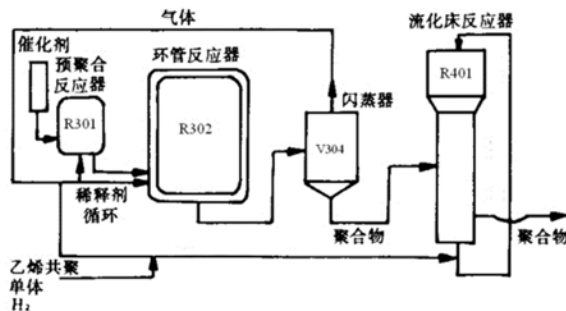
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂及其制备和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂及其制备和应用。该聚乙烯树脂包括低分子量部分的乙烯均聚部分和高分子量部分的 α -烯烃共聚部分,分子量呈双峰分布,低分子量部分与高分子量部分的质量比为4:6-6:4;其重均分子量 M_w 为200000~240000,分子量分布为8-20;熔体流动速率MFR5为0.20-0.32g/10min,树脂密度为0.945-0.952g/cm³。本发明提供的聚乙烯树脂具有优异的抗熔垂性能,可应用于管材领域,特别是给水管及燃气管等领域具有良好的应用前景。



1. 一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂,该聚乙烯树脂包括低分子量部分的乙烯均聚部分和高分子量部分的 α -烯烃共聚部分,分子量呈双峰分布,低分子量部分与高分子量部分的质量比为4:6-6:4;其重均分子量 M_w 为200000~240000,分子量分布为8-20;熔体流动速率MFR5为0.20-0.32g/10min,树脂密度为0.945-0.952g/cm³。

2. 根据权利要求1所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂,其特征在于:所述聚乙烯树脂,该树脂包括低分子量部分的乙烯均聚部分和高分子量部分的 α -烯烃共聚部分,分子量呈双峰分布,低分子量部分与高分子量部分的质量比为5:5;其重均分子量 M_w 为220000~230000,分子量分布为12~15;熔体流动速率MFR5为0.25~0.3g/10min,树脂密度为0.948~0.95g/cm³。

3. 根据权利要求1所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂,其特征在于:所述聚乙烯树脂,其 α -烯烃含量为0.5-2.5wt%,所述 α -烯烃选自1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂,其特征在于:所述聚乙烯树脂的熔融温度为120~140℃,结晶度为55-65,片晶厚度为25-28nm。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂的制备方法,包括如下步骤:

步骤(1):将乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气与来自稀释剂回收区域的循环稀释剂加入预聚反应器中,乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气摩尔流量比控制在1000:100-150:60,稀释剂的加入量的体积分数为40~60%,在聚合催化剂体系下进行预聚反应,得预聚产物;

步骤(2):步骤(1)制得的预聚产物通入环管反应器进行乙烯均聚反应得到低分子量部分,反应过程继续通入乙烯和氢气,控制乙烯和氢气摩尔流量比为1000:1~1000:100;反应器内物料在循环泵的作用下以5-9m/s的线速度循环;环管反应器内的产物排至沉降腿,经沉降腿中沉降后送入闪蒸槽中;

步骤(3):物料在闪蒸槽中减压并闪蒸,聚合物粉料与烃类气分离,分离出的烃类气经闪蒸气体袋式过滤器和保护过滤器过滤粉尘后送到稀释剂回收区域的稀释剂气体分离罐,聚合物通入气相流化床反应器;

步骤(4):进入流化床反应器的聚合物还极具活性,在0.7m/s的流化气流速下,再次添加乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气以及作为惰性气体的丙烷和氮气继续进行共聚反应,产生双峰聚乙烯的高分子量部分;

步骤(5):将步骤(4)制得的聚乙烯树脂通入后处理系统,经闪蒸槽分离、挤出机挤出造粒、收集于料仓之中并进行脱灰干燥,即得具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂。

6. 根据权利要求5所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的 α -烯烃共聚单体选自1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯中的一种或多种。

7. 根据权利要求5所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的聚合催化剂体系由助催化剂TEA与Z-N催化剂组成,助催化剂TEA与Z-N催化剂的铝钛比为Al/Ti=100-800。

8. 根据权利要求5所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的预聚反应温度为65-70℃,聚合压力为6.5-7.5MPa;所述预聚反应器与环

管反应器的压差为0.1~0.15MPa;所述步骤(2)中的乙烯均聚反应的温度为70-85℃,聚合压力为6.5-7.5MPa。

9.根据权利要求5所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的乙烯均聚反应,氢气与乙烯的比为40-80mol/kmol。

10.根据权利要求5所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中的共聚反应温度为80-100℃,聚合压力1.5-2.5MPa, α -烯烃共聚单体与乙烯的比为50-200mol/kmol,氢气与乙烯的比为10-20mol/kmol。

11.根据权利要求1-4任一项所述的一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂在给水管或燃气管材产品中的应用。

一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物管材技术领域,具体地说,涉及一种具有优异抗熔垂性能的聚乙烯树脂及其制备和应用。

背景技术

[0002] PE管材料是聚乙烯树脂的一个重要应用方向。聚乙烯管道已经广泛应用于城镇燃气和给水输配系统。由于聚乙烯管材具有独特的连接完整性、密封性、坚固、柔韧、质轻等特点,这些因素综合起来,使得聚乙烯管道在工业的应用变得简易可行,用途广泛。目前,聚乙烯管材在工业上已经应用于临时供水管道、各种旁通管道、石油和天然气管道。

[0003] 此类管材料多用于燃气管道,下水管道等领域,因此管材在抵制熔体由于重力作用而下垂,即“抗熔垂”特性作为聚乙烯管材料的关键指标之一,已经成为聚乙烯管材料生产商、管材生产商和燃气运营商研发及评估高性能管材料的重点。优异的抗熔垂性能是生产大口径PE管材专用料的基础。

[0004] 中国专利CN200910078136.3公开了一种抗熔垂聚丙烯及其制备方法,通过挤出使聚合物大分子链插入纳米粘土的“堆栈”结构的片层之间,得到具有插层结构的聚丙烯/纳米粘土复合材料,插层在聚丙烯熔体中起到物理交联点的作用提高了抗熔垂性能。中国专利CN201610503761.8公开了一种高强度核电用聚乙烯管材,通过乙烯基聚合物,含氟苯乙烯,有机硅烷的共混挤出制得抗熔垂性能较好的聚乙烯管材。上述专利均通过挤出的方式制备抗熔垂管材,性能提升有限,通过原位聚合可以得到性能更好的抗熔垂管材。双峰聚乙烯是分子量呈双峰分布的聚乙烯产品,低分子量部分决定产品加工性能,高分子量部分决定材料抗熔垂性能,是抗熔垂管材的优选的设计方向。因此,需要一种聚合得到的具有较高抗熔垂性能的双峰聚乙烯管材。

[0005] 出于这种考虑,本发明的发明人进行了研究,目的是解决相关领域现有技术所暴露出来的问题,期望提供一种性能优良的聚乙烯管材。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂及其制备和应用。本发明提供的聚乙烯树脂具有优异的抗熔垂性能,可应用于管材领域,特别是给水管及燃气管等领域具有良好的应用前景。

[0007] 本发明的技术方案具体如下:

[0008] 本发明提供了一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂,该聚乙烯树脂包括低分子量部分的乙烯均聚部分和高分子量部分的 α -烯烃共聚部分,分子量呈双峰分布,低分子量部分与高分子量部分的质量比为4:6-6:4;其重均分子量 M_w 为200000~240000,分子量分布为8-20;熔体流动速率MFR5为0.20-0.32g/10min,树脂密度为0.945-0.952g/cm³。

[0009] 进一步的,所述聚乙烯树脂,该聚乙烯树脂包括低分子量部分的乙烯均聚部分和高分子量部分的 α -烯烃共聚部分,分子量呈双峰分布,低分子量部分与高分子量部分的质

量比为5:5;其重均分子量 M_w 为220000~230000,分子量分布为12~15;熔体流动速率MFR5为0.25~0.3g/10min,树脂密度为0.948~0.95g/cm³。

[0010] 进一步的,所述聚乙烯树脂,其 α -烯烃含量为0.5-2.5wt%,所述 α -烯烃选自1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯中的一种或多种。

[0011] 进一步的,所述聚乙烯树脂的熔融温度为120~140℃,结晶度为55-65,片晶厚度为25-28nm。

[0012] 进一步的,所述聚乙烯树脂的熔融温度为125~135℃,结晶度为57-62,片晶厚度为25.5-26.5nm。

[0013] 进一步的,所述聚乙烯树脂的熔融温度为130~132℃,结晶度为59-60。

[0014] 本发明还提供了一种上述具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂的制备方法,包括如下步骤:

[0015] 步骤(1):将乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气与来自稀释剂回收区域的循环稀释剂加入预聚反应器中,乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气摩尔流量比控制在1000:100-150:60,稀释剂的加入量的体积分率为40~60%,在聚合催化剂体系下进行预聚反应,使催化剂表面形成厚薄适中的保护膜,以提高催化剂颗粒的机械强度,得预聚产物;

[0016] 步骤(2):步骤(1)制得的预聚产物通入环管反应器进行乙烯均聚反应得到低分子量部分,反应过程需要继续通入乙烯和氢气,根据对聚合物的密度和分子量的要求不同,控制乙烯和氢气摩尔流量比为1000:1~1000:100;反应器内物料在循环泵的作用下以5-9m/s的线速度循环;环管反应器内的产物排至沉降腿,经沉降腿中沉降后送入闪蒸槽中;

[0017] 步骤(3):物料在闪蒸槽中减压并闪蒸,聚合物粉料与烃类气分离,分离出的烃类气经闪蒸气体袋式过滤器和保护过滤器过滤粉尘后送到稀释剂回收区域的稀释剂气体分离罐,聚合物通入气相流化床反应器;

[0018] 步骤(4):进入流化床反应器的聚合物还极具活性,在0.7m/s的流化气速下,再次添加乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气以及作为惰性气体的丙烷和氮气继续进行共聚反应,产生双峰聚乙烯的高分子量部分;

[0019] 步骤(5):将步骤(4)制得的聚乙烯树脂通入后处理系统,经闪蒸槽分离、挤出机挤出造粒、收集于料仓之中并进行脱灰干燥,即得具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂。

[0020] 进一步的,所述步骤(1)中的 α -烯烃共聚单体选自1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯中的一种或多种。

[0021] 进一步的,所述步骤(1)中的聚合催化剂体系由助催化剂TEA与Z-N催化剂组成,助催化剂TEA与Z-N催化剂的铝钛比为 $Al/Ti=100-800$ 。

[0022] 进一步的,所述助催化剂TEA与Z-N催化剂的铝钛比为 $Al/Ti=200-400$ 。

[0023] 进一步的,所述步骤(1)中的预聚反应温度为65-70℃,聚合压力为6.5-7.5MPa;所述预聚反应器与环管反应器的压差为0.1~0.15MPa。

[0024] 进一步的,所述步骤(2)中的乙烯均聚反应的温度为70-85℃,聚合压力为6.5-7.5MPa。

[0025] 进一步的,所述步骤(2)中的乙烯均聚反应,氢气与乙烯的比为40-80mol/kmol,优选55-65mol/kmol。

[0026] 进一步的,所述步骤(4)中的共聚反应温度为80-100℃,聚合压力1.5-2.5MPa。

[0027] 进一步的,所述步骤(4)中的共聚反应, α -烯烃共聚单体与乙烯的比为50-200mol/kmol,优选100-150mol/kmol;氢气与乙烯的比为10-20mol/kmol,优选14-17mol/kmol。

[0028] 进一步的,所述步骤(4)中的气相流化床反应器聚合温度由循环气体冷却器冷却水入口温度控制,当循环气体出口温度与冷却水入口温度之间的温差达到最小温差10℃时,加入丙烷;冷却器出口气体温度必须高于其露点温度3℃。

[0029] 本发明的再一目的在于提供上述具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂在管材产品中的应用,尤其是给水管或燃气管等管材产品。

[0030] 本发明提供的聚乙烯树脂具有优异的抗熔垂性能,可应用于管材领域,特别是给水管及燃气管等领域具有良好的应用前景。

附图说明

[0031] 图1为本发明的聚乙烯树脂的反应流程示意图。

[0032] 其中,R301-预聚合反应器;R302-环管反应器;V304-闪蒸器;R401-流化床反应器。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干调整和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0034] 以下实施例中所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0035] 本发明的聚乙烯树脂可解卷积为两个不同的组分,可通过凝胶渗透色谱法(GPC)得到的分子量分布曲线来证明。该聚乙烯树脂呈现出两个不同的峰,其对应于两个不同分子量的成分。该聚乙烯树脂包含低分子量部分的乙烯均聚物(低分子量组分A)和高分子量部分的乙烯均聚物(高分子量组分B);其中,高分子量组分B为乙烯和一种或多种 α -烯烃共聚单体的共聚物, α -烯烃共聚单体选自1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯中的一种或多种。

[0036] 实施例1-5

[0037] 步骤1:

[0038] 在图1所示的装置流程中,将乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气与来自稀释剂回收区域的循环稀释剂一起,乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气摩尔流量比控制在1000:130:60,稀释剂的加入量的体积分率为40~60%,同时加入助催化剂TEA和Z-N催化剂(助催化剂TEA与Z-N催化剂的铝钛比为Al/Ti=300),于预聚反应器(R-301)内进行预聚反应,反应压力6.5MPa,反应温度70℃,得预聚产物;

[0039] 预聚反应器(R-301)为一带夹套水冷却、具有二条12英寸腿的环管反应器。预聚反应器与环管反应器的压差为0.1~0.15MPa。聚合率由催化剂的使用量控制,聚合物密度由乙烯与 α -烯烃的比例控制,聚合物分子量由氢气控制,固体浓度由稀释剂加入量控制,反应温度由夹套冷却剂控制,反应压力由环管反应器的压力所决定。预聚合的目的是使催化剂表面形成厚薄适中的保护膜,以提高催化剂颗粒的机械强度,避免后续聚合过程中由于催

化剂机械强度不够造成的破碎等问题。

[0040] 步骤2:

[0041] 将步骤(1)得到的预聚产物通入体积为250升的环管反应器,环管反应器的控制方式与预聚反应器类似,反应过程需要继续通入乙烯和氢气,根据对聚合物的密度和分子量的要求不同,其摩尔流量比为1000:1~1000:100,并进行乙烯均聚反应得到低分子量部分,环管反应器在80℃的温度和60bar的压力条件下进行反应;反应器内物料在循环泵的作用下以7m/s的线速度循环。环管反应器内的物料排至沉降腿,经沉降腿中沉降后送入闪蒸槽(V-304)中。

[0042] 在环管反应器内,在流体相内的乙烯含量为1.8mol%,聚合物的生产速度为14kg/h。环管反应器中的氢气与乙烯之比采用下表1所示的条件。

[0043] 反应温度由夹套冷却剂控制,反应压力由六根沉降腿的出料阀循环开闭控制。

[0044] 步骤3:

[0045] 沉降腿中的物料经夹套产品出料管线排至闪蒸槽(V-304)中,物料在该槽中减压并闪蒸,聚合物粉料与烃类气分离,分离出的烃类气经闪蒸气体袋式过滤器和保护过滤器过滤粉尘后送到稀释剂回收区域的稀释剂气体分离罐。分离的粉尘则经袋式过滤器回转阀回收至V-304中。

[0046] 步骤4:

[0047] 气相反应器为流化床反应器,进入反应器的聚乙烯粉末还极具活性,在0.7m/s的流化气速下,与循环气体中的反应物(反应物料为乙烯、 α -烯烃共聚单体、氢气,循环气体为惰性气体丙烷和氮气),继续进行共聚反应,并产生双峰聚乙烯的高分子量部分。气相反应器在85℃的温度和2bar的压力条件下进行反应。在气相反应器中聚合物的生产速度为16kg/h,以控制在环管和气相反应器之间的生产比为45/55,总的生产速度为34kg/h。气相反应器中的氢气与乙烯之比和共聚单体与乙烯比采用下表1所示的条件。

[0048] 反应器温度由循环气体入口温度来控制。循环气体入口温度由循环气体冷却器冷却水入口温度控制。循环气体出口温度和冷却水入口温度之间的温差必须监控。当达到最小温差10℃时,必须加入更多的丙烷。冷却器出口气体温度必须高于其露点温度3℃,以避免产生凝液。反应器压力由氮气和丙烷的加入量来控制。乙烯分压通过调节乙烯进料量控制。在反应器底部,反应器壁和入口管线之间的空间用一个盆腔将其分隔开,以防止聚合物聚集,并用稍高于反应器压力的循环气体冲洗,使床层流化并将反应热带走。

[0049] 步骤5:

[0050] 将步骤(4)制得的聚乙烯树脂通入挤出造粒系统,挤出机操作温度按五段控制,机身部分三段(加料段,压缩段,计量段)温度分别为160℃~170℃,170℃~180℃,180℃~190℃,机头部分两段(机头,口模)温度皆为190℃~200℃,切粒机转速为20rpm,对聚乙烯产品进行挤出造粒,即得具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂。

[0051] 对上述实施例制备的具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂进行性能测试,结果于表2中所示。

[0052] 表1

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[0053] 共聚单体类型	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-丁烯
预聚反应器类型	环管反应器	环管反应器	环管反应器	环管反应器	环管反应器
第一反应器类型	环管反应器	环管反应器	环管反应器	环管反应器	环管反应器

第二反应器类型	气相流化床	气相流化床	气相流化床	气相流化床	气相流化床
[0054] 预聚反应器 H ₂ /C ₂ 摩尔比 (mol/kmol)	60	60	60	60	60
预聚反应器 C ₆ (或 C ₄)/C ₂ 摩尔比 (mol/kmol)	130	130	130	130	130
第一反应器 H ₂ /C ₂ 摩尔比 (mol/kmol)	60	60	60	70	60
第二反应器 H ₂ /C ₂ 摩尔比 (mol/kmol)	15	15	14	15	15
第二反应器 C ₆ (或 C ₄)/C ₂ 摩尔比 (mol/kmol)	130	140	130	130	130

[0055] 注:表1中C₂代表乙烯,C₄代表丁烯,C₆代表己烯

[0056] 表2

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[0057] 共聚单体类型	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-丁烯
密度 (g/cm ³)	0.9499	0.9492	0.9552	0.9476	0.9511
熔体流动速率 MFR ₅ (g/10min)	0.26	0.27	0.25	0.30	0.25
重均分子量 (10 ⁴ g/mol)	18.5	18.0	22.0	18.6	19.5
共聚单体含量 (mol%)	0.69	0.73	0.64	0.71	0.70
稳态柔量	6556	6633	6587	6512	3827
零剪切粘度 (10 ⁵ Pa·s)	10.7	11.7	11.0	10.5	7.8
结晶度 (%)	60.23	58.87	59.78	59.01	64.15
片晶厚度 (nm)	22.23	21.65	21.87	21.63	20.20

[0058] 聚乙烯的密度在根据EN ISO 1872-2-2007制备的压模试样上根据ISO 1183-1:2004方法A测定;

[0059] 聚乙烯的熔体流动速率MFR₅根据ISO 1133在190℃下的温度和载荷5kg下测定;

[0060] 聚乙烯的分子量(MW)及分子量分布(MWD)根据ISO 16014-4-2012和ASTM D 6474-2012在美国Waters公司的Alliance GPC2000型凝胶渗透色谱(GPC)仪上测定,测试温度150℃、聚苯乙烯作为标样、三氯苯为溶剂、流量为1.0ml/min;

[0061] 聚乙烯的共聚单体含量通过核磁共振碳谱来测定,测试方法根据Randall Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 第285-297页;

[0062] 聚乙烯的熔点和结晶度在美国Perking-Elmer公司的PE DSC 7的差示热量扫描仪上进行,测试过程如下:以10°C/min的速度升温到160°C,停留5min,以10°C/min降温到50°C,停留1min,再次以10°C/min升温到160°C;

[0063] 熔体强度通过熔体弹性表征,熔体弹性是聚合物的弹性回复性能的表现,熔体弹性与熔体强度之间有直接的关系。采用旋转流变仪在恒定剪切应力1000dyn/cm² (0.1kPa)下测量聚合物熔体的稳态柔量。

[0064] 从上述实施例1与实施例5的比较可以发现,己烯共聚双峰聚乙烯的稳态柔量及零切黏度均大于丁烯共聚产品,说明共聚单体C数越大聚合物产品的抗熔垂性能越强。对比实施例5与实施例2可以发现,共聚单体含量越高,聚合物抗熔垂性能越强,对比实施例5与实施例3可以发现,加氢含量对聚合物的密度与分子量影响较大,对熔体强度的影响较小,但氢气乙烯比的增加会降低聚合物熔体强度。

[0065] 以上已对本发明创造的较佳实施例进行了具体说明,但本发明创造并不限于所述实施例,熟悉本领域的技术人员在不违背本发明创造精神的前提下还可作出种种的等同的变型或替换,这些等同的变型或替换均包含在本申请权利要求所限定的范围内。

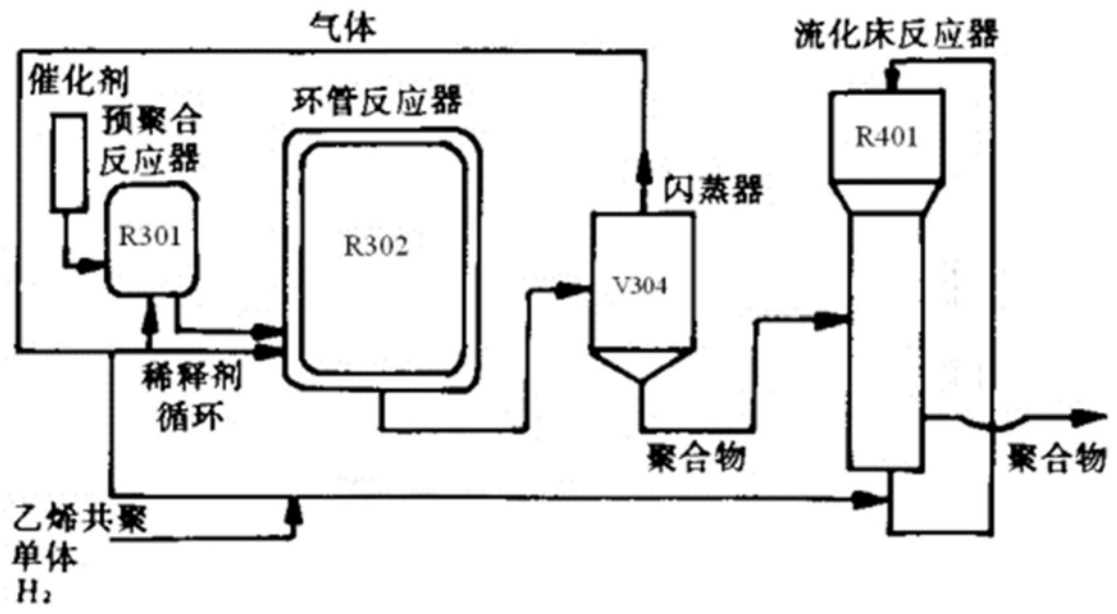


图1