

说明书

一种具有高熔体强度的丙烯均聚物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种制备具有高熔体强度聚丙烯的多步丙烯均聚方法。本发明还涉及一种丙烯聚合物，更具体地说，涉及一种具有高熔体强度的丙烯均聚物，特别适用于制备发泡制品、热成型制品、双向拉伸薄膜、吹塑薄膜及吹塑制品。

技术背景

丙烯均聚物结构的剪裁性使其在注塑、挤出、流延、双向拉伸等加工领域中获得了广泛的应用。但普通的聚丙烯分子链为线性结构，不像非晶的聚合物（如聚苯乙烯PS）那样在较宽的温度范围内存在类似橡胶弹性的区域，因此，聚丙烯不能在较宽的温度范围内进行热成型。同时，聚丙烯的软化点与熔点接近，当温度高于熔点后，其熔体强度和熔体的粘度急剧下降，导致热成型时制品壁厚不均，挤出、涂布、压延时容易出现边缘卷曲、收缩，挤出发泡时泡孔塌陷等问题，这限制了其在热成型、发泡和吹塑等领域的应用。因此，研制具有高熔体强度和良好的延展性的聚丙烯，一直是人们感兴趣的课题。所谓的高熔体强度聚丙烯（HMSPP）就是指熔体在拉伸情况下，断裂时可承受更高的力。一般地，现有的熔体流动速率MFR为2g/10min左右的丙烯均聚物，其较高的熔体强度可达到0.8-1N（牛顿）。

影响聚丙烯熔体强度的主要因素是聚合物分子的结构，包括分子量的大小，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，对于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，使聚合物中含有“很高分子量级分”也是非常重要的，这样可以明显地提高聚丙烯的熔体强度。为了获得最佳的丙烯聚合物的性能，理想

的聚合物产物应同时含有少量的“很高分子量聚合物级分”、一定量的“较高分子量聚合物级分”和较大量的“低分子量聚合物级分”。

已公开的提高聚丙烯熔体强度的方法一般包括：通过聚合工艺技术提高聚丙烯分子量、改善其分布或引入支链结构的办法，或采取在聚合物加工成型时与其他非晶或低结晶树脂、弹性体进行共混。其中调变聚合工艺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采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，即在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。

例如美国专利US6875826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，该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，进行多级的（两个反应器）的丙烯均聚合或共聚合反应。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/10min），其重量含量为10-35%，第二阶段生产“低分子量级分”的聚丙烯（MFR>0.5g/10min），其重量含量为65-90%，最终聚合物的MFR=0.1-20g/min。反应最终得到具有宽分子量分布（ $M_w/M_n > 6$ ）、线性高熔体强度丙烯均聚物。

众所周知，对于丙烯聚合而言，外给电子体的种类通常会对聚合物的立构规整性和分子量分布产生明显的影响。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，理想状态是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，尤其具备一定量的“很高分子量级分”；而决定聚合物挤出性能（加工性能）的“低分子量级分”的分子量越低越好，且要具备较多的含量。但由于上述专利中催化剂的组分和特性在两个反应器内并没有变化，

因此在两个阶段的聚合反应中，催化剂对于分子量调节剂（氢气）的反应敏感性是一致的，这样对于聚合物链特性的控制或调节具有一定的局限性。

具体地说，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的第一阶段使聚合物的分子量较高，但其在生产较低分子量级分的第二阶段时，由于对氢调的不敏感性，则需要极高的氢气含量，才能达到实际的要求。而若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的第二阶段时氢气用量较少，但其在生产较高分子量级分的第一阶段时，分子量不能做得足够大，从而影响最终产品的力学性能。

另如专利CN1241196A中描述的聚丙烯树脂组合物及其用途，也使用两段法得到高熔融张力的聚丙烯树脂组合物；其中第一阶段在无氢气条件下制备高分子量的聚丙烯，第二段在氢气存在条件下制备低分子量的聚丙烯，整个过程中使用相同的外给电子体，如二环戊基二甲氧基硅烷；所制备得到的聚丙烯可含有分子量大于 1.5×10^6 的高分子量成分。但其同样不能解决前述专利伴随的问题。

在专利CN1156999A“用于烯烃聚合的二元给体催化剂体系”中在不同阶段使用了两种不同的催化剂，其第一阶段使用四乙氧基硅烷作外给电子体，第二阶段使用二环戊基二甲氧基硅烷作外给电子体；与此相似的还有专利CN1612901A和US6686433B1。这些专利发明目的不是为了得到大分子，从而得到高熔体强度的聚丙烯；其工艺步骤也是先制备小分子聚丙烯，再在第二阶段制备较大分子的聚丙烯，从而得到高结晶度的聚烯烃。若使用这些专利所述方法生产聚丙烯，第一阶段制备小分子时，该对氢调敏感较高的外给电子体还将在第二阶段起作用，因而在第二阶段无法制备出超大分子。同样，在这些专利中也无法得到具有优越力学性能和加工性能的高熔体强度的丙烯均聚物。

对于某些聚丙烯的具体应用，例如发泡制品，其熔体流动速率MFR的要求约为2-3 g/10min，由于上述聚合工艺的局限性，使其聚合物中“很高分子量聚合物的级分”、“较高分子量聚合物的级分”和“低

分子量聚合物级分”这三个级分的分布不够理想。因此，对最终聚合物的性能产生一定的影响。

发明内容

为了解决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均聚物的方法。

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“很高分子量级分”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。

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，其中：

第一阶段：Ziegler-Natta 催化剂存在下，在 50~100℃ 的聚合温度下，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 催化剂中包括第一外给电子体组分；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 0.2-10 g/10min；其中，所述第一外给电子体比第二外给电子体的氢调敏感度低。

优选的，第一阶段中，Ziegler-Natta 催化剂由以下组分组成：(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) 之间的比例以钛铝比计为 1: 10~500 (重量比)；组分 (2) 与组分 (3) 之间的比例为 10~150: 1 (重量比)；第二阶段中，有机铝组分与补入的第二外给电子体组分间的比例为 1~50: 1 (重量比)。

优选的，为实现对不同分子量级分的要求，在第一阶段反应中，调整第一外给电子体组分的用量，使其与有机铝比例为 1: 15~100 (重量比)；在第二阶段反应中，按第一阶段加入的有机铝组分的量确定，补入第二外给电子体组分，使其与有机铝比例为 1: 2~20 (重量比)。

第一阶段与第二阶段的氢气加入量以最终MFR的要求来控制。优选的，在第一阶段中，氢气含量小于或等于300ppmV。

其中第一外给电子体组分如通式 $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ 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； 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。

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。

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。

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。

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 中。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。

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: 1。

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，选择了一种具有较低氢调敏感性外给电子体，其如 $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ 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、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。

优选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）的氢气作分子量调节剂，以便得到高分子量的级分。

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/10min。

第二外给电子体组分的通式为 $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$ ，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。第二外给电子体组分的通式或为 $R^5R^6Si(OR^7)_2$ ，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；具体化合物如甲基环己基二甲氧基硅烷。

其中优选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。

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，在基本无氢气的条件下，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。

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。

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 $5\sim 30\text{min}$ 。

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，也可以在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。

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 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 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 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 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）。

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。

本发明的所得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。

在本发明的聚合物的制备方法中，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组份，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。

本发明的聚合方法不仅可得到较宽分子量分布的丙烯聚合物，而且其最大的特点是“很高分子量级分”的含量较高，同时“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。

本发明最具体的一种具有高熔体强度的丙烯均聚物的制备方法，其特征在于，在两个串联的环管反应器中，进行两阶段丙烯均聚合反应，其中，第一阶段：Ziegler-Natta 催化剂存在下，在 50~100℃ 的聚合温度下，在氢气含量小于或等于 300ppmV 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 催化剂是由以下组分组成：（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）二环戊基二甲氧基硅烷；其中组分（1）与组分（2）之间的比例以钛铝比计为 1: 10~500（重量比）；组分（2）与组分（3）的比例为 10~150: 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，加入四乙氧基硅烷继续进行丙烯的均聚合反应；按第一阶段加入的有机铝组分的量确定，补入四乙氧基硅烷，使其与有机铝比例为 1: 1~50（重量比）；最终聚合物的 MFR 控制为 0.2-10 g/10min。

本发明还相应提供一种具有高熔体强度的丙烯均聚物，其具有如下特征：

- （1）在 230℃，负载 2.16kg 时的 MFR 为 0.2-10g/10min；
- （2）分子量分布 $M_w/M_n=6-20$ ；
- （3）分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 0.8wt%；
- （4） M_{z+1}/M_n 大于或等于 70。

为了提高聚合物的熔体强度，提高聚合物的分子量是必须的，但为了保证产品具有良好的加工性能，在一定平均分子量（即一定的 MFR）范围内，控制其分子量的分布是非常关键的。该聚合物中，一方面需要具有一定量的“很高分子量聚合物”级分，而另一方面，又

需要具有较大量的“低分子量聚合物”级分，即一种较宽范围的分子量分布。

众所周知，高分子不是由单一分子量的化合物所组成，即使是一种“纯粹”的高分子，也是由化学组成相同、分子量不等、结构不同的同系聚合物的混合物所组成。这种高分子的分子量不均一（即分子量大小不一、参差不齐）的特性，就称为分子量的多分散性。一般测得的高分子的分子量都是平均分子量。聚合物的平均分子量相同，但分散性不一定相同。通常，人们使用凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量分布，由分子量分布曲线可以得到数均分子量、重均分子量、 Z 均分子量或 $Z+1$ 均分子量。高分子量级分对这些分子量平均值的权重是不同，呈依次增大的趋势，即 $M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$ 。通常，人们采用 M_w/M_n 来表示聚合物的分子量分布， M_n 靠近聚合物的低分子量的部分，即低分子量部分对 M_n 影响较大； M_w 靠近聚合物中高分子量的部分，即高分子量部分对 M_w 影响较大。为了使聚丙烯具有较好的综合性能/加工性能，一般将丙烯聚合物的分子量分布 M_w/M_n 控制在 6-20 之内。

但本发明人通过反复试验发现，仅仅控制 M_w/M_n 这一数据，并不能满足本课题制备高熔体强度的需求，还必须将“很高分子量聚合物级分”定量地控制在一定的范围内才能达到本发明的目的。特别优选将“很高分子量聚合物级分”和“低分子量聚合物级分”均定量地控制在一定的范围内。考虑到由于少量的“很高分子量级分”并不显著影响 M_w ，但却能显著地影响 M_{z+1} 。而且较大量的“低分子量聚合物级分”对 M_n 影响较大，因此，在本发明丙烯聚合物中保证 M_{z+1}/M_n 大于或等于 70 是非常重要的。

上述本发明的丙烯均聚物中，优选地，分子量大于 500 万的级分含量大于或等于 1.0wt%，更优选地，大于或等于 1.5wt%。 M_{z+1}/M_n 优选地大于或等于 80。优选地，分子量小于 5 万的级分的含量大于或等于 15.0wt%，小于或等于 40wt %；更优选地大于或等于 17.5wt%，小于或等于 30%。

优选的，该丙烯均聚物在 230℃，负载 2.16kg 时的 MFR 为 1.6-6g/10min；更优选其 MFR 为 2.5-6g/10min。

另外，本发明通过对各分子量级分的控制，可得到分散指数 PI 为 6.0-20.0 的聚合物，优选为 9.0-16.0。

本发明丙烯均聚物特征的熔点 (T_m) 大于或等于 163°C ，ATREF 升温淋洗曲线的峰温 ($T_{\text{peak-atref}}$) 大于或等于 122°C 。二甲苯可溶物含量小于或等于 4wt%。

本发明中高熔体强度的丙烯均聚物，优选地具有以下特征：

(1) 在 230°C ，负载 2.16kg 时的 MFR 为 0.2-10g/10min，优选地为 1.6-6g/10min；

(2) 分子量分布 $M_w/M_n=6-20$ ；

(3) 分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 0.8wt%，优选地大于或等于 1.0wt%；

(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，丙烯均聚物具有以下特征：

(1) 在 230°C ，负载 2.16kg 时的 MFR 为 1.6-6g/10min；

(2) 分子量分布 $M_w/M_n=6-20$ ；

(3) 分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 1.0wt%；

(4) M_{z+1}/M_n 大于或等于 80；

(5) 分子量小于 5 万级分的含量大于或等于 17.5wt%，小于或等于 30%；

(6) 聚合物的分散指数 PI 为 9.0-16.0。

本发明聚合物与现有技术相比，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。

具体实施方式

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。

实施例中聚合物有关数据按以下测试方法获得：

① 热变形温度的检测：按照 ASTM D648-07 检测。

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。

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

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2 mm的薄片。

⑤ 分子量分布(M_w/M_n , M_{z+1}/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IR5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抗氧剂2, 6-二丁基对甲酚), 柱温150°C, 流速1.0ml/min。

⑥ 树脂拉伸强度按ASTM D638-00测量。

⑦ 树脂弯曲强度和弯曲模量按ASTM D790-97测量。

⑧ IZOD缺口冲击强度按ASTM D256-00测量。

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。

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 D5492-2006标准测得的聚合物的冷二甲苯可溶物数据校正。

实施例 1:

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:

(1) 预聚合反应:

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%。

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℃、20min预接触后，连续地加入预聚反应器进行预聚合反应，预聚合在丙烯液相本体环境下进行，温度为15℃，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，二环戊基二甲氧基硅烷流量为0.33g/hr，主催化剂流量为约0.01g/hr。

（2）丙烯的均聚合：

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。

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。

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）。

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。

从第二环管出来的聚合物经过闪蒸分离出丙烯后，经湿氮气去除反应器内催化剂的活性，聚合物经加热干燥，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。将所得粒料按现行相关ASTM标准进行性能测试。

实施例 2：

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。

实施例 3:

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。

实施例 4:

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。

实施例 5:

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）；并且，将第一环管反应器的Al/Si-I调整为60。

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。

表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	m/m	19	45	85	85	60
	第二反应器 Al/Si-II	m/m	9.4	4.2	4.2	4.2	4.2
H ₂ 进料	第一反应器	ppmV	0	230	230	230	230
	第二反应器	ppmV	4500	8500	8500	12000	8500

表2. 实施例聚合物分析结果 (1)

	MFR (g/10min)		特性粘数 (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

表3. 实施例聚合物分析结果 (2)

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 级分含量 (wt%)	M>500万级分 含量 (wt%)	PI
实施例1	5.9	66.5	282.9	511.0	11.2	86.3	17.8	1.86	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5	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: 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

T38f: 湖南长盛石化有限公司生产的聚丙烯

表4. 实施例聚合物物理性能

	MFR	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)	
	g/10min	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			

权 利 要 求 书

1. 一种具有高熔体强度的丙烯均聚物的制备方法，其特征在于，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，在50~100℃的聚合温度下，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催化剂中包括第一外给电子体组分；

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0.2-10 g/10min；

其中，所述第一外给电子体比第二外给电子体的氢调敏感度低。

2. 根据权利要求1所述的制备方法，第一阶段中，Ziegler-Natta催化剂由以下组分组成：（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）之间的比例以钛铝比计为1：10~500（重量比）；组分（2）与组分（3）之间的比例为10~150：1（重量比）；第二阶段中，有机铝组分与补入的第二外给电子体组分间的比例为1~50：1（重量比）。
3. 根据权利要求2所述的制备方法，第一阶段中，调整第一外给电子体组分的用量，使其与有机铝比例为1：15~100（重量比）；第二阶段中，按第一阶段加入的有机铝组分的量确定，补入第二外给电子体组分，使其与有机铝比例为1：2~20（重量比）。
4. 根据权利要求1所述的制备方法，在第一阶段中，氢气含量小于或等于300ppmV。
5. 根据权利要求1所述的制备方法，其中第一外给电子体组分如通式 $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ 所示，式中 R^1 相同或不同，为C₃-C₆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。

6. 根据权利要求1所述的制备方法，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^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， R^7 为 C_1 - C_3 直链脂族基团。
7. 根据权利要求1所述的制备方法，其中第一阶段与第二阶段的产率比为30：70~70：30。
8. 根据权利要求1所述的制备方法，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。
9. 根据权利要求1所述的制备方法，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。
10. 一种具有高熔体强度的丙烯均聚物的制备方法，其特征在于，在两个串联的环管反应器中，进行两阶段丙烯均聚合反应，其中：

第一阶段：Ziegler-Natta催化剂存在下，在50~100℃的聚合温度下，在氢气含量小于或等于300ppmV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催化剂是由以下组分组成：（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）二环戊基二甲氧基硅烷；其中组分（1）与组分（2）之间的比例以钛铝比计为1：10~500（重量比）；组分（2）与组分（3）的比例为10~150：1（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，按第一阶段加入的有机铝组分的量确定，补入四乙氧基硅烷继续进行丙烯的均聚合反应，使其与有机铝比例为1：1~50（重量比）；

最终聚合物的MFR控制为0.2-10 g/10min。

11. 一种具有高熔体强度的丙烯均聚物，其具有以下特征：
 - （1）在230℃，负载2.16kg时的MFR为0.2-10g/10min；
 - （2）分子量分布 $M_w/M_n=6-20$ ；

- (3) 分子量大于500万级分的含量大于或等于0.8wt%;
 - (4) M_{z+1}/M_n 大于或等于70。
- 12. 根据权利要求 11 所述的具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其中分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 1.0wt%。
 - 13. 根据权利要求 12 所述的具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其中分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 1.5wt%。
 - 14. 根据权利要求 11 所述的具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其 M_{z+1}/M_n 大于或等于 80。
 - 15. 根据权利要求 11 所述的具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其在 230℃, 负载 2.16kg 时的 MFR 为 2.5-6g/10min。
 - 16. 根据权利要求 11 所述的具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其中分子量小于 5 万级分的含量大于或等于 15.0wt%, 小于或等于 40%。
 - 17. 根据权利要求 16 所述的具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其中分子量小于 5 万级分的含量大于或等于 17.5wt%, 小于或等于 30%。
 - 18. 根据权利要求 11 所述的具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其特征在于, 聚合物的分散指数 PI 为 6.0-20.0。
 - 19. 一种具有高熔体强度的丙烯均聚物, 其具有以下特征:
 - (1) 在230℃, 负载2.16kg时的MFR为1.6-6g/10min;
 - (2) 分子量分布 $M_w/M_n=6-20$;
 - (3) 分子量大于500万级分的含量大于或等于1.0wt%;
 - (4) M_{z+1}/M_n 大于或等于 80;
 - (5) 分子量小于5万级分的含量大于或等于17.5wt%, 小于或等于30%;
 - (6) 聚合物的分散指数PI为9.0-16.0。
 - 20. 根据权利要求 11-19 中任意一项所述丙烯均聚物可用于制备发泡制品、热成形制品、双向拉伸薄膜、吹塑薄膜及吹塑制品。