

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/04 (2006.01)

C08K 5/43 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580047172.3

[43] 公开日 2008年1月16日

[11] 公开号 CN 101107309A

[22] 申请日 2005.12.9

[21] 申请号 200580047172.3

[30] 优先权

[32] 2004.12.17 [33] US [31] 60/637,105

[86] 国际申请 PCT/US2005/044643 2005.12.9

[87] 国际公布 WO2006/065651 英 2006.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.24

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 W·J·小米尚 T·A·霍根

F·F·马丁内斯 A·C·纽鲍尔

S·科斯特 D·昌 M·卡普尔

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 6 页 说明书 92 页 附图 3 页

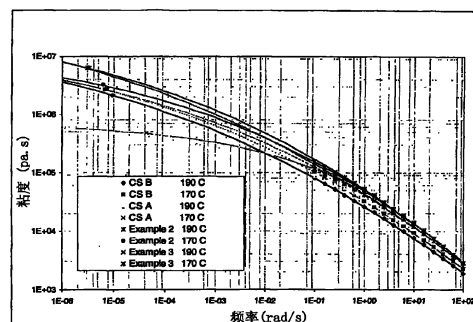
[54] 发明名称

流变改性的、相对高熔体强度聚乙烯组合物及
管材、薄膜、片材以及吹塑制品的加工方法

[57] 摘要

一种聚合物组合物，该组合物含有低分子量 (LMW) 乙烯聚合物组份和与多磺酰叠氮化物相结合的高分子量 (HMW) 乙烯聚合物组份。优选组合物中 LMW 聚乙烯组份和 HMW 聚乙烯组份共结晶使其在薄层分布 (LTD) 曲线上出现一个单峰或一个基本单峰。LMW 乙烯聚合物和 HMW 聚乙烯组份可以是均聚物或乙烯共聚物。优选，这两组份是相同或不同组成 (即，拥有相同或不同的共聚单体) 的乙烯共聚物。一种管材的制备方法，包括选择一种在 LTD 曲线上出现基本单峰的聚合物组合物，在此也描述了含有铬催化的乙烯聚合物、与多磺酰叠氮化物相结合的各种组合物。

本发明和对比实施例样品的
低剪切粘度表征



1. 一种组合物，包含下列组合物的反应产物：
 - (a) 第一种组合物，含有 LMW 聚乙烯组份和 HMW 聚乙烯组份，并且
 - (b) 第二种组合物，含有至少一种偶联量的多磺酰叠氮化物，并且其中第一种组合物在 LTD 曲线上出现一基本单峰，并且其中该组合物在 80⁰C、所施加应力约为 2.4 MPa 下的 PENT 值大于 1,000 小时。

2. 一种加工管材的方法，包括：
 - a) 选择一种在 LTD 曲线上出现一基本单峰的聚合物组合物；
 - b) 用多磺酰叠氮化物偶联该聚合物组合物；并且
 - c) 挤出该聚合物组合物以加工成管材。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该组合物在约 80⁰C 和约 3 MPa 下的 PENT 值大于 3,000 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该组合物在约 80⁰C 和约 3 MPa 下的 PENT 值大于 6,500 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中该组合物的密度约大于 0.940 g/cc，平均分子量范围为 200,000~490,000 g/mol，熔体流动速率比 (I_{21}/I_5) 为 15~50。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中 HMW 聚乙烯组份包括一种选自 C₃~C₁₀ α -烯烃的共聚单体。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中共聚单体的含量范围从大于 0 到 6.0 重量%。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 LMW 聚乙烯组份包括一种选自 $C_3 \sim C_{10}$ α -烯烃的共聚单体。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其中共聚单体的含量范围从大于 0 到 3.0 重量%。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 GPC 测定第一种组合物出现双峰。

11. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 GPC 测定第一种组合物出现多峰。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 HMW 聚乙烯组份占 HMW 组份和 LMW 组份总重量的 48 ~ 67 重量%。

13. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中 LMW 聚乙烯组份占 HMW 组份和 LMW 组份总重量的 33 ~ 52 重量%。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中该组合物具有下列特性:

- 1) 按 ASTM 方法 D-792-03 方法 B 测定其密度至少为 0.94 g/cc;
- 2) 熔体流动速率(I_5) 为 0.2~1.5 g/10 min;
- 3) 熔体流动速率比(I_{21}/I_5) 为 20~50; 并且
- 4) 分子量分布 Mw/Mn 为 15~40; 并且

其中, HMW 聚乙烯组份占该组合物的 30~70 重量%; 按 ASTM 方法 D-792-03 方法 B 测定其密度至少为 0.89 g/cc; 熔体流动速率 (I_2) 为 0.01~ 0.2 g/10 min 并且熔体流动速率比(I_{21}/I_2) 为 20~65; 并且其中, LMW 聚乙烯组份占该组合物的 30~70 重量%; 按 ASTM 方法 D-792-03 方法 B 测定其密度至少为 0.940 g/cc; 熔体流动速率 (I_2) 为 40~2,000 g/10 min 并且熔体流动速率比(I_{21}/I_2) 为 10~65。

15. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中多磺酰叠氮化物的浓度可达 200 μ g/g。

16. 根据权利要求1所述的组合物，其中该组合物用少于 200 $\mu\text{g/g}$ 的多磺酰叠氮化物偶联。

17. 一种吹膜制品，包含至少一种由权利要求1所述组合物制成的组份。

18. 一种管材，包含至少一种由权利要求1所述组合物制成的组份。

19. 根据权利要求18所述的管材，其中该管材的壁厚达4英寸(10.2 cm)。

20. 一种薄膜，包含至少一种由权利要求1所述组合物制成的组份。

21. 根据权利要求20所述的薄膜，其中该组合物用少于 150 $\mu\text{g/g}$ 的多磺酰叠氮化物偶联。

22. 根据权利要求20所述的薄膜，其中，与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的薄膜相比，该薄膜具有较高的落锤冲击强度

23. 根据权利要求20所述的薄膜，其中，与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的薄膜相比，该薄膜具有较大的侧一侧泡膜稳定性。

24. 根据权利要求20所述的薄膜，其中，与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的薄膜相比，该薄膜同时具有较高的落锤冲击强度和较大的侧一侧泡膜稳定性。

25. 根据权利要求17所述的吹膜制品，其中，与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的吹膜制品相比，该吹膜制品具有较高

的拉伸冲击和悬臂梁冲击值，且 ESCR 值至少相等。

26. 根据权利要求 17 所述的吹膜制品，其中，该吹塑制品为瓶、鼓或汽车部件。

27. 一种改善树脂蠕变流动行为的方法，该方法包括将多磺酰叠氮化物与一种组合物反应，该组合物含有 LMW 聚乙烯组份和 HMW 聚乙烯组份，并且其中该组合物在 LTD 曲线上出现一基本单峰，并且

其中，在 80°C、施加应力为 2.4 MPa 时，该反应的组合物具有大于 1,000 小时的 PENT 值。

28. 根据权利要求 27 所述的方法，其中，偶联反应后，剪切速率为 1×10^{-5} rad/s 时，该组合物的熔体粘度是相同剪切速率时聚合物树脂组合物熔体粘度的 2 倍多。

29. 根据权利要求 27 所述的方法，其中，偶联反应后，剪切速率为 1×10^{-5} rad/s 时，该组合物的熔体粘度是相同剪切速率时聚合物树脂组合物熔体粘度的 5 倍多。

30. 根据权利要求 27 所述的方法，其中，偶联反应后，剪切速率为 1×10^{-5} rad/s 时，该组合物的熔体粘度是相同剪切速率时聚合物树脂组合物熔体粘度的 10 倍多。

31. 一种组合物，包含下列组合物的反应产物：

(a) 第一种组合物，含有铬基催化剂体系存在下制备的聚乙烯组份，并且

(b) 第二种组合物，含有至少一种偶联量的多磺酰叠氮化物。

32. 一种制品，包含至少一种由权利要求 31 所述组合物制成的组份。

33. 一种片材，包含至少一种由权利要求 31 所述组合物制成的组

份。

34. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中 GPC 测定聚乙烯组份出现单峰。

35. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份的密度为 0.890~0.975 g/cc。

36. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份的密度为 0.930~0.960 g/cc。

37. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份的 MI2 为 0.01~20g/10 min。

38. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份的 MI2 为 0.1~15g/10 min。

39. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份的 MI21 为 1~50 g/10 min, 并且 MI21/MI2 为 4~200。

40. 根据权利要求 38 所述的组合物, 其中聚乙烯组份的 MI21 为 1~50 g/10 min, 并且 MI21/MI2 为 4~200。

41. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份在此由共聚单体聚合, 共聚单体选自 C₃~C₁₀ 的 α-烯烃。

42. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份在此由一共聚单体聚合, 共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯或 1-辛烯。

43. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中聚乙烯组份在此由共聚单体聚合, 共聚单体选自 1-己烯或 1-辛烯。

44. 根据权利要求 31 所述的组合物,其中,按照 ASTM D 2765-90 测定,组合物的凝胶含量小于 10%。

45. 根据权利要求 31 所述的组合物,其中该组合物用少于 200 $\mu\text{g/g}$ 的多磺酰叠氮化物偶联。

流变改性的、相对高熔体强度聚乙烯组合物及管材、薄膜、片材 以及吹塑制品的加工方法

本发明要求2004年12月17日提交的美国临时申请No. 60/637,105的权益，并在此引入全部作为参考。

本发明涉及相对高熔体强度聚乙烯的偶联(coupling)，特别是用于制备管材、吹塑薄膜、片材、带、纤维以及模塑制品如模压、注塑和吹塑制品的相对高熔体强度聚乙烯的偶联。

聚乙烯管材重量轻、容易操作、并且不易腐蚀。此外，它们的硬度相对较高，因此可以铺设在地下，而且它们的挠性也是其能沿着地下管线并能适应地下流动。由于这些有利特点，近年所用聚乙烯管的数量迅速上升。

除上述所需要的特点外，聚乙烯管还应具有(1) 足够的抗冲性能以耐受安装时以及安装后一定时间的冲击；以及(2) 在气体或水压(特别是，耐环境应力开裂、裂纹缓慢增长、裂纹快速延伸(propagation)以及耐内压蠕变)下具有优良的长期稳定性。进一步，管材加工中，管子的树脂必须具有优良的抗重力流动的垂性以成功挤出大直径、厚壁、壁厚偏差最小的管材。同样的，薄膜树脂需要在挤出性、泡膜稳定性、落锤(dart drop)以及FAR(薄膜表面等级)等方面具有良好的平衡，同时又能以所有商业要求的线速度成功挤出。吹塑制品用树脂需要具有抗下垂性以及硬度与ESCR(耐环境应力开裂)的良好平衡。热成型片材也需要树脂具有良好的抗下垂性和延展性。其他应用中也需要这样的树脂性能。

高分子量(HMW)乙烯均聚物和共聚物一般具有较高的强度和机械性能，包括高拉伸强度、冲击强度和耐穿刺性。然而，伴随这些性能提高的是这些HMW树脂在加工性和挤出性方面的困难。解决这一问题的一种方法是使HMW聚乙烯的分子量分布(MWD)变宽。实现其的一种方法是通过选择催化剂，例如，相比传统的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)(Z-N)催化剂和新的茂金属基催化剂体系，已知铬催化剂

更倾向于生产具有较宽分子量分布的产品。

另一种克服 HMW 聚乙烯加工困难的方法是通过使一种 HMW 聚合物与一种低分子量(LMW)聚合物形成共混物来提高聚合物的 MWD。这样一种配方设计的目的是保留高分子量聚乙烯的优良机械性能，同时由于较低分子量组份的挤出性较好，使得加工性得到改善。例如，美国专利 U.S. 6,458,911 和 U.S. 2002/0042472 A1 公开了一种包含 LMW 组份和 HMW 组份的聚合物共混物的双峰聚乙烯聚合物薄膜树脂。据说该共混物能够成型为高强度薄膜。

如美国专利 U.S. 2003/0065097 所公开的，已开发出各种适用于管材和薄膜应用的高熔体强度聚合物组合物，其包含 HMW 和 LMW 聚乙烯的共混物，该专利在此引为参考。尽管这些组合物具有高熔体强度，在非常低的剪切速率下仍需要较高的熔体粘度。

通过流变改性技术可获得较高的熔体粘度。如在此所用，词语“流变改性”指聚合物熔体粘度的改变，熔体粘度采用蠕变测试和动态机械谱仪(DMS)确定。优选低剪切速率下聚合物的熔体强度或粘度提高，同时维持高剪切速率下聚合物的粘度不变。因此，流变改性的聚合物在低剪切条件下(即采用 DMS 或蠕变测试测定粘度时，剪切速率低于 0.1 rad/s)熔融聚合物拉伸期间具有更好的抗重力流动下垂性或伸展性，并且并不牺牲高剪切(即，剪切速率约为 10 rad/s 和更高)条件下的产量。一般将高分子量品种、长链分支或类似结构引入到聚合物中时，可以观察到熔体强度的提高。

常采用涉及自由基产生(如，使用过氧化物或高能辐射产生自由基)的非选择性化学对聚烯烃进行流变改性。然而，涉及高温下产生自由基的化学反应也会通过断链而使分子量减低，特别是在含有叔氢的聚合物中，如聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯共聚物等。流变改性的另一项技术是通过与多磺酰叠氮化物的反应而使聚合物链偶联在一起，例如，如美国专利 U.S. 6,143,829, US 6,160,029, US 6,359,073, 和 US 6,379,623 所述。

为了使所得制品具有进一步提高的熔体强度特征，使多磺酰叠氮化物与相对高熔体强度聚合物组合物偶联。这种新的高熔体强度聚合物组合物含有 LMW 聚乙烯组份和 HMW 聚乙烯组份，在 Lamella 薄层分布

(LTD)曲线上该聚合物组合物出现一基本单峰，并且按照 ASTM D-1473-97、在约 80⁰C、大约 2.4 MPa 下表征的 PENT (Pennsylvania 缺口测试) 值约大于 1,000 小时。当以管的形式生产时，这种新的树脂组合物可满足或超过 PE 3408 和 PE 100 的工业要求。这种新的树脂组合物可用做目前常规管材生产工艺中所用树脂的直接（简便的）替代品，并且可以加工成工业上常用的各种管径和壁厚的管材。当这种新的树脂被加工成薄膜时，高抗落锤冲击(见 ASTM D- 1709-03 方法 B)薄膜具有良好的挤出性和泡膜稳定性、加工性以及高薄膜外观等级(FAR)。用这种新的树脂组合物可制备性能提高的吹塑制品，这是由于这种新的树脂组合物结合了高熔体强度和抗下垂性（以剪切速率小于 0.1 rad/s 时通过动态机械谱仪(DMS)或蠕变测试测得的粘度来表征），并且在硬度(通过密度、挠曲模量、以及按照 ASTM D-790-03 方法 B 测得的 2% 割线模量来表征)、ESCR(通过 ASTM D-1693-01 方法 B 来表征)和抗冲击性(通过 ASTM D-256-03 方法 A 和 ASTM D-1822-99 来表征)之间具有优良平衡。

特别地，本发明提供一种组合物，包含下列组合物的反应产物：

- (a) 第一种组合物，含有 LMW 聚乙烯组份和 HMW 聚乙烯组份，并且
- (b) 第二种组合物，含有至少一种、偶联量的多磺酰叠氮化物，并且

其中第一种组合物在 LTD 曲线上出现一基本单峰，并且

其中该组合物在 80⁰C、所施加应力为大约 2.4 MPa 下的 PENT 值大于 1,000 小时。

在一实施例中，该组合物的 80⁰C、3MPa 下的 PENT 值大于 3,000 小时，并且优选大于 6,500 小时。

在另一实施例中，该组合物的密度约大于 0.940 g/cc，平均分子量范围为从 200,000~490,000 g/mol，流速比(I₂₁/I₅)为 15~50。

在另一实施例中，HMW 聚乙烯组份包括一种选自 C₃~C₁₀ α-烯烃、特别是 C₃~C₁₀ 脂肪族 α-烯烃的共聚单体。在进一步的实施例中，共聚单体的含量范围从大于 0~6.0 重量%，包括从 0~6.0 重量 %内所有的单个值和子范围。

在另一实施例中,LMW 聚乙烯组份包括一种选自 $C_3 \sim C_{10}$ α -烯烃、特别是 $C_3 \sim C_{10}$ 脂肪族 α -烯烃的共聚单体。在另一实施例中,共聚单体的含量范围从大于 0~3.0 重量%,包括 0~3.0 重量%内所有的单个值和子范围。

在另一实施例中,GPC 测定时第一种组合物出现双峰或多峰。

在另一实施例中,HMW 聚乙烯组份占 HMW 组份和 LMW 组份总重量的 48 ~ 67 重量%。在另一实施例中,LMW 聚乙烯组份占 HMW 组份和 LMW 组份总重量的 33 ~ 52 重量%。

在另一实施例中,该组合物具有下列特性:

- 1) 按 ASTM 方法 D-792-03 方法 B 测定其密度至少为 0.94 g/cc;
- 2) 熔体流动速率(I_5) 为 0.2~1.5 g/10 min;
- 3) 流动速率比(I_{21}/I_5) 为 20~50; 并且
- 4) 分子量分布 M_w/M_n 为 15~40; 并且

其中,HMW 聚乙烯组份占该组合物的 30~70 重量%;按 ASTM 方法 D-792-03 方法 B 测定其密度至少为 0.89 g/cc; 熔体流动速率 (I_2) 为 0.01~ 0.2 g/10 min 并且流动速率比(I_{21}/I_2) 为 20~65; 并且其中, LMW 聚乙烯组份占该组合物的 30~70 重量%;按 ASTM 方法 D-792-03 方法 B 测定其密度至少为 0.940 g/cc; 熔体流动速率 (I_2) 为 40~2,000 g/10 min 并且流动速率比(I_{21}/I_2) 为 10~65。

在另一实施例中,多磺酰叠氮化物的浓度可达 200 μ g/g 并且更优选少于 200 μ g/g。

本发明也提供包含在此所述两个或多个实施例结合物的各种组合物。

本发明也提供一种制品,该制品包含至少一种由本发明的一种组合物制成的组份。这样的制品包括但不限于吹塑制品、管材、薄膜、片材以及其他的制品。

在一实施例中,本发明提供了一种壁厚达 4 英寸 (10.2 cm)或更大的管材。在另一实施例中,本发明提供了一种壁厚小于 4 英寸 (10.2 cm)的管材。

在另一实施例中,本发明提供了一种由一种组合物制成的薄膜,该组合物与小于 150 μ g/g 的多磺酰叠氮化物偶联。在另一实施例中,

与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的薄膜相比，本发明提供了一种具有较高落锤冲击强度的薄膜。在进一步的另一实施例中，与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的薄膜相比，本发明提供了一种具有较大侧—侧(side-to-side)泡膜稳定性的薄膜。在进一步的另一实施例中，与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的薄膜相比，本发明提供了一种同时具有较高落锤冲击强度和较大侧—侧泡膜稳定性的薄膜。

在另一实施例中，与由其他均一、没有偶联剂的聚合物组合物制成的吹塑制品相比，本发明提供了一种拉伸冲击和悬臂梁(Izod)冲击值较高、且 ESCR 值至少相等的吹塑制品。在进一步的实施例中，吹塑制品为瓶、鼓或汽车部件。

本发明也提供一种加工管材的方法，包括：

- a) 选择一种在 LTD 曲线上出现一基本单峰的聚合物组合物；
- b) 使多磺酰叠氮化物与该聚合物组合物偶联；并且
- c) 挤出该聚合物组合物以加工成管材。

本发明也提供一种改善树脂蠕变流动行为的方法，该方法包括将多磺酰叠氮化物与一种组合物反应，该组合物含有 LMW 聚乙烯组份和 HMW 聚乙烯组份，并且其中该组合物在 LTD 曲线上出现一基本单峰，并且，其中在 80°C、施加应力为 2.4 MPa 时，该反应的组合物具有大于 1,000 小时的 PENT 值。在本方法进一步的实施例中，偶联反应后，剪切速率为 1×10^{-5} rad/s 时，该组合物的熔体粘度是相同剪切速率时聚合物树脂组合物熔体粘度的 2 倍多。在本方法进一步的实施例中，偶联反应后，剪切速率为 1×10^{-5} rad/s 时，该组合物的熔体粘度是相同剪切速率时聚合物树脂组合物熔体粘度的 5 倍多。在本方法进一步的实施例中，偶联反应后，剪切速率为 1×10^{-5} rad/s 时，该组合物的熔体粘度是相同剪切速率时聚合物树脂组合物熔体粘度的 10 倍或更多。

本发明也提供一种组合物，包含下列组合物的反应产物：

- (a) 第一种组合物，含有铬基催化剂体系存在下制备的聚乙烯组份，并且
- (b) 第二种组合物，含有至少一种偶联量的多磺酰叠氮化物。

在这种组合物的一个实施例中,经 GPC 测定,聚乙烯组份为单峰。在另一实施例中,聚乙烯组份的密度为从 0.890~0.975 g/cc,并且优选密度为从 0.930~0.960 g/cc。在进一步的另一实施例中,聚乙烯组份的 MI2 为从 0.01~20 g/10 min,并且更优选从 0.1~15 g/10 min。在另一实施例中,聚乙烯组份的 MI21 为从 1~50 g/10 min,并且 MI21/MI2 为 4~200。在进一步的另一实施例中,聚乙烯组份已与共聚单体聚合,共聚单体选自 C₃~C₁₀ 的 α -烯烃、特别是 C₃~C₁₀ 的脂肪族 α -烯烃。在另一实施例中,共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯,并且更优选共聚单体选自 1-己烯和 1-辛烯。在这种组合物的另一实施例中,按照 ASTM D 2765-90 测定,该组合物中的凝胶含量小于 10%,优选小于 5%,更优选小于 2%,并且进一步更优选小于 0.5%。在另一实施例中,该组合物与小于 200 μ g/g 的多磺酰叠氮化物偶联。本发明也提供包含在此所述两个或多个实施例结合物的各种组合物。本发明也提供包含至少一种组份的各种制品,该组份由这样的一种组合物制成,包括但不限于片材如热成型的片材、薄膜、管材、吹塑制品以及其他的制品。这样的一种组合物特别适合于热成型的片材。

图 1 描述了发明树脂和对比树脂的低剪切粘度曲线。

图 2 描述了发明树脂和对比树脂的低剪切粘度曲线。

图 3 描述了发明树脂和对比树脂的 $\tan\delta$ (正切) 曲线。

本发明的实施例提供一种新的聚乙烯组合物,该组合物可用于加工水、油或气体管材以及其他产品,如片材、薄膜、带、纤维、帽和罩,以及模塑加工的模制品,包括吹塑、压缩模塑和注塑。

本发明的实施例提供一种加工水、油或气体管材的方法,该方法包括选择一种在 LTD 曲线上出现一基本单峰的聚合物组合物并且挤出该聚合物组合物以加工成管材。

此新组合物含有 LMW 乙烯聚合物组份和 HMW 乙烯聚合物组份。优选 LMW 组份和 HMW 组份在组合物中共结晶以使其在 LTD 曲线上出现一单峰或一基本单峰。用于 LMW 和 HMW 组份的乙烯聚合物可以是均聚物或是乙烯共聚体(或共聚物)。优选两组份都是相同或不同组成(即,具有相同或不同的共聚单体)的乙烯共聚体(或共聚物)。由

于 LMW 组份和 HMW 组份的 MW 不同，此新组合物的 MWD 出现双峰。单个组份优选具有单峰的 MWD。优选，单个 LMW 和 HMW 组份的分子量不同并且相互有明显区别，这样，混合时，所得组合物具有总体的双峰分子量分布。也可以使用多峰 MWD 的树脂。

本发明聚乙烯组份中所用的共聚单体优选包括 $C_3 \sim C_{20}$ 的脂肪族 α -烯烃，并且更优选 $C_3 \sim C_{10}$ 的脂肪族 α -烯烃。优选共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和 4-甲基-1-戊烯。特别优选的共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯，以及更优选 1-己烯和 1-辛烯。在另一实施例中，聚乙烯组份也可含有至少一种多烯，包括但不限于共轭和非共轭二烯。

在下列说明中，在此公开的所有数字都是近似值，不论是否有词语"约"或"近"与之相连使用。它们可以变化 1%、2 %、5%，并且有时可变化 10~20%。不论何时都公开具有下限 R^L 和上限 R^U 的数据范围，所有数字都落入明确公开的范围内。特别地，明确公开在此范围内的下列数字： $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ，其中 k 是在 1%~100%范围变化、增量为 1%的变量，即 k 为 1%、2 %、3%、4%、5 % 50%、51%、52 % 95%、96%、97%、98%、99%、或 100%。此外，如上所定义的，由两个 R 数字定义的数据范围也明确公开。熔融指数、密度、分子量、 α -烯烃中的碳原子个数以及其他性能的数据范围都在此得以说明。

在此所用的词语"偶联量"指有效偶联聚合物链、但不导致最终聚合物产品显著交联的偶联剂量，如最终聚合物产物中的凝胶含量非常低或没有。

在此所用的词语"聚合物"指均聚物、共聚体(或共聚物)、或三元共聚物。在此所用的词语"聚合物"包括共聚体，例如，那些通过乙烯和一种或多种 $C_3 \sim C_{10}$ 的 α -烯烃共聚所得的(聚合物)或带有一种或多种 $C_4 \sim C_{10}$ 的 α -烯烃的聚丙烯。

在此所用的词语"共聚体"指通过至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。因此，此一般的词语共聚体包括共聚物(通常用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由两种以上的不同类型单体制备的聚合物。

在此所用的词语"乙烯/ α -烯烃"、"乙烯共聚体(或共聚物)"以及类似的词,指含有至少 50 摩尔%乙烯和一种或多种其他共聚单体的乙烯基共聚体。

参照对比例子的总体 MWD,或参照本发明组合物的一个组份的聚合物的 MWD,在此所用的词语"单峰"指在凝胶渗透色谱(GPC)曲线上 MWD 并没有完全显示出多组份聚合物,即, GPC 曲线上没有驼峰、肩峰或尾峰出现或完全可分辨出。换言之,其 DOS (分离程度)为 0 或基本接近于 0。

在此所用的词语"双峰"指 GPC 曲线上 MWD 显示出两个组份的聚合物,其中,相对于其他组份的聚合物的 MWD,一个组份的聚合物可能以一驼峰、肩峰或尾峰出现。

在此所用的词语"多峰"指 GPC 曲线上 MWD 显示出两个以上组份的聚合物,其中,相对于其他组份的聚合物的 MWD,一个组份的聚合物可能以一驼峰、肩峰或尾峰出现。

参照 LMW 组份和 HMW 组份的 MWD,在此所用的词语"可分辨"指在所得 GPC 曲线上两种相应的分子量分布基本没有重叠。即,每一个分子量分布都足够窄,并且它们的平均分子量完全不同,两种组份的 MWD 完全显示出在其 HMW 一侧和 LMW 一侧的基线。换言之, DOS 至少为 1, 优选至少为 2、4、5、7、9 或 10。

在此所用的词语 LTD 指聚合物的薄层厚度 L_c 的分布。

参照 LTD 曲线,在此所用的词语"基本单峰"是指一个峰没有完全显示出两个或多个峰,但是一个"基本单峰"可能不符合高斯分布(Gaussian distribution),可能比高斯分布显示的要更宽,或者是比高斯分布更为平坦的峰。一些基本单峰可能在峰的每一侧都有一拖尾。在一些实施例中,或许可以用不同的方法从数学上将 LTD 曲线上的"基本单峰"分峰成两个或多个成份。在一些实施例中, LTD 曲线上的"基本单峰"遵循下列公式:

$$\frac{P_H - P_L}{P_i} \times 100\% \leq 10\% \quad (1),$$

其中 P_i 为 LTD 曲线上的点,其值(重量百分比分数)在 LTD 曲

线的最高重量分数值 (P_H) 和最低点 (P_L) 之间, L_c 值在 P_i 的 L_c 值和 P_H 的 L_c 值之间。在一些情况下, 这一百分比差异约小于 8%, 或约小于 7%。在一些实施例中, 基本单峰具有近 5%或更小或近 2.5%或更小的差异。当然在一些实施例中, P_i 和 P_H 之间没有点 P_L , 因此, 该百分比差异为 0。

如在此所用, 词语"流变改性"指聚合物熔体粘度的改变, 熔体粘度采用蠕变测试和 DMS 确定。

在此所用的词语"催化剂前驱体" 指, 特别是参照镁/钛型催化剂, 含有钛和镁化合物以及一路易斯碱电子给体的混合物。

词语"惰性取代" 指原子或基团的取代对所需要的反应或所得偶联聚合物的所需性能没有不需要的干扰。

为本发明公开的目的, 其中反应条件有益于制备高分子量聚合物的反应器称为"高分子量反应器"。或者, 其中反应条件有益于制备低分子量聚合物的反应器称为"低分子量反应器"。

在此所用的词语"熔融加工" 指使聚合物软化或熔融的任何方法, 包括但不限于挤出、造粒、吹膜和浇铸、热成型、聚合物以熔融形式混合。

词语"挤出机" 使用其广义含义, 指包括可以挤出粒子或造粒的这样的设备。

在此所用的词语"共混物"或"聚合物共混物" 或类似的词指两种或两种以上聚合物的共混物。这样的共混物可以相混, 也可以不相混。这样的共混物可以出现相分离, 也可以不出现相分离。如透射电子显微镜所确定的, 这样的共混物可以含有一种或多种主要的结构, 也可以不含有。

树脂密度采用阿基米德 (Archimedes) 排水方法 ASTM D 792-03 方法 B 在异丙醇中测定。样品在模制 1 小时内进行测定, 测定前调节异丙醇池在 23°C, 保持 8 分钟以达到热平衡。按照 ASTM D-4703-00 附录 A 模压样品, 约 190°C 处的起始加热期为 5 分钟, 过程 C 的冷却速率为 15°C/min。在压力下将样品冷却到 45°C, 继续冷却直到"冷到可以接触"。

按照 ASTM D- 1238-03 进行熔体流动速率的测定, 条件 190°C/2.16

kg 和条件 19°C/5.0 k, 分别称为 I_2 和 I_5 。熔体流动速率与聚合物的分子量成反比。因此, 分子量越高, 熔体流动速率越低, 尽管该关系不是线性关系。也可以采用更高的重量进行熔体流动速率的测定, 如按照 ASTM D-1238, 条件 190°C/10.0 kg 和条件 190°C/21.6 kg, 分别称为 I_{10} 和 I_{21} 。除非另行说明, 熔体流动速率比 (FRR) 为熔体流动速率 (I_{21}) 与熔体流动速率 (I_2) 的比值。例如, 在一些情形中, FRR 可以表示为 I_{21}/I_5 , 特别是对于较高分子量的聚合物。

给定样品中聚合物细粒的量按照下列方法确定: 将 500 克的聚合物加入到一标准筛网装置中, 该装置由下列美国 (US) 目尺寸的筛网: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (2000 μm , 1000 μm , 500 μm , 250 μm , 125 μm , 75 μm) 和盘组成。使用细度测定器 (Rotap) 或 Gradex 2000 混合器来分离粒子。通过 120 目筛网、并且保留在盘中的原料分级为细粒。采用几何平均值来计算粒子的平均粒径 (APS)。

聚合物的本体密度采用 ASTM D1895-96 (2003 重新核准) 确定。

将挤出所得薄膜与一批参照模标准样相对比来得到 FAR 值, 用于管材和吹塑树脂的厚度都为 1.5 mil (38 μm)。与 1.5 mil (38 μm) 的薄膜标准样相对比, 薄膜树脂可加工到 1 mil 厚度 (25 μm)。标准样可从 Dow Chemical Company 得到 (测试方法 PEG #510 FAR)。对于除了薄膜树脂的所有树脂, 可以采用下列方法。挤出之前, 通过将分别为 0.10%, 0.05 重量% 和 0.08 重量% 的下列添加剂完全混入树脂中来稳定树脂: 硬脂酸钙、硬脂酸锌、以及酚稳定剂、十八烷基-3,5-二-叔-丁基-4 羟基氢化肉桂酸酯, 可从 Ciba Specialty Chemicals 以商品名 Irganox 1076 购得。使用 Model CE-150-20, 38 mm (1.5 英寸) 20:1 L/D, MPM Custom Equipment 的电加热风冷挤出机 (具有 7 段加热区域 (3 机筒, 1 端口, 3 模口)) 来制备薄膜样品。对挤出机更详尽的说明如下:

挤出机制造商: MPM Polymer Systems, Inc.

类型: Low Boy [610 mm (24 英寸) 中心线]

加热器: 电 425°C 控制器

冷却器: 只在加料斗上 (水)

速度: 可变

螺杆制造商: MPM Polymer Systems, Inc.

类型：20: 1 固定到输送段中路的标准低密度聚乙烯螺杆

直径：38 mm (1.5 英寸)

L 与 D 的比：20/1

模口（或口模）制造商：MPM Polymer Systems, Inc.

直径：100 mm (4 英寸)

间隙：30 mil (0.762 μm)

类型：深侧进料

送风机制造商：Buffalo Forge

入口处气流控制阀

出口处气流控制阀

电机：1.5 hp (1120 W), 2 速

送风机和气流之间的气流平衡室

气环制造商：MPM Polymer Systems, Inc.

布局 708

直径：172 mm (6.75 英寸) I. D.

类型：可调口边

塔高：914 mm (36 英寸)

伸缩架长度：343 mm (13.5 英寸)

用于 FAR 测试的挤出条件如下：

螺杆 Neutral

加料斗 Water Full Flow

温度($^{\circ}\text{C}$)

区 1 210

区 2 210

区 3 210

端口 225

适配器 225

模口区 1 225

模口区 2 225

筛网组合，不锈钢，目 40/40

输出:

螺杆速度 65 rpm

吹胀比 2/1

层平铺宽度 12 英寸 (304.8 mm)

凝固线高度 103 英寸 (254 mm)

塔高 36 英寸(914.4 mm)

薄膜等级测试:

压辊速度 254 英尺/min (1.29 m/s)

膜厚 1.5 mil (0.038 μ m)膜厚范围 1.3-1.7 mil (33 - 43.2 μ m)

可调节螺杆速度以得到适当的生产速率。可从气环的较低水平处测定凝固线。可改变压辊速度直到获得 1.5 mil (38 μ m)的膜厚。可按照 ASTM D 374、使用 Federal 刻度指示计测定薄膜的厚度。

挤出机达到热平衡后，就可生产均匀薄膜，截取 3 m 长的薄膜样品。依据每个样品所观察到的最差部分来确定等级。根据薄膜中所观察到的凝胶含量确定该等级，这是关于聚乙烯薄膜中离散缺陷的一个常用词。凝胶可能由高分子量原料（清晰或脱色的、细棉或其他的外部污染，或树脂交叉污染）形成。凝胶是薄膜中所遇到的最普遍的缺陷，并影响大部分的薄膜等级。注意到有其他的缺陷，但一般不包括在薄膜外观值内。在这种评价期间，如果需要，用一批高密度薄膜标准样做参照。所给出的值以 10 个单位为增量，范围为从+50 (最好)到-50 (最差)。

在此报告的所有结果都经由 TA Instruments Model Q1000 DSC 得到，该仪器备有 RCS (冷冻冷却系统) 冷却附件和动取样器。整个过程都使用氮气除氧，气流速率为 50 ml/min。在 175 $^{\circ}$ C 下施压，最大压力为 1500 psi (10.3 MPa)，压样品 15 秒，将样品压成薄膜，然后在大气压下用空气冷却至室温。使用纸孔打孔机将约 3 ~10 mg 的材料裁剪成直径 6 mm 的圆盘，称重至最接近 0.001 mg，置于一轻的铝盘(ca 50 mg)

中，然后卷曲合拢。采用下列温度曲线研究样品的热行为：将样品快速加热到180°C，等温维持3分钟以消除以前的热历史。然后以10°C/min的冷却速度将样品冷却到-40°C并在-40°C维持3分钟。然后以10°C/min的加热速度将样品加热到150°C，记录冷却和第二次的加热曲线。

LTD 曲线指重量百分比随薄层厚度 L_c 变化的关系图。其他的信息可见 U.S. 4,981,760 和 U.S. 2004/0034169 A1，在此它们全部引为参考。

按下列方式得到 LTD 数据并分析。可直接从所制备的聚乙烯产品上截取样品。从管壁、薄膜或 PENT 测试用板上取 DSC 样。也可以从粒子上取样以深入观察造粒条件对 LTD 的影响。如果加工工艺并没有产生一致的冷却/凝固曲线，则从产品的不同部位取样以反映这些差异。这一点在挤出管材时可能很重要，如果管材通过冷凝水从外侧向内侧冷却，这样造成冷却速度从管壁外侧向内侧降低。为了反映这些差异，从管壁的外层、中间和内层至少要取 3 个样。通过 DSC，采用加热速度为 10°C/min，分析约 10 mg 样品。为了更好地比较分子量变化引起的不同，如下校准样品的凝固历史：在 190°C 的 DSC 样品固定器内使样品熔融、然后以 20°C/min 的速度冷却到 30°C，使样品再结晶，以此消除 DSC 曲线上的误差，这种误差由先前加工工艺所造成、可能被观察到。

采用三步程序，首先，从 30°C 到 190°C、以 10°C/min 的加热速度扫描样品，以此确定产品如管材或薄膜的 LTD。所得 LTD 的特征与材料的变量和加工条件有关。将样品在 190°C 维持 1 分钟以使分子链完全松弛。第二步，以 20°C/min 的冷却速度将样品从 190°C 冷却到 30°C，在控制条件下使样品再结晶。温度在 30°C 保持 1 分钟。第三步，以 10°C/min 的速度加热样品以确定再结晶样品的 LTD。通过消除加工因素，将该 LTD 用于研究材料变量的影响。首先，将 DSC 的熔融峰积分 (integrate)。记录熔融温度和熔融峰相应的积分区域面积。将熔融温度用于计算聚乙烯结晶的薄层厚度 l ，按照公知的汤姆森-吉布斯 (Thomson-Gibbs) 公式从熔融点 T_m 计算：

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l \cdot \Delta h_m} \right) \quad (1),$$

其中, T_m^0 为无限结晶的平衡熔点, σ_e 为基准平面的表面自有能, Δh_m 为每单位体积的熔解焓。在 Die Makromolekulare Chemie, 1968, 113, 1-22, Illers 和 Hendus 用实验方法确定了公式 (1) 中的常数。然后, 可从熔点 T_m (K) 如下计算薄层厚度 L_c (nm):

$$L_c = \frac{0.62 - 414.2}{414.2 - T_m} \quad (2).$$

对于从 DSC 熔融峰上给定的熔融温度, 可从公式 (2) 得到相应的薄层厚度。Zhou, Hongi 和 Wilkes 在 Polymer, vol. 38, issue 23 (1997) 中讨论了薄层厚度的分布, 他们所公开的内容在此引为参考。熔融峰的积分区域面积用来计算给定薄层厚度结晶的差示重量百分比。假设 DSC 熔融峰的区域面积 ΔH_i 与这一区域面积内薄层结晶的重量百分比成正比。因此, 厚度为 $L_{c,i}$ 的薄层的差示重量百分比 wt% 可按公式 (3) 如下确定:

$$wt\%(L_{c,i}) = \frac{d(\Delta H_i) / \Delta H_{total}}{d(L_c)} \quad (3).$$

由积分区域面积得来的重量百分比随薄层厚度变化的关系图给出了 LTD 曲线。此外, 可用熔融峰的总熔融热来确定结晶度。下面讨论详细的数据分析过程。由如上所述步骤得到 LTD 曲线, 根据重均(Mw)和数均(Mn)分子量、厚度平均值 L_t 以及数量平均值 L_n , 对该 LTD 曲线的分析可以类推到 MWD 或多分散指数(PDI)的分析。因此, 由公式 (4) 和 (5) 定义薄层厚度如下:

$$L_t = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} \frac{\Delta H_i}{\Delta H} \quad (4),$$

$$L_c = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H} \right) / L_{c,i}} \quad (5).$$

多分散指数(PDI = MWD = Mw/Mn)给出关于分子量分布的信息，与多分散指数(PDI)类似，因此由公式(6)给出薄层分散指数 LDI:

$$LDI = \frac{L_t}{L_n} \quad (6).$$

因此，LDI 是 LTD 曲线宽度的定量表征。

采用下列步骤确定不同聚合物组合物分子结构。色谱系统包括 Waters (Millford, MA) 150°C 高温凝胶渗透色谱，备有精确检测器 (Amherst, MA) 2-角激光光散射检测器 Model 2040。该 15° 角的光散射检测器用于计算的目的。使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3 和 4-道 Viscotek 数据处理器 DM400 进行数据采集。系统备有来自 Polymer Laboratories 的在线溶剂脱气装置。

圆盘传送室在 140°C 下操作，柱子在 150°C 下操作。所用的色谱柱为 4 根 Shodex HT 806M 300 mm, 13µm 柱子和 1 根 Shodex HT803M 150 mm, 12 µm 柱子。所用的溶剂为 1,2,4 三氯苯。样品制备成浓度为 50 毫升溶剂中 0.1 克聚合物。色谱分析用溶剂和样品制备用溶剂都含有 200 µg/g 的丁基化羟基甲苯(BHT)。两种溶剂源都用氮气喷射。聚乙烯样品在 160°C 缓慢搅拌 4 小时。所用注入体积为 200 微升，流速为 0.67 毫升/分钟。

采用 21 种窄分子量分布的聚苯乙烯标样对 GPC 柱系统进行校准，标样的分子量范围为 580 ~ 8,400,000 g/mol，安排在 6 种“调和 (cocktail)”混合物中，单个分子量样品之间至少可多次分离。标样购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000 g/mol 的聚苯乙烯标样，在 50 毫升溶剂中溶 0.025 克标样；对于分子量小于 1,000,000 g/mol 的聚苯乙烯标样，在 50 毫升溶剂中溶 0.05 克标样，以此制备聚苯乙烯标样。聚苯乙烯标样在 80°C 下、缓慢搅拌 30 分钟溶解。为了减少降解，首先用窄分布的标样混合物校准，

并且按照最高分子量组份降低的顺序进行。采用公式 8 (如 Williams 和 Ward 在 J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 中所述) 将聚苯乙烯标样的峰值分子量转换成聚乙烯的分子量:

$$M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (8)$$

其中 M 为分子量, A 的值为 0.41, B 等于 1.0。

以与 Balke, Mourey 等 (Mourey 和 Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992) 以及 Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)) 相一致的方法做确定多级检测器偏移的系统方法 (Systematic Approach), 将两级检测器的对数 (log) 结果从 Dow 宽分布的聚苯乙烯 1683 优化成窄分布的标准色谱柱校准结果, 该结果采用自主开发的软件 (in-house software) 从窄分布的标准校准曲线得到。以与 Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) 和 Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions. Elsevier, Oxford, NY (1987)) 发表的相一致的方法得到用于确定偏移的分子量数据。从样品的折光指数范围和折光指数检测器刻度值得到确定分子量所用的总体注入浓度, 折光指数检测器刻度值来自分子量为 115,000 g/mol 的聚乙烯均聚物, 可参照 NIST 聚乙烯均聚物标准 1475 测得。假设色谱分析浓度足够低, 可消除强调的第二维力系数 (Virial coefficient) 的影响(浓度对分子量的影响)。

采用自主开发的软件计算分子量。假设折光仪的信号与重量分数成正比, 可按照下列公式计算数均分子量、重均分子量和 z-均分子量。在下列等式中, 基线差减的折光仪信号可直接用重量分数替代。注意分子量可以由常规的校准曲线得到, 或从光散射对折光仪的比率得到绝对分子量。一种改进的 z-均分子量估算方法是, 可替代基线差减的光散射信号用于如下公式 (9) 中产物的重均分子量和重量分数:

$$\begin{aligned} \text{a) } \frac{1}{M_n} &= \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i (w f_i / M_i)} & \text{b) } \frac{1}{M_w} &= \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i} \\ \text{c) } \frac{1}{M_z} &= \frac{\sum_i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i (w f_i * M_i)} \end{aligned} \quad (9)$$

在此所用的词语"双峰"指 GPC 曲线上的 MWD 显示出两个组份的聚合物, 其中, 相对于其他组份的聚合物的 MWD, 一个组份的聚合物甚至可能以一驼峰、肩峰或尾峰出现。可以将双峰 MWD 分峰为两个组份: LMW 组份和 HMW 组份。分峰后, 可得到每个组份的半高处峰宽 (WAHM) 和平均分子量(M_w)。然后, 可根据如下公式 10 计算这两组份之间的分离度(DOS):

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L} \quad (10),$$

其中, M_w^H 和 M_w^L 分别为 HMW 组份和 LMW 组份的重均分子量, $WAHM^H$ 和 $WAHM^L$ 分别为 HMW 组份和 LMW 组份分峰分子量分布曲线的半高处峰宽。新的组合物的 DOS 约为 0.01 或更高。在一些实施例中, DOS 约高于 0.05、0.1、0.5 或 0.8, 优选双峰组份的 DOS 至少约为 1 或更高。例如, DOS 至少为 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 或 5.0。在一些实施例中, DOS 在约为 5.0 到约为 100 之间, 在约为 100 到约为 500 之间, 或在约为 500 到约为 1,000 之间, 应注意到 DOS 可以是上述范围内的任何数字。在其他的实施例中, DOS 超过 1,000。

在一些实施例中, 双峰分布可用升温淋洗分级(一般缩写为 "TREF")数据中最高温度峰的重量分数来表征, 例如, 如 Wild 等在 Journal of Polymer Science. Polv. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982), 在美国专利 U.S. 4,798,081 (Hazlitt 等), 或在美国专利 U.S. 5,089,321 (Chum 等)中所述, 所有公开的内容都在此引为参考。对应于最高温度峰的重量分数指高密度分数, 因为它不含有或没有短链支化。因此, 保留分数指短链支化(SCB)分数, 因为它表示含有几乎所有、聚合物固有的短链支化的分数。这一分数也是低密度分数。

在分析级的升温淋洗分级分析中 (如美国专利 U.S. 4,798,081 所述, 在此缩写为 "ATREF"), 将需要分析的组合物溶解在适当的热溶剂 (例如, 1,2,4 三氯苯)中, 并通过缓慢降低温度使其在含有惰性载体 (例如, 不锈钢球)的色谱柱中结晶。色谱柱配有红外检测器和差示粘度计 (DV)检测器。缓慢提高淋洗溶剂(1,2,4 三氯苯)的温度, 从色谱柱中淋出结晶的聚合物样品, 以此得到 ATREF-DV 色谱分析曲线。在 WO

99/14271 中进一步详细说明了这种 ATREF-DV 方法, 所公开的内容在此都引为参考。WO 99/14271 也说明了一种用于多组份聚合物共混物组合物的适当的分峰技术。ATREF 曲线也常称为短链支化分布 (SCBD), 因为它表示共聚单体(例如己烯)如何均匀地分布在整个样品中, 在这种情形下, 淋洗温度降低时, 共聚单体含量提高。折光指数检测器提供短链分布的信息, 差示粘度计检测器提供粘均分子量的估算值。上述讨论可见 L. G. Hazlitt, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Poly. Symp.* 45, 25-37 (1990), 在此引为参考。

树脂的膨胀采用 Dow Lab Swell 方法测定, 该方法包括测定挤出的聚合物线通过一预定的距离 230 mm 所需要的时间。采用 GÖttfert Rheograph 2003 (配有 12 mm 机筒, 并配有 10 L/D 的毛细管模口) 进行测定。测定在 190°C、两固定剪切速率 (分别为 300 s⁻¹ 和 1,000 s⁻¹) 的条件下进行。树脂膨胀的越多, 自由线末端通过的越慢, 通过 230 mm 的距离所需的时间就越长。膨胀以如 t300 and t1000 (s) 这样的值报告。

将样品模压成一圆片用于流变测定。将样品压成 0.071 " (1.8 mm) 后的片, 以此制备圆片, 随后将该圆片裁剪成 1 英寸 (25.4 mm) 的圆片。模压的过程如下: 在 365°F (185°C)、100 psi (689 kPa) 下压 5 min; 在 365°F (185°C)、1500 psi (10.3 MPa) 下压 3 min; 以 27°F (15°C)/min 的速度冷却到环境温度(约为 23°C)。

在 ARES I (Advanced Rheometric Expansion System 先进流变仪膨胀系统) 流变仪上测定树脂的流变性。ARES 是一种应变控制的流变仪。旋转驱动器(伺服电动机)以应变的形式向样品施加剪切变形。作为回应, 样品产生扭矩, 此扭矩可由传感器测定。应变和扭矩用来计算动态机械性能, 如模量和粘性。使用平行板装置、在恒定应变(5%)和温度(190°C)下, 在熔融态测定样品的粘弹性随频率变化(0.01~500 s⁻¹) 的关系。使用 Rheometrics Orchestrator 软件 (v. 6.5.8) 确定树脂的储能模量(G')、损耗模量(G'')、tanδ、以及复合粘度(η*)。

使用 25mm 的平行板固定器, 在 Rheometrics SR5000 上, 以应力控制模式进行低剪切流变的表征。这种几何类型优选圆锥和圆盘型, 因为样品装填期间它只要求最小的挤压流, 故可减少残余应力。

在 170°C 和 190°C 下进行蠕变测试。为了加速额定应力的松弛,

平行板之间的间隙为 0 后，将温度升至 220°C，样品加载（约 5 分钟），然后降温到测试温度。在 20 Pa 的应力下进行蠕变测试，这是最好的折衷方法以获得良好的信噪比(S/N)，同时保持在线性(低形变)区域。记录不同时间的形变，时间可达 30,000 s，或直到粘度变平（不变），表明已达到稳定状态。使用 Rheometrics Orchestrator 软件 (v. 6.5.8)的自动特性确定稳态的粘度，重复测试几次，直到稳态粘度的标准偏差降至 4%以下。

动态机械谱仪 (DMS)，也叫做频谱扫描，第一次发生蠕变的前后都进行应力控制模式下的测试以检查降解。角频率从 0.1 rad/s 变化到 100 rad/s，应力大小为 1000 Pa，这相应于应变大小在 0.1% (在 100 rad/s 下)和 10% (在 0.1rad/s 下)之间。可以得出稳定性较好的结论。关于随后的测试，只在蠕变测试后进行 DMS 测试以避免引入因剪切历史而带来的干扰。

蠕变的稳态数据点与 DMS 的粘度曲线相结合以将剪切速率的可行范围向下扩展至 10^{-6} 1/s，并用 4-参数的 Carreau-Yasuda 模型拟合：

$$\eta = c_1(1 + (c_2x)^{c_3})^{(c_4-1)/c_3} \quad (11).$$

抗氧化剂，如 Irgafos 168 和 Irganox 1010 常用于保护聚合物，避免热和/或氧化降解。Irganox 1010 为四(亚甲基 (3,5-二-叔-丁基-4 羟基氢化肉硅酸)，可从 Ciba Geigy Inc.购得。Irgafos 168 为三 (2,4 二-叔-丁基苯基) 亚磷酸盐，可从 Aldrich Chemical Company 购得。

样品制备：使用配有 1.0 mm 筛网的 Retsch Model ZM100 研磨机将聚烯烃粒料研磨成粉。1.0 mm 筛网得到平均粒径为 0.5 mm 的粒子。研磨前，粒料和研磨机都用液氮冷却。将约 2 克的聚合物放入聚苯乙烯杯中，加入约 50 mL 的液氮使聚合物冷却。将约 50 mL 的液氮倒进研磨机的漏斗中使机械部件冷却，然后从聚苯乙烯杯中将液体和粒料倒进研磨机中。

萃取：用 40 ml 的二硫化碳(CS₂)萃取 5 克的粉末，用自动摇动器（摇床或混合器）摇动 72 小时。从清澈、透明的较低层 CS₂ 萃取液中取 5 ml 萃取液，并在缓缓流动的干燥氮气流下干燥。所得残余物在蒸汽浴中稍微加热使其溶解在 5 ml 的异丙醇中，冷却并使用 0.2μm 的注

射过滤器将其过滤到 HPLC 样品瓶内，并采用 HPLC 按照下列步骤进行分析。

HPLC 仪器为 HP 1090，可从 Hewlett-Packard Inc.购得，配有 Keystone Scientific 的 Thermo Hypersil 柱。柱子填充为 Waters Spherisorb ODS 2.。柱子的尺寸为 150 × 4.6 mm，孔径 80 埃，粒径为 3 μ m。最初的溶剂为 30%的水和 70%的乙腈组成的混合物。10 分钟时，加入 100%的乙腈，然后在 15 分钟时，加入 80%的乙腈和 20%的异丙醇组成的混合物。流速为 1 ml 每分钟时，总的时间为 20 分钟。监测 276 nm 的波长。

在异丙醇中补充已知浓度的添加剂(约 0.03g 每 100 ml)，以此进行每种添加剂的校准。对于氧化的 Irgafos 168，通过用过量的过氧化氢氧化 Irgafos 168 的标准异丙醇溶液 1 小时来进行校准。

样品制备：使用配有 1.0 mm 筛网的 Retsch Model ZM100 研磨机将聚烯烃粒料研磨成粉。1.0 mm 筛网得到平均粒径为 0.5 mm 的粒子。研磨前，粒料和研磨机都用液氮冷却。将约 2 克的聚合物放入聚苯乙烯杯中，加入约 50 mL 的液氮使聚合物冷却。将约 50 mL 的液氮倒进研磨机的漏斗中使机械部件冷却，然后从聚苯乙烯杯中将液体和粒料倒进研磨机中。

萃取：采用配有溶剂控制器的 Dionex Model 200 加速溶剂萃取器 (Accelerated Solvent Extractor (ASE))从粉末聚合物中萃取双磺酰叠氮化物 (bis-sulfonyl azide (BSA))，副产物为 4,4'-二羟苯磺胺 (4,4'-dioxymbenzenesulphonamide (SA))。将约 0.5 g 的粉末聚合物放入萃取器的套筒 (thimble, 可从 Dionex 购得) 中，然后用小玻璃球装填套筒至离顶部约 3/4 处。搅拌所装物质并将套筒置于 ASE 上的 11 mL 池子(cell)中。ASE 的条件如下：压力 1500 psi (10.3 MPa), 120°C, 预热设置到 1 分钟，静置时间设置到 5 分钟，冲洗体积设置到 150%，冲洗时间设置到 60 秒，循环次数 = 3，池子体积= 11 mL，收集瓶体积 60 mL，萃取体积约为 30 mL。溶剂为 95 重量%异丙醇和 5 重量%环己烷组成的混合液。

萃取后，萃取液立即用 0.45 μ m 的注射过滤器(25 mm, CR PTFE 获自 Acrodisc)过滤，然后在柔缓的干燥氮气气流下蒸发干燥。将所得残

余物立即溶解在 0.5 mL 的乙腈中，然后溶在 0.5 mL 的纳米级纯水（nanopure water）中。为使 HPLC 中 SA 出现良好峰型，这种溶解技术是必要的。用 0.2 μ m 的注射过滤器 (13 MM, LC 13 PVDV 可从 Acrodisc 购得)将溶液过滤到 HPLC 自动样品瓶中。重要的是萃取过程结束后立即进行 HPLC 分析以使 BSA 的分解降至最低。

通过 HPLC 分析 BSA 和 SA 的条件如下：

Agilent 1100 四级泵

流动相： A: 水

B: 甲醇

C: 无

D: 乙腈

梯度程序

时间 (min)	%A	%B	%C	%D	流速 (mL/min)
0.0	58	2	0	40	0.75
1.0	58	2	0	40	0.75
2.0	40	20	0	40	0.75
9.0	40	20	0	40	0.75
9.1	2	2	0	96	0.75

停止时间: 15 min

流经时间: 10 min

柱子: Zorbax SB-Phenyl

长度: 15 cm

直径: 3.0 mm

密封圈直径: 3.5 μ m

自动取样器: Agilent 1100 自动取样器，注射体积= 10 μ L

检测器: Agilent 1100 DAD UVVis 吸收检测器

波长: 254 nm

数据采集: Agilent Chemstation

起始峰宽: 0.087 min

通过样品（用 BSA 标记的样品和已知标样）保留时间的比较进行 BSA 峰的确证检测的估计范围为 50 份每十亿分之一(parts per billion), ppb, ng/g。测定 BSA 的含量在 2 和 20 份每百万分之一(parts per million), ppm, $\mu\text{g/g}$, 精确度约为 10 % 相对标准偏差(RSD)。

使用波长色散 X-射线荧光 (XRF), 通过测定聚合物中总的硫含量可间接确定聚乙烯树脂中磺酰叠氮化物偶联剂的含量。采用 XRF 基本参数分析, 用总的硫含量来表征具有不同含量叠氮化物的树脂。使用油标准样品中的 NIST 痕量硫来校准基本参数软件。从这些表征的聚乙烯树脂中, 可在 X-射线谱仪上得到线性校准曲线, 覆盖范围为 10~42 ppm 的硫。表征和未知分析之前, 使用平板压力器或等同物, 在足以使聚合物熔融的温度下, 将 10 g 的树脂模压成 50 mm 的板。隔几天后用 RSD 百分比为 1.67 和估计 95% 置信区间为 0.763 来评价精确度。

聚乙烯和聚丙烯中 Al 和 Ti 的分析可由 X-射线荧光 (XRF) 或诱导偶合等离子(ICP)原子发射来确定。Al 含量超过 $10\mu\text{g/g}$ 以及 Ti 含量超过 $1\mu\text{g/g}$ 时, 两种技术都给出相对结果, 但是含量低于上述浓度时, 优选 ICP 分析。对于 XRF 分析, 使用平板压力器或等同物, 在足以使聚合物熔融的温度下, 将 10 g 的聚合物模压成 50 mm 的板。使用由 ICP 分析表征过的聚合物标准样来校准波长色散 XRF 谱仪。对于 ICP 分析, 在马弗 (muffle) 炉内, 在 500°C 、硫酸中, 将 4 g 的聚合物烧成灰烬, 残余物在热的王水中消融。稀释到 20 g 后, 进行 ICP 分析。使用 NIST 痕量水标准样来校准 ICP。根据浓度, 由 XRF 和 ICP 分析的 Al 和 Ti 的相对标准偏差或精确度(RSD 百分比) 一般小于 5%。采用上述制备方法, 由 ICP 分析的 Al 和 Ti 的量的极值为 $0.25\mu\text{g/g}$, 但是可通过提高该过程中所用聚合物的重量而得到降低。

按照 ASTM D-746 程序 A, 使用 Tinius Olsen 脆性点测试仪 (Brittle Point Tester) 测定脆性温度, 对于固定器类型 A, 使用样品类型 1, 用扭矩 per Note 8 拧紧。热传递介质为甲醇或异丙醇。

按照 ASTM D-3350-02, 采用 DSC 技术测定热稳定性。热稳定性也称作氧化感应时间(Oxidation Induction Time), 随时间而失效, 在 210°C 下测定。

按照 ISO 9080, 使用 1 英寸、标准尺寸比例(SDR = 直径 / 最小

壁厚) = 11 的管状样品测定最小要求强度等级(MRS)。此管状样品用已知内压密封并浸在一指定温度的水池中。

测定 5%应变时的挠曲模量 (Flexural Modulus) 以及 1 %和 2%应变时的正切模量 (Secant Moduli) 以表征树脂的硬度, ASTM D 790-99 方法 B 的测试速度为 0.5 英寸/min (13 mm/min)。按照 ASTM D-4703-00, 附录 1 模压样品, 在约 190°C 时的起始加热期为 5 min, 并且程序 C 的冷却速度为 15°C/min。在压力下将样品冷却到 45°C, 继续冷却直到“冷到可以接触”。

按照 ASTM D-638-03 测定屈服时的拉伸强度和断裂伸长。两种测量都在 23°C、硬型 IV 样品上进行, 这种样品按 ASTM D 4703-00, 附录 A- 1 模压, 在约 190°C 时的起始加热期为 5 min, 并且程序 C 的冷却速度为 15°C/min。在压力下将样品冷却到 45°C, 继续冷却直到“冷到可以接触”。

按照 ASTM F- 2231-02a, 使用 ASTM F-1473-01 的模压样品 (除了厚度为 2 mm 且缺口深度为 1.5 mm) 测定快速裂纹增长。测试机器的温度为 23°C。

按照 ASTM F-1473-97 所述的下列步骤, 在 80°C 和 2.4 MPa 下 (除非另行说明) 进行 Pennsylvania 缺口实验 (Notch Test) (PENT), 一种慢裂纹增长实验。在 PENT 方法中, 在炉子内, 在温度控制良好的条件下, 向单边缺口实验样品施加恒定载荷。用计时器测定断裂的时间, 并用显微镜或刻度规测定断裂的速率。缺口深度一般约为样品厚度的 35%, 缺口的宽度可从约 15mm 变动到约 25 mm。而且, 根据样品的宽度, 侧面凹槽可从约 0.5mm 变动到约 1.0 mm。

PENT 实验中, 将新的剃刀刀刃以小于 0.25mm/min 的速度压进样品中, 以此形成样品上的缺口。速度小于 0.25mm/min 可避免缺口尖损坏, 还可提供合理的、较短的形成缺口的时间。形成缺口的速度约大于 525 $\mu\text{m}/\text{min}$ 时, 断裂时间大大提高。侧面凹槽形成缺口的速度并不特别重要。设备应确保缺口和侧面凹槽在同一平面。

测试期间, 应小心以保证样品夹具安排妥当。为此, 夹具应与样品的纵轴对直和对中。夹样品期间, 缺口不应被样品的弯曲或扭曲而活化。可使用一对直夹具以帮助适当的夹住样品、对直夹具并避免弯

曲或扭曲样品。此外，夹具应有锯齿面以防止滑动，并且夹具的两端应距离缺口至少 10 mm。

测试设备可以是一直接加载装置或一杠杆加载装置。已发现一比例为 5:1 的杠杆是非常方便的。夹具可通过扣环（具有一通常作用，即施加的载荷为纯的张力）连到加载机器上。施加的应力是基于非缺口的横截面积的，施加的应力值依赖于测试温度，推荐值为能尽可能快产生粗暴断裂的值。较高的应力产生韧性断裂，较低的应力延长测试时间。对于聚乙烯样品，脆性断裂的最大应力，所施加的应力在温度为 23, 42, 50, 80°C 时应有的值分别为 5.6, 4.6, 4.2 和 2.4 MPa。通常，在特定的测试温度下，此缓慢裂纹增长脆性断裂的应力应低于屈服点的一半，温度应控制在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内。不推荐聚乙烯的测试温度高于 80°C，因为这样测试期间，会发生很大的形态变化。一般，依据测试温度，过去的温度变化 1°C 将会改变断裂时间 10~15 %。改进 80°C 时的 PENT 测试，在管材样品的测试中施加的应力为 3.0 MPa。这表示与通常所能接受的应力加载相比，需要更多的断开实验。

如 ASTM-D 1693-01 方法 B，测定树脂的耐环境应力开裂(ESCR)。按照 ASTM D 4703-00 附录 A 模压样品，在约 190°C 时的起始加热期为 5 min，并且程序 C 的冷却速度为 15°C/min。在压力下将样品冷却到 45°C，继续冷却直到“冷到可以接触”。

在这种测试中，树脂对通过开裂（而发生）的机械断裂的敏感性在恒定应变条件、以及存在裂纹加速剂如肥皂、润湿剂等的情况下测定。在缺口样品上、在 10%（体积百分比）的 Igepal CO-630（销售商 Rhone-Poulec, NJ）水溶液中进行测定，维持温度为 50°C。每次测试评价 10 个样品，树脂的 ESCR 值以 F_{50} 报告，即，从几率曲线图上计算的 50%断裂时间。

根据 ASTM D 256-03 方法 A，使用带有 200 英寸-磅负荷摆锤的缺口手动冲击(Tinius Olsen Izod Manual Impact)装置，在 23°C 和 -40°C 下测定缺口模压板的缺口冲击强度(ft.lb/in)。

如 ASTM D 1822-99，使用带有 2 英尺-磅(0.276 m kg)负荷摆锤的、Testing Machines Inc. 的 Tensile Impact Model 43-02，对类型 SA 模压板进行拉伸冲击(ft lb/in)测试，模压板没有孔，带有 3/8 英寸 (9.5 mm)

的宽扣环。

如 ASTM D 4703-00, 附录 A, 制备缺口和拉伸模压板, 在约 190°C 时的起始加热期为 5 min 并且程序 C 的冷却速度为 15°C/min。在压力下将样品冷却到 45°C, 继续冷却直到“冷到可以接触”。

按照 ASTM D 1709-04, 方法 A, 通过阶梯技术(staircase technique) 进行落锤冲击测试, 锤落到薄膜样品周围, 使用的薄膜样品厚度为 0.5 mil (13µm) 和 1.0 mil (25 µm)。从清洁模口边缘吹出薄膜至少 3 min 后自吹膜线上取样以避免出现刮痕。为避免老化的影响, 在取样 1 小时内测定落锤冲击。

在 Davis 标准 2.5 英寸 (63.5mm) 24/1 L/D 挤出线上挤出管材, 该挤出线备有用于加工的管状模口, 名义上为 1 英寸 (25.4 mm) IPS (铁管尺寸) 管。在 McQuire 进料器/混料器系统内, 将树脂与碳黑母料预混, 然后气体输送至一重量测量进料器中。在下面的实施例中给出温度分布和所有的加工条件, 采用真空测量方法测定管子尺寸。使用额外的冷却水槽以使管子完全固化, 冷却水温度约为 10°C, 使用变速牵引器, 牵引器在恒速条件下运行时可用于管子尺寸测试。将出口管切成 18 英寸 (457.2 mm)长用于静水爆破实验。

按照 ASTM D 1598-99, ASTM D 2837-02, ISO 1 167 和 ISO 9080, 在表 1 规定的温度和时间下测定管子的爆破性能。

薄膜线的速度 (ft/min (m/s)) 刚好小于断裂的速度时测定泡膜稳定性。断裂之前, 薄膜线速度越快, 表明泡膜稳定性越高。泡膜稳定性的丧失指不能控制泡膜, 以及不能形成具有优良规格 (厚度) 均一性的薄膜。在下列吹膜线上 (可从 Hosokawa Alpine Corporation 购得), 在下列条件下测定泡膜稳定性:

挤出机的情况

机筒区 1	390°F	(199°C)
机筒区 2	400°F	(204 °C)
适配器底部	400°F	(204°C)
适配器顶部	410°F	(210 °C)
底部模口	410°F	(210 °C)
中间模口	410°F	(210°C)

顶部模口	410°F	(210 °C)
产出速率	100 lb/h	(45.4 kg/h)
吹胀比	(BUR) 4:1	
颈高	32 英寸	(0.81 m)
凝固线高度	42 英寸	(1.07 m)
熔融温度	410°F	(210 °C)
层平铺宽度	25.25 英寸	(0.64 m)
薄膜厚度	0.5 mil	(13 μm)

吹膜设备说明

Alpine HS50S 固定挤出系统

- 50 mm 21:1 L/D 凹槽进料挤出机
- 60 HP (44742 W) DC 驱动
- 挤出机有圆柱型过滤交换器
- 带有 9 RKC 温度控制器的标准控制仪表板 Alpine Die BF 10-25
- 12 螺旋设计
- 插入以补充 100 mm 模口直径，以此配齐

Alpine 气环 HK 300

- 单环设计
- 100 mm 模口直径的气环
- 7.5 HP (5593 W)鼓风机，带有变速 AC 驱动

泡膜标度 Iris Model KI 10-65

- 层平铺宽度(LFW) 范围 7~39 英寸 (0.178~0.991 m)

Alpine 输出 Model A8

- 带有硬木条侧导轨的下落架
- 最大 LFW: 31 英寸(0.787 m)
- 滚轴面宽: 35 英寸(0.889 m)
- 最大输出速度: 500 英尺/min (2.54 m/s)

- 4 惰轮滚轴

Alpine 表面卷绕器 Model WS 8

- 最大 LFW: 31 英寸(0.787 m)
- 滚轴面宽: 35 英寸(0.889 m)
- 最大线速: 500 英尺/min (2.54 m/s)
- 自动切断

除非另行说明, 采用重量进料计量。在 100 lb/h (45.4 kg/h) 产出速率和 82.5 英尺/min (0.42 m/s) 卷绕速度下开始并建立吹膜和卷绕, 颈高为 32.0 英寸(0.81 m), 层平铺(宽度)值(lay flat value)为 24.5 英寸(0.622 m), 对称泡膜所生产的膜厚约为 1.0 mil (25 μm)。保持该条件至少 20 分钟, 此后, 如前所述, 取 10 英尺(3.05 m)的样品用来评定 FAR。然后将牵引速度(haul-off speed)提高到 165 英尺/min (0.84 m/s), 使薄膜厚度降低到 0.5 mil (13 μm)。为避免起皱, 将膜收到卷筒上, 收集至少 8 个落锤冲击测试的样品, 颈高和层平铺宽度都保持不变。至少运行 3 分钟后, 采集样品, 用一清洁模口边采集样品以免出现划痕。继续保持 100 lb/h (45.4 kg/h) 产出速率、165 ft/min (0.84 m/s) 牵引速度(haul-off speed)、32.0 in (0.81 m) 颈高和 24.5 in (0.622 m) 层平铺宽度以及 0.5 mil 薄膜厚度 (13 μm) 的条件, 在此过程中目视观察吹出的泡膜有无螺旋状不稳定或泡膜直径波动。如有必要, 记录挤出机所需的安培数及挤出机压力。即使可能会观察到泡膜抖动, 只要没有观察到上述情况, 就可以认为泡膜是稳定的。

螺旋状不稳定包括泡膜直径沿泡膜以螺旋方式缩小。泡膜直径波动包括较大和较小的直径交替出现。

还考察了垂直泡膜稳定性。进一步, 将挤出机维持在 100 lb/h (45.4 kg/h) 的恒定产出速率下, 同时增大牵引速度使薄膜厚度减小, 直到泡膜变得不稳定, 或是观察到颈高波动或颈高增大或减小为止, 以此测定最大泡膜稳定性。以约 10 ft/min (0.05 m/s) 的增量提高牵引速度, 同时调整气环鼓风机设置以维持颈高不变, 直到观察到(泡膜的)垂直波动为止。将波动幅度大于 4 英寸 (100 mm) 处的牵引速度记为垂直泡

膜稳定性值，该值以 ft/min 或 m/s 记录。

在适用于管材的实施例中，HMW 组份具有的熔体流动速率 I_2 (190 °C, 2.16 kg 重量, ASTM 1238-03) 范围为 0.001~1.0g/10 分钟。在一些实施例中， I_2 熔体流动速率范围为 0.01~0.2 g/10 分钟。在一些实施例中，该熔体流动速率小于或等于 0.1 g/10 分钟，优选该组份的特征为：具有的 I_2 为从 0.001~0.1 g/10 分钟，更优选从 0.005~0.05 g/10 分钟，最优选从 0.0085~0.017 g/10 分钟。在此包括和公开从 0.001~1.0 g/10 分钟(I_2)的所有单个值和子范围。熔体流动速率 I_{21} (190 °C, 21.6 kg 重量, ASTM 1238-03) 可在 0.20~5.0 g/10 分钟的范围内，并优选在 0.25~4 g/10 分钟的范围内。在一些实施例中，熔体流动速率范围为 0.25~1.00 g/10 分钟。在另一些实施例中，熔体流动速率范围为 0.28~0.6 g/10 分钟，在另外的实施例中，熔体流动速率范围为 0.3~0.5 g/10 分钟。在此包括和公开从 0.20~5.0 g/10 min(I_{21})的所有单个值和子范围。聚合物的熔体流动速率比 I_{21}/I_2 可在 20~65 的范围内，优选在 22 ~50 的范围内，更优选在 23~40 的范围内，最优选在 23~35 的范围内。在此包括和公开从 20~65(I_{21}/I_2)的所有单个值和子范围。

HMW 组份的 M_w 优选在 100,000~600,000 g/mol (由凝胶渗透色谱测定)的范围内，更优选在 250,000~500,000 g/mol 的范围内，最优选在 260,000~450,000 g/mol 的范围内。在此包括和公开从 100,000~600,000 g/mol(M_w)的所有单个值和子范围。优选 HMW 组份的 M_w/M_n 相对较窄一些，即，优选 HMW 组份的 M_w/M_n 小于 8、更优选小于或等于 7.5、最优选在 3~7 的范围内，特别是在 3.5~6.5 的范围内。在此包括和公开从 3~8(M_w/M_n)的所有单个值和子范围。

一般 HMW 组份的密度低于 LMW 组份的密度，如下所述。HMW 组份的密度通常在 0.890~0.945 g/cc (ASTM 792-03)的范围内，优选在 0.910~0.940 的范围内。在一些实施例中，该密度在 0.915~0.935 g/cc 的范围内，优选在 0.920~0.932 g/cc 的范围内，最优选在 0.924~0.932 g/cc 的范围内。在此包括和公开从 0.890~0.945 的所有单个值和子范围。

在适合吹膜的实施例中，优选高分子量聚合物组份的熔体流动速率 I_{21} 在 0.01~50 g/10 min 的范围内，优选从 0.2~12 g/10 min，更优选

从 0.2~1 g/10 min, 最优选从 0.2~0.5 g/10 min。在此包括和公开从 0.01~50 g/10 min(I_{21})的所有单个值和子范围。优选熔体流动速率比 I_{21}/I_5 至少为 6, 优选至少为 7, 优选最高可达 15, 更优选最高为 12。优选这种聚合物的分子量 M_w (由凝胶渗透色谱测定)在 135,000 ~ 445,000 g/mol 的范围内, 更优选从 200,000~440,000, 最优选从 250,000~435,000。在此包括和公开从 135,000~445,000 g/mol(M_w)的所有单个值和子范围。优选该聚合物的密度至少为 0.860 g/cc, 优选在 0.890~0.940 g/cc 的范围内, 更优选在 0.920~0.932 g/cc 的范围内。在此包括和公开从 0.860~0.940 g/cc 的所有单个值和子范围。

在一适用于吹塑制品的实施例中, 优选高分子量聚合物组份的熔体流动速率 I_{21} 在 0.01~50 g/10 min 的范围内, 优选从 0.1~12 g/10 min, 更优选从 0.2~1.0g/10 min, 最优选从 0.15~0.8 g/10 min。在此包括和公开从 0.01~50g/10 min(I_{21})的所有单个值和子范围。熔体流动速率比 I_{21}/I_2 可在 20~65 的范围内, 优选在 20~40 的范围内。在此包括和公开从 20~65(I_{21}/I_2)的所有单个值和子范围。优选该聚合物的密度至少为 0.860 g/cc, 优选在 0.890 ~0.980 g/cc 的范围内, 更优选在 0.920 ~ 0.980 g/cc 的范围内。在此包括和公开从 0.860~0.980 g/cc 的所有单个值和子范围。

在一个适用于管材的实施例中, 优选低分子量聚合物组份具有的熔体流动速率 I_2 在 40~2000 g/10 min 的范围内, 优选该组份具有的特征为: 具有的熔体流动速率 I_2 为 80~1200 g/10 min, 更优选从 400~1100 g/10 min, 最优选从 600~1000 g/10 min。在一些实施例中, 熔体流动速率在 500~1000 g/10 min 的范围内。在此包括和公开从 40~2000 g/10 min(I_2)的所有单个值和子范围。该聚合物或共聚物的熔体流动速率比 I_{21}/I_2 可在 10~65 的范围内, 优选从 15~60, 或 20 到 50。在一些实施例中, 熔体流动速率比为从 22~40。在此包括和公开从 10~65(I_{21}/I_2)的所有单个值和子范围。

优选该 LMW 组份的 M_w 小于 100,000 g/mol。优选该 LMW 组份的 M_w 在 10,000~40,000 g/mol 的范围内, 更优选在 15,000~35,000 的范围内。在一些实施例中, LMW 组份的 M_w 范围为 25,000~31,000 g/mol。在此包括和公开从 10,000~40,000 g/mol(M_w)的所有单个值和

子范围。优选该 LMW 组份的 M_w/M_n 小于 5, 更优选在 1.5~4.8, 或 2~4.6 的范围内, 最优选在 3.2~4.5 的范围内。在一些实施例中, M_w/M_n 在 2.5~3.5, 或 2.7~3.1 的范围内。在此包括和公开从 1.5~5(M_w/M_n)的所有单个值和子范围。

一般该 LMW 组份为较高密度的组份。该聚合物或共聚物的密度可在 0.940~0.980 g/cc 的范围内, 优选在 0.945~0.975 g/cc 的范围内, 更优选在 0.968~0.975 g/cc 的范围内。在一些实施例中, 该 LMW 组份的密度为从 0.955~0.965 g/cc。在此包括和公开从 0.940~0.980 g/cc 的所有单个值和子范围。优选将该 LMW 组份保持在最高密度, 从而使该组份与 HMW 组份之间的 Δ 密度差达到最大。

在适用于吹膜的实施例中, 低分子量聚合物组份的熔体流动速率 I_2 在 0.5~3000 g/10 min 的范围内, 优选在 1~1000 g/10 min 的范围内, 在此包括和公开从 0.5~3000 g/10 min(I_2)的所有单个值和子范围。这种聚合物的熔体流动速率比 I_{21}/I_5 可在 5~25 的范围内, 优选为 6~12。在此包括和公开从 5~25(I_{21}/I_5)的所有单个值和子范围。这种聚合物的分子量 M_w (由凝胶渗透色谱(GPC)测定)通常在 15,800~55,000 g/mol 的范围内。在此包括和公开从 15,800~55,000 g/mol(M_w)的所有单个值和子范围。这种聚合物的密度至少为 0.900 g/cc, 优选从 0.940~0.975 g/cc, 更优选从 0.960~0.975 g/cc。在此包括和公开从 0.900~0.975 g/cc 的所有单个值和子范围。优选将该 LMW 组份保持在最高密度, 从而使该组份与 HMW 组份之间的 Δ 密度差达到最大。

在适用于吹塑制品的实施例中, 优选该 LMW 组份的熔体流动速率 I_2 在 40~2000 g/10 min 的范围内, 优选该组份具有的特征为: 具有的熔体流动速率 I_2 为 100~1500 g/10 min, 更优选从 400~1200 g/10 min。在此包括和公开从 40~2000 g/10 min(I_2)的所有单个值和子范围。这种聚合物或共聚物的熔体流动速率比 I_{21}/I_2 可在 20~65 的范围内, 优选从 20~40。在此包括和公开从 20~65(I_{21}/I_2)的所有单个值和子范围。该 LMW 组份的密度可在 0.940~0.980 g/cc 的范围内, 优选在 0.960~0.975g/cc 的范围内。在此包括和公开从 0.940~0.980 g/cc 的所有单个值和子范围。优选将该 LMW 组份保持在最高密度, 从而使该组份与 HMW 组份之间的 Δ 密度差达到最大。

在适用于管材的实施例中，共混物或最终产物具有的熔体流动速率 $I_5(190^\circ\text{C}, 5.0 \text{ kg})$ 可在 $0.01 \sim 2.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ 的范围内，优选该组份具有的熔体流动速率 I_5 在 $0.05 \sim 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ 的范围内。在一些实施例中，该组合物的 I_5 为从 $0.1 \sim 0.9 \text{ g}/10 \text{ min}$ ，优选在 $0.01 \sim 0.5 \text{ g}/10 \text{ min}$ 的范围内，更优选从 $0.05 \sim 0.45 \text{ g}/10 \text{ min}$ 。在此包括和公开从 $0.01 \sim 2.0 \text{ g}/10 \text{ min}(I_5)$ 的所有单个值和子范围。其熔体流动速率 I_{21} 在 $2 \sim 50 \text{ g}/10 \text{ min}$ 的范围内。在一些实施例中，该共混物具有的 I_{21} 在 $3 \sim 20 \text{ g}/10 \text{ min}$ 的范围内，优选在 $4 \sim 10 \text{ g}/10 \text{ min}$ 的范围内。在此包括和公开从 $2 \sim 50 \text{ g}/10 \text{ min}(I_{21})$ 的所有单个值和子范围。该共混物的熔体流动速率比 I_{21}/I_5 可在 $10 \sim 50$ 的范围内，优选在 $15 \sim 45$ 的范围内，或在 $20 \sim 42$ 的范围内。在此包括和公开从 $10 \sim 50(I_{21}/I_5)$ 的所有单个值和子范围。

该共混物的分子量 M_w 通常在 $200,000 \sim 490,000 \text{ g/mol}$ 的范围内。在此包括和公开从 $200,000 \sim 490,000 \text{ g/mol}(M_w)$ 的所有单个值和子范围。在一些实施例中，该共混物具有宽的双峰分子量分布。宽分子量分布反映在 M_w/M_n 比为 $15 \sim 48$ ，优选为 $18 \sim 45$ ，最优选为 $20 \sim 40$ 。在此包括和公开从 $15 \sim 48(M_w/M_n)$ 的所有单个值和子范围。

聚乙烯组合物还具有的特征为：具有的总体密度大于或等于 0.940 g/cc ，优选在 $0.940 \sim 0.962 \text{ g/cc}$ 的范围内，更优选在 $0.944 \sim 0.960 \text{ g/cc}$ 的范围内，最优选在 $0.945 \sim 0.955 \text{ g/cc}$ 的范围内。在此包括和公开从 $0.940 \sim 0.962 \text{ g/cc}$ 的所有单个值和子范围。

高分子量反应器中制备的聚合物或共聚物与低分子量反应器中制备的聚合物或共聚物的重量比称为聚合物组合物的“分率 (split)”。在一些实施例中，在此所述的聚合物组合物的分率可在 $0.8:1 \sim 2.3:1$ 的范围内，优选在 $0.9:1 \sim 1.9:1$ 的范围内。最优分率为 $1.2:1 \sim 1.6:1$ 。在一些实施例中，该分率为 $1.0:1 \sim 2.0:1$ 。在此包括和公开从 $0.8:1 \sim 2.3:1$ 的所有单个值和子范围。

该分率实质上还可通过共混物组合物中 HMW 组份与 LMW 组份的重量百分比而得以反映。根据 HMW 组份和 LMW 组份的总重量，组合物中含有的 HMW 聚合物组份可为 $0.5 \sim 99.5\%$ 。在此包括和公开从 $0.5 \sim 99.5\%$ (HMW 组份) 的所有单个值和子范围。在一些实施例中，该组合物含有从 $65 \sim 35\%$ (重量百分比)、更优选从 $62 \sim 45\%$ (重量百

分比)的HMW(聚)乙烯组份。同样,根据HMW组份和LMW组份的总重量,该聚合物组合物可含有从0.5~99.5%(重量百分比)的LMW组份。在一些实施例中,这种新颖的组合物含有从35~65%(重量百分比)、优选从38~55%(重量百分比)的LMW高密度乙烯均聚物组份。在此包括和公开从0.5~99.5%(重量百分比)(LMW组份)的所有单个值和子范围。

或者,这种新颖组合物具有的特征为:具有的 M_{V1}/M_{V2} 比小于或等于0.8,优选小于或等于0.6,更优选小于或等于0.4。如使用ATREF-DV分析(详情见WO 99/14271所述,所公开的内容在此引为参考)测定,其中的 M_{V1} 为LMW、高密度组份的粘均分子量, M_{V2} 为HMW聚合物(或共聚体)组份的粘均分子量。WO 99/14271还说明了一种可用于多组份聚合物共混物组合物的合适的分峰技术。

在一优选实施例中,本发明的组合物并不包含丙烯均聚物或丙烯-基共聚体。如在此所用,词语"丙烯-基共聚体"指含有至少50摩尔%丙烯(在此指聚合了的丙烯)的丙烯共聚体。

在适合于吹膜的实施例中,高分子量反应器中制备的聚合物(或共聚物)与低分子量反应器中制备的聚合物(或共聚物)的重量比可在从30:70~70:30的范围内,并优选在从40:60~60:40的范围内,在此包括和公开从30:70~70:30的所有单个值和子范围。该共混物的密度至少为0.940 g/cc,并优选在从0.945~0.960g/cc的范围内。在此包括和公开从0.945~0.960g/cc的所有单个值和子范围。从第二反应器产出的共混物或最终产物具有的熔体流动速率 I_5 可在0.2~1.5 g/10 min的范围内,优选从0.25~1.0 g/10 min。在此包括和公开从0.2~1.5 g/10 min (I_5)的所有单个值和子范围。熔体流动速率比 I_{21}/I_5 在从20~50的范围内,优选从24~45。在此包括和公开从20~50 (I_{21}/I_5)的所有单个值和子范围。一般,最终产物的分子量Mw在从90,000~420,000 g/mol的范围内。在此包括和公开从90,000~420,000 g/mol(Mw)的所有单个值和子范围。堆积密度可在从18~30磅/立方英尺的范围内,并且优选大于22磅/立方英尺(分别为288, 481和352 kg/m³)。在此包括和公开从18~30磅/立方英尺的所有单个值和子范围。该共混物具有宽分子量分布,即,如已提到的,具有多峰的特征。该宽分子量分布反映在PDI

(Mw/Mn)上的比值为 15~48, 优选 18~45。在此包括和公开从 15~48(Mw/Mn)的所有单个值和子范围。

在适用于吹塑制品的实施例中, 共混物或最终产物具有的熔体流动速率 I_5 (190°C, 5.0 kg) 可在 0.01~5.0 g/10 min 的范围内, 优选在 0.05~5.0 g/10 min 的范围内, 更优选在 0.1~2.0 g/10 min 的范围内。在此包括和公开从 0.01~5.0 g/10 min(I_5)的所有单个值和子范围。熔体流动速率 I_{21} 的范围为从 2~60 g/10 min, 优选从 3~40 g/10 min, 更优选从 4~15 g/10 min。在此包括和公开从 2~60 g/10 min(I_2)的所有单个值和子范围。该共混物的熔体流动速率比 I_{21}/I_5 可在 10~50 的范围内, 优选在 15~48 的范围内, 更优选在 15~42 的范围内。在此包括和公开从 10~50 (I_{21}/I_5)的所有单个值和子范围。这种树脂组合物还具有的特征是: 具有的总体密度大于或等于 0.940 g/cc, 优选在 0.940~0.980 g/cc 的范围内, 更优选从 0.950~0.975 g/cc。在此包括和公开从 0.940~0.980 g/cc 的所有单个值和子范围。该组合物含有 75~35 重量%、更优选从 70~40 重量%的 HMW 组份。在此包括和公开从 75~35%的所有单个值和子范围。

在一实施例中, 高分子量组份和/或低分子量组份是非均匀支化的共聚体, 一般由齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta) 型催化剂生产, 并且在共聚体的分子中含有非均匀分布的共聚单体。

在另一实施例中, 高分子量组份和/或低分子量组份是均匀支化的线性或基本线性乙烯共聚体或共聚物。

词语"线性乙烯/ α -烯烃聚合物"表示没有长链支化的聚合物, 例如采用均一支化(即, 均匀支化)分布聚合工艺(例如, U.S. Pat. No. 3,645,992 (Elston), 所公开的内容在此全部引为参考)制备的线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物, 以及那些在给定共聚体分子中共聚单体无规分布的聚合物, 其中在共聚体内基本上所有的共聚体分子都具有相同的乙烯/共聚单体比。这是与非均匀支化共聚体相对比的, 这种共聚体一般由齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta) 型催化剂生产, 并且在共聚体的分子中含有非均匀分布的共聚单体。词语"线性乙烯/ α -烯烃聚合物"并不指高压支化的聚乙烯, 本领域技术人员已知这种聚乙烯具有大量的长链支化链。

基本线性的乙烯共聚物或共聚体(也称为"SLEPs")是特别优选的。

“基本线性”指聚合物具有长链支化取代的骨架，骨架上每 1000 个碳原子有 0.01 到 3 个长链支链，优选每 1000 个碳原子有 0.01 到 1 个长链支链，并且更优选每 1000 个碳原子有 0.05 到 1 个长链支链。

本发明的基本线性乙烯/ α -烯烃共聚体可见美国专利 No. 5,272,236 和 美国专利 No. 5,278,272 所述，每一专利都在此全部引为参考。有用的基本线性乙烯/ α -烯烃共聚体是那些在给定共聚体分子中共聚单体无规分布的共聚体，其中在共聚体内基本上所有的共聚体分子都具有相同的乙烯/共聚单体比。与非均匀支化的线性乙烯聚合物相对(或不同)(该聚合物具有两个或多个熔融峰)，这种基本线性乙烯/ α -烯烃共聚体还具有一单个的熔融峰。

在一实施例中，该乙烯共聚体的共聚单体均匀分布，这使聚合物部分的共聚单体含量(忽略共聚体的分子量范围)变化到小于 10 重量%，优选小于 8 重量%，更优选小于 5 重量%，进一步更优选小于 2 重量%。

SLEPs 的特征为具有窄分子量分布 (MWD)和窄短链支化分布 (SCBD)，并且可如美国专利 5,272,236 和 5,278,272 (两项专利的相关部分都在此引为参考)所述来制备。由于 SLEPs 的窄 MWD 和窄 SCBD 以及长链支化(LCB)，SLEPs 显示出突出的物理性能。在一实施例中，该 MWD 为从 1~5，优选从 1.5~4，并且更优选从 2~3。

美国专利 5,272,236 (栏 5, 行 67 到栏 6, 行 28) 描述说明了 SLEP 的生产，通过一连续控制的聚合工艺，采用至少一个反应器，但是允许是多级反应器，在足够的聚合温度和压力下生产具有所需性能的 SLEP。优选通过一溶液聚合工艺、在 20°C~250°C 的温度下、使用限定几何构型催化剂技术进行聚合。适合的限定几何构型催化剂公开在美国专利 5,272,236 中的栏 6, 行 29 到栏 13, 行 50。

优选的 SLEP 具有许多独特特征，其中之一为乙烯含量在 20 和 90 重量%之间，更优选在 30 和 89 重量%之间，在包含一种或多种共聚单体间达到了平衡。乙烯和共聚单体的含量根据 SLEP 的重量而定，选择其含量以得到 100 重量%的总单体含量。链长达到 6 个碳原子时，可采用 C-13 NMR 谱仪测定 SLEP 共聚单体的含量。

最终聚合产物聚合物组合物是流变改性的，也称为是偶联的，通过如美国专利 6,521,306（在此引为参考）所公开的多功能磺酰叠氮化物偶联。

为改进流变性，在此也指"偶联"，使用流变改性量的多磺酰叠氮化物，流变改性量即为可有效提高聚合物低剪切粘度(剪切速率 $< 0.1 \text{ rad/s}$)的多磺酰叠氮化物的量，与起始原料聚合物相比，优选聚合物的低剪切粘度(在 $< 0.1 \text{ rad/s}$)提高至少约 5%，但是多磺酰叠氮化物的量少于交联量，交联量即为足以产生少于 1 重量%凝胶的多磺酰叠氮化物的量，凝胶含量按照 ASTM D 2765-程序 A 测定。本领域的技术人员会认识到足以提高低剪切粘度并产生少于约 1 重量%凝胶的叠氮化物的量依赖于所用叠氮化物和聚合物的分子量：当多磺酰叠氮化物的分子量为 200~2000 g/mol 时，根据聚合物的总重量，优选多磺酰叠氮化物的量少于 5%，更优选少于 2%，最优选少于 1 重量%。为获得可测定量的流变改性，根据聚合物的总量，优选多磺酰叠氮化物的量至少为 0.0025 重量%，更优选至少为 0.005 重量%，最优选至少为 0.01 重量%。

聚物流变改性加工见下文更多的详述。

与过去几代的工业标准 ASTM PE 3408 材料相比，从在此所述的聚合物所制备的管材具有至少为 1,000 小时的 PENT 值。2.4 MPa 下，一些管材的 PENT 值大于 5000 小时，并可达到 25,000 小时或更高。与 ASTM D2513-99 中要求最严格的气体管材相比，PENT 值为 25,000 小时的管材具有 250 倍高的缓慢裂纹增长(SCG)抵抗力。3.0 MPa 下，一些管材的 PENT 值大于 1,000 小时，并可达到 11,000 小时、15,000 小时或更高。一些由在此所述的聚乙烯制备的管材符合 PE 100 树脂（该树脂具有 100 年的外推寿命）的要求，并且通过 ISO 9080-99 验证在 20°C 下具有 250 年的寿命。在 S-4 测试中，在临界温度 T_c 和临界压力 P_c 下，管材还具有较高的快速裂纹增长性能，按照 ISO 13477 确定 T_c 和 P_c 。在 60°C 和 80°C、至少 6.3 MPa 和 4.0 MPa 下，按照 Plastics Pipe Institute (PPI)技术报告（Technical Report）TR-3，列出爆破特性性能(按所需应力分类)。

如实施例所示，在非常低的剪切下，即蠕变流动的条件下，偶联的聚合物组合物具有令人惊奇的高粘度。蠕变流动粘度可获得近乎 10

倍的提高，而其他的產品或加工方法特征基本不出现这一点。

典型的、可用于制备共混物的过渡金属催化剂体系为：镁/钛基的催化剂体系，这些体系可通过 U.S. 4,302,565 中所述的催化剂体系来示例说明；钒基催化剂体系，如 U.S. 4,508,842，U.S. 5,332,793，U.S. 5,342,907 和 U.S. 5,410,003 中所述的那些体系；以及茂金属催化剂体系，如 U.S. 4,937,299，U.S. 5,317,036，和 U.S. 5,527,752 中所述的那些体系。使用硅-铝载体钼氧化物的催化剂体系也是有用的。用于制备本发明共混物组份的优选催化剂体系为齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂体系和茂金属催化剂体系。

在一些实施例中，制备本发明组合物过程中所用的优选催化剂为镁/钛型催化剂。特别地，对于本发明的气相聚合，催化剂由电子给体溶剂中含有镁和钛氯化物的前驱体制得。常常将这种溶液沉积在一多孔催化剂载体上，或者加入填料，随后喷雾干燥，这可为粒子提供额外的机械强度。从任何一种载体方法得到的固体粒子常稀释调成淤浆，得到高粘度的混合物，然后用做催化剂的前驱体。示例性的催化剂类型见 US 6,187,866 和 US 5,290,745 中所述，两专利的全部内容都在此引为参考。也可使用沉淀/催化的催化剂体系，如 US 6,511,935 和 US 6,248,831 中所述的那些体系，两专利的全部内容都在此引为参考。

优选这种催化剂前驱体的分子式为： $Mg_dTi(OR)_e X_f(ED)_g$ ，其中 R 为脂肪族或芳香族的、含有 1~14 个碳原子的烃自由基，或为 COR'，其中 R' 为脂肪族或芳香族的烃自由基（该自由基含有 1~14 个碳原子）；每一个 OR 基团可相同或不同；X 为独立的氯、溴或碘；ED 为电子给体；d 为 0.5~56；e 为 0、1 或 2；f 为 2~116，g>2 并可达 $1.5*d+3$ 。该前驱体可由钛化合物、镁化合物和电子给体制得。

电子给体为有机路易斯碱，在 0°C~200°C 的温度范围内为液体，镁和钛的化合物可以溶在其中。有时电子给体化合物也称为路易斯碱。电子给体可以是脂肪族或芳香族羧酸的烷基酯、脂肪酮、脂肪胺、脂肪醇、烷基或环烷基醚、或它们的混合物，每一电子给体都含有 2~20 个碳原子。在这些电子给体中，优选含有 2~20 个碳原子的烷基或环烷基醚；二烷基、二芳基、以及含有 3~20 个碳原子的烷基芳基酮；以及烷基、烷氧基、和含有 2~20 个碳原子的烷基和芳基羧酸的烷基

烷氧基酯。最优选的电子给体为四氢呋喃。其他适合电子给体的例子为甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醚、二氧六环、二-n-丙基醚、二丁基醚、乙醇、1-丁醇、甲酸乙酯、乙酸甲酯、茴香酸乙酯、碳酸乙烯酯、四氢吡喃、以及丙酸乙酯。

开始可使用大量过量的电子给体以得到钛化合物和电子给体的反应产物，最终的催化剂前驱体含有约 1 摩尔到约 20 摩尔的电子给体每摩尔钛化合物，并且优选约 1 摩尔到 10 摩尔的电子给体每摩尔钛化合物。

因为催化剂起着聚合物增长的模板作用，故将催化剂前驱体转化成固体很重要，所得到的固体具有适当的粒径和形状对生产具有相对较窄尺寸分布、细粒少且流动性好的聚合物粒子也很重要。尽管是这种路易斯碱溶液，镁和钛的化合物可以浸泡到多孔载体上并干燥成一固体催化剂，但是还是优选将这种溶液通过喷雾干燥转化成固体催化剂，每一种方法因此都可形成“载体催化剂前驱体”。

然后，优选将喷雾干燥催化剂产物放到矿物油浆液中。该碳氢化合物浆液稀释液的粘度足够低，这使该浆液可方便地泵送通过预活化设备，并最终进入聚合反应器。使用淤浆催化剂加料器加入催化剂。在商用反应体系中，一般使用螺杆泵，如 Moyno 泵，而双活塞注射泵一般用于中试级反应体系，其中催化剂流速小于或等于 $10 \text{ cm}^3/\text{hour}$ ($2.78 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$) 的浆液速度。

将一种共催化剂或活化剂也加入到反应器中以使聚合有效进行，需要通过其他的共催化剂完成活化以获得完全的活性。完成活化一般在聚合反应器中进行，尽管也可以使用 EP 1,200,483 所述的技术。

常规使用的共催化剂，也是还原剂，包含铝的化合物，但是锂、钠和钾、碱土金属的化合物、以及其他的不是铝的土金属都是可行的。该化合物通常是氢化物、有机金属或卤化合物，丁基锂和丁基镁是其他不是铝的有用化合物的例子。

一种活化剂化合物，常与任意的钛基催化剂前驱体一起使用，它的分子式为 $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$ ，其中每一个 X 为独立的氯、溴、碘或 OR'；每一个 R 和 R' 都独立的为饱和脂肪族、含有 1~14 个碳原子的烃基自由基；b 为 0~1.5；c 为 0 或 1；并且 $a+b+c=3$ 。优选的活化剂包括烷基

铝的单-和二氯化物,其中每一个烷基自由基含有1~6个碳原子和三烷基铝,例子为二乙基铝氯化物和三-n-己基铝。每摩尔电子给体使用约0.10~10摩尔、并优选0.15~2.5摩尔的活化剂。活化剂与钛的摩尔比在1:1~10:1的范围内,并且优选在2:1~5:1的范围内。

烷基铝共催化剂可以分子式 R_3Al 或 R_2AlX 来表示,其中每一个R都独立为烷基、环烷基、芳基、或氢;至少一个R为烷基;并且可以结合两个或三个R自由基以形成杂环结构。每一个R,都是一个烷基自由基,可以含有1~20碳原子,并且优选含有1~10碳原子。X为卤素,优选为氯、溴或碘。烷基铝化合物的例子如下:三异丁基铝,三-n-己基铝、二-异丁基-铝氢化物、二己基铝氢化物、二-异丁基己基铝、异丁基二己基铝、三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三-n-丁基铝、三辛基铝、三癸基铝、三-十二烷基铝、三苄基铝、三苯基铝、三萘基铝、三甲苯基铝、二丁基铝氯化物、二乙基铝氯化物、以及三氯化二乙基铝。共催化剂化合物也可用做活化剂和改性剂。

可在聚合前和/或聚合物期间将活化剂加入到前驱体中。在一程序中,前驱体在聚合之前完全活化。在另一程序中,聚合前将前驱体部分活化,在反应器中再完全活化。使用改性剂而不用活化剂时,通常将改性剂溶解在一有机溶剂中如异戊烷中,并且,使用载体时,将改性剂浸泡到载体上,然后浸泡钛化合物或络合物,此后将载体催化剂前驱体干燥。否则,将改性剂溶液自身直接加入到反应器中。改性剂在化学结构和功能上与作为共催化剂的活化剂类似。不同处,例如,见US 5,106,926,(该专利)在此全部引为参考。在乙烯流开始加入的同时,共催化剂优选以纯物质单独加入或以一种惰性溶剂如异戊烷的溶液加入到聚合反应器中。

在那些使用载体的实施例中,将前驱体负载到一种无机氧化物载体如硅、磷酸铝、氧化铝、硅/氧化铝混合物、用一种有机铝化合物如三乙基铝改性的硅、以及用二乙基铝改性的硅上。在一些实施例种,硅是优选的载体。典型的载体为固体、微粒、对聚合基本惰性的多孔材料。使用干粉载体,其平均粒径为10~250 μm ,并优选为30~100 μm ;表面积至少为200 m^2/g ,并优选至少为250 m^2/g ;孔径至少为 $100 \times 10^{-10}\text{m}$,并且优选至少为 $200 \times 10^{-10}\text{m}$ 。一般,所用载体的量可提供0.1~

1.0 毫摩尔的钛每克载体，并优选提供 0.4~0.9 毫摩尔的钛每克载体。通过将前驱体和硅胶在电子给体溶剂或其他溶剂中混合、然后减压去除溶剂可完成上述提及的催化剂前驱体向硅载体的浸泡。当不需要载体时，可以液体的形式使用催化剂前驱体。

在另一实施例中，在本发明的实践中，可以使用茂金属催化剂、单活性点催化剂和限定几何构型催化剂。一般，茂金属催化剂化合物包括半或全三明治式的化合物，该化合物具有一个或多个 π -键接的配体，该配体包括环戊二烯型结构或其他类似功能的结构如戊二烯、环辛四烯基 (cyclooctatetraendiyl) 和酰亚胺。一般将典型的化合物描述为含有一个或多个能够与过渡金属原子形成 π -键的配体，通常，环戊二烯衍生的配体或基团，与选自元素周期表的 3~8 族、优选 4, 5 或 6 族或选自镧系和钪系的过渡金属相结合。

茂金属型催化剂化合物的示例说明见下列专利所述，例如，美国专利:4,530,914; 4,871,705; 4,937,299; 5,017,714; 5,055,438; 5,096,867; 5,120,867; 5,124,418; 5,198,401; 5,210,352; 5,229,478; 5,264,405; 278,264; 5,278,119; 5,304,614; 5,324,800; 5,347,025; 5,350,723; 5,384,299; 5,391,790; 5,391,789; 5,399,636; 5,408,017; 5,491,207; 5,455,366; 5,534,473; 5,539,124; 5,554,775; 5,621,126; 5,684,098; 5,693,730; 5,698,634; 5,710,297; 5,712,354; 5,714,427; 5,714,555; 5,728,641; 5,728,839; 5,753,577; 5,767,209; 5,770,753 和 5,770,664; 欧洲公开: EP-A-O 591 756; EP-A-O 520 732; EP-A-O 420 436; EP-A-O 485 822; EP-A-O 485 823; EP-A-O 743 324; EP-A-O 518 092; 以及 PCT 公开: WO 91/04257; WO 92/00333; WO 93/08221; WO 93/08199; WO 94/01471; WO 96/20233; WO 97/15582; WO 97/19959; WO 97/46567; WO 98/01455; WO 98/06759 和 WO 98/011144。所有这些参考文献都全部在此引为参考。

在此所用的适合催化剂，优选包括美国专利 Nos. 5,272,236 和 5,278,272 所公开的限定几何构型催化剂，这两专利全部都引为参考。

美国专利 No. 5,026,798 所说的（这些说明在此引为参考）的单环戊二烯过渡金属烯烃聚合催化剂也适合用做本发明的催化剂。

可将上述催化剂进一步描述为包含金属配位络合物（该络合物包含一种元素周期表 3~10 族或镧系的金属）、以及离域 π -键键接的基团、

带有限定诱导端取代的基团。这样的络合物关于金属原子具有有限的几何构型。该催化剂进一步包含一种活化共催化剂。

铬基催化剂和树脂

在一独立的实施例中，将另一类基于铬的催化剂用于单一反应器配置中，尽管这并不限于单一反应器并能用于两个或多个串接的反应器。

一般，本领域人员已知从这些铬基催化剂聚合得到的聚乙烯树脂以及制备它们的方法。这包括气相、溶液相和淤浆相聚合工艺。本发明特别有趣的是在气相工艺中制得的树脂、那些使用铬催化剂特别是钛酸铬催化剂制得的树脂。

一般，有用的催化剂包括一种负载在高表面积难熔氧化物载体上的铬(VI)化合物(一般为氧化物)。通常该载体为无定形的微球状硅、硅氧化铝、硅二氧化钛或磷酸铝。通过在 400-1000°C 的温度下、在干燥含氧的气氛中活化含铬的载体可制备这种催化剂。活化前，通常要加入改性的原料如钛和氟化物。

一般，通过使用已将铬源加到其中的商购硅来制备催化剂，可在 Cr 化合物沉积之后或沉积之前用钛酯(一般使用四异丙基钛酯(titanium tetraisopropylate)或四乙氧基钛(titanium tetraethoxide))处理这种硅基材。载体一般在 150-200°C 预干燥以除去物理吸附的水。钛酸酯可以溶液加入到硅在异戊烷溶剂中的浆液中或直接加入到载体的流化床内。如果以浆液形式加入，该浆液是干燥的。通常，已经将可转换成 Cr⁺⁶ 的 Cr 化合物加入到载体上。然后通过空气中、在高达 1000°C 的温度下煅烧，将该载体转化成活性催化剂。

活化期间，钛转化成某些类型的表面氧化物，铬化合物(一般为醋酸铬(III))转化成某些种类的 Cr⁺⁶ 氧化物。活化过程期间，也可以加入氟化试剂以使载体上的某些孔选择性塌陷，改进催化剂的分子量响应。使用前，活化的催化剂也可用还原剂处理，例如流化床内的一氧化碳，或其他的还原剂，如烷基铝，烷基硼，烷基锂等。

许多专利如 WO2004094489, EP0640625, US4100105 以及在此应用的参考文献都描述了这种类型的催化剂，这些参考文献中的每一项都全部引为参考。例如，一种有用的催化剂为载体铬-钛催化剂(或钛酸铬

氧化物催化剂(titanated chrome oxide catalyst)), 该催化剂基本上不成球形或形状不规则, 并具有宽的粒径分布, 孔径在 200~500 Å (埃) 之间变动的孔体积至少为 70%。在氧的存在下、在从 850°C 的温度到该载体络合物的烧结温度下, 这样的载体络合物可通过加热而活化。也含有一 Cr⁺⁶ 组份的催化剂, 如那些在 US6022933 中所述的催化剂, 在本发明中也是有用的, 这一参考文献也在此全部引为参考。

在一优选实施例中, 根据聚乙烯(Cr-基)聚合物, 特别是, 根据高密度聚乙烯聚合物, 单峰树脂可通过在此所述的叠氮化物偶联方法进行偶联。在另一实施例中, 两种或多种树脂的共混物(含有至少一种铬催化的聚乙烯聚合物)通过在此所述的叠氮化物偶联方法进行偶联。

在一实施例中, Cr-催化的聚合物的熔体流动速率 I₂ (190°C, 2.16 kg 重量, ASTM 1238-03)在 0.01~20 g/10 min 的范围内。在一些实施例中, I₂ 的范围为从 0.1~15 g/10 min。在一些实施例中, I₂ 小于或等于 0.1 g/10 min, 并且优选聚合物具有的特征为 I₂ 为从 0.5~10 g/10 min, 更优选从 1~10 g/10 min。在另一实施例中, I₂ 为从 0.0085~0.017 g/10 min。在此包括和公开从 0.001~20 g/10 min (I₂)的所有单个值和子范围。

铬基聚合物的熔体流动速率 I₂₁ (190°C, 21.6 kg 重量, ASTM 1238-03)可在 1~50 g/10 min 的范围内, 并优选在 2~30 g/10 min 的范围内。在一些实施例中, 熔体流动速率的范围为从 5~20g/10 min。在此包括和公开从 1~50 g/10 min (I₂₁)的所有单个值和子范围。

该聚合物的熔体流动速率比 I₂₁/I₂ 可在从 40~200 的范围内, 并优选从 50~150, 并最优选从 55~130。在另外的实施例中, 聚合物的 I₂₁/I₂ 在从 65~125 的范围内, 并优选从 80~120。在此包括和公开从 40~200 g/10 min (I₂₁/I₂)的所有单个值和子范围。

该聚合物的 Mw 优选在从 100,000~600,000g/mol (通过凝胶渗透色谱测定)的范围内, 更优选在从 200,000~500,000g/mol 的范围内, 最优选在从 210,000~450,000g/mol 的范围内。在此包括和公开从 100,000~600,000g/mol(Mw)的所有单个值和子范围。

该聚合物的密度一般在 0.890~0.975 g/cc (ASTM 792-03)的范围内, 优选在 0.920~0.970 g/cc 的范围内。在一些实施例中, 该密度的范围为从 0.930~0.960 g/cc, 并且更优选在从 0.940~0.955 g/cc 的范围

内。在此包括和公开从 0.890~0.975 g/cc 的所有单个值和子范围。

铬催化的树脂可在一个反应器中制备，或可在两个或多个反应器中以平行、串接、或其组合的操作，作为共混物制备。在优选的双反应器配置中，将催化剂前驱体和共催化剂加入到第一反应器中，并将此聚合混合物转移到第二反应器中进一步聚合。在此说明其他的聚合工艺方法。

如前面部分所讨论的，这种含有 HMW 组份和 LMW 组份的新颖组合物可通过不同的方法制备。例如，可通过共混或混合 LMW 聚乙烯组份和 HMW 聚合物组份或通过单独熔融组份的熔融共混来制备。或者，可通过在一个或多个聚合反应器内原位制备。

在本发明工艺的一优选双反应器配置中，将催化剂前驱体和共催化剂加入到第一反应器中，并将此聚合混合物转移到第二反应器中进一步聚合。就有关催化剂体系而言，如果需要，只有共催化剂从外部加到第二反应器中。在加入到反应器之前，可选择将催化剂前驱体部分活化，然后在反应器内通过共催化剂进一步活化。

在优选的双反应器配置中，在第一反应器内制备相对较高分子量(低熔体流动指数)的共聚物。或者，可在第一反应器内制备低分子量共聚物，在第二反应器内制备高分子量共聚物。出于本发明公开的目的，条件益于制备高分子量聚合物的反应器称为"高分子量反应器"。或者，条件益于制备低分子量聚合物的反应器称为"低分子量反应器"。不考虑首先制备哪一组份，优选将聚合物的混合物和一种活性催化剂经由一相互连接的设备从第一反应器转移到第二反应器，采用氮气或以第二反应器循环气体作为输送介质。

优选每一反应器内的聚合在气相中采用连续流化床工艺进行。在典型的流化床反应器内，该床通常由与在反应器内预生产的树脂具有相同粒子的树脂组成。因此，聚合过程期间，该床包含已形成的聚合物粒子、正在增长的聚合物粒子、以及通过聚合流化的催化剂粒子和改性的气态组份，引入该气态组份的流速或速度足以使粒子分离和流动。该流化气由起始进料、补充进料、以及循环(再循环)气体，即，共聚单体、改性剂(如果需要)和/或一种或多种惰性载气组成。

典型的流化床系统包括反应导管、床、气体分布板、进口和出口

管线、压缩机、循环气体冷却器、以及产物排放系统。导管内、床上部有降速区，并且，在床内，有反应区，两区域都高于气体分布板。典型的流化床反应器进一步可见 US 4,482,687 所述，该专利的全部内容都在此引为参考。

乙烯、其他的气态 α -烯烃、以及氢气的气体进料流，使用时都优选加入到反应器循环线内以及液体 α -烯烃和共催化剂溶液中。可选择将液体共催化剂直接加入到流化床中。优选将部分活化的催化剂前驱体以矿物油浆液注入到流化床中。活化一般在反应器中通过共催化剂完成，可通过改变引入到流化床中的单体摩尔比来调节产物组成。当床高随聚合（增大）长高后，产物以颗粒或微粒形式从反应器中连续排出。通过调节催化剂的进料速率和/或两反应器中的乙烯分压来控制产率。

一优选的模式是从第一反应器取间歇量的产物并利用循环气压缩系统产生的压差将这些产物转移到第二反应器中。与 US 4,621,952 中所述相类似的系统特别有用，该专利的全部内容都在此引为参考。

第一和第二反应器内的压力大致相同。依据转移聚合物混合物所用的具体方法以及从第一反应器到第二反应器所含的催化剂，第二反应器的压力可以高于或稍微低于第一反应器的压力。如果第二反应器的压力较低，这一压差可用于推动聚合物催化剂混合物从反应器 1 到反应器 2 的转移。如果第二反应器的压力较高，通过循环气体压缩机的压差可用做迁移聚合物的动力。压力，即每一反应器内的总压，可在 200~500 psig (磅每平方英寸表压)的范围内，并且优选在 280~450 psig (分别为 1.38, 3.45, 1.93 和 3.10 MPa)的范围内。第一反应器内的乙烯分压可在 10~150 psig 的范围内，并且优选在 20~80 psig 的范围内，更优选在 25~60 psig(分别为 68.9, 103.4, 138, 552, 172 和 414 MPa)的范围内。根据在第二反应器内所需要生产的共聚物量设定第二反应器内的乙烯分压以获得上文提及的分率。注意到第一反应器内的乙烯分压提高可导致第二反应器内的乙烯分压提高。通过非乙烯的 α -烯烃和惰性气体如氮气可提供总压的平衡。其他的惰性碳氢化合物，如一种诱导冷凝剂，如异戊烷、己烷，根据它们在反应器温度和压力下的蒸气压，它们对反应器的总压也有贡献。

可以调节氢气:乙烯摩尔比以控制平均分子量。可以存在的 α -烯烃(非乙烯)的总量可达共聚物的 15 重量%并且, 如果使用, 根据共聚物的重量, 优选包含在共聚物中的 (α -烯烃) 总量为 0.5~10 重量%, 或者更优选为 0.8~4 重量 %。

反应物混合物(包括气相和液相反应物、催化剂、以及每一流化床内的树脂)的停留时间可在 1~12 小时的范围内, 并且优选在 1.5~5 小时的范围内。

如果需要, 反应器可在冷凝模式下运行。该冷凝模式可见 US 4,543,399, US 4,588,790 和 US 5,352,749 所述, 这些专利的全部内容都在此引为参考。

作为主要目的发明的聚乙烯共混物优选在气相通过各种低压工艺生产的同时, 也可在溶液或淤浆的液相中生产该共混物, 或淤浆和气相、或气相和溶液、或淤浆和溶液、任一顺序的每一方式相结合, 采用常规技术、仍然在低压下生产该共混物。低压工艺一般在低于 1000 psi 的压力下运行, 而高压工艺一般在高于 15,000psi(分别为 6.89 和 103 MPa)的压力下运行。

优选操作温度根据所需要的密度而变化, 即, 低温用于低密度, 高温用于高密度。操作温度可从 70°C 变化到 110°C。反应器中 α -烯烃与乙烯的摩尔比可在从 0.01:1~0.8:1 的范围内, 并且优选在从 0.02:1~0.35:1 的范围内。反应器中氢气(如果使用)与乙烯的摩尔比可在从 0.001:1~0.3:1 的范围内, 优选从 0.01~0.2:1。

在一适用于管材的实施例中, 操作温度一般在从 70°C~110°C 的范围内。优选该操作温度随所需的密度而变化以避免产物在反应器内粘结。 α -烯烃与乙烯的摩尔比可在从 0:00001~0.6:1 的范围内, 优选在从 0.0002:1~0.010:1 的范围内。氢气与乙烯的摩尔比可在从 0.01:1~3:1 的范围内, 并且优选在从 0.5:1~2.2:1 的范围内。

在一适用于吹膜的实施例中, 高分子量反应器的操作温度一般在从 70°C~110°C 的范围内。 α -烯烃与乙烯的摩尔比小于高分子量反应器中所用的摩尔比, 并且最好至少为 0.0005:1, 优选至少为 0.00001:1, 并且最好小于或等于 0.6:1, 进一步最好小于或等于 0.42:1, 优选小于或等于 0.01:1, 更优选小于或等于 0.007:1, 最优选小于或等于 0.0042:1。

至少有一些 α -烯烃伴随高分子量反应器的反应物。氢气与乙烯的摩尔比可在从 0.01:1~3:1 的范围内, 并且优选在从 0.5:1~2.2:1 的范围内。

在一适用于吹塑的实施例中, 高分子量反应器的操作温度一般在从 70°C~110°C 的范围内。该反应器中 α -烯烃与乙烯的摩尔比可在从 0.0:1~0.8:1 的范围内, 并且优选在从 0.0:1~0.1:1 的范围内。该反应器中氢气(如果使用)与乙烯的摩尔比可在从 0.001: 1~0.3 : 1 的范围内, 优选从 0.005~0.2:1。低分子量反应器的操作温度一般在从 70°C~110°C 的范围内。 α -烯烃与乙烯的摩尔比可在从 0.0:1~0.6:1 的范围内, 并且优选在从 0.0002: 1~0.01 : 1 的范围内。氢气与乙烯的摩尔比可在从 0.01: 1~3 : 1 的范围内, 并且优选在从 0.3:1~2:1 的范围内。

一些共混物可在单一反应器中采用混合催化剂制备。在这样的混合催化剂体系中, 该催化剂组成可包括两种或多种齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的结合、两种或多种茂金属基催化剂如 US 4,937,299, US 5,317,036 和 US 5,527,752 (这些专利的全部内容都在此引为参考) 中所述的那些催化剂、或齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂和茂金属催化剂的结合。在一些实施例中, 可以使用双反应活性点的茂金属催化剂。

本发明的乙烯基聚合物可在一个反应器内或在多个反应器内制备。例如, 在单个或多级的淤浆(罐或回路)聚合工艺中, 在单个或多级的气相聚合工艺中, 在单个或多级的溶液聚合工艺中, 或在各聚合工艺相结合的工艺中如淤浆-气相聚合工艺、或气相-溶液聚合工艺, 乙烯可以均聚, 或与至少一种共聚单体共聚。多级气相工艺可见美国专利 U.S. Patents 5,047,468 和 5,149,738 中所述, 这两专利的全部内容都在此引为参考。两个或多个反应器可平行或串接、或平行和串接相结合来运行。

所加入的催化剂可选自几种结构, 包括但不限于载体催化剂体系、喷雾干燥的催化剂体系、或溶液或液相进料的催化剂体系。聚合催化剂一般含有载体过渡金属化合物和活化剂, 活化剂能够将过渡金属化合物转化成催化活化的过渡金属络合物。

载体催化剂结构一般含有至少一种带有多孔载体(如多孔硅)的聚合-活化金属化合物。一般, 将活化金属化合物注入到多孔金属氧化

物内。采用尺寸分级和/或通过化学性质的改性可改进催化剂的形貌。

其他形式的催化剂结构包括喷雾干燥的溶液或淤浆体系，每一体系都含有一活性金属，这种催化剂体系可以直接喷雾干燥进入反应器。这些喷雾干燥的体系还可以包括填料、粘合剂、淤浆剂和/或活化剂。喷雾干燥的催化剂体系的例子可见美国专利 (U.S. Patents) 5,589,539; 5,317,036; 5,744,556; 5,693,727, 5,948, 871; 5,962,606, 6,075,101; 6,391,986; 6,069,213; 6,150,478; 6,365,659; 6,365,695; 6,251,817 和 6,426,394，每一项专利都在此全部引为参考。这些催化剂体系的其他例子可见美国专利 (U.S. Patent) 6,689,847 和 U.S. 申请 2003/0036613 所述，每一项专利都在此全部引为参考。

其他的催化剂结构包括沉积在沉淀微球上的活性金属化合物、聚合金属加成物形成的微米尺寸圆球。适合的载体的例子包括微球状的镁金属烷氧化物、IVB 族金属烷氧化物或芳氧化物基团，这些载体可以长成圆球形状，粒径在 5~50 微米之间。这些催化剂体系的例子可见美国专利 (U.S. Patent) 6,399,532 和 U.S. 申请 2002/006195 以及 2002/0037979，每一项专利都在此全部引为参考。

混合金属催化剂体系（含有两种或多种具有不同分子结构的催化剂类型）也可用于一个反应器中。例如，含有齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)型催化剂和茂金属型催化剂、或含有齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)型催化剂和铬型催化剂的混合体系，也可用于一个反应器中。此外，含有两种不同的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂、两种不同的茂金属催化剂、或两种不同的铬催化剂的混合催化剂体系也可用于一个反应器中。

在两个或多个反应器中，每一反应器都可使用不同的催化剂类型。例如，在一个反应器中可使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)型的催化剂，另一反应器中可使用茂金属型的催化剂、或铬型的催化剂。两个或多个反应器中，每一反应器还可分别含有不同的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta) 催化剂，或每一反应器还可分别含有不同的茂金属催化剂，或每一反应器还可分别含有不同的铬催化剂。

聚合物组合物是流变改性的组合物，也称为通过如 US 6,521,306（在此引为参考）所公开的多功能磺酰叠氮化物偶联的组合物。多磺酰叠氮化物是具有至少两个可与聚烯烃反应的磺酰叠氮基团(-SO₂N₃)

的任何化合物。优选多磺酰叠氮化物具有 X-R-X 的结构，其中每一个 X 为 SO_2N_3 ，R 代表未取代的或惰性取代的烃基、烃基醚或含硅的基团，优选含有足够的碳、氧或硅，优选碳原子足够分离磺酰叠氮基团以使聚烯烃和磺酰叠氮之间便于反应，更优选至少 1 个、更优选至少 2 个、最优选至少 3 个碳、氧或硅，优选碳原子在功能基团之间。而对于 R 的长度没有严格限制，每个 R 优选在 X 之间具有至少 1 个碳或硅原子，并且优选少于 50 个，更优选少于 30 个，最优选少于 20 个碳、氧或硅原子。在这些限制内，较大的是较好的，原因包括热和振动的稳定性。当 R 是直链烷烃时，优选在磺酰叠氮基团之间的碳原子少于 4 个，以降低氮烯弯曲回转并与其自身反应的倾向。含硅基团包括硅和硅氧烷，优选硅氧烷。词语“惰性取代”指原子或基团的取代对所需要的反应或所得偶联聚合物的所需性能没有不需要的干扰。当需要连接两个以上的聚烯烃链时，这样的基团包括氟、脂肪族或芳香族醚、硅氧烷、以及磺酰叠氮基团。适合的结构包括 R 为芳基、烷基、芳基烷芳基、芳基烷基硅烷、硅氧烷或杂环的基团和其他的基团，如上所述，这些基团都是惰性的并可分离磺酰叠氮基团。更优选的 R 包括在磺酰基团之间至少有一个芳基基团，最优选至少有 2 个芳基基团（如，当 R 为 4,4'-二苯基醚或 4,4'-联苯时）。当 R 为一芳基基团时，优选该基团含有 1 个以上的环，如萘双磺酰叠氮化物的情形。

多磺酰叠氮化物包括这样的化合物，如 1,5-戊烷双磺酰叠氮化物、1,8-辛烷双磺酰叠氮化物、1,10-癸烷双磺酰叠氮化物、1,10-十八烷基双磺酰叠氮化物、1-辛基-2,4,6-苯基三(磺酰叠氮化物)、4,4'-二苯基醚双磺酰叠氮化物、1,6-二(4'-磺酰叠氮苯基)己烷、2,7-萘双磺酰叠氮化物、以及氯化脂肪烃（每分子含有平均 1~8 个氯原子和 2~5 个磺酰叠氮基团）的混合磺酰叠氮化物及其混合物。优选的多磺酰叠氮化物包括氧化-二(4-磺酰叠氮苯)、2,7-萘双(磺酰叠氮化物)、4,4'-双(磺酰叠氮)联苯、4,4'-二苯基醚双磺酰叠氮化物(也称为 4,4'-二苯基氧化双(磺酰叠氮化物))和双(4-磺酰叠氮苯基)甲烷，及其混合物。最优选的是 4,4'-二苯基氧化双(磺酰叠氮化物)(在此也称为 DPO-BSA)。

尽管已有采用磺酰肼与不同试剂(硝酸、四氧化二氮、四氟硼酸亚硝(nitrosonium tetrafluoroborate))（发生）氧化的（制备方法），但磺酰

叠氮化物一般通过叠氮钠与相应的磺酰氯反应而制得。多磺酰叠氮化物还可见美国专利 6,776,924 所述, 该专利在此全部引为参考。

为改进流变性, 在此也指"偶联", 使用流变改性量的多磺酰叠氮化物, 流变改性量即为可有效提高聚合物低剪切粘度(剪切速率 $< 0.1 \text{ rad/s}$)的多磺酰叠氮化物的量, 与起始原料聚合物相比, 优选聚合物的低剪切粘度(在 $< 0.1 \text{ rad/s}$) 提高至少约 5%, 但是多磺酰叠氮化物的量少于交联量, 交联量即为足以产生少于 1 重量%凝胶的多磺酰叠氮化物的量, 凝胶含量按照 ASTM D 2765-程序 A 测定。本领域的技术人员会认识到足以提高低剪切粘度并产生少于约 1 重量%凝胶的叠氮化物的量依赖于所用叠氮化物和聚合物的分子量: 当多磺酰叠氮化物的分子量为 200~2000 g/mol 时, 根据聚合物的总重量, 优选多磺酰叠氮化物的量少于 5%, 更优选少于 2%, 最优选少于 1 重量%。为获得可测定量的流变改性, 根据聚合物的总量, 优选多磺酰叠氮化物的量至少为 0.0025 重量%, 更优选至少为 0.005 重量%, 最优选至少为 0.010 重量%。

为流变改性, 将磺酰叠氮化物与聚合物混合并至少加热到磺酰叠氮化物的分解温度。叠氮化物的分解温度指: 在此温度下, 叠氮化物在加热过程中通过消除氮可转化成磺酰氮宾, 如 DSC 测定。在 DSC (扫描速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) 上, 温度约为 130°C 时, 多磺酰叠氮化物以一较大的动力学速度开始反应(便于在本发明的实践中使用), 约 160°C 时, 反应几乎完全。通过加速速率量热 (Accelerated Rate Calorimetry (ARC) 测定 (以 $2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 的速度扫描) 发现在约 100°C 时开始分解, 反应程度是时间和温度的函数 (即反应程度随时间和温度而变化)。本发明实践中所用叠氮化物的含量较低时, 达不到最佳性能直到叠氮化物基本完全反应。本发明实践中所用的温度也由聚合物起始原料的软化温度或熔融温度确定, 基于这些原因, 该温度最好大于 90°C , 优选大于 120°C , 更优选大于 150°C , 最有选大于 180°C 。

在所需要的分解温度下, 优选时间为该时间足以导致偶联剂与聚合物的反应而无不希望的聚合物基材的热降解。按照偶联剂的半衰期, 即, 在一预定温度下该偶联剂反应约一半时所需要的时间, 优选反应时间约为偶联剂半衰期的 5 倍, 半衰期可由 DSC 测定。例如, 在双磺

酰叠氮化物的情形中，200°C 时，反应时间优选至少为 4 分钟。

采用本领域技术范围内的方法即可方便完成聚合物和偶联剂的混合。依据需要改进的流变性能，不同情况下所需要的分布不同。在均聚物或共聚物中，需要具有尽可能的均匀分布，优选叠氮化物在聚合物熔体中可溶解。

优选的工艺至少包括下列一种：(a) 偶联剂与聚合物的干燥共混，优选形成完全均匀的混合物，并且将这种混合物加到熔融加工设备中，例如，熔融挤出机，在温度至少为偶联剂的分解温度时，完成偶联反应；(b) 如通过注射将液体形式的偶联剂（例如，溶在溶剂中，或液体形式的偶联剂淤浆）引入到含有聚合物的设备中，优选聚合物为软化、熔融或融化的聚合物，但可以另外的、在溶液或分散液中的微粒形式，更优选在熔融加工设备中；(c) 第一种量的第一种聚合物与偶联剂形成第一种混合物，形成温度最好约低于偶联剂的分解温度，优选通过熔融共混形成，然后，该第一种混合物与第二种量的第二种聚合物（例如，与至少一种聚合物（也可以是其他的添加剂）混合的一定含量的偶联剂，可以很方便地混入第二种聚合物或其混合物（也可以是其他的添加剂）中，来改性第二种聚合物）形成第二种混合物。(d) 加入至少一种偶联剂，优选以固体形式，更优选细的粉碎物，如粉末，直接加入到软化的或熔融的聚合物中，如，加入到熔融加工设备中，如挤出机中；或加入它们的混合物。(e) 取出侧流的聚合物粒子，以及偶联剂在二氯甲烷溶剂中的溶液，混合到一起，这使溶剂/偶联剂溶液完全涂覆到所有侧流的聚合物粒子上，然后干燥该混合物，（除去）二氯甲烷溶剂。所得干燥的聚合物树脂，偶联剂均匀的沉积在树脂上，然后可按上述与填加剂加料方式(c)相类似的方法加料。方法(a) 到 (e)中，优选方法(b), (c), 和 (e) ，更优选(c) 和 (e)，例如，方法(c)便于用来制备第一种浓聚合物组合物，该组合物具有较低的熔融温度，有利于使温度低于偶联剂的分解温度，并且该浓聚合物组合物可熔融共混进第二种聚合物组合物（该组合物具有较高的熔融温度）中。温度高到足以造成偶联剂通过挥发或分解而损失，从而造成不与聚合物反应时，或其他的条件也造成这种结果时，为使偶联反应完全，特别优选浓聚合物组合物。或者，一些偶联发生在第一种聚合物与偶联剂共混期间，

而直到浓聚合物组合物共混入第二种聚合物组合物前，一些偶联剂仍未反应。每一种聚合物或聚合物组合物至少包括一种均聚物、(二元)共聚物、三元共聚物、或共聚体并且也可包括本领域技术范围内的填充剂。当偶联剂以干态形式加入时，优选在偶联剂的分解温度以下将该偶联剂与软化或熔融态的聚合物混合，然后将所得混合物加热到至少与偶联剂的分解温度相等的温度以上。另一种将偶联剂与聚合物混合的方法见美国专利 US 6,776,924 所述，该专利在此全部引为参考。

词语"熔融加工"用来指聚合物被软化或熔融的任何方法，如挤出、造粒、吹膜和浇铸、热加工成型、聚合物熔融形式的混合以及其他的熔融加工方法。

聚烯烃和偶联剂可以任何方式适当混合，这种方式能产生所需要的反应即可，优选反应前在允许充分混合的条件下混合偶联剂和聚合物以避免不均匀的局部反应，然后将所得混合物充分加热反应。优选，偶联剂和聚合物形成充分均匀的混合物后再将其置于使聚合物链发生偶联的反应条件下。充分均匀的混合物是一种混合物，其中偶联剂在聚合物中的分布完全均一，这可通过聚合物的熔体粘度得到证实：与未用偶联剂处理、但经历相同剪切和热历史的相同聚合物相比，按照本发明的实践(偶联)处理后，在低角频率(例如， $< 0.1 \text{ rad/s}$)下，聚合物的熔体粘度较高，或在高角频率(for example, 10 rad/s)下聚合物的熔体粘度大致相等或较低。因此，在本发明的实践中，优选偶联剂的分解发生在偶联剂和聚合物充分混合足以产生充分均匀的混合物之后。优选所得该混合物中的聚合物处于熔融或融化态，高于结晶熔融温度，或处于溶解或细粒分散的状态，而不是处于固体状态或微粒的形式，熔融或融化的形式更有利于确保均匀性而不是表面局部富集。

任何设备都适于使用；优选设备在同一设备中可提供充分混合和温度控制，但是最好是本发明的实践发生在如挤出机这样的设备或如布拉邦德塑化仪(Brabender blender)这样的静态聚合物混合设备上。词语挤出机使用其广泛含义，包括挤出造粒或造粒机这样的设备。方便地是，在聚合物的生产及其应用之间存在熔融挤出步骤时，本发明工艺的至少一个步骤发生在熔融挤出步骤。而在本发明的范围内，反应发生在溶剂或其他介质中时，优选反应发生在本体相以避免除去溶

剂或其他介质的后续步骤。为此，高于结晶熔融温度的聚合物对混合和达到反应温度(磺酰叠氮化物的分解温度)有利。

在一优选的实施例中，本发明的工艺方法在单一设备上实施，即混合偶联剂和聚合物与加热到偶联剂的反应温度在同一设备上进行。优选该设备为连续的混合器，但是最好也是双螺杆的挤出机或间歇混合器/挤出机系统。更优选该设备至少具有两个反应混合物可以通过的区域，优选第一区的温度高到足以软化聚合物并通过分配混合使聚合物与偶联剂结合形成充分均匀的混合物，第二区的温度足以使偶联剂发生反应。

为了避免额外的步骤和再挤出所产生的费用以及确保偶联剂能够很好的混入聚合物中，在另外的优选实施例中，优选将偶联剂加入到聚合物加工设备的后反应器区域。例如，以气相工艺制备聚合物时，优选将偶联剂以粉末或液体形式加入到粉末聚乙烯中，然后压实挤出。在另外的实施例中，在生产聚乙烯的淤浆工艺中，在通过倾倒除去溶剂之后，将偶联剂以粉末或液体形式加入到粉末聚乙烯中，然后进行干燥和压实挤出程序。在另外的实施例中，聚合物以溶液工艺制备时，优选将偶联剂加入到聚合物溶液中，然后进行干燥和压实挤出程序。

在一优选的实施例中，偶联的树脂基本无凝胶。为了检测聚合物组合物中存在不溶凝胶并确定不溶凝胶的量，如 ASTM D 2765-90 方法 B 所述，可简单地将该组合物浸泡在适当的溶剂中如在回流的二甲苯中浸泡 12 小时。然后，分离该组合物的任何不溶部分，干燥并称重，并基于对该组合物的认识进行适当的校正。

例如，从最初的重量中减去非聚合的、溶剂可溶的组份的重量，以及从最初和最后的重量中减去非聚合的、溶剂不可溶的组份的重量，校正过的不溶聚合物以凝胶百分含量(凝胶百分比)报告。出于本发明的目的，“基本无凝胶”指凝胶百分含量希望 $< 10\%$ ，更希望 $< 8\%$ ，优选 $< 5\%$ ，更优选 $< 3\%$ ，进一步更优选 $< 2\%$ ，进一步更优选 $< 0.5\%$ ，最优选低于使用二甲苯做溶剂时可检测的界限。对于某些最终用途可以容忍的凝胶，凝胶含量百分比可以高一些。

优选本发明的组合物不含有过氧化物和/或另外类型的交联剂，交联剂的例子见 WO/068530（在此全部引为参考）所述。其他的交联剂

的例子包括苯酚、叠氮化物、醛-胺反应产物、取代脲、取代胍；取代黄原酸酯 (xanthates)；取代二硫代氨基甲酸酯 (dithiocarbamates)；含硫化合物, 噻唑(thiazoles), 咪唑(imidazoles), 压磺酰胺(sulfenamides), 二硫化四烷基秋兰姆 (thiuramidisulfides), 元素硫, 对醌二肟 (paraquinonedioxime), 二苯基对醌二肟 (paraquinonedioxime), 或它们的混合物。

这种新颖的流变改性的组合物特别有利于制备传输或分配的水管、气体管子以及其他液体或淤浆的管子, PE 3408 管的性能见 ASTM D-3350, 并且特殊的管材等同或超过 PE 100 的性能等级。换言之, 这种新颖的组合物可用来提高管材的使用寿命, 这样的管材可采用任何便利的方法通过挤出在此所述的这种组合物而加工成型。US 6,204,349, US 6,191,227, US 5,908,679, US 5,683,767, US 5,417,561 和 US 5,290,498 公开了不同的管材以及这些管材的加工方法, 这些都可用于本发明的实施例中。这样, 所有上述专利公开的内容都在此全部引为参考。

在管材的加工中, 特别是大直径和厚壁(>2.0 英寸(51 mm))的管材, 提高抵抗重力流动引发下垂的能力是一重要需求。这种新颖的聚合物树脂组合物提供了增强的抗下垂性, 达到并包括 4 英寸 (101.6 mm)厚壁管材, 如表 8 中数据所示。从这些显示的数据看, 这种新颖的聚合物组合物显示出高熔体强度, 这样就可很容易的制造世界工业范围内所常用的所有尺寸的管材。

与其他的管材产品如对比样 (CS) F (DGDB-2480) 或 CS B (DGDP-2485) 相比, 本发明的这种新颖树脂具有可加工所有直径和壁厚的管材的熔体强度, 同时具有突出的固态性能特点(PENT, RCP, 并满足 PE-100 管材爆破测试要求)。对比 CS F 和 CS B 样品具有优良的熔体强度, 但是固态性能特点(PENT, RCP, 特别是较高温度下的爆破测试)较差, 而 CS A 具有突出的固态性能特点, 但是熔体强度较差。本发明的聚合物组合物同时具有突出的熔体强度和突出的固态性能特点, 解决了需同时具有单一树脂中两种技术最优点的问题。

由在此所公开的这种新颖流变改性组合物, 可制备其他有用的加工制品。例如, 由在此所公开的这种组合物, 采用模塑操作以制备有

用的加工制品或部件，模塑操作包括各种注塑工艺(例如，H. Randall Parker 在 Modern Plastics Encyclopedia/89, 1988 年 10 月中出版, 65 卷, 11 期, pp. 264- 268, Introduction to Injection Molding 中所述, 以及 Michael W. Green 在 pp. 270-271, Injection Molding Thermoplastics 中所述, 公开的内容在此引为参考) 和吹塑工艺(例如, Christopher Irwin 在 Modern Plastics Encyclopedia/89, 1988 年 10 月中出版, 65 卷, 11 期, pp. 217- 218, Extrusion-Blow Molding 中所述, 公开的内容在此引为参考)、剖面挤出(即, 用于管材)、压延成型、牵引挤出等。也可从在此公开的这种新颖组合物制备纤维(如, 短纤维, 熔融吹塑纤维或纺丝粘合纤维(例如, 使用如 U.S. 4,340,563, U.S. 4,663,220, U.S. 4,668,566, or U.S. 4,322,027 所公开的系统, 所有都在此引为参考)和凝胶纺丝纤维(例如, U.S. 4,413,110 所公开的系统, 在此引为参考)、纺丝和无纺制品(例如, U.S. 3,485,706 所公开的纺丝蕾丝制品, 在此引为参考)或由这样的纤维(例如, 包括这些纤维与其他纤维的混合物, 例如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 或棉线)制成的构件。

可通过使用常规的吹塑机器, 优选挤出吹塑机器, 使用常规的条件, 吹塑模制上述提及的偶联聚合物组合物, 以此制备本发明的吹塑制品。例如, 在挤出吹塑的情形中, 树脂温度一般在 180°C 和 250°C 之间。将上述提及的、具有适当温度的偶联聚合物组合物挤出通过熔融管形型坯形式的模口, 接着将型坯固定在以成型模具内。随后, 将一股氟(用于提高阻隔性能)的气体(优选空气、氮气或二氧化碳)吹入模具使型坯按照模具的轮廓成型, 产生中空模制品。吹塑制品例子包括瓶、鼓、以及汽车部件如油箱、座椅背、头靠垫枕、膝盖垫枕、手套箱门、仪表盘、缓冲板、保险杠、中央控制板、进口集气管、扰流器、侧模版, 横梁、门装饰、安全气囊盖、HVAC 输送管、备用轮胎盖、蓄液池、后镜架、共鸣器、箱板或支持架。

生产可接受的吹塑制品, 尤其是大型吹塑制品如鼓和汽车部件时, 足够的型坯下垂抵抗性和聚合物的熔体强度使必要的。如果聚合物的熔体强度太低, 型坯的重量就可引起型坯的拉伸, 从而造成一些问题如吹膜制品的壁厚和重量变化、部件吹爆、颈变细等。熔体强度太高会导致型坯粗糙、吹塑不充分、(加工)周期时间过长等。

或者，可以在挤出机中进行偶联，挤出机也可加工成型管材、薄膜、片材、吹塑制品等。在吹塑机器中，优选挤出吹塑机器。聚合物、偶联量的磺酰叠氮化物和任意的其他组份都可引入到管材、薄膜、片材或吹塑（加工）的挤出机中以形成一聚合物混合物。将该混合物置于熔融加工温度下，足以使聚合物偶联，形成熔融的偶联聚合物组合物，将这种熔融的偶联聚合物组合物挤出到熔铸圆筒中，对于管材或薄膜或片材或用于加工成吹塑制品的管形型坯，其与上文所述相同。

按照低剪切粘度测试，流变改性的聚合物特别有利于吹膜以获得较好的泡膜稳定性。根据本发明的实践，对于那些低剪切速率 (< 0.1 rad/s)下优选至少有 5%粘度升高的应用，流变改性的聚合物要比相应的未改性聚合物起始原料优越，足够高的熔体强度可避免热加工成型期间变形，或者在吹塑期间可获得泡膜强度；足够低的粘度(通过 DMS 在 10 rad/s 的剪切速率下测定)便于模制和挤出。最好起始原料的粗糙度和拉伸强度保持不变或提高。

薄膜和薄膜构件特别受益于本发明，并且可采用常规吹膜加工技术或其他的、优选双轴拉伸工艺如拉幅(tenter-frame)或双泡膜工艺来制备薄膜和薄膜构件。例如，Kirk-Othmer 在 Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 和 Vol. 18, pp. 191-192 中所述的常规吹膜工艺。双轴拉伸薄膜加工工艺如 "double bubble" process as in US 3,456,044 (Pahlke)所述, 以及 US 4,352,849 (Mueller), US 4,597,920 (Golike), US 4,820,557 (Warren), US 4,837,084 (Warren), US 4,865,902 (Golike et al.), US 4,927,708 (Herran et al.), US 4,952,451 (Mueller), US 4,963,419 (Lustig et al.), and US 5,059,481 (Lustig et al.), 所述的工艺也可用于由在此所述的这种新颖组合物加工薄膜构件。也可按拉幅技术 (tenter-frame technique) 所述, 如取向聚丙烯所用的 (方法), 加工薄膜构件。

其他的、用于食品包装应用的多层薄膜加工技术见 Packaging Foods With Plastics, Wilmer A. Jenkins 和 James P. Harrington 编 (1991), pp. 19-27 以及 Coextrusion Basics, Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties pp. 31 -80 (TAPPI Press (1992)出版) 中所述。

薄膜可以是单层或多次薄膜，使用本发明加工的薄膜可以与其他层薄膜共挤出或者在随后的操作中，该薄膜可以层压（复合）成另外层的薄膜，如 Packaging Foods With Plastics, Wilmer A. Jenkins 和 James P. Harrington 编 (1991)所述，或者如 Coextrusion For Barrier Packaging, W.J. Schrenk 和 CR. Finch., Society of Plastics Engineers Proceedings, 6月 15-17 (1981), pp. 211- 229 中所述。

如果通过管状薄膜(即，吹膜技术)或平板模口(即，铸膜)生产单层薄膜，如 K.R. Osborn 和 W. A. Jenkins 在 Plastic Films, Technology and Packaging Applications (Technomic Publishing Co., Inc., 1992)中所述，在此引为参考，那么薄膜必须经过额外的、粘合后一挤出 (post-extrusion) 步骤或挤出层压到其他的包装材料层上以形成一多层结构。如果薄膜为两层(也见 Osborn 和 Jenkins 所述)或多层共挤出的薄膜，根据最终薄膜的其他物理性能要求，该薄膜仍然可以层压到其他层的包装材料上。

Laminations vs. Coextrusion, D. Dumbleton, Converting Magazine (September 1992), 也讨论了层压复合与共挤出。单层和共挤出薄膜也可经历其他的后挤出技术，如辐射诱导的聚合物交联和双轴拉伸工艺。

挤出涂覆是另一项使用在此所述的新颖组合物生产多层薄膜结构的技术，这种新颖的组合物包含至少一层薄膜结构。与铸膜类似，挤出涂覆是一种平板模口技术，可以将一种密封剂挤出涂覆到单层或共挤出形式的基材上。

一般对于多层膜结构，在此所述的这种新颖组合物包含总多层薄膜结构中的至少一层。多层结构的其他层包括但不限于阻隔层、和/或结合层、和/或结构层。不同的原料都可用于这些层中，在同样的薄膜结构中，它们中的一些可用做不止一层。这些原料中的一些包括：金属薄片、尼龙、乙烯/乙烯醇(EVOH)共聚物、聚偏二氯乙烯(PVDC)、PET, 取向聚丙烯 (OPP)、乙烯/醋酸乙烯酯 (EVA) 共聚物、乙烯/丙烯酸(EAA)共聚物、乙烯/甲基丙烯酸(EMAA) 共聚物、LLDPE (线性低密度聚乙烯)、HDPE、LDPE (低密度聚乙烯)、尼龙、接枝胶粘聚合物(例如，马来酸酐接枝的聚合物)、以及纸。一般，多层薄膜结构包含 2~7 层。

在聚合物共混中，流变改性的聚合物以及用于制备流变改性聚合

物的中间体可以单独使用或与一种或多种的其他聚合物结合使用。当出现其他的聚合物时，它们可选自本发明上述任何改性或未改性的均一聚合物和/或任何改性或未改性的非均一聚合物。

实施例

下列实施例用于说明本发明但不仅限于此。除非另行说明，比率、份数和百分比都指重量。本发明的实施例都以数字排序，而对比样品以字母排序且并不是本发明的实施例。

对比样 A (CS A)

在两串接的气相反应器中，使用按照 US 6,187,866 和 US 5,290,745 制备的 Z-N 催化剂（该催化剂只加到第一反应器），制备一种聚合物组合物。首先制备 HMW 聚乙烯组份。两反应器都可加入 TEAL 共催化剂。制备 HMW 聚乙烯组份或第一反应器的反应条件为： H_2/C_2 一般在 0.015~0.04:1 的范围， C_6/C_2 一般在 0.025~0.065:1 的范围；乙烯分压控制在 20~60 psi (138~414 kPa)，反应温度为 70~85°C。使用异戊烷或己烷冷凝模式来控制静电噪声。第二反应器的反应条件为： H_2/C_2 为 1.6~2.0:1， C_6/C_2 为 0~0.006:1，反应器温度为 105°C ~115°C，乙烯分压为 70~110 psi (483~758 kPa)。

HMW 组份的 I_{21} 为 0.20~0.5 g/10 min，该己烯共聚物的密度为 0.925~0.932 g/cm³、Mw/Mn 为 4~8。LMW 组份的 I_2 为 600~1000 g/10 min，该己烯共聚物的密度为 0.965 to 0.980 g/cm³，Mw/Mn 为 3.5~4.5。HMW 组份的含量为聚合物组合物的 55~65%。最终产品的 I_2 为 0.03~0.11 g/10 min， I_{21} 为 5~11 g/10 min，密度为 0.946~0.951 g/cm³，Mw/Mn 为 22~35，MFR (I_{21}/I_2) 为 80~150，且 MFR (I_{21}/I_5) 为 17~35。135 °C (基于 Mw SEC)、 I_{21} 为 0.4 g/10 min 时估算的特性粘度为 5.6~7.2 dg/1，并且 500 MI 时估算的特性粘度为 0.5~0.7 dg/1。HMW 的 Mw 为 ~225,000 g/mol。这种产品称为 CS A。

制备 CS A 树脂的反应器条件见表 1，其中缩写 APS 指平均粒径。

表 1: 制备 CSA 所用加工条件

反应器条件	HMW 组份	LMW 组份
温度, °C	180	110
压力, psig (kPag)	282 (1944)	421 (2903)
C2 PP, psia (kPaa)	40.3 (278)	100.3 (692)
H ₂ /C ₂ 比	0.028	1.79
C ₆ /C ₂ 比	0.058	0.003
N ₂ , mole%	75.9	29.4
H ₂ , mole%	0.378	41.3
C ₂ H ₄ , mole%	13.6	23
C ₂ H ₆ , mole%	0.887	3.99
C ₄ H ₈ , mole%	0.006	0.02
IC ₅ , mole%	8.56	2.31
C ₆ H ₁₂ , mole%	0.79	0.058
己烷, mole%	0	0.069
三乙基氯 (TEAL) 流速, lb/h (kg/h)	9.9 (4.49)	4.3 (1.95)
产率, klb/h(Mg/h)	48.1 (21.8)	35.2 (16.0)
UCAT-J 进料速率, klb/h(Mg/h)	18.0 (8.16)	0 (0)
C ₂ 进料速率, klb/h(Mg/h)	47.0 (21.3)	35.2 (16.0)
C ₆ 进料速率, lb/h(kg/h)	1140 (517)	0.019 (0.00862)
H ₂ 进料速率, lb/h(kg/h)	0.66 (0.30)	112.8 (51.2)
N ₂ 进料速率, lb/h(kg/h)	1202 (545)	384 (174)
IC ₅ 进料速率, lb/h(kg/h)	880 (399)	2 (0.91)
C ₆ /C ₂ 流速比	0.024	0.001
放空速率, lb/h(kg/h)	5 (2.27)	40 (18.1)
床重,klb(Mg)	94.8 (43.0)	193 (87.5)
较高流化堆积密度, (FBD), lb/ft ³ (kg/m ³)	12.8 (205)	18.1 (290)

表 1 续

反应器条件	HMW 组份	LMW 组份
较低流化堆积密度, (FBD), lb/ft ³ (kg/m ³)	13.9 (223)	20.6 (330)
床高, ft (m)	37.2 (11.3)	46.5 (14.2)
停留时间, h	2	2.3
空时收率(STY), lb/(h ft ³) [(kg/(h m ³))]	7.1[11.4]	3.8[60.9]
表观气速 (SGV), ft/s (m/s)	1.78(0.543)	1.87(0.570)
浓缩百分比, wt%	6.33	0
产率分成, wt%	57.8	42.2
Ti, $\mu\text{g/g}$	2.62	1.47
Al/Ti 比	81.8	93.4
熔体流动速率 (I_5), g/10 min	-	0.35
熔体流动速率 (I_{21}), g/10 min	0.39	7.84
熔体流动速率比, I_{21}/I_5	-	22.5
密度, kg/m ³	927.8	948.9
堆积密度, lb/ft ³ (kg/m ³)	23.6(378)	26.7(428)
平均粒径 (APS), 英寸 (mm)	0.028 (0.711)	0.030 (0.762)
细粒百分比, wt%	2.4	3

采用优选工艺(c)或 (e)的形式用 DPO-BSA 偶联样品 CS A, 用量为 75~200 $\mu\text{g/g}$, 最优选的用量范围是 125~155 $\mu\text{g/g}$ 。高 FAR 等级显示没有凝胶形成并且通常磷酸盐添加剂不会消耗完。根据反应器技术而不是叠氮化物化学技术, 产品不需要特殊的技术以将 FAR 提高到可以接受的水平+20 或更好。这可以实现, 如 US 6,485,662 所述, 在此引为参考。按照 ISO 9080 (另外将优良的 PENT 和台式 RCP 值定义为 PE

100 性能, 如表 2 至表 4 所示), 产品并不同时具有 PE 3408 型管材性能和 MRS 10 型管材性能。

新的树脂组合物体现出较高的熔体强度或耐下垂性, 能够形成世界范围内、通常所能发现的所有直径和壁厚的管材, 同时体现出较高的固态性能特点。对比样品 CS B 或 F (本领域技术人员周知其具有示范性的熔体强度), 可生产壁厚达 4 英寸 (100 mm) 的管材, 这一演示实验示例地说明这种突出的熔体强度特点。这种新组合物在熔体强度方面的优越性的另一证明是在 10^{-5} s^{-1} 剪切速率(图 1) 下粘度提高近 10 倍。从重力流动 (以为本领域技术人员所周知) 的速率图上计算, 可以计算出树脂的速度产生 10^{-5} 范围的剪切速率。因此, 粘度测试表明: 相比对比样品 CS B 或 F (在演示实验数据中有效), 这种新的组合物聚合物具有更高 (即使是稍微高一些) 的粘度。

这种新的树脂组合物也具有 PE 100 性能所需要的高性能特点。在 3.0 MPa 的加速 PENT 测试条件下, PENT 值超过 10,000 小时, 甚至超过 15,000 小时, 这证明具有突出的慢裂纹增长抵抗性。并且工业上主导管材树脂的熔体强度提高约 100 倍, F-2231 的冲击强度也证明工业上主导管材树脂的熔体强度提高大致 4 倍。而具有优良固态性能的 CS A 样品, 其熔体强度较差, 不能生产如上所述的厚壁管材。

因此, 管材生产商一直在寻找一种同时具有突出熔体强度和突出固态性能特点的树脂。现在, 这种新的树脂以单一树脂的形式解决了这一问题。

表 2: 对比和本发明树脂实施例的基本性能数据

	CS A	实施例 1	CS A	实施例 2	实施例 3	CS B 或 F (商购样品)
偶联条件						
额定叠氮化物含量 (ppm)	0	100	0	100	150	不适用
硫分析中计算的叠氮化物 $\mu\text{g/g}$	0	148	0	107	141	-
熔融温度 $^{\circ}\text{C}$	225	235	258	268	270	-
生产率 kg/h	186	186	16,560	16,560	17,510	-
端口位置, 开%	20	20	41	41	39	-
基本树脂特性						
熔体流动速率 I_2 , $\text{g}/10 \text{ min}$	0.07	0.03	0.07	0.04	0.03	-
熔体流动速率 I_5 , $\text{g}/10 \text{ min}$	0.26	0.15	0.28	0.18	0.12	0.27

表 2 续	CS A	实施例 1	CS A	实施例 2	实施例 3	CS B 或 F (商购样品)
熔体流动速率 I_{10} , g/10 min	1.06	0.74	1.10	0.86	0.62	-
熔体流动速率 I_{21} , g/10 min	6.47	4.7	6.4	5.3	4.9	8.4
熔体流动速率比, I_{21}/I_5	24.9	31.3	23.3	29.4	40.8	31
熔体流动速率比, I_{21}/I_2	98.0	146.9	91.4	132.5	163.3	-
熔体流动速率比, I_{10}/I_2	16.1	23.2	15.7	21.5	20.7	-
密度, g/cc	0.9499	0.9494	0.9489	0.9483	0.9479	0.9454
抗氧化剂含量						
活化 Irganos-1010, $\mu\text{g/g}$	1,137	1,021	1,119	1,442	1,464	-
总磷酸盐 $\mu\text{g/g}$	1,245	1,023	1,220	1,178	1,065	-
活化磷酸盐 $\mu\text{g/g}$	1,101	936	1,162	1,119	1,009	-
非活化磷酸盐 $\mu\text{g/g}$	144	87	59	59	56	-
活化磷酸盐 百分比	88	91	95	95	95	-

表 3: 对比和本发明树脂实施例的结构性能数据

	CS A	实施例 1	CS A	实施例 2	实施例 3
DSC 数据					
熔点, °C	130.5	130.9	130.8	131.0	131.0
熔融热, J/g	209	206	197	190	190
结晶点, °C	117.1	117.2	117.0	116.6	116.8
结晶热, J/g	202	207	195	190	189
热稳定性, °C	250.1	244.5	248.3	249.7	243.5
ATREF 数据					
HD 百分比, %	80.6	79.8	78.6	80.8	81.1
净化百分比, %	9.5	10.3	10.9	10.1	9.7
净化 Mv	77,800	84,000	109,000	102,000	114,000
Mv ave	116,000	117,000	123,000	135,000	134,000
SCB Mv	120,000	121,000	125,000	139,000	136,000

表 3 续

	CS A	实施例 1	CS A	实施例 2	实施例 3
GPC 数据					
常规 GPC					
Mn, g/mol	12,250	-	6,210	6,870	5,840
Mw, g/mol	225,600	-	200,840	214,800	259,000
Mz, g/mol	985,000	-	983,100	1,030,000	1,320,000
Mw / Mn	18.4	-	32.3	31.3	44.3
绝对 GPC					
Mn, g/mol	14,500	14,100	8,162	11,023	8,868
Mw, g/mol	256,000	258,600	202,200	208,350	240,000
Mz(BB), g/mol	1,042,500	1,108,000	889,000	925,500	1,145,000
Mz(abs), g/mol	1,224,000	1,310,000	927,000	929,600	1,053,000
M _{z+1} , g/mol	1,900,000	2,004,000	1,628,000	1,736,000	2,079,000
Mz / Mw	4.78	5.07	4.59	4.46	4.39

表 3 续

	CS A	实施例 1	CS A	实施例 2	实施例 3
流变 RMS 数据					
10^{-2}sec^{-1} , Pas 时的粘度	179,000	336,000	157,000	272,000	340,000
10^{+2}sec^{-1} , Pas 时的粘度	2,821	2,796	2,751	2,646	2,699
(10^{-2}sec^{-1} 时的粘度)/ (10^{+2}sec^{-1} 时的粘度) 比	63	120	57	103	126
10^{-2}sec^{-1} 时 G'/G''	0.35	0.71	0.34	0.69	0.79
10^{-1}sec^{-1} 时 G'/G''	0.51	0.77	0.50	0.73	0.82

表 4: 对比和本发明树脂实施例的物理性能数据

	CS A	实施例 1	CS A	实施 例 2	实施 例 3	CS B 或 F (商购样品)
断裂拉伸强度 psi (Mpa)	5,700 (39.3)	5,660 (39.0)	5,820 (40.1)	5,220 (36.0)	5,260 (36.3)	-
断裂伸长率 %	770	700	680	660	705	850
屈服强度 psi (Mpa)	3,512 (24.2)	3,620 (25.0)	3,150 (21.7)	3,030 (20.9)	2,910 (20.1)	3,200 (22.1)
屈服伸长率 %	-	-	4.6	4.1	3.9	-
挠性模量 kpsi (Gpa)	173 (1.19)	171 (1.18)	179 (1.23)	171 (1.18)	184 (1.27)	120 (0.827)
1%割线模量 kpsi (Gpa)	149 (1.03)	122 (0.841)	153 (1.05)	154 (1.06)	152 (1.05)	-
2%割线模量 kpsi (Gpa)	125 (0.862)	144 (0.993)	127 (0.876)	128 (0.883)	127 (0.876)	-

(表 4 续)	CS A	实施例 1	CS A	实施例 2	实施例 3	CS B 或 F (商购样品)
PENT, h, 3.0 Mpa 下	6000- 9990	>15,500	-	-	>6000	<200
台式 RCP kJ/m ²	400	453	-	-	-	108
爆破性能	-	-	-	-	-	-
23°C 时 100,000h 截断 psi (Mpa)	-	1,590 (11.0)	-	-	1,530 (10.5)	*
60°C 时 100,000h 截断 psi (Mpa)	-	1,067 (7.36)**	-	-	1,057 (7.29)**	***

(表 4 续)	CS A	实施例 1	CS A	实施例 2	实施例 3	CS B 或 F (商购样品)
80°C 时 100,000h 截断 psi (Mpa)	-	706 (4.87)	-	-	778 (5.43)	-
23°C 时 50 年截断 psi (Mpa)	-	10.6	-	-	10.1	-
60°C 时 50 年截断 psi (Mpa)	-	7.2	-	-	7.1	-
80°C 时 50 年截断 psi (Mpa)	-	4.5	-	-	5.1	-
薄膜表观等级	40	40	40	50	50	-

*如 ASTM D-3350, 满足 Cell 等级 345464C; **满足 60°C 下 1000 psi (6.89Mpa)静压设计原理; ***满足 60°C 下 800 psi (5.51Mpa)静压设计原理;

如下面表 5 和表 6 列出的挤出条件加工管材, 在这些管材上, 按照 ASTM D 1598 测试, 按照 ASTM D 2837-99 和 ISO 9080-99 分析, 得到表 4 列出的管材爆破性能数据。

表 5: 用于爆破性能测试的本发明树脂加工管材的挤出条件
测试

性能	实施例 1	实施例 3
0092 CB MB, wt%	6.50	6.50
加热区温度		
区 1, °F (°C)	350 (177)	380 (193)
区 2, °F (°C)	370 (188)	390(199)
区 3, °F (°C)	380 (193)	400 (204)
区 4, °F (°C)	390 (199)	410 (210)
区 5, °F (°C)	400 (204)	438 (226)
模口, °F (°C)	409 (209)	-
熔融-探头, °F (°C)	425 (218)	-
机筒压力		
机头(最高), psig (Mpag)	2080 (14.3)	2090 (14.4)
机头(最低), psig (Mpag)	2020 (13.9)	2030 (14.0)
螺杆速度, rpm	62	70
电机电压, 伏特	200	230
电机电流(安培), %全负荷	47	40
牵引器速度, ft/min (m/min)	9.3 (2.8)	9.5-9.7 (2.9-3.0)
产率, lb/h (kg/h)	119.2 (54.1)	121.2(55.0)
压力, Hg (kPag)	10 (33.9)	9 (30.5)

表 5 续

性能	实施例 1	实施例 3
OD 光泽度	可以	好
ID 光泽度	可以	非常好
OD 粗糙度	可以	好
ID 粗糙度	可以	好
凝胶	无	无
模口板出口	可以	
烟雾	正常	正常
气味	正常	正常
管材直径		
OD, 英寸(mm)	1.325-1.328 (33.65-33.73)	1.328-1.332 (33.73-33.83)
壁厚(最高), 英寸(mm)	0.130 (3.30)	0.129 (3.28)
壁厚(最低), 英寸(mm)	0.115 (2.92)	0.124 (3.15)

表 6: 用于爆破性能测试的本发明和对比树脂加工管材的挤出条件

性能	实施例 1	对比实施例 A
0092 CB MB, wt%	6.5	6.5
PA, 重量百分比	2.1	2.1
加热区温度	实际	实际
区 1, °F (°C)	350(177)	350(177)
区 2, °F (°C)	370 (188)	370 (188)
区 3, °F (°C)	380 (193)	380 (193)
区 4, °F (°C)	390 (199)	390 (199)
区 5, °F (°C)	400 (204)	404 (207)
模口, °F (°C)	409 (209)	409 (209)
熔融—探头, °F (°C)	425 (218)	427 (219)
机筒压力		
机头(最高), psig (Mpag)	2080 (14.3)	2030 (14.0)
机头(最低), psig (Mpag)	2020 (13.9)	1980 (13.7)
螺杆速度, rpm	62.25	62.28
电机电压, 伏特	200	200
电机电流(安培), %全负荷	47	47
牵引器速度, ft/min (m/min)	9.3 (2.8)	9.3 (2.8)
产率, lb/h (kg/h)	119.2 (54.1)	116.3 (52.8)
压力, Hg (kPag)	10 (33.9)	5 (16.9)

表 6 续

性能	实施例 1	对比实施例 A
OD 光泽度	可以	阴暗
ID 光泽度	可以	可以
OD 粗糙度	可以	可以
ID 粗糙度	可以	可以
凝胶	无	无
模口板出口	可以	部分累积
烟雾	正常	正常
气味	正常	正常
管材直径		
OD, 英寸(mm)		
壁厚(最高), 英寸(mm)	0.130 (3.30)	0.131 (3.33)
壁厚(最低), 英寸(mm)	0.120 (3.05)	0.122 (3.10)

实施例 2 和 3; 对比样品 B: 较大的直径, 厚壁管挤出证明

如表 5 所示, 从 CS B 以及实施例 2 和 3 加工管材。CS B 是一种商用管材树脂 DGDP-2485。CS F 或 DGDB-2480 体现与 CS B 相同的管材加工技术。DGDP-2485 是一种铬催化的管材产品并按照 US 6,022,933 (包括在本专利中, 全部引为参考) 加工。实施例 2 和 3 分别为用额定量 100 和 150 μ g/g 叠氮化物偶联的 CS A 树脂。所用设备为带有 5 个机筒加热区的标准光滑机筒挤出机(L/D=30/1)。所用模口的内径为 24.89 英寸(0.6322 m) 且芯模尺寸为 19.99 英寸 (0.5079 m)。使用压力分配方法加工管材。用于大直径管材的压力分配方法是一种使用一系列浮塞密封的方法, 且采用 12 psi (82.7 kPa)的气压推动树脂通过套筒。可维持压力不变或通过调节连接到末端活塞的小阀的开度改变压力。冷却期间, 这也可使气体流入管材内部和从管材内部排出。由于 24 英寸 (0.61 m) 大小的管材内部体积相对较小, 与较大尺寸、壁厚相同的管材相比, 较小尺寸厚壁管材内的热量分散难以控制, 例如, 24 英寸 (0.61 m) SDR (标准尺寸比例) 7.3 相对 36 英寸 (0.914 m) SDR 11 具有较小的壁厚, SDR 等于外径除以最小壁厚。因此, 这种

24 英寸 (0.61 m) 厚壁的实验是这种管材树脂的极限实验。据说采用压力分配方法可成功加工成 24 英寸(0.61 m)厚壁管材的任何管材树脂都极有可能被加工成较大尺寸的管材，而壁厚至少相当或较厚。

本实验中所用管材挤出线有 8 英尺 2 英寸(2.39m)长的分配腔，分配箱与喷水腔之间的距离为 10 英尺 3 英寸 (3.12 m)。喷水腔长 57 英尺(17.4 m)。此腔之后除了环境冷却没有采取其他的冷却。冷却水为 60°F (15.6°C)，全年基本一致。由于成本和管材浮力的问题，在这些大尺寸上不使用真空分配。

实施例 2 的挤出生产管材其壁厚公差在 24 英寸 (0.61 m) SDR 7.3 (3.3 英寸 (84 mm) 壁)大小范围内。对于同样的管径，转向实施例 3 也生产在规定范围尺寸内的管材。移到 SDR 6 (4.0 英寸 (100 mm) 壁)得到的管材在整个管材直径上壁厚均匀。

本发明树脂管材加工观察如下：1)本发明树脂对工业标准树脂 DGDP-2485 的温度曲线前端需要降低到 350°F (177°C)，然后最后两部分需要降低到 325°F (163°C)。2) 挤出机的速度从 DGDP-2485 的 35 rpm 调节到本发明树脂的约 47 rpm。3) 机头压力保持不变，电流比 DGDP-2485 树脂的 380 安培小 20。4) 熔融温度从 388 °F 提高到 403 °F (198 到 227 °C)。5)管材外部表面不变 6) 实施例 2 和实施例 3 的壁厚在规定范围内，且每英尺管材的磅数约为 92 (302 kg/m)。

所用模口设定列于表 7。

表 7：模口间隙设定

位置	模口间距
顶部	3.03 英寸 (0.0770m)
3 点	2.53 英寸 (0.0643m)
底部	1.92 英寸 (0.0488m)
9 点	2.35 英寸 (0.0597m)

模口有浮动轴衬，因此顶部、底部和两端都可调节。实验中只有进行必要的调节才可使熔体强度测试时顶部和底部足够一致（例如，偏心小于 12%）。管壁厚度变化在管尺寸的公差范围内，认为对于此尺寸，模口间隙从顶部到底部的分离为正常。管材热的外侧直径和最终

的外侧直径都在期望的范围内。

对于 SDR 7.3 管材，总的生产率为 780 lb/h (353 kg/h)，对于 SDR 6 和 5 管材，总的生产率为 650 lb/h (295kg/h)。

表 8 给出了大直径厚壁管材的挤出条件和管材尺寸。使用的模口尺寸为 23.892 英寸(0.607 m)，芯模尺寸为 19.998 英寸(0.508 m)，"模型"的尺寸为 24.678 英寸 (0.601 m)，在上述条件下得到表 8 的数据。

表 8：大直径、厚壁管材挤出示例和壁厚不均数据

	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 6.0	24 英寸 (0.610 m) SDR5.0
树脂	CS B	实施例 2	实施例 3	实施例 3	实施例 3
挤出机速度, rpm	35.1	46.7	46.7	46.7	46.7
拉出, in/min(mm/min)	1.74 (44.2)	1.74 (44.2)	1.74 (44.2)	1.08 (27.4)	1.03 (26.2)
产率, lb/h (kg/h)	772 (350)	778 (353)	780 (354)	650 (295)	650 (295)
挤出机温度, °F (°C)	380 (193)	360 (182)	360 (182)	360 (182)	360 (182)
热压, psig(MPag)	4453 (30.7)	4464 (30.8)	4464 (30.8)	4226 (29.1)	4226 (29.1)
机筒温度 °F (°C)	411, 392, 369, 350, 300, 300 (211, 200, 187, 177, 149, 149)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)	350, 350, 350, 350, 325, 325 (177, 177, 177, 177, 163, 163)
熔融温度 °F (°C)	388 (198)	420 (216)	403 (206)	403 (206)	403 (206)
油加热器温度 °F (°C)	405 (207)	380 (193)	390 (199)	390 (199)	390 (199)
干燥器温度 °F (°C)	125 (51.7)	100 (37.8)	125 (51.7)	125 (51.7)	125 (51.7)
干燥器速率, lb/h(kg/h)	772 (350)	780 (354)	780 (354)	650 (295)	650 (295)

表 8 续

	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 6.0	24 英寸 (0.610 m) SDR5.0
树脂	CS B	实施例 2	实施例 3	实施例 3	实施例 3
气压(OD 控制) psig(KPag)	12(82.7)	12(82.7)	12(82.7)	11.6(80)	11.6(80)
输入压力计 (Calling Guage) psig(KPag)	3.0(20.7)	3.0(20.7)	5.0(34.5)	7.0(48.3)	7.0(48.3)
热 OD, mm	625.7	626	626	624.25	624.25
壁厚, mm	12 o'clock = 84.80	12 o'clock = 83.28	12 o'clock = 82.64	12 o'clock = 108.68	12 o'clock = 121.40
壁厚, mm	1 o'clock = 86.00	1 o'clock = 85.12	1 o'clock = 86.65	12 o'clock = 111.50	12 o'clock = 119.07
壁厚, mm	2 o'clock = 88.25	2 o'clock = 90.88	2 o'clock = 87.92	2 o'clock = 111.30	2 o'clock = 127.31
壁厚, mm	3 o'clock = 87.90	3 o'clock = 91.22	3 o'clock = 87.37	3 o'clock = 106.92	3 o'clock = 144.30

表 8 续

	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 6.0	24 英寸 (0.610 m) SDR5.0
树脂	CS B	实施例 2	实施例 3	实施例 3	实施例 3
壁厚, mm	4 o'clock = 88.00	4 o'clock = 88.17	4 o'clock = 85.40	4 o'clock = 101.10	4 o'clock = 163.50
壁厚, mm	5 o'clock = 87.88	5 o'clock = 86.63	5 o'clock = 86.86	5 o'clock = 102.52	5 o'clock = 180.10
壁厚, mm	6 o'clock = 87.60	6 o'clock = 85.75	6 o'clock = 87.54	6 o'clock = 102.08	6 o'clock = 181.60
壁厚, mm	7 o'clock = 85.60	7 o'clock = 90.44	7 o'clock = 90.35	7 o'clock = 107.10	7 o'clock = 169.50

表 8 续

	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 7.3	24 英寸 (0.610 m) SDR 6.0	24 英寸 (0.610 m) SDR5.0
树脂	CS B	实施例 2	实施例 3	实施例 3	实施例 3
壁厚, mm	8 o'clock = 86.96	8 o'clock = 91.61	8 o'clock = 91.81	8 o'clock = 108.32	8 o'clock = 158.90
壁厚, mm	9 o'clock = 87.00	9 o'clock = 91.78	9 o'clock = 89.30	9 o'clock = 108.16	9 o'clock = 148.44
壁厚, mm	10 o'clock = 86.70	10 o'clock = 87.33	10 o'clock = 84.87	10 o'clock = 103.70	10 o'clock = 143.55
壁厚, mm	11 o'clock = 85.70	11 o'clock = 85.27	11 o'clock = 83.30	11 o'clock = 102.46	11 o'clock = 131.03
偏心率, %	3.91	9.26	9.99	9.33	34.43

认为管材性能的提高是由于偶联组合物在非常低剪切速率 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ rad/s 时的熔体强度提高了近 10 倍, 如图 1 所示。

如测试方法说明所述, 蠕变测试的稳态数据与 DMS 粘度曲线相结合以将剪切速率的可行范围扩展到 10^{-6}s^{-1} , 并且如先前定义的公式 (11), 可用 4-参数 Carreau-Yasuda 模型拟合。

$$\eta = c_1(1 + (c_2x)^{c_3})^{(c_4-1)/c_3} \quad (11)$$

表 9 给出了 Carreau-Yasuda 参数值。

表 9: 计算的 Carreau-Yasuda 参数值

	CS B	CS B	CS A	CS A	实施例 2	实施例 2	实施例 3	实施例 3
	190°C	170°C	190°C	170°C	190°C	170°C	190°C	170°C
C1	4.30E+07	3.01E+07	6.51E+05	6.97E+05	2.54E+07	1.92E+07	1.17E+08	6.12E+07
C2	4.6077	2.8825	0.133	0.06784	0.03329	0.206	9.7602	3.8445
C3	0.09971	0.1089	0.2008	0.2101	0.1036	0.1183	0.09939	0.01117
C4	0.04443	0.01273	-0.1174	-0.2569	-0.2494	-0.1685	0.03307	-0.02598

表 10: 本发明和参比树脂挤出条件的对比以及薄膜的性能

ALPINE 薄膜挤出线数据

产品	CS C	CS A	实施例 2	实施例 3
额定叠氮化物含量, $\mu\text{g/g}$	不适用	0	100	150
熔体温度 $^{\circ}\text{F}$ ($^{\circ}\text{C}$)	409 (209)	410 (210)	410 (210)	410 (210)
螺杆电流 安培	63	76	78	78
压力 Psig (MPag)	5590 (38.5)	5940 (40.9)	5760 (39.7)	5570 (38.4)
产率 lb/h (kg/h)	99.9 (45.3)	100.1 (45.4)	100.8 (45.7)	100.4 (45.5)
螺杆速度 Rev/min	81.8	86.5	86.5	85.9
0.5mil(13 μm) 落锤, 克	333	363	471	135
1.0mil(25 μm) 落锤, 克	278	390	414	216
垂直泡膜稳定性 ft/min (m/s)	350 (1.78)	-	350 (1.78)	350 (1.78)
侧-侧泡膜稳定性, pass/fail	通过	未通过	通过	通过
FAR	40	40	50	50

薄膜实施例

CS C 和 CS A 树脂以及实施例 2 和 3 的树脂生产的薄膜如表 10 所示，生产薄膜用的加工条件列于表 10，附带上述泡膜稳定性测试方法部分中的设备和加工条件。

叠氮化物改性使泡膜稳定性提高到工业接受水平，出乎意料的是，实施例 2 树脂的落锤冲击显示出比参比 CS C 树脂更高的落锤冲击水平，同时具有较高的泡膜稳定性/落锤冲击性。挤出成薄膜时实施例 2 产生相等的高水平泡膜稳定性，且落锤冲击提高，分别在 0.5 和 1.0 mil (12.5 和 25 μm) 薄膜上超过工业标准 40%和近 50%，分别在 0.5 和 1.0 mil (12.5 和 25 μm) 薄膜上超过 CS A 参比树脂近 30%和 5%。因此，本发明提高了泡膜稳定性，同时提高了落锤冲击水平。发现实施例 3 的树脂具有较低的落锤冲击。因此，存在一优化偶联窗口使这种提高得以实现。从低剪切速率下树脂使用的角度看，粘度提高一个数量级并不牺牲挤出性，同时保留或提高固态性能特点。进一步未料到的结果是偶联反应并不干扰稳定性，并且在造粒过程中没有凝胶生成。

生产商总是在加工性等他或提高时寻求提高固态性能特点，实施例 2 解决了这一问题，同时提高了泡膜稳定性/落锤冲击，这可潜在的使薄膜变薄（潜在的意义是导致薄膜厚度变薄）。

吹膜制品实施例

叠氮化物后反应器树脂改性通过提高熔体强度和降低型坯的下垂性有助于吹膜，这样可生产降低壁厚的大型部件。此外，树脂硬度提高使树脂可 5 袋垂直码垛，而强制标准吹膜树脂有 3 袋的限制。较高的密度提高硬度而不牺牲 ESCR 性能，这是可能的，因为新的树脂设计选择性的提高了 HMW 组份中共聚单体（的含量）。

通过本发明树脂（实施例 2 和 3）提高综合性能的例证见表 11 和图 2、图 3。图 2 中低剪切(0.02 rad/s 频率)下粘度的对比表明：与强制大型部件吹膜(LPBM)产品相比，本发明的树脂具有较高或等同的耐下垂性。本发明树脂的 $\tan\delta$ (图 3)降低是伴随偶联（造成的）弹性和熔体强度的提高而交联提高的结果。齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)树脂的固有低膨胀(可以更好的控制型坯设计，可采用更快的线速度)、更大的剪切

变稀(0.02 rad/s 时粘度与 200 rad/s 时粘度的比)和更高的熔体流动速率比、双峰设计和叠氮化物偶联所带来的更宽的分子量分布，这些都证明本发明树脂的加工性 (表 11)提高。本发明树脂具有更好的冲击性能，并且与现有产品相比具有优越的 ESCR- 硬度平衡。

表 11: 吹膜应用中本发明实施例与参比样品"优势加工/ESCR/硬度平衡"的对比

性能	实施例 2	实施例 3	CS A	CS D	CS E
密度, g/cc	0.9483	0.9479	0.9489	0.9545	0.9524
熔体流动速率 I_{21} , g/10min	5.3	4.9	6.4	5.6	15.1
熔体流动速率 I_5 , g/10min	0.18	0.12	0.28	0.16	0.64
熔体流动速率比 I_{21}/I_5 ,	29	41	23	36	24
膨胀@ $t_{1000,S}$	4.8	5.0	4.5	8.5	9.7
膨胀@ $t_{300,S}$	14.6	15.6	14.1	28.1	28.3
0.02s ⁻¹ 时的粘度 Pas	202, 719	249, 106	147, 464	256, 210	117, 262
(0.02 s ⁻¹ 时粘 度)/(200 s ⁻¹ 时粘度) 的比	133	161	88	185	110

表 11 续

性能	实施例 2	实施例 3	CS A	CS D	CS E
23°C 时悬臂 梁冲击, ft lb/in(Nm/m)	14.9(796)	15.6(833)	14.8(790)	-	5.59 (299)
-40°C 时悬臂 梁冲击, ft lb/in(Nm/m)	8.50 (454)	7.02(375)	6.24 (33.3)	-	2.00(107)
拉伸冲击, ft lb/in ² (Nm/m ²)	324 (679)	332 (696)	279 (585)	277 (581)	185 (388)
2%割线模量, kpsi(Gpa)	128 (0.883)	127 (0.876)	127 (0.876)	153 (1.05)	136 (0.938)
挠曲模量, kpsi(Gpa)	171(1.18)	184(1.27)	179(1.23)	223 (1.54)	199(1.37)
ESCR, F50,10% Igepal,h	>1000	>1000	>1000	167	110

叠氮化物偶联 Cr-催化的树脂

下面说明反应过程，以及造粒过程和生产说明，每一说明都体现用于厚片材挤出和热成型（特别时片材级 HDPE 树脂热成型）的技术发明。其他的应用包括树脂吹膜以（加工）大型容器，以及薄膜和管材的加工。每项应用都受益于熔体强度(按 ARES Rheotens 测定)的提高和低剪切速率粘度的提高而不牺牲挤出性，同时保持临界固态的性能特点。

典型聚合物合成:

所用催化剂为 UCAT™-B300, 一种 CrO 催化剂, 用 Ti(OR)₄ 化合物改性, 并且, 特别地, 用 Ti(O-iPr)₄ 化合物改性。UCAT™ 是 Union Carbide Corporation 和 Dow Chemical Company 的注册商标, 且其拥有所有权。

聚合在单流化床、气相反应器中进行, 使用的 UCAT™-B 300 催化剂作为一种载体催化剂或淤浆催化剂以溶液的形式进料。向反应器加入氧以调节熔体流动性和提高共聚单体的结合量。O₂/C₂ 流速比在 0.005 - 0.050 ppm 的范围内。树脂生产过程中, 反应温度变化为从 90~105°C。H₂/C₂ 比在 0.02 -0.10 的范围内。C₂ 的分压在 75~275 psi. 的范围内。反应器内的 C₆/C₂ 比都在 0.001~0.004 的范围内。铬的产率在 1~5,000,000 磅/磅的范围内。一般产物的粒径如下: 平均粒径为 0.020~0.045 英寸 (0.51 mm~1.1 mm), 堆积密度范围为 20-35 磅/立方英尺。通过 120 目筛网的细粒一般少于 9 重量%, 优选通过 120 目筛网的细粒少于 1 重量%, 并且更优选通过 120 目筛网的细粒少于 0.5 重量%。聚合物可与其他添加剂混合, 并且一般与一种或多种稳定剂如 Irganox-1010 和 Iragos-168 混合。

产品（基体树脂）表征:

按 MI₂₁ 测定的产品的熔融指数在 5-20 g/10 min 的范围内。密度在 0.940-0.955 g/cc 的范围内。按 MI₂₁/MI₂ 测定的分子量分布在 75~200 的范围内, 或者, 以 "Mw/Mn" 表示的分子量分布在 7~25 的范围内。使用己烯作为共聚单体。聚合条件和基体树脂(无规乙烯/1-己烯)性能如下列出:

聚合条件

温度 °C	99
总压 (psig)	348
乙烯分压(psi)	249
H ₂ /C ₂ 摩尔比	0.05
C ₆ /C ₂ 摩尔比	0.0019
O ₂ /C ₂ 流速比	0.023
催化剂进料速率(shot/min)	1.0
表观气速(ft/sec)	1.69
床高(lbs)	80.7
生产率(lbs/hr)	29.6
停留时间(hr)	2.72
流化堆积密度 (lb/ft ³)	19.1
STY(lb/hr/ft ³)	7.0

基体树脂性能

反应产物 MI(I ₂)	0.14
反应产物 MI(I ₅)	0.66
反应产物 FI(I ₂₁)	12.6
反应产物 MFR (I ₂₁ /I ₂)	92.6
反应产物 MFR(I ₂₁ /I ₅)	19.1
密度(g/cc)	0.9486
残余 Cr	0.28
固定堆积密度 (lb/ft ³)	30.2
APS (英寸)	0.037
细粒 (thru #120 筛网)	0.252

聚合物用后反应的叠氮化物偶合,叠氮化物为 DPO-BSA (4,4'-二苯基氧化双磺酰叠氮化物),形式为分子熔体(MM),用量在 50 - 200 ppm 或 25 - 200 ppm 范围内。存在稳定添加剂如 Irganox- 1010 和 Irgafos-168 时,对于 DPO-BSA,用量 75-125 ppm 是 DPO-BSA 的最适宜含量。

分子熔体(MM)是 3:1 共熔共混物/ (Irganox 1010 和 DPO-BSA 混合物)的商品名。加入 50-600 ppm 范围的 Carbowax 400 以使树脂在混合期间保持颜色。像任何其他的添加剂一样将 MM 加入到混合物中。没有凝胶形成,一般不消耗酚也不消耗亚磷酸盐添加剂。与进料或未改性的造粒产品相比,最终产品的熔体强度提高,在低剪切流变、Rheotens 熔体强度和拉伸粘度为 1、10、20 英寸/英寸/秒下测定提高的熔体强度。

“分子熔体(MM)”生产中所得叠氮化物偶联产品的具体形式,它实质上是一摩尔比为 1 :3 的 BSA 与 Irganox 1010 的混合物。这并不是一个物理混合物,而是一种共-沉积的共混物。这种共混物实际上是共熔的,可通过制备不同程度结晶度的产品来将其熔点调节到某些范围。对这种共混物的更全面的说明可见美国专利 US 6,776,924,在此全部引为参考。可像处理一种添加剂一样处理分子熔体,并且与添加剂包中的其他添加剂一起向加工设备中加入分子熔体。

在 ZSK-30 挤出机中进行叠氮化物的偶联,然后对样品进行分析以得到基体树脂的特征数据和流变性能,然后加工热成型的片材,树脂配方列于表 12。

商用树脂 S (Comm. S)是一种 Solvay Fortiflex G50-100 树脂(聚乙烯基的共聚物,密度为 0.952 g/cc, MI_2 为 10.5 g/10 min)。商用树脂 M (Comm. M)是一种 Chevron-Phillips Marlex HXM 50-100 树脂(聚乙烯基的共聚物,密度为 0.948 g/cc, MI_2 为 10.0 g/10 min)。树脂 D5110 是一种气相乙烯/ 1-己烯共聚物,密度为 0.950 g/cc, MI_2 为 10 g/10 min, MI_{21}/MI_5 为 22.5。

将典型的挤出条件列于表 12,树脂的性能列于表 13。

表 12: 树脂配方

基体树脂	Comm. S	Comm. M	D5110	对比 样	EX.1	EX.2	EX.3	EX.4	EX.5	EX.6
树脂 (wt%)	100	100	100	99.8	99.789	99.778	99.767	99.756	99.746	99.735
I-1010 (wt%)				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
I-168 (wt%)				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BSAMM (wt%)*					0.011	0.022	0.033	0.044	0.054	0.065
总	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

*BS A 表示约为分子熔体的 23 重量%

表 13 叠氮化物偶联片材的挤出条件

	对比 样	EX.1 25ppm	EX.2 50ppm	EX.3 75ppm	EX.4 100ppm	EX.5 125ppm	EX.6 150ppm
区 #1 温度 (°C)	145/1 50	148	147	149	149	141	148
区 #2 温度 (°C)	200/2 00	200	200	200	199	199	200
区 #31 温度 (°C)	200/2 00	200	200	200	200	200	199
区 #4 温度 (°C)	220/2 20	220	220	220	220	220	220
区 #5 温度 (°C)	223/2 25	224	225	225	225	223	225
模口温度 (°C)	230/2 30	230	230	230	230	230	230
熔体温度 (°C)	227	227	226	227	227	227	227
挤出机扭矩 %	31	34	36	30	30	33	32

表 13 续

	对比 样	EX.1 25ppm	EX.2 50ppm	EX.3 75ppm	EX.4 100ppm	EX.5 125ppm	EX.6 150ppm
挤出机 RPM's	151	151	151	151	152	151	151
模口压力 (psig)	710	710	712	702	722	714	732
进料器 # (Arbo)	30	30	30	30	30	30	30
进料器 #2 B2	-	-	-	-	-	-	-
进料器 #3 (液 体)	-	-	-	-	-	-	-
切刀速度	5	5	5	5	5	5	5
浴温(°F) (°C)	53 [12]	52 [11]	54 [12]	53 [12]	53 [12]	52 [11]	56 [13]
排气口开度	无	无	无	无	无	无	无
产率 (lb/hr)[kg/h]	10 [4.5]	10 [4.5]	10 [4.5]	10 [4.5]	10 [4.5]	10 [4.5]	10 [4.5]
总 lbs 收集量 [kg]	7 [3.2]	7 [3.2]	7 [3.2]	7 [3.2]	7 [3.2]	7 [3.2]	7 [3.2]

表 14: 树脂性能

	Comm. S	Comm. M	D5110	对比 样	EX.1	EX.2	EX.3	EX.4	EX.5	EX.6
MI ₂ (g/10 min)	0.063	0.0635	0.052	0.036	0.08	0.06	0.051	0.041	0.037	0.038
MI ₅ (g/10 min)	0.38	0.36	0.32	0.26	0.37	0.37	0.275	0.23	0.195	0.168
MI ₁₀ (g/10 min)	1.52	1.58	1.44	1.45	1.8	1.75	1.44	1.17	1.09	0.946
MI ₂₁ (g/10 min)	10.69	10.75	10.18	8.99	10.64	10.5	10	8.1	7.75	7.47
MFR (MI ₂₁ /MI ₂)	169.7	169.3	195.8	249.7	133.0	175.0	196.1	197.6	209.5	196.6
MFR (MI ₂₁ /MI ₅)	28.5	29.9	32.0	34.6	28.8	28.4	36.4	35.2	39.7	44.5
MFR (MI ₁₀ /MI ₂)	24.2	24.9	27.8	40.3	22.5	29.2	28.2	28.5	29.5	24.9
密度(g/cc) ASTM 慢速 冷却	0.9500	0.9490	0.9496	0.9500	0.9507	0.9504	0.9504	0.9504	0.9505	0.9508

表 14 续	Comm. S	Comm. M	D5110	对比 样	EX.1	EX.2	EX.3	EX.4	EX.5	EX.6
I-1010	-	-	-	-	797	944	955	1080	1109	1690
I-168 活性	-	-	-	-	567	523	489	466	431	678
I-168 非活性	-	-	-	-	191	185	161	162	173	215
总 I-168	-	-	-	-	758	708	650	628	604	893
%I-168 活性	-	-	-	-	74.8	73.9	75.2	74.2	71.4	75.9
"S"ppm	-	-	-	-	7.8	14	20	27	33	39
计算的叠氮 化物	-	-	-	0	39.7	71.2	101.7	137.4	167.9	198.4
190°C 时 Rheotens 熔 体强度 (cN)				20	18	19	22	26	31	36
断裂 Rheotens 粘 度(mm/sec)				59	84	77	64	52	43	39

*从"S"分析计算叠氮化物含量，表示树脂中混入的 BSA 的量。

树脂粘度数据如表 15 所示，模拟挤出过程中的树脂粘度，在 100 sec^{-1} 剪切速率下取粘度数据。模拟树脂的抗下垂性，如，在热成型加工期间的抗下垂性，在 10^{-4} sec^{-1} 剪切速率下取粘度数据。

基于 100 sec^{-1} 剪切速率下的粘度类似，与未偶联的对比样或商用树脂(Comm. S)相比，期望偶联的树脂具有相似的挤出性。此外，基于 10^{-4} sec^{-1} 剪切速率下的粘度类似，与未偶联的对比样或商用树脂(Comm. S)相比，期望偶联的树脂具有相似的抗下垂性或抗下垂性提高。

表 15: 叠氮偶联树脂的粘度数据

树脂说明	树脂	10^{-4} sec^{-1} 时的粘度* $\times 10^6$	10^2 sec^{-1} 时的粘度** $\times 10^3$
对比样	对比	0.92	2.15
实施例 1	偶联 1	1.41	2.12
实施例 2	偶联 2	1.59	2.16
实施例 3	偶联 3	1.71	2.12
实施例 4	偶联 4	1.79	2.06
实施例 5	偶联 5	2.05	2.11
实施例 6	偶联 6	1.96	1.99
Comm. S	商用树脂	1.93	1.75

*由蠕变测试确定的粘度

**由动态机械谱仪 (DMS)确定的粘度

测试树脂断裂时的应变，该断裂时的应变表示树脂的热成型加工能力，数据列于表 16-23。与对比样和商用树脂相比，本发明的树脂具有相当或较高的结果。

显示出较大断裂应变(更大伸长性)的样品在拉伸过程中可提供更大的延展性，具有较高拉伸粘度的样品具有抵抗拉伸行为的能力，并且在此过程中拉伸部分变细减少。具有较低粘度(或弹性 G''/G')的样品能更好的流入模腔，并能有效填充模具的细小部分。偶联的树脂显示出相对少或没有应变变硬，偶联树脂的拉伸性提高而粘度降低，因此，热成型加工性能提高。这些特点，加之抗下垂性提高，使本发明的树脂特别适合热成型加工。

Hencky 应变，有时指真应变，是应用于聚合物熔体和固体的伸长变形的一个量度。如果使用一端分离设备如万能拉伸机(Instron tester)，可由 $L(t)/L_0 - 1$ 计算 Hencky 应变，其中 L_0 为初始长度， $L(t)$ 为 t 时刻的长度。然后，定义 Hencky 应变速率为 $1/L(t) \cdot dL(t)/dt$ ，只有当样品的长度指数提高时，Hencky 应变速率才不变。

另一方面，使用带有不变计量长度的拉伸设备，如 Sentmanat (见美国专利 6,691,569 所述，相关部分在此引为参考)的双重卷绕设备，

通过设定不变的卷绕速度可简单得到恒定的 Hencky 应变速率。

SER(Sentmanat 拉伸流变仪)是一种在美国专利 6,691,569 中所述的商业化设备, SER 包含用于 ARES 控制应变流变仪(TA Instruments, New Castle, Delaware (USA))的附件, 附件装配在 ARES 环境腔内, 其中的温度通过一股热氮气流控制。从 0.5mm 厚的模压板上裁剪出条带状样, 在条带样上进行测试。使用恒定 Hencky 应变速率, 从所测定的扭矩和样品时间依赖性的横截面积可确定时间依赖性的应力。将应力除以 Hencky 应变速率可得到拉伸粘度, 或双轴应力增长系数。

表 16: 对比(未偶联)样的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	81090	12430	306000
时间(s)	0.13	0.31	2.71
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	2.6	3.1	2.71

表 17: D5110 的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	50700	58660	137100
时间(s)	0.1	0.17	1.35
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	2	1.7	1.35

表 18: 商用树脂 S 的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	29700	76730	225800
时间(s)	0.07	0.2	1.89
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	1.4	2	1.89

表 19: 商用树脂 M 的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	29050	38570	87630
时间(s)	0.08	0.16	1.03
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	1.6	1.6	1.03

表 20: 实施例 1 (39.7 ppm 叠氮化物) 的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	51740	48940	243700
时间(s)	0.1	0.16	2.52
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	2	1.6	2.52

表 21: 实施例 2 (71.2 ppm 叠氮化物) 的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	36540	73700	143900
时间(s)	0.08	0.21	1.94
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	1.6	2.1	1.94

表 22: 实施例 3 (101.7 ppm 叠氮化物) 的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	50720	49560	220200
时间(s)	0.08	0.12	1.34
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	1.6	1.2	1.34

表 23: 实施例 4 (137.4 ppm 叠氮化物) 的应变数据

Hencky 应变速率(S^{-1})	20	10	1
拉伸粘度(Pa s)	39820	60700	171800
时间(s)	0.07	0.14	1
断裂 Hencky 应变 (Hencky 应变速率×时间)	1.4	1.4	1

热加工成型片材-下垂实验结果

从 D5110 树脂、商用 M 树脂和叠氮化物偶联树脂(实施例 3- 按比例增加)制备片材样品。将每种树脂挤出成下列尺寸的片材: 24 英寸宽, 36 英寸长, 0.120 英寸厚。在常规的片材挤出线上制备片材样品, 使用 2.5"直径的挤出机, 螺杆的长径比为 30:1, 为 2-段双螺纹型塑化树脂的螺杆。使用 26" 宽的挤出模口以使挤出型材形成熔铸片材, 并使用水平 3 轴架来排列和冷却片材。

随后在 ZMD International Model V223 往复热加工成型机上将片材样品热加工成型。每一片材都放置在 ZDM 热加工成型机的夹持架上, 并牢固地夹住四边。然后将夹住的片材引入到 ZDM 热加工成型机的加热位置, 在那儿通过石英红外辐照加热器将片材加热。片材的温度提高时, 片材开始下垂, 垂到夹持架下。使用红外线扫描仪(光幕)测定片材从夹持架下垂的距离, 红外线扫描仪固定在炉子的中间以检测片材的下垂。记录加热循环结束时、以及夹持架被引出炉子之前和引到成型位置之前片材下垂的值。

将片材在炉子中加热 150 秒时的片材下垂结果显示在下面的表 24 中, 与 D5110 树脂和商用 M 树脂相比, 叠氮化物偶联的树脂显示出较低的下垂。

表 24: 片材下垂

	D5110	Comm.M	叠氮化物偶联树脂(实施例 3)
平均测定的下垂 英寸(mm)	2.5 (6.4)	2.0 (5.1)	1.5 (3.8)

令人惊讶的是，与商用产品和未改性的产品对比样相比，下垂的流变动力学和拉伸都证明本发明偶联的树脂更适合于片材成型加工。

叠氮化物偶联的 Cr 催化的树脂显示出熔体强度（由下垂测得）已提高到与对比样和商用对比样相当或更好的水平，而拉伸性（经拉伸粘度测得）保持不变。此外，高剪切速率下的粘度剪切速率响应与对比样和商用树脂对比样非常类似，这使挤出性并无损失。这意味着本发明的树脂拥有较高的剪切响应(下垂) 的同时不失去拉伸响应，这使流变响应提高，超过了竞争对比样。这可转变成片材热加工市场上有良好流变性能的产品，因此，本发明的产品在片材的流变性能和热加工成型应用上有更好的结合。在叠氮化物改性的情形中，剪切流动和拉伸流动同时提高是出乎意料的，是非常有利的特性。

结论- 偶联的 Cr 催化的树脂

用于片材和热加工成型的树脂聚合物要求流变性能的平衡性，这种平衡在于剪切流动和拉伸流动，因为片材和热加工成型过程中存在大而快速的剪切和拉伸变形。对大而快速形变的响应依赖于形变的大小和速率以及形变的动力学和形变的类型，因此，在一种形变中不能测定这种响应并使用这一结果来预测另一形变类型。在这种情况下，剪切和拉伸流动测定都对部件的挤出和热加工成型具有重大帮助。拉伸流动是一种形变流动，涉及流动线上的拉伸，它不是剪切流动的情形。

通过低剪切速率时粘度的测定，剪切流动下，叠氮化物偶联的树脂显示出较高的抗下垂性。通过 100 sec^{-1} 剪切速率时粘度的测定，这种偶联的树脂可保持挤出性。拉伸粘度测试中，粘度和应变速率都得到提高。剪切流动中抗下垂性的提高和拉伸流动中粘度和应变速率的提高—这两者的结合是出乎意料的，这些性能通常彼此相反出现。因此，本发明的树脂在片材的流变性能和热加工成型应用上有特别好的结合。在本发明的树脂中，剪切流动和拉伸流动同时提高是出乎意料的结果。

叠氮化物改性的独特性在于：与其他低熔体强度的聚合物如聚丙烯相比，该技术甚至可应用于已经具有高熔体强度的聚合物，效果是

大大改变了 10^{-4} 或 10^{-5} sec^{-1} 剪切速率时的低剪切速率粘度。叠氮化物改性使 Cr 树脂的响应几乎等于竞争的对比样。此外，活性亚磷酸盐含量没有明显降低。因此，出现偶联反应时产品保持很好的稳定性。

挤出的片材和热加工成型的部件表面光滑度等同于未偶联的树脂，拉伸粘度提高，超过竞争的 Marlex 树脂。拉伸期间和热加工成型操作期间，为保持部件的厚度，这样的粘度是更可取的。用于这些片材的“薄膜外观等级 (FAR)”优选为 0 或更高，更优选为 10 或更高，并且进一步更优选为 20 或更高。

图1: 本发明和对比实施例样品的低剪切粘度表征

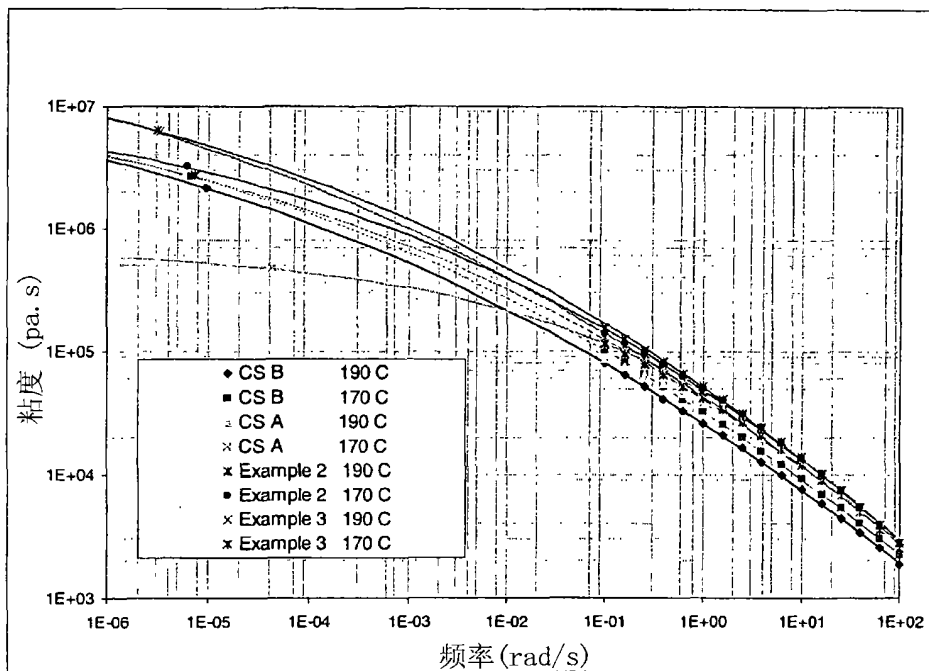


图 1

图2: 低剪切粘度比较

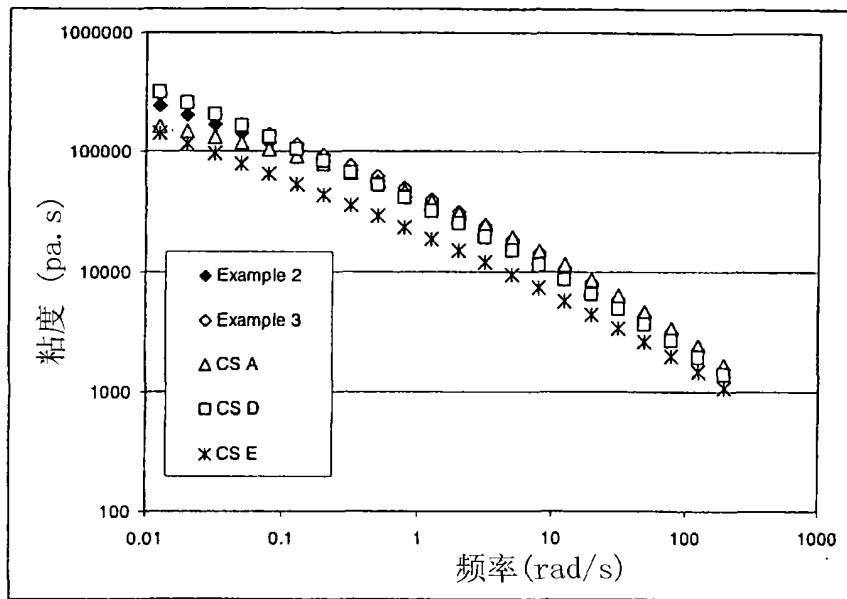


图 2

图3: $\tan \delta$ 比较

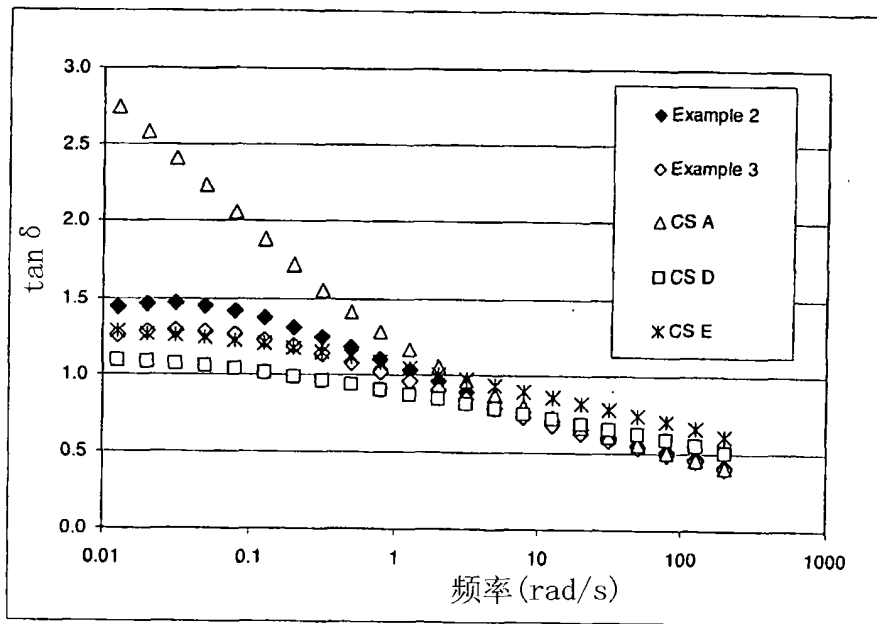


图 3