(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109153809 A
(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201780031170.8

(22)申请日 2017.05.23

(30)优先权数据
16171460.5 2016.05.26 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/062328 2017.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/202802 EN 2017.11.30

(71)申请人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

(72)发明人 F·鲁默 C-古斯塔夫·埃克 M·贝里奎斯特

(74)专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012
代理人 王惠

(51)Int.Cl.
C08J 11/22(2006.01)
C08K 5/14(2006.01)
C08F 8/00(2006.01)
C08L 23/26(2006.01)

权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

聚乙烯树脂的分子改性

(57)摘要

本发明涉及一种用于生产具有降低的熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR)的改性聚乙烯的工艺。特别地,本发明涉及一种用于以受控方式直接通过反应性挤出加工生产具有低MFR和低凝胶含量的改性聚乙烯回收物的工艺。

CN 109153809 A

1.一种用于获得聚乙烯的熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR)的受控降低的工艺,其包括以下步骤:

(a)确定聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0),

(b)将所述聚乙烯送入挤出装置中,

(c)将超过所述聚乙烯重量X ppm量的过氧化物送入所述挤出装置中,其中,所述过氧化物的量X在300ppm至4000ppm的范围内,

(d)在高于组分熔点的温度下将所述聚乙烯与所述过氧化物在所述挤出装置中混合,直至基本上均匀,

(e)将由步骤(d)获得的混合物挤出并任选地造粒,

(f)确定由步骤(e)获得的改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_f),其特征在于,

基于所述聚乙烯的量,关于所述起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0)和所述过氧化物的浓度(X),所述改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_f)满足指数式衰减(方程式(I)),

$$MFRf = MFR0 \times e^{-\mu X} \qquad (I)$$

其中,指数式衰减常数μ在0.0005至0.005的范围内。

2.一种用于改性聚乙烯的工艺的工艺,所述聚乙烯包含一种或多种回收聚乙烯组分,所述工艺包括以下步骤:

(a)确定所述聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0),

(b)将所述聚乙烯送入挤出装置中,

(c)将超过所述聚乙烯重量X ppm量的过氧化物送入所述挤出装置中,其中,所述过氧化物的量X在300ppm至4000ppm的范围内,

(d)在高于所述聚乙烯熔点的温度下将所述聚乙烯与所述过氧化物在所述挤出装置中混合,直至基本上均匀,

(e)将由步骤(d)获得的混合物挤出并任选地造粒,其中,所述聚乙烯优选在所述挤出装置中具有至少25秒的停留时间,

(f)确定由步骤(e)获得的改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_f),其特征在于,

基于所述聚乙烯的量,关于所述起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0)和所述过氧化物的浓度(X),所述改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_f)满足指数式衰减(方程式(I)),

$$MFRf = MFR0 \times e^{-\mu X} \qquad (I)$$

其中,指数式衰减常数μ在0.0005至0.005的范围内。

3.一种用于获得聚乙烯的熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR)的受控降低的工艺,其包括以下步骤:

(a)确定聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0),

(b)确定改性聚乙烯的目标熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_t),

(c)确定针对聚乙烯、过氧化物和挤出条件的组合的μ值,通过使用所述起始熔体流动速率、所述目标熔体流动速率和所述μ值确定方程式(II)中所需的过氧化物的量(X),

$MFRt = MFR0 \times e^{-\mu X}$ (II)

(d)将所述聚乙烯送入挤出装置中，

(e)将超过聚乙烯重量X ppm量的过氧化物送入所述挤出装置中，其中，过氧化物的量X在300ppm至4000ppm的范围内，

(f)在高于组分熔点的温度下将所述聚乙烯与所述过氧化物在所述挤出装置中混合，直至基本上均匀，

(g)将由步骤(f)获得的混合物挤出并任选地造粒，

(h)确定由步骤(g)获得的改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_f)。

4.根据权利要求1、2或3所述的工艺，其特征在于，将包含聚乙烯和过氧化物的混合物加热至170-250℃、优选为180-240℃、最优选为180-230℃的温度范围内。

5.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述挤出在比能量输入(SEI)低于0.4kWh/kg、合适为0.15-0.4kWh/kg、优选为0.15-0.35kWh/kg、更优选为0.15-0.25kWh/kg下进行。

6.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_0)在0.5-100.0g/10min、优选为1.0-75g/10min、更优选为1.5-50g/10min的范围内。

7.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述聚乙烯的起始多分散指数(PI_0)在1-20的范围内，优选在2-18的范围内，更优选在2-15的范围内。

8.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述改性聚乙烯的最终熔体流动速率(MFR_f)在0.1-8.0g/10min、优选为0.5-5.0g/10min、更优选为0.2-3.0g/10min的范围内。

9.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述改性聚乙烯的二甲苯不溶物含量(XHU)低于2.0％，优选为低于1.2％，更优选为低于0.7％。

10.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述改性聚乙烯的多分散指数(PI_f)在2-50的范围内，优选在4-40的范围内，最优选在5-15的范围内。

11.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，用作原料的所述聚乙烯包含回收聚乙烯。

12.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，用作原料的所述聚乙烯选自乙烯的均聚物、乙烯与一种或多种具有3-10个碳原子的α-烯烃的共聚物、及其混合物。

13.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，用作原料的所述聚乙烯包含乙烯与选自一种或多种具有3-10个碳原子的α-烯烃的共聚单体的共聚物，其中，所述共聚物含有0.1-15摩尔％共聚单体，优选为0.1-10摩尔％共聚单体，更优选为0.1-5摩尔％共聚单体。

14.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述挤出装置是双螺杆挤出机或连续强力混合器，优选为同向旋转双螺杆挤出机。

15.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述挤出装置的长度与直径比L/D为4:1至65:1，优选为5:1至60:1，更优选为6:1至50:1。

16.根据前述权利要求中任一项所述的工艺，其特征在于，所述挤出装置包括进料区、熔融区和混合区，任选地包括一个或多个排气接口，其中，在所述进料区或混合区中、优选

为在所述进料区中，将过氧化物送入所述挤出装置中，并且优选地，所述过氧化物作为预混物或母料添加。

聚乙烯树脂的分子改性

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产具有降低的熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR)的改性聚乙烯的工艺。特别地,本发明涉及一种用于以受控方式直接通过反应性挤出加工生产具有低MFR和低凝胶含量的改性聚乙烯回收物的工艺。

背景技术

[0002] 出于本说明书和随后的权利要求的目的,术语“回收废物”和“回收物”用于表示从消费后废物和工业废物中的至少一种中回收的物质。消费后废物是指已完成至少第一使用周期(或生命周期)的物体,即已经达到其第一目的,而工业废物是指通常不能满足消费者的制造废料。术语“原始”表示在第一次使用之前新生产的材料和/或物体,而不是回收的。

[0003] 如今,由于生态原因和降低成本,使用从废物材料中获得的聚合物用于制造新产品的尝试越来越受关注和重视。回收聚乙烯构成回收聚合物和聚烯烃材料的可用部分资源的重要部分。

[0004] 用于需要高熔体粘度材料的应用的回收物可以源自工业废物(IW)、消费后回收物(PCR)或两者。回收物部分可以用作唯一的聚合物部分或用作与原始聚乙烯共混。含有化合物的回收物主要问题之一是相对狭窄的应用范围,因为市场上缺乏可用的具有足够高的熔体粘度和适合的分子量分布以用于感兴趣的应用的完整图谱的回收物量,例如,与通过挤出、吹塑、拉伸吹塑或特殊注塑工艺制造的产品一样。基本上,例如来自消费品包装、注塑商品和薄膜应用的大量可用的回收聚乙烯不适合于优选或要求较低MFR或较宽分子量分布的应用。

[0005] 因此,本领域需要改性聚乙烯树脂,更特别是回收聚乙烯树脂,以增加熔体粘度,即降低熔体流动速率(MFR),优选增加流速比(FRR),这是在不同负载下测量的两种熔体流动速率的比,并且在正常生产期间保持水平一致,使得它们能够更好地应用于例如挤出工艺或需要具有类似或其它原因的高熔体粘度材料的应用中,例如关于产品一致性、尺寸稳定性、机械性能要求或关于可焊性的需求。

[0006] EP2770016公开了一种用于通过在起始材料的熔融状态下添加化学化合物由起始材料生产回收塑料材料的方法,该起始材料包含至少80重量%的高密度聚乙烯。

[0007] WO2013101767公开了一种聚乙烯组合物,其包含聚乙烯和少量具有特定密度和复合粘度的过氧化物,其中,过氧化物的存在改善了熔体强度和机械性能。

[0008] 上述现有技术工艺和组合物的问题在于它们主要涉及模塑性能,然而熔体流动速率(MFR)的降低受到限制或不受控制。

[0009] 因此,仍然需要一种具有受控工艺阶段的定制方法以用于生产具有降低的MFR并且同时具有一致和/或改进质量的聚乙烯。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种工艺,该工艺根据应用需要以更可控的方式改性聚乙烯

为具有降低的MFR,而没有显著的凝胶形成。

[0011] 本发明涉及一种生产改性聚乙烯的工艺。根据本发明,可以生产显示降低的熔体流动速率和低凝胶含量的改性聚乙烯。

[0012] 本发明的工艺特别适合于处理和改性回收聚乙烯,例如包含回收聚乙烯的聚乙烯。回收聚乙烯通常是非均质材料,其由具有不同性质(例如不同的熔体流动速率)的各种不同的回收聚乙烯组分组成。这也意味着根据回收聚乙烯材料的来源,不同的回收聚乙烯组分及其性质(例如熔体流动速率)可能在一天与另一天之间不同。因此,任何用于改性回收聚乙烯的起点往往更加困难,并且与使用更均匀的聚乙烯(原始聚乙烯)相比,结果往往更难以预测。根据本发明,提供了一种处理和改性聚乙烯及其熔体流动速率并具有改进的控制的工艺,该聚乙烯包含回收聚乙烯。

[0013] 除了提供可控制地降低聚乙烯的熔体流动速率外,本发明还提供了聚乙烯,特别是包含回收聚乙烯的聚乙烯,其降低聚乙烯材料的变化,即改善了聚乙烯在制成品中的一致性。因此,产品尺寸和外观变化的风险较低。因此,本发明能够加工聚乙烯而不会对尺寸精度和不希望的表面效应产生另外的负面影响,因此产品在机械性质、长期性能、拉伸性(熔融形式和固态)和可焊性方面具有更好的材料一致性。

[0014] 因此,在第一方面,本发明提供了一种用于获得聚乙烯的熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR)的受控降低的工艺,其包括以下步骤:

[0015] (a)确定聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0),

[0016] (b)将所述聚乙烯送入挤出装置中,

[0017] (c)将超过所述聚乙烯重量X ppm量的过氧化物送入挤出装置中,其中,过氧化物的量X在300ppm至4000ppm的范围内,

[0018] (d)在高于组分熔点的温度下将所述聚乙烯与所述过氧化物在挤出装置中混合,直至基本上均匀,

[0019] (e)将由步骤(d)获得的混合物挤出并造粒,

[0020] (f)确定由步骤(e)获得的改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_f),其特征在于,

[0021] 基于聚乙烯的量,关于起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0)和过氧化物的浓度(X),改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_f)满足指数式衰减(方程式(I)),

[0022] $MFRf = MFR0 \times e^{-\mu X}$ (I)

[0023] 其中,指数式衰减常数μ在0.0005至0.005的范围内。

[0024] 在另一方面,本发明提供了一种用于改性聚乙烯的工艺,该聚乙烯包含一种或多种回收聚乙烯组分,该工艺包括以下步骤:

[0025] (a)确定聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0),

[0026] (b)将所述聚乙烯送入挤出装置中,

[0027] (c)将超过所述聚乙烯重量X ppm量的过氧化物送入挤出装置中,其中,过氧化物的量X在300ppm至4000ppm的范围内,

[0028] (d)在高于聚乙烯熔点的温度下将所述聚乙烯与所述过氧化物在挤出装置中混合,直至基本上均匀,

[0029] (e)将由步骤(d)获得的混合物挤出并任选地造粒,其中,聚乙烯优选在挤出装置

中具有至少25秒的停留时间，

[0030] (f)确定由步骤(e)获得的改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_f)，其特征在于，

[0031] 基于聚乙烯的量，关于起始熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_0)和过氧化物的浓度(X)，改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_f)满足指数式衰减(方程式(I))，

[0032] $MFRf = MFR0 \times e^{-\mu X}$ (I)

[0033] 其中，指数式衰减常数μ在0.0005至0.005的范围内。

[0034] 在又一方面，本发明提供了一种用于获得聚乙烯的熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR)的受控降低的工艺，其包含括以下步骤：

[0035] (a)确定聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_0)，

[0036] (b)确定改性聚乙烯的目标熔体流动速率(5kg，190℃)(MFRt)，

[0037] (c)确定针对聚乙烯、过氧化物和挤出条件的组合的μ值，通过使用起始熔体流动速率、目标熔体流动速率和μ值确定方程式(II)中所需的过氧化物的量(X)，

[0038] $MFRt = MFR0 \times e^{-\mu X}$ (II)

[0039] (d)将所述聚乙烯送入挤出装置中，

[0040] (e)将超过所述聚乙烯重量X ppm量的过氧化物送入挤出装置中，其中，过氧化物的量X在300ppm至4000ppm的范围内，

[0041] (f)在高于组分熔点的温度下将所述聚乙烯与所述过氧化物在挤出装置中混合，直至基本上均匀，

[0042] (g)将由步骤(d)获得的混合物挤出并任选地造粒，

[0043] (h)确定由步骤(e)获得的改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_f)。

附图说明

[0044] 图1显示了最终熔体流动速率相对于过氧化物的量(X)的示例图。

具体实施方式

[0045] 聚乙烯

[0046] 在本发明的工艺中用作原料的聚乙烯可选自原始聚乙烯、回收热塑性聚乙烯或其混合物。更具体地，聚乙烯可选自原始高密度聚乙烯(vHDPE)、原始中密度聚乙烯(vMDPE)、原始低密度聚乙烯(vLDPE)、原始线性低密度聚乙烯(vLLDPE)、原始聚烯烃塑性体(vPOP)、聚烯烃弹性体(vPOE)、回收高密度聚乙烯(rHDPE)、回收中密度聚乙烯(rMDPE)、回收低密度聚乙烯(rLDPE)、回收线性低密度聚乙烯(rLLDPE)及其混合物。优选地，当聚乙烯选自原始聚乙烯时，其密度等于或高于0.870g/cm^3，优选等于或高于0.900g/cm^3，更优选等于或高于0.925g/cm^3，并且甚至更优选等于或高于0.945g/cm^3；当聚乙烯选自回收聚乙烯时，其包含大于80％，优选大于90％，更优选大于95％的聚乙烯。回收聚乙烯中的聚乙烯部分优选具有不低于0.900g/cm^3的密度，优选不低于0.925g/cm^3，更优选不低于0.945g/cm^3。在优选的实施方式中，聚乙烯包含回收聚乙烯，例如一种或多种回收聚乙烯组分。

[0047] 在本发明的工艺中用作原料的聚乙烯可以是乙烯的均聚物或乙烯与一种或多种具有3-10个碳原子的α-烯烃的共聚物及其混合物。

[0048] 在本发明的工艺中用作原料的聚乙烯的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0)可以在相对宽的范围内选择。当聚乙烯是乙烯的均聚物或共聚物时,熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0)优选为0.5-400g/10min,优选为0.5-100g/10min,更优选为1.0-75g/10min,甚至更优选为1.5-50g/10min。

[0049] 如上所述,聚乙烯可以是均聚物或共聚物。如果聚乙烯是共聚物,那么它可含有0.1-30%(摩尔)共聚单体,优选0.1-20%(摩尔)共聚单体,更优选0.1-15%(摩尔)共聚单体,甚至更优选0.1-10%(摩尔)的共聚单体,例如0.1-5%(摩尔)共聚单体,共聚单体优选为一种或多种具有3-10个碳原子的α-烯烃。例如,乙烯共聚物可含有90-99.9%(摩尔),优选92-99.5%(摩尔)衍生自乙烯的单元和0.1-10%(摩尔),优选0.5-8%(摩尔)衍生自共聚单体的单元,共聚单体优选为一种或多种具有3-10个碳原子的α-烯烃。

[0050] 用作起始材料的聚乙烯优选具有中等分子量分布(MWD),其由多分散指数(PI)定义。聚乙烯的起始多分散指数(PI_0)优选在1-20的范围内,更优选在2-18的范围内,最优选在2-15的范围内,甚至更优选在2-10的范围内,特别是在2-5的范围内,或在2.2-3的范围内,例如在3-15的范围内或在3-10的范围内。

[0051] 在本发明的一种优选实施方式中,在该工艺中用作起始材料的聚乙烯具有在0.1-20g/10min范围内的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0)和在2-3的范围内的起始多分散指数(PI_0)的组合。

[0052] 在本发明的另一种优选实施方式中,在该工艺中作为起始材料的聚乙烯具有在5-100g/10min范围内的起始熔体流动速率(5kg,190℃)(MFR_0)和在2.5-5的范围内的起始多分散指数(PI_0)的组合。

[0053] 在本发明的工艺中用作原料的聚乙烯可以是任何形式,包括颗粒、粒料、薄片、研磨产品或切碎薄膜等。

[0054] 过氧化物

[0055] 在本发明的工艺中必需的是添加过氧化物以产生自由基,从而改性聚乙烯。通常,过氧化物在该工艺中分解,并且分解产物是自由基。优选地,自由基发生剂选自酰基过氧化物、烷基过氧化物、氢过氧化物、过酸酯、过氧碳酸酯及其混合物。

[0056] 合适的有机过氧化物的例子包括二叔戊基过氧化物、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基-3-己炔、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、叔丁基过氧化异丙苯、二(叔丁基)过氧化物、过氧化二异丙苯、丁基-4,4-双(叔丁基过氧)-戊酸酯、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰、双(叔丁过氧基异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷及其任何混合物;过氧化物可选自2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、二(叔丁过氧基异丙基)苯、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化异丙苯、二(叔丁基)过氧化物及其混合物,例如过氧化物是过氧化二异丙苯。

[0057] 优选地,过氧化物选自2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环己烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷和二叔丁基过氧化物。

[0058] 本领域技术人员知晓如何选择合适的过氧化物,其在根据本发明的反应性改性工艺期间将热分解。优选地,过氧化物的半衰期在至少94℃,优选至少100℃,更优选至少110

℃的温度下为0.1小时，例如，过氧化物的半衰期在94℃-220℃温度范围(优选在100℃-190℃范围内，例如在110℃-175℃范围内)下为0.1小时。

[0059] 在根据本发明的用于生产改性聚乙烯的改性工艺中，基于聚乙烯的重量，聚乙烯适合以300ppm-4000ppm(优选400ppm-3500ppm，更优选450ppm-3000ppm)的量与过氧化物混合。

[0060] 可以母料的形式使用过氧化物，其中，过氧化物作为预混物(母料)送入，优选直接送入挤出机中。优选地，将过氧化物与载体预混合，所述载体可以是聚合物，例如聚乙烯和聚丙烯或其它材料，例如二氧化硅和$CaCO_3$，形成母料并然后送入挤出机中。

[0061] 挤出装置/挤出机

[0062] 根据本发明的工艺适合在本领域技术人员已知的熔融混合设备中进行。优选地，使用挤出装置，也称为挤出机或捏合机。在本发明工艺的步骤(b)和(c)中，聚乙烯和过氧化物流适当地同时通入挤出机中。挤出机可以是本领域已知的任何挤出机。因此，挤出机可以是单螺杆挤出机，双螺杆挤出机，例如同向旋转双螺杆挤出机或反向旋转双螺杆挤出机，或多螺杆挤出机，例如环形挤出机。此外，挤出机可以是密闭式混合器，例如Banbury型混合器，反向旋转连续强力混合器(CIM)，或特殊的单螺杆混合器，例如Buss共捏合机或TriVolution捏合机。除了所提及的挤出机单元之外，还可以使用静态混合器，例如Kenics、Koch等，以改善分配混合，同时产生相对低的热量。特别优选地，挤出机是同向旋转双螺杆挤出机或连续强力混合器(CIM)。根据本发明的合适的挤出机的示例包括由Coperion Werner&Pfleiderer、Berstorff、Japan Steel works、Kobe Steel和Farrel提供的那些。

[0063] 挤出机的尺寸或标称通过量(kg/小时)通常与单元的直径有关。合适单元的标称通过量范围可以为50kg/小时至60000kg/小时或更多，螺杆或转子直径可以为30mm至460mm或更多。

[0064] 挤出机通常包含进料区、熔融区、混合区和模头区。此外，通过模头挤压的熔体通常固化并在造粒机中被切成粒料。

[0065] 挤出机的长度与直径比L/D通常为约4:1至约65:1，优选为约5:1至约60:1。更优选地，L/D为约6:1至约50:1，甚至更优选为约7:1至约45:1。如本领域所公知的，同向旋转双螺杆挤出机通常具有比反向旋转双螺杆强力混合器(CIM)更大的L/D。

[0066] 对于同向旋转或反向旋转挤出机，优选的长度与直径比L/D为约15:1至约65:1，优选为约20:1至约60:1。更优选地，L/D为约22:1至约50:1，甚至更优选为约25:1至约45:1。

[0067] 对于反向旋转强力混合器(CIM)，优选的长度与直径比L/D为约4:1至约15:1，优选为约4.5:1至约12:1。更优选地，L/D为约5:1至约11:1，甚至更优选为约6:1至约10:1。

[0068] 挤出机可具有一个或多个用于从挤出机中除去气态组分的抽真空接口或排气接口。这种气态组分可包括未反应的自由基发生剂或其分解产物。对于聚乙烯回收物，特别是当以不同形式如薄片或切碎薄膜供应时，进料材料可含有一定量的捕获水分，优选需要抽真空接口或真空接口以使材料能够充分脱气，例如为了使粒料中的空隙形成最小化。这种抽真空接口应置于足够的下游位置，以使过氧化物与聚乙烯有足够的反应时间。适当地，抽真空接口可位于熔融区的下游端内或混合区内。

[0069] 将汽提剂如水、蒸汽或氮气适当地添加到挤出机中，以帮助从聚乙烯熔体中除去挥发性组分。如果存在多个抽真空接口，则在使用时，将这种汽提剂添加到抽真空接口的上

游或最下游的抽真空接口的上游。抽真空和汽提技术也可用于减少粒料和最终产品中的气味量。

[0070] 挤出机还可具有一个或多个进料接口以用于将其它组分如聚合物和添加剂等送入到挤出机中。这些另外进料接口的位置取决于通过接口添加的材料类型。

[0071] 任选地，可以在配混步骤期间以如上所述的量将添加剂或其它聚合物组分添加到组合物中。优选地，以本领域已知的方式将从反应器获得的本发明组合物与添加剂一起在挤出机中配混。

[0072] 在一种优选实施方式中，使用100kg/h至70000kg/h的进料速率进行挤出步骤，更优选300kg/h至55000kg/h。在商业生产中，通过量通常为500kg/h至50000kg/h。主要用于回收聚乙烯的单元的另一个优选尺寸是进料速率在700kg/h至5000kg/h之间。

[0073] 挤出机的螺杆速度优选为140rpm至450rpm，更优选为170rpm至400rpm，甚至更优选为190rpm至380rpm。

[0074] 优选地，在所述挤出步骤中，挤出机的SEI(比能量输入)可以为0.15-0.4kWh/kg，优选为0.15-0.35kWh/kg，更优选为0.15-0.25kWh/kg，因此，直接由挤出机的电输入计算SEI，忽略了本质限制的有效性，例如电动机和变速器的能量损失。

[0075] 聚乙烯在挤出装置/挤出机中的停留时间可在很宽的范围内变化；通常停留时间为至少25秒，优选为至少30秒，更优选为35秒。

[0076] 进料区

[0077] 优选通过进料区将聚乙烯引入到挤出机中。进料区将颗粒状聚乙烯引导到熔融区中。通常，进料区由进料斗和将料斗连接到熔融区的连接管形成。通常，聚乙烯在重力作用下流过进料区，即通常向下。聚乙烯(和其它组分)在进料区中的停留时间通常较短，通常不超过30秒，更经常不超过20秒，例如不超过10秒。通常，停留时间为至少0.1秒，例如1秒。

[0078] 可将自由基发生剂流引入到挤出机的进料区中，或者例在熔融区晚期或混合区早期进一步向下游引入。它可以作为单独的物流或作为与聚合物/聚乙烯的预混物或作为母料被引入到进料区中。

[0079] 熔融区

[0080] 聚乙烯优选从进料区进入熔融区。在熔融区中，将颗粒状聚乙烯熔融。通过旋转螺杆引起的阻力传送固体聚乙烯颗粒。然后，温度通过摩擦热的消散沿着螺杆的长度增加，并且增加到高于聚乙烯的熔融温度的水平。因此，固体颗粒开始熔融。

[0081] 对于传统的单螺杆挤出机，优选将熔融区中的螺杆设计成使得熔融区中的螺杆完全被填充。因此，固体颗粒在熔融区中形成致密床。当螺旋通道中产生足够的压力并且螺旋通道完全被填充时，会发生这种情况。在不同的挤出机和混合装置中存在不同的熔融原理，然而，聚乙烯与挤出机螺杆和壁之间以及聚乙烯颗粒之间的摩擦在熔融区中起主要作用，以使聚乙烯能够有效熔融。对于同向旋转双螺杆挤出机，通常熔融区中的螺杆包含输送元件而基本上没有向后流动。然而，为了获得致密床，可能需要将一些阻挡或回混元件安装在合适的位置，例如靠近熔融区的下游端。用于获得致密颗粒床的螺杆设计在挤出机工业中是众所周知的。除其它之外，在Chris Rauwendaal:“Polymer Extrusion”,Carl Hanser Verlag,Munich 1986的第7.2.2和8.6.2段中讨论了该问题，其通过引入并入本文。

[0082] 由于摩擦热，温度沿螺杆长度增加，且聚乙烯开始熔融。例如，在上面提到的Chris

Rauwendaal的书中，在7.3段中，特别是在7.3.1.1和7.3.2中讨论了熔融行为，通过引入并入本文。

[0083] 混合区

[0084] 在熔融区之后，聚乙烯优选进入混合区。混合区中的螺杆通常包含一个或多个混合部分，其包含提供一定程度的向后流动的螺杆元件。在混合区中，将聚乙烯熔体混合以获得均匀的混合物。混合区还可以包含下游端的另外部件，例如节流阀或齿轮泵。挤出机制造商通常可以提供适用于不同类型聚合物(如聚丙烯、聚乙烯等)的混合区设计。这种设计通常适用于本发明的工艺。

[0085] 可以在进料斗中将过氧化物送入到挤出机中，优选作为预混物或母料，或者将过氧化物在熔融区下游的混合区早期引入到挤出机中，在这种情况下作为干混合物或母料通过第二个进料接口或通过侧进料器。也可以通过液体注入系统以液体形式将过氧化物送入到优选挤出机混合区的早期阶段。

[0086] 混合区中的温度高于聚乙烯的熔融温度。此外，温度需要大于过氧化物的分解温度。温度需要低于聚乙烯的分解温度。合适地，温度比聚乙烯的熔融温度高约5℃，优选比聚乙烯的熔融温度高约10℃至优选约280℃，更优选约250℃，特别优选约240℃。例如，温度应优选在165℃至280℃的范围内，更优选在170℃至250℃的范围内，如在180℃至240℃的范围内，甚至更优选地在180℃和230℃之间。

[0087] 在挤出机的组合熔融区和混合区中的总平均停留时间应优选至少约15秒，更优选至少约20秒。通常，平均停留时间不超过60秒，优选不超过55秒。当平均停留时间在22-45秒的范围内时，获得良好的结果。如上所讨论的，优选通过一个或多个抽真空接口从挤出机中除去气态物质，或者，因为它们有时被称为排气接口。来自挤出机的气态物质的排出在工业上是众所周知的，并且例如在上面提到的Chris Rauwendaal的书中，在第8.5.2和8.5.3段中所讨论的，通过引入并入本文。

[0088] 可以使用不止一个抽真空接口。例如，可以有两个接口，一个用于原油脱气的上游接口和一个用于除去剩余挥发性物质的下游接口。如果挤出机中有大量的气态物质，这种布置是有利的。

[0089] 排气接口适当地位于混合区中。然而，它们也可位于熔融区的下游端。特别是如果存在多个排气接口，有时有利的是在熔融区内具有最上游的接口并且在混合区中具有随后的接口。

[0090] 优选地，将排气接口连接到减压，例如从大气压到低于大气压0.5巴的压力，更优选地，从低于大气压0.05巴的压力到低于大气压0.4巴的压力。

[0091] 还可以向挤出机中添加汽提剂，例如水、蒸汽、CO_2或N_2。当使用时，在排气接口的上游或当存在多个排气接口时，在最下游的排气接口的上游和上游排气接口的下游将这种汽提剂引入。通常将汽提剂引入到混合区中或熔融区的下游端。其中，在Chris Rauwendaal书的第8.5.2.4段中讨论了汽提，通过引入并入本文。

[0092] 模头区

[0093] 模头区通常包含模头板，模头板有时也称为破碎板，并且是具有多个孔的厚金属盘。孔平行于螺杆轴。通过模头板将熔融的聚乙烯压制。因此，熔融的聚乙烯形成许多股线。然后将股线传送到造粒机。

[0094] 模头板的功能是阻止聚乙烯熔体的螺旋运动并迫使其沿一个方向流动。

[0095] 模头区还可包含一个或多个筛网，其通常由破碎板支撑或直接由模头板支撑。对于通常含有大量污染物和外来颗粒的回收材料，通常需要在具有熔体加压步骤的挤出机与模头板之间设置一个带有连续清洁装置或清洁循环的专门设计的熔体过滤单元。筛网用于从聚乙烯熔体中除去外来物质，也用于从聚乙烯中除去凝胶。凝胶通常是外来橡胶颗粒或未分散的高分子量聚合物，例如交联聚合物。

[0096] 造粒机

[0097] 熔融聚乙烯的股线优选通过模头板进入到造粒机中。通常，造粒机包含水浴和与模头板相邻的一组旋转刀具。将股线在水中冷却并固化，旋转刀具将股线切成粒料。可以通过选择合适数量的刀具并选择合适的旋转速度来调节粒料的尺寸。造粒机中的水温通常为20-90℃，优选30-70℃。从造粒机中取出其中悬浮有粒料的水流。将粒料与水流分离，然后将其干燥并回收。将水流通过冷却步骤并返回到造粒机中。任选地，将新鲜水添加到水流中以补偿损失。

[0098] 对于较小的单元，通常还使用股线造粒技术，即将来自熔融聚乙烯的股线从模头板中排出并拉入水浴中冷却并在初始干燥步骤后切成固体形式，通常通过空气干燥实现。水浴中的水温通常为10-90℃，更优选为20-80℃。

[0099] 改性聚乙烯

[0100] 改性聚乙烯的特征在于基于聚乙烯的量，最终熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_f)与过氧化物浓度(X)之间的相关性。

[0101] 基于聚乙烯的量，关于起始熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_0)和过氧化物的浓度(X)，改性聚乙烯的最终熔体流动速率(5kg，190℃)(MFR_f)满足指数式衰减(方程式(I))，

[0102] $MFRf = MFR0 \times e^{-\mu X}$ (I)

[0103] 指数式衰减常数μ在0.0005至0.005的范围内，优选在0.001至0.005的范围内。

[0104] 改性聚乙烯的最终熔体流动速率(MFR_f)通常在0.1至8.0g/10min的范围内，合适地在0.1至5.0g/10min的范围内，优选在0.2至4.0g/10min的范围内，更优选在0.2-3g/10min的范围内。

[0105] 优选地，由本发明工艺获得的改性聚乙烯具有凝胶含量，其特征在于二甲苯热不溶物含量(XHU)低于2.0％，优选低于1.6％，更优选低于1.2％，甚至更优选低于1.0％，最优选低于0.7％。

[0106] 优选地，由本发明工艺获得的改性聚乙烯的分子量分布没有显示出显著变化。优选地，改性聚乙烯的多分散指数(PI_f)在2至50的范围内，优选在4至40的范围内，更优选在5至30的范围内，最优选在5至15的范围内。优选地，最终多分散指数(PI_f)比聚乙烯的起始多分散指数(PI_0)宽。

[0107] 在本发明工艺的另一种优选实施方式中，还需要合适的熔体粘度比(eta0.05/eta300)，其定义为190℃且0.05rad/s频率下的熔体粘度除以300rad/s频率下的熔体粘度。优选地，改性和最终$(eta0.05/eta300)_f$比大于起始值$(eta0.05/eta300)_0$，更优选地，最终$(eta0.05/eta300)_f$比比起始值$(eta0.05/eta300)_0$大至少35％，甚至更优选地，最终$(eta0.05/eta300)_f$比比起始值$(eta0.05/eta300)_0$大至少50％，最优选地，最终$(eta0.05/eta300)_f$比比起始值$(eta0.05/eta300)_0$大至少100％。在特别优选实施方式中，最终

(eta0.05/eta300)$_f$比比起始值(eta0.05/eta300)$_0$大至少500％，例如，最终(eta0.05/eta300)$_f$比比起始值(eta0.05/eta300)$_0$大至少800％。

[0108] 在本发明的另一种优选实施方式中，流速比($FRR_{21/5}$，190℃)，其定义为MFR_{21}/MFR_5，对于改性聚乙烯的熔体加工行为是重要的。优选地，最终$FRR_{21/5,f}$大于起始值$FRR_{21/5,0}$，更优选地，改性和最终$FRR_{21/5,f}$比起始值$FRR_{21/5,0}$大至少35％，甚至更优选地，改性和最终$FRR_{21/5,f}$比起始值$FRR_{21/5,0}$大至少50％，并且最优选地，改性和最终$FRR_{21/5,f}$比起始值$FRR_{21/5,0}$大至少100％。在特别优选实施方式中，改性和最终$FRR_{21/5,f}$比起始值$FRR_{21/5,0}$大至少150％，更优选地，改性和最终$FRR_{21/5,f}$比起始值$FRR_{21/5,0}$大至少200％。例如，改性和最终$FRR_{21/5,f}$比起始值$FRR_{21/5,0}$大至少300％。

[0109] 实施例

[0110] 除非另外定义，否则术语和确定方法的以下定义适用于本发明的上述一般描述以及以下实施例。

[0111] 测定方法

[0112] 除非另外定义，否则术语和确定方法的以下定义适用于本发明的上述一般描述以及以下实施例。

[0113] 密度

[0114] 根据ISO1183-1:2004(方法A)，在根据EN ISO1872-2(2007年2月)制备的压塑样品上测定聚乙烯的密度，并以kg/m^3给出。

[0115] 熔体流动速率

[0116] 根据ISO1133测定熔体流动速率(MFR)并以g/10min表示。MFR表示聚合物/聚乙烯在特定条件下的流动性，因此是可加工性。熔体流动速率越高，聚合物/聚乙烯的粘度越低。在190℃，载荷为2.16kg(MFR_2)、5.00kg(MFR_5)或21.6kg(MFR_{21})下测定聚乙烯的MFR。

[0117] 数量FRR(流速比)是分子量分布的表示，对于反映聚合物/聚乙烯的熔融加工行为的关键部分尤其重要，例如，用于表示熔体剪切稀化性质并且表示不同负载下的流速比。因此，$FRR_{21/5}$表示MFR_{21}/MFR_5的值。

[0118] XHU

[0119] 称量约2g聚合物/聚乙烯(mp)并放入金属网中，测定聚合物/聚乙烯和筛网的总重量(mp+m)。将网中的聚合物/聚乙烯在索氏提取装置中用沸腾的二甲苯萃取5小时。然后用新鲜二甲苯代替洗脱液，继续煮沸1小时。随后，将网干燥并再次称重，以获得二甲苯热不溶聚合物/聚乙烯(XHU)和网的总质量(mXHU+m)。由式(mXHU+m)-m＝mXHU获得的二甲苯热不溶聚合物/聚乙烯(mXHU)的质量与聚合物/聚乙烯(mp)的重量相关，以获得二甲苯不溶聚合物/聚乙烯的分数mXHU/mp。然后将二甲苯不溶聚合物/聚乙烯的该分数作为凝胶含量。

[0120] 动态剪切测定(频率扫描测定)

[0121] 通过动态剪切测定表征聚合物/聚乙烯熔体符合ISO标准6721-1和6721-10。在Anton Paar MCR501应力控制旋转流变仪上进行测定，该流变仪配备有25mm平行板几何形状。使用氮气氛并在线性粘弹性体系内设定应变，在压塑板上进行测定。在190℃下进行振荡剪切测试，应用频率范围在0.01和600rad/s之间，设定间隙为1.3mm。

[0122] 在动态剪切实验中，探针在正弦变化的剪切应变或剪切应力(分别为应变和应力控制模式)下经受均匀变形。在受控应变实验中，探针可以经受由下式表达的正弦应变

[0123] $\gamma(t)=\gamma_0 \sin(\omega t)$ (1)

[0124] 如果施加的应变在线性粘弹性体系内,则得到的正弦应力响应可由下式给出

[0125] $\sigma(t)=\sigma_0 \sin(\omega t+\delta)$ (2)

[0126] 其中,σ_0和γ_0分别是应力和应变幅度

[0127] ω是角频率

[0128] δ是相移(施加的应变与应力响应之间的损耗角)

[0129] t是时间。

[0130] 动态测试结果通常通过几种不同的流变函数表达,即剪切储能模量G′,剪切损耗模量,G″,复合剪切模量,G*,复合剪切粘度,η*,动态剪切粘度,η′,复合剪切粘度η″和损耗角正切tanδ的异位分量,tanδ可表达如下:

[0131] $$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos\delta \ [\mathrm{Pa}] \quad (3)$$

[0132] $$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\sin\delta \ [\mathrm{Pa}] \quad (4)$$

[0133] $G^*=G'+iG''[\mathrm{Pa}]$ (5)

[0134] $\eta^*=\eta'-i\eta''[\mathrm{Pa.s}]$ (6)

[0135] $$\eta' = \frac{G''}{\omega} \ [\mathrm{Pa.s}] \quad (7)$$

[0136] $$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \ [\mathrm{Pa.s}] \quad (8)$$

[0137] 除了上述流变函数之外,还可以确定其它流变参数,例如所谓的弹性指数EI(x)。弹性指数Ei(x)是对于x kPa的损耗模量G″所确定的储能模量G′的值,并且可以由方程式10所描述。

[0138] EI(x)=(G″=xkPa)的G′[Pa] (9)

[0139] 例如,EI(5kPa)由G″的值等于5kPa所确定的储能模量G′的值所定义。

[0140] 如方程式10中所述,完成所谓的剪切稀化指数的确定。

[0141] $$\mathrm{SHI}(x/y) = \frac{(G^*=x\,\mathrm{kPa})\text{的}\mathrm{Eta}^*}{(G^*=y\,\mathrm{kPa})\text{的}\mathrm{Eta}^*} \quad (10)$$

[0142] 例如,SHI(2.7/210)由G*的值等于2.7kPa所确定的复合粘度的值(以Pa.s为单位)除以G*的值等于210kPa所确定的复合粘度的值(以Pa.s为单位)所定义。

[0143] 熔体粘度比Eta0.05/Eta300是0.05rad/s频率下的复合熔体粘度除以300rad/s频率下的复合熔体粘度。Eta0.05/Eta300值反映了聚合物/聚乙烯的分子量分布,其与熔体加工行为特别相关。

[0144] 多分散指数PI由方程式11所定义。

[0145] $$PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}, \quad \omega_{COP} = (G' = G'')\text{的}\omega \quad (11)$$

[0146] 其中,ω_{COP}是对于储能模量G′等于损耗模量G″的角频率所确定的交叉角频率。

[0147] 通过Rheoplus软件定义的单点插值程序确定这些值。在没有通过实验获得给定G*值的情况下,使用与之前相同的程序通过外推确定该值。在两种情况下(插值或外推),应用

来自Rheoplus的选项“-将y值插值为来自参数的x值”和“对数插值类型”。

[0148] 停留时间计算(挤出机的熔融和混合部分)

[0149] 基于螺杆部分的条件计算平均停留时间,所述螺杆部分来自熔融部分中的第一捏合块的更下游到包括最后一个螺杆元件的螺杆尖端的最前面。它主要基于该螺杆部分中的自由体积、聚合物/聚乙烯的填充度和挤出机的通过量之间的相关性。自由体积定义为挤出机机筒的体积,当插入到机筒时,实际上并不占用螺杆或转子,即在加工化合物期间可以填充聚合物/聚乙烯和其它成分的体积。通常在加工期间挤出机并没有被成分完全填充,已经考虑过并且使用了0.52的平均填充因子Ff。

[0150] 平均RT(秒)=(自由体积*填充因子*3600/(通过量*熔体密度))

[0151] 其中

[0152] -平均停留时间(秒)

[0153] -自由体积(dm^3)

[0154] -填充因子;使用平均值0.52

[0155] -挤出机通过量(kg/小时)

[0156] -熔体密度(kg/dm^3)且HDPE在~190-200℃的平均熔体密度0.75kg/dm^3用于未填充的PE产品。

[0157] 对于实施例中使用的Coperion ZSK32同向旋转双螺杆挤出机,基于挤出机螺杆设计(典型的聚乙烯类型的螺杆构型)计算自由体积,该挤出机螺杆设计来自熔融部分中的第一捏合块到包括最后一个螺杆元件的挤出机螺杆尖端的最前面。对于其它螺杆设计,熔融部分的第一部分和混合部分的最后部分定义如下;对于单螺杆挤出机,熔融部分的第一部分是螺杆的压缩部分开始的地方,或者是开始开槽的进料部分的地方。混合部分的最后部分定义为螺杆的螺杆尖端。对于反向旋转的密闭式混合器,当输送部分结束并且转子/桨叶部分开始时,熔融部分开始。当第一聚合物/聚乙烯具有离开主混合器单元的能力时,混合部分的最后部分被定义为转子或螺杆位置。

[0158] 如果基于本领域技术人员的计算,预计该另外停留时间超过5秒,例如基于挤出机螺杆下游的另外设备,如静态混合器、过渡件/通道、齿轮泵、加压挤出机或过滤器部分等,在高温下的停留时间(其可能与包括到上述熔融和混合部分的停留时间相关)应仅被添加到总停留时间中,包括由熔融和混合部分计算的上述停留时间。

[0159] 对于实施例中使用的ZSK32挤出机,将挤出机直接连接到模头板和股线造粒单元,因此基于上述原理,没有观察到超过5秒的另外停留时间。对于在ZSK挤出机中生产的实施例所计算的平均停留时间在所有情况下均为25秒,并且基于预测试发现这足以达到该目的。

[0160] 参考文献

[0161] [1]Rheological characterization of polyethylene fractions”Heino,E.L.,Lehtinen,A.,Tanner J.,Seppälä,J.,Neste Oy,Porvoo,Finland,Theor.Appl.Rheol.,Proc.Int.Congr.Rheol,11th(1992),1,360-362

[0162] [2]The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene”,Heino,E.L.,Borealis Polymers Oy,Porvoo,Finland,Annual Transactions of the Nordic Rheology Society,1995.).

[0163] [3]Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers,Pure&Appl.Chem.,Vol.70,No.3,pp.701-754,1998.

[0164] 实施例1

[0165] 在实施例中使用以下过氧化物：

[0166] Pox1:可从AkzoNobel商购的过氧化物母料,其含有5重量％的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(Trigonox 101,CAS 7863-7),载体材料是聚丙烯无规共聚物。Trigonox 101的参数:Mw＝290,处理温度:175℃,典型的交联温度:175℃。

[0167] Pox2:可从AkzoNobel作为Trigonox 145-E85商购的过氧化物,其在碳酸钙和二氧化硅载体的组合上含有45重量％的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3[1068-27-5]。Trigonox 145-E85的参数:Mw＝286,处理温度:145℃,典型的交联温度:185℃。

[0168] Pox 3:可从AkzoNobel作为Trigonox 311商购的过氧化物,其在二氧化硅载体上含有50重量％的3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环己烷[215877-64-8]。Trigonox 311的参数:Mw＝174,处理温度180℃;典型的交联温度:220℃。

[0169] 在实施例中使用以下聚乙烯样品：

[0170] PE1:可从Borealis AG商购的原始聚乙烯MB7541,其是一种双峰高密度聚乙烯,根据ISO1183测定的密度为954kg/m^3,根据ISO1133测定的熔体流动速率(190℃/2.16kg)为4g/10min。

[0171] PE2:可从Interseroh Dienstleistungs GmbH商购的消费后回收物“Recythen HDPE”,其含有不同PE类型的混合物,但主要是HDPE,根据ISO1183测定的密度为959kg/m^3,根据ISO1133测定的熔体流动速率(190℃/2.16kg)为0.4g/10min。

[0172] 使用具有L/D为48的ZSK32同向旋转双螺杆挤出机来改进实施例。配方和分析数据总结在表1中。通过Pox1的量,PE1的MFR降低曲线显示在图1中。

[0173] 图1显示了如何确定衰减常数μ的值。将聚乙烯样品PE1的熔体流动速率(5kg,190℃)的指数式降低曲线针对该过程中的过氧化物Pox1含量作图。MFR0为13g/10min。然后通过最小二乘法确定指数式衰减常数μ,从而获得0.00108的值。

[0174] 表1

[0175]

测试	PE	Pox	Pox 量 (ppm)	MFR (190/5) g/10min	μ	PI	FRR 21/5	Eta0,05 /eta300	XHUw wt-%	$SHI_{2.7/210}$
CE1	1	1	0	2.2	-	2..6	20.0	53	0	51
IE1	1	1	500	0.9	0.0020	N/A	47..4	149	0.17	358
IE2	1	1	1000	0.3	0.0020	N/A	77.9	285	0.19	N/A
IE3	1	2	500	1.6	0.0005	3.4	27.7	74	0.08	76
CE2	1	3	1000	1.7	0.0003	3.1	26.6	67	0.08	65
CE3	2	1	0	13.0	-	1.2	11.5	11	0	-

[0176]

IE4	2	1	500	6.5	0.0011	2.0	16.6	37	0	40
IE5	2	1	1000	3.9	0.0011	5.6	21.4	71	0.03	93
IE6	2	1	1500	2.5	0.0011	12.8	27.6	110	0.25	181
IE7	2	1	2000	1.5	0.0011	20.0	39.3	144	0.20	309
IE8	2	1	2500	0.8	0.0011	36.8	62.5	178	0.30	517
IE9	2	1	3000	0.6	0.0011	-	64	224	0.35	-
IE10	2	1	3500	0.3	0.0011	-	101	269	0.50	-

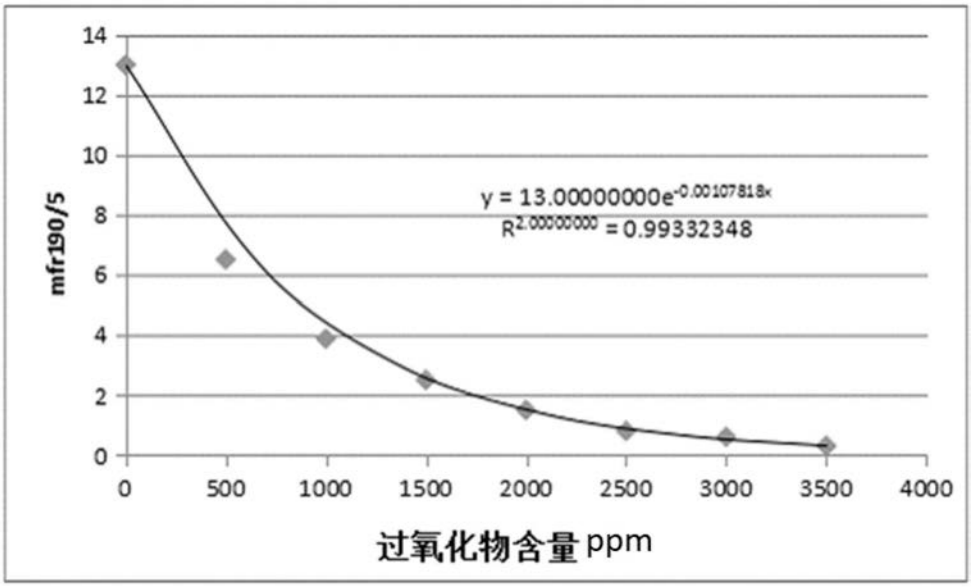

14
12
10
8
6
4
2
0
mfr190/5
y = 13.00000000e-0.00107818x
R2.00000000 = 0.99332348
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
过氧化物含量 ppm

图1