



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665584 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201210324817. 5

C08F 210/16(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 04

C08F 4/646(2006. 01)

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(56) 对比文件

CN 1611539 A, 2005. 05. 04,

CN 102020733 A, 2011. 04. 20,

审查员 李燕芳

(72) 发明人 郭鹏 吕明福 张师军 张洪波

刘有鹏 张丽英 尹华

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限

公司 11372

代理人 吴大建 卢绮琴

(51) Int. Cl.

C08L 23/16(2006. 01)

C08J 9/10(2006. 01)

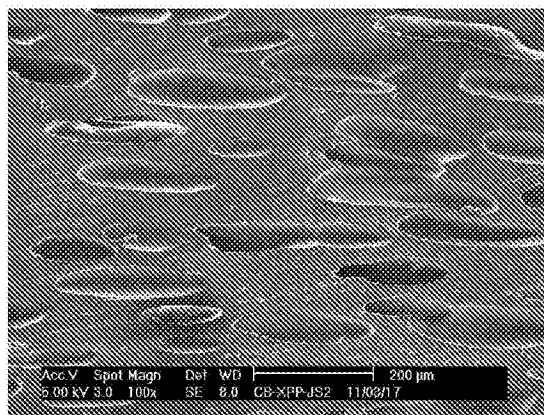
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

丙烯乙烯高熔体强度聚丙烯发泡板材或片材
及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚丙烯发泡板材或片材,所述发泡板材或片材采用高熔体强度聚丙烯为基体树脂,采用发泡剂发泡制得;其中,所述高熔体强度聚丙烯具有如下特征:其熔融指数 MFR 为 0.2~10g/10min,分子量分布 M_w/M_n 为 6~20,分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 0.8wt%, M_{z+1}/M_n 大于或等于 70,且其中乙烯含量为 0.1~20wt%。本发明以宽分子量分布的高熔体强度聚丙烯为原料,实现聚丙烯原料的稳定化,使得发泡窗口有效扩大,工艺易于调整,可以制备出表面自结皮光滑,泡孔直径均匀,闭孔硬质结构,密度为 0.2~0.9g/cm³、厚度为 0.1~400mm 的聚丙烯发泡板材或片材,可广泛应用于保温餐饮具、汽车内饰件、建筑模板、野营用品、装修材料夹层、产品减震包装等领域。



1. 一种聚丙烯发泡板材或片材,其特征在于,所述发泡板材或片材采用高熔体强度聚丙烯为基体树脂,采用发泡剂发泡制得;其中,所述高熔体强度聚丙烯具有如下特征:其熔融指数MFR为 $0.2 \sim 10\text{g}/10\text{min}$,分子量分布 M_w/M_n 为 $6 \sim 20$,分子量大于500万级分的含量大于或等于 $0.8\text{wt}\%$, M_{z+1}/M_n 大于或等于70,且其中乙烯含量为 $0.1 \sim 20\text{wt}\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的聚丙烯发泡板材或片材,其特征在于,所述高熔体强度聚丙烯具有如下特征:其熔融指数MFR为 $1.6 \sim 6\text{g}/10\text{min}$,分子量分布 $M_w/M_n = 6 \sim 20$,分子量大于500万级分的含量大于或等于 $1.0\text{wt}\%$, M_{z+1}/M_n 大于或等于80,乙烯含量为 $0.5 \sim 10\text{wt}\%$,分子量小于5万级分的含量为 $17.5 \sim 30\text{wt}\%$,且聚合物的分散指数为 $9.0 \sim 16.0$ 。

3. 一种聚丙烯发泡板材或片材,其特征在于,所述发泡板材或片材采用高熔体强度聚丙烯为基体树脂,采用发泡剂发泡制得;其中,所述高熔体强度聚丙烯采用如下方法制备得到:在两个以上串联操作的反应器中,进行两阶段以上丙烯/乙烯共聚合反应,其中第一阶段:在包括第一外给电子体组分的Ziegler-Natta催化剂存在下,在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 的聚合温度下,进行丙烯/乙烯共聚合反应,所得聚合物的MFR控制为 $0.01 \sim 0.3\text{g}/10\text{min}$;第二阶段:在第一阶段反应生成物的基础上,氢气存在下,加入第二外给电子体组分和乙烯继续进行丙烯/乙烯共聚合反应;最终聚合物的MFR控制为 $0.2 \sim 10\text{g}/10\text{min}$;其中,所述第一外给电子体比第二外给电子体的氢调敏感度低;

所述发泡板材或片材采用高熔体强度聚丙烯为基体树脂,采用发泡剂发泡制得;其中,所述高熔体强度聚丙烯具有如下特征:其熔融指数MFR为 $0.2 \sim 10\text{g}/10\text{min}$,分子量分布 M_w/M_n 为 $6 \sim 20$,分子量大于500万级分的含量大于或等于 $0.8\text{wt}\%$, M_{z+1}/M_n 大于或等于70,且其中乙烯含量为 $0.1 \sim 20\text{wt}\%$ 。

4. 根据权利要求3所述的聚丙烯发泡板材或片材,其特征在于,所述Ziegler-Natta催化剂包括以下组分,一种以镁、钛、卤素和内给电子体为主要组分的固体催化剂组分A、一种有机铝组分B和第一外给电子体组分C,其中组分A与组分B之间的重量比例以钛铝比计为 $1:10 \sim 500$,组分B与组分C之间的重量比例为 $10 \sim 150:1$;第二阶段中,有机铝组分B与补入的第二外给电子体组分间的重量比例为 $1 \sim 50:1$ 。

5. 根据权利要求4所述的聚丙烯发泡板材或片材,其特征在于,在第一阶段中,调整第一外给电子体组分C的用量,使其与有机铝组分B的重量比例为 $1:15 \sim 100$;第二阶段中,按第一阶段加入的有机铝组分B的量固定而补入第二外给电子体组分,使其与有机铝组分B的重量比例为 $1:2 \sim 20$ 。

6. 根据权利要求3所述的聚丙烯发泡板材或片材,其特征在于,在第一阶段中,氢气含量小于或等于 300ppmV 。

7. 根据权利要求3所述的聚丙烯发泡板材或片材,其特征在于,所述第一外给电子体为选自二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷和二异丁基二甲氧基硅烷中的一种或多种,第二外给电子体为选自四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷中的一种或多种。

8. 一种聚丙烯发泡板材或片材的制备方法,包括以权利要求1~7中任意一项中所述的高熔体强度聚丙烯为基体树脂,以有机发泡剂发泡制得。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,将基体树脂高熔体强度聚丙烯、有机发泡

剂、泡孔控制剂和任选的添加剂在 150 ~ 280℃ 下熔融共混、挤出和发泡制得所述聚丙烯发泡板材或片材。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述有机发泡剂选自偶氮类发泡剂、亚硝基类发泡剂和酰肼类发泡剂; 所述泡孔控制剂为滑石粉、氢氧化铝、二氧化硅、沸石和硼砂中的一种或多种, 所述添加剂包括抗氧剂、助抗氧剂、吸酸剂、润滑剂和颜料中的一种或多种; 相应于 100 重量份的高熔体强度聚丙烯; 有机发泡剂为 1 ~ 15 重量份; 泡孔控制剂的用量为 5 ~ 20 重量份。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 相应于 100 重量份的高熔体强度聚丙烯; 有机发泡剂为 5 ~ 7 重量份; 泡孔控制剂的用量为 5 ~ 15 重量份。

12. 一种聚丙烯发泡板材或片材的制备方法, 包括以权利要求 1 ~ 7 中任意一项中所述的高熔体强度聚丙烯为基体树脂, 以无机发泡剂发泡制得。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 将基体树脂高熔体强度聚丙烯、无机发泡剂、泡孔控制剂和任选的添加剂置于带有气体注入装置的发泡专用挤出机, 在发泡专用挤出机中共混、挤出和发泡制得所述聚丙烯发泡板材或片材。

丙烯乙烯高熔体强度聚丙烯发泡板材或片材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子领域,进一步地说,是涉及一种丙烯乙烯共聚高熔体强度聚丙烯发泡板材或片材及其制备方法。

背景技术

[0002] 发泡材料主要包括发泡珠粒、发泡板材或片材等表现形式;发泡板材或片材广泛用于容器、建筑材料、汽车零件和冲击能吸收材料等。与聚苯乙烯类发泡板材或片材相比,聚丙烯(PP)类发泡板材或片材有优良的刚度和热稳定性,近年来对它的需求日益增长。聚丙烯发泡板材及片材主要利用挤出发泡法得到,具体是在挤出机内直接完成发泡各个组分的混合、熔融,通过在机头部位发泡剂的分解及溢出完成发泡过程。

[0003] 普通聚丙烯是一种部分结晶的聚合物,分子量分布相对较窄,其软化点与熔点较接近,熔程较短,导致发泡温度范围较窄;当温度高于熔点后,其熔体强度急剧下降,导致发泡时泡孔塌陷。通过提高聚丙烯的熔体强度可以改善 PP 发泡性能。影响聚丙烯熔体强度的主要因素是聚合物分子的结构,包括分子量大小,分子量分布和分子链上是否含有长支链以及长支链的长度和分布等等。通常,丙烯聚合物的平均分子量越大,其熔体强度越大,但分子量越大,对于聚丙烯的后加工成型性能越不利。因此,考虑到材料的实际应用,使聚丙烯具有较宽的分子量分布是需要的,另外,使聚丙烯分子链中产生长支链结构,也可提高聚丙烯的熔体强度。

[0004] 通过拉宽分子量分布得到的均聚高熔体强度聚丙烯制备发泡板材或片材时,发泡温度较高,从而增加了生产能耗,且其作为基体树脂模量较高,导致发泡制品表面较硬,主要用于汽车顶棚,面板,建筑隔断等对强度要求较高的领域,而在包装,玩具,汽车座椅,床垫等对柔软性,回弹性有特殊要求的领域,限制了其应用范围。丙烯/乙烯高熔体强度共聚聚丙烯,光学性能和韧性也要优于普通均聚聚丙烯,熔点低于普通均聚聚丙烯,从而降低了生产能耗,并且模量较低,柔性及弹性适中,拓展了应用范围,可用于制备发泡制品、双向拉伸薄膜、热成型制品及吹塑制品。特别在发泡片材方面,丙烯/乙烯共聚高熔体聚丙烯具有更大工业应用前景。

[0005] PP 发泡板材主要采用挤出方法进行成型加工。挤出成型具有很高的生产效率,并且容易实现自动化。早期的 PP 发泡板材多为采用交联工艺的两步挤出发泡成型方法所制备。即将 PP 树脂与发泡剂、交联剂、成核剂等进行充分混合,然后在挤出机上挤出为板材,随后将未发泡的 PP 板材进行交联,再在发泡炉中进行发泡成型,交联可以采用辐射交联和化学交联两种方法,树脂在发泡之前的交联可以使其熔体粘度随着温度升高而降低的速度变慢,从而在较宽的温度范围内具有适当的熔体粘度。这种方法将混料和发泡分开进行,挤出机仅仅进行发泡组分的混合,且该方法得到的聚丙烯发泡材料由于交联不可重复利用,对环境容易造成污染。中国专利 CN201010134664.9(2010年3月26日申请)公开了一种新型的高倍率交联发泡聚丙烯板材及其制备方法。该高倍率交联发泡聚丙烯板材包括聚丙烯树脂、交联剂、抗老化剂和发泡剂母粒,利用辐照法克服了温度高于熔点后聚丙烯熔体强度迅

速下降的趋势,制备出了性能优良的产品,使材料的拉伸强度、断裂伸长率等性能均有明显的提高。但该方法是一种交联法制备聚丙烯发泡材料,得到发泡聚丙烯不具有可回收性,作为包装及汽车材料使用不可回收,将造成环境污染。类似专利还有中国专利 CN101081914A 及 CN1131277C。

[0006] 近年来,PP 的直接挤出发泡板材成型方法受到广泛重视。直接挤出发泡法是在挤出机内直接完成发泡各个组分的混合、熔融和发泡过程,又可以称之为一步挤出发泡成型法。根据所采用发泡剂的不同,直接挤出发泡成型法又可以分为物理发泡和化学发泡两种方法,不管采用哪种方法,共同的控制要素是建立足够高的机头压力来抑制发泡体系在挤出口模附近提前发泡,一旦发泡体系进入口模,就会释压发泡成型。根据已公开专利,具体的挤出工艺、能耗和设备要求上不尽相同。

[0007] 中国专利 CN99123626.2 公开了一种膨胀比为 4 倍或更大的聚丙烯类发泡板材,具有优良的轻量性能与刚度的均衡性。CN01145171.8 公开了一种其中有效防止了发泡层中泡孔破损的、表面平滑性优异的板材,以及稳定生产该板材的方法。以上两种技术方案尽管都能够制备出表面平整的聚丙烯发泡板材,但需要至少一面层压了一层贴面材料,这增加了对机械的要求和工艺的复杂性。

[0008] 中国专利 CN99111834.0 公开了一种生产非交联聚丙烯基树脂泡沫片的方法,该发明使用设在挤出机与模头间并由模头接管连接的齿轮泵的挤出发泡装置,使得有可能生产出细泡沫与良好外观的泡沫片,具有卓越的生产率与挤出稳定性,减少在板材端部出现的波纹状或折皱状缺陷。但在口模前增加齿轮泵,提高了发泡板材的生产成本及能耗。

[0009] 美国专利 US6251319 公开了一种制备聚丙烯发泡板材的方法,使用高熔体强度聚丙烯树脂及挥发性易燃的发泡剂丁烷,发泡倍率为 4-56 倍,但是由于使用可燃物作为发泡剂,设备及相应厂房须经特殊的防爆处理,因此聚丙烯发泡材料的成本较高。

发明内容

[0010] 为解决现有技术中存在的问题,本发明提供一种丙烯乙烯共聚高熔体强度聚丙烯发泡板材或片材及其制备方法。得到了符合环保要求的可降解、泡孔均匀、闭孔率高、物理耐热性高、密度可控、生产成本低且适合规模化生产的聚丙烯发泡板材或片材。

[0011] 在本发明中,所述“高熔体强度”是指聚丙烯的熔体强度在 0.8 牛顿以上,其熔体强度甚至可达到或超过 2.2 牛顿。

[0012] 本发明中使用的高熔体强度聚丙烯不仅分子量分布较宽,而且其最大的特点是极高分子量级分(分子量大于 500 万)含量较高,同时优选较低分子量级分(分子量小于 5 万)的含量也大于一定量,这样使所得丙烯聚合物的熔体强度有了明显地提高,而且还保证了聚合物的加工性能。

[0013] 本发明提供一种聚丙烯发泡板材或片材,所述发泡板材或片材采用高熔体强度聚丙烯为基体树脂,采用发泡剂发泡制得;其中,所述高熔体强度聚丙烯具有如下特征:其熔融指数 MFR 为 0.2 ~ 10g/10min,分子量分布 M_w/M_n 为 6~20,分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 0.8wt%, M_{z+1}/M_n 大于或等于 70,且其中乙烯含量为 0.1~20wt%。

[0014] 在基体树脂中添加发泡剂,可以生产发泡聚丙烯。发泡剂可以是无机发泡剂或有机发泡剂,无机发泡剂例如为空气、氮气、二氧化碳、氧气和水,有机发泡剂在一定温度和压

力下分解释放气体,在树脂等可发性材料中形成多孔的泡状结构。

[0015] 在本发明中,优选所述高熔体强度聚丙烯具有如下特征:其熔融指数 MFR 为 1.6~6g/10min,分子量分布 $M_w/M_n=6\sim 20$,分子量大于 500 万级分的含量大于或等于 1.0wt%, M_{z+1}/M_n 大于或等于 80,乙烯含量为 0.5~10wt%,分子量小于 5 万级分的含量为 17.5~30wt%,且聚合物的分散指数为 9.0~16.0。

[0016] 本发明还提供一种聚丙烯发泡板材或片材,所述发泡板材或片材采用高熔体强度聚丙烯为基体树脂,采用发泡剂发泡制得;其中,所述高熔体强度聚丙烯采用如下方法制备得到:在两个以上串联操作的反应器中,进行两阶段以上丙烯/乙烯共聚合反应,其中第一阶段:在包括第一外给电子体组分的 Ziegler-Natta 催化剂存在下,在 50~100℃ 的聚合温度下,进行丙烯/乙烯共聚合反应,所得聚合物的 MFR 控制为 0.01~0.3g/10min;第二阶段:在第一阶段反应生成物的基础上,氢气存在下,加入第二外给电子体组分和乙烯继续进行丙烯/乙烯共聚合反应;最终聚合物的 MFR 控制为 0.2~10g/10min;其中,所述第一外给电子体比第二外给电子体的氢调敏感度低。

[0017] 在本发明中,优选的是所述 Ziegler-Natta 催化剂包括以下组分,一种以镁、钛、卤素和内给电子体为主要组分的固体催化剂组分 A、一种有机铝组分 B 和第一外给电子体组分 C,其中组分 A 与组分 B 之间的重量比例以钛铝比计为 1:10~500,组分 B 与组分 C 之间的重量比例为 10~150:1;第二阶段中,有机铝组分 B 与补入的第二外给电子体组分间的重量比例为 1~50:1。其中,更为优选的是,在第一阶段中,调整第一外给电子体组分 C 的用量,使其与有机铝组分 B 的重量比例为 1:15~100;第二阶段中,按第一阶段加入的有机铝组分 B 的量固定而补入第二外给电子体组分,使其与有机铝组分 B 的重量比例为 1:2~20。

[0018] 在本发明中,优选的是,在第一阶段中,氢气含量小于或等于 300ppmV;在具体实施方式中,第一阶段与第二阶段的氢气加入量以两阶段结束时最终熔融指数 MFR 的要求来控制。另外,优选所述第一外给电子体为选自二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷和二异丁基二甲氧基硅烷中的一种或多种,第二外给电子体为选自四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷中的一种或多种。在本发明中,优选第一阶段与第二阶段的聚丙烯产率质量比为 30:70~70:30。在本发明中,优选的是,所述乙烯分两阶段加入,第一阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 40~60%,第二阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 40~60%。

[0019] 本发明中,以上所述的高熔体强度聚丙烯已于 2011 年 6 月 9 日申请专利,其专利申请号为 201110153438.X (一种高熔体强度丙烯/乙烯共聚物及其制备方法);在此将其全部内容引入作为本申请的一部分。

[0020] 本发明还提供一种聚丙烯发泡板材或片材的制备方法,包括以上述的高熔体强度聚丙烯为基体树脂,以有机发泡剂发泡制得。

[0021] 优选所述有机发泡剂为偶氮二甲酰胺 (AC)、偶氮二异丁腈 (AIBN)、偶氮二甲酸钡 (BaAC) 和偶氮二甲酸酯,二亚硝基五甲撑四胺 (DPT)、N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺 (NTA) 和三亚硝基三亚甲基三胺,4,4'-一氧代双苯磺酰肼 (OBSH),甲苯磺酰氨基脲 (TSSC),三磷基三嗪 (CTHT),5-苯基四唑中的一种;更优选为偶氮二甲酰胺 (AC)。本发明中优选使用的偶氮系 AC 发泡剂,与使用含氟类发泡剂相

比,具有环境友好,不破坏大气层等优点。

[0022] 在本发明的制备方法中,更优选的是,将基体树脂高熔体强度聚丙烯、有机发泡剂、泡孔控制剂和任选的添加剂在 150~280℃ 下熔融共混、挤出和发泡制得所述聚丙烯发泡板材或片材。其中优选所述有机发泡剂选自偶氮类发泡剂、亚硝基类发泡剂和酰肼类发泡剂;所述泡孔控制剂为滑石粉、氢氧化铝、二氧化硅、沸石和硼砂中的一种或多种,所述添加剂包括抗氧剂、助抗氧剂、吸酸剂、润滑剂和颜料中的一种或多种。

[0023] 其中,更优选的是,相应于 100 重量份的高熔体强度聚丙烯;有机发泡剂为 1~15 重量份,优选 1~10 重量份,更优选 5~7 重量份;泡孔控制剂的用量优选 5~20 重量份,更优选 5~15 重量份。所述添加剂的用量为常规用量,或根据实际要求进行调整。

[0024] 本发明中聚丙烯发泡板材或片材的制备方法例如为:采用高速搅拌器将高熔体强度聚丙烯、发泡剂、泡孔控制剂和添加剂进行混料,得到聚丙烯发泡板材的预混料,将预混料投入挤塑机的料斗内,挤出机的温度升到 150~280℃,使聚丙烯发泡料熔炼,优选温度范围为 160~180℃,螺杆转速为 15~180rpm,使塑化聚丙烯树脂向 150~280℃,优选 160~180℃ 的 T 型头口模挤出,流向挤板机组两辊筒缝楔中去,经辊压成片状材,自然冷却到室温后,按需要切成一定规格板材,即为聚丙烯发泡板材或片材成品。

[0025] 制备方法中所采用的挤出机可以是单螺杆挤出机、串联单螺杆挤出机、同向双螺杆挤出机、异向双螺杆挤出机、锥形双螺杆挤出机、三螺杆挤出机中的一种。口模根据实际需要可以是扁平口模,T 形口模,圆孔口模或圆环形口模等多种形状。熔融的聚丙烯树脂组合物从扁平口模排出后膨胀,并通过可以调节辊间距的三辊压光机,通过控制口模大小,得到所希望厚度的聚丙烯发泡板材或片材。此外,熔融的聚丙烯组合物从圆环形口模排出后膨胀,通过吹胀并内外冷却后,沿轴向剖切后收卷,得到所希望厚度和大小的聚丙烯发泡板材或片材。为了对挤出机的工作进行更好地控制,现在市场上出售的挤出机都对其内部划分为段,并可对各段温度进行控制。

[0026] 本发明的聚丙烯物料挤出发泡过程中,物料熔融共混温度即为通常均聚聚丙烯加工中所用的共混温度,应该在既保证均聚聚丙烯基体完全熔融又不会使其分解的范围内选择,通常为 160~250℃。但是,工业 AC 发泡剂的分解温度在 150~205℃,因此,综合考虑加工性以及 AC 发泡剂的分解温度,加工温度优选聚丙烯较低的加工温度,即 150~200℃。

[0027] 本发明还提供一种聚丙烯发泡板材或片材的制备方法,包括以上述的高熔体强度聚丙烯为基体树脂,以无机发泡剂发泡制得。该无机发泡剂例如为二氧化碳、氮气、空气和水的一种或多种。当选用二氧化碳为发泡剂时,相应于 100 重量份的基体树脂,优选其为 1~10 重量份。

[0028] 在本发明的制备方法中,优选的是将基体树脂高熔体强度聚丙烯、无机发泡剂、泡孔控制剂和任选的添加剂置于带有气体注入装置的发泡专用挤出机,在发泡专用挤出机中共混、挤出和发泡制得所述聚丙烯发泡板材或片材。

[0029] 本发明以宽分子量分布的高熔体强度聚丙烯为原料,实现聚丙烯原料的稳定化,使得发泡窗口有效扩大,工艺易于调整,成本低,可以制备出表面平整、自结皮光滑,泡孔致密,泡孔直径均匀,孔径分布均匀,闭孔硬质结构,发泡倍率低且可控,密度为 0.2~0.9g/cm³、厚度为 0.1~400mm 的聚丙烯发泡板材或片材,可广泛应用于保温餐饮具、汽车内饰件、建筑模板、野营用品、装修材料夹层、产品减震包装等领域;且本发明制造的聚丙烯发泡板

材或片材为非交联结构,可以按照一般聚丙烯改性材料回收利用,不造成二次污染,符合循环经济的要求。

附图说明

- [0030] 图 1 为实施例 1 的高熔体强度聚丙烯发泡片材表面电镜照片；
[0031] 图 2 为实施例 1 的高熔体强度聚丙烯发泡片材纵切面电镜照片；
[0032] 图 3 为对比例 1 的聚丙烯发泡片材表面电镜照片；
[0033] 图 4 为对比例 1 的聚丙烯发泡片材纵切面电镜照片。

具体实施方式

- [0034] 下面结合实施例,进一步说明本发明。
- [0035] 双螺杆挤出机:ZSK-25,德国 WP 公司；
- [0036] 熔体拉伸测试机:Rheotens™97,德国 Goettfert 公司；
- [0037] 密度测试仪:CPA225D,密度附件 YDK01,德国 Satorius 公司。测试方法:使用 Satorius 天平的密度附件,利用排水法得到聚丙烯基体树脂以及聚丙烯发泡板材或片材的密度。得到的聚丙烯发泡板材或片材的发泡倍率用公式 $b = \rho_1 / \rho_2$ 计算,其中, b 为发泡倍率, ρ_1 为聚丙烯基体树脂的密度, ρ_2 为聚丙烯发泡板材或片材的密度;本发明中的密度均指材料的表观密度。
- [0038] 基体树脂 HMSPP201 的制备
- [0039] 聚合反应在一套聚丙烯中试装置上进行。其主要设备包括预聚反应器、第一环管反应器和第二环管反应器。
- [0040] 预聚合反应:主催化剂(含钛的固体催化剂活性组分)采用中国专利 CN93102795 中实施例 1 描述的方法得到,其 Ti 含量为 2.4wt%, Mg 含量为 18.0wt%, 邻苯二甲酸二正丁酯含量为 13wt%。主催化剂、助催化剂(三乙基铝)、第一种外给电子体(二环戊基二甲氧基硅烷, DCPMS)经 10℃、20min 预接触后,连续地加入预聚反应器进行预聚合反应,预聚合在丙烯液相本体环境下进行,温度为 15℃,停留时间为约 4min,此条件下催化剂的预聚倍数为约 120~150 倍。进预聚反应器的三乙基铝流量为 6.33g/hr,二环戊基二甲氧基硅烷流量为 0.33g/hr,主催化剂流量为约 0.5g/hr。
- [0041] 丙烯/乙烯的共聚合:预聚后催化剂进入两个串联的环管反应器中,在环管反应器内完成丙烯/乙烯的共聚合反应,其中第一环管的乙烯加入量为 7000ppm,第二环管的乙烯加入量为 5000ppm。两环管聚合反应温度均为 70℃,反应压力均为 4.0MPa。控制环管反应器的工艺条件,使第一、第二环管的产率比为约 45:55。第一环管反应器的进料中不加氢气,在线色谱检测的氢气浓度 < 10ppmV,第二环管反应器进料中加一定量的氢气,在线色谱检测的氢气浓度为 4700ppmV。
- [0042] 由于这些催化剂组份经预聚合后直接进入第一环管反应器,第一环管反应器除丙烯、乙烯外不再有任何其它进料,因此,第一环管反应器内三乙基铝/二环戊基二甲氧基硅烷比(A1/Si-I)即为催化剂预聚物中的比例为 19.0(重量比)。在第二环管反应器内补加进 0.67g/hr 的四乙氧基硅烷(TEOS),因此,在第二环管反应器内三乙基铝/四乙氧基硅烷比(A1/Si-II)为 9.4(重量比)。具体工艺条件见表 1。从第二环管出来的聚合物经过闪蒸

分离出丙烯、乙烯后,再经湿氮气去除反应器内催化剂的活性,聚合物经加热干燥,得到聚合物粉料。

[0043] 将聚合得到的粉料中加入 0.1wt% 的 IRGAFOS 168 添加剂、0.2wt% 的 IRGANOX 1010 添加剂和 0.05wt% 的硬脂酸钙,用双螺杆挤出机造粒。将所得粒料按现行相关 ASTM 标准进行性能测试。

[0044] 基体树脂 HMSPP202 的制备

[0045] 同基体树脂 HMSPP201 的制备,只是将第一环管反应器的乙烯加入量变为 35000ppmV,第二环管反应器的乙烯加入量调整为 30000ppmV;且将第二环管反应器氢气浓度调整为 9000ppmV。

[0046] 表 2 列出了两种基体树脂 HMSPP201 和 HMSPP202 的部分分析结果和其物理性能。

[0047] 表 1

[0048]

工艺条件		HMSPP201	HMSPP202
外给电子体 种类	第一反应器	DCPMS	DCPMS
	第二反应器	TEOS	TEOS
Al/Si	第一反应器 Al/Si-I (m/m)	19	19
	第二反应器 Al/Si-II (m/m)	9.4	9.4
乙烯加入量	第一反应器 (ppm)	7000	35000
	第二反应器 (ppm)	5000	30000
H ₂ 进料	第一反应器 (ppmv)	0	0
	第二反应器 (ppmv)	4700	9000

[0049] 表 2

[0050]

	熔融指数 (g/10min)	GPC				熔体 强度 (N)
		Mw/Mn	Mz+1/Mn	1000<M<50000 级分含量 (wt%)	M>500万级 分含量 (wt%)	
HMSPP201	1.7	11.5	90.4	17.8	1.84	2.15
HMSPP202	3.0	14.7	116.7	18.3	1.36	1.10

[0051] 实施例 1~8

[0052] 将 100 重量份的高熔体强度聚丙烯 HMSPP201、发泡剂(偶氮二甲酰胺,即工业级 AC 发泡剂)、泡孔控制剂(滑石粉)和添加剂放入高速搅拌机中高速混合 1 分钟后,加入中间层双螺杆,扭矩控制在 65% 左右,转速 10~170rpm。其中,添加剂包括吸酸剂硬脂酸钙、抗氧剂(重量比例为 1:2:2 的硬脂酸钙、巴斯夫抗氧剂 1010 与抗氧剂 168 复配,一共占 0.2 重量份)和润滑剂 MB50-002(高分子量聚硅氧烷),泡孔控制剂、发泡剂和润滑剂的重量份数见表 3;发泡温度和产品板材的密度见表 3,采用具体 GB/T 1033.1-2008 进行密度测量。

[0053] 实施例 9~10

[0054] 其余步骤与实施例 1~8 相同,具体数据见表 3 ;仅将高熔体强度聚丙烯由 HMSPP201 改为使用 HMSPP202。

[0055] 实施例 11

[0056] 其余步骤与实施例 1~8 相同,具体数据见表 3 ;仅将发泡剂由偶氮二甲酰胺改为使用 5 重量份的二亚硝基五甲撑四胺。

[0057] 实施例 12

[0058] 其余步骤与实施例 1~8 相同,具体数据见表 3 ;仅将发泡剂由偶氮二甲酰胺改为使用 5 重量份的 4,4'-氧代双苯磺酰肼。

[0059] 对比例 1~3

[0060] 采用 100 重量份的北欧化工产 Daploy 系列的高熔体强度聚丙烯 WB260HMS 代替实施例 1~12 中的 HMSPP201 或 HMSPP202 进行试验。

[0061] 对比例 4~6

[0062] 采用 100 重量份的中国石油化工股份有限公司齐鲁石化分公司产普通共聚聚丙烯 EPS30R 代替实施例 1~12 中的 HMSPP201 或 HMSPP202 进行试验。

[0063] 对比例 7~9

[0064] 采用 100 重量份的中国石油化工股份有限公司齐鲁石化分公司产抗冲共聚聚丙烯 SP179 代替实施例 1~12 中的 HMSPP201 或 HMSPP202 进行试验。

[0065] 表 3

[0066]

	泡孔控制 剂 (份)	AC 发泡 剂 (份)	润滑剂 (份)	发泡温 度 (℃)	产品密度 (g/cm ³)	制品表 面	泡孔
实施例 1	20	10	1	200	0.25	○	○
实施例 2	10	7	1	190	0.3	○	○
实施例 3	15	7	1	180	0.4	○	○
实施例 4	20	5	1	200	0.35	○	○
实施例 5	15	5	0	180	0.45	○	○
实施例 6	5	5	0	165	0.38	○	○
实施例 7	10	10	1	160	0.4	○	○
实施例 8	5	5	1	165	0.61	○	○
实施例 9	5	1	1	150	0.79	○	○
实施例 10	10	1	1	150	0.8	○	○
实施例 11	10	0	1	150	0.89	○	○
实施例 12	10	0	1	160	0.55	○	○
对比例 1	15	10	1	200	0.53	○	×
对比例 2	15	7	1	180	0.60	×	○
对比例 3	15	7	1	150	0.62	○	×
对比例 4	15	10	1	200	0.71	×	×
对比例 5	15	7	1	170	0.77	○	×
对比例 6	10	7	1	/	0.76	×	×
对比例 7	15	10	1	200	0.72	×	×
对比例 8	15	7	1	170	0.75	○	×
对比例 9	10	7	1	/	0.78	×	×

[0067] 注：“○”表示表面平整或泡孔致密，“×”表示表面不平整或泡孔稀疏不均匀；“/”表示无法加工；

[0068] 通过实施例 1~12 可以看出，以本发明所述的高熔体强度聚丙烯 HMSPP201 或 HMSPP202 为基体树脂所得的发泡板材或片材均具有良好的发泡效果，在加入工业级 AC 发泡剂 1 份时就能制备出表面平整，泡孔结构均一的聚丙烯发泡板材或片材。当发泡剂用量相同的情况下，其发泡效果较普通的高熔体强度聚丙烯和普通均聚聚丙烯更好，密度较小，如通过实施例 1 产品的电镜照片(图 1~2)可以明显看出，本发明的高熔体强度聚丙烯发泡板材或片材表面平整，泡孔致密。通过对比例 1~9 可以看出，相比本发明的高熔体强度聚丙烯 HMSPP，以高熔体强度聚丙烯 WB260HMS 得到制品的密度较大，且表面不光滑，泡孔不均匀，具体可见与对比例 1 相应的产品电镜照片图 3~4，主要是由于 WB260HMS 为合成过程加入过氧化物得到的高熔体强度聚丙烯，产品不稳定所造成。此外，本发明的高熔体强度聚丙烯 HMSPP 相对于通用聚丙烯 EPS30R 和 SP179，其具有较宽的发泡温度窗口，相同发泡剂添加量下 HMSPP 制品的表面更为平整，泡孔更加均匀。

[0069] 实施例 13~16

[0070] 将 100 份高熔体强度聚丙烯 HMSPP201、如表 4 中重量配比的泡孔控制剂(滑石粉)、润滑剂(MB50-002)进行造粒后置于发泡专用挤出机,同时注入 1~10 重量份的二氧化碳作为发泡剂,由发泡专用挤出机充分混合后从口模挤出发泡并成型。

[0071] 表 4

[0072]

	泡孔控制 剂(份)	二氧化 碳(份)	润滑剂 (份)	发泡温 度(℃)	产品密度 (g/cm ³)	制品表 面	泡孔
实施例 13	15	1	1	180	0.18	○	○
实施例 14	15	3	1	180	0.07	○	○
实施例 15	15	6	1	180	0.05	○	○
实施例 16	15	10	1	180	0.03	○	○

[0073] 注:“○”表示表面平整或泡孔致密;

[0074] 通过实施例 13~16 可以看出,使用二氧化碳作为发泡剂,得到的发泡片材和板材的密度更低,达到 0.03~0.18g/cm³。

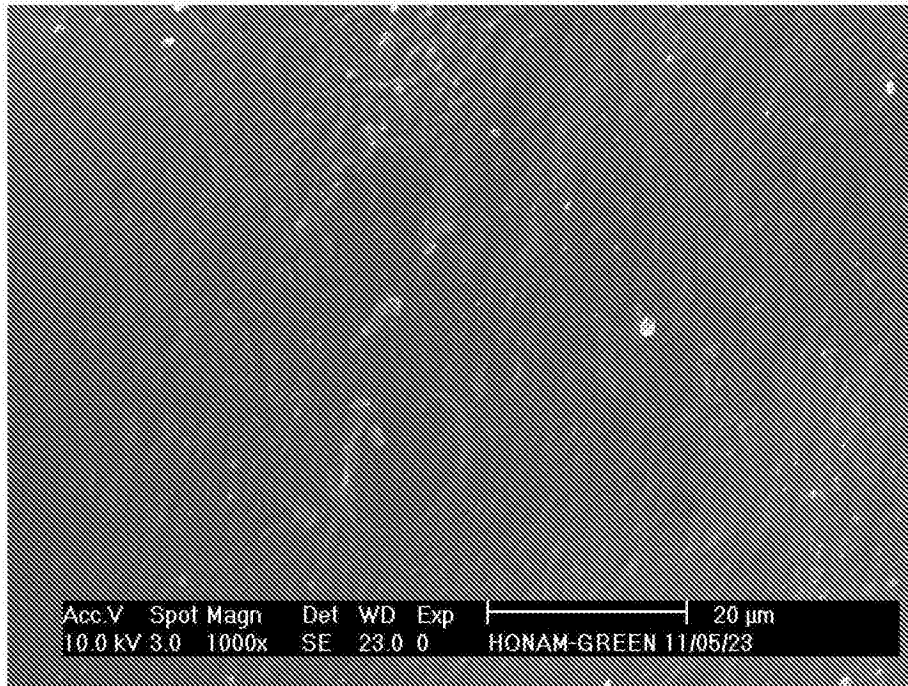


图 1

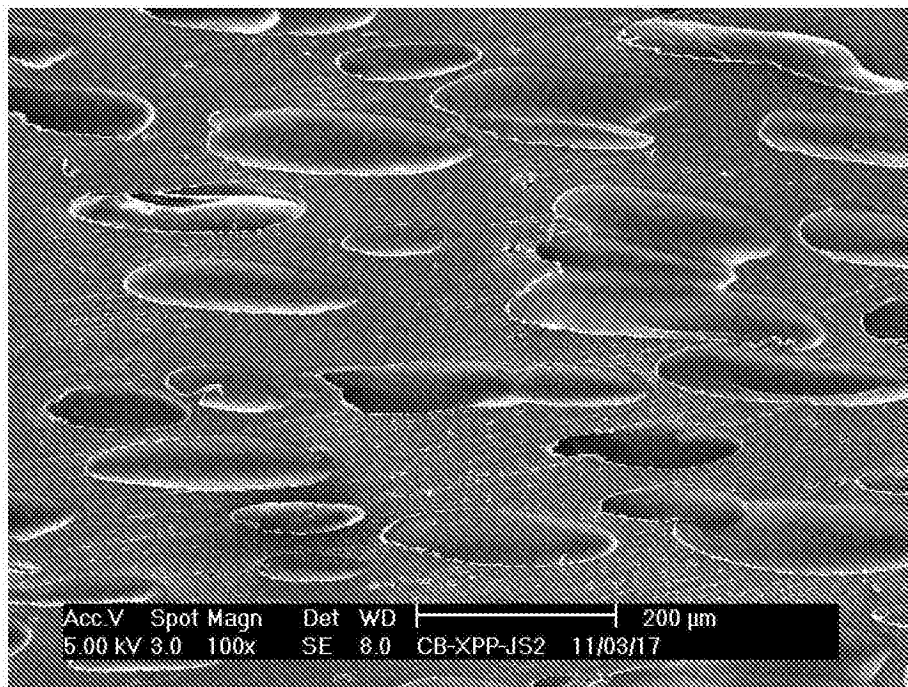


图 2

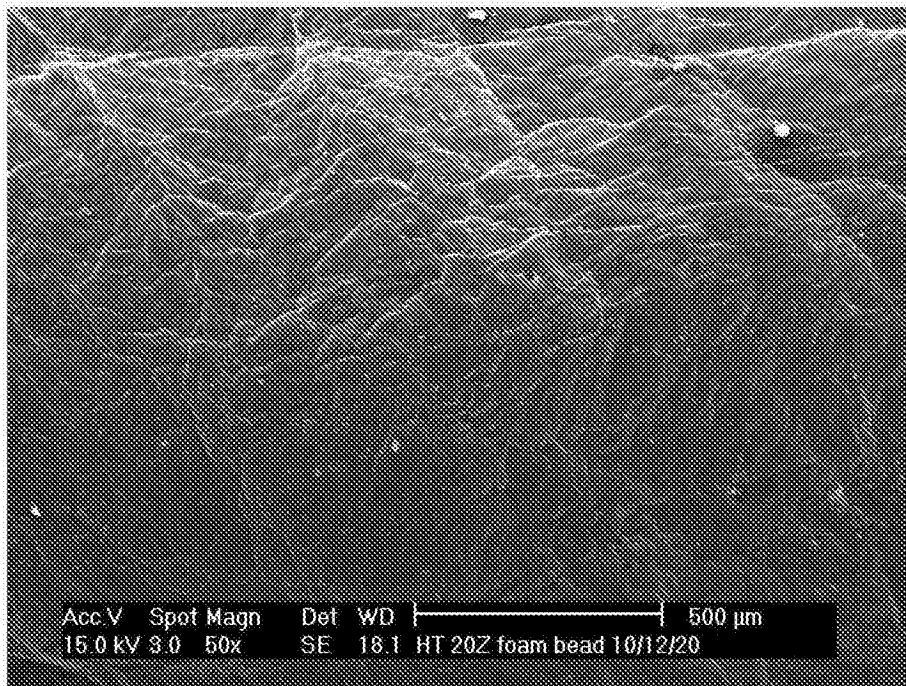


图 3

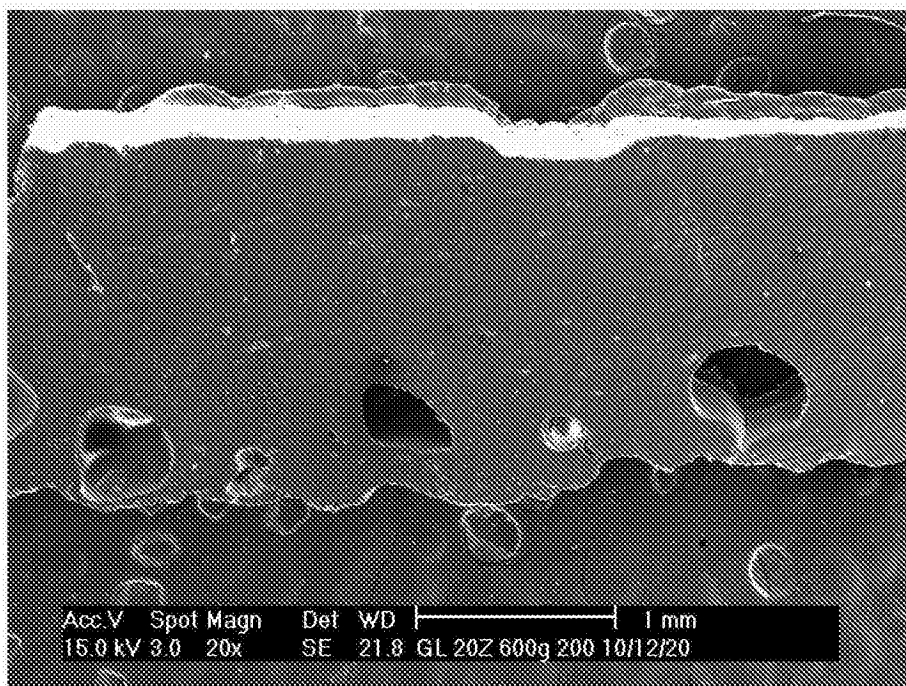


图 4