



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103665583 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210324369. 9

C08J 9/12(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 04

C08J 9/14(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

C08F 210/16(2006. 01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

C08F 210/06(2006. 01)

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 郭鹏 吕明福 张师军 刘有鹏
张洪波 徐萌 吕芸

(74) 专利代理机构 北京丰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 9/04(2006. 01)

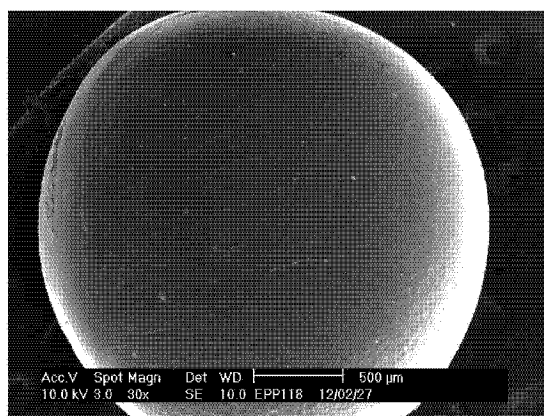
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

丙烯乙烯高熔体强度聚丙烯发泡珠粒及其制
备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚丙烯发泡珠粒,所述发泡珠粒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 $0.1 \sim 20\text{wt}\%$ 。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,可以制备出泡孔直径均匀、泡孔致密、孔径分布均匀、闭孔结构、密度为 $0.02\text{--}0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的聚丙烯发泡珠粒,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. 一种聚丙烯发泡珠粒,其特征在于,所述发泡珠粒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 所述的聚丙烯发泡珠粒,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. 一种聚丙烯发泡珠粒,其特征在于,所述发泡珠粒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。

4. 根据权利要求 3 所述的聚丙烯发泡珠粒,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 所述的聚丙烯发泡珠粒,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 所述的聚丙烯发泡珠粒,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。

7. 根据权利要求 3~6 中任意一项所述的聚丙烯发泡珠粒,其特征在于,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 $40 \sim 60\%$,第二阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 $40 \sim 60\%$ 。

8. 一种聚丙烯发泡珠粒的制备方法,包括以权利要求 1~7 中任意一项所述的高熔体强度聚丙烯为基体树脂,以二氧化碳或氮气作为发泡剂发泡制得。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,制备步骤包括:将包括基体树脂和泡孔成核剂的微粒子和任选的添加剂熔融共混后、造粒形成聚丙烯树脂微粒,所述聚丙烯树脂微粒与助剂混合后在发泡剂存在下发泡制得所述聚丙烯发泡珠粒。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述泡孔成核剂为选自硼酸锌、二氧化

硅、滑石、碳酸钙、硼砂和氢氧化铝中的一种或多种 ;所述助剂包括分散介质、表面活性剂、分散剂和分散增强剂 ;在基体树脂为 100 重量份时,所述泡孔成核剂为 0.001~1 重量份、优选为 0.01~0.05 重量份,所述表面活性剂为 0.001~1 重量份、优选 0.1~0.3 重量份,所述分散剂为 0.01~5 重量份、优选 0.5~2 重量份,所述分散增强剂为 0.0001~1 重量份、优选 0.01~0.1 重量份。

丙烯乙烯高熔体强度聚丙烯发泡珠粒及其制备方法

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高熔体强度聚丙烯发泡珠粒及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统聚合物发泡塑料主要包括聚氨酯、聚苯乙烯和聚乙烯等软质与硬质泡沫塑料三大类。发泡聚丙烯材料是一种性能卓越的聚合物/气体复合材料,以其独特而优越的性能成为目前增长最快的环保新型抗压缓冲隔热材料。与传统的发泡材料相比,非交联聚丙烯发泡材料(包括发泡珠粒、发泡板材和片材等)具有优良的力学性能和环保性能:优良的耐热性,使用温度可达 130℃;高温下的制品尺寸稳定性,维卡软化点可达 160℃;优良的力学性能,弯曲模量高,并具有良好的耐冲击性能;环境友好性出色,燃烧时无毒气放出,易于回收,可重复利用;并具有优良的耐化学腐蚀性。聚丙烯发泡珠粒以聚丙烯为基体树脂,以无机或者有机发泡剂、采用物理发泡技术制成;主要用来模具热成型为各种各样的形状和尺寸,以供不同场合使用。采用聚丙烯发泡珠粒热成型的聚丙烯发泡产品,和常用的发泡材料如 EPS 和 EPE 相比较,具有许多优秀的性能。

[0003] 目前,聚丙烯发泡珠粒的制备工艺主要有两种:挤出法和间歇法(又称釜式法)。

[0004] 1994 年,BASELL(巴塞尔)公司推出高熔体强度聚丙烯树脂并成功用于挤出法聚丙烯发泡工艺。随后 BOREALIS(北欧化工)推出挤出发泡专用的高熔体强度聚丙烯树脂,并与德国 Berstorff 公司联合开发成功连续化挤出发泡技术,利用有机发泡剂(丁烷或戊烷)与高熔体强度聚丙烯混合后同步挤出,制备泡沫密度为 100kg/m³ 以下的聚丙烯泡沫塑料。瑞典的 Fagerdala 公司利用连续挤出发泡法制备发泡珠粒,并进行了商业应用。与间歇式的 EPP 制造工艺相比,连续化聚丙烯发泡工艺不仅可制备 EPP 发泡粒子,而且还可通过热成型制备具有良好性能的发泡片材和管材。但是,由于挤出法工艺过程中使用易燃的有机发泡剂,设备须经特殊的防爆处理,且最终发泡材料内的有机发泡剂需要进一步处理,发泡粒子的开孔率较大,模塑成型困难,从而影响其工业化应用。

[0005] 20 世纪 80 年代初,日本 JSP 株式会社发明了釜内气体渗透饱和法制备高倍率聚丙烯发泡粒子(EPP)的方法,并开发了相应的间歇式制造工艺,该工艺还可以制备低发泡倍率粒子,便于运输后二次发泡。日本的 Kaneka 等公司也采用该工艺生产 PP 发泡珠粒,并利用珠粒进一步进行发泡制品的成型。但是 JSP 及 Kaneka 方法制备发泡珠粒所需的聚丙烯树脂具有高熔点的特点,从而导致成型温度较高。并且使用蒸汽成型时,有必要使用高压蒸汽;因而要使用有耐高压性能的特殊成型器件才能达到该发泡 PP 珠粒之间的充分熔体粘合力。在微粒子发泡过程中,由于树脂熔体强度不够,导致泡孔塌陷,进而导致成品率下降。所以现阶段需要一种熔点较低且熔体强度较高的树脂用于发泡珠粒的成产。

[0006] 与 PS 系列树脂发泡粒子成形制品相比,PP 发泡粒子经模塑成型而获得的聚丙烯发泡成型体具有耐化学品性、高韧性、高耐热性、良好的压缩回弹性等优异性能。但另一方面,聚丙烯发泡粒子模内成型时,为了让发泡粒子在二次发泡的同时使该发泡粒子相互熔

粘,必须使用具有更高饱和蒸汽压的水蒸气加热。因此,必需使用高耐压的金属模具和高冲压的专用成形机,并且会导致能源成本上升,开发成型蒸汽压和温度均较低的 EPP 珠粒的工艺显得非常重要。

[0007] 20 世纪 90 年代中期,BASF 公司使用有机发泡剂,如丁烷或者戊烷等成功开发了类似的釜式间歇发泡工艺。该公司提出,传统的预发泡粒子的制备方法,势必产生含有大量添加剂的废水,给环境带来极大的危害;因此采用多步操作过程产生预发泡粒子,首先将基料与固体发泡剂(如偶氮二甲酰胺等)熔融混合,造粒,再将得到的粒子经过多步膨胀,最后得到所需密度的粒子。BASF 公司的 Neopolen P 系列 EPP 珠粒呈球状,以非交联闭孔为主要结构。Neopolen P 系列的制品质轻,吸收冲击载荷能力强,发生形变后回复率高,抗变形能力及变形后的回复与方向无关,吸水率低,耐腐蚀性好,耐热及隔热性强。20 世纪 90 年代,多伦多大学 Park 与麻省理工学院的 Suh 发明了利用超临界流体连续化制备超微孔聚苯乙烯。并在此后采用超临界二氧化碳流体进行聚丙烯发泡材料的研制。由于超临界流体的高效、环保、安全的特性,使用超临界流体作为发泡剂来制备聚合物泡沫塑料成为各国研究机构的工作重点。利用超临界流体作为发泡剂制备 PP 发泡珠粒加工装备较复杂且工艺难度大,还未有工业化先例。

[0008] 中国专利 CN101175801 (2006 年 5 月 11 日申请)公开了一种交联聚烯烃类树脂发泡体及制作方法,该交联聚烯烃类树脂发泡体具有优异的耐热性,能二次加工成复杂的形状。但该方法使用高能电子束交联法制备发泡材料,故该材料不能在环境中自然降解,在用于制作汽车顶棚、门及仪表盘等汽车内装材料在汽车报废后不能回收利用,将对环境造成影响。美国专利 US6251319 (1999 年 4 月 30 日申请)公开了一种制备聚丙烯发泡片材的方法,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,因此生产聚丙烯发泡材料的成本较高。

发明内容

[0009] 为解决现有技术中存在的问题,本发明提供了一种丙烯乙烯共聚高熔体强度聚丙烯发泡珠粒及制备方法。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珠粒。

[0010] 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。

[0011] 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。

[0012] 本发明提供一种聚丙烯发泡珠粒,所述发泡珠粒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%。

[0013] 所述发泡剂可以是一种有机类物理发泡剂或一种无机类物理发泡剂。该有机物理

发泡剂包括脂肪族烃类例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷和庚烷,脂环族烃类例如环丁烷和环己烷,以及卤代烃类例如氯氟甲烷、三氟甲烷、1,2-二氟乙烷,1,2,2,2-四氟乙烷、甲基氯、乙基氯和二氯甲烷。无机物理发泡剂的实例包括空气、氮气、二氧化碳、氧气和水。其中,作为发泡剂的水可以是用于使该聚丙烯树脂微粒分散于该分散介质中的水。这些有机和无机发泡剂可以单独使用,也可以两种或更多种混合使用。由于PP发泡珠粒表观密度的稳定性(均一性)、低成本和环境友好问题,本发明优选二氧化碳和氮气作为发泡剂。

[0014] 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 $1.6\sim 6\text{g}/10\text{min}$,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 $9.0\sim 16.0$ 。

[0015] 本发明还提供一种聚丙烯发泡珠粒,所述发泡珠粒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。

[0016] 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 $1:10\sim 500$,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 $1\sim 50:1$ 。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 $1:15\sim 100$;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 $1:2\sim 20$ 。

[0017] 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 $30:70\sim 70:30$ 。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 $40\sim 60\%$,第二阶段乙烯加入量为乙烯加入总量的 $40\sim 60\%$ 。

[0018] 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。

[0019] 本发明还提供一种聚丙烯发泡珠粒的制备方法,包括以上述的高熔体强度聚丙烯为基体树脂,以二氧化碳或氮气作为发泡剂泡制得。

[0020] 在本发明的制备方法中,优选制备步骤包括:将包括基体树脂和泡孔成核剂的微粒子和任选的添加剂熔融共混后、造粒形成聚丙烯树脂微粒,所述聚丙烯树脂微粒与助剂混合后在发泡剂存在下发泡制得所述聚丙烯发泡珠粒。

[0021] 该泡孔成核剂可以是一种无机粉末如硼酸锌、二氧化硅、滑石、碳酸钙、硼砂或氢氧化铝,其中优选硼酸锌或二氧化硅;在基体树脂高熔体强度聚丙烯为 100 重量份时,所述泡孔成核剂为 0.001~1 重量份、优选为 0.01~0.05 重量份。

[0022] 在本发明中,所述添加剂为抗氧剂、紫外吸收剂、防静电剂、阻燃剂、金属失活剂、颜料、核化剂、泡沫控制剂、填料、稳定剂、增强剂和润滑剂中的一种或多种;所述助剂包括分散介质、表面活性剂、分散剂和分散增强剂。

[0023] 任何使聚丙烯树脂微粒分散于其中而不溶解该微粒的组分都可以用作分散介质。该分散介质可以是水、乙二醇、甘油、甲醇、乙醇或其混合物。优选一种水基分散介质,更优选水、最优选去离子水。相对于 5L 容积的反应釜,分散介质使用量为 1~4L,优选 2.5~3.5L。

[0024] 为了促进微粒在分散介质中的分散,优选使用一种表面活性剂,可以是硬脂酸,十二烷基苯磺酸钠,季铵化物,卵磷脂,氨基酸,甜菜碱,脂肪酸甘油酯,脂肪酸山梨坦,聚山梨酯,优选阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,相对于每 100 重量份该聚丙烯树脂微粒而言,该表面活性剂的使用量一般为 0.001~1 重量份,较好是 0.01~0.5 重量份,优选 0.1~0.3 重量份。

[0025] 为了防止发泡步骤期间聚丙烯微粒彼此的熔融粘合,理想的是向该分散介质中添加一种属于微细有机或无机固体的分散剂。为了便于操作,较好的是使用一种无机粉末。该分散剂可以是天然的或合成的粘土矿物(例如高岭土、云母、镁铝榴石和粘土)、矾土、二氧化钛、碱式碳酸镁、碱式碳酸锌、碳酸钙、二氧化硅、硼酸锌及氧化铁,其中优选高岭土。相对于每 100 重量份该聚丙烯树脂微粒而言,该分散剂的使用量一般为 0.01~5 重量份,较好是 0.1~3 重量份,优选 0.5~2 重量份。

[0026] 为了提高该分散剂的分散效率,即在减少该分散剂数量的同时保留其防止微粒熔融粘合的功能,可以向该分散介质中添加一种分散增强剂。该分散增强剂是一种能提供二价或三价阴离子或阳离子的无机化合物。该分散增强剂的实例包括氯化镁、硝酸镁、硫酸镁、氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、氯化铁、硫酸铁和硝酸铁,其中优选硫酸铝。该分散增强剂的使用有利于得到表观密度为 50g/L 或更小的 PP 发泡珠粒。相对于每 100 重量份该聚丙烯树脂微粒而言,该分散增强剂的使用量一般为 0.0001~1 重量份,优选 0.01~0.1 重量份。

[0027] 在本发明中,发泡剂的用量可以按照发泡剂的种类、发泡温度、和要生产的 PP 发泡珠粒的表观密度来进行确定。例如,当用氮气作为发泡剂且用水作为分散介质时,发泡装置泄压时该密闭容器内的压力、即该密闭容器内上部空间中的压力(表压)在 1~12MPa 范围内;若使用二氧化碳作为发泡剂,则表压范围在 1~7MPa。一般来说,该密闭容器内上部空间中的压力理想地随要得到的 PP 发泡珠粒的表观密度降低而增大。

[0028] 如本发明采用二氧化碳或氮气作为发泡剂时,与有机类发泡剂相比,具有环境友好,安全等优点。

[0029] 本发明中,更优选的制备步骤包括:将微粒子和任选的添加剂熔融共混水下造粒形成聚丙烯树脂微粒,聚丙烯树脂微粒与助剂混合后添加发泡剂于釜内浸渍发泡制得所述高熔体强度聚丙烯发泡珠粒。

[0030] 本发明中,具体地,造粒即为将共混后的材料挤塑成线材并切割。在形成聚丙烯树脂微粒的水下造粒步骤中,经由双螺杆或单螺杆挤出机的一个或多个模头挤塑成线材并切割,得到聚丙烯树脂微粒。该过程通过把基体树脂和泡孔成核剂,再加上任选的防静电剂和抗氧剂等添加剂利用高速搅拌机共混后,通过双螺杆挤出机挤出,导入 75℃或以下、较好 70℃或以下,更好 55~65℃的水中进行微粒子切割,使每粒的长度/直径比为 0.5~2.0、较好 0.8~1.3,更好 0.9~1.1,且平均重量为 0.1~20mg,较好 0.2~10mg,更好 1~3mg。该平均重量是 200 个任意选择微粒的平均值。

[0031] 而在发泡制得所述高熔体强度聚丙烯发泡珠粒的步骤中,具体为:首先,在高压釜中,将所述聚丙烯树脂微粒与分散介质、表面活性剂、分散剂、分散增强剂等助剂一次性加入混合。然后,使用惰性发泡剂(氮气或二氧化碳)将反应釜内残余空气排出,去除反应釜内空气后盖紧釜盖;将惰性发泡剂喂入到该高压釜中,初步调整压力直到其稳定;随后搅拌在该高压釜中的分散体,搅拌速度为 50~150rpm,优选 90~110rpm;以匀速加热将其加热到比膨胀温度低 0.1~5℃,优选低 0.5~1℃。第三步,调整釜内压力达到发泡所需压力,该压力为 1~10MPa,优选 3~5MPa;以 0.1℃/分钟的平均加热速度将温度升高到发泡温度,发泡温度比微粒熔融温度低 0.1~5℃,优选低 0.5~1℃;在发泡温度和压力条件下,持续搅拌 0.1~2 小时,优选 0.25~0.5 小时。最后,将该高压釜的出料口打开,使反应釜内的物料排泄到收集罐中,获得聚丙烯发泡珠粒;在进行出料的同时喂入惰性发泡剂气体,使得在全部粒子完全发泡且进入收集罐前,该高压釜中的压力保持在发泡压力附近。

[0032] 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,可以制备出泡孔直径均匀、泡孔致密、孔径分布均匀、闭孔结构、密度为 0.02~0.3g/cm³ 的聚丙烯发泡珠粒,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;且本发明制造的发泡聚丙烯珠粒为非交联结构,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

[0033] 图 1 为实施例 5 的高熔体强度聚丙烯发泡珠粒表面电镜照片;

[0034] 图 2 为实施例 5 的高熔体强度聚丙烯发泡珠粒截面电镜照片;

[0035] 图 3 为对比例 5 的聚丙烯发泡珠粒表面电镜照片;

[0036] 图 4 为对比例 5 的聚丙烯发泡珠粒截面电镜照片。

具体实施方式

[0037] 下列实施例进一步描述本发明,但是应该说明,本发明决不局限于这些实施例。

[0038] 水下切粒系统:Labline 100,德国 BKG 公司;

[0039] 熔体拉伸测试机:RheotensTM97,德国 Goettfert 公司;

[0040] 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珠粒的密度。得到的聚丙烯发泡珠粒的发泡倍率用公式 $b = \rho_1 / \rho_2$ 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 为聚丙烯发泡珠粒的密度;本发明中的密度均指材料的表观密度;

[0041] 开闭孔率测试仪:ULTRAFOAM 1200e,美国 Quantachrome 仪器公司。

[0042] 基体树脂 HMSPP201 的制备

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 基体树脂 HMSPP202 的制备

[0049] 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。

[0050] 表 2~4 列出了两种基体树脂 HMSPP201 和 HMSPP202 的分析结果和其物理性能。

[0051] 表 1

[0052]

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

[0053] 表 2

[0054]

	熔融指数 (g/10min)		特性粘数 (dl/g)		可溶物 (wt%)		乙烯含量 (wt%)
	第一反 应器	第二反 应器	第一反 应器	第二反 应器	第一反 应器	第二反 应器	
HMSPP201	0.03	1.7	5.8	3.3	3.8	4.2	1.0
HMSPP202	0.03	3.0	5.8	2.6	5.5	9.2	4.0

[0055] 表 3

[0056]

	GPC				PI
	Mw/Mn	Mz+1/Mn	1000<M<50000级 分含量 (wt%)	M>500万级分含 量 (wt%)	
HMSPP201	11.5	90.4	17.8	1.84	14.9
HMSPP202	14.7	116.7	18.3	1.36	11.1

[0057] 表 4

[0058]

	熔融指 数	拉伸 强度	弯曲 模量	熔点	雾度	熔体 强度	热变形 温度	IZOD缺口冲击 强度 (J/m)	
	g/10min	MPa	GPa	℃	%	N	0.46Kg 负荷℃	常温	-20℃
HMSPP201	1.7	32.5	1.3	156	48	2.15	108.7	65.7	32.1
HMSPP202	3.0	28.7	1.0	142	40	1.10	91.4	55.2	28.1

[0059] 实施例 1~30

[0060] 将 100 重量份的高熔体强度聚丙烯、泡孔成核剂(二氧化硅或硼酸锌)和添加剂放入高速搅拌机中高速混合 30 秒后,加入 LabLine100 微粒子制备系统,扭矩控制在 65% 左

右,转速 300rpm,水下切粒得到聚丙烯树脂微粒。其中,添加剂包括 0.2 重量份的抗氧剂 1010 (BASF 公司)和 0.1 重量份的抗氧剂 168 (BASF 公司);泡孔成核剂的用量见表 5。

[0061] 其中,实施例 1~15 使用的聚丙烯种类为 HMSPP201,实施例 16~30 使用的聚丙烯种类为 HMSPP202;实施例 1~4、9~12、16~19 和 24~27 使用的泡孔成核剂为二氧化硅,实施例 5~8、13~15、20~23 和 28~30 使用的泡孔成核剂为硼酸锌。

[0062] 具体发泡过程:首先,在高压釜中,将聚丙烯树脂微粒与分散介质(去离子水)、表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)、分散剂(高岭土)和分散增强剂(硫酸铝)这几种助剂一次性加入混合;相应于 100 重量份的聚丙烯,几种助剂的重量分数见表 5。其次,使用惰性发泡剂(CO_2 或氮气,见表 5)将反应釜内残余空气排出,去除反应釜内空气后盖紧釜盖;将惰性发泡剂喂入到该高压釜中,初步调整压力直到其稳定;随后搅拌在该高压釜中的分散体,以匀速加热将其加热到比膨胀温度低 $0.5\sim 1^\circ\text{C}$ 。随后,调整釜内压力达到发泡所需压力;以 $0.1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的平均加热速度将温度升高到发泡温度,发泡温度比微粒熔融温度低 $0.5\sim 1^\circ\text{C}$;在发泡温度和压力条件下,持续搅拌 $0.25\sim 0.5$ 小时。最后,将该高压釜的出料口打开,使反应釜内的物料排泄到收集罐中,以获得聚丙烯发泡珠粒;在进行出料的同时喂入二氧化碳气体,使得在全部粒子完全发泡且进入收集罐前,该高压釜中的压力保持在发泡压力附近。所得发泡粒子密度采用 GB/T 1033.1-2008 进行测量,具体数据表 5。对比例 1~10

[0063] 采用中国石化集团上海石油化工股份有限公司生产的普通无规共聚聚丙烯 M800E 代替实施例中的 HMSPP201 或 HMSPP202 进行试验。

[0064] 表 5

[0065]

	泡孔成核剂	表面活性剂	分散剂	分散增强剂	发泡剂种类	发泡温度 $^\circ\text{C}$	发泡压力 MPa	保温时间 h	密度 (g/cm^3)
实施例 1	0.01	0.1	0.5	0.02	CO_2	145	2	0.25	0.3
实施例 2	0.02	0.2	0.8	0.02	CO_2	146	2.5	0.25	0.2

[0066]

实施例 3	0.03	0.1	1.2	0.02	CO ₂	145	3	0.25	0.09
实施例 4	0.05	0.2	1.2	0.02	CO ₂	147	3.5	0.5	0.09
实施例 5	0.02	0.2	1.7	0.02	CO ₂	148	4.5	0.5	0.06
实施例 6	0.01	0.1	1.5	0.02	CO ₂	146	4	0.5	0.07
实施例 7	0.03	0.1	2	0.04	CO ₂	144	5	0.5	0.03
实施例 8	0.05	0.2	1.2	0.02	CO ₂	149	3.5	0.5	0.2
实施例 9	0.01	0.1	0.5	0.02	氮气	145	2	0.25	0.1
实施例 10	0.02	0.2	0.8	0.02	氮气	146	2.5	0.25	0.09
实施例 11	0.03	0.1	1.2	0.02	氮气	145	3	0.25	0.09
实施例 12	0.05	0.2	1.2	0.02	氮气	147	3.5	0.5	0.07
实施例 13	0.02	0.2	1.5	0.02	氮气	146	4	0.5	0.06
实施例 14	0.05	0.1	1.7	0.04	氮气	148	4.5	0.5	0.03
实施例 15	0.01	0.3	2	0.04	氮气	144	5	0.5	0.02
实施例 16	0.01	0.1	0.5	0.04	CO ₂	145	2	0.25	0.2
实施例 17	0.02	0.2	0.8	0.04	CO ₂	146	2.5	0.25	0.1
实施例 18	0.03	0.1	1.2	0.04	CO ₂	145	3	0.25	0.09
实施例 19	0.05	0.2	1.2	0.04	CO ₂	147	3.5	0.5	0.09
实施例 20	0.01	0.1	1.5	0.04	CO ₂	146	4	0.5	0.07
实施例 21	0.02	0.2	1.7	0.04	CO ₂	148	4.5	0.5	0.06
实施例 22	0.03	0.1	2	0.02	CO ₂	144	5	0.5	0.03
实施例 23	0.05	0.2	1.2	0.04	CO ₂	149	3.5	0.5	0.2
实施例 24	0.01	0.1	0.5	0.04	氮气	145	2	0.25	0.1
实施例 25	0.02	0.2	0.8	0.04	氮气	146	2.5	0.25	0.09
实施例 26	0.03	0.1	1.2	0.04	氮气	145	3	0.25	0.09
实施例 27	0.05	0.2	1.2	0.04	氮气	147	3.5	0.5	0.07
实施例 28	0.02	0.2	1.5	0.04	氮气	146	4	0.5	0.06
实施例 29	0.05	0.1	1.7	0.02	氮气	148	4.5	0.5	0.03
实施例 30	0.01	0.3	2	0.02	氮气	144	5	0.5	0.02
对比例 1	0.01	0.2	0.5	0.02	CO ₂	145	2	0.25	0.2
对比例 2	0.03	0.3	1.2	0.02	CO ₂	147	3	0.25	0.1
对比例 3	0.03	0.1	1.2	0.04	CO ₂	147	3.5	0.25	0.11
对比例 4	0.05	0.2	1.2	0.04	CO ₂	146	4	0.25	0.12
对比例 5	0.02	0.2	1.7	0.02	CO ₂	148	4.5	0.5	0.1
对比例 6	0.01	0.1	1.5	0.04	氮气	148	4.5	0.5	0.12
对比例 7	0.02	0.2	1.7	0.04	氮气	144	5	0.5	0.23

[0067]

对比例 8	0.03	0.1	2	0.04	氮气	149	2.5	0.5	0.08
对比例 9	0.05	0.2	1.2	0.04	氮气	145	3.5	0.5	0.21
对比例 10	0.01	0.1	0.5	0.04	氮气	146	4.5	0.5	0.18

[0068] 从实验结果可见,实施例 1~30 中以牌号为 HMSPP201 或 HMSPP202 的丙烯乙烯高熔体强度聚丙烯为基体树脂,利用釜式浸渍法,得到泡孔致密均匀,表面光滑的发泡珠粒,其具体的电镜照片如见与实施例 5 对应的图 1~2;且通过调整发泡压力及温度可以得到密度为 $0.02\sim 0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的发泡珠粒;另外,二氧化碳或氮气作为发泡剂均可以达到良好的发泡效果。而对比例 1~10 中使用普通丙烯乙烯无规共聚聚丙烯 M800E 得到的发泡珠粒密度较大,泡孔稀疏不均匀,珠粒表面不平整,主要是由于 M800E 的熔体强度较低造成,其具体的电镜照片图如见与对比例 5 对应的图 3~4。

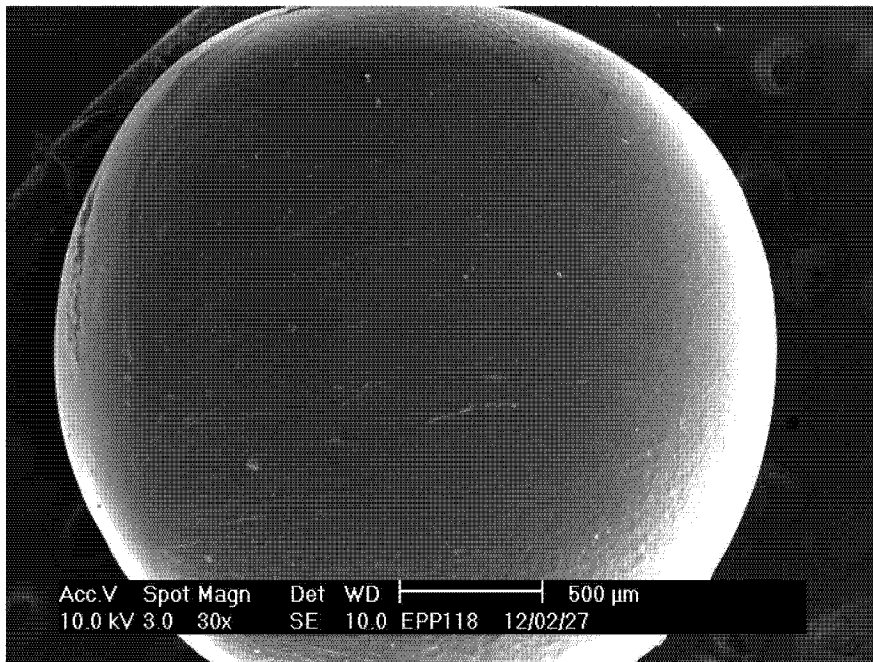


图 1

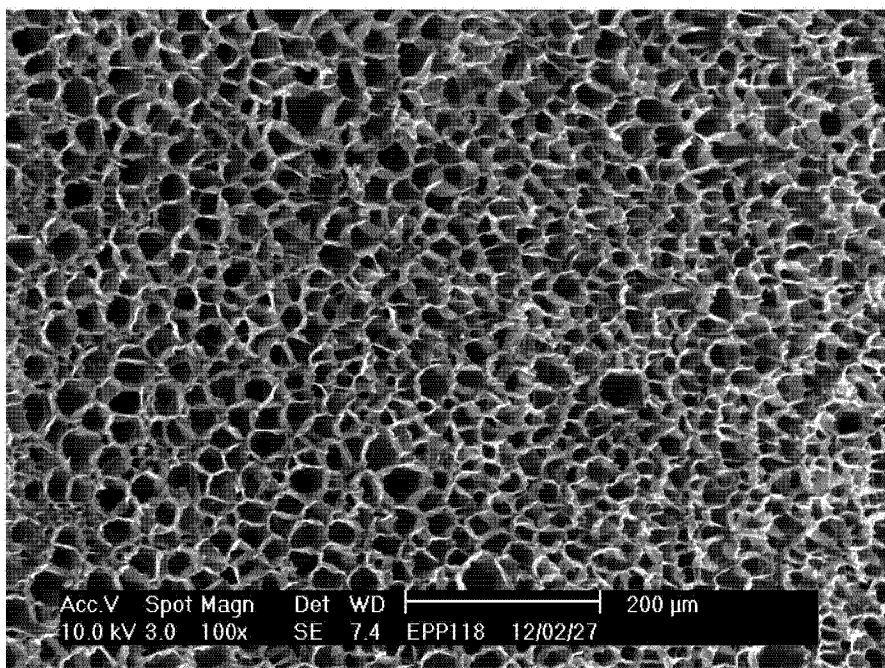


图 2

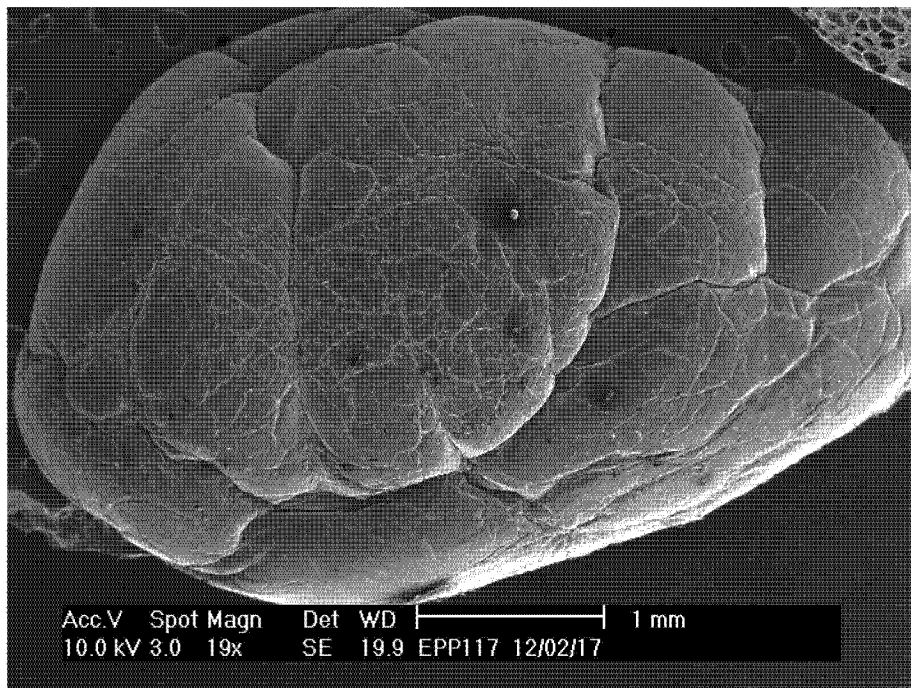


图 3

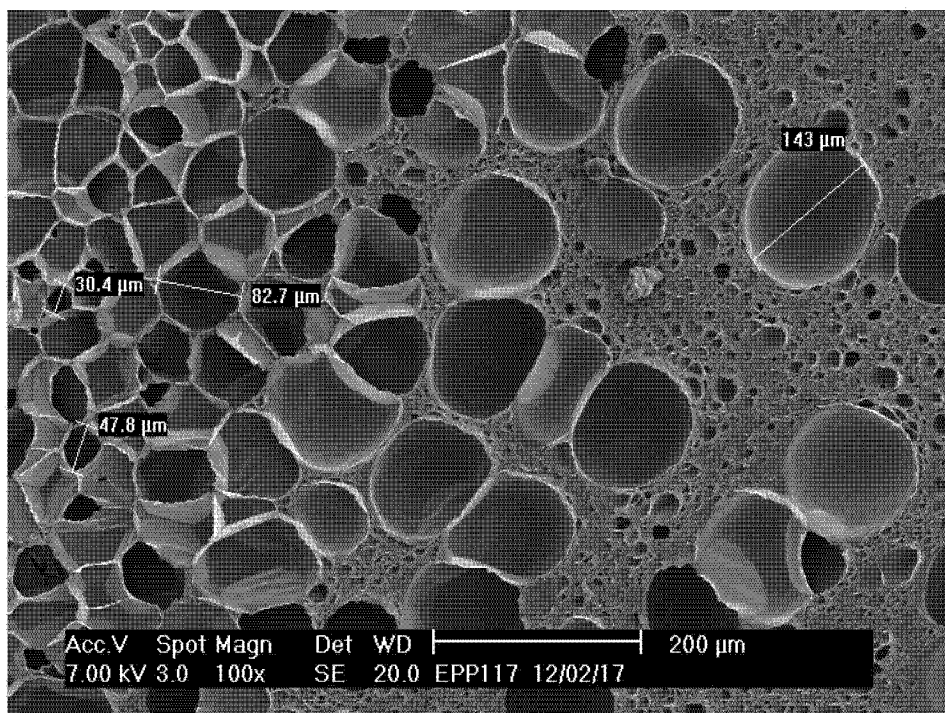


图 4