



(12) 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 85109671

[51] Int.Cl⁴
C08F 8/50

[44] 审定公告日 1989年4月5日

[22] 申请日 85.12.19

[30] 优先权

[32]84.12.19 [33]US [31]683.748

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 索尔·戴维森

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

C08F 10/06 C08J 7/12

代理人 王杰 张元忠

说明书页数: 13 附图页数: 1

[54] 发明名称 d -烯烃聚合物的控制降解或裂解

[57] 摘要

一个控制降低 C_3-C_8 d -单烯烃均聚物或共聚物平均分子量并改变其分子量分布的改进方法。该法包括在拟订的循环速率下，把过氧化物连续地加到聚合物或共聚物中，然后在熔体挤出机中加热混合物。过氧化物的添加速率以一定频率变化，频率的周期比过氧化物分解的时间长，但比混合物通过挤出机的时间短，以便使聚合物的熔流指数与分子量分布达到统一，而这种统一对于过氧化物添加速度均一的先有工艺技术来说是不可能的。

权利要求书

- 1.一种制备经过降解改性的 C_3-C_4d -单烯烃均聚物或共聚物的方法,该方法包括添加 0.001—1.0 份(重量)的过氧化物至 100 份(重量)所述的均聚物或共聚物中,得到的混合物于 150°C—300°C 下在一熔体挤出机中加热,其特征在于所述的过氧化物的添加速率是以一定频率循环变化,于所述挤出机的温度下,其频率周期比过氧化物的半衰期长,但比所述混合物通过挤出机的时间要短。
- 2.按照权利要求 1 所述的方法,其中所述的均聚物是丙烯聚合物。
- 3.按照权利要求 2 所述的方法,其中所述的丙烯聚合物的熔体流动指数为 0.2—20。
- 4.按照权利要求 1 所述的方法,其中所述过氧化物的半衰期为 1—30 秒。
- 5.按照权利要求 1 所述的方法,其中通过所述熔体挤出机的时间在 0.5 至 5 分钟之间。
- 6.按照权利要求 1 所述的方法,其中所述的过氧化物在注入上述熔体挤出机之前就与所述的均聚物或共聚物混合。
- 7.按照权利要求 1 所述的方法,其中所述过氧化物的添加与上述均聚物或共聚物的注入彼此独立地进行。
- 8.按照权利要求 1 所述的方法,其中所述过氧化物的添加速率连续变化。
- 9.按照权利要求 1 所述的方法,其中所述过氧化物的添加速率间断地变化。

本发明涉及一种生产 d -烯烃聚合物的改进方法,更具体地说是涉及 C_3-C_4d -单烯烃聚合物或共聚物控制降解或“裂解”的改进方法。

C_3 聚烯烃,特别是聚丙烯,由于在起初合成过程中得到的分子量(MW)就比较高,其熔体流动特性对很多工业用途来说都不合适,这种聚合物的熔体流动特性必须作实质上的改进方可具备重要的工业用途,如普遍适用的纤维和/或薄膜以及各种牌号的挤出和注塑、吹塑产品。

由于这种需要,过去是控制链的裂解来达到较高的熔体流动特性,事实上这是降低了高分子量长链分子的分子量,平均分子量的降低使熔体粘度降

低,此外分子量分布(MWD)也改变很大,这主要是由于高分子量部分减少了的缘故。熔体性质的改进使熔体弹性也随之降低,因而减少挤出时的模口膨胀和纤维抽丝时的自旋共振,这种链裂解通常是用氧和/或自由基源如过氧化物来进行的。

利用过氧化物进行这种降解的基本概念,是美国专利 No.3, 144, 436 首先提出的,它是在螺旋挤出机中,在缺氧情况下,将自由基引发剂加到聚合物熔体中,美国专利 No.3, 940, 379 透露了一种丙烯聚合物的降解方法,以提高其熔体流动速率,该法是将丙烯聚合物与氧和有机或无机过氧化物混合,混合物在高剪切区熔化挤出,重新得到一个基本无气味的丙烯聚合物,美国专利 No.4, 061, 694 公布了改进冲击强度的丙烯聚合物模型组分的生产方法,该法是将乙烯和丙烯的嵌段共聚物在与前述专利基本相似的条件下进行控制氧化降解,涉及聚丙烯降解的其它专利包括美国专利 4, 375, 531; 3, 862, 265; 3, 887, 534; 3, 898, 209; 4, 001, 172; 4, 087, 486; 4, 359, 495; 4, 378, 451; 4, 387, 185。

对这种降解或裂解的聚丙烯,创造了一个新的名词,即“控制流变”(CR)聚丙烯,虽然控制流变聚丙烯在市场上已出售了好几年,但它与“常规”的或反应剂的聚丙烯的异同刚刚开始被认识,CR 聚合物有着种种优缺点,聚烯烃市场的发展变化不断要求生产者提供各种牌号产品以满足加工特性和整体机械性能的需要,在生产过程中增加对 MW 和 MWD 的控制是进行这种努力方向中的一项有力措施。

一般,当生产特殊产物的 CR 聚丙烯时,聚丙烯制造者仅注意单一的性质——“熔体流动指数”,但是另一个性质,即分子量分布(MWD)也是至关重要的,正如 Brown 等在“分子量分布和其对纺丝的影响”(纤维世界,第 1 卷,第 2 期,32—43 页,1984 年 3 月)一文中所讨论那样,三个常用的分子量平均值是 M_n , M_w 和 M_z ,它们是用三种不同的平均方法得到的“数均”、“重均”和“Z 均”分子量,并分别基于逐次升高的 MWD 因次比, MWD 本身可以定义为这些平均值的各种比值。

如:

$$Q = M_w / M_n$$

$$R = M_z / M_w$$

$$S = M_z / M_n$$

有时, 这些基于求平均方法的数值还未能表叙分子量分布, 在这种情况下最好进行仔细的 MWD“光谱分析”, 这样可逐个考察 MWD 的各个分段。

熔体流动指数不同的丙烯均聚物当以同样的反应器方法制备时, 其 MWD 的形状大致相同。对于控制流变 (CR) 树脂, 则 MWD 要变化。在 CR 处理中, 三种分子量的平均值都要降低。改变最快的是 M_z , 最慢的是 M_n 。这是不足为奇的, 因为 CR 处理对 MWD 的高分子量端的改变最甚。同理, S 减少比 Q 要快, Q 则比 R 减少快。在 CR 处理后, 由于主要是损失高分子量的组分, 所以 MWD 变得不对称。对于一个完全无规的裂解过程, Q 的极值是 2.0, 而 R 的极值是 1.5。

流变学的 (熔体流动) 特性对 MWD, 特别是对 MWD 的高分子量部分是非常敏感的。MWD 的高分子量部分的减少, 相应地 MWD 的中或低分子量部分的增加称作为 MWD 的“变窄”。窄的和宽的 MWD 之间的差异对熔体的加工性能有很大的影响。例如, 对于具有相同熔体流动指数但是 MWD 宽度不同的两种聚丙烯, 则 MWD 窄的聚丙烯通常要比 MWD 宽的聚丙烯在更宽的剪切区间显示低剪切敏感性。在过去, 如果不用将各种 CR 聚合物或不同聚合条件下的聚合物混合在一起的方法, 就不能使熔体流动指数和分子量分布能各自独立地变化。我发明了一种新的方法, 不需要混合, 而是用单纯的降解或裂解的办法, 可以制备既增加熔体流动指数而又能控制所要求的分子量分布的产物。

本发明是关于制备控制熔体流动指数和分子量分布的 α -烯烃聚合物和共聚物的一种改进方法, 特别是关于 C_3-C_8 α -单烯烃均聚物或共聚物的降解或裂解改性处理的一种改进方法。该法是在 100 份 (重量) 所述的均聚物或共聚物中, 加入约 0.001—约 1.0 份 (重量) 的过氧化物, 然后将此混合物在熔体挤出机中加热, 温度控制在 150°C—300°C, 最好在 190°C—260°C。制备 CR 聚丙烯的现有技术方法, 不是 (1) 先把确定量的过氧化物与聚丙烯以间歇方法预混合, 就是 (2) 把过氧化物以恒定速度连续地加到聚丙烯中。本申请专利的改进也是一种连续方法, 但是过氧化物的添加速率

在整个过程中采用循环变化的型式。这种循环变化的基本特点是, 过氧化物添加速率变化频率的周期比过氧化物分解时间长, 但比该混合物通过挤出机的时间要短。

高度裂解的聚丙烯 (PP) 可少量地与未裂解的 PP 共混, 使其熔体流动指数提高至未裂解 PP 的 MF 以上。上述混合物可以具备用目前的过氧化物裂解技术直接裂解未混合的 PP 得到的熔流指数。虽然, 混合物和直接裂解材料具有相等的熔体流动指数, 但它们可具有完全不同的分子量分布。这可以从裂解对 MWD 的影响来理解, 裂解减少了非常高的分子量级分, 同时又增加了中分子量级分, 使 MWD 的峰向低分子量方向移动。非常低的分子量级分实际上没有变化。在一个主要是未裂解材料的混合物里, 大部分高分子量级分仍然保留着, 少量的裂解材料提供较多的使峰形移向低值的中分子量级分, 净结果是, 混合物可被设计成具有宽的接近于未裂解材料的 MWD。混合物中的裂解的组分起着有力的流动促进剂的作用使混合物达到所需要的熔体流动指数; 而混合物中未裂解部分则供给高分子量级分以改进熔体加工性和产物的整体性质。

我已经指出, 一定比例的裂解和未裂解 PP 的就地制备并随后在可发生裂解的挤出机中把它们共混。简言之, 这个方法可以概括如下: 过氧化物注入粉状原料中的速度要精心设计, 使一部分 PP 未被裂解, 而另一部分 PP 相对于一般的裂解深度又是“过度裂解”。注入速率可以是变化的或按一定的频率周期“循环的”, 这个周期比反应时间要长, 但比通过挤出机的时间要短。这一点是可能的, 因为裂解所需要的时间比挤出机的通过时间更短些。因之裂解可能被限制在混合作用相对差些的挤出机前半部 (上流), 而裂解和未裂解材料的混合或共混可在混合作用良好的挤出机后半部进行。

关于 MWD 的调节和它对熔体和整体性质的影响的一般原理概括在图 1 中。图 1 是加一个低或高分子量的尾峰的简化表示法, 为清楚起见图中的尾峰适当地夸大了。

图 2 也是一种简化表示法, 用四种不同的循环程序得到“宽的”MWD。这里再一次清楚表明, 由于氧化物注入速度的脉冲周期选择在相对快的过氧化物分解时间和相对慢的挤出机通过时间之间, 在

循环的周期内就有可能达到“过裂解”，“裂解中”和“不裂解”。

图 2a 示出了先有技术的恒速添加过氧化物以达到所需的熔体流动指数的方法。图 2b 所示是过氧化物按正弦波模式添加的情况。图 2c 示出了过氧化物按矩形脉冲添加法得到的低分子量的尾峰，而图 2d 则是矩形脉冲添加法得到的高分子量的尾峰。图 2e 又是另一种情况，它是具有相对短的高脉冲与相对长的零振幅脉冲相交替的矩形脉冲波，如此得的混合物只含少量“过裂解”组分，而大部分是未裂解组分。这实际上是说明实施例所用的方法。

图 2b, c, d 和 e 中的虚线是原有产物的平均熔体流动指数的符号表示，它相当于先有技术添加过氧化物的图 2a 中的虚线。

本发明对纤维用的丙烯聚合物特别有用，聚丙烯的熔体流动指数 (MF) 和 MWD 均影响纤维的性质。MF 和 MWD 的影响一般涉及加工性能。通常，当 MF 增大时，强度将降低，拉伸比和成型速率将增大。MWD 对加工性能的影响是深远的，但是比较难以确定。表 1 给出某些性质随 MF 和 MWD 变化时的一般变化趋势。这些是一般规律，对于不同的加工条件不总是符合的。尽管如此，该表对 MF 和 MWD 的适宜调节确也提供一些指导。

按照先有技术裂解聚丙烯时，以单一恒定的速率连续地添加过氧化物，造成 MF 提高和 MWD 变窄。除了通常提高加工速度以外，表 1 表明，MF 和 MWD 的这些改变将对其它加工性质都分别造成相反的变化。正因为如此，裂解的优点因而被抵消，甚至会变成某些加工性方面的缺点。在先有技术中，MF 和 MWD 不能单个控制，这是因为对一给定的起始原料，最终的 MWD 是由裂解程度或最终 MF 确定的。生产者实际上“被束缚”于只能按它选择的 MF 接受给定的一组加工性质。在这个意义上，本发明的主要优点是对给定的 MF 可以独立地控制 MWD，其方法是添加过氧化物时增加自由度，即采用循环和/或一定频率的方式进行。

发明的详细描述按照本发明来改性或降解的聚合物是 C_3-C_6 的 d_1 -单烯烃的均聚物和共聚物，最好是聚丙烯。但是，能按本发明技术处理的其它

烯烃有抗冲乙丙共聚物，聚丁烯-1，聚-3-甲基丁烯-1，聚-4-甲基戊烯-1，丙烯/4-甲基戊烯-1 共聚物，同质异晶聚合物等。对于聚丙烯，起始的熔体流动指数以 0.2—20 为佳，最好是 0.5—3.0。

本发明的关键问题是用于裂解的过氧化物，其分解时间必须比聚合物/过氧化物混合物通过熔体挤出机的时间要短。例如，聚合物通过一个 $32' \times 1'$ 的 Egan 端面切削挤出机的时间在 0.5 至 5 分钟之间，一般为 2 分钟。所以，用于这种机器的过氧化物其分解时间必须小于 2 分钟。还有，添加过氧化物的速率其变化频率的周期要比过氧化物的分解时间长。因此，一般过氧化物的分解时间（称为在一定挤出温度下的半衰期）最好是 1—30 秒。如果过氧化物的半衰期小于 1 秒，它太不稳定，在与聚合物反应到所要求的程度之前就会分解。如果聚合物的半衰期大于 30 秒，反应就可能不完全和/或过氧化物添加频率太受制约以至不能得到预期的结果。过氧化物最好有较高的分解温度，并产生挥发性的分解产物，这种分解产物是无毒的并有矿物质的残味。选用的这种过氧化物是 2, 5-二甲基-2, 5-二(过氧化叔丁基)己烷 (Lupersol 101, 由 Pennwalt 公司的分部 Lucidol 公司生产) 很多过氧化物都能满足这类要求。过氧化物的选择取决于经济方面以及与利用效率有关的过氧化物的物理形态。很多种过氧化物都适用于本发明如二烷基过氧化物，但也不只限于这一类。Lucidol 公司生产的一些特种样品有过氧化二枯基，过氧化二叔丁基，过氧化叔丁基枯基和 2, 5-二(过氧化叔丁基)己烷-3。过氧化物的用量和裂解温度取决于起始聚合物的熔体流动指数和最终混合物所要求的熔体流动性。典型的过氧化物用量是 100ppmw (每百万份重量的总聚合物中所占的重量份数) —10, 000ppmw, 最好是 200ppmv—10000ppmv。典型的裂解温度是 150°C—300°C, 最好是 190°C—260°C。

过氧化物最好是在注入挤出机之前就加到聚合物粉料中去，但也可以直接加到挤出机里的聚合物熔体中。如果采用这种方式加料，加料点应该在挤出机的下游部分，在那里挤出物首先达到完全的熔化。过氧化物直接加到熔体中去的好处在于反应不会推迟，粉料由进入温度达到熔化温度所需的时

间,这样就可以缩短反应时间提高频率可变范围。

只要过氧化物和聚(*d*-单烯烃)的用量在上述特定范围以内,上述混合物中也可加入一些附加组分。这些混合物可进一步与其它的聚合物,油类,填料,发泡剂,增强或抗冲击改性剂如橡胶和橡胶/热塑性共混物,抗氧化剂,稳定剂,阻燃剂,防粘剂以及其它在本发明范围内的橡胶和填料的配合挤料等混合。

可以利用三通阀实施脉冲注料。三通阀由定时电磁线圈定时驱动,以脉冲式注入过氧化物溶液。在“关”的周期里,过氧化物则回到贮槽。直接以恒速转动阀门也是一种提供脉冲的有效方法,在这种情况下,脉冲将是正弦形而不是矩形。无论何种方式对于正常的或直接的注料都必需有一个恒压装置。为了避免造成某一部分过氧化物溶液被反复地泵送(这样会引起分解),在贮槽中应有过量的过氧化物溶液。最好贮槽中溶液的体积至少是实际使用量的 N 倍, N 为关/开次数之比。这样使得每一份过氧化物溶液平均都能得到一次泵送循环。

如实例中所用的那样,熔体流动指数是指聚合物在美国材料试验标准(ASTM) D1238 条件 I 和在 230°C 的条件下,10 分钟内流经一个长径比较小的毛细管的克数。这种测量是在恒应力下进行的。忽略末端效应,聚合物在一半径为 R 的毛细管的熔体指数测定仪中的试验剪切速率可用下式表示:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

这里, Q 是体积流动速率, R 是 0.1045 厘米。因而对于密度为 0.7386 的聚丙烯,在熔体指数测定仪中,于 230°C 下,剪切速率的经验公式可为:

$$\dot{\gamma} = 2.5 (X) \text{ 秒}^{-1}$$

式中 X 是熔体流动指数值。对于大多数工业聚丙烯(MF 在 1—20 的范围之内),熔体指数测定仪是与中等的低剪切速率行为(2.5 — 50 秒^{-1})相关的。要记住这一点是重要的,因为我们真正感兴趣的领域也许是在喷丝头处的剪切流动特性。对于典型的纤维纺丝过程,通常它将在熔体指数测定仪中测得的剪切速率的 10 到 1000 倍的数量级内。甚至在挤出或注模等低剪切过程中,剪切速率也可能

是熔体指数测定仪中的实验值的好多倍。因为聚合物是高度地非牛顿流体(粘度决定于剪切速率),因此对各种不同牌号产品的加工速度分级时,熔体流动指数可能会给人一种错觉。

下面列出一些具体实例来进一步说明本发明。但应注意,实例仅仅是用来说明本发明的,本发明并非仅限于特定实例中所用的特定的材料或条件。

实施例

本说明实施例描述了在工厂规模水平上进行的过氧化物循环添加的试验。所用的挤出机直径为 12 英寸,每小时生产 10,000 磅颗粒聚丙烯。起始的聚丙烯原料熔体流动指数是 1.5,裂解后是 4.5 ± 0.2 。在这个裂解水平上,分子量分布中高分子量成分的断裂是显著的,但并不彻底。当用常规的(非脉冲)裂解技术时,要达到期望的加工速度,需要增大 MF,然而也使 MWD 有少量的变化,致使在加工特性(如纺制纤维过程)上产生一些不希望有的改变。应用脉冲方法可成功地使 MWD 朝希望的方向变化。

表 2 给出了用高温凝胶渗透色谱(GPC)对脉冲和非脉冲裂解产物 MWD 的谱图分析结果。因为 Q , R 和 S 值往往会掩盖由于脉冲技术而引起的 MWD 的细小变化,所以要检测 MWD 的差异需要更精细的谱图分析。

图 2c 描述的就是所用的脉冲技术。表 2 给出了两种脉冲变化(脉冲地加入粉料和脉冲地加入熔体)和常规的均匀变化的谱图分析结果,同时也给出了这三种变化的熔体流动指数以及 M_n , M_w , M_z , Q , R , 和 S 的值。下面是一些为输送 50% 过氧化物(2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷)的矿物油溶液以得到希望的熔体流动指数所用的条件:

均匀地加到粉料中(常规): 22 毫升/分

脉冲地加到粉料中: 过氧化物注入粉料充填器再喂入挤出机, 1.4 秒“开”, 23 秒“关”, 速率是 55 毫升/分。

脉冲地加到熔体中: 过氧化物注入挤出机熔体中, 1.5 秒“开”, 12.5 秒“关”, 速率是 100 毫升/分。

表 2 示出了三种变化,其谱图分析结果是明显

不同的。“脉冲地加到粉料中”与常规的“均匀地加到粉料中”相比，明显地变化是，在低分子量部分减少的同时，高分子量的量增加。“脉冲地加到熔体

中”对于分子量的变化也是明显的，不过它更多地是增加中等分子量的量，同时又以低分子量的量减少得以补偿。

表 1

在相同条件下加工

聚丙烯树脂的变化趋势

性 质	相同的树脂，当形 状 MWD、MF 增加 时的变化趋势	相同 MF 的树脂， 当 MWD 变窄时的 变化趋势
可能得到最大拉伸比	增 加	减 少
可能得到最大的熔体收缩		增 加
拉伸共振		减 少
容易取向	减 少	
模口可挤出性	增 加	
纤维强度	增 加	
在定拉伸比下的伸长	增 加	减 少
在定拉伸比下的韧度	减 少	增 加
在定拉伸比下的模量	减 少	
在定拉伸比下的取向	减 少	
在定拉伸比下的双折射	减 少	增 加
成型速度	增 加	增 加

聚丙烯裂解方法：过氧化物脉冲或

均匀注入时的分子量分布光谱图分析（以半一十进位分段）

分子量范围	试样 421-2		试样 421-1		试样 421-3		相差% (脉冲注入 粉末-连续 注入粉末)	相差% (脉冲注入 熔体-连续 注入粉末)
	(均匀注 入粉末)	%	(脉冲注 入粉末)	%	(脉冲注 入熔体)	%		
$10^5:1.00-3.16$	3.2	3.8	4.0	4.1	3.4	3.4	-0.1	-0.4
$10^3:3.16-10.0$	4.7	4.6	4.6	4.6	3.0	3.0	-0.1	-0.1
$10^4:1.00-3.16$	10.9	10.9	10.5	10.5	11.0	11.0	-0.4	+0.1
$10^4:3.16-10.0$	20.7	19.9	19.9	19.9	20.9	20.9	-0.8	+0.2
$10^5:1.00-3.16$	33.6	33.6	33.6	33.6	34.1	34.1	0.0	+0.5
$10^5:3.16-10.0$	21.1	22.3	22.3	22.3	21.3	21.3	+1.2	+0.2
$10^6:1.00-3.16$	7.0	7.4	7.4	7.4	6.7	6.7	+0.4	-0.3
$>3.16 \times 10^6$	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	0.0	-0.1
总计	99.9	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0	0.0	+0.1

表 2 (续)

分子量范围	试样 421-2 (均匀注入粉料)		试样 421-1 (脉冲注入粉料)		试样 421-3 (脉冲注入熔体)	
	%		%		%	
$M_n \times 10^{-3}$	34.3	30.4	35.0			
$M_w \times 10^{-3}$	380	382	364			
$M_z \times 10^{-3}$	1,680	1,550	1,500			
Q	10.6	10.5	10.4			
R	4.4	4.1	4.1			
S	46.9	36.4	42.9			
MF (分克/分)	4.4	4.6	4.3			

图1 调节分子量分布(MWD)以平衡熔体/整体性质的概念

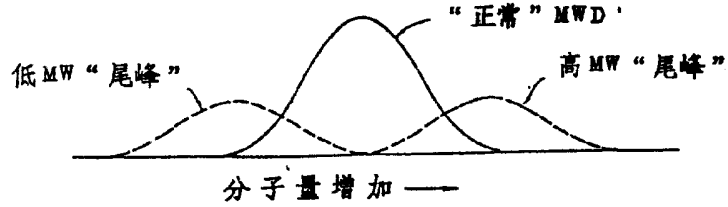


图2 用过氧化物注入速率循环变化法改变MWD

(用: 混合时间 > 循环周期 > 裂解时间)

(保持总产物的MF恒定——用虚线表示)

图2A 标准——恒量: 窄MWD

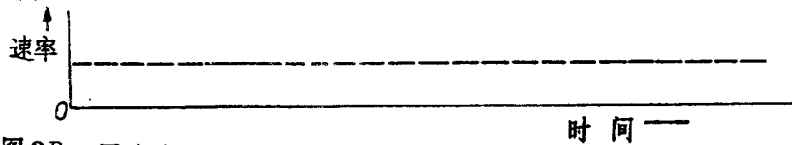


图2B 正弦波: 宽MWD

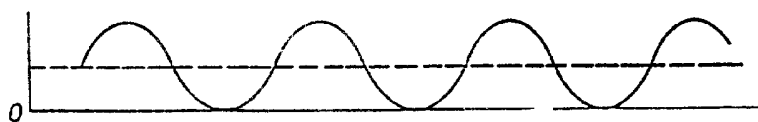


图2C 矩形脉冲: 低MW尾峰

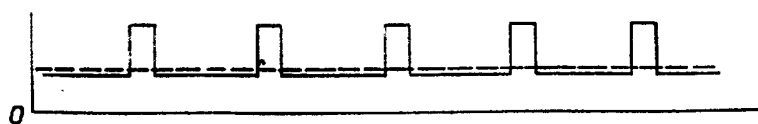


图2D 矩形脉冲: 高MW尾峰

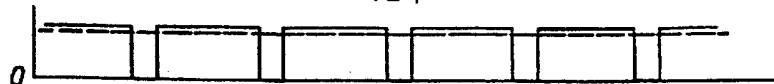


图2E 矩形脉冲: 微量过裂解组分

