



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103819599 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201210464472.3

审查员 陈力

(22)申请日 2012.11.16

(73)专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

(72)发明人 黄伟欢 黄强 卢晓英 吴林美
娄立娟 李化毅 王艳芳 陈商涛
姜凯 张凤波

(74)专利代理机构 北京华沛德权律师事务所
11302

代理人 刘杰

(51)Int.Cl.

C08F 210/06(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 4/646(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高性能薄膜用聚丙烯树脂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高性能薄膜用聚丙烯树脂及其制备方法;生产该树脂的专用催化由固体催化组分A,烷基铝B和多元外给电子体C组成,其中组分A为氯化镁负载的Ti固体组分,并含有邻苯二甲酸二酯内给电子体;组分B为三烷基铝;组分C由第一类外给电子体和第二类外给电子体组成,第一类外给电子体和第二类外给电子体的摩尔比例为0.5:99.5~90:10;通过使用复合给电子体,能保持聚丙烯的整体等规度,同时降低聚丙烯链中长等规链段的含量,即降低了聚丙烯的片晶厚度,保持了聚丙烯的刚性,即双向拉伸聚丙烯薄膜BOPP的挺度,同时提高了BOPP的加工速度。

1. 一种高性能薄膜用聚丙烯树脂的制备方法,其特征在于:

用丙烯为原料,或加入丙烯总量0.1-0.8mol%乙烯和/或1-丁烯,在催化剂作用下聚合制备聚丙烯树脂,聚合温度为40~90℃,反应进行的时间为0.5~3h;

催化剂由固体催化组分A,烷基铝B和多元外给电子体C组成,其中组分A中Ti的含量为2-4wt%,组分B与组分A的比例以铝/钛的摩尔比计为400-700,组分C与组分A的比例以硅/钛的摩尔比计为15到40;

其中组分A为氯化镁负载的Ti固体组分,并含有邻苯二甲酸二酯内给电子体;

组分B为三烷基铝;

组分C由第一类外给电子体和第二类外给电子体组成;第一类外给电子体和第二类外给电子体的摩尔比为0.5:99.5~90:10;第一类外给电子体选自环己基甲基二甲氧基硅、双环己基二甲氧基硅烷、双吡啶二甲氧基硅烷或其组合物,第二类外给电子体选自四乙氧基硅烷、正丙烯三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷,1,1-二甲基胺基三甲氧基硅烷,1,1-二甲基胺基三乙氧基硅烷或其组合物;

组分A中的邻苯二甲酸二酯内给电子体选自邻苯二甲酸二异丁酯,邻苯二甲酸二正丁酯或邻苯二甲酸二正丙酯及其混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种高性能薄膜用聚丙烯树脂的制备方法,其特征在于:组分B中三烷基铝选自三乙基铝或三异丁基铝。

3. 根据权利要求1所述的一种高性能薄膜用聚丙烯树脂的制备方法,其特征在于,其特征在于:组分C中第一类外给电子体与第二类外给电子体的摩尔比例为5:95~70:30。

4. 根据权利要求1所述的一种高性能薄膜用聚丙烯树脂的制备方法,其特征在于:聚合方式为本体聚合或气相聚合。

5. 一种高性能薄膜用聚丙烯树脂,其特征在于:根据权利要求1所述的高性能薄膜用聚丙烯树脂的制备方法制备,聚丙烯的等规度在95.5%到98%之间;聚丙烯的熔融指数在2.0-4.0g/10min之间。

一种高性能薄膜用聚丙烯树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高性能薄膜用聚丙烯树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜是通过挤出流延后的聚丙烯(PP)树脂进行纵向(MD)和横向(TD)的拉伸处理后成型的一类性能优良的薄膜材料。BOPP薄膜具有雾度低、挺度优异、热封强度优良、高透明性和光泽度等优点,因此广泛的应用于包装材料和功能专用薄膜等领域。

[0003] 随着国内BOPP薄膜需求量的增加,BOPP薄膜加工技术日益向高线速的方向发展。由于BOPP分子中的球晶在一定温度下进行纵横拉伸时熔融,同时受剪切变形,各层球晶分子熔融解缠而拉伸定向,所以,提高生产线速度时就需要片晶熔融加快,使得分子活动能力增强以便于取向,否则会造成分子间取向运动不均匀,造成破膜。在一定温度下,BOPP中片晶厚度越厚,片晶熔融需要的热量就越多,熔融速度越慢。对BOPP进行热分级可知,由于分子内片晶尺寸存在一定分布,在熔融升温中出现不同熔融峰。如果BOPP样品经过热分级后的高熔点峰含量较多,说明存在的片晶尺寸较大,熔融速度慢,就会制约生产速度;而高熔点峰含量较少时,片晶尺寸较小而且分布较均匀,熔融速度快,分子拉伸取向所需时间短,能适应较高的生产速度。

[0004] 已有的工业实践表明,降低聚丙烯的片晶厚度,或者说降低聚丙烯的可结晶链段长度,可以显著提高加工BOPP时的拉伸速度。降低聚丙烯的片晶厚度或者可结晶链段长度通常使用两种方法,第一,降低聚丙烯的等规度,第二,加入乙烯或1-丁烯共聚单体。这两种方法都在现有工业装置上都有应用。降低等规度一般采用减少催化剂中外给电子体的方法实现,然而,等规度过低会使聚丙烯粒子发粘,在反应釜内聚丙烯的等规度的下限是有限的。增加共聚单体,可以降低聚丙烯链的规整性,从而降低聚丙烯的可结晶链段长度和片晶厚度,但同时会降低BOPP膜的挺度。在很多应用场合中,希望BOPP膜既具有高的挺度,又具有高的拉伸速度,上述两种方法都是不适合的。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高性能薄膜用聚丙烯树脂及其制备方法。改进外给电子体系,使用复合给电子体,其能保持聚丙烯的整体等规度,但同时降低聚丙烯链中长等规链段的含量,即降低了聚丙烯的片晶厚度。这样保持了聚丙烯的刚性,即BOPP的挺度,同时提高了BOPP的加工速度。

[0006] 本发明所述的高性能薄膜用聚丙烯树脂的制备方法,其使用的催化体系包含固体催化组分A,烷基铝B和多元外给电子体C,其中组分A为氯化镁负载的Ti固体组分,并含有邻苯二甲酸二酯内给电子体;组分B为三烷基铝;组分C包括第一类外给电子体和第二类外给电子体,第一类外给电子体和第二类外给电子体的摩尔比例为0.5:99.5~90:10;其中所述的第一类外给电子体选自环己基甲基二甲氧基硅、双环己基二甲氧基硅烷、双哌啶二甲氧

基硅烷或其组合物,第二类外给电子体选自四乙氧基硅烷、正丙烯三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷,1,1-二甲基胺基三甲氧基硅烷,1,1-二甲基胺基三乙氧基硅烷或其组合物;

[0007] 聚合时加入少量乙烯、1-丁烯或者其组合物作为共聚单体。

[0008] 聚丙烯的等规度在95.5%到98%之间。

[0009] 聚丙烯的熔融指数在2.0-4.0g/10min之间。

[0010] 其中组分A中的邻苯二甲酸二酯内给电子体选自邻苯二甲酸二异丁酯,邻苯二甲酸二正丁酯或邻苯二甲酸二正丙酯及其混合物

[0011] 组分C第一类外给电子体与第二类外给电子体的摩尔比例为5:95~80:20,特别的组分C第一类外给电子体与第二类外给电子体的摩尔比例为5:95~70:30。

[0012] 乙烯和1-丁烯的加入总量为0-1.0mol%,加入量0表示可以不加。特别的,乙烯和1-丁烯的加入总量为0-0.8mol%,加入量0表示可以不加。

[0013] 聚合方式为本体聚合,气相聚合或气相流化床聚合。

[0014] 聚合温度为40~90℃,优选为50~80℃,反应进行的时间为0.5~3h,优选为1~3h。

[0015] 聚丙烯的可结晶链段长度以及片晶厚度不是均一的,具有一定的分布,这种分布可以通过连续自成核与退火(SSA)技术来分析,其结果会显示出聚丙烯中具有一系列不同的熔点,聚丙烯的熔点和聚丙烯的片晶厚度线性相关,而片晶厚度和聚丙烯的可结晶链段长度线性相关。根据聚丙烯的SSA分析结果,其谱图上一般有5-6个峰,对应聚丙烯不同的片晶厚度,而BOPP的拉伸加工速度和熔点最高峰对应的片晶厚度最有关,熔点最高峰的面积百分比越小或熔点越低,聚丙烯BOPP的加工速度越大,熔点最高峰的面积百分比越大和熔点越高,聚丙烯BOPP的加工速度越小。

附图说明

[0016] 图1实施例2-4制备的聚丙烯经过SSA热分级后熔融曲线。

具体实施方式

[0017] 聚丙烯的等规度通过沸腾庚烷抽提6h后失重比测定。

[0018] 聚丙烯的SSA分析通过以下程序测试:

[0019] 在PerkinElmer公司的DSC仪器上进行聚合物的DSC测试。取2~4mg样品,首先温度从50℃快速升至200℃,恒温5min,然后以10℃/min的速率降至50℃,再恒温5min后以10℃/min升至200℃,得到聚合物的 T_m 以及熔融焓变 ΔH_m 。

[0020] SN

[0021] (a):消除热历史。首先升温至高于样品熔点至少25℃的温度 T_1 ,在温度 T_1 下保持5min以消除热历史,如此高温会消灭热敏性核,只剩下催化剂残留物等少许的耐热性非均匀性核。

[0022] (b):创建标准热历史。将样品从 T_1 以10℃/min降到一个足够低并能够使样品在降温过程中充分结晶的温度,在此最低温度下保持5min或更少。

[0023] (c):自核。将样品以10℃/min从最低温度加热到退火温度 T_s ,并恒温5min,在 T_s 温度部分熔融的组分进行等温结晶,但在 T_s 下的等温过程会使得部分熔融组分以及未融化组分进行退火结晶,如果样品发生自核,结晶温度与标准结晶温度相比会向高温移动。

[0024] (d):在退火温度下自核和退火。将样品从 T_s 温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降到步骤(b)中选择的最低温度,在冷却的过程中,在 T_s 下熔融的成分利用步骤(c)中未熔融的晶片作为晶核进行自核结晶。

[0025] (e):最终熔融。将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从最低温度加热到步骤(a)的温度 T_1 。正是这最后的加热熔融过程,可以验证未熔融的晶片的退火,因为与结晶扫描过程相比,退火后这些未熔融的晶片需要在较高的温度下才能融化。

[0026] SSA

[0027] 连续自成核与退火(SSA)步骤:SSA第一部分和SN步骤中的(a)-(c)一样,下面主要介绍步骤(d)-(g):

[0028] (d):从退火温度 T_s 冷却。将样品从 T_s 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降到步骤(b)中选择的最低温度,在冷却的过程中,在 T_s 时熔融的成分利用在步骤(c)中未熔融的晶片作为晶核进行自核结晶。

[0029] (e):加热到新的退火温度 T_s 。将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从最低温度加热到一个新的退火温度 T_s ,这个退火温度 T_s 要比上一个低 5°C ,在新的退火温度 T_s 保持5min。

[0030] (f):以逐渐降低的退火温度 T_s 重复步骤(d)和(e)。

[0031] (g):最终熔融。将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从最低温度加热到步骤(a)的温度 T_1 。

[0032] 聚丙烯的晶片厚度通过以下公式计算:

$$[0033] \quad T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_f L_i} \right) \quad (1)$$

[0034] 其中, T_m^0 在459-467K之间,可取均值平衡熔融温度460K, $\Delta H_f=184 \times 10^6 \text{J}/\text{m}^3$,表面自由能 $\sigma=0.0496 \text{J}/\text{m}^2$, L_i 为相应样品的片晶厚度。

[0035] 将SSA曲线中出现的熔融峰通过分峰软件进行分峰,然后计算各个峰的面积比例。

[0036] 实施例1

[0037] 将5L高压反应釜加热抽真空,排除空气和水,用氮气置换,反复三次,而后加入 MgCl_2 负载的 TiCl_4 催化剂固体组分20mg,固体组分中Ti的含量为2.36wt%,三乙基铝加入量为 Al/Ti (摩尔)=600,环己基甲基二甲氧基硅,正丙烯三乙氧基硅烷,二者的摩尔比为70:30,两种外给电子体加入量按摩尔算与Ti的摩尔比为20,而后加入16mmol氢气和1.2公斤丙烯。关闭反应釜,将釜温升高到 70°C ,开始聚合,反应2h后,排出未反应丙烯,得到聚丙烯颗粒,聚丙烯的熔融指数为2.8gPP/10min,等规度为97.2%。聚丙烯样品经过SSA分析后,聚丙烯中最大的片晶厚度为25.44nm,熔点最大峰的面积比例为12%。

[0038] 实施例2-9

[0039] 聚合过程同实施例1,只改变外给电子体种类和比例,其结果见表1。

[0040] 对比实施例1-3

[0041] 聚合过程同实施例1,使用单一外给电子体,其结果见表1。

[0042] 实施例10-11

[0043] 聚合过程同实施例1,只是多加入丙烯质量0.6%的丁烯-1,改变外给电子体种类和比例,其结果见表1。

[0044] 实施例12-13

[0045] 聚合过程同实施例1,只是多加入丙烯质量0.4%的乙烯,改变外给电子体种类和比

例,其结果见表1。

[0046] 表1实施例1-13、对比例1-3的相关数据

[0047]

实施例	D1	D2	D1:D2 mol: mol	等规度 %	熔融指数 gPP/10min	最大片晶厚度 nm	SSA 中熔点最大 峰面积比例%
1	C	NPTES	70/30	97.2	2.8	25.44	12
2	C	NPTES	15/85	97.0	3.4	23.6	3
3	C	NPTES	30/70	97.2	2.9	24.2	8
4	C	NPTES	50/50	97.4	2.6	25.4	10
对比1	C		100/0	97.8	2.5	25.9	15
5	H	TEOS	10/90	97.2	3.2	22.3	5
6	H	TEOS	20/80	97.6	2.8	24.2	7
7	H	TEOS	80/20	97.8	2.6	26.0	16
对比2	H		100/0	98.0	2.5	26.5	20
8	Py	DMATES	40/60	97.6	3.0	25.2	7
9	Py	DMATES	60/40	97.8	2.9	26.3	12
对比3	Py		100/0	97.9	2.7	26.7	18
10	C	NPTMS	5/95	95.9	3.2	22.0	1
11	C	NPTMS	95/5	96.3	3.0	23.7	9
12	C	DMATMS	10/90	95.6	2.9	21.1	0.8
13	C	DMATMS	90/10	95.9	2.7	22.3	5

[0048] D1:第一类给电子体,D2:第二类给电子体。

[0049] C:甲基环己基二甲氧基硅烷,H:双环己基二甲氧基硅烷,Py:双吡啶二甲氧基硅烷

[0050] TEOS:四乙氧基硅烷,NPTMS:正丙基三甲氧基硅烷,NPTES:正丙基三乙氧基硅烷,DMATMS:1,1-二甲基胺基三甲氧基硅烷,DMATES:1,1-二甲基胺基三乙氧基硅烷。

[0051] 通过比较以上实施例可以看出,通过使用复配外给电子体,调节外给电子体的种类和组成比例,可以有效降低聚丙烯树脂中的长结晶序列(最厚的片晶)的含量,从而在保持聚丙烯刚性的情况下提高BOPP薄膜的加工速度。

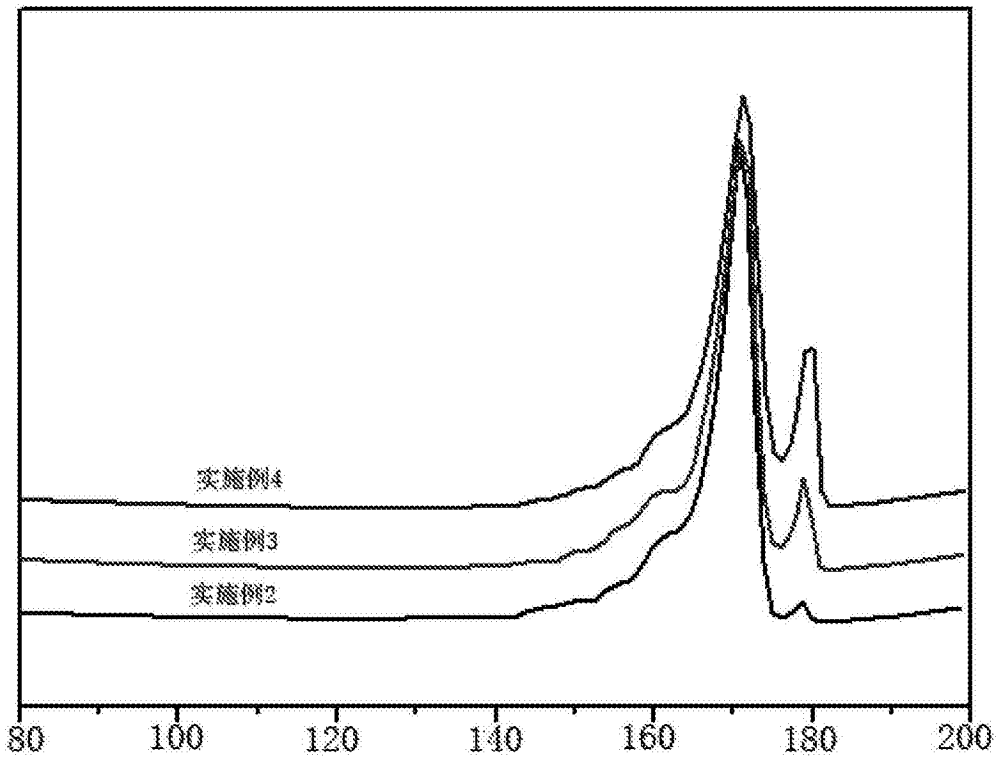


图1