



(21) 申请号 201911045329.9

C08F 210/16 (2006.01)

(22) 申请日 2019.10.30

C08F 210/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 翟燕燕

申请公布号 CN 112745552 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(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

(72) 发明人 岑静芸 蔡伟 马宇罡 庆增利

李梅 李静静 邵磊山 刘国禹

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司

公司 11372

专利代理师 吴大建 康志梅

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种刚韧平衡中空容器吹塑材料

(57) 摘要

本发明涉及一种刚韧平衡中空容器吹塑材料,其由包含乙烯己烯共聚聚乙烯树脂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和脱模剂的原料挤出造粒制得;其中,所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的密度为0.945-0.949g/cm³,熔体流动指数为7.8-11.8g/10min,分子量分布指数为4-6,重均分子量为15-25万;所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂中1-己烯的摩尔含量为0.2-0.3mol%。本发明提供的中空容器吹塑材料具有优异的刚韧平衡性能,具有广阔的应用前景。

1. 一种刚韧平衡中型中空容器吹塑材料,其由包含乙烯己烯共聚聚乙烯树脂、主抗氧化剂、辅助抗氧化剂和脱模剂的原料经挤出造粒制得;

其中,所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的密度为 $0.945-0.949\text{g}/\text{cm}^3$,熔体流动指数为 $7.8-11.8\text{g}/10\text{min}$,分子量分布指数为 $4-6$,重均分子量为 $15-25$ 万;所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂中1-己烯的摩尔含量为 $0.2-0.3\text{mol}\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的吹塑材料,其特征在于,以重量份计,所述原料包含:

乙烯己烯共聚聚乙烯树脂	99.64-99.93 份
主抗氧化剂	0.04-0.18 份
辅助抗氧化剂	0.01-0.10 份
脱模剂	0.02-0.08 份。

3. 根据权利要求1所述的吹塑材料,其特征在于,所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂通过以下方法制备获得:在稀释剂始终处于循环状态以及催化剂存在下,将乙烯和1-己烯置于反应容器中进行反应,直至反应产物的密度为 $0.945-0.949\text{g}/\text{cm}^3$ 和熔体流动速率为 $7.8-11.8\text{g}/10\text{min}$ 时,停止反应,得到所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

4. 根据权利要求3所述的吹塑材料,其特征在于,所述乙烯与所述1-己烯的用量比为 $1000:(6-18)$;所述1-己烯的用量为所述催化剂用量的 $0.8-2.0$ 倍;所述乙烯的用量为所述稀释剂的 $0.6-2.0$ 倍。

5. 根据权利要求3或4所述的吹塑材料,其特征在于,所述稀释剂为异丁烷。

6. 根据权利要求3或4所述的吹塑材料,其特征在于,所述催化剂为铬系催化剂。

7. 根据权利要求6所述的吹塑材料,其特征在于,所述催化剂为969ID型铬系催化剂。

8. 根据权利要求3或4所述的吹塑材料,其特征在于,所述催化剂在使用前经过活化处理。

9. 根据权利要求1-4中任意一项所述的吹塑材料,其特征在于,所述主抗氧化剂为酚类抗氧化剂。

10. 根据权利要求9所述的吹塑材料,其特征在于,所述主抗氧化剂为酚类抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

11. 根据权利要求1-4中任意一项所述的吹塑材料,其特征在于,所述辅助抗氧化剂为亚磷酸酯类抗氧化剂。

12. 根据权利要求11所述的吹塑材料,其特征在于,所述辅助抗氧化剂为双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

13. 根据权利要求1-4中任意一项所述的吹塑材料,其特征在于,所述脱模剂为硬脂酸钙。

一种刚韧平衡中型中空容器吹塑材料

技术领域

[0001] 本发明属于吹塑材料技术领域,具体涉及一种刚韧平衡中型中空容器吹塑材料。

背景技术

[0002] 与钢桶相比,全塑桶具有质量轻、防水、防潮、成型工序简单、生产成本低、无接缝、便于印刷等优点。虽然塑料桶的耐热性能、阻隔性能、抗冲击性能等不如钢桶,但随着塑料技术的进展,塑料桶的这些性能如抗冲击性能、刚性及阻隔性能得到了很好的改善。目前已大量应用于各种危险及非危险化学品、油品以及各类液体的盛装。

[0003] 中型中空制品主要是指容积在20L-160L范围内的各规格的HDPE吹塑包装桶,主要包括20L、25L、30L、50L、60L、100L、120L、160L的系列化中空容器,广泛用于各类运输容器,包括液体化学品罐、农用化学品罐、危险化学品罐等领域。此外,生产200L大桶和IBC吨装桶的厂家,大多也同时生产20L-120L之间某些规格的中型中空容器。

[0004] 高密度聚乙烯(HDPE)以其分子量高、热稳定性好、耐腐蚀、易加工等优势,成为大型中空吹塑制品中最广泛采用的原料树脂,制品已应用于农药、液体化学品、洗涤用品、饮料、食品包装等领域,且呈现迅速增长的态势。

[0005] 目前国内HDPE中型中空容器吹塑专用料匮乏,大多数企业使用小中空料、LLDPE料、HDPE膜料掺混生产,产品质量无法达到稳定。由于这类原材料的质量不稳定,刚韧平衡性能差,部分制品存在偏软、或者跌落破裂的现象。少数企业采用进口HDPE中型中空专用原料,但货源不稳定且成本过高。

[0006] 鉴于现有技术存在上述缺点,因此,目前存在的问题是急需研究开发一种刚韧平衡中型中空容器吹塑材料。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术的不足,提供一种刚韧平衡中型中空容器吹塑材料。该吹塑材料由包含密度为 $0.945-0.949\text{g/cm}^3$ 、熔体流动指数为 $7.8-11.8\text{g}/10\text{min}$ 、分子量分布指数为4-6、重均分子量为15-25万且1-己烯的摩尔含量为 $0.2-0.3\text{mol}\%$ 的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的原料制得。本发明通过对制备吹塑材料所采用的原料中的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的参数控制,来调整其内部分子结构,从而获得刚韧平衡性能优异的中型中空容器吹塑材料。

[0008] 为此,本发明第一方面提供了一种刚韧平衡中型中空容器吹塑材料,其由包含乙烯己烯共聚聚乙烯树脂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和脱模剂的原料经挤出造粒制得;

[0009] 其中,所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的密度为 $0.945-0.949\text{g/cm}^3$,熔体流动指数为 $7.8-11.8\text{g}/10\text{min}$,分子量分布指数为4-6,重均分子量为15-25万;所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂中1-己烯的摩尔含量为 $0.2-0.3\text{mol}\%$ 。

[0010] 根据本发明的一些实施方式,以重量份计,所述原料包含:

	乙烯己烯共聚聚乙烯树脂	99.64-99.93 份
[0011]	主抗氧化剂	0.04-0.18 份
	辅助抗氧化剂	0.01-0.10 份
	脱模剂	0.02-0.08 份。

[0012] 根据本发明的一些实施方式,所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂通过以下方法制备获得:在稀释剂始终处于循环状态以及催化剂存在下,将乙烯和1-己烯置于反应容器中进行反应,直至反应产物的密度为 $0.945-0.949\text{g}/\text{cm}^3$ 和熔体流动速率为 $7.8-11.8\text{g}/10\text{min}$ 时,停止反应,得到所述乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。本发明制备的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂具有优良的刚韧平衡性。

[0013] 根据本发明一些实施方式,所述反应的温度为 $96-104^\circ\text{C}$ 。

[0014] 根据本发明的一些实施方式,所述乙烯与所述1-己烯的用量比为 $1000:(6-18)$ 。例如,在一些具体的实施方式中,所述乙烯与所述1-己烯的用量比为 $1000:6$ 或 $1000:8$ 或 $1000:12$ 或 $1000:12.5$ 或 $1000:18$ 。

[0015] 根据本发明的一些实施方式,所述1-己烯的用量为所述催化剂用量的 $0.8-2.0$ 倍。例如,在一些具体的实施方式中,所述1-己烯的用量为所述催化剂用量的 0.8 倍或 1 倍或 1.25 倍或 1.3 倍或 2 倍。

[0016] 根据本发明的一些实施方式,所述乙烯的用量为所述稀释剂的 $0.6-2.0$ 倍。例如,在一些具体的实施方式中,所述乙烯的用量为所述稀释剂的 0.6 倍或 0.7 倍或 0.8 倍或 1.3 倍或 1.7 倍或 2 倍。

[0017] 本发明所述乙烯的规格优选为:

[0018] 乙烯:纯度 $\geq 99.20\%$, $\text{C}_2\text{H}_2 \leq 5 \times 10^{-6}$, $\text{CO} \leq 1 \times 10^{-6}$, $\text{O}_2 \leq 2 \times 10^{-6}$, $\text{H}_2\text{O} \leq 1 \times 10^{-6}$, $\text{COS} \leq 0.02 \times 10^{-6}$ 。

[0019] 本发明所述1-己烯的规格优选为:

[0020] 1-己烯:纯度 $\geq 98.5\%$, $\text{H}_2\text{O} \leq 20 \times 10^{-6}$, $\text{CO} \leq 5 \times 10^{-6}$, 单烯烃 $\geq 98.5\%$, 异构 α 烯烃 $\leq 1\%$, 正构非 α 烯烃 $\leq 1\%$, 正构 α 烯烃 $\geq 96\%$, 过氧化物 $\leq 1 \times 10^{-6}$, 硫 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 。

[0021] 根据本发明的一些实施方式,所述稀释剂为异丁烷。其中,优选以下规格的异丁烷:

[0022] 异丁烷:纯度 $\geq 95.0\%$, 乙炔 $\leq 2 \times 10^{-6}$, 总硫 $\leq 1 \times 10^{-6}$, 总烯烃 $\leq 100 \times 10^{-6}$, 水 $\leq 20 \times 10^{-6}$, $\text{O}_2 \leq 5 \times 10^{-6}$ 。

[0023] 根据本发明的一些实施方式,所述催化剂为铬系催化剂。在本发明一些优选的实施方式中,所述催化剂为美国Grace公司生产的969ID型铬系催化剂。

[0024] 根据本发明的一些优选的实施方式,所述催化剂在使用前经过活化处理。所述活化处理可以采用本领域常规的活化处理条件。

[0025] 本发明中所述主抗氧化剂和辅助抗氧化剂用于提高材料的加工稳定性和长效抗热氧化性。

[0026] 根据本发明的一些实施方式,所述主抗氧化剂为酚类抗氧化剂。在本发明一些优选的实施方式中,所述主抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

[0027] 根据本发明的一些实施方式,所述辅助抗氧化剂为亚磷酸酯类抗氧化剂。在本发明一

些优选的实施方式中,所述辅助抗氧剂为双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0028] 本发明中所述脱模剂用于成型加工中作为内脱模剂,它的机理是当高密度聚乙烯熔体型坯挤出进入模腔中以后,脱模剂将会沉淀成一种胶状物,并随着固化的进行而迁移到部件的表面,从而在模腔界面处形成了一层高脱模性的薄膜。

[0029] 根据本发明的一些实施方式,所述脱模剂为硬脂酸钙。

[0030] 本发明第二方面提供了一种根据本发明第一方面所述的刚韧平衡中型中空容器吹塑材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0031] S1,在稀释剂始终处于循环状态以及催化剂存在下,将乙烯和1-己烯置于反应容器中进行反应,直至反应产物的密度为 $0.945-0.949\text{g/cm}^3$ 和熔体流动速率为 $7.8-11.8\text{g}/10\text{min}$ 时,停止反应,得到乙烯己烯共聚聚乙烯树脂;

[0032] S2,将包含乙烯己烯共聚聚乙烯树脂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和脱模剂按照计量比混匀后,加入混炼机挤出造粒,颗粒在冷却水中冷却,得到刚韧平衡中型中空容器吹塑材料。

[0033] 根据本发明的一些实施方式,在步骤S2中,在混炼机中挤出造粒时,调节混炼机第二段筒体温度为 225°C ,第三段筒体温度为 230°C ,第四段筒体温度为 240°C ,混炼机第五段筒体温度为 245°C ,第六段筒体温度为 250°C ,第七段筒体温度为 $260-270^{\circ}\text{C}$;加热混炼机的导热油温度为 260°C ,并调节冷却水的温度为 $50-70^{\circ}\text{C}$,冷却水流量为 $600-700\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0034] 塑料材料的刚性是指使物体发生单位形变时所需要的力的大小。材料密度越高,结晶度越高,一般其刚性越高,反映材料刚性的性能指标包括弯曲强度、弯曲模量和热变形温度等。塑料材料的韧性是指材料变形时吸收变形力的能力或者材料的断裂前吸收能量和进行塑性变形的能力。反映材料韧性的性能指标包括简支梁缺口冲击强度和悬臂梁缺口冲击强度等。对于塑料材料,通常期望其兼具良好的刚性和韧性,即具有优良的刚韧平衡性能,以适应更加广泛的用途。本发明基于调控材料内部分子结构来实现优良的刚韧平衡性能的效果。具体地,本申请的发明人通过实验研究发现,所采用的原料乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的重均分子量、分子量分布、熔体流动速率以及乙烯己烯共聚聚乙烯树脂中1-己烯共聚单体的含量对所得材料的刚韧平衡性能有较大的影响。本发明正是通过采用1-己烯共聚单体含量适当、重均分子量较高、分子量分布较窄、熔体流动速率较大的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂为原料达到了制备具有突出的刚韧平衡性能的中型中空容器吹塑材料的目的。

[0035] 本发明中,所述刚韧平衡中型中空吹塑材料的密度、熔体流动指数、分子量分布指数、重均分子量和1-己烯共聚单体的摩尔含量同乙烯己烯共聚聚乙烯树脂相同。

[0036] 因此,与现有技术相比,本发明提供的由包含密度为 $0.945-0.949\text{g/cm}^3$ 、熔体流动指数为 $7.8-11.8\text{g}/10\text{min}$ 、分子量分布指数为4-6、重均分子量为15-25万且1-己烯的摩尔含量为 $0.2-0.3\text{mol}\%$ 的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的原料制得的中型中空容器吹塑材料不仅加工性能和各项物理力学性能满足了中型中空容器吹塑材料的要求,而且具有优异的刚韧平衡性能,具有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0037] 为使本发明更加容易理解,下面将结合实施例来详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围。

[0038] 以下实施例的催化剂活化处理采用常规方法即可,具体为:催化剂通过打开罐底部阀,依靠重力落入活化器中,来自于活化炉的炉膛的热燃烧气和热流化空气加热活化炉和催化剂,流化气体向上通过分布板后,与催化剂充分接触并使催化剂活化。

[0039] 混炼机采用Coperion ZSK-350型的挤压机,挤压机有7段筒体。

[0040] 催化剂为铬系催化剂,采用美国Grace公司生产的969ID型铬系催化剂。

[0041] 乙烯的规格为:

[0042] 乙烯:纯度 $\geq 99.20\%$, $C_2H_2 \leq 5 \times 10^{-6}$, $CO \leq 1 \times 10^{-6}$, $O_2 \leq 2 \times 10^{-6}$, $H_2O \leq 1 \times 10^{-6}$, $COS \leq 0.02 \times 10^{-6}$ 。

[0043] 1-己烯的规格为:

[0044] 1-己烯:纯度 $\geq 98.5\%$, $H_2O \leq 20 \times 10^{-6}$, $CO \leq 5 \times 10^{-6}$, 单烯烃 $\geq 98.5\%$, 异构 α 烯烃 $\leq 1\%$, 正构非 α 烯烃 $\leq 1\%$, 正构 α 烯烃 $\geq 96\%$, 过氧化物 $\leq 1 \times 10^{-6}$, 硫 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 。

[0045] 异丁烷的规格为:

[0046] 异丁烷:纯度 $\geq 95.0\%$, 乙炔 $\leq 2 \times 10^{-6}$, 总硫 $\leq 1 \times 10^{-6}$, 总烯烃 $\leq 100 \times 10^{-6}$, 水 $\leq 20 \times 10^{-6}$, $O_2 \leq 5 \times 10^{-6}$ 。

[0047] 以下实施例,主抗氧剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯;辅助抗氧剂为双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯;脱模剂为硬脂酸钙。

[0048] 实施例

[0049] 实施例1

[0050] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0051] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID型铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量25t/h,1-己烯进料量为450kg/h,异丁烷加料量31.25t/h,催化剂加料量360kg/h,反应温度99.5℃,直至反应产物的熔体流动速度为10.5g/10min、密度为0.945g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为18.9万、分子量分布指数为4.8、1-己烯含量为0.28mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0052] (2) 中空容器吹塑材料的制备

[0053] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.82份、主抗氧剂0.08份、辅助抗氧剂0.08份和脱模剂0.02份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品中空容器吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为260℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为65℃,颗粒冷却水流量为680m³/h。

[0054] 实施例2

[0055] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0056] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID型铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量36t/h,1-己烯进料量为216kg/h,异丁烷加料量28.3t/h,催化剂加料量270kg/h,反应温度99.7℃,直至反应产物的熔体流动速度为8.5g/10min、密度为0.949g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为19.2万、分子量分布指数为5.4、1-己烯含量为0.22mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0057] (2) 中空容器吹塑材料的制备

[0058] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.8份、主抗氧剂0.04份、辅助抗氧剂0.10份和脱模剂0.06份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品中型中空容器吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为265℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为65℃,颗粒冷却水流量为680m³/h。

[0059] 实施例3

[0060] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0061] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID型铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量30t/h,1-己烯进料量为240kg/h,异丁烷加料量50t/h,催化剂加料量300kg/h,反应温度98℃,直至反应产物的熔体流动速度为7.8g/10min、密度为0.946g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为18.3万、分子量分布指数为4.2、1-己烯含量为0.28mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0062] (2) 中型中空容器吹塑材料的制备

[0063] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.72份、主抗氧剂0.18份、辅助抗氧剂0.05份和脱模剂0.05份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品中型中空容器吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为265℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为60℃,颗粒冷却水流量为600m³/h。

[0064] 实施例4

[0065] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0066] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID型铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量35t/h,1-己烯进料量为437.5kg/h,异丁烷加料量17.5t/h,催化剂加料量218.8kg/h,反应温度102.1℃,直至反应产物的熔体流动速度为8.4g/10min、密度为0.947g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为19.1万、分子量分布指数为6.0、1-己烯含量为0.27mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0067] (2) 中型中空容器吹塑材料的制备

[0068] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.8份、主抗氧剂0.09份、辅助抗氧剂0.06份和脱模剂0.05份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品中型中空容器吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为270℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为61℃,颗粒冷却水流量为630m³/h。

[0069] 实施例5

[0070] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0071] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID型铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量28t/h,1-己烯进料量为336kg/h,异丁烷加料量16.8t/h,催化剂加料量325kg/h,反应温度103℃,直至反应产物

的熔体流动速度为11.8g/10min、密度为0.948g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为17.8万、分子量分布指数为5.7、1-己烯含量为0.24mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0072] (2) 中型中空容器吹塑材料的制备

[0073] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.73份、主抗氧剂0.16份、辅助抗氧剂0.03份和脱模剂0.08份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品中型中空容器吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为270℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为64℃,颗粒冷却水流量为650m³/h。

[0074] 对比例1

[0075] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0076] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID型铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量35.6t/h,1-己烯进料量为427.2kg/h,异丁烷加料量50t/h,催化剂加料量325kg/h,反应温度96℃,直至反应产物的熔体流动速度为11.0g/10min、密度为0.946g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为19.2万、分子量分布指数为19.3、1-己烯含量为0.26mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0077] (2) 吹塑材料的制备

[0078] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.82份、主抗氧剂0.08份、辅助抗氧剂0.08份和脱模剂0.02份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为265℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为60℃,颗粒冷却水流量为600m³/h。

[0079] 对比例2

[0080] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0081] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量35t/h,1-己烯进料量为800kg/h,异丁烷加料量17.5t/h,催化剂加料量218.8kg/h,反应温度102.1℃,直至反应产物的熔体流动速度为8.4g/10min、密度为0.943g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为19.1万、分子量分布指数为6.0、1-己烯含量为0.45mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0082] (2) 吹塑材料的制备

[0083] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.82份、主抗氧剂0.08份、辅助抗氧剂0.08份和脱模剂0.02份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为265℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为60℃,颗粒冷却水流量为660m³/h。

[0084] 对比例3

[0085] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0086] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量30t/h,1-己烯进料量为240kg/h,异丁烷加料量50t/h,催化剂加料量250kg/h,反应温度98℃,直至反应产物的熔体流动速度为7.8g/10min、密度为0.946g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为18.3万、分子量分布指数为4.9、1-己烯含量为0.08mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0087] (2) 吹塑材料的制备

[0088] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.82份、主抗氧剂0.08份、辅助抗氧剂0.08份和脱模剂0.02份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为265℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为60℃,颗粒冷却水流量为600m³/h。

[0089] 对比例4

[0090] (1) 乙烯己烯共聚聚乙烯树脂的制备

[0091] 在稀释剂异丁烷始终处于循环状态下,将单体乙烯和1-己烯分别注入环管反应器中,并加入经活化的969ID铬系催化剂进行反应,其中,乙烯进料量36t/h,1-己烯进料量为216kg/h,异丁烷加料量28.3t/h,催化剂加料量96kg/h,反应温度99.9℃,直至反应产物的熔体流动速度为16.6g/10min、密度为0.949g/cm³时,停止反应,得到重均分子量为13.2万、分子量分布指数为7、1-己烯含量为0.22mol%的乙烯己烯共聚聚乙烯树脂。

[0092] (2) 中型中空容器吹塑材料的制备

[0093] 将乙烯己烯共聚聚乙烯树脂99.82份、主抗氧剂0.08份、辅助抗氧剂0.08份和脱模剂0.02份混匀后,加入混炼机挤出颗粒至冷却水中,获得颗粒状聚乙烯产品中中型中空容器吹塑材料。其中,混炼机混炼时,调节混炼机第二段筒体温度为225℃,第三段筒体温度为230℃,第四段筒体温度为240℃,五段筒体温度为245℃,第六段筒体温度为250℃,第七段筒体温度为265℃;加热混炼机的导热油温度为260℃,并调节颗粒冷却水的温度为60℃,颗粒冷却水流量为600m³/h。

[0094] 本发明实施例1-5、对比例1-4和沙特HXM50100的吹塑材料的各项性能测试数据参见表1-4。

[0095] 表1本发明实施例1-5、对比例1-4与沙特HXM50100的吹塑材料的熔体流动速率对比

[0096]	样品	测试	实施	实施	实施	实施	实施	对比	对比	对比	对比	沙特
	牌号	方法	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 1	例 2	例 3	例 4	HXM 50100
[0097]	ISO											
	MI21.6, g/10min :2011	1133-1	10.5	8.5	7.8	8.4	11.8	11.0	8.4	7.8	16.6	8.9

[0098] 表2本发明实施例1-5、对比例1-4与沙特HXM50100的吹塑材料的共聚单体含量对

比

[0099]

样品牌号	测试 方法	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	沙特 HXM50100
1-己烯共聚单体 含量, (mol%)	ISO 1133-1:2011	0.28	0.22	0.28	0.27	0.24	0.26	0.45	0.08	0.22	0.36

[0100] 表3本发明实施例1-5、对比例1-4与沙特HXM50100的吹塑材料的分子量及其分布对比

[0101]

样品牌号	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	沙特 HXM50100
重均分子量 Mw, ×10 ³	189.0	192.0	183.0	191.0	178.0	192.0	191.0	183.0	132.0	180.6
分子量分布指数 Mw/Mn	4.8	5.4	4.2	6.0	5.7	19.3	6.0	4.9	7	8.3

[0102] 表4本发明实施例1-5、对比例1-4与沙特HXM50100的吹塑材料的表观性能对比

[0103]

测试项目	测试 标准	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	沙特 HXM50100
密度, g/cm ³	ISO 1183: 2011	0.945	0.949	0.946	0.947	0.948	0.946	0.943	0.946	0.949	0.947
23℃简支梁缺 口冲击, kJ/m ²	ISO 179-1:	24.1 (P)	22.5 (P)	23.6 (P)	23.6 (P)	22.9 (P)	19.8 (P)	22.0	20.1	19.3	17.8 (P)

[0104]

-20℃简支梁缺 口冲击, kJ/m ²	2000	20.2 (P)	18.9 (P)	20.3 (P)	20.3 (P)	19.2 (P)	14.8 (P)	17.3 (P)	16.6 (P)	16.9 (P)	14.5 (P)
弯曲强度, MPa	ISO 178: 2001	20.1	20.9	20.0	20.3	20.5	18.8	19	19	19	19.4
弯曲模量, MPa		1.16× 10 ³	1.21× 10 ³	1.16× 10 ³	1.18× 10 ³	1.19× 10 ³	989	979	1.01× 10 ³	1.09× 10 ³	1.11×10 ³
邵氏硬度	ISO 868: 2003	60	62	61	61	61	59.8	60	60	60	60

[0105] 表4中,P表示样条断裂形态为部分断裂。

[0106] 分析上表4,对比反映材料韧性的简支梁缺口冲击强度指标与反映材料刚性的弯曲强度、弯曲模量与邵氏硬度等指标,可以得出:

[0107] 与沙特HXM50100相比,本发明实施例1-5与沙特HXM50100的1-己烯共聚单体含量、重均分子量和密度相近,但具有更窄的分子量分布,可明显提高材料强度。同时,沙特HXM50100的弯曲模量、弯曲强度、热变形温度均低于本发明实施例1-5。因此,本发明实施例1-5具有比进口HXM50100更加优良的刚韧平衡性能。

[0108] 本发明实施例1-5较对比例1-4的韧性好,且其反映刚性的弯曲模量、弯曲强度等指标对比例1-4高。因此,本发明实施例1-5具有比对比例1-4更优的刚韧平衡性能。

[0109] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。