

汽车用聚烯烃材料单一化关键技术研究

胡徐腾^{1*}, 赵旭涛¹, 董金勇², 义建军¹

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要:介绍了我们在聚丙烯釜内合金的催化剂制备、聚合工艺、结构性能关系和加工应用等方面的研究成果。以新型给电子体 Ziegler-Natta 催化剂和 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂为基础, 在中国石油自己的聚丙烯中试装置上成功制备出从高刚到高韧的三个釜内合金基础树脂, 以此开发出系列汽车用聚丙烯专用料, 并对专用料的成型与汽车制件的应用进行了研究。本研究成果为聚丙烯釜内合金树脂在汽车塑料中的广泛应用奠定了技术和产业基础。

关键词:聚丙烯釜内合金; 单一化; 催化剂制备; 中试装置; 成型与应用

引言

近十年来, 我国汽车工业高速发展, 已经成为国民经济的支柱产业之一。2010 年中国汽车产销量双双超过 1800 万辆, 稳居全球产销第一, 其中民用汽车保有量超过 9000 万辆, 汽车化水平达到 70 辆/千人。在汽车材料中, 高分子材料的用量不断上升。目前, 我国轿车中高分子材料的平均用量在 60~100kg 之间, 且呈增长趋势。然而, 车用材料制备的关键技术主要依赖从国外引进, 缺乏自我开发能力, 严重制约了我国汽车工业的发展。为打破这种不利局面, 我国已经制定了以自主创新和可持续发展为核心的汽车产业发展新战略。随着汽车环保问题的日益突出以及相应环保政策的不断出台, 汽车材料回收已经成为汽车工业必须面对的严肃问题。要解决汽车中高分子材料的回收问题, 品种的单一化是最有效的方法。聚丙烯材料^[1~3]由于密度小, 性价比高, 耐热性、刚性和耐化学腐蚀性优异, 易于加工成型和回收, 已成为汽车用高分子材料中最大品种。近年来, 随着改性技术的进步, 全面升级聚丙烯材料性能成为可能, 以聚丙烯统一汽车用高分子材料也成为同时兼顾汽车材料可回收、轻量化、无害化(生态化)的最佳和必然选择。

在众多聚丙烯的高性能化手段中, 将具有橡胶性质的乙烯/ α -烯烃共聚物引入到聚丙烯基体中^[4~8], 可以得到性能范围从高硬、高韧到高弹的一系列合金树脂, 是制备汽车用聚丙烯专用料的理想基础树脂。根据国际发展趋势来看, 聚丙烯釜内合金技术已经日趋成熟^[9~12], 通过乙烯/ α -烯烃的共聚物形成的弹性体在聚丙烯基体中实现良好的分散, 可控制合金的分子结构、分子量分布和相区尺寸大小, 得到性能优良、调变范围大、应用范围广的合金树脂, 不但可以取代多品种烯烃聚合物, 还可以用来替代包括 ABS 和 PVC 在内的多个高分子材料品种, 是集约化应用聚丙烯材料的优良基础树脂。在国外, 聚丙烯釜内合金已经逐步应用于汽车和包装领域, 而国内在这方面的研究仍然非常薄弱, 工业化生产与应用开发还处于起步状态。

本研究以我们自己的新型催化剂体系制备聚丙烯釜内合金技术为基础, 对聚丙烯釜内合金树脂的制备、加工和成型技术进行集成研究, 结合基于聚丙烯釜内合金树脂的汽车典型制件产品规范的建立, 获取

收稿: 2011-12-28; 修回: 2012-01-06;

基金项目: 国家 863 计划重点项目(2008AA030901);

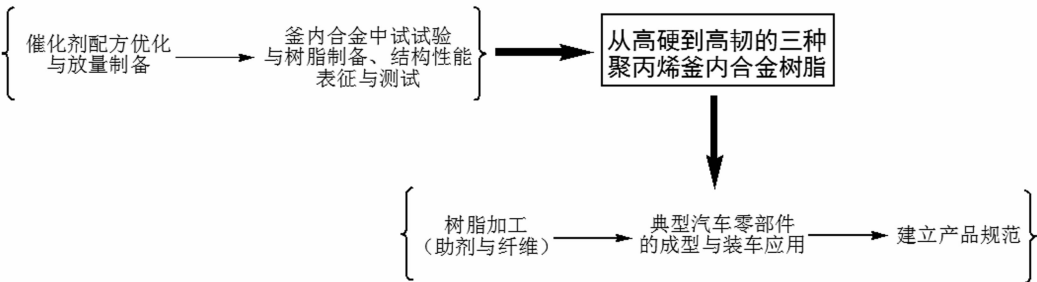
作者简介: 胡徐腾(1973—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事石油化工技术与开发及相关管理工作; E-mail: huxuteng@petrochina.com.cn;

* 通讯联系人, E-mail: huxuteng@petrochina.com.cn.

具有自主知识产权的汽车用聚烯烃材料单一化技术。

本研究的总体技术路线如图 1 所示：

聚丙烯釜内合金树脂千吨级中试制备技术研究



聚丙烯釜内合金树脂的加工及成型技术研究

图 1 汽车用聚烯烃材料单一化关键技术总体技术路线

Figure 1 General technical route for the singleness research of automobile-used polyolefin materials

1 催化剂工艺稳定与规模制备

聚丙烯釜内合金技术的关键是催化剂。上世纪 80 年代第四代 Ziegler-Natta 催化剂和反应器颗粒技术(Reactor granule technology, RGT)^[12~15] 的出现推动了聚丙烯釜内合金的快速发展。RGT 最早由原 Himont 公司提出,通过控制烯烃单体在多孔球形载体催化剂上聚合增长,得到完全复制催化剂形态的聚合物粒子,该粒子具有球形多孔结构,可作为微反应器,进行多种烯烃单体的共聚,生成聚烯烃釜内合金,其复制催化剂过程如图 2 所示。

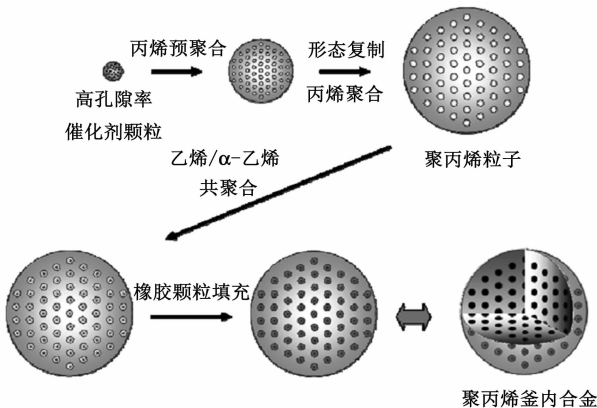


图 2 反应器颗粒技术复制催化剂形态示意图^[16]

Figure 2 Replication of catalyst structure of reactor granule technology

1.1 新型给电子体 Ziegler-Natta 催化剂

由于传统非均相 Ziegler-Natta 催化剂共聚能力较弱,因此合金中乙丙共聚物组成范围较窄,结构可控性较弱,性能调变幅度较小。目前,世界重要的聚烯烃研发机构的工作重点之一是对传统 Ziegler-Natta 催化剂的改良和更新,工作的重点集中在给电子体和催化剂合成工艺的优化上,这也是提高 Ziegler-Natta 聚丙烯催化剂共聚性能的关键,有利于开发高抗冲、高刚性聚丙烯新产品。本研究中,中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院成功研制出一种新型内给电子体 Ziegler-Natta 催化剂(PSP-01)^[17, 18],该催化剂已经成功完成了模式、中试和生产装置长周期运行试验。

1.2 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂

国际上聚丙烯釜内合金技术的发展趋势是借助具有良好共聚性能的单活性中心催化剂(主要是茂金属催化剂^[4~8, 19~23]),将其与非均相 Ziegler-Natta 催化剂结合制备聚丙烯合金,这种基于异相和均相

混合催化剂的技术称为第六代催化剂技术,即多催化剂反应器颗粒技术^[10, 24, 25]。这样得到的聚丙烯釜内合金不仅可以保持 Ziegler-Natta 催化剂等规聚丙烯的各种优良物理性能(力学性能和热性能)及加工性能,而且乙烯/ α -烯烃共聚物的组成范围加宽,结构可控性提高,可以实现强度和韧性高度可调的一系列高性能聚丙烯树脂的制备。特别是可以以较少的 α -烯烃单体的插入量而最大限度地消除长亚甲基序列,有效降低共聚物的玻璃化转变温度,有利于合金树脂低温冲击性能的改善。但是,聚丙烯釜内合金作为国外公司的专利技术,其整个聚合工艺是非常保密的。

在对国际上现有专利技术详细分析的基础上,中国科学院化学研究所与中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院通力合作,从 2004 年开始开展了具有自主知识产权的聚丙烯釜内合金新技术的开发工作,经过几年来的小试和模试试验,摸索出一条将非均相 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂相结合组成复合催化剂体系制备聚丙烯釜内合金的工艺路线^[16, 26]。该方法结合了 Ziegler-Natta 催化剂良好的形态控制能力和茂金属催化剂优异的共聚能力以及催化活性高度可控的特性,制备出具有优良性能的高性能聚丙烯釜内合金。

该复合催化剂具有如下化学通式:



式中, $\text{R}^1\text{OCH}_2\text{C}(\text{R}^3\text{R}^4)\text{CH}_2\text{OR}^4$ 为对称或不对称 1, 3-二醚; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 为相同或不同的烷基; $(\text{R}^5\text{AlO})_x$ 为烷基铝氧烷; R^5 为烷基; x 表示烷基铝氧烷以多聚体形式存在; L_2MCl_2 为含桥基的双茂金属催化剂; L_2 为桥连的双茂金属配体; M 为 Ti、Zr 或 Hf。

通过大量模试试验,调变催化剂组成(包括 1, 3-二醚类内给电子体种类及含量、过渡金属 M_1 与 Mg 摩尔比、过渡金属 M_2 类型及与 M_1 摩尔比、过渡金属 M_2 的配体结构),制备了不同类型的聚丙烯/乙烯- α -烯烃共聚物合金。该催化剂对现有双釜串联聚合装置具有良好的适应性,已经在中国石油 75kg/h 聚丙烯中试装置完成试验。结果表明复合催化剂的组成与形态控制良好,满足聚丙烯釜内合金聚合工艺的要求,工业应用前景良好。

2 中试研究与基础树脂制备

2.1 中试研究

为提升产品的自主创新能力和市场竞争力,中国石油天然气股份有限公司在石油化工研究院兰州化工研究中心建成了聚丙烯催化剂与工艺工程中试装置,如图 3 所示。该装置主要由催化剂与助剂的储存与计量、预聚合反应釜、环管反应器、闪蒸罐、气相反应器、聚合物干燥器、聚合物脱活罐、脱轻组分塔等关键系统和设备组成,可以模拟巴塞尔公司的 Spheripol 工艺,产能为 75kg/hr,可从事丙烯均聚、乙烯/丙烯二元共聚、乙烯/丙烯/丁烯-1 三元共聚物的研究工作。装置于 2009 年 6 月投料开车一次成功,为中国石油合成树脂领域新型催化剂的研发和高品质高附加值合成树脂产品的开发奠定了坚实的基础。

利用该装置对研制成功的新型给电子体 Ziegler-Natta 催化剂和 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂进行了多次中试聚合评价。两种催化剂均具有良好的装置适应性,聚合反应稳定运行,环管的密度和压力波动很小;同时具有良好的氢调敏感性和共聚性能,熔融指数和橡胶相含量可大幅调变。图 4 显示在聚合装置的两段环管中,通过增加氢气的加入量可大幅提高聚丙烯釜内合金的熔融指数,加入 ppm 级含量的氢气,熔融指数就会发生数量级的变化。图 5 的升温淋洗分级曲线^[27, 28]表明,在聚合过程中合理调整乙丙喂料比,可以制备出橡胶相含量可变范围广阔的系列聚丙烯釜内合金,橡胶相的含量最高可以达到 30%。

2.2 基础树脂制备与结构性能研究

通过对聚丙烯釜内合金中试产品结构 with 性能的系统研究,可以确定合金的结构性能关系,用于指导聚合工艺的改进和参数优化。中试制备的聚丙烯釜内合金颗粒,呈规则的球形结构,粒径分布均匀,大多介于 1~3mm,其表面形貌如图 6 所示。可以看出,均聚聚丙烯颗粒含有较多的孔隙和裂缝,发生共聚合后,孔隙被橡胶相填满,表面变得光滑密实,对合金进行溶剂抽提,将橡胶相溶解掉,会再现原有的孔隙。这说明聚丙烯釜内合金的聚合过程完全复制了球形催化剂的多孔结构,丙烯均聚没有将孔道完全填满,

金粉料具有不易粘釜、造粒过程能耗低等优点。对造粒后的合金颗粒进行溶剂刻蚀并进行扫描电子显微镜观察,发现橡胶相在聚丙烯基体中分布均匀,粒径处于微米和亚微米级别,为增韧的最佳尺寸范围,说明自主研发的聚丙烯釜内合金技术可以制备相态分布均匀、性能优异的聚丙烯产品。

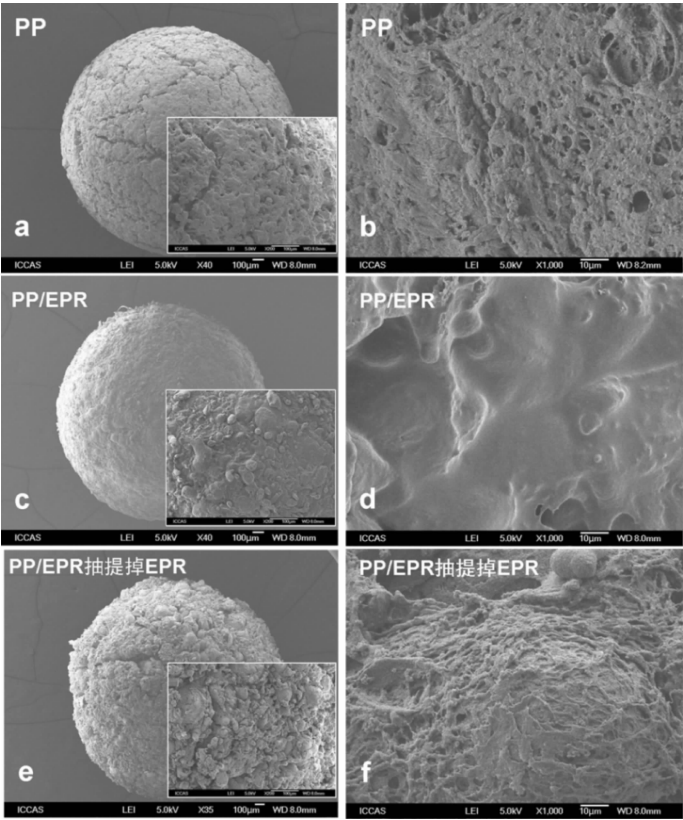


图 6 中试聚丙烯釜内合金颗粒的表面形貌

Figure 6 Surface morphology of PP in-reactor alloys produced in pilot test

聚丙烯釜内合金中试产品的熔融指数和力学性能,覆盖了大多数注塑用共聚聚丙烯的应用范围。熔融指数在 10~60g/10min 范围内可调,拉伸屈服强度可以控制到 10~38MPa,弯曲模量和悬臂梁冲击强度分别处于 500~1600MPa 和 3~60kJ/m²。通过多次中试聚合评价并优化聚合反应参数,最后规模制备从高刚到高韧的三种聚丙烯釜内合金基础树脂,其相关性能参数见表 1。基础树脂的熔融指数均高于 10g/10min,说明树脂流动性能好,非常利于注塑成型。三种树脂在 23℃ 时进行冲击试验时表现为不断裂,说明样品冲击强度比较大,特别是树脂 3 在 -30℃ 时仍然保持很高的韧性,这同时体现在较低的脆化温度上。可以看出,树脂具有良好韧性的同时,保持了较高的刚性。这三种具有不同刚韧性能的合金基础树脂可以应用于不同的场合,比如汽车仪表板、内饰件、座椅以及保险杠等,还可以应用到家电家具等领域。通过聚丙烯釜内合金的中试研究,积累了大量的聚合工艺参数,为万吨级工业化装置工艺参数的设计打下良好的基础。

表 1 聚丙烯釜内合金基础树脂物理机械性能

Table 1 Physic-mechanical properties of PP in-reactor alloys

项目		单位	树脂 1	树脂 2	树脂 3
熔体流动速率		g/10min	>10	>10	>10
拉伸屈服强度		MPa	>15	>12	>5
断裂伸长率		%	>50	>400	>400
弯曲弹性模量		MPa	>1000	>500	>350
悬臂梁冲击强度	23℃	kJ/m ²	不断裂	不断裂	不断裂
	-30℃	kJ/m ²	>3.0	>5.0	不断裂
脆化温度		℃	<-12	<-36	<-60

3 汽车用聚丙烯釜内合金专用料研究

聚丙烯釜内合金具有优异的综合性能,为满足使用要求,需对其成分进行微调和性能优化,同时进行后加工改性,如添加助剂和天然纤维等,使其性能达到典型汽车制件(保险杠、仪表板和内饰件)的要求,得到适用于不同汽车制件的聚丙烯釜内合金专用料。

3.1 保险杠专用料

对表 1 所示的基础树脂的加工工艺进行了研究,考查了系列助剂,如抗老化剂、无机填料、相容剂,以及熔融加工工艺条件等对聚丙烯釜内合金树脂加工特性和力学性能的影响,优化了各种助剂和釜内合金树脂之间的配比及加工工艺参数,建立了加工工艺和产品微观结构与力学性能间的关系。在此基础上,成功开发了性能优异的汽车保险杠专用料牌号,其主要性能指标如表 2 所示。由表中可以看出,该聚丙烯釜内合金保险杠专用料具有良好的刚韧平衡,同时具有较高的硬度和热变形温度,而且耐候性能优异,经过 300 小时辐照,外观无明显变色,无剥落开裂等现象。

表 2 汽车保险杠专用料性能指标			
Table 2 Physic-mechanical property of PP special material for automobile bumper			
项目	单位		数值
熔融指数	g/10min		≥7
拉伸屈服强度	MPa		>16
断裂伸长率	%		>400
弯曲弹性模量	MPa		>600
悬臂梁冲击强度	23 ℃	kJ/m ²	不断裂
	-30 ℃	kJ/m ²	>5
洛氏硬度	R 标尺		>45
热变形温度	℃		>80
耐候性	辐射时间 300h,外观无明显变色,无剥落开裂等现象		

3.2 纤维增强聚丙烯釜内合金复合材料

通过与纤维共混可以显著改善和提高聚丙烯釜内合金的力学性能,比如玻璃纤维、碳纤维以及尼龙等。但是碳纤维复合材料成本比较高,而玻璃纤维复合材料虽然原料性价比高,在增强材料中用量最大,但不可回收。为此,本研究选择生态环保环境友好的天然麻纤维如苧麻、黄麻、亚麻等增强聚丙烯釜内合金,制备满足汽车需求的聚丙烯专用料。天然麻纤维^[29~31]不仅在环境友好和可回收利用方面具有优势,而且来源广泛、重量轻。碳纤维的体积密度为 1.4g/cm³,玻璃纤维为 2.5g/cm³,天然麻纤维则介于 0.9~1.5g/cm³,可实现轻量化,满足节能环保需求。此外,天然纤维成本低,具有价格优势。

通过对天然生物纤维增强聚丙烯釜内合金复合材料及其制造技术的研究,开发出具有自主知识产权的高性能、轻量化、环保型车用复合材料及其相关工艺和技术,可以满足汽车工业未来发展对车身材料提出的性优、轻量、节能、环保和安全等诸多要求。这种生态复合材料中天然生物质纤维含量在 15~30%(wt)之间,其比重约为 0.9~1.3g/cm³,比合成化学纤维增强的同类产品减重 5~10%(wt)。复合材料的抗拉、抗压和弯曲强度等相对基础树脂大大提高,其中拉伸强度超过 27MPa,弯曲强度则高于 40MPa。天然麻纤维/聚丙烯釜内合金复合材料不仅可应用于汽车内外饰制件,而且还可推广应用于飞机、火车内饰和建筑业等领域。在该复合材料的研制过程中,广大科研人员解决了天然生物质纤维表面的复合改性问题,优化了天然纤维和聚丙烯釜内合金的界面设计与复合工艺。

4 汽车制件成型技术与应用研究

对聚丙烯釜内合金汽车保险杠专用料和天然纤维/聚丙烯釜内合金复合材料进行了系列性能测试,

制定了新材料测试方法,形成汽车用聚丙烯釜内合金材料的技术指标、使用性能规范及专用技术标准。完成了典型汽车制件的成型和制备技术研究,涉及仪表板、挡泥板以及六个不同车型的保险杠。对制件的模具加工和成型工艺等相关技术进行研究,并对制件的制备工艺和制备过程进行了计算机模拟,采用塑料 CAE 计算机分析技术对材料与制件结构的匹配性和制件的成型性进行验证和优化,对制件的受力情况进行模拟分析,指导产品的制备成型工艺。在典型制件的装车应用研究方面,进行了汽车典型塑料制件的使用性能研究、测试方法和检测规范的建立及制件表面涂装性能评价和相应表面涂装工艺的确定。研究表明,基于聚丙烯釜内合金的汽车制件在光照、辐射、热循环、盐雾等条件下耐候性良好,同时喷漆性能和外观质量符合厂家要求。最后对制件进行台架试验和装车考评。专门对汽车保险杠进行了城市道路、山路以及城市工矿等不同条件的可靠性试验,总里程达 25,000km,保险杠性能完全满足汽车厂家的要求。考评结果表明,基于本研究制备的聚丙烯釜内合金汽车制件质量达到国外同类产品水平。聚丙烯釜内合金汽车制件的成型技术和应用研究如图 7 所示。

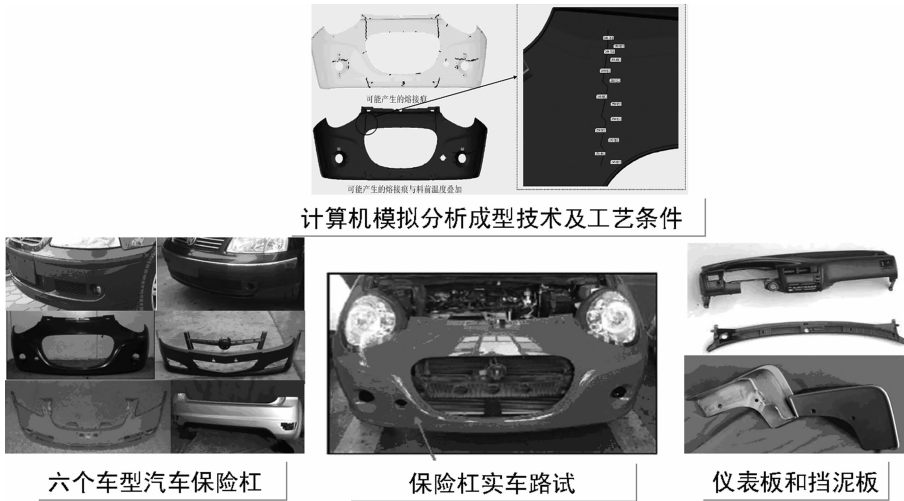


图 7 聚丙烯釜内合金汽车制件成型技术和应用研究

Figure 7 Molding technology and application research on automobile components based on PP in-reactor alloy

5 总结与展望

以具有自主知识产权的催化剂体系为基础,对聚丙烯釜内合金树脂的制备、加工和成型技术进行集成研究,取得了具有自主知识产权的汽车用聚烯烃材料单一化技术。这一方面可以打破国外的技术垄断,提升中国相关企业竞争力,实现下游制造业的轻量化、可回收和节能减排,促进我国汽车工业的可持续发展;另一方面可以推动我国石化工业的技术进步,提高我国自主研发高性能聚烯烃材料的能力和水平。聚丙烯釜内合金产业化技术,预计可满足汽车产业数百万吨高性能聚丙烯树脂的需求,具有巨大的市场前景,经济效益和社会效益显著。

致谢:湖南大学、中国汽车工程研究院、中国第一汽车集团公司、浙江吉利控股集团有限公司和江南模塑科技股份有限公司等单位的老师参加了本课题的研究工作,一并表示感谢。

参考文献:

[1] 李平, 韩琛, 汪家宝. 塑料工业, 2011, 39(S1): 26~29.

[2] Li R, Zhang X, Zhao Y, Hu X, Zhao X, Wang D. Polymer, 2009, 50(21): 5124~5133.

[3] Li R, Zhang X, Zhou L, Dong J, Wang D. J Appl Polym Sci, 2009, 111(2): 826~832.

[4] Yamaguchi M, Miyata H. Macromolecules, 1999, 32(18): 5911~5916.

[5] Bensason S, Nazarenko S, Chum S, Hiltner A, Baer E. Polymer, 1997, 38(15): 3913~3919.

- [6] McNally T, McShane P, Nally G M, Murphy W R, Cook M, Miller A. *Polymer*, 2002, 43(13): 3785~3793.
- [7] Da Silva A L N, Tavares M I B, Politano D P, Coutinho F M B, Rocha M C G. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(10): 2005~2014.
- [8] Bensason S, Minick J, Moet A, Chum S, Hiltner A, Baer E. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1996, 34(7): 1301~1315.
- [9] Cecchin G, Morini G, Pelliconi A. *Macromol Symp*, 2001, 173(1): 195~209.
- [10] Galli P, Collina G, Sgarzi P, Baruzzi G, Marchetti E. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(9): 1831~1837.
- [11] Galli P, Vecellio G. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(8): 1287~1336.
- [12] Galli P. *Prog Polym Sci*, 1994, 19(6): 959~974.
- [13] Galli P, Haylock J C, DeNicola A. *Macromol Symp*, 1995, 100: 95~100.
- [14] Galli P, Haylock J C. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1992, 63: 19~54.
- [15] Cecchin G, Morini G, Pelliconi A. *Macromol Symp*, 2001, 173(1): 195~210.
- [16] 牛慧. 高性能/功能化聚烯烃的聚合制备研究: 新型聚丙烯釜内合金及反应性聚丙烯. 北京: 中国科学院研究生院, 2008.
- [17] 义建军, 崔春明, 李华姝, 尹宝作, 张建颖, 郎笑梅, 吴林美. CN 200710118854. X. 2007.
- [18] 义建军, 尹宝作, 崔春明, 李志飞, 崔亮, 李华姝, 黄伟欢, 张建颖, 王莉. CN 200810226206. 0. 2008.
- [19] Resconi L, Piemontesi F, Camurati I, Sudmeijer O, Nifant'ev I E, Ivchenko P V, Kuzmina L G. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(10): 2308~2321.
- [20] Alt H G, Köppl A. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1205~1222.
- [21] Kaminsky W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(16): 3911~3921.
- [22] Prieto Ó, Perena J M, Benavente R, Cerrada M L, Pérez E. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203(12): 1844~1851.
- [23] Thomas C Y. *Polym Eng Sci*, 2001, 41(4): 656~671.
- [24] Collina G, Braga V, Sartori F. *Polym Bull*, 1997, 38(6): 701~705.
- [25] Collina G, Pelliconi A, Sgarzi P, Sartori F, Baruzzi G. *Polym Bull*, 1997, 39(2): 241~247.
- [26] 董金勇, 朱博超, 韩志超, 张长军, 牛慧, 韦绍义. CN 200510134356. 5. 2005.
- [27] Mirabella J F M. *Polymer*, 1993, 34(8): 1729~1735.
- [28] Zacur R, Goizueta G, Ciapiati N. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(5): 921~929.
- [29] 杜兆芳, 高春燕, 董灿君, 曹建飞. *纺织学报*, 2006, (5): 94~96.
- [30] 胡瑞华, 胡魁华, 宋帮才. *汽车工艺与材料*, 2007, (3): 61~63.
- [31] 曲丽君. *产业用纺织品*, 2002, 20(143): 36~39.

Study on Key Technologies for Singleness of Automobile-used Polyolefin Materials

HU Xu-teng^{1*}, ZHAO Xu-tao¹, DONG Jin-yong², YI Jian-jun¹

(1. *PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 100195, China;*

2. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: This paper reviewed the achievements in catalyst preparation, polymerization technology design, structure-property correlation and practical application of PP in-reactor alloys. The basic PP in-reactor alloys ranging from high rigidity to high toughness were successfully produced in the pilot experimental device for PP, which was catalyzed by the modified Ziegler-Natta catalyst with the addition of novel sulfonyl electron donor or Ziegler-Natta/metallocene complex catalyst. A series of automobile-used PP special materials, obtained by blending the basic resins with additives or natural fibers, were used to prepare typical automobile components. The molding technology and practical application of the automobile components were systematically investigated.

Key words: PP in-reactor alloys; Singleness; Preparation of catalyst; Pilot experimental device; Molding and application