

高性能注塑聚丙烯专用料的开发

郭晓东*

(国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

摘要:在 Innovene 气相工艺聚丙烯(PP)生产装置上采用氢调法生产技术,优化聚合、挤压工艺,成功试生产出均聚注塑聚丙烯树脂,通过实验研究进一步发现,Hyperform HPN900ei 助剂的加入明显提升了聚丙烯(PP-2)的光学性能、力学性能及热性能,与普通的 Z30S 均聚料相比,这种高性能注塑聚丙烯物性指标优越、外观更漂亮、加工性更好。

关键词:聚丙烯;氢调法;Innovene 气相工艺;助剂

中图分类号:TQ317

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0215-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.045

Development of high performance polypropylene for injection

GUO Xiao-dong*

(Xinjiang Chemical Company Limited, CHN Energy, Urumqi 831400, China)

Abstract: The hydrogen-regulating technology is employed in an Innovene gas-phase polypropylene (PP) production plant. Homopolymer injection molding polypropylene resin is successfully produced via optimizing the polymerization and extrusion process parameters. It is further found through experimental study that the optical, mechanical and thermal properties of polypropylene (PP-2) are significantly improved by adding Hyperform HPN900ei additives. Compared with ordinary Z30S homo-polymer, PP-2 has superior physical properties, more beautiful appearance and better processability for injection.

Key words: polypropylene; Innovene gas phase process; additives

聚丙烯(polypropylene, PP)作为塑料行业产量和消费量最大的通用塑料之一,广泛应用于家居、包装、改性等领域^[1-4]。近几年来国内聚丙烯产能和消费量保持快速增长,2019年国内聚丙烯产能达到2 500万t,且今后几年内新产能将持续投放市场,产能面临严重过剩。

国家能源集团神华新疆化工有限公司作为国内煤制烯烃的领军企业,顺应市场变化,始终将新产品开发放在重要位置,公司年产68万t/a的煤制烯烃项目自2016年投产运行以来,致力于提高产品性能,优化产品牌号的研究开发中。本工作在现有的Innovene气相工艺PP生产装置^[5]上,克服现有生产技术的瓶颈,成功试生产出MFR为30g/10min的均聚注塑聚丙烯,并通过实验研究了助剂体系对聚丙烯树脂的性能影响。

1 研制开发

1.1 产品质量指标的确立

根据聚烯烃加工企业市场需求和现已开发生产牌号积累的经验,在INEOS的Innovene气相法PP生产装置上采用氢调法开发高性能均聚注塑聚丙烯专用料,参考国内外同行生产的专用料性能特点,确

定了专用料质量指标(见表1)。

表1 专用料质量控制指标

分析项目	控制指标 (出厂)	检测标准
颗粒外观		
色粒/(个·kg ⁻¹)	≤20	SH/T 1541—2006
黑粒/(个·kg ⁻¹)	0	SH/T 1541—2006
大粒和小粒/(g·kg ⁻¹)	≤20	SH/T 1541—2006
等规指数/%	≥95.0	GB/T 2412—2008 和 SH/T 1774—2012
熔体质量流动速率(MFR)/ [g·(10 min) ⁻¹]	30±10	GB/T 3682—2000
拉伸屈服强度/MPa	≥35	GB/T 9341—2008
弯曲模量(Ef)/MPa	≥1500	GB/T 9341—2008
黄色指数	≤4.0	HG/T 3862—2006
雾度	≤25	SH/T 1541—2006

1.2 工艺路线的选择

高性能注塑聚丙烯常见的生产方法有过氧化物降解法及氢调法等,通常聚合反应生产的粉料输送至后系统挤压造粒系统,添加定量的降解剂、复配助剂后高温熔融挤压造粒,其中熔融指数(MFR)通过降解剂加入量可以方便控制,然而粒料中降解剂的

收稿日期:2020-05-18;修回日期:2021-02-01

作者简介:郭晓东(1984-),男,硕士,高级工程师,从事煤制烯烃、聚烯烃的技术指导工作,通讯联系人,xiaodong.guo.z@chnenergy.com.cn。

残留影响成型加工性能,如制品发黄、在使用中散发异味等,限制了应用范围。氢调法则是在聚合反应阶段在气相丙烯中加入一定量的 H_2 (链转移剂)用于控制 MFR,与降解法相比,MFR 对 H_2 敏感,用量少,且无气味,是一种经济环保的工艺生产方法^[6]。目前已在 PP 生产装置采用氢调法先后成功产出 S1003、K8003、K1860、K4860 等多种牌号 PP 产品,在氢调法工艺生产技术上积累了一定的生产经验。

1.3 生产装置简介

国家能源集团神华新疆化工有限公司 45 万 t/a 的 PP 生产装置采用 INEOS 的 Innovene 气相聚合工艺,聚合反应系统采用 2 个气相带搅拌器的卧式反应器,结构设计独特,接近活塞流,产品牌号转换比全混釜式或流化床式反应器快,过渡料少,这样可以提高产品的性能,有效缩短产品牌号转换的时间;尾气回收系统采用膜分离技术,有效回收排放气中的丙烯和氮气,具有简单实用、绿色节能的特点;挤压造粒系统具有操作简易、生产的粒料外观以及质量均一等优点。整个 PP 生产工艺流程简图如图 1 所示,主要以丙烯、乙烯、 H_2 等为原料,在催化剂体系的作用下通过自聚或共聚生产出均聚物、无规物、抗冲共聚物等多种牌号产品。

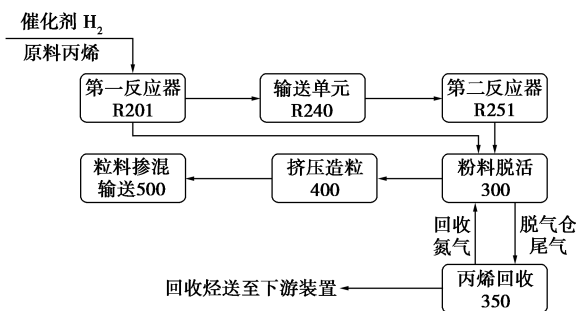


图 1 聚丙烯生产工艺流程

2 工业生产

2.1 聚合工艺生产

结合生产经验,选用 SAL 催化剂为主催化剂,助催化剂选用三乙基铝(TEAL),外给电子体选用硅烷(DIBDMS),合理设置催化剂体系的 Al/Mg、Al/Si 比例(聚合主要工艺控制参数见表 2),以丙烯为单体采用氢调法进行聚合反应生产,考虑到均聚注塑聚丙烯 MFR(30 g/10 min)在中高熔指范围内,为保证聚合反应体系温度、压力无较大波动,平稳生产,一方面,向反应器中缓慢加入 H_2 ,避免不凝气体

富集在气相反应器顶部,另一方面,密切关注聚合体系中的 2 台换热器(E206/E256)回水流量,保证反应体系撤热能力正常。另外,对于聚合后的粉料及时查看是否出现块料、片料、粉料发黏等异常现象,相应调整三剂比例,必要时采取更换催化剂体系等方式改善。在氢调初始阶段,同时向 2 台反应器补入 H_2 ,提高一反、二反 H_2/C_3 ,每小时取样分析 R1 MFR、R2 MFR,随后根据分析结果,调整 R201 和 R251 的 H_2 浓度,直到 SC301 粉料的 MFR 达到企业技术指标后, H_2 用量维持相对稳定注入。

表 2 主要工艺控制参数

主要工艺参数控制	反应器压力/MPa	反应器温度/℃	反应器料位/%	脱气仓料位/%	Al/Mg (摩尔比)	Al/Si (摩尔比)
指标范围	2.2±0.1	66±8	77±8	65±20	4	4

在首次试生产高性能均聚注塑 PP 粉料中,反应温度控制在 66℃ 左右,反应压力控制为 2.2 MPa,反应器料位控制在 75%,整个聚合生产过程较为平稳,未产生大量的无规物,未出现结块、发黏、堵塞管线设备的情况,粉料的 MFR 分布在 30 g/10 min 左右。

2.2 挤压造粒工艺生产

从气相卧式反应器聚合生成的粉料,经过脱气、脱挥发后输送至后系统挤压造粒单元加入复配助剂后经挤出机挤出造粒。后系统中需结合产品状况及挤压机运行情况,不断优化调整挤压机各项运行参数,包括调节挤压机筒体温度、模板温度等;适宜调节挤压机节流阀开度和切粒水温度;另外要根据在线融指情况,适当调节筒体温度与模板温度,最终确保粒子形状正常。在高性能均聚注塑聚丙烯试生产中,分别试生产了 2 批 PP 粒料(PP-1、PP-2),其中 PP-1 采用普通助剂体系,PP-2 采用含有 Milliken 公司提供的 Hyperform HPN900ei 助剂体系^[7]。

3 结果与讨论

添加助剂作为聚丙烯材料改性的一种方式,灵活性好、简单易操作,是目前最活跃、最有效的改性方法之一,如添加适宜的成核剂可以改善 PP 高分子的结晶速度、晶体形式^[8],进而改善材料的力学性能、热性能等,为此,进一步对试生产的 2 批聚丙烯树脂各项性能进行了表征分析。从中抽取的几批样品外观、熔融指数 MFR、等规度等基础物性如表 3。

表3 PP-1及PP-2的基础物性数据表

批次	色粒/ (个·kg ⁻¹)	黑粒/ (个·kg ⁻¹)	大粒和小粒/ (g·kg ⁻¹)	MFR/[g· (10 min) ⁻¹]	等规 指数/%
指标	≤20	0	≤20	30±10	≥95%
PP-1-1	3	0	0.09	28	96.0
PP-1-2	1	0	0.05	27	96.2
PP-1-3	2	0	0.06	32	94.0
PP-2-1	1	0	0.03	30	96.6
PP-2-2	3	0	0.01	29	96.5
PP-2-3	1	0	0.01	31	96.7

由表3可知,2批粒料的色粒、大小粒以及黑粒等外观良好,均明显低于控制指标;由于氢调法的精确调控,熔融指数也分布在控制指标范围内;PP等规指数是反映树脂中无规物含量的指标,等规指数高,则材料中无规物含量低,树脂的弯曲弹性模量高,在本次聚合反应生产中,通过合理优化调整 Al/Si 比例,确保了适宜的等规度。

3.1 光学性能的影响

PP 作为半结晶聚合物,在熔融冷却过程中会产生较大的球晶,结晶速度慢,而成核剂的加入明显促进了异相成核,球晶尺寸减小,分布更均匀,进而改善材料的光学性能^[9-10]。从表4中明显看出,加入 Hyperform HPN900ei 成核剂后,雾度有了明显降低,光泽度有了改善,黄色指数也有所降低。可见成核剂的加入使得样品光学性能有所提升,制品呈现浅蓝色,可使聚丙烯制品更美观。

表4 成核剂对PP光学性能的影响

试样	雾度	光泽度	黄色指数
PP-1	49.76	96.98	0.21
PP-2	23.98	114.60	-4.47

3.2 力学性能的影响

对样品力学性能的影响见表5,从表中可以看出,成核剂 Hyperform HPN900ei 对样品弯曲模量的提高最为显著,提升幅度达到 18.2%。常温简支梁缺口冲击强度略有提高,拉伸屈服强度提高 12.4%。成核剂的加入通常会降低冲击强度,但是 Hyperform HPN900ei 成核剂可以略微提高冲击强度,说明具有优异的刚韧平衡性。该成核剂提高了材料的结晶速率,阻碍了降温过程中聚合物熔体的松弛,球晶和晶粒内外产生大量的带状链分子结构,将球晶和晶粒相互连接,产生了更多的缠结作用,同时由于 Hyperform HPN 成核剂的取向结晶方向和传统成核剂不同,有可能形成网状结晶结构,从而提高聚丙烯的冲击强度。此外,成核剂的加入,晶区球晶

尺寸细化,分布更均匀,在拉伸过程中,结晶束缚了大分子的移动,提高了材料抵抗变形的能力,从而提高材料的拉伸屈服强度^[11-13]。

表5 成核剂对样品力学性能的影响

试样	弯曲模量/ MPa	简支梁缺口冲击强度 (23℃)/(kJ·m ⁻²)	拉伸屈服强度/ MPa
PP-1	1536	1.66	37.44
PP-2	1815	1.82	42.07

3.3 热性能的影响

表6表明 Hyperform HPN900ei 成核剂提高了结晶温度 7℃,热变形温度 10℃,半结晶时间大幅缩短。结晶温度提高可以使得高分子链段在运动能力更强的情况下结晶,促进结晶度的提高,结晶更规整。随着结晶度的提高,结晶分布更均匀,热变形温度也会上升,从而提高产品的耐热性。半结晶时间的大幅缩短表明成核剂加快了 PP 的结晶速率,可有效缩短注塑时冷却成型时间,缩短制品的成型周期,提高生产效率,降低碳排放。

表6 成核剂对PP热性能的影响

试样	结晶温度/℃	热变形温度/℃	半结晶时间/min
PP-1	119	92.4	>20
PP-2	126	102.4	0.99

3.4 收缩率的影响

从表7中可以看出,PP-1的纵向、横向收缩率分别是 1.47、1.52,PP-2的纵向、横向收缩率分别是 1.51、1.54,说明成核剂的加入对收缩率影响很小。PP 粒料在注塑成型过程中无需修改模具、调整工艺参数。另外 PP-2 的两向收缩率基本接近,说明在成型加工过程中可有效避免制品出现翘曲现象,进一步提高制品的质量稳定性。

表7 成核剂对PP收缩性能的影响

试样	纵向收缩率	横向收缩率
PP-1	1.47	1.52
PP-2	1.51	1.54

4 结论

在 Innovene 气相工艺 PP 生产装置上采用氢调法成功生产出均聚注塑聚丙烯,进一步通过实验研究发现,Hyperform HPN900ei 助剂体系的加入明显改善聚丙烯(PP-2)的光学性能、力学性能及热性能,其中透明度和光泽度有了明显提升,雾度有所

(下转第 223 页)

4 结论

(1) 针对闭式混合冷剂组成配比困难、运行调节复杂等现状,提出了制冷剂来源于天然气的开式制冷循环工艺,避免了混合冷剂组分配比优化的复杂性,开式制冷工艺仅需控制分离温度等参数来调节混合冷剂组分;避免了原料气气质及运行工况条件变化牵扯到的混合冷剂重新配比及优化等烦琐步骤。

(2) 开式混合冷剂制冷循环操作方便、简单灵活,只需根据气质条件调节原料气预冷分离温度和预冷分离器液相分流比来满足换热过程中的冷热物流温位匹配,调节能力较强;开式混合冷剂制冷的冷剂组分来源于天然气自身,既不会造成混合冷剂的浪费,也不需要单独建立冷剂储存罐,节省投资成本。

(3) 对闭式和开式混合冷剂制冷循环工艺进行热力学分析发现,开式混合冷剂制冷循环能耗及焓损失都略低于闭式混合冷剂制冷循环,具有一定的节能作用。

(4) 提出的开式混合冷剂制冷工艺比较适合于超富气质的原料气,且对处理量变化的适应性较强,故该改进工艺可用于低压超富气(低压油田伴生气)的其他乙烷回收流程,值得推广应用。

参考文献

[1] 国家发展和改革委员会资源节约和环境保护司.GB/T 2589—

(上接第 217 页)

下降,弯曲模量和拉伸屈服强度分别提升了 300、5 MPa,结晶温度提升了 7℃,热变形温度提升了 15℃,各向收缩率比较均一,且与普通的均聚料 Z30S 相比^[14-15],物性指标优越、外观更漂亮、加工性好。均聚注塑聚丙烯的成功试生产为聚烯烃生产企业今后大规模稳定生产和产品牌号性能的优化提供了一定的参考价值。

参考文献

[1] Busico V, Cipullo R. Microstructure of polypropylene [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(3): 443-533.
 [2] Moore E P. *Polypropylene handbook* [Z]. Munich: Hanser, 1996.
 [3] Galli P, Vecellio G. Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42, 396-415.
 [4] 洪定一. 聚丙烯—原理、工艺与技术 [M]. 2 版. 北京: 中国石化出版社, 2011.
 [5] 包璐璐, 韩李旺, 杨廷杰, 等. 聚丙烯生产工艺技术及其产品进

2008. 综合能耗计算通则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [2] SY/T 6331—2013. 气田地面工程设计节能技术规范 [S].
 [3] 杨雨林, 陈小榆, 何杰, 等. 乙烷回收改进流程用能分析 [J]. *石油与天然气化工*, 2019, 48(4): 61-68.
 [4] 王强, 邓寿禄. 设备与工艺过程的用能分析及节能途径 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.
 [5] 全国能源基础与管理标准化技术委员会. GB/T 14909—2005. 能量系统焓分析技术导则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
 [6] Shin J, Yoon S, Kim J K. Application of exergy analysis for improving energy efficiency of natural gas liquids recovery processes [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 75: 967-977.
 [7] Chen J, Havtun H, Palm B. Conventional and advanced exergy analysis of an ejector refrigeration system [J]. *Applied Energy*, 2015, 144: 139-51.
 [8] Tirandazi B, Mehrpooya M, Vatani A, et al. Exergy analysis of C₂ recovery plants refrigeration cycles [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89: 676-89.
 [9] Jiang Hong, Zhang Shijian, Jing Jiaqiang, et al. Thermodynamic and economic analysis of ethane recovery processes based on rich gas [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 148: 105-119.
 [10] Azhar M, Siddiqui M A. Exergy analysis of single to triple effect lithium bromide-water vapour absorption cycles and optimization of the operating parameters [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 180: 1225-46.
 [11] Ust Y, Arslan F, Ozsari I, et al. Thermodynamic performance analysis and optimization of DMC (Dual Miller Cycle) cogeneration system by considering exergetic performance coefficient and total exergy output criteria [J]. *Energy*, 2015, 90: 552-559.
 [12] Mashhadi, Somaye, Maddah, et al. Investigation of various feed conditions on NGL recovery plant energy and exergy performance: A case study [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 22: 83-89. ■
 [13] 展 [J]. *广州化工*, 2019, (14): 14-16.
 [6] 胡清, 秦永宁, 马智, 等. 细旦丙纶专用聚丙烯生产工艺的优化 [J]. *石油化工*, 2005, 34(11): 36-39.
 [7] 美利肯 Hyperform HPN 聚丙烯成核剂获 UL 认证 [J]. *塑料工业*, 2019, 47(11): 82.
 [8] Sun M M, Gao D L, Zhang H B, et al. Toughening effects of nucleating agent on impact polypropylene copolymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(17): 8705-8713.
 [9] 张跃飞, 辛忠. 聚丙烯透明成核剂的开发与进展 [J]. *中国塑料*, 2002, (10): 11-15.
 [10] 王克智, 李训刚, 代燕琴. 成核剂与聚烯烃的结晶改性 [J]. *中国塑料*, 2001, (11): 3-7.
 [11] 黄兆阁, 冯绍华, 邱桂学, 等. 成核剂对聚丙烯结晶形态和力学性能的影响 [J]. *塑料工业*, 2003, (5): 41-42.
 [12] 董莉, 李丽, 段宏义, 等. α 成核剂对聚丙烯力学性能与结晶性能的影响 [J]. *合成树脂及塑料*, 2019, 36(2): 53-56.
 [13] 马文辉, 陈旭, 韩振刚, 等. 聚丙烯成核剂研究进展 [J]. *合成材料老化与应用*, 2017, 46(3): 114-118.
 [14] 魏晓峰, 胡涛. 聚丙烯 Z30S 专用料的开发与工业化生产 [J]. *中国高新技术企业*, 2011, (7): 53-54.
 [15] 李佰章. DQC 催化剂在 Z30S 生产中的应用 [J]. *中国石油和化工*, 2012, (7): 37-38. ■