

# 高压管式法工艺中反应条件对低密度聚乙烯产品浊度的影响

闫琇峰<sup>1</sup>, 宋家瑞<sup>2</sup>

(1. 中国石油大庆石化分公司塑料厂, 黑龙江 大庆 163714;

2. 中国石油大庆石化分公司化工二厂, 黑龙江 大庆 163714)

**摘要:** 阐述了高压低密度聚乙烯(LDPE)产品的光学性质受其分子质量和密度的影响, 长链大分子质量的聚合物使产品产生粗糙的、低光泽的表面, 较高密度的聚乙烯含有或多或少的光散射的大结晶区, 造成雾状的表面。通过研究高压管式法反应器技术中反应温度、反应压力、调整剂对产品浊度的影响, 并在工业生产中进行试验, 从而说明通过改变工艺中的反应参数, 在不改变产品其他性能情况下有效地降低了产品的浊度。

**关键词:** 高压管式法; 调整剂; 浊度

中图分类号: TQ325.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)09-0078-03

## Effects of reaction conditions on haze of LDPE product by high pressure tubular process

YAN Xiu-feng<sup>1</sup>, SONG Jia-rui<sup>2</sup>

(1. Plastic Plant, Daqing Petrochemical Company, CNPC, Daqing 163714, China;

2. the Second Chemical Factory, Daqing Petrochemical Company, CNPC, Daqing 163714, China)

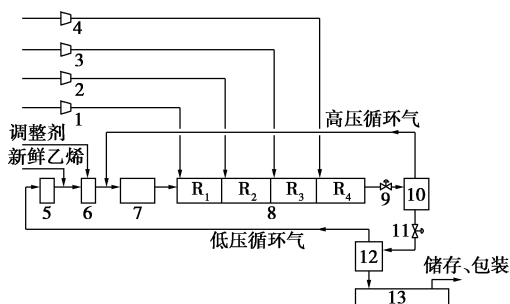
**Abstract:** The influence on the LDPE product optic character of the molecular weight and density is indicated, the long-chain polyethylene can make the surface coarse and low luster, while higher density polyethylene contains crystal area, big or small, bring about the reeky surface. Through analyzing the influence on the haze of LDPE product with high pressure tube of reaction parameters like pressure, temperature and modifier quantity, and combining with the industrial practice, the haze of the LDPE product could be decreased by adjusting the reaction parameters, and the other performance of the product has no change.

**Key words:** high pressure tubular process; modifier; haze

中国石油大庆石化公司塑料厂 20 万 t/a 高压低密度聚乙烯装置设计采用德国 Basll 公司 LUPOTECHT<sup>®</sup> 专利技术, 由意大利 TECNIMONT 公司承建, 于 2005 年 7 月建成投产。装置以乙烯为主要原料, 醋酸乙烯(VA)为共聚单体, 以过氧化物为引发剂, 丙烯或丙醛为分子质量调整剂, 反应类型属于自由基聚合反应。该技术采用乙烯单点进料、过氧化物四点注入的脉冲式管式反应法工艺, 生产高压低密度聚乙烯产品, 合同引进牌号 16 个, 其中通用树脂 3 个, 专用树脂 9 个, EVA 树脂 4 个, 年操作时数为 8 000 h, 最大单程转化率为 35%。整个装置由原料储存、压缩、聚合、挤压造粒、热水、高低压循环气处理、引发剂配制注入、VA 精制及回收、液压油、阀门实验站、冷冻站、产品混合、包装及储存等单元组成。

## 1 工艺流程及说明

装置的工艺流程简图如图 1 所示。



1, 2, 3, 4—原料注入泵; 5—一次压缩机辅机; 6—一次压缩机;  
7—二次压缩机; 8—反应器; 9—脉冲阀; 10—高压分离器;  
11—产品阀; 12—低压分离器; 13—挤压机

图 1 高压低密度聚乙烯工艺流程简图

从界区来的压力约为 2.0 MPa 的新鲜乙烯与辅机压缩的气体一同进入一次压缩机入口, 调整剂进入其 I 段, 经三级压缩气体压力达 25 MPa 后, 进入二次压缩机进一步压缩, 经二级压缩后出口压力约为 260 MPa, 然后进入反应器, 在引发剂的作用下

开始聚合反应,经脉冲阀脉冲出料,进入高压分离器进行分离,产品进入低压分离器,未反应的乙烯经高压循环气处理后回到二次压缩机入口,产品在低压分离器内进一步分离后,聚乙烯进入挤压机挤出造粒后送储存、包装工段,分离出的乙烯气经低压循环气处理后进入辅机。

## 2 浊度的影响因素

LDPE 产品的光学性质受分子质量和密度的影响。长链大分子质量的聚合物使产品产生粗糙的、低光泽的表面;较高密度的聚乙烯含有或多或少的光散射的大结晶区,造成雾状的表面<sup>[1]</sup>。所以产品的浊度主要是受以下 3 方面的影响。

### 2.1 反应温度

反应温度主要对聚合物的分子质量有影响,其中平均聚合度  $X_n$  按式(1)计算:

$$X_n = K_p/2(fK_iK_t) \cdot [M]/[I]^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中  $X_n$  为平均聚合度,  $K_p$  为链增长反应速率常数,  $[I]$  为引发剂浓度,  $[M]$  为单体浓度,  $K_i$ 、 $K_t$  分别为链引发及链终止反应速率常数,  $f$  为引发效率常数。

式(1)说明温度升高,平均聚合度降低,分子质量减小,熔体流动速率增大,所以用丙醛作共聚单体及分子质量调整剂时,由于丙醛的链转移常数比丙烯大许多,同时因羰基作用强烈,反应放热量增加,因此随着丙醛注入量的增大,为维持融体指数稳定,就要使反应温度低于用丙烯生产某种牌号的产品时的反应温度。另外过高的反应峰会降低过氧化物效率,反应温度高低主要取决于引发剂氧的投入量,可适当减小引发剂的注入量来降低反应温度<sup>[2]</sup>。

### 2.2 反应压力

在 LDPE 生产控制中,主要用反应压力来控制产品的密度,因丙醛参与聚合反应,在大分子链上引入乙基支链,增加了短链支化度,使 LDPE 产品的密度降低,其中短链支化度 A 见式(2):

$$A = R_d/R_p = K_d[R \cdot]/K_p[R \cdot][M] = K_d/(K_p \cdot 1/[M]) \quad (2)$$

式(2)中  $K_d$  为短支链生成速度常数,  $K_p$  为链增长反应速率常数,  $[M]$  为单体的摩尔浓度,  $[R \cdot]$  为活性自由基浓度。

由式(2)可知,反应压力升高,单体的浓度增加,可以使短链支化度减小,使聚合物大分子链之间的空间位阻减小,从而提高密度。可见为保证其密度不变,用丙醛作调整剂生产某种牌号的产品时,可以适当提高反应压力,来补偿由于乙基支链的引入而导致产品密度的下降。

长支链是由链增长活性自由基向聚合物大分子链转移形成的,长链支化度见式(3)。

$$\text{长链支化度} = K_b/K_p \cdot [\text{聚合物}]/[M] \quad (3)$$

式(3)中  $K_b$  为长支链生成反应速率常数,  $[\text{聚合物}]$  为聚乙烯浓度,  $[M]$  为单体的摩尔浓度,  $K_p$  为链增长反应速率常数。由式(3)可知,随反应压力增加,  $[M]$  乙烯单体浓度增加,可以使长支链支化度减小,因长支链大分子聚合物中形成球晶,从而可以减少聚合物中球晶的含量,降低浊度,改善聚合物光学性能<sup>[2]</sup>。

### 2.3 调整剂

调整剂对产品浊度的影响见式(4)。

$$1/K_n = C_p[O]^{-1/2}/[M] + C_m + C_a[O]/[M] + C_b[b]/[M] \quad (4)$$

式(4)中,  $K_n$  为平均聚合度,  $C_p$ 、 $C_m$ 、 $C_a$ 、 $C_b$  分别为正常反应、向单体转移、向引发剂转移、向调整剂转移系数,  $[O]$ 、 $[M]$ 、 $[b]$  分别为引发剂、乙烯、丙醛浓度<sup>[3]</sup>。

由式(4)可知,引发剂浓度与调整剂丙醛浓度对分子质量的影响趋势是相同的,因此在保证分子质量(或熔体流动速率值)不变时,较低的调整剂浓度可投入较多的引发剂。原设计在生产 1810D 牌号产品时只用丙烯作调整剂。丙烯在乙烯聚合中的链转移常数为 0.0122,而丙醛为 0.33,丙醛在乙烯聚合中的链转移能力相当于丙烯的 27 倍<sup>[1]</sup>,所以使用丙醛和丙烯混合作调整剂能够大大降低聚合反应中的调整剂浓度。

(上接第 77 页)

- [2] 神保元二. 粉碎[M]. 王少儒, 孙成林, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- [3] 沈义俊, 朱昆泉. 新型冲击式超细粉碎机研究[J]. 武汉化工学院学报, 1994(3): 57-61.
- [4] 刘家祥, 何廷树, 夏靖波. 涡流分级机流场特性及分级过程[J].

硅酸盐学报, 2003, 31(5): 486-489.

- [5] 朱瀛波. 卧式高速冲击式超细粉碎及分级设备实验研究[J]. 金属矿山, 1999(2): 25-27.
- [6] 黎国华, 张佑林, 朱昆泉. 内联分级超细粉碎系统研制及其非金属矿应用实践[J]. 非金属矿, 1996(1): 26-33.
- [7] 方莹, 陈传文, 张少明. 超细粉体制备工艺设计与实验研究[J]. 非金属矿, 2002(5): 35-38. ■

### 3 工业生产

2008 年 5 月 24—27 日, 经过精心准备, 该厂 LDPE 2# 装置进行了膜料 1810D 降低浊度的试生产, 共生产 1810D 产品 1 702 t, 熔体流动速率为 0.015~0.022 g/min, 密度为 0.920 g/cm<sup>3</sup>, 生产中采用丙醛与丙烯混合为分子质量调整剂, 生产的产品各项指标均达到了设计要求, 并且达到了国内同类产品的先进水平。

### 4 效果检查

分析检试方法按照相关的国标标准进行, 进行吹膜测试。取样方式为在调整及一定注入量时, 反应稳定 2 h 后在振动筛取样, 因产品的熔体流动速率相近, 因此数据分析有可对比性。

#### 4.1 吹膜测试

产品吹膜测试结果见表 1。

表 1 产品吹膜测试

	熔体流 动速率/ g·min <sup>-1</sup>	最大拉伸 强度/MPa		极限伸 长/MPa		落标 冲击 强度/g	浊度/ %
		TD	MD	TD	MD		
1810D(丙烯)	0.017	17	24	723	186	198	20
1810D(丙烯/丙醛 质量比为 1:1)	0.019	17	23	714	188	187	18
1810D(丙烯/丙醛 质量比为 1:1.5)	0.018	16	18	775	196	170	15
1810D(丙烯/丙醛 质量比为 1:2)	0.200	15	17	699	201	163	14

由表 1 可知, 使用丙醛作分子质量调整剂, 在大分子链中引入长链官能团, 使产品中球晶数量降低, 透光率上升, 浊度下降。经过试验, 在生产过程中丙烯注入量与丙醛注入量质量比控制在 1:1.5, 就可以达到降低浊度的要求。

#### 4.2 丙醛加入量对浊度的影响

从表 1 可以看出, 在大庆 LDPE 2# 装置上使用丙醛与丙烯混合作分子质量调整剂, 丙烯于丙醛注入质量比为 1:1、1:1.5、1:2 时, 其浊度比单独用丙烯时改善非常明显, 因为用丙醛作分子质量调整剂

代替丙烯可在大分子链上形成较多的乙基支链, 使甲基支链及长支链减少, 乙基支链增多, 乙基支链对聚合分子结晶的破坏作用比甲基支链大, 使用丙醛生产的 LDPE 产品比用丙烯生产的 LDPE 结晶度降低, 使聚乙烯大分子不易形成球晶, 结晶度的降低使透射光增加, 由晶格折射而反射的光减少, 则浊度下降。随着丙醛注入量的增加, 其浊度下降已非常有限, 并且从表 1 中可以看出, 随着丙烯与丙醛质量比的增加, 最大拉伸强度有一定的降低, 所以在保证产品其他性能的前提下, 丙烯与丙醛的注入质量比为 1:1.5 时是最合适的。

#### 4.3 混合调整剂对 LDPE 膜料力学性能的影响

从薄膜力学性能测试结果分析, 用混合调整剂生产 LDPE 和单独用丙烯生产 LDPE 的力学性能相近。改变调整剂前后生产的 LDPE 产品的熔融指数、熔流比及密度相近, 说明样品的分子质量、分子质量分布及总支化度相近。因此, 采用混合分子质量调整剂可以保证产品的力学性能, 产品的熔体流动速率相近, 说明产品的加工性能相近, 产品的加工性能没有降低。

### 5 结语

(1) 用丙醛与丙烯混合作分子质量调整剂生产的 1810D 产品光学性能明显优于单独用丙烯生产的产品, 能够满足市场的要求。

(2) 用丙醛与丙烯混合作分子质量调整剂生产的 1810D 产品, 其力学性能和用丙烯生产的产品的力学性能相近, 说明用丙醛与丙烯混合作分子质量调整剂可以保证产品的力学性能, 而且加工应用性能可以得到保证。

(3) 通过使用混合调整剂降低产品的浊度, 方法简单, 应用性较强, 对同类装置具有一定的借鉴意义。

#### 参考文献

- [1] 洪定一. 塑料工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 385.
- [2] 国家医药管理局上海医药设计院. 化工工艺设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 102-114.
- [3] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 146-157.

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 [www.chinapowder.cn](http://www.chinapowder.cn)

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室