

高熔融指数薄壁聚丙烯产品 M600E 的开发与生产

王 蕊 (中韩 (武汉) 石油化工有限公司聚烯烃一部, 湖北 武汉 430000)

摘要: 本文阐述了中韩石化在环管聚丙烯 (STPP) 装置使用氢调法, 通过筛选合适的催化剂, 优化工艺参数突破了装置的生产瓶颈, 直接生产出熔体流动速率为 60g/10min 的高融指薄壁注塑料 M600E。该产品弯曲模量超过 1600MPa, 拉伸屈服应力超过 35.0MPa, 简支梁冲击强度高于 2.0kJ/m²。

关键词: 聚丙烯; 高融指; 薄壁注塑料; 氢调法

1 聚丙烯行业现状及生产工艺介绍

作为全球最大的聚丙烯生产国和消费国, 我国的聚丙烯产能和产量一直保持不断增长的态势。2020 年我国实际投产 14 套聚丙烯装置, 新增供应能力 435 万 t/a, 截至 2020 年末, 我国聚丙烯生产能力已经达到 3298 万 t/a, 首次突破 3000 万 t/a。

2020 年, 我国聚丙烯产量达到 2836 万 t。国内聚丙烯的消费结构稳定, 编织制品消耗量最大, 注塑制品和薄膜制品次之。近年来, 随着外卖和食品包装行业的迅速发展, 人们越来越关注食品卫生和环保, 一次性聚丙烯餐盒、奶茶杯等食品包装容器的市场需求逐步扩大。高熔融指数聚丙烯因其快速成型的优势已成为一种发展趋势, 该产品在生产过程中可采用一模多腔注塑成型, 替代以往的挤压片材再热成型的两次成型工艺技术, 缩短加工成型周期。因此, 除了率先抢占市场的外国生产商, 国内的聚丙烯生产商也越来越关注高熔融指数聚丙烯的开发与生产, 熔融指数大于 45g/10min 的薄壁注塑聚丙烯产量逐年呈增长趋势。

中韩石化 STPP 装置采用中石化国产第二代环管工艺, 采用液相本体聚合法, 串联双环管反应器, 生产能力为 20kt/a, 丙烯即作为聚合单体又作为稀释溶剂来使用, 可生产均聚和无规共聚聚丙烯产品。该装置生产高融指薄壁聚丙烯, 应讨论氢气的加入量, 工艺参数的调整, 等规度的调节对产品性能的影响。

挤压造粒机为日本进口 CMP308 双螺杆同向啮合型混炼机, 聚合物与添加剂经计量进入挤压机, 通过旋转的螺杆对树脂的加压剪切和筒体加热的共同作用, 使树脂熔融挤出, 水下切粒形成粒状聚丙烯产品。

2 高熔融指数薄壁聚丙烯及其开发原理

高熔融指数聚丙烯 (PP) 一般是指熔体流动速率大于等于 45g/min 的聚丙烯树脂产品, 用于注塑成型薄壁制品或改性, 由于其流动性好, 透明性高, 刚性高的特点, 在生产加工过程中可缩短加工周期, 降低加工温度、能耗、具有加工性能好, 冲模容易等优点。

在开发过程中提高聚丙烯熔融指数主要有两种途径: 一是化学降解法, 即在生产过程中加入化学降解剂, 其缺点是: ①由于降解剂氧化自由基的存在, 产品容易发黄、发脆; ②聚丙烯中残留的降解剂在用户使用时可能发生二次降解, 使下游生产过程难以控制; ③降解剂

使制品在使用过程中散发异味, 无法在食品包装等领域的应用。二是氢调法, 氢常用作链转移剂调节聚丙烯的分子量, 因此在聚丙烯生产工艺中可以通过氢加入量来控制产品的熔融指数。这种方法不仅可以降低生产成本, 而且对环境无污染。因此采用氢调法生产薄壁注塑聚丙烯专用树脂是经济环保的生产方法。

3 高熔融指数薄壁聚丙烯的生产过程

3.1 聚合反应工艺条件的确认

薄壁注塑聚丙烯专用树脂的物理特性由产品数均分子量、等规度、分子量分布、等规度和结晶度决定, 在实际生产中, 这些基本物性主要由反应器的操作条件来控制。M600E 的生产相对其他产品的生产难度较大, 因为加氢对提高聚丙烯聚合速率有促进作用, 甚至最高可以提高三倍。反应过程中加入大量氢气会增加环管反应器气相积聚的风险, 造成轴流泵功率波动, 严重时发生汽蚀, 影响装置平稳运行。

为稳定控制产品熔体流动速率, 在生产薄壁注塑聚丙烯专用树脂 M600E 时工艺条件确定见表 1。

表 1 工艺条件

名称	单位	操作条件	
丙烯进料量	t/h	25~27	
		R201	R202
环管压力	MPa	3.74	3.76
环管温度	℃	69~70	69~70
环管密度	kg/m ³	520	540
添加剂种类	-	WH204S WH208S	

3.2 工艺条件及参数的优化

3.2.1 主催化剂的种类

此次生产过程采用的催化剂是 HR 催化剂。HR 催化剂是由中国石化股份有限公司 (简称中国石化) 北京化工研究院开发的一种用于丙烯聚合的钛-镁体系新型高效催化剂。与传统的 DQC 催化剂相比, HR 催化剂具有超高的立构定向性及氢调敏感性。高氢调敏感性可以

保证加入较少的氢气时熔融指数即会大幅提高。同时, HR 催化剂的活性更高(其活性约为 DQC401 的 1.5 倍,)初次加入时适当下调催化剂流量,密切关注预聚合反应器夹套水温,以确保反应平稳。使用 HR 催化剂时装置负荷宜稳定在 26t/h。

3.2.2 聚合反应加氢量的控制

薄壁注塑聚丙烯产品的高融指特性主要是通过改变聚合反应过程中分子量调节剂(H_2)加入量进行调节控制,根据聚丙烯熔体流动速率和氢气浓度之间的关系,来确定目标产品的氢气加入速率。生产过程中熔体流动速率和氢气浓度之间的变化规律如图 1。

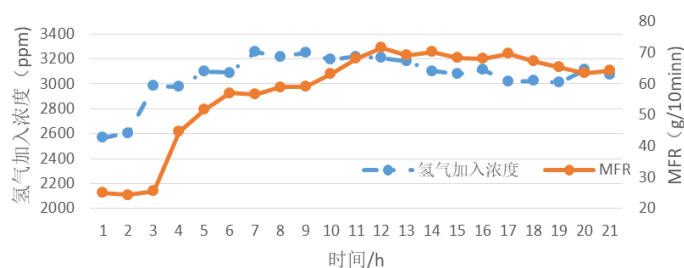


图 1 熔体流动速率和氢气浓度之间的变化规律

生产过程表明:在环管反应器温度为 $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的条件下,当氢气浓度为 3000ppm (即 R201 氢气流量为 4.5~4.7kg/h, R202 氢气流量为 2.2~2.3kg/h) 时,聚丙烯的熔体流动速率可达 60g/10min。

3.2.3 乙烯的加入量

当聚丙烯分子量达到某一数值以上时,结晶度会随分子量的减小而上升,即较小分子量的高聚物更易结晶。在玻璃化温度以上时,结晶度的增加使分子间的作用力增加,因而抗张强度和模量提高,但冲击强度会略有下降。

为适当提高产品韧性,采用乙烯丙烯无规共聚的方法,在丙烯聚合时引入少量乙烯进行无规共聚,使分子链内旋转位阻减小,改变了分子链的柔顺性,使其韧性得以提高而拉伸强度保持在使用允许范围内。第一次生产 M600E 时,在第二反应器 R202 内加入 95~110kg/h 的乙烯(AIC234 控制在 1.0%),可达到加工应用要求,但反应中出现出料阀 LV231 波动较大,影响生产平稳。故在第二次生产中,改为在第一反应器 R201 中加入等量氢气,未造成出料阀波动。

3.2.4 等规度的控制

聚丙烯树脂的等规度是反映树脂中无规物含量的指标,也间接表征了树脂的结晶度。等规度越高,说明树脂中无规物含量越低,树脂的弯曲弹性模量高。一般要求等规度在 96% 以上,等规度的调节主要靠三乙基铝/给电子体(T/D)的比例来调节。要得到高等规度的聚丙烯,需要增加给电子体的用量。生产过程表明,将 T/D 控制在 20 时,即给电子体流量控制在 0.45~0.52kg/h 时,能生产出符合要求的产品。

3.3 挤压造粒工艺的控制

该产品熔融指数高于挤压机设计值(0.5~45g/min),当氢气浓度达到 2500ppm 以上,在线融指仪器超过 45g/min,需及时更换磨损的切刀,加强对产品粒形的检查、及时切换模板,调整挤压机的各项参数。

3.3.1 添加剂种类和比例

添加剂加入可明显提高树脂材料的弯曲模量、拉伸屈服应力、等性能,聚丙烯产品的力学性能主要通过调节添加剂的加入比例进行调整控制。本开发过程采用两种不同种类的复配添加剂 WH204S 和 WH208S。当下料量分别为 1500ppm 和 1000ppm 时,产品性能符合生产需求。

3.3.2 挤压造粒机运行参数的控制

生产过程中对挤压机的主要工艺参数进行了优化调整:其中各段筒体温度调整见表 2,当切粒水温度调整为 50°C ,热油温度保持在 240°C 左右时,能维持挤压机的正常运行。

表 2 挤压机各段筒体温度调整

筒体	第二段	第三段	第四段	第五段	第六段	第七段
温度, $^\circ\text{C}$	185	190	200	200	200	195

4 产品性能指标

本文开发生产的高融指聚丙烯达到质量指标要求,与基础树脂相比弯曲弹性模量、拉伸屈服应力、负荷变形温度大幅提高;主要性能指标见表 3。

表 3 薄壁注塑聚丙烯性能评价

分析项目	产品指标	产品分析数据
熔体流动速率, g/10min	≥ 60	64.0~69.4
拉伸屈服应力, MPa	≥ 35	36.0~36.2
弯曲模量, MPa	≥ 1600	1659~1698
简支梁缺口冲击强度, kJ/m ²	≥ 2.0	2.1~2.3
负荷变形温度, $^\circ\text{C}$	≥ 100	102.8~107.7

5 结语

①采用 HR 催化剂,利用氢调法生产高熔融指数聚丙烯粉料,加入复配成核剂生产薄壁注塑聚丙烯 M600E 的工艺路线可行;②通过调整反应器中氢气的加入量,可较好控制产品的熔体流动速率。环管反应器氢气加入浓度为 3000ppm 时,所生产薄壁注塑聚丙烯树脂 M600E 的熔融指数达到 60g/10min;③通过在反应器中加入少量乙烯,可适当增加 M600E 的韧性,以改善制品发脆的现象。薄壁注塑聚丙烯产品 M600E 满足质量指标要求,可进行规模化生产。