

聚丙烯生产工艺中的产品质量控制

冯丽丽（中国石化燕山石化公司合成树脂厂，北京 102500）

摘要：近年来，聚丙烯制品得到了广泛应用，在满足生活必需品方面也发挥了重要的价值和作用。但是基于聚丙烯制品的成分，生产过程比较复杂，如果没有做好产品生产控制，将会直接影响聚丙烯制品的质量，如果产品不合格，其使用寿命也会降低，其基本的使用性能也有一定的影响。因此，在聚丙烯生产中加强质量控制尤为重要。基于此，本文分析了聚丙烯生产产品质量的控制指标，探讨了控制聚丙烯产品的质量，为生产聚丙烯产品提供一定的参考。

关键词：聚丙烯；生产技术工艺；质量；控制

0 引言

聚丙烯的工业化生产经过了几十年的发展，目前聚丙烯的生产以溶剂、气相等生产工艺为主。但无论工艺如何，对于检验聚丙烯制品指标基本相同，其主要指标包括熔体流动的速率、密度、相关力学性能、分子量分布等特征。在聚丙烯制品的生产中，需要对这些方面的质量进行控制，以确保聚丙烯生产质量符合国家规定相关的标准。

1 聚丙烯概述及生产工艺

随着技术的发展，以聚丙烯弹性体形式为基础的聚丙烯得到广泛的应用，它们的性能与常规 PP 相似。作为 PP 生产的副产品，无规 PP 能起到良好的增粘性，常用于胶粘剂生产。随着科学技术及其应用的不断发展，技术人员通过分析其小分子和聚丙烯三维特性，发现了半等规、立体镶嵌以及等规嵌聚丙烯的化学结构。由于聚丙烯结构复杂，按照通俗的说法由四个部分组成，通过活化、链引发、链增长和链终止形成。在实际乙烯与丙烯的共聚反应中，常以丙烯为反应主体，而活性中心与乙烯发生反应。在该反应中，乙烯处于最佳状态，由于单体活性降低，在首个聚合反应器中会形成一定的聚合物，而在第二个反应器中会形成乙烯和丙烯聚合物。随着技术的发展，目前的聚丙烯生产已经从单一的溶液和悬浮发展到体积、气相组合工艺。主要包括溶解法与悬浮法。对于聚丙烯生产的初期工艺，由于其成本高、流程复杂，传统工艺被逐渐淘汰。随着技术的发展，新工艺的出现促进了化学催化剂和聚合技术的全面发展。基于其自身操作简单，气相法被广泛使用。我国主要采用气相法生产聚丙烯，气相法包括 Novolen 气相法、Unipol 气相流化床法、Innovene 气相等。与其他工艺相比，气相工艺具有使用成本低，而且生产安全性能更高。

2 聚丙烯生产产品关键参数控制

2.1 表观密度

表观密度是聚丙烯化合物重量与其体积比值，表观密度越大，其堆积密度越低，包装运输越方便。表观密度它直接反映了聚合物形状和其流动性。通常情况吓表

观密度越高，其流动性越好，加工容易就越高。聚丙烯物质的表观密度与颗粒表面性能有直接关联。如颗粒呈球形，其表观密度越高；粒度更宽，其表观密度也会显示得更高。聚丙烯粒度外形取决于催化剂的性能，如果催化剂颗粒性质良好、球形且尺寸均匀时，聚丙烯颗粒也具有好的形状和均匀尺寸。催化剂对产品粒径起着重要的作用，应选择颗粒形状良好和均匀的催化剂，以改善聚丙烯颗粒形状，提升聚丙烯聚合物的表观密度。催化剂产品通常为不规则聚合物，表观密度一般在 $300\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右，而 SHACTM601 催化剂为比较规则且成球形状。选择良好形态的催化剂，能有效改善聚丙烯颗粒分布及其形态，提高聚丙烯的密度。由于颗粒性能与颗粒表面有粘性相关。当颗粒非常粘时，且流动性弱，无法有效测量表观密度。聚合物粉体粘性是由于其等规度低造成的。因此，必须从提高聚丙烯生产产品的等规度开始，克服颗粒的粘性，以有效提高聚丙烯化合物的表观密度。需要明确聚丙烯生产中的法规要求，在可接受的范围内提高催化剂的选择性，提高聚合物等规性能。由于活化剂能消除原料的杂质，提高催化剂物质的控制力。所以，在聚丙烯化合物生产过程中，适当增加活化剂能影响聚丙烯等规值。活化剂的用量需要有一定的限制，应相应增加活化剂的用量。在正常情况下，聚丙烯中含有杂质，影响催化性能，降低聚合物产品等规性能。因此，聚丙烯生产原料必须进行净化，以去除一氧化碳和氮氧化物等。

2.2 熔体流速

熔体流动速率，它指的是在给定温度和负荷下，每 10min 内通过基体的化合物重量。MFR 能反映聚熔体的流动性，决定了化合物产品的可制造性。如果 MFR 越高，产品的流动性则越好，而其可塑性也就越强。聚丙烯按 MFR 分类，生产中要严格控制 MFR 聚丙烯用量。而 MFR 会受到反应器中 H_2/C_3 比率，以及过氧化物量的影响。同时化学反应温度、催化剂性能以及供体类型参数等对 MFR 影响则较小。当技术人员向聚合反应中，加入 H_2 同时切割聚丙烯调节其分子量分布，该方法被称为氢调节。反应器中 H_2/C_3 比率如果越高，那么生产

的产品 MFR 则越高, 化合物的流动性则越好。过氧化物与聚丙烯链反应时要调节其分子量, 以有效控制分子结构, 将长链结构分解为短链, 起到全面提高聚丙烯的流动性的目标调节熔体指数。由于氢调法反应要求非常高, 聚丙烯粘度有时难以得到全面控制。当其熔体指数变化时, 要及时调整反应的加氢量, 避免造成材料过渡消耗, 增加生产成本。因此, 生产中不采用氢气法控制化合物的分子量, 而是将聚丙烯与调节剂混合使用。通过这种方法快速、高效控制反应过程。在一定化学反应范围内, 反应温度升高, 链式反应加剧, MGF 增加。但是反应温度如果过高, 则会直接影响产品质量。随着反应比例增加, 主催化剂活性也在增加, 使原料中的杂质数量减少, 反应过程加剧。

2.3 灰分含量

通常情况下, 聚丙烯产品的灰分来自于粉体生产中的催化剂以及活化剂。它们通常用钛和硅的氧化物进行测试。此外, 在造粒过程中, 加入抗氧化剂和卤素吸收剂, 它们是造成灰分来源的添加剂。由于原料中的杂质对催化剂能形成破坏作用。因此必须提高催化效率。过量的三乙基铝会影响产品的灰分含量。

在聚合过程中, 工艺的流畅性和工况对产品的灰分影响较大。随着活化剂数量不断增加, 产量增加, 降低了聚丙烯产品中的灰分含量。一旦添加活化剂达到一定范围, 单个性能将不再发生变化, 但聚丙烯生产产品中的灰分会继续增加。因此, 需要了解活化剂的添加量, 使添加量变小, 聚合反应增大。过量添加会导致聚合反应不受控制, 温度和压力波动后, 需要注氧破坏, 增加化合物产品灰分。所以向粉料中加入添加剂, 为了避免添加剂过多导致灰分过多, 降低化合物产品质量。灰分理论值是催化剂灰分与罐内收率之和。

在聚丙烯制品的生产中, 通常灰分小于 350ppm。聚丙烯制品的制造, 其灰分主要是活化剂以及催化剂或是混入各种杂质造成的。在生产中, 如加入过多催化剂, 当其组分解体, 其残留同样也会增加, 聚丙烯产品灰分增高。灰分高化学产品会对聚丙烯生产的稳定会造成一定干扰, 影响聚丙烯产品外观。

聚丙烯制品在造粒中加入抗氧化剂、卤素物质等, 是灰分的主要来源。由于使用该设备时系统缺乏清洁度, 机械能力混杂。要适当控制化合物灰分含量, 以减少灰分。灰分控制能提高聚丙烯生产产品质量。

在生产过程中, 可以采取以下措施来控制聚丙烯生产产品的灰分含量。添加较高的催化剂, 有效减少聚丙烯生产中的催化剂残留。要减少使用催化剂用量。化合物中的灰分的主要来源三乙基铝, 所以要控制聚丙烯产品灰分, 要确保丙烯原料准备的充足和质量。由于原料里杂质会对生产质量有较大影响, 须提高丙烯原料使用和监督效果。以通过促进原材料质量提高了催化剂反应实际效率, 同时有效降低产品灰分含量。

2.4 等规度

根据聚丙烯化合物结构的原子位置, 通常分为等规型、无规型和间规型三种。等规型是聚丙烯结构的三维形态, 能反映聚丙烯物质的结晶度。而其结晶度以及化合物的等规度成正比。因此, 可以发现等规度越大, 相应的结晶度了也会越大。聚丙烯制品的结晶度越高, 产品的耐热性、密度、熔点和拉伸性能越高, 但聚丙烯生产制品的韧性会下降。在低温下聚丙烯制品的韧性会发生质量下降。在聚丙烯生产中, 为保证产品质量, 必须控制聚丙烯制品的等规度, 在催化剂和原料方面, 活化剂用作聚丙烯生产中杂质催化剂。为全面提高聚丙烯化合物的等规度, 要增加催化剂的合理用量。所以在聚丙烯生产中要注意其催化剂的使用和控制。对于不同用途的聚丙烯, 其产品等规度也有不同要求。必须要严格控制其生产工艺的合理性。而催化剂是影响聚丙烯生产的重要因素。如果催化剂能力越强, 产物的立构规整度越高。因此, 在聚丙烯生产中, 可以根据产品的需要, 加强催化剂的能力, 提高产品的立构规整度。聚丙烯原料中含有影响催化剂性能的杂质。要想提高聚丙烯生产制品的立构规整度, 必须对原材料进行清洗。

2.5 力学特性

对于聚丙烯的拉伸、弯曲、冲击等性能受多种因素影响。如化合物的分子量分布、等规度以及分子结晶度。随着聚丙烯分子量不断增加, 其拉伸结构的强度也在增加, 同时弯曲模量持续降低。同时相应的韧性也会增加。分子量增加, 拉伸强度、等规度以及结晶度强度同时增加。化合物的弯曲强度随分子量增加提升。同时也会随着等规度的增加而降低, 随着聚合物结晶度增长期, 其冲击强度会因分子量变化而变窄降低, 同时随等规度降低而不断增加。同时, 被清洗的材料能增加抗冲击能力。添加清洁剂是提高化合物材料抗冲击性的重要方法。由于聚丙烯力学性能受到诸多因素影响。这些因素会对聚丙烯品材料质产生影响。如分子量越高, 聚丙烯物理机械性能则越强。但会造成加工成型比较困难。在聚丙烯的生产中, 技术人员要兼顾产品质量和实际使用的要求。又要兼顾加工具体要求, 不能在聚丙烯生产中一味追求力学性能, 造成产品质量不达标。

2.6 热学性能

在聚丙烯生产过程中, 其热变形、耐寒性, 是由多种因素共同作用的结果。一般来说, 对于热变形而言其分子量降低、立构规整度的增加和分子量的扩大而增加。此外, 聚合反应温度升高, 会导致等化合物规度增加, 结晶度效果增加, 热变形的温度持续升高。在聚丙烯中加入晶核以有效控制聚丙烯材料晶型, 充分细化晶粒, 同时有效减小球晶尺寸, 改变其微观结构特征, 提高生产制品并改善热变形温度。由于聚丙烯分子都含有不稳定叔氢, 当在加热作用的条件下, 叔氢容易断裂形成烷基, 导致发生热老化现象。在聚丙烯生产过程中, 对抗

热老化的解决方法是在生产时加入一定量的抗氧剂,以有效延缓聚丙烯的氧化过程,防止其发生热老化问题,以此来延长聚丙烯生产产品的使用寿命。聚丙烯耐寒性会直接影响其脆性。其脆化温度低,则材料的耐寒性强。在聚丙烯生产中,技术人员可添加一定量成核剂起到增加材料耐寒性的目标。而热性能很难通过优化工艺提高,通常要利用共聚反应实现其特定热学性质。

3 聚丙烯生产工艺的优化建议

3.1 造粒系统优化

为减少粒料因系统内存在金属杂质导致的黑粒问题,在粒料风送系统旋转阀前加装磁性分离器,以除去成品粒料中带有金属性杂质的黑粒,提升产品质量。本设备基本原理为:与输送物料管进行串联,当生产物料通过磁选器,原料自由下落,磁物质被吸附在磁棒之外。当管道中停止供料时,打开门板抽出磁组件清理铁杂质,铁杂质会掉落在设备外侧。待清理完成后将磁组件推回箱体内部,关上门板,锁紧手轮。门板处采用O型密封圈密封,可以保证良好的密封效果。粒料输送系统采用的是稀相输送。由于其管道内压力大于正常的大气压强,所以倒使其卸料更加方便,输送距离也 longer。但与机械输方法送对较,此方法能量消耗较大,设备也更易受到腐蚀。目前粒料输送管线相对较长,管内壁长时间摩擦,导致光滑度提高,在高速粒料输送过程中,极易因摩擦生热,导致拉丝料的产生,影响产品质量。在粒料输送管线增加除丝脱粉系统,除去成品颗粒中夹带的细丝和细粉,提升产品品质。

3.2 聚丙烯牌号质量优化

在聚丙烯生产中,技术人员要改变聚丙烯使用牌号,以保持生产平衡,减少副产品产生和受外部因素干扰,以有效提高聚丙烯材料的稳定性。氢含量会直接影响材料牌号切换质量。要通过控制熔体实现对材料的有效控制,并通过控制氢量来改善材料牌号的切换。所以,要控制分子进入,以控制熔体指数,降低氢离子在反应过程中的流动性。通过对聚丙烯分子活性进行控制,抑制聚丙烯分子链增长,控制聚丙烯分子链的增长,确保符合熔体指数。如果熔体指数继续上升,意味着反应氢含量也逐渐增加。聚丙烯分子链是最简单的工艺,氢含量能直接影响材料牌号的重整过程。如氢量减少,势必会导致百分比的增加。随着重整率的提高,将导致生产过程的消耗更多的原材料和产品,同时成本也会不断的增加。因此,技术人员要对熔体指数全面监控,以更好控制熔体质量。要建立模型控制熔体指数参数。在模型中,要注意定义合理的目标函数。当氢气量达到规定值时,若能满足需求,可将其作为固定值。而熔体指数要根据反应情况进行调整。

3.3 生产系统的优化

针对目前聚丙烯颗粒外观和粒料混料等生产问题,再提出以下有效的改进措施,以其全面促进聚丙烯生产

水平和质量的提升,推动化工行业的进步。

①针对大小粒问题:提高颗粒水温度、提高模板温度、更换切刀、停车检查清理模孔、调整切粒机转速;②针对粘粒问题:降低反应颗粒水的温度、降低模板温度、适当进行进刀调整,合理确定切刀模板间隙、更换模板;③针对絮状物问题:降低颗粒水及模板温度、更换切刀、更换模板、定期检查料仓除丝脱粉系统,稳定聚合粉料MFR,降低粒料仓均化时间;④针对粒料发黄问题:检查脱气仓低压蒸汽及氮气加入情况是否正常;检查造粒助剂系统运行是否正常,评估助剂配方是否合理;检查造粒机筒温度、闸门开度、混炼强度是否正常;检查造粒系统下料斗、放空气氮气通入是否正常、助剂配制系统氮气通入是否正常;⑤针对黑粒问题:检查造粒换网步骤是否正常,排地料吨数是否符合要求;检查过滤网目数是否正常、造粒定期清理P403磁分仪;按要求对造粒料仓系统是否空掺空送以及卸料操作,避免出现黑粒;⑥每个料仓送空后如果开始过渡下一个牌号,当班对于料仓进行空吹空送,现场并拉开全部闸板阀并联系包装及时进行卸料(主要包含:膜料过渡板材料、板料过渡透明料、无规透明料过渡膜料等);⑦每罐料在送料之前重新进行空吹管线10min左右,造粒人员到包装线监控卸料操作,检查是否对于料仓进行空吹干净,确认干净后再进行送料;⑧监控助剂下料系统是否正常,发现异常及时切过渡料仓。

针对聚丙烯产品灰分高,反应活性差的问题,我们对原料精致系统进行了一系列的改造,优化了丙烯原料的精致顺序,优化了丙烯脱水塔的再生方案和再生频次,进一步提高了原料丙烯纯度,提升了反应活性,降低了产品灰分,提高了产品质量。

4 结语

综上所述,在聚丙烯生产中,影响其产品质量的因素非常多。基于此,本文对其生产过程中的熔体流动速率、规整度以及分子量等指标参数进行全面分析,并基于聚丙烯生产特性提出了具体的控制调整方法。但是,在实际生产中,还需要研究人员不断进行学习和研究,分析生产过程中存在的问题。及时采取有效的优化和改进方案,以确保聚丙烯生产得到全面控制。

参考文献:

- [1] 张健,许多琦,汪乃东,范连锋. Unipol 均聚聚丙烯生产工艺中的产品质量控制[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(06): 64-67.
- [2] 张建宏. Innovene 聚丙烯工艺中的产品质量控制[J]. 化工管理, 2018(20): 228-229.
- [3] 张慧. 试析聚丙烯生产工艺中的产品质量控制[J]. 化工管理, 2017(27): 97.

作者简介:

冯丽丽(1983-),女,汉族,山东聊城人,本科,工程师,研究方向:聚丙烯生产管理。