



薄壁注塑聚丙烯专用树脂研究进展

许 蓓,杨 通,王科峰,李荣波,张明革,王 莉,义建军*

(中国石油石油化工研究院,北京 102206)

摘要:薄壁注塑聚丙烯是一种高附加值聚丙烯新产品。近年来,国内各生产厂家,采用气相法聚合反应工艺和本体气相法聚合工艺均实现了薄壁注塑聚丙烯新产品开发。本文阐述了薄壁注塑专用树脂的特点,以及利用现有工艺开发该类树脂专用料的重要性。从聚合工艺角度,对近五年来国内薄壁注塑专用树脂的研发和生产情况进行了讨论;比较了几种聚合工艺的特点,对研发和生产过程中所使用的催化剂、工艺参数以及产品特点进行了总结,并对薄壁注塑聚丙烯未来的发展趋势进行了展望。

关键词:薄壁注塑;聚丙烯;聚合工艺

聚丙烯(polypropylene,PP)是以丙烯为单位聚合而成的聚合物,是塑料中消费量最大的品种之一。可薄壁注塑成型的聚丙烯被称为薄壁注塑聚丙烯^[1,2],具有零件重量低、生产规模小、材料支出少和成型周期短等特点,符合人们“轻、薄、短、小”的产品设计理念。相比于其它 PP 树脂,薄壁注塑专用树脂具有较高熔融指数(60g/10min~70g/10min,甚至更高)、较高弯曲模量(>1500MPa)、悬臂梁缺口冲击强度适中(2.00kJ/m²~3.50kJ/m²)、低黄色指数(<-2.0)等特点,使得薄壁注塑专用树脂具有流动性好、耐蠕变性及耐热性佳、耐翘曲性能好、韧性好、透明性好等性能优势,可满足用户在快速成型加工、高温食品的存放、低温条件使用以及产品美观的使用需求。因此,近年来备受关注^[3~5]。

国内用于一次性快餐盒生产的快速薄壁注塑级 PP 树脂缺口较大,大部分采用进口料,主要来自北欧化工、韩国三星、台塑等公司。利用现有工艺开发该类树脂专用料十分重要,一是可以补足薄壁注塑级 PP 树脂的生产缺口,实现对于进口料的替代;二是相比于普通 PP 树脂,可以创造更高的经济效益^[3]。目前,国内已有 20 余生家厂家具备生产薄壁注塑聚丙烯专用料的能力,开发了相应的牌号。国内石化公司,如兰州石化、广州石化、镇海石化和燕山石化等,已率先开发出高流动性快速薄壁注塑 PP 专用树脂,应用的聚合工艺主要有气相法聚丙烯工艺及本体-气相聚丙烯组合工艺等。本文从聚合工艺角度对近五年来国内薄壁注塑专用树脂的研发情况进行总结,并对今后的发展趋势和方向进行展望。

1 气相法工艺技术在薄壁注塑聚丙烯专用树脂开发中的应用

气相法聚丙烯工艺主要有 Novolen 工艺、Innovene 工艺、Horizone 工艺、Unipol 工艺、Sumitomo 工艺、Spherizone 工艺六种^[6]。Innovene 工艺、Novolen 工艺、Horizone 工艺等聚丙烯工艺技术均可用于生产薄壁注塑聚丙烯专用树脂开发。

1.1 Innovene 工艺

Innovene 气相法工艺的主要特点^[7]是采用独特的接近活塞流的卧式搅拌床反应器和高效 CD 催化剂,工艺流程短,能耗较低,过渡产品少,共聚物产品综合性能好;聚合反应可以通过停止催化剂的注入在 15min 左右快速平稳地停止,并可以在几小时后重新开车,同时不影响反应器内部条件及聚合物质量。

目前,Innovene 气相法工艺所使用的催化剂也不仅仅局限于进口的 CD 催化剂,NG 催化剂、SAL 催

化剂、BCM 催化剂及 PG 型催化剂等国产催化剂也逐渐在国内 Innovene 气相法工艺上得以应用^[8]。工艺过程包括:催化剂和助催化剂计量加入聚合反应器;第一聚合反应器系统;反应器粉末输送系统;用于抗冲共聚的第二聚合反应器系统;聚合物粉料中残存催化剂脱活及下游挤压造粒系统等。Innovene 气相法工艺由于采用独特的反应器,可以生产刚性和抗冲击性能都非常好的共聚物产品,均聚产品的 MFR 范围为 0.5g/10min~100g/10min,无规共聚产品 MFR 范围为 2g/10min~35g/10min,抗冲共聚产品 MFR 范围为 1g/10min~35g/10min。

国家能源集团神华新疆化工有限公司基于 Innovene 工艺实现了薄壁注塑专用煤基聚丙烯 K1860 的工业化生产及应用^[9]。以 SAL 催化剂为主催化剂,三乙基铝(TEAL)为助催化剂,二异丁基二甲氧基硅烷(DIBDMS)为外给电子体,添加剂采用复配助剂,助剂体系由主抗氧剂 1010、辅助抗氧剂 168、硬脂酸钙以及专用成核剂复合而成。生产过程中未对装置做任何改造,通过合理优化调整催化剂体系的铝镁比、铝硅比,以及调整聚合、挤压工艺参数,在卧式反应器生成粉料,经过脱气、脱挥发分后输送至挤压造粒单元造粒。所得产品熔融指数(MFR)为 60g/10min~70g/10min,弯曲模量为 1870MPa~1886MPa,黄色指数为-1.1~-1.3,拉伸屈服应力为 38.3MPa~38.6MPa,负荷变形温度为 107℃~111℃,同时兼具优异的透光性。

中国石化扬子石化公司不改变助催化剂,采用特定的改性剂,通过逐步提高反应温度的方法,调整氢气、乙烯浓度等相关工艺参数,采用国产 X 型催化剂基于 Innovene 工艺实现了高刚高流动聚丙烯专用料 YPJ-560H 的开发,生产过程稳定,温度和压力控制稳定性较好^[10]。扬子石油化工有限公司 240kt/a 聚丙烯装置工艺过程主要包括原料精制、催化剂进料、聚合反应、聚合物脱挥发组分、尾气回收以及造粒、产品包装等工序。

1.2 Novolen 工艺

Novolen 工艺反应器操作灵活,使用一个反应器就可以生产均聚和无规共聚物;用两台反应器串联操作可以生产橡胶含量达 50% 的抗冲共聚物产品;工业化均聚产品的 MFR 范围为 0.2g/10min~100g/10min。Novolen 工艺包括催化剂配制、聚合反应、挤压造粒等工序^[11]。

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司基于 500kt/a 的 Novolen 聚丙烯装置,采用氢调法成功开发了高 MFR 薄壁注塑专用煤基聚丙烯 1040TE^[12],产品 MFR 为 58g/10min~62g/10min,冲击强度大于 2.0kJ/m²,弯曲模量大于 1600MPa,雾度低于 60%。1040TE 为共聚聚丙烯,共聚单体为少量的乙烯,具有很好的抗热氧老化能力,兼具较好的耐低温性能;可以制备高透明性产品^[13]。该产品已经投放市场,主要应用于生产日常的包装制品(如各种规格的整理箱、快餐盒、水杯等),产品性能满足市场应用需求。

1.3 Horizone 工艺

Horizone 气相法聚丙烯工艺是在 Innovene 气相法聚丙烯工艺技术上发展起来的,二者的区别在于催化剂、反应器布置和出料方式不同^[14,15]。Horizone 工艺的主要特点是适宜生产高乙烯含量的抗冲共聚产品;第一反应器布置在第二反应器的顶端,第一反应器出料靠重力流入气锁装置,通过丙烯气压送于第二反应器;与 Innovene 工艺相比,Horizone 工艺的设计更加简单,能耗更小。

Horizone 工艺所采用的催化剂为东邦钛公司的 JHC、JHN、JHL 催化剂,JH 系列催化剂形态好、细粉少、粒度分窄、流动性好,易于输送至第二反应器;催化剂活性 25000~40000kgPP/kg cat,需要通过预聚合降低产品中的细粉含量。工艺过程包括:将主催化剂及助催化剂和改性剂批量加入预处理罐内,用己烷配成浆液,加入丙烯预聚合几个小时,预聚合后的催化剂浆液、两种助催化剂分别通过计量泵加入第一反应器,两台反应器上下布置。Horizone 工艺可以生产全范围的聚丙烯产品,均聚产品的 MFR 范围为 0.5g/10min~45g/10min,无规共聚产品 MFR 范围为 2g/10min~35g/10min,抗冲共聚产品 MFR 范围为 0.5g/10min~65g/10min。

广州石化基于 Horizone 气相法聚丙烯工艺,自 2012 年起开始批量生产 MFR 为 52g/10min~58g/10min 的高流动性注塑料 S980 产品,目前 S980 已成广州石化拳头产品^[16]。S990 是广州石化在 S980 的

基础上研制出的超高流动性注塑料新产品,其流动性较 S980 提高了 64%,有着较低的灰分,广泛应用于快餐盒、饮用杯、瓶盖等下游产品的生产。在华南市场,广州石化生产的薄壁注塑聚丙烯专用树脂 S980、S980T 及 S990 已完全取代韩国三星的 HI828 用于一次性餐盒制造,实现了一次性餐盒原材料国产化。

2 本体-气相法组合工艺技术在薄壁注塑聚丙烯专用树脂开发中的应用

本体-气相法组合工艺主要有 Spheripol 工艺、中国石化环管法聚丙烯工艺、Hypol 工艺以及 Borstar 工艺^[17]。Spheripol 工艺、中国石化环管工艺、Hypol 工艺等聚丙烯工艺技术均可用于生产薄壁注塑聚丙烯专用树脂开发。

2.1 Spheripol 工艺

Spheripol 工艺技术是一种液相预聚合、液相均聚和气相共聚相结合的聚合工艺。装置由催化剂制备、储存及计量、预聚合和本体聚合、聚合物脱气和丙烯回收、气相共聚,聚合物汽蒸干燥、工艺辅助设施、原料精制、挤压造粒、掺混风送共九个单元组成。Spheripol 工艺采用高效球形催化剂,无需脱灰和脱无规物,生成的 PP 粉料呈圆球形,颗粒大而均匀。可以生产全范围、多用途的各种聚丙烯产品,其均聚和无规共聚产品具有净度高、光学性能好、无异味等特点^[18]。

蒲城清洁能源化工有限责任公司利用进口催化剂 ZN 111-4,在 40wt/a 的 Spheripol 聚丙烯装置上,采用氢调法试生产了超高熔指产品 HP648U^[19]。生产时氢气加入量达 6500mL/m³,产品添加剂为含有成核剂的复配型添加剂 PB2400。所得产品流动性好,熔融指数达 90g/10min~100g/10min,透明性好;但是韧性较差,制成品较脆。因添加剂配方中增加了成核剂,同时聚合时需要氢气量较大,吨成本较市场同类产品有所增加。

中国石油抚顺石化公司采用聚丙烯催化剂 PSP-01 在抚顺石化 12wt/a 的 Spheripol 聚丙烯装置上,采用氢调法开发了薄壁注塑聚丙烯系列新产品 HPP1850、HPP1860、HPP1860E 及 HPP1870^[20~23]。聚丙烯催化剂 PSP-01 是中国石油石油化工研究院自主开发设计的球形聚丙烯催化剂,良好的装置操作性和氢调敏感性,共聚性能好、催化效率高、反应过程平稳、细分含量低的特点。抚顺石化 9 万吨/年聚丙烯装置采用 Basell 公司 Spheripol-1 工艺技术,即球型(Spheripol)本体聚合工艺,是国内最早引进的 Spheripol 一代环管聚丙烯装置之一,聚合系统采用二环一气,即反应系统由二台串联的环管反应器和一台气相流化床反应器组成。装置由主催化剂和防结疤剂配制,由聚合和液相本体聚合脱气及单体回收、气相共聚、汽蒸和干燥、排放系统及辅助系统、丙烯精制、添加剂的加入和造粒、掺混和包装、废水预处理等 10 个单元组成,装置采用美国贝利公司网络集散控制系统。装置采用液相本体聚合工艺路线,生产方法是丙烯及乙烯单体在液态丙烯中聚合,生成聚丙烯粉料,与丙烯液体形成浆料,经闪蒸分离出轻组分,并在洗涤塔中回收未反应的单体,净化后循环使用,分离出的粉料经掺混,挤压切粒成聚丙烯产品。Spheripol 工艺是无脱灰、无脱无规物、无溶剂甚至可以无造粒的四无工艺。

中国石油兰州石化在 Spheripol 工艺中试装置上开展超高流动薄壁注塑专用料的中试开发,原料分别经过预聚反应器,第一、二环管反应器,闪蒸罐,脱氢和脱重塔,干燥后获得聚丙烯产品^[24],得到 MFR 分别为 73g/10min 的样品 H9018H 和 68g/10min 的样品 H9018H-E,以及 MFR 为 105g/10min 的样品 H9068-1;随后在兰州石化 11 万吨/a 聚丙烯装置上进行超高流动薄壁注塑聚丙烯的工业生产,工业产品名为 H9068,其 MFR 为 99g/10min,弯曲模量为 1798MPa,冲击强度为 2.1kJ/m²,等规度为 96.1%,满足目前市场上对薄壁注塑产品的性能要求。

2.2 中国石化环管法工艺

第一代中国石化环管法工艺采用自主开发的 ZN 催化剂,生产均聚等规聚丙烯新产品,丙烯与共聚单体经无规共聚或嵌段共聚生产抗冲聚丙烯新产品;在此基础之上,又开发出了 20wt/a 的气相釜的第二代环管聚丙烯成套工艺技术,可以生产双峰分布的高性能抗冲共聚物。目前,中国石化环管法工艺已经

形成了以自主开发的催化剂、非对称外给电子体技术和丙丁二元无规共聚技术为基础的第三代环管聚丙烯成套技术。国内共有 24 套聚丙烯装置,采用中国石化环管法工艺技术进行聚丙烯产品的研究与生产^[25]。

洛阳石化公司和茂名石化公司均采用国产化第二代环管法工艺实现了薄壁注塑聚丙烯专用料的开发。洛阳石化公司采用 HR 催化剂,成功开发了薄壁快速成型专用料 PPH-MN60^[26]。HR 催化剂为中国石化北京化工研究院研制的新型催化剂,具有单耗低、活性高、氢调敏感性好、不含塑化剂等特点。实际生产中,通过调整第一环管反应器和第二环管反应器的氢气加入量调控产品的熔融指数;通过调整给电子体 C 的用量控制产品的等规度:将给电子体 C 用量控制为 15%,加入速率控制在 0.3kg/h,等规指数保持 96.5%以上;通过调整造粒机的筒体温度及切粒水温度,造料效果良好。所得产品 PPH-MN60 具有较高的弯曲模量,相对分子质量分布窄,重均相对分子质量小于 1000 的含量为零等特点。茂名石化通过在高浓度氢气中加入乙烯反应实现了高流动性高刚性 PPR-M55-S 无规注塑产品规模化量产,产品具有流动性好、刚性优异、气味低、成型快的特点^[27]。

2.3 Hypol 工艺

Hypol 工艺将本体法丙烯聚合工艺的优点同气相法聚合工艺的优点融为一体,是一种不脱灰、不脱无规物、能生产多种牌号聚丙烯产品的组合式、多级聚合工艺^[28]。工艺流程主要包括原料精制、催化剂进料系统、反应器系统、单体闪蒸、循环、聚合物脱气和挤压造粒等,进料丙烯一般需要进行精制处理。兰州石化公司聚丙烯薄壁注塑专用料 H9018,是兰州石化公司、兰州化工研究中心与中国石油华南化工销售公司联合开发的聚丙烯新产品,于 2010 年 9 月份在兰港石化公司 11 万吨/年 Hypol 工艺聚丙烯装置批量生产,具有极佳的耐热性、出色的感官度和高透明度^[29~31]。

3 总结

薄壁注塑聚丙烯生产工艺中,本体-气相法组合工艺技术反应控制较稳,不易出现局部热点,需分区加入 H_2 ,延长停留时间,以克服 H_2 与液相丙烯相容性差的不足;气相工艺反应控制难度较大,但能较快实现 H_2 组分的分散,更有利于生产高 MFR 的聚丙烯。国产催化剂越来越多地替代进口催化剂,生产出符合市场要求的高质量薄壁注塑聚丙烯专用树脂,同步实现了对进口薄壁注塑聚丙烯树脂的替代。中国石化开发的国产化二代环管法工艺实现了薄壁注塑聚丙烯树脂的开发,实现了催化剂和聚合工艺的完全国产化。非塑化剂高性能聚丙烯催化剂的规模化应用,开发高熔指、高抗冲、高刚性、低灰分且不含塑化剂薄壁注塑聚丙烯新产品,极有可能成为未来的发展方向。茂金属催化剂合成制备高熔指聚丙烯近年来得到了广泛关注,采用茂金属聚丙烯催化剂合成制备薄壁注塑聚丙烯,用于生产高附加值的医用聚丙烯也将会是未来的重要发展方向。

参考文献:

- [1] 内罗·帕斯奎尼. 聚丙烯手册. 胡友良译(第 2 版). 北京: 化学工业出版社, 2008, 356.
- [2] Xu G J. Study of thin-wall injection molding. Ohio State; The Ohio State University, 2004.
- [3] 李汉初. 当代石油石化, 2014, 5: 6~9.
- [4] 张云, 葛蓁. 当代化工, 2018, 47(3): 600~603.
- [5] 陈廷勇, 方鹤, 夏俊, 张华富. 合成树脂及塑料, 2018, 35(4): 85~88.
- [6] 付义, 王冠, 高堂铃, 付刚, 匡弘, 王荣国. 化学与黏合, 2015, 37(5): 375~379.
- [7] 黄福堂, 张作祥, 徐东, 王延辉. 国外油气田工程, 2002, 18(11): 44~46.
- [8] 田正昕, 吴炳印, 袁春海, 李卫华, 李国, 闫经纶. 石油化工, 2009, 38(3): 310~315.
- [9] 李国锋, 包璐璐, 郭晓东, 刘义, 韩李旺, 杨廷杰, 李永伦, 舒成. 合成树脂及塑料, 2020, 37(4): 48~52.
- [10] 史雪峰. 化工管理, 2018, 6: 52~57.
- [11] 唐建兵, 殷志宝. 广东化工, 2019, 46(19): 160~161.

[12] 胡琳,王林,袁炜,孟永智. 合成树脂及塑料, 2019,36(6):71~74.

[13] 孟永智,胡琳,曾祥国,王建,孙海平. 塑料工业, 2019,47(S1):52~55.

[14] 许多琦. 广东化工, 2015,42(13):158~160.

[15] 姜立良,李元凯. 合成树脂及塑料, 2015,32(3): 77~81.

[16] 佚名. 工程塑料, 2018,46 (10):56.

[17] 付义,王鹏,赵成才,任鹤,赵增辉,张丽洋,郎笑梅. 高分子通报, 2012,4: 139~148.

[18] 杨廷杰,陈果. 内蒙古石油化工, 2015,15: 79~82.

[19] 陈蕾蕾,何佳玮,王飞虎,杨萌. 化工管理, 2019,14:179~180.

[20] 齐越飞,刘淑娟,史宾菊,鞠万庆. 当代化工, 2014,43(7):1274~1276.

[21] 葛骞. 薄壁注塑聚丙烯 HPP1850 的生产与分析. 北京: 清华大学, 2017: 22~37.

[22] 佚名. 塑料科技, 2017, 7:86.

[23] 孙阁,唐玉龙,施雨花,单影,胡桂清,韩素玲. 当代化工, 2018,41(4):795~801.

[24] 康文倩,高玉林,闫功臣,王崇光,王多鹏,张长军,卢晓玮,王雄. 塑料工业, 2020,48(9):145~148.

[25] 陈传武,何俊. 中国石油和化工, 2015,1: 35.

[26] 杜晓莹. 化学推进剂与高分子材料, 2020,18(4):71~74.

[27] 佚名. 塑料科技, 2018,46(7):25.

[28] 姜立良,合成树脂及塑料,1998,1: 29~31.

[29] 姜言庆,刘敏. 广东化工, 2013, 40(11):107~108.

[30] 杨丽,胡清. 甘肃科技, 2013,29(15):21~23.

[31] 宋德娟. 薄壁注塑聚丙烯树脂 H9018 的生产工艺条件优化研究. 兰州: 兰州大学, 2016.

Research Progress of Special Resin for Thin-wall Injection Molding Polypropylene

XU Qiang, YANG Tong, WANG Ke-feng, LI Rong-bo, ZHANG Ming-ge, WANG Li, YI Jian-jun*
(Petrochemical Research Institute, Petro China Co Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract:Thin-walled injection molded polypropylene was a new product of high added value polypropylene. In recent years, various domestic manufacturers have realized the development of new thin-wall injection molded polypropylene products by both the gas-phase polymerization process and the bulk gas-phase polymerization process. In this paper, the characteristics of thin-walled injection molding resin and the importance of developing the resin special materials by using the existing technology were both described. The research, development and production of special resin for thin-wall injection molding in China in recent five years were discussed from the perspective of polymerization technology. The characteristics of several polymerization processes were compared, and the catalysts, process parameters and product characteristics used in research and production were summarized.

Key words:Thin-walled injection molding; Polypropylene; Polymerization process