

·高分子与工业·

聚丁烯合金材料的创新之路

马丙建*

(山东京博聚烯烃新材料有限公司, 滨州 256500)

摘要: 我国碳四装置产能约 280 万吨/年, 但国内鲜有国产商业化产品聚丁烯树脂, 作为管件材料使用的聚丁烯树脂基本依赖进口。国外也仅有荷兰 Basell、日本三井石化等公司能够进行聚丁烯工业化生产。基于技术保护的原因, 凡是希望生产聚丁烯管道的中国企业要向国外公司提出申请, 经其考察认为生产条件合格后才能够被列入供货名单且进行限量供应, 因此聚丁烯价格一直处于高位, 同时由于丁烯聚合具有反应慢、放热少、黏度大、易结块等一系列生产难题, 其国内产业化举步维艰。2017 年在京博石油化工有限公司(以下简称“京博石化”)技术团队的共同努力下, 采取对设备进行实用性改造、对工艺指标进行精准化控制、对工序进行精益管理等措施, 成功产出了聚丁烯合金这种管材专用料, 经检测分析与下游试用, 各项指标全部达标。

关键词: 聚丁烯合金; 创新; 精准控制

Innovation of Polybutylene Alloy Materials

MA Bing-jian*

(Shandong Chambroad Polyolefin Performance Material Co., Ltd., Binzhou 256500, China)

Abstract: The production capacity of C4 plant in China is about 2.8 million tons/year, but there is almost no domestic commercial product polybutylene resin in China. Polybutylene resin, used as pipe fitting material, is completely dependent on imports. Only Basell of the Netherlands, Mitsui Petrochemical of Japan and other companies abroad can carry out industrial production of polybutylene. For the reason of technical protection, Chinese enterprises wishing to produce polybutylene pipelines should apply to foreign companies. After investigation, they believe that only when the production conditions are qualified, can they be included in the supply list and limited supply be carried out. Therefore, the price of polybutylene has always been at a high level. At the same time, due to a series of production problems such as slow reaction, less heat release, high viscosity, and easy caking in butylene polymerization, domestic industrialization is difficult. In 2017, with the joint efforts of the technical team of Chambroad Petrochemical Co., Ltd. (hereinafter referred to as “Chambroad Petrochemical”), polybutylene alloy, a special material for pipes, was successfully produced. Practical transformation of equipment, accurate control of process indicators, lean management of processes and other measures were taken to make the product meet the all standards of testing, analysis and downstream trial.

Keywords: Polybutylene alloy; Innovative; Precise control

引用: 马丙建. 聚丁烯合金材料的创新之路. 高分子通报, 2025, 38(1), 130–136.

Citation: Ma, B. J. Innovation of polybutylene alloy materials. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(1), 130–136.

随着我国经济的快速发展,人民生活水平不断提高,建材逐渐向环保化、节能化发展,塑料管道逐渐开始替代传统金属管道。聚丁烯合金树脂材料因其优异的耐热蠕变性能、抗冲击性能、低收缩率的特性,以及高表面硬度、高模量、快速定型、耐高温、耐环境应力开裂等系列优点,适用于制作管材、管件及其他各种高性能产品。京博石油化工有限公司C₃、C₄资源丰富,聚丁烯合金产品能够很好地推动公司现有低碳烯烃下游发展,拓宽材料产品品种及领域。因此,开发自有技术,及时进入这一领域,正是一个比较好的时机。经过公司技术人员尝试,聚丁烯合金小试比较成功,中试时,借鉴了国内间歇式液相小本体聚丙烯工艺装置,其具有规模小、投资少、操作简单、灵活性大等优势,但是也具有产品牌号少、质量不稳定、能耗高等不足^[1]。中试过程中出现了釜内结块、反应不可控、搅拌电流超高等现象,生产无法运行,于是公司技术人员展开了对聚丁烯合金材料的攻关工作。

1 产品组成的精准控制

聚丁烯合金工艺是以1-丁烯及丙烯为原料,采用液相本体聚合法,通过使用高效的MgCl₂负载TiCl₄的球形催化剂,进行两步法合成,得到具有核壳结构的高性能聚合物。工艺配备有丙烯精制、进配料、聚合(两步)、产品汽蒸、产品干燥、挤出造粒、风送掺混、包装储存等工序,其中聚合工序是装置的核心部分(简要工艺流程如图1所示)。精制丙烯、催化剂、活化剂、第三组分、氢气等加入聚合釜内,在该釜内生成活性种,然后使活性种

用于第二步聚合,在1-丁烯的环境中继续反应,生成聚丁烯合金,当第二步聚合反应达到一定转化率的时候(干锅状态),放料到汽蒸工序进行蒸汽去活处理,后将失去活性中心的粉料用热氮气进行干燥处理,再经挤出造粒机造粒成型后,用风送至粒料料仓,掺混均质,最后包装储存。

聚丁烯合金反应是两步法完成的,第一步是生成聚丙烯(PP),第二步是由聚丙烯作为活性种生成聚丁烯合金。第一步首先实施丙烯均聚合,生成多孔PP颗粒,这些活性的PP颗粒被用作第二步1-丁烯聚合的反应,在反应器引发1-丁烯聚合,聚丙烯作为硬质壳层,可诱导聚1-丁烯结晶成核,提高聚1-丁烯结晶温度,同时可有效防止聚1-丁烯的黏连,改善聚合物的形态^[2]。因此聚丙烯含量的多少直接影响了反应的进程与品质的好坏,故计量产品中聚丙烯组分的质量成为关键一步。先前的操作中,反应进程完全依据聚合釜的电流进行参考,投料和反应物的多少无法精准计量,导致产品的组成没有受控。经过不断攻关尝试,技术团队通过核算丙烯聚合的总放热量 Q ,由 Q 推算出需要反应的丙烯数量(单位丙烯聚合放热为 q),最后由丙烯反应的转化率计算出需要投入的丙烯质量 m ,计算方程如下:

$$my = nM \quad (1)$$

$$Q = nq \quad (2)$$

由公式(1)、(2)推出

$$m = (Q/q)M/y \quad (3)$$

其中, n 表示丙烯的摩尔数,kmol; M 表示丙烯的摩尔质量,常数42.08; Q 表示丙烯聚合的总放热量,kJ; m 表示丙烯质量,kg; y 表示聚合丙烯转化率,%; q 表示单位丙烯聚合放热量,kJ/kmol。

通过质量流量计进行投料、循环冷却水的撤热计量反应的放热量,即可实现聚丁烯合金产品中聚丙烯组成占比的精准控制。聚丙烯形成以后,再由其作为活性中心,参与聚丁烯的反应,根据循环冷却水撤热计量聚丁烯反应的热量,推算出物料中聚丁烯部分的多少,当达到我们需要的产品组成时,即注入终止剂,停止反应。如此操作,整个过程就实现了对产品质量的有效控制。

2 工艺指标的精准控制

工艺指标作为生产的关键参数,一直是产品质量和装置安全运行的重中之重。聚丙烯反应温

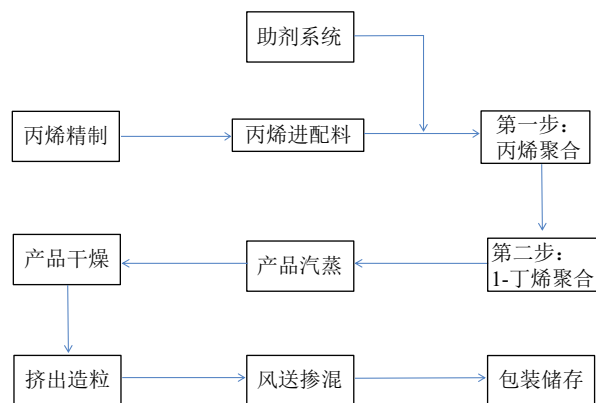


图1 聚丁烯合金工艺流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of polybutylene alloy process flow

度的指标是 70 ± 5 °C, 而聚丁烯合金控制的温度指标是 $(15 \sim 60) \pm 0.1$ °C, 根据不同的牌号进行温度的调整, 但是各个温度点波动的幅度是聚丙烯温度波动的 2%, 超出此范围, 产品质量就会不稳定。针对这样精准控制的温度, 在第一步反应时, 技术团队将循环水撤热系统按不同的需水量分为不同管径的大阀、小阀、微阀三种状态, 当反应放热在微量状态时, 采用微阀给水; 正常放热时, 采用小阀给水; 异常放热时, 采用大阀给水, 并辅助中控技术股份有限公司的先进控制系统(advanced process control), 实现了工艺指标波动的精准把控。在第二步反应时, 聚丁烯反应非常脆弱, 稍有不慎就会出现不反应的情况, 所以此过程需要进行“养”, 故在第二步反应时, 采用固定循环水量, 通过改变循环水温度的办法进行反应热的撤出(图2), 具体做法是: 循环水路分为A阀和B阀, A阀是冷路, 此路经过换热设备与系统冷水换热, B阀是热路, 没有经过换热设备, 第二步反应(与第一步反应使用不同的冷却水系统)温度与循环水的温度形成串级控制, 通过A、B路调节阀的开度, 按需调整不同的水量配比, 实现水温的精准控制, 从而达到精准控制反应温度的目的。

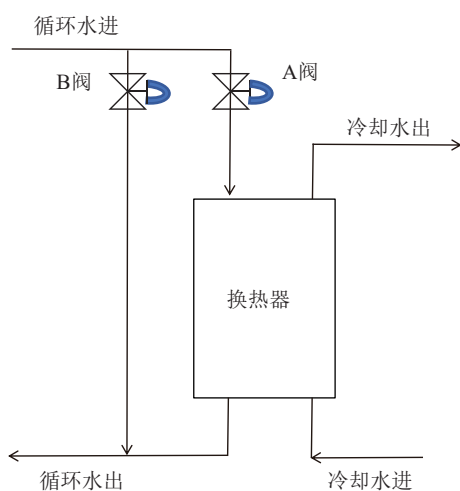


图2 第二步反应撤热示意图

Figure 2 Schematic diagram of the second step reaction heat withdrawal

3 聚合釜的创新改造

聚丁烯合金中试装置运行后, 面临诸多问题, 其中反应物料的结块是最令人头疼的事情。聚合釜作为两步法反应的核心设备, 运行的好坏直接影响产品质量的优劣。开始中试的时候, 反应困

难很大, 几乎是运行一釜就要开釜清理一次, 器壁黏料、搅拌轴周围及聚合釜底部结块等现象时常发生, 有时打开检查, 发现只剩下搅拌叶周围是空的, 其余地方皆由厚厚的物料黏附着, 现象如图3和图4所示。



图3 搅拌轴周围结块图

Figure 3 Agglomeration around the mixing shaft



图4 聚合釜器壁黏料

Figure 4 Aggregation kettle wall adhesive

聚合釜清理一次至少需要20天时间, 不但危险, 而且耗费大量的人力物力, 针对这种现象, 技术团队以自主创新与先进技术引进相结合为方向, 积极献策献力, 坚持不懈, 针对反应釜设备进行了多次创新改造, 通过不断分析、总结、尝试、再分析、再总结、再尝试... 不断摸索, 逐渐找到了最佳的设备状态和工艺条件, 做到反应可控, 设备运行稳定, 物料不再结块, 产品质量合格。

3.1 搅拌形式的改动

3.1.1 框式搅拌的尝试

聚丁烯合金聚合釜最开始采用的是螺带搅拌, 由于聚合反应的特殊性, 在聚合过程中会出现一个物料特别粘稠的阶段, 导致搅拌阻力加大, 电流超高, 同时物料黏壁特别厉害, 严重影响聚合的撤热能力, 两者综合在一起, 造成聚合的转化率不足30%, 原料消耗特别高。于是在中试过程中, 对聚合釜采用框式搅拌的方式进行尝试操作(图5)。通过运行发现, 黏壁问题解决了, 但是

框式搅拌的中间及底部结块特别严重, 不得已又采用其他方式进行尝试。

3.1.2 锚式搅拌的应用

当验证采用框式搅拌不合适之后, 技术团队通过分析物料在聚合釜内的变化状态, 不断地查阅资料、请教专家, 提出了采用锚式搅拌的方法解决聚合釜结块的问题。通过中试验证, 该方法对消除釜底结块效果非常好, 但是造成了聚合釜的上部相对运动较差, 结块部位由下部转移到了上部(图6), 采用锚式搅拌的方式也被迫终止。

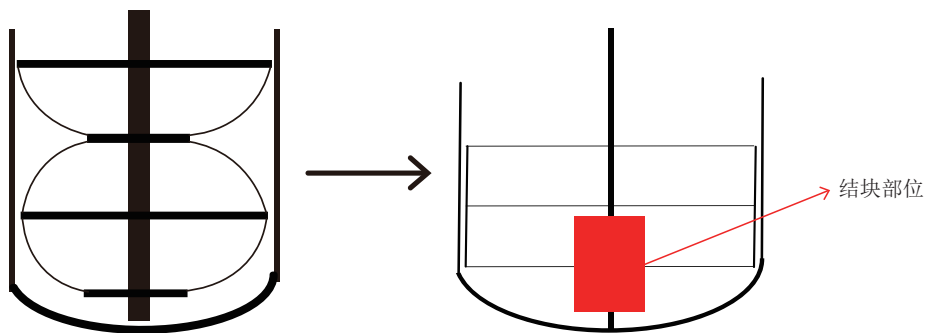


图5 螺带搅拌(左)与框式搅拌(右)

Figure 5 Spiral stirring (left) and frame stirring (right)

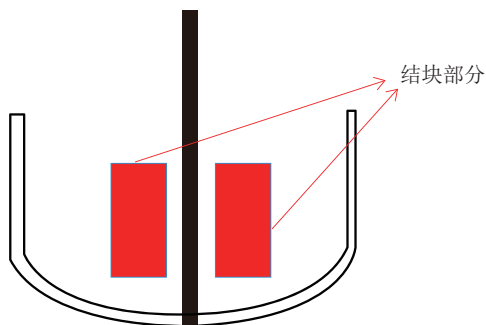


图6 锚式搅拌

Figure 6 Anchor type mixing

此方法虽然没有实现彻底解决结块的问题, 但是收获很大, 一方面启示了结块是可以通过改变物料流场的办法来进行解决, 另一方面验证了底部结块的可行性解决方案。

3.2 搅拌轴外壁搅拌的应用

解决了聚合釜底部结块的问题, 技术团队又开始着手分析聚合釜上部结块的问题, 采用的锚式搅拌上部空间相对较大, 物料粘性偏大以后, 上部流动性变差, 结块更加严重。针对此问题, 技术团队不断研究, 发现线速高低与搅拌轴结块影响密切, 通过对物料的运动轨迹进行模拟, 证明采用“螺带+锚式”的复合搅拌形式是最好的

选择。在螺带的带动下, 物料呈“”型状态运动, 在器壁处由下向上运动, 在聚合釜中部(搅拌轴周围)由上向下运动, 形成闭环。由此, 技术团队针对运动轨迹和结块部位, 采用了搅拌轴外壁加小螺带的方法(图7), 加速了物料向下的运动速度, 避免结块。通过验证, 该方案效果非常好, 由于聚合釜搅拌轴外壁加设了小螺带, 缩短了物料与轴的接触时间, 局部的“热点”得到了消除, 这样就彻底解决了搅拌轴周围结块的问题。

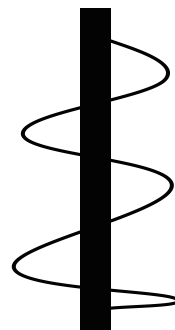


图7 小螺带

Figure 7 Small snail belt

3.3 搅拌叶的改动

结块的问题解决了, 聚合釜反应到一定阶段

后,会出现电流突增的现象,通过分析发现,这是聚丁烯合金反应的特殊阶段,在这一阶段,反应生成物聚合到一定程度,从本体中脱离,此时物料黏度增大,增加了搅拌的负荷,造成搅拌电机电流升高。为此,技术团队开始研究搅拌的形状、运行轨迹、转速等参数与电流的关系。经过研究发现,在转速一定的情况下,搅拌叶的有效直径与电流关系密切,直径大,电流大,反之直径小,电流小。另外还有一独特的性质:聚丁烯合金有一段反应过程是聚丁烯合金树脂在其单体丁烯原料中溶解或溶胀,特别在 30 °C 以上时(但负载钛催化剂一般只有在 50 °C 以上时才有较高活性)^[3],故此时的电流会出现大幅度增长的现象。在此基础上,结合小试数据,技术团队自制了“活动搅拌叶”,搅拌叶改为可拆卸型式,根据反应终点、额定电流、线速度等参数进行评价,最终确定了搅拌的最佳直径。至此,因搅拌叶直径问题导致的电流超高得到了有效控制。

3.4 搅拌轴底部小搅拌的增设

聚合釜内结块消失了,物料反应状态稳定了,产品质量提升了,但是运行 2~5 釜后会发现,排料线不畅通,通过检查分析确认,搅拌轴的底部与出料阀之间有一个 0.2 m 的管路(出料阀前的器壁短节),生产过程中完全依靠上部的物体流动波及此处,故此段管路基本处于静止状态或微动状态,物料在该处结块在所难免。根据聚合釜内结块处理的经验,技术团队提出了在搅拌轴底部加设小搅拌的方案,即在搅拌轴底部(与出料阀之间)加设一个“S”型管道搅拌,使该处的物料在搅拌的作用下运动起来,通过实施这种方案,搅拌轴底部的结块也得到了有效控制。

经过聚合釜的一系列设备创新改造,聚合反应慢慢开始运行正常,不再出现结块和黏壁等情况,一釜、两釜...三十釜...三百釜,一直稳定运行起来。

4 工艺创新方面

4.1 工艺改善

聚丁烯合金装置有丙烯精制及储存系统、进料系统、反应系统、粉料料仓、粒料料仓、挤出造粒机及粒料全自动包装机等配套设备,打通产品精制、改性、提质及包装工序。技术团队不断进行 Quality Control (简称 QC) 课题的攻关,分别进

行了催化体系、投料工艺优化、气味脱除工艺研究、抗氧化体系配方调整及色粉体系评价等工作,最终全部实现产业化应用,产品也顺利通过国家化学建筑材料测试中心的鉴定,检验报告见图 8。

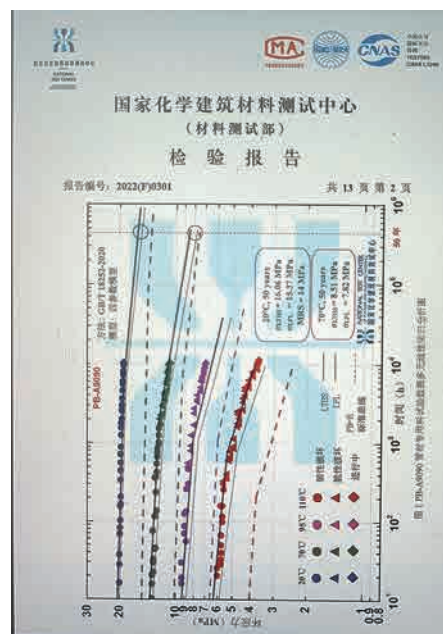


图 8 聚丁烯合金产品检验报告

Figure 8 Inspection report for polybutylene alloy products

4.2 工艺创新点

聚丁烯合金工艺开发出了国内独创的聚丁烯合金本体聚合关键技术和生产工艺,该工艺从材料的加工及性能角度设计:在第一步中聚丙烯的引入不仅加速聚丁烯合金的晶型转变,同时赋予材料更好的综合性能,由于聚丙烯的引入,大幅度提高了聚丁烯合金的弯曲强度、维卡软化点和硬度,实现其作为通用材料的高性能化^[4];该工艺具有单体浓度高、反应速率快等优点,而且摒弃淤浆聚合工艺中溶剂的使用,减少溶剂精制、回收等工序,缩短工艺流程,降低生产成本,绿色环保,适合工业化生产;该项目采用预聚技术,实现原位聚合,技术先进,优化了聚合条件,使粉料产品保持良好的颗粒形态,产品性能优异。公司开发出的聚丁烯合金产品,包含高等规聚丁烯(50 wt%~99 wt%)、高等规聚丙烯(1 wt%~40 wt%)、高等规聚丙烯-聚丁烯嵌段共聚物(≤ 10 wt%)等关键组分,材料的全同含量高达 96 wt%。该材料具有优异的抗冲性能、热变形温度、耐热蠕变性,综合性能优良,大部分指标性能优于 Basell 和三井的同类产品,对比数据如表 1 所示。

表1 聚丁烯合金材料与国外同类材料对比数据表

Table 1 Comparison data between polybutene alloy materials and similar foreign materials

项目	MFR (g/10min)	灰分 (mg/kg)	20 °C 冲击 性能 (kJ/m ²)	常温冲击性 能 (kJ/m ²)	弯曲弹性 模量(MPa)	拉伸强度 (MPa)	拉伸断裂伸 长率(%)	维卡软化 点(注塑) A50法(°C)	完成结晶 温度(°C)
荷兰 Basell4235	0.71	12726	3.36	21.09	469	26.56	274	124.3	76.1
日本三井 5250N	0.57	1530	2.4	12.51	466	22.64	176	123.3	81
京博石化 9090	0.64	1056	2.86	21.31	563	26.09	287	125	83.2
检测方法	GB/T 3682.1-2018	GB/T 9345.1-2008	GB/T 1043.1-2008	GB/T 1043.1-2008	GB/T 9341-2008	GB/T 1040.2-2022	GB/T 1040.2-2022	GB/T 1633-2000	GB/T 19466.3-2004

聚丁烯管材表面光滑,壁厚均匀,耐压性能优异,可实现管材的长期使用,其管道系统导热性能均衡、气体阻隔性优异、阻水性高。与目前国内常用的 Polypropylene Random (简称 PPR) 管材料相比,相同条件长期使用时,聚丁烯的环向应力承受能力更高、水流压力损失更小、抗蠕变强度和耐磨性能更佳^[5],而施工性能与 PPR 接近,聚丁烯合金综合性能更优异,亮点如下:(1)国内首次采用一种高选择性、性能优异的“Ziegler-Natta”非均相催化剂,催化 1-丁烯与丙烯聚合制备高等规聚丁烯合金树脂,相比于传统催化剂,其催化效率、产品等规度更高;(2)聚丁烯合金树脂具有核壳结构,兼具聚丁烯的优异的抗冲击性能、耐热蠕变性能、低收缩率及聚丙烯的高模量、高表面硬度、快速定型等优点,可以代替聚乙烯及聚丙烯用途或作为通用聚烯烃材料使用;(3)该技术采用分步聚合法釜内制备聚丁烯合金树脂,克服了国内外其他聚丁烯合成、改性工艺所存在的缺陷;(4)该项目技术先进,所得到的产品高性能聚丁烯合金树脂中聚 1-丁烯为高全同聚丁烯,加工成型性能优异,是热水管材料的理想新材料。

5 聚丁烯合金应用情况及前景

聚丁烯具有良好的机械性能,突出的耐环境应力开裂性、耐低温流动性和耐蠕变性、耐热性、耐化学腐蚀性,具有抗磨性、可挠曲性和高填料填充性等良好的性质^[6];同时结晶度较低,质地柔软,与其他聚烯烃相比,稍带有橡胶特性^[7]。

聚丁烯合金产品根据国家标准要求及行业要求,先后通过了生活饮用水输配水设备及防护材料的安全性评价及分级试验评价;因聚丁

烯合金产品无相关的产品国家标准或行业标准,京博石化制定并执行企业标准(Q/1625 JBSH 020-2019《聚丁烯合金》),且积极参与推进相关国家标准的制定,现已参与 GB/T 37199.1《塑料聚丁烯(PB)模塑和挤出材料 第1部分:命名系统和分类基础》、GB/T 37199.2《塑料聚丁烯(PB)模塑和挤出材料 第2部分:试样制备和性能测定》、GB/T 1040.2《塑料拉伸性能的测定 第2部分:模塑和挤塑材料的试验条件》等国家标准制修订。

京博石化开发出的聚丁烯合金产品性能优异,在 2018 年获得“山东名牌”认定,2022 年获得“山东优质品牌”及“山东知名品牌”产品认定,达到国内顶尖、国际一流水平。获得下游厂家的一致认可,目前已与爱康、中财、日丰等国内管材行业领先企业达成正式且稳定的合作关系,市场占有率已突破 70%。由于聚丙烯的拉伸强度和弯曲模量均比纯聚 1-丁烯要高,随着聚 1-丁烯釜内合金中丙烯结构单元含量的增加,丙烯结构单元在合金力学性能中起到的作用增强,使其力学性能增加^[8]。综上,聚丁烯合金既具有聚丙烯的高模量、高表面硬度、快速成型的特点,又具备聚 1-丁烯的优异耐热蠕变性能、低收缩率、高抗冲击性能的优点,非常适用于制作管材和管件;聚丁烯合金管材能够实现回收,可再次制成其他产品,不会对环境造成危害,是符合环保要求的绿色管材产品。因此,聚丁烯合金管材专用料具有相当大的推广价值和市场应用价值,前景广阔。

6 结语

聚丁烯合金中试装置投产以来,坚持自主创

新与先进技术引进吸收相结合,进行了催化体系选择、工艺优化、气味脱除研究、聚合釜改造、抗氧体系配方调整及色粉体系评价等工作,解决了聚合釜内结块无法稳定连续生产、产品质量不稳定、产品耐压能力不足等难题,打通了聚丁烯合金树脂生产全流程。经国家化学建筑材料测试中心鉴定,满足聚丁烯管材应用的相关要求。

一路走来,聚丁烯合金产品的创新之路是充满挑战的,可谓是一波三折,但是取得的成绩是令人骄傲的,该产品的问世推动了聚烯烃行业整体水平的提升和产品升级换代,提高了聚烯烃树脂材料的国际竞争力,奠定了我国聚烯烃行业位居国际前沿的基础。

在整个产品开发的过程中,靠的是不断的创新、尝试以及系统化的精益管理,靠的是团队成员敢想、敢干、敢拼的攻关精神。相信这只是我们国家新材料产业大军中的一个代表,也预示着国家拥有自主产权、独占鳌头的新材料越来越多。

参考文献

- 1 洪定一. 聚丙烯——原理、工艺与技术. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2011, 451–452
- 2 杜大琳, 高艺勇, 郑伟平, 邵华锋, 贺爱华. 聚丙烯/聚(1-丁烯)釜内合金的合成与结构性能. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(6), 27–33.
- 3 杨晓莹, 白玉洁, 王秀绘. 聚丁烯-1技术研究进展. 化工中间体, 2012, (6), 5–8.
- 4 姜柏羽, 刘振学, 贺爱华. 聚烯烃合金的研究进展(II): 分级方法、结构调控与性能. 高分子通报, 2016, (1), 9–16.
- 5 吴念, 代占文. 聚丁烯(PB)管道的生产和应用. 塑料制造, 2008, (12), 90–95.
- 6 江镇海. 聚丁烯-1在建材工业上的应用. 精细与专用化学品, 1997, 5(18), 9.
- 7 宋琦珍. 聚丁烯-1的特性及应用. 塑料技术, 2002, (2), 33–36.
- 8 马亚萍, 李兰阁, 邵华锋, 贺爱华. 聚1-丁烯釜内合金的微观结构及其对性能的影响. 化学世界, 2016, 57(5), 261–264.