

在高抗冲聚苯乙烯装置上开发生产透明聚苯乙烯

谈敦礼 巩红光 张庆国

(中国石油兰州化工研究中心,兰州 730060)

摘要 介绍了在高抗冲聚苯乙烯(HIPS)装置上工业化试生产B-5型高性能透明聚苯乙烯(PS),研究了聚合条件、工艺等对PS性能的影响。结果表明,HIPS装置各个聚合釜的温度对B-5型PS性能的影响各不相同。加入丙烯酸甲酯共聚、提高单体转化率、加入3 L/h的白油可提高PS的冲击强度;当丙烯酸甲酯质量分数为7%时,PS的玻璃化转变温度(T_g)和维卡软化点(VST)分别为96℃和99.2℃,与美国陶氏化学公司685D透明PS(T_g 为96℃,VST为100℃)大致相当。

关键词 聚苯乙烯 透明 高抗冲聚苯乙烯 装置

高抗冲聚苯乙烯(HIPS)装置是引进国外专利技术和主要关键设备而建成的装置。该装置采用添加少量乙苯作溶剂的连续本体聚合工艺来生产HIPS树脂^[1],在引进技术中,外方仅提供了4种牌号的HIPS生产技术,未提供生产PS的技术。本研究中心曾先后两次试生产本体PS,当时的工艺选择主要是依据HIPS生产时的条件参数,在比较顺利地达到了B-4型PS基本质量要求后,未进一步进行工艺优化,开发具有高性能的新牌号产品。随着市场经济的不断完善和发展及其它环境变化,PS用户对产品的外观和内在质量都提出了日益严格的要求,因此为了顺应市场经济的发展,克服HIPS装置面临的成本、效益困境,在总结以往生产PS经验的基础上,在HIPS装置上试生产出B-5型透明PS,挖潜了装置的生产能力。其质量达到了美国陶氏化学公司685D透明PS品级的指标。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯:纯度大于等于99.8%,自产;

乙苯:纯度大于等于99.8%,自产;

丙烯酸甲酯:纯度大于等于99.5%,齐鲁石化开泰实业股份有限公司;

白油:运动粘度28.8~35.2 mm²/s,自产;

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,成都科龙化工试剂厂。

1.2 设备及仪器

悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5型,承德市金建检测仪器有限公司;

维卡软化点(VST)测试仪:HD-148型,日本安田精机株式会社;

玻璃化转变温度(T_g)测试仪:200型,德国

NETZSCH公司;

熔体流动速率(MFR)仪:SW-120型,日本安田精机株式会社;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:150-C ALC/GPC型,美国沃特斯公司。

1.3 性能测试

冲击强度按ASTM D 256-92测试;

VST按ASTM D 1525-91测试;

T_g 按GB/T 19466.2-2004测试;

MFR按ASTM D 1238-90b测试;

GPC测试:使用色谱柱 Ultrastaygel 凝胶柱,折光检测器温度为30℃,溶剂为四氢呋喃,流速为1.0 mL/min,标样为日本TOYO SODA阴离子窄分布PS标样。试验步骤为:首先作出标定曲线,然后将事先溶解并过滤好的样品放入仪器自带样品盘,按程序进行注射进样,同时用计算机进行样品分离数据采集,采集完成后,选取合适的聚合物相对分子质量分布区间,用校正曲线进行计算即得各种常用平均相对分子质量及其分布值。

1.4 生产工艺流程

用HIPS装置生产B-5型PS工艺流程见图1。

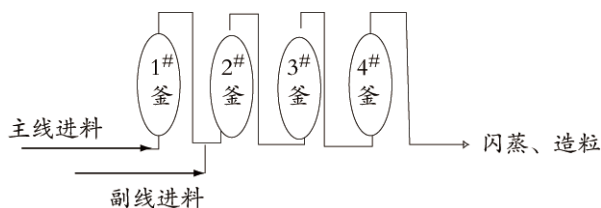


图1 HIPS装置生产B-5型PS工艺流程图

1.5 间断聚合液中乙苯浓度的确定

考虑到以往生产中采用较高的乙苯浓度

(20%),造成 PS 聚合度低、连续化后烯料(不易拉条,粘结成大块)较多、置换过渡时间较长,本次试生产开车时,对间断聚合液中乙苯浓度确定为 14%。

1.6 试生产方案的确定

通过对过去试生产经验的总结,本次开发生产 B-5 型 PS 时重点采取的改进方案为:①重复 B-4 型 PS 生产条件;②引入丙烯酸甲酯以提高冲击强度;③调整各釜反应温度、加料量;④加入引发剂 AIBN;⑤根据以上生产情况局部调整,完善各项性能指标。

2 结果与讨论

2.1 热引发体系下的质量探索

2.1.1 不加任何助剂时的生产情况(试生产第一阶段)

试生产的第一步是基本按试生产方案进行,目的是直接生产出 B-4 型 PS,调整结果见表 1。

表 1 初始生产数据							
批次	控制温度/℃				冲击强度/ J·m ⁻¹	VST/ ℃	MFR/ g·(10 min) ⁻¹
	1 [#] 釜	2 [#] 釜	3 [#] 釜	4 [#] 釜			
1	125	130	140	140	10.8	100	3.0
2	125	130	140	145	10.6	100.2	3.1
3	125	130	145	145	12.6	100.1	3.5

对按表 1 工艺生产 3 d 的产品测定其相对分子质量及其分布,结果如表 2 所示。

表 2 生产初期产品的相对分子质量及其分布					
批次	Mn ¹⁾ /万	Mw ¹⁾ /万	Mz ¹⁾ /万	Mw/Mn	Mz/Mw
1	12.54	25.02	40.42	2.00	1.62
2	12.31	24.22	39.44	1.97	1.63
3	11.74	23.99	40.04	2.04	1.67
685D ²⁾	14.20	29.61	50.51	2.08	1.69

注:1) Mn—数均相对分子质量; Mw—重均相对分子质量; Mz—Z 均相对分子质量。2) 685D 是陶氏化学公司透明 PS 品级。

从表 1 和表 2 可以看出,①升高 3[#]和 4[#]釜温度,容易使得 Mn 和 Mw 降低,但对 PS 分子质量的影响不明显,由此可见,后期升温在使链增长反应加速的同时,终止反应也加速,链终止优于链增长;②产品相对分子质量分布较窄, VST 较高,但冲击强度却不高;③各种平均相对分子质量都偏小;④产品冲击强度有了较大幅度提高。

2.1.2 使用丙烯酸甲酯后的工艺变动与质量现状(试生产的第二阶段)

调节温度与丙烯酸甲酯加入量后的试验结果见表 3 和表 4。

与试生产初期表 2 数据相比,产品相对分子质

表 3 引入丙烯酸甲酯的试验结果							
批次	控制温度/℃				冲击强度/ J·m ⁻¹	MFR/ g·(10 min) ⁻¹	VST/ ℃
	1 [#] 釜	2 [#] 釜	3 [#] 釜	4 [#] 釜			
4	125	130	145	145	15.6	3.5	99.8
5	125	135	145	145	13.1	3.5	99.4
6	120	135	145	145	11.5	4.2	99.1
7	120	135	135	135	13.4	2.5	99.7
8	125	135	135	135	13.4	2.6	99.2
9	120	120	140	140	13.2	2.9	99.1
10	120	120	140	140	11.8	3.5	97.6
11	120	120	135	135	13.5	2.6	97.0
12	120	120	135	135	13.5	2.6	96.8
13	115	120	135	135	12.1	3.2	97.3

注:1) 4~7 批加丙烯酸甲酯质量分数为 0.5%;2) 8 批主线加白油 680 L/h,副线 140 L/h;3) 9 批加丙烯酸甲酯质量分数为 1%;4) 10 批加丙烯酸甲酯质量分数为 2%;5) 11 批主线加引发剂,副线停;6) 12、13 批副线加引发剂。

表 4 加入丙烯酸甲酯后的相对分子质量及其分布							
批次	Mn/万	Mw/万	Mz/万	Mz+1/万	Mw/Mn	Mz/Mw	Mz+1/Mw
11	12.43	27.87	46.82	67.36	2.24	1.68	2.42
12	11.90	27.41	45.96	66.10	2.30	1.68	2.41
685D	14.20	29.61	50.15	72.76	2.08	1.68	2.46

与试生产初期表 2 数据相比,产品相对分子质量比较接近 685D,这是反应温度降低的结果。但是反应温度不能无限制的降低,从表 3 来看,降低 1[#]、2[#]釜温度,产品性能结果均不理想。降低 3[#]、4[#]釜温度时,有利于冲击强度的提高,这应该是相对分子质量增大与低分子物不再增多的双重效果。反之,相对分子质量变小, MFR 增大,尤其是 4[#]釜,温度每升高 1℃, MFR 就会增加 0.01 g/10 min,而且在 1[#]釜与 2[#]釜温度控制较低时,这种增加就更明显。减少加料量,相对增加反应时间后,苯乙烯单体转化率的提高幅度不大,为 1%~3%,仍然偏低(不大于 72%),而过去试生产时,苯乙烯转化率能达到(80±1)%。这一阶段的试生产结果不太理想,但初步搞清了 MFR 与各釜温度的关系问题,进一步证实单体转化率不上升,聚合物分子支化交联度不够,产品冲击强度就不可能超过 16 J/m。该试生产阶段单体转化率不高,一般为(68±4)%,主要原因是 1[#]釜与 2[#]釜反应温度太低,集中体现在内、外温差上,如表 5 所示。

表 5 不同时期各釜内、外温差对比											
釜温	1 [#] 釜/℃			2 [#] 釜/℃			3 [#] 釜/℃			4 [#] 釜/℃	
	内温	外温	温差	内温	外温	温差	内温	外温	温差	内温	外温
A	129	133	+4	138	127	-1	139	133	-6	146	121
B	120	126	+6	120	120~125	0~5	135	125	-10	135	13

注: A 为过去生产数据, B 为本试验第二阶段的数据。

在不使用引发剂的情况下,过去生产 B-4 型 PS 时,1[#]釜外温比内温只高 3~5℃,总体上是吸热反应,但本次试生产时 1[#]釜温度较低,外温比内温高得多,较高时可达 10℃,2[#]釜外温也比内温高,3[#]釜以后才有明显的放热现象。根据聚合速率常数 $R=AE$,温度越高,反应速率也就越高,而且 PS 聚合上限温度是 275℃(降解与增长平衡),比较高,就该 HIPS 装置而言,1[#]釜温度过低时,热引发速率低,甚至不易引发;2[#]釜温度过低时,链增长缓慢,链增长的主要阶段在 2[#]釜移至 3[#]釜以后,这样既不利于 PS 分子链的形成和扩展,也由于反应速率降低而导致整体单体转化率下降。

2.2 加入引发剂后的工艺调整及试生产结果

2.2.1 试生产第三阶段

为了提高引发速率,加快 1[#]釜与 2[#]釜反应速度,提高单体转化率,在主线加入了引发剂,浓度为 0.02%。

引发剂加入后,继续进行了温度调整,试验结果见表 6、表 7 和表 8。

表 6 第三阶段加入引发剂后的试验结果

批次	控制温度/℃				冲击强度/ J·m ⁻¹	VST/ ℃	MFR/ g·(10 min) ⁻¹	单体转化率/%
	1 [#] 釜	2 [#] 釜	3 [#] 釜	4 [#] 釜				
14	115	120	125	150	13.09	8.7	2.8	77.79
15	105	115	130	145	11.4	98.3	4.1	77.02
16	110	115	125	135	15.6	98.9	1.8	74.56
17	100	105	125	130	14.5	98.2	1.7	70.24
18	105	115	130	130	16.1	98.2	1.8	73.98
19	105	115	130	130	14.8	97.8	1.8	77.01

表 7 第三阶段加入引发剂后的产品相对分子质量及其分布

批次	M _n /万	M _w /万	M _z /万	M _{z+1} /万	M _w /M _n	M _z /M _w	M _{z+1} /M _w
14	11.25	27.14	47.43	69.13	2.41	1.75	2.55
15	10.19	24.75	45.08	67.13	2.43	1.82	2.71
16	12.44	29.82	49.78	70.51	2.40	1.67	2.36
18	12.02	29.68	48.97	68.97	2.47	1.65	2.32
19	12.25	30.46	50.98	72.54	2.48	1.67	2.38
685D	14.20	29.61	50.15	72.76	2.07	1.69	2.46

表 8 第三阶段加入引发剂后各釜内外温差对比

批次	1 [#] 釜/℃				2 [#] 釜/℃				3 [#] 釜/℃				4 [#] 釜/℃			
	内温	外温	温差		内温	外温	温差		内温	外温	温差		内温	外温	温差	
15	105	108	+3		115	120	+5		124	120	-4		151	114	-37	
16	110	114	+4		115	118	+3		125	123	-2		136	102	-34	
17	105	109	+4		110	118	+8		119	120	+1		130	106	-24	
18	105	108	+3		115	116	+2		132	120	-12		130	101	-29	
19	106	107	+1		115	116	+1		129	120	-9		130	104	-26	

从表 6~表 8 可以看出,加入引发剂后,当后期温度低于 140℃时,冲击强度逐渐上升并超过 14.5 J/m,个别测试结果已达到 16 J/m 以上。试验证明,

这一阶段降低并稳定 3[#]釜、4[#]釜温度,保证 MFR 基本恒定在 1.7~1.9 g/10 min 的工艺调整方案是正确的。另外,从各釜内、外温差来看,若 1[#]釜和 2[#]釜外温都大于内温,仍是总体处于加热状态,不利于链引发和链增长的充分进行。

2.2.2 试生产第四阶段

逐步增加 1[#]釜、2[#]釜的温度,3[#]釜与 4[#]釜温度微调,试验结果见表 9 和表 10。

表 9 第四阶段加入引发剂后的试验结果

批次	控制温度/℃				冲击强度/ J·m ⁻¹	VST/ ℃	MFR/ g·(10 min) ⁻¹	单体转化率/%
	1 [#] 釜	2 [#] 釜	3 [#] 釜	4 [#] 釜				
20	110	125	130	130	14.3	98.2	1.7	78.58
21	115	125	130	130	16.3	98.2	1.6	76.03
22	120	125	132	132	16.5	97.2	1.9	78.46
23	118	130	133	133	16.0	97.6	1.8	79.15
24	122	130	134	134	19.0	98.2	1.8	77.15
25	122	130	133	133	98.2	19.0	1.8	80.02

表 10 第四阶段加入引发剂后的产品相对分子质量及其分布

批次	M _n /万	M _w /万	M _z /万	M _{z+1} /万	M _w /M _n	M _z /M _w	M _{z+1} /M _w
20	12.97	30.54	51.65	74.95	2.36	1.69	2.45
21	12.69	31.15	51.76	73.28	2.45	1.66	2.35
22	13.03	51.28	52.24	74.25	2.40	1.67	2.37
24	14.86	30.72	50.46	71.76	2.07	1.64	2.34
685D	14.20	29.61	50.15	72.76	2.07	1.69	2.46

从表 9、表 10 可以看出,产品的冲击强度随着 1[#]釜与 2[#]釜温度的升高而增加,相对分子质量也有所增加。

2.3 影响产品冲击强度的因素^[11]

2.3.1 加入丙烯酸甲酯

丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚合会影响 PS 的 T_g ,由共聚理论得知^[12],丙烯酸甲酯与苯乙烯的交叉共聚优于各自均聚,从而有利于 PS 分子链的进一步形成和改性。同时,由于分子链中结合了丙烯酸甲酯单元,联结羰基的碳原子上的氢原子容易被活化而产生支化,而支化率的增加,使得其分子内部分子链缠结程度加大,因此,共聚可提高脆性材料 PS 的冲击强度。

2.3.2 单体转化率

试生产 B-5 型 PS 时的单体转化率较高,达 79% 以上。这说明,产品支化的可能性增大,规整性降低,不易结晶,密度变小。另一方面,在相对分子质量变大、单体转化率较高时,由于 PS 分子链特有的柔性,容易产生分子间的缠结。从力学性能的角度来看,对 PS 这种 T_g 比环境温度高的脆性高分子材料,在强度足以承受负荷之前,必定要有某些分子

间的缠结。这种缠结不仅对 PS 的熔体粘度有强烈的影响(模头压力比生产 HIPS 时高 2 ~3 MPa, 压差高 0.2 MPa), 而且, 对其冲击强度也有很大的影响。

2.3.3 白油的加入

高分子材料中填充的白油相当于增塑剂的作用, 适当添加时有利于 PS 的成型加工, 使 PS 在受到冲击作用时, 由于增大了分子间距离, 粘度降低, 有利于分散应力集中, 使破坏能在材料内部均匀分散, 相当于减少了单位体积上的冲击能量, 从而一定程度地改善了冲击强度。但是, 要作到不影响 VST 时, 作用毕竟很有限, 因此, 本次试生产过程中, 白油的加入量按 HIPS 生产经验一直稳定在 3 L/h。

2.4 影响产品 T_g 和 VST 的因素

丙烯酸甲酯加入量对 PS T_g 和 VST 的影响见图 2。

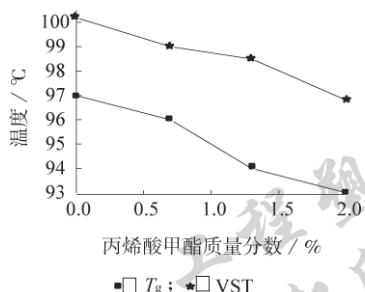


图 2 丙烯酸甲酯加入量对 PS T_g 和 VST 的影响

从图 2 可以看到, 丙烯酸甲酯质量分数为 0.1% ~0.5% 时, PS 的 VST 降低不大, 不到 1°C, 但丙烯酸甲酯质量分数增加到 2% 时, 则 VST 下降比较明显。从高聚物结构观点来看, 本质上是由于 T_g 下降所致。丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚后, 由于两种单体单元的性质不同, 即改变了结构单元的相互作用, 也改变了分子间的相互作用, 使得共聚物的 T_g 与均聚物的有很大差别, 介于相应两均聚物的 T_g 之间。当丙烯酸甲酯质量分数为 0.7% 时, 所得产品即 B-5 型 PS 的 T_g 和 VST ($T_g = 96^\circ\text{C}$, VST = 99.2°C) 与 685D ($T_g = 96^\circ\text{C}$, VST = 100°C) 大致相当。

3 结论

(1) HIPS 装置各个聚合釜温度对 B-5 型 PS 产品性能的影响各不相同。

(2) 加入丙烯酸甲酯共聚、提高单体转化率、加入 3 L/h 的白油可以提高 B-5 型 PS 的冲击强度。

(3) 当丙烯酸甲酯质量分数为 0.7% 时, B-5 型 PS 的 T_g 和 VST 分别为 96°C 和 99.2°C, 与美国产品 685D (T_g 为 96°C, VST 为 100°C) 大致相当。

参考文献

- [1] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 72 ~ 88.
- [2] 井手文雄. 材料特性の基礎と技術動向 ③ II 耐衝撃性 [J]. プラスチックスエ! ジ, 1998, 44(6): 139 ~ 141.

DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF B-5 POLYSTYRENE ON HIGH IMPACT POLYSTYRENE DEVICE

Tan Dunli, Gong Hongguang, Zhang Qingguo

(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT The trial-production of high performance clear polystyrene, B-5, in industrialized high impact polystyrene device was introduced. The effects of polymerization condition and technics on the properties of polystyrene were studied. The results showed that the temperature of each polymerization reactor had different effect on properties of B-5 polystyrene. Copolymerization with methacrylate, increasing monomer conversion rate, adding 3 L/h white oil could increase impact strength of polystyrene. When adding 7% content of methacrylate, the glass transition temperature and vicat softening temperature of polystyrene were 96°C and 99.2°C respectively, and almost same with 685D's (glass transition temperature was 96°C, vicat softening temperature was 100°C).

KEYWORDS polystyrene, clear, HIPS, device

甘肃银光 TDI 扩产项目获奖

据悉, 甘肃银光年产 2.4 万 t TDI 扩产项目荣获“中国铝业杯”首届中央企业青年创新奖优秀奖。在该项目中, 公司完成较大技术开发和创新项目 34 项。其中工艺、设备技术创新 19 项; 自控仪表技术创新 4 项; 管道材料防腐创新 1 项; 安全措施创新 10 项。2005 年 10 月, 公司成功开发了工艺先进、技术可靠的年产 5 万 t TDI 成套制造技术工艺软件包, 完成了年产 5 万 t TDI 生产线的扩产改造。该生产线自 2005 年 6 月 24 日成功投产以来, 截至 2007 年 6 月 25 日, 生

产线已累计生产 TDI 产品 4.6 万 t, 完成产值 10.4 亿元, 实现利润 1.13 亿元。

(中国工程塑料网)

亚什兰塑料复材亮相国际风能展

亚什兰集团在北京举行的第四届亚洲风能大会暨国际风能设备展览会上, 展出了用于风力发电机叶片的 Max-Guard 胶衣、ENGUARD 高强度粘结剂、AROPOL M300 系列低苯乙烯挥发结构层用树脂、AROPOL G300 系列结构真空导入树脂等产品, 彰显出亚什兰复合材料在风能领域的应用。

(中塑机网)