

透明聚丙烯的研制

陈竹蓉

魏晓峰

(中国石化荆门分公司石油化工研究院,荆门 448002) (中国石化荆门分公司化工厂,荆门 448039)

摘要 以均聚聚丙烯(PP)为基体树脂,探索了不同牌号的PP、不同类型的成核剂和其它助剂等对透明PP性能的影响,以及加工成型工艺参数对透明PP性能的影响。结果表明,选用T30S型连续均聚PP作透明PP的基体树脂,添加复配后的成核剂,可生产出综合性能优异的透明PP。

关键词 均聚聚丙烯 成核剂 助剂 透明聚丙烯

中国石化荆门分公司化工厂现有两套聚丙烯(PP)装置,实际生产的品种主要有T30S、T36F、V30G、H30S等牌号。将现有的PP粒料进行改性,生产具有特殊用途的PP专用料,是提高PP档次、丰富PP品种、增加经济效益的有效途径。

据文献报道,透明PP的开发比较活跃,因透明PP具有优良的透明性、光泽度、较高的热变形温度而成为典型的透明材料,可以部分替代聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酯等透明塑料。透明PP主要用于制作透明塑料制品,被广泛应用于微波用具、包装材料、医疗器械、工艺品、玩具、文具及工业零部件等领域^[1,2]。

目前,生产透明PP树脂的方法有3种:一是在PP中添加透明改性剂。透明改性剂也是成核剂,在PP中加入0.1%~0.4%能使PP的透明性、热变形温度、表面光泽度和刚度提高。其开发周期短、产品性能好、生产稳定,是目前透明PP的主要生产方法。二是在PP生产过程中直接制备高透明PP产品——无规共聚PP,其透光率可超过94%,基本上接近聚苯乙烯的透明性,是理想的方法。三是采用茂金属催化剂生产透明PP产品。目前,国外一些企业正在开发高透明茂金属PP^[3]。

笔者采用第一种方法,探索了不同类型成核剂、不同牌号PP和其它助剂等对透明PP性能的影响,以及加工成型工艺参数对透明PP性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:间歇式小本体均聚PP,045粉料,等规度96%,中国石化荆门分公司化工厂;

PP:连续均聚PP,T30S(等规度大于97%)、T36F(等规度97%)粉料,中国石化荆门分公司化工厂;

成核剂:A、B、C均为山梨醇缩醛类,市售;

滑石粉:广州源丰塑料助剂公司;

抗氧剂:宁波金海雅宝公司;

其它助剂:市售。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机:TE-35型,南京科亚公司;

高速混合机:SHR-100A型,张家港华丰机械有限公司;

注塑机:IS-100GN-5A型,日本东芝机械公司;

浊度计:300A型,日本电色工业株式会社;

光泽计:VG-2000型,日本电色工业株式会社;

维卡软化点/热变形温度测试仪:6911型,意大利CEAST公司;

熔体流动速率(MFR)仪:6941型,意大利CEAST公司;

悬臂梁冲击试验机:ZJU-275型,承德试验机总厂;

万能试验机:4465型,英国Instron公司。

1.3 生产工艺流程

透明PP生产工艺流程见图1。

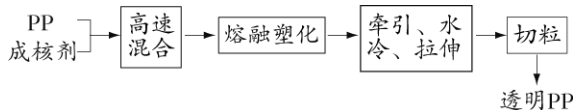


图1 透明PP生产工艺流程图

1.4 试样制备

影响透明PP主要性能的工艺参数是挤出机各区段的温度设置与水冷温度,具体设置见表1。

表1 挤出机各区段的温度

项目	一区	二区	三区	四区	五区	六区	熔体
温度/℃	190	220	230	230	220	210	182

使用注塑机将透明 PP 粒料制成 212 mm ×12.7 mm ×3.2 mm、127 mm ×12.7 mm ×3.2 mm 的试样和 50 mm ×50 mm ×0.1 mm 的薄片试样。

1.5 性能测试

- MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试;
- 透光率和雾度按 GB/T 2410 - 1980 测试;
- 热变形温度按 Q/JSH J0800 · 78 - 2000 测试;
- 弯曲弹性模量按 Q/JSH J0800 · 76 - 2000 测试;
- 拉伸屈服强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 透明 PP 的性能检测结果

以不同牌号 PP、不同类型成核剂及其它助剂设计不同配方生产透明 PP, 性能测试结果见表 2。由表 2 可以看出, 用 12[#] 配方试制的透明 PP 的雾度及悬臂梁冲击强度较好。

表 2 透明 PP 的性能检测结果

配方号	PP	雾度 / %	MFR / g · (10 min) ⁻¹	热变形温度 /℃	弯曲弹性模量 /MPa	拉伸屈服强度 /MPa	悬臂梁冲击强度 /J · m ⁻¹
1 [#]	T30S	5.7	12.1	102.0			
2 [#]		5.4	12.6	109.0			
3 [#]		5.0	11.2	110.1			
4 [#]		5.6	13.8	112.5			
5 [#]		4.3					
6 [#]		3.8					
7 [#]		3.6					
8 [#]		4.1					
9 [#]		4.3					
10 [#]		4.7					
11 [#]		4.1					
12 [#]		2.6	3.5	108.6	1926	38.8	49.2
13 [#]		7.2	3.6	109	1898	38.7	40.5
14 [#]		8.2	3.0	110	1937	38.9	43.1
15 [#]		11.2	3.1	104.3	1944	38.9	33.3
16 [#]		8.2	4.4				
17 [#]		20.1	4.9	99.5	1550	35.1	34.2
18 [#]		4.7	4.1	109.2	1890	38.3	29.2
19 [#]	045	3.2	8.9	108.4	1790	38.6	29.0
20 [#]	T36F	6.0	3.7	110.8	1862	38.6	34.4

2.2 不同牌号 PP 对透明 PP 性能的影响

在摸索的较佳配方 (12[#]) 基础上试制透明 PP, 并在同样试验条件下, 分别采用间歇式小本体均聚 PP (045)、海蒙特环管连续均聚 PP (T30S、T36F) 为基体树脂进行试验, 结果见表 3。由表 3 可以看出,

由不同牌号 PP 试制的透明 PP 的雾度、冲击强度和热变形温度等指标均不同, 其中由 T30S PP 试制的透明 PP 的雾度及冲击强度较好。

表 3 不同牌号 PP 试制的透明 PP 的性能

PP	配方号	雾度 / %	热变形温度 /℃	冲击强度 / J · m ⁻¹
小本体 PP (045)	19 [#]	3.2	108.4	29.0
连续 PP (T30S)	12 [#]	2.6	108.6	49.2
连续 PP (T36F)	20 [#]	6.0	110.8	34.4

由表 3 还可以看出, 由 T30S PP 粉料试制的透明 PP 透明性最好, 由 T36F 型粉料试制的透明 PP 热变形温度最高。其原因是小本体 PP 和连续 PP 由于合成及生产工艺的不同, 使均聚 PP 的等规度、灰分及卤素含量、金属离子含量都不相同, 等规度决定了 PP 呈透明性的潜力, 在使用相同成核剂时, 等规度高的 T30S PP 比等规度低的 (T36F、045) PP 更易得到高透明度的透明 PP; 由 T36F PP 粉料试制的透明 PP 的结晶度可能高一些, 所以热变形温度高。

2.3 不同类型成核剂对透明 PP 性能的影响

一般认为 PP 结晶成为球晶, 在通常条件下结晶缓慢, 球晶粗大, 球晶的直径约为 100 μm, 远大于可见光波长 (390 ~ 760 nm), 当可见光通过时, 必然会引起光的散射, 透明性较差。这种散射的强度与球晶的尺寸有关, 随着球晶尺寸的减小, 透明性会提高。当体系内加入了成核剂时, 晶核数目大量增加, 可使球晶微细化, 甚至不形成球晶, 结晶度也提高, 可见光通过时可基本不发生散射, 因而得到高透明 PP, 并且其刚性得到增强^[3]。以 T30S PP 为基体, 在其它工艺条件相同的情况下, 考察了不同类型成核剂对透明 PP 性能的影响, 结果见表 4。

表 4 不同类型成核剂对透明 PP 性能的影响

成核剂	雾度 / %	热变形温度 /℃	冲击强度 / J · m ⁻¹	气味
无	20.1	99.5	34.2	无
成核剂 A	7.4	106.1	43.1	有
成核剂 B	2.6	108.6	49.2	无
成核剂 C	3.2	109.0	53.0	无

由表 4 可知, 加入不同的成核剂时 PP 的耐热性、力学性能和透明度的改善效果不同。3 种成核剂都能有效地提高 PP 的热变形温度, 但成核剂 B、C 更有效地提高了 PP 的冲击强度, 而且能改进透明性且产品无气味; 而用成核剂 A 试制的透明 PP 气味较大。所以选择成核剂 B、C 较好。由于成核剂 B 的成本较低, 因此确定采用成核剂 B。

2.4 成核剂 B 用量对 PP 透明性的影响

在 T30S PP 中加入成核剂 B (不加其它助剂),

在操作工艺条件相同的情况下,考察成核剂 B 用量对 PP 雾度和热变形温度的影响,结果见表 5。

表 5 成核剂 B 用量对 PP 雾度和热变形温度的影响

成核剂 B 用量 / %	雾度 / %	热变形温度 / ℃
0.21	5.7	102
0.24	5.4	109
0.25	5.0	110.1
0.26	5.6	112.5

由表 5 可知,随着成核剂 B 用量的增加,雾度先变小后变大,热变形温度一直上升。这是因为成核剂 B 用量低于 0.25% 时,成核中心明显不足,透明度增加不够;用量超过 0.25% 时,虽然结晶细化和规整使透明度增加,但同时造成晶相增加又使得透明度降低,两者相抵消,使透明度反而有所降低。据文献显示,成核剂用量为 0.25% 时为雾度最小的拐点,此后雾度随着成核剂用量的增加而略微增大。因此,成核剂用量最好为 0.25%^[4]。综合雾度和热变形温度两种因素,成核剂 B 用量选 0.25% 为宜。

2.5 助剂的复配对透明 PP 性的影响

采用 T30S PP 粉料 10 kg、成核剂 B 用量为 0.25%,在其它工艺条件相同的情况下,考察了不同助剂的复配对透明 PP 透明性的影响。结果表明,滑石粉和其它助剂对透明性均有影响。通过加入一定配比的助剂,共混后进行熔化和再结晶过程,可以在 PP 中形成非常细密的晶体网络,助剂的复配增强了成核剂的异相成核作用,使结晶速度大大加快、球晶变小、晶粒数目增多,有效地破坏了抗氧化剂所形成的带色高共轭酯,从而减少发色体的形成,较好地解决了发黄问题,使 PP 的透明性大大提高^[5]。

2.6 冷却拉伸水温对 PP 透明性的影响

冷却拉伸的水温对 PP 透明性的影响见表 6。

表 6 冷却拉伸水温对 PP 透明性的影响

冷却水温度 / ℃	雾度 / %
40	3.6
10	2.6

由表 6 可知,冷却水温的降低使 PP 雾度降低。因为降低冷却温度加快了冷却速度,熔体迅速结晶,会使结晶度降低,结晶度越低透明性越好。另外,冷却温度的降低,熔体迅速结晶,使结晶尺寸减小,也提高了透明性^[6]。因此透明 PP 的生产要尽量在气候较冷的季节进行。

2.7 加工温度对 PP 透明性的影响

加工温度对 PP 透明性的影响见表 7。7[#]和 12[#]配方的组成基本相同。由表 7 可以看出,加工温度

对 PP 透明性有影响,随着加工温度的升高,有利于透明 PP 的透明性的改善。因此,在条件允许的情况下应尽可能采用高温加工。

表 7 加工温度对 PP 透明性的影响

配方号	温度 / ℃						雾度 / %
	一区	二区	三区	四区	五区	六区	
7 [#]	180	200	210	210	210	200	3.6
12 [#]	190	220	240	240	230	210	2.6

2.8 试制批透明 PP 的性能比较

按以上试验确定的透明 PP 的配方及加工条件,用成核剂 B、C 进行两批透明 PP 试制并比较其性能,其中含成核剂 B 的配方号为 21[#]、22[#],含成核剂 C 的配方号为 23[#]、24[#],而 21[#]、23[#]和 22[#]、24[#]分别使用同一批次 PP 原料,性能测试结果见表 8。由表 8 可知,用成核剂 C 试制的透明 PP 的透明性优于用成核剂 B 试制的透明性,而透光率则次之。

表 8 试制批透明 PP 测试结果

成核剂	配方号	雾度 / % (1 mm)	透光率 / %
B	21 [#]	13.5	86.4
	22 [#]	14.7	86.6
C	23 [#]	13.4	86.1
	24 [#]	13.9	85.9

2.9 与国内同类产品比较

由于透明 PP 专用料目前暂无国家标准,所以只能把笔者生产的透明 PP 与国内同类产品进行比较。生产透明 PP 的厂家有北京燕山石化公司、上海石化股份有限公司、扬子石化公司、兰州石化公司、洛阳石化公司、新疆独山子天利高新技术股份有限公司等。在测试标准一样时,笔者开发产品的雾度、MFR、热变形温度和拉伸屈服强度指标已达到或接近同类产品,其它的性能都优于我厂普通 PP 料。

3 结论

(1) 通过添加成核剂制备透明 PP 是简单易行的方法。

(2) 选择成核剂 B、C,用量为 0.25% 时,热变形温度上升 10℃ 左右,雾度可达到国内同类透明 PP 的水平。

(3) 在连续均聚 PP(T30S 粉料) 中加入成核剂 B 或 C 和适当的助剂复配可开发出高透明、高刚性、耐高温的透明 PP 专用料。

参考文献

1 黎地,凌泽济.透明聚丙烯.现代塑料加工应用,1999,11(5):1
2 张玉明.透明聚丙烯工业化开发.合成树脂及塑料,2001,18(4):57

- 3 禹忠军,张玉澎,许振虎.高透明聚丙烯的研究开发.塑料包装, 2001, 11(2): 29
- 4 范海涛,赵幸,王德鑫,等.助剂 L 对聚丙烯透明性的影响.石化技术, 2002, 9(3): 154

- 5 陶红,刘勇,成刚.无规共聚透明聚丙烯的研制.合成树脂及塑料, 2001, 18(1): 7
- 6 王玮,徐卫兵.聚丙烯成核剂的发展现状及应用.现代塑料加工应用, 2002, 14(3): 52

DEVELOPMENT OF TRANSPARENT POLYPROPYLENE

Chen Zhurong

(Research Institute of Petrochemical Complex, Jingmen Subcompany, SINOPEC, Jingmen 448002, China)

Wei Xiaofeng

(Chemical Works of Jingmen Subcompany, SINOPEC, Jingmen 448039, China)

ABSTRACT The effect of various polypropylene, nucleating agent and other assistants on the properties of transparent polypropylene was investigated with homo-polypropylene as basic resin, and the effect of technology parameters on the properties during the processing period was studied. The results showed that in case of choosing T30S as the basic resin and adding a compound system of nucleating agent, transparent polypropylene with excellent property could be obtained.

KEYWORDS homo-polypropylene, nucleating agent, assistant, transparent polypropylene

全球塑料市场需求增长

2004 年以来,世界塑料市场出现需求增长的局面,其中聚丙烯(PP)和聚氯乙烯(PVC)及工程塑料的市场表现将更为抢眼。2004 年全球 PP 市场前景较为看好,美国 PP 市场在 2003 年增长 3% 的基础上,2004 年还将增长 4%~5%,需求的强劲增长将促使美国 PP 产能和需求处于平衡,装置开工率也将处于 80%~90% 的较高水平。PP 生产商已实现了 PP 调价计划。同时有分析师指出,2004 年美国市场 PP 供应有可能因装置的非计划停工而引起供需紧张局面。此外亚洲对 PP 产品的强劲需求也在一定程度上刺激了 PP 价格的走强。2004 年 PVC 市场需求将在 2003 年的基础上增加 4%,不过 2004 年全球新增 PVC 产能的计划和投资仍然很少,这使得 2004~2005 年全球 PVC 装置的开工率和利润将进一步提高。

(李勇)

环氧树脂复合材料可除噪音

华南理工大学应用物理系研究出一种被称为“声学晶体”的环氧树脂复合材料,有望根治噪音,该项目最近取得新的进展,受到国际复合材料领域和噪音污染控制专家的高度关注。

据专家介绍,这种全新的材料是在环氧树脂的基体中周期性地排列了一些包有橡皮的微小铅球(即微共振单元),它能完全反射某一频段的声波。如果在“声学晶体”中引入多种共振单元,甚至可以屏蔽人类可感知的所有噪音。

只有材料自身大小与噪音波长(1~10 m)大致相等才能产生屏蔽作用,因此传统的隔音材料都尽可能做得厚、重、软,但作用十分有限,而由环氧树脂等复合而成的“声学晶体”厚度只要 6 cm 就可以完全隔音。这种材料将首先应用在机场、公路、娱乐场所等噪音污染重灾区。这一产品的开发成功将给建筑、环保等行业带来革命性变革。

(王雄伟)

高温铝塑 PP-R 复合管通过检测

由中国航天科技集团长治清华永腾管业公司研制成功

的高温型铝塑无规共聚聚丙烯(PP-R)复合管材,近日通过行业有关部门产品检测。该产品可广泛应用于生活冷热水、散热器采暖、地板采暖、中央空调等领域,是一种市场发展潜力良好的新型管材。

据介绍,该复合管内层为交联聚乙烯专用料、外层为 PP-R 专用料、中间加强层为搭接焊合金铝管,铝塑层之间采用专用挤塑胶复合。连接方式采用同质热熔连结。产品具有线胀系数小、不渗氧、连接不缩径、压缩强度高、耐热性能好、耐冲击性强、密封性好等特点。

(存云)

聚乙烯预制保温套管环保高效

日前,齐鲁石化公司新推出的一种可以架空或者直埋的聚乙烯(PE)预制保温套管,使我国的防腐保温技术更进一步提高。与传统的直埋式保温材料相比,这种新型 PE 预制保温套管具有力学强度高、密封性能好、耐腐蚀性强、热损低、使用寿命长等特点。

在石油化工、输水、供暖、工业制冷等领域,传统的防腐保温措施内层大多采用石棉或者聚氨酯等材料,外层用石棉布等进行防腐保温,保温效果不太理想,且污染环境。齐鲁石化开发的这种 PE 外套管以 HDPE 为原料,产品的直径、长度等指标可以根据用户需求调节生产。施工中先将钢管套在 PE 套管内,中间注入聚氨酯泡沫,使之充分填满钢管与 PE 套管之间的空隙,使钢管、套管、保温层形成一个牢固的整体,达到防腐保温的效果。施工均在现场进行,过程快捷而方便。

(常青)

饮料瓶用吹塑级 HDPE 在中东上市

目前卡塔尔化工公司已经开始向中东市场供应牛奶和饮料瓶用吹塑级高密度聚乙烯(HDPE)。

卡塔尔化工公司是卡塔尔与美国雪佛龙-菲利浦斯公司共同投资兴建的合资企业。这种新推出的 HDPE 牌号为 Marlex EHM 6007,具有优良的冲击强度、刚性和拉伸强度,熔体流动速率为 0.7 g/10 min。

(唐伟家)