

复配低顺式聚丁二烯橡胶在高抗冲聚苯乙烯中的应用研究与工业化生产

杨昌辉

(中国石油独山子石化分公司, 新疆 克拉玛依 833699)

摘要:采用两种国产低顺式聚丁二烯橡胶(BR)(复配)替代进口高顺式BR,制备牌号为HIE-1的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)。研究表明:低顺式BR 50AF和BR P30AF的复配用量比以30/28为宜;当橡胶相粒径为3.5 μm 、HIPS的重均相对分子质量为 $2.65 \times 10^5 \sim 2.70 \times 10^5$ 时,低顺式BR对HIPS的增韧效果最好;两种低顺式BR(复配)替代价格昂贵的进口高顺式BR制备的HIPS产品抗冲击性能优异,生产成本明显降低;通过技术改造,解决了HIPS生产过程中的问题,实现了HIPS的工业化生产。

关键词:高抗冲聚苯乙烯;低顺式聚丁二烯橡胶;复配;成本;工业化

中图分类号:TQ325.2;TQ333.2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)08-0620-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0620



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

高抗冲聚苯乙烯(HIPS)是由橡胶颗粒分散在聚苯乙烯(PS)中制成的,广泛应用于家电、食品包装等领域^[1-3]。中国石油独山子石化分公司(简称独山子石化)的HIPS生产线引进美国GE公司工艺技术,采用热引发连续聚合工艺,通过在苯乙烯原料中加入橡胶,形成带橡胶颗粒结构的不同牌号HIPS产品,具有高抗冲击强度。

独山子石化原HIPS生产工艺采用进口高顺式聚丁二烯橡胶(BR)与苯乙烯接枝聚合,但进口高顺式BR价格高,货源保障不确定。为降低生产成本和外部市场影响,并提高HIPS的抗冲击性能,本工作采用两种国产低顺式BR(复配),以替代进口高顺式BR,研发低成本HIPS(牌号为HIE-1)并进行工业化生产。

1 复配胶种和用量比

1.1 复配胶种

一般来说,增大BR的乙烯基质量分数,有利于提高接枝率,改善HIPS中分散相(橡胶相)与连续相(PS)的相容性^[4-6]。选择乙烯基质量分数较大的低顺式BR替代高顺式BR,有利于提高HIPS的抗冲击

强度^[7-8]。

3种BR的基本性能见表1。

表1 3种BR的基本性能

项 目	高顺式 BR	低顺式 BR 50AF	低顺式 BR P30AF
溶液 ¹⁾ 粘度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	60	180	35~50
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	40	52	45~55
顺式-1,4-丁二烯质量分数 $\times 10^2$	98	48	48
反式-1,4-丁二烯质量分数 $\times 10^2$	1	40	40
乙烯基质量分数 $\times 10^2$	1	11~13	11~13
重均相对分子质量($\bar{M}_w$) $\times 10^{-5}$	4.39	3.76	3.90
结构	支化	支化	星形

注:1)温度为25 $^{\circ}\text{C}$,橡胶质量分数为0.05,甲苯质量分数为0.95。

从表1可以看出,与高顺式BR相比,低顺式BR 50AF同样是支化结构,但顺式-1,4-丁二烯质量分数较小,乙烯基质量分数较大,可作为主要的替代胶种。

1.2 复配用量比

工业设备一般依据原始设计来选型,本研究转动设备运行的粘度环境以高顺式BR反应体系粘度环境为依据。本工艺中,设备运行薄弱点为橡胶溶解罐的搅拌器。从表1可以看出,低顺式BR 50AF的溶液粘度明显高于高顺式BR,在替代研究过程中曾发生橡胶溶解罐内溶液粘度逐步升高,超过搅拌器桨叶设计运行粘度(7 $\text{Pa} \cdot \text{s}$),

作者简介:杨昌辉(1982—),男,重庆人,中国石油独山子石化分公司高级工程师,学士,主要从事工艺管理工作。

E-mail: yangchanghui@petrochina.com.cn

造成桨叶疲劳弯曲变形的问题。

综合考虑,用低顺式BR 50AF部分替代高顺式BR时,最大替代率为60%。受实际运行环境温度影响,替代率可以更低。如用低顺式BR全部替代高顺式BR,BR 50AF需与另一种低顺式BR P30AF复配,以降低溶液粘度,保证设备正常运行。

当用低顺式BR完全替代高顺式BR时,两种低顺式BR需按一定比例复配。低顺式BR 50AF和BR P30AF的包装规格均为每块35 kg,每垛30块。考虑操作便利性,确定低顺式BR 50AF/BR P30AF的复配用量比为30/28,对应溶液粘度为3.4 Pa·s。

2 HIPS抗冲击强度的影响因素

在用低顺式BR替代高顺式BR研究期间,出现了HIPS抗冲击强度降低、熔融指数大幅波动等20多项问题。但最终通过工艺参数优化和现场技术改造,成功研发出HIE-1牌号HIPS产品及成套工艺技术。

用低顺式BR替代高顺式BR后,在原工艺参数不变的情况下,HIPS产品的抗冲击强度由原来的11 kJ·m⁻²逐步降低至9 kJ·m⁻²,降幅约18%。分析原因如下。(1)低顺式BR P30AF的 $\bar{M}_w$ 为 3.90×10^5 ,BR 50AF的 $\bar{M}_w$ 为 3.76×10^5 ,高顺式BR的 $\bar{M}_w$ 为 4.39×10^5 。用低顺式BR替代高顺式BR后,橡胶相的 $\bar{M}_w$ 减小约13%,其他工艺参数不变的情况下,HIPS产品的 $\bar{M}_w$ 也减小,抗冲击强度降低。(2)采用低顺式BR复配,橡胶溶解罐内溶液粘度整体降低(高顺式BR的溶液粘度为4.4 Pa·s,低顺式BR的溶液粘度为3.4 Pa·s),在聚合反应器搅拌转速不变的情况下,聚合物熔融物料受到的搅拌剪切力减小,橡胶相粒径增大,HIPS产品的抗冲击强度降低。(3)高顺式BR为支化结构,低顺式BR P30AF为星形结构,苯乙烯在低顺式BR P30AF上接枝难度增加,接枝率降低。

总之,影响HIPS产品抗冲击强度的因素很多,工业上主要通过调整橡胶质量分数、橡胶相粒径、HIPS的 $\bar{M}_w$ 等来调节HIPS产品的抗冲击强度。

2.1 橡胶质量分数

HIPS的抗冲击强度与橡胶质量分数的关系见图1。

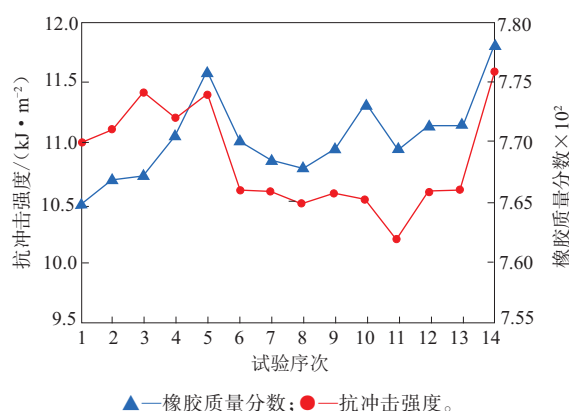


图1 HIPS的抗冲击强度与橡胶质量分数的关系

从图1可以看出,橡胶质量分数对HIPS的抗冲击强度有直接影响,在其他参数不变的情况下,橡胶质量分数增大0.017(由0.076 5升至0.077 8),HIPS的抗冲击强度提高5.3%(由11.00 kJ·m⁻²升至11.58 kJ·m⁻²)。但橡胶质量分数增大1%,会导致原材料成本增加100~150元·t⁻¹。因此,需要在不增大橡胶质量分数的基础上,通过调整橡胶相粒径和HIPS的 $\bar{M}_w$ 来提高HIPS的抗冲击强度。

2.2 橡胶相粒径

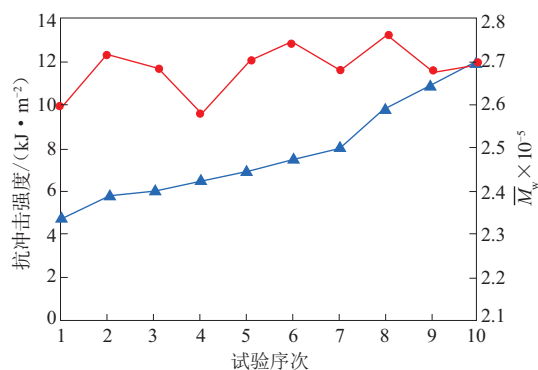
一般来说,分散在PS中的橡胶相呈球形,粒径为0.5~10 μm。在大多数牌号HIPS产品中,能起显著增韧作用的橡胶相粒径为2~5 μm。橡胶相粒径过小(<2 μm),不能改善PS的脆性;橡胶相粒径过大(>5 μm),与PS基体相容性差,也无法有效增韧。

不同橡胶相粒径HIPS的抗冲击强度与 $\bar{M}_w$ 的关系见图2。

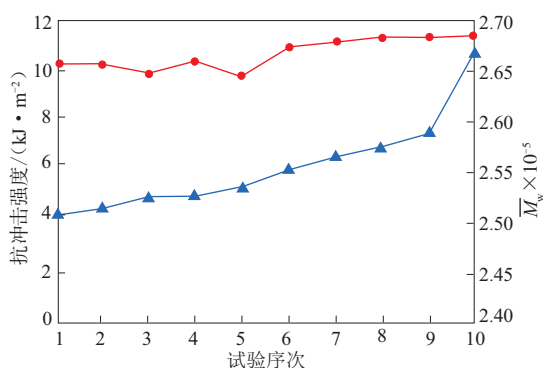
由图2(a)可知,当橡胶相粒径为3 μm时,HIPS的 $\bar{M}_w$ 由 2.36×10^5 增大至 2.70×10^5 ,HIPS的抗冲击强度由10.0 kJ·m⁻²提高至12.0 kJ·m⁻²;由图2(b)可知,当橡胶相粒径为4 μm时,HIPS的 $\bar{M}_w$ 由 2.53×10^5 增大至 2.67×10^5 ,HIPS的抗冲击强度由10.2 kJ·m⁻²提高至10.6 kJ·m⁻²。因此,橡胶相粒径为3~3.5 μm最佳,并应控制较窄的粒径分布。

2.3 HIPS的 $\bar{M}_w$

较长的分子链能更好地与橡胶粒子相结合,分子相互缠结越好,HIPS的韧性越高。HIPS的 $\bar{M}_w$ 应大于 2.0×10^5 ,以获得合适的分子韧性;数均相对分子质量($\bar{M}_n$)应大于 7.0×10^4 ,以便大多数PS



(a) 橡胶相粒径为3 μm



(b) 橡胶相粒径为4 μm

▲— $\overline{M}_w$; ●—抗冲击强度。

图2 不同橡胶相粒径HIPS的抗冲击强度与 $\overline{M}_w$ 的关系
分子足够长,超过PS的临界纠缠长度。一般来说, HIPS的 $\overline{M}_n$ 均能达到 1.0×10^5 以上,本研究重点考虑 $\overline{M}_w$ 。

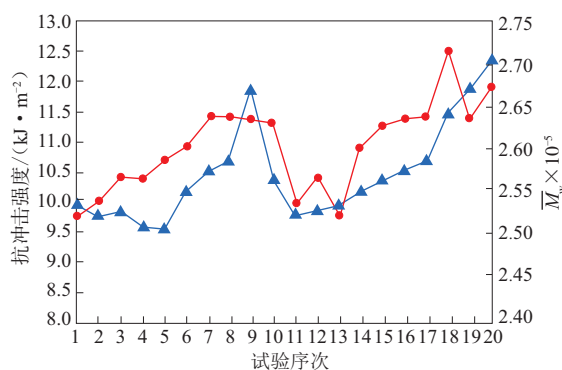
橡胶相粒径为3.5 μm时,HIPS的抗冲击强度与 $\overline{M}_w$ 的关系见图3。

由图3可知:随着HIPS的 $\overline{M}_w$ 增大,HIPS的抗冲击强度提高;当HIPS的 $\overline{M}_w$ 大于 2.65×10^5 时,HIPS的抗冲击强度增幅减缓(第18次试验抗冲击强度明显提高为个例)。同时,随着HIPS的 $\overline{M}_w$ 增大,HIPS的熔融指数也会降低。因此,HIPS的 $\overline{M}_w$ 控制在 $2.65 \times 10^5 \sim 2.70 \times 10^5$ 为宜。

3 工业化生产改进

3.1 工艺调整

HIPS的反应设备由3个平推流反应器串联组成,每个反应器分为3个温度控制区域,共9个温度控制区域,反应温度呈阶梯升高。由反应动力



注同图2。

图3 HIPS的抗冲击强度与 $\overline{M}_w$ 的关系

学可知,聚合物分子链增长速率远大于链自由基引发速率,且链增长速率极快,可认为瞬间完成。因此,可简化为在反应器的9个温控区域,分别生成9种不同相对分子质量的聚合物。其中,一、二、三区温度相对较低,聚合物的相对分子质量较大;七、八、九区温度相对较高,聚合物的相对分子质量较小。

HIPS最终产品由这9种聚合物混合组成,若要增大其相对分子质量,可同时降低9个区域的温度,但这样会降低生产负荷。也可以采取升高前端反应区域(如一、二、三区)的温度,多生产相对分子质量较大的聚合物,则HIPS最终产品的相对分子质量会增大,同时还能略微提高生产负荷。

在生产中,通过调整搅拌器转速,可以控制橡胶相粒径;通过调整不同反应区的温度,可以调节HIPS的相对分子质量。本研究具体调整措施为:

(1)调整3台搅拌器转速梯度,控制橡胶相粒径为3~3.5 μm; (2)将第1个反应器3个区域温度升高2~5 °C,增大聚合物的相对分子质量,同时也能增加接枝率和“海-岛”结构中橡胶相的体积,有利于提高HIPS的抗冲击强度。

HIPS聚合工艺参数调整示意图4,通过调整搅拌器转速和反应器温度,可以调整橡胶相粒径和HIPS的相对分子质量,实现对HIPS抗冲击强度的调控。

HIPS的抗冲击强度与橡胶相粒径和HIPS的 $\overline{M}_w$ 的关系见图5。

从图5可以看出,控制橡胶相粒径为3~3.5 μm、HIPS的 $\overline{M}_w$ 约为 2.70×10^5 ,HIPS的抗冲击强度

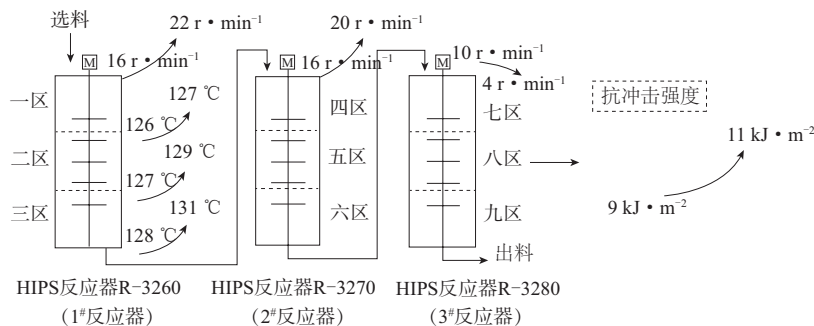


图4 HIPS聚合工艺参数调整示意

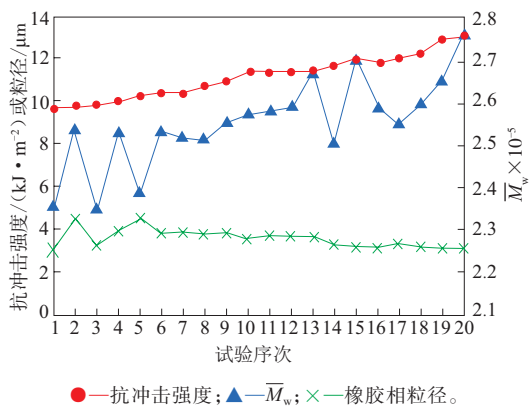


图5 HIPS的抗冲击强度与橡胶相粒径和HIPS的 $\overline{M}_w$ 的关系

3.2 切胶机碎胶下料管线堵塞解决措施

冬季使用低顺式BR时,切碎的橡胶沫极易粘附在切胶机与橡胶溶解罐之间的下料短接上,时间稍长,便堵塞下料短接,造成减产甚至停产。以前主要通过在下料短接内涂特氟龙涂层、专人监护、定期查看、手动清理堵料等多种手段处理,但事倍功半。分析发现,橡胶溶解罐内的苯乙烯蒸汽在冬季更易在下料短接处冷凝,碎胶碰到苯乙烯液滴后不断粘附,造成堵塞。本工作通过在车间内增加电伴热和保温,给碎胶下料短接套上“围脖”,阻止苯乙烯在此冷凝,从根本上解决了碎胶粘附积料问题。

3.3 冬季不易切胶解决措施

使用低顺式BR时,切胶受温度影响更明显。夏季切胶顺畅,冬季低顺式BR P30AF脆而硬,在切胶机处不易下料,且在输送带上容易打滑。本工作针对冬季低顺式BR P30AF切胶困难的问题,

改进当前切胶方式。

改进措施为:(1)增加15个暖气片,提高库房温度;(2)改变库房内不同种类、批次的橡胶摆放方式,改进入库次序,确保每批橡胶停留时间在7 d以上;(3)库房进出口悬挂易开关的棉门帘,库房内做好叉车防撞标识与保护(叉车年操作量为1 000次以上);(4)不同牌号的橡胶按一定要求交替切胶,顺序完成热机、切胶、洗膛操作,避免不吃料和堵料等情况发生。

4 优化配方和工艺参数

4.1 优化配方

为在充分利用HIPS原生产设备和设施的基础上,降低了生产成本,同时根据产品的质量要求,用两种低顺式BR(复配)替代高顺式BR,摸索出牌号为HIE-1的HIPS的优化配方,见表2。

表2 HIPS的优化配方

组 分	质量分数
苯乙烯	0.80~0.90
乙苯	0.10~0.20
低顺式BR 50AF	0.02~0.03
低顺式BR P30AF	0.01~0.03
硬脂酸锌	<0.01

4.2 优化工艺参数

根据工艺对HIPS产品质量的影响,摸索出牌号为HIE-1的HIPS的优化工艺参数,见表3。

4.3 经济效益

与国内外主流HIPS产品对比,HIE-1牌号HIPS产品抗冲击性能优异。独山子石化是中国石油天然气集团唯一生产HIPS产品的企业,旗下

表3 HIPS HIE-1的优化工艺参数

项 目	参 数
主要原料进料速率/(kg·h ⁻¹)	4 000~7 000
添加剂进料速率/(kg·h ⁻¹)	90~130
1 [#] 搅拌器转速/(r·min ⁻¹)	15~25
1 [#] 反应器温度/℃	120~145
2 [#] 搅拌器转速/(r·min ⁻¹)	13~23
2 [#] 反应器温度/℃	130~155
3 [#] 搅拌器转速/(r·min ⁻¹)	4~10
3 [#] 反应器温度/℃	140~160

HIE-1牌号HIPS产品供不应求,经济效益显著,到2019年年底生产HIE-1累计降低的成本超过1亿元,同时也减少了公司仓储和转运成本,创造了良好的经济效益,提高了产品的市场竞争力。随着独山子石化HIE-1牌号HIPS产品的持续稳定生产,经济效益将进一步凸显。

5 结语

(1) 开发出低顺式BR 50AF与BR P30AF复配增韧HIPS的制备工艺并实现工业化生产,通过技术改造,解决了HIPS生产过程中的工艺问题。

(2) 由两种低顺式BR复配用量比例与溶液粘度的关系,得出与现行生产工艺条件相适应的两种低顺式BR最佳复配用量比,低顺式BR 50AF与BR P30AF的复配用量比以30/28为宜。

(3) 由橡胶相粒径与HIPS抗冲击强度的关系,得出橡胶相粒径适宜的范围为3~3.5 μm。

(4) 当橡胶相粒径为3.5 μm、HIPS的 $\overline{M}_w$ 为 $2.65 \times 10^5 \sim 2.70 \times 10^5$ 时,低顺式BR对HIPS的增韧作用最好,且对HIPS的熔融指数影响较小。

(5) 由两种低顺式BR(复配)替代价格昂贵的进口高顺式BR制备的HIPS产品抗冲击性能优异,成本明显降低。

参考文献:

- [1] 李杨,王梅,刘宏海,等.高抗冲聚苯乙烯的研制:IV.复合胶对高抗冲聚苯乙烯产品性能的影响[J].合成树脂及塑料,1997,14(4):1-5.
- [2] 杨军,刘万军,刘景江.高抗冲聚苯乙烯的增韧机理[J].高分子通报,1997(1):43-48.
- [3] 黄源,曹堃,李宝芳,等.橡胶接枝苯乙烯本体共聚合全程聚合动力学[J].化工学报,2004,55(6):985-990.
- [4] 张官云.橡胶粒子对HIPS性能的影响[J].广东化工,1999(1):35-36.
- [5] 崔英,宋同江,董静,等.低粘度低顺式聚丁二烯橡胶(LCDBR)在本体法HIPS、ABS改性中的应用[J].当代化工,2015,44(10):2324-2327.
- [6] 赵静,何宁,王兆波.增容高抗冲聚苯乙烯/高乙烯基聚丁二烯橡胶热塑性硫化胶的形态演变及增容机制[J].橡胶工业,2017,64(2):74-78.
- [7] 全志龙,王海荣,赵煌,等.HIPS性能与橡胶粒子结构的关联及落锤冲击断裂的增韧机理[J].高分子材料科学与工程,2009,25(9):105-108,112.
- [8] 王文,林美娟,章文贡.苯乙烯类聚合物的增韧增强[J].高分子材料科学与工程,2005,21(2):37-41.

收稿日期:2020-02-07

Application Research of Low Cis BR in HIPS and Mass Production of HIPS

YANG Changhui

(CNPC Dushanzi Petrochemical Co., Karamay 833699, China)

Abstract: Two kinds of domestic low cis polybutadiene rubber (BR) were used to replace imported high cis BR to prepare high impact polystyrene (HIPS) HIE-1. The results showed that the optimum dosage ratio of low cis BR 50AF and BR P30AF was 30/28. When the particle size of rubber phase was 3.5 μm and the weight average molecular weight of HIPS was $2.65 \times 10^5 \sim 2.70 \times 10^5$, the toughening effect of low cis BR on HIPS was the best. The HIPS products had excellent impact resistance and reduced cost compared with the one with imported expensive high cis BR. With key technical transformation, the process problems were solved and mass production of HIPS was achieved.

Key words: HIPS; low cis BR; compounding; cost; mass production