

无规聚丙烯的性能、分离和应用

倪 天 民

(大连合成纤维研究所)

无规聚丙烯(APP)是生产结晶(或等规)聚丙烯(CPP)的副产物。由于聚丙烯(PP)生产所采用的工艺路线和催化剂性能不同,使等规度不一样,副产物APP的产量亦有较大的差别,大致占产品总量的5—20%。随着聚丙烯生产工艺的改进和发展,目前聚丙烯产品等规度最高可达到96—98%。但是,由于聚丙烯的生产量大,所以副产物APP的量还是相当可观的。开展关于APP综合利用的研究,是促进聚丙烯生产发展的一项重要课题。本文简要介绍APP的性能、分离和应用的问题。

一、无规聚丙烯的性能

APP在室温下是非结晶形,微带粘性的蜡状固体,外观为白色。随着温度的升高,逐渐变软和粘,以致熔化。它没有明显的熔点,软化点为90—150℃。熔化成粘性液体后,能够通过常规方法用泵输送。

APP的化学组成与CPP相同,两者只是空间构型不一样。聚丙烯的分子量分布很宽, CPP的分子量通常为数十万,而APP则比较低,常在3000—10000范围内,有时也可能高达1—20万。由于分子构型不同,APP与CPP的溶解度差别很大。利用这种性质,能很方便地将APP从CPP中分离出来。APP能溶于液体脂肪烃、芳烃、高碳醇和酯等有机溶剂中。在室温下CPP不溶于这些溶剂。APP不溶于水与低分子量的醇和酮。APP在有机溶剂中的溶解度见表1。

APP的脆化温度为-6—-15℃,着火点为220—230℃,闪点为300—330℃^[2]。加热

表 1 APP的溶解性能^[1]

溶 剂	溶解度(%) (72°F)	溶解速度	5%溶液的粘度, 厘泊(72°F)
己 烷	>25	易溶	1.5
二甲苯	>25	易溶	5.0
2-乙基己醇	5	微溶	5.5
醋酸异戊酯	20	溶	14.0
甲基异丁基酮	0	不溶	—
丙 酮	0	不溶	—
乙 醇	0	不溶	—
醋酸乙酯	0	不溶	—

至200℃开始逐渐降解。APP与CPP的物理性能对比见表2。

表 2 APP与CPP的物理性质比较^[1]

性 能	APP	CPP
密度(ASTM-D792)	0.86	0.902—0.906
抗张强度(磅/英寸 ²)	100	4300—5500
软化点(℃)	107	140—145
粘度(190℃,厘泊)	2500—4000	
体积电阻(欧姆厘米)	10 ¹⁵	
介电常数	3	

APP的性质随制造方法和分离方法而异,有的产品完全是无定形的,基本上不包含结晶物质,而另一些产品可能包含10—20%的CPP。其它一些杂质,如残存的溶剂或水,留下的催化剂或添加的稳定剂都可能影响其质量。如:颜色、软化点和闪点等。不同工厂生产的APP的性质,或多或少都存在一定的差异。

由于APP在室温下具有一定的粘性,通常以块、板条或屑状出售。APP在室温下贮存十分稳定,通常用硅酮处理过的袋子或盒子

以及金属桶等包装。当以熔融状态装运、加工和使用时必须谨慎,因为可能发生氧化和热降解。可以通过掺合适当的抗氧化剂来提高其熔融状态的稳定性。另一种防止降解的方法是使其与氧气隔绝,如用 N_2 或 CO_2 保护熔体。尽管操作熔融 APP 时需要小心谨慎,但它毕竟还是比较稳定的,有时暴露在空气中操作几小时,未见到有严重的降解现象发生。另外,APP 还具有耐水、耐酸和耐碱等特点。

二、无规聚丙烯的分离^[3]

APP 在国外已正式成为商品,一般以块状或条状的形式出售,其规格依各生产厂的具体情况而异。有的厂商出售不加分离的混合物,这种产品的分子量分布广,性能差,不便于利用。虽然价格低,但销路并不广。有的生产厂按分子量加以分级,成本虽较前者高,但是,性能好,使用方便,所以销路广。

以浆液法生产聚丙烯时副产的 APP 大部分留在溶剂中,一般用两种方法分离。

1. 汽提法

此法直接采用水蒸汽蒸馏,设备及操作简单。汽提后产品中仍含有20%左右的水份,挤压后,水分可降至10%,产品呈乳脂状,不含溶剂。若需无水产品,必须进一步脱水处理。

2. 薄层蒸发法

含 APP 的聚合溶液沿加热的筒壁流下,溶剂由顶部蒸出。APP 呈熔融状由蒸发器底部流出。分离得到的 APP 不含水份,但残存少量溶剂。此法设备费用高,且需高压蒸汽(35公斤/厘米²)^[4]。

三、无规聚丙烯的应用

APP 的用途比较广。按其应用方式可分为直接应用和改性应用。按其应用目的又可归纳为两大类,一是作为燃料利用,再则是作为化工和轻工业原材料利用。APP 作为燃料是一种污染较少的优质燃料,热值也较高。早期有人将APP进行干馏以制取煤气和焦油等^[5]。

也有用 APP 作为锅炉的燃料来生产高压蒸汽。但是,这种处置 APP 的方法在经济上是不合理的。

现将 APP 在化工和轻工等领域中的应用叙述如下。

1. 热熔粘合剂

由于 APP 与其它组份具有良好的可混性和粘合性,且价格低廉,使它成为制造热熔粘合剂的良好原料。它能与聚乙烯(PE)、聚丙烯(CPP)、EVA共聚物和其它树脂配合制成具有多种不同性能的热熔粘合剂。在某些情况下能获得所需的压敏性,作为压敏胶使用。此外,APP 粘合剂还可以代替胶乳粘合剂,用于固定纤维毛绒以及粘合底布等。

APP 与聚烯烃和萜烯树脂中的任意一种混合,可配成成本低、耐水性好的粘合剂^[6];与低压聚乙烯、石油树脂可制成自粘性薄膜^[7]。用氯化 APP 和交联剂等处理聚丙烯纤维制品,如轮胎帘子布,运输机皮带等,能提高聚丙烯纤维与橡胶之间的粘合强度。

由 APP 配制的热熔性粘合剂,广泛地应用于纸的加工工业,用来生产各种纸的复合材料。在纸板箱的生产中,用这种粘合剂代替淀粉糊,可以节约粮食,减少设备,且纸板不易弯曲和起翘。也可以用作书刊的装订胶。

2. 填堵和密封材料

由于 APP 对填充剂具有较高的亲和性,使它在密封和填堵材质中作为粘合剂很有吸引力。据填堵材料的制造者声称,APP 的粘结性好,作为填堵剂的原料比异丁橡胶好得多。包含 APP 的填堵剂的原料配比见表 3。这种填堵剂和密封剂常用于:(1)地板边的填堵

表 3 含 APP 填堵剂的通常配比^[12]

组 份	重量份数	组 份	重量份数
Tall 油	100	纤细滑石	80
APP	25	石 棉	60
溶 剂	35	二氧化钛	10
CaCO ₃	300	环烷酸钴	0.25
合 计			610.25

剂；(2) 房屋壁缝的填堵剂；(3) 冷藏室的密封剂；(4) 其它常用的填堵材料等。

3. 橡胶混合物的填充剂

APP 作为橡胶混合物的填充剂是很有希望的。虽然, APP 同天然橡胶的可混性差, 但是, 同合成橡胶的可混性是良好的, 并获得了广泛的应用。特别是对乙丙橡胶来说, 当加入20—40%的APP时, 不仅改善其加工性能, 同时也能提高产品的质量。如在三元乙丙橡胶中掺入10% (重量) 的APP, 就能获得如下的优点: (1) 减少混和物料时所需的工作量; (2) 降低加工温度; (3) 能保持良好的抗张强度, 并不影响其物理性能; (4) 增加门尼(Mooney)过早硫化时间, 降低橡胶配方的门尼粘度; (5) 易于压缩成型; (6) 改进熔融指数, 提供一种更易挤压的橡胶^[1]。

4. 油墨增稠剂

APP 与矿物油在很宽的油墨的固体浓度范围内具有良好的可混性。实际上, 在很低的浓度下APP有提高粘度的作用。它不像目前所采用的许多增粘化合物, 会产生摇溶现象(thixotropy), 即在静止时会凝固成冻, 搅拌后才能恢复液态的现象。APP能产生牛顿粘度的特征, 所以不会发生摇溶现象。是良好而经济的油墨增稠剂。

5. 乳化剂

低分子量的APP易乳化制成乳液, 可用于纸张上胶或作农药乳化剂^[8]。如: 分子量为6000—9000的APP与液体石蜡、磷酸盐类表面活性剂可制成乳化剂, 再配进杀虫剂或植物生长剂可用于植物保护^[9]。这种乳液具有浸润性好、粘结力强、同时对农作物又无药害等特点, 甚至还有防寒的效果。此外, 用廉价的APP乳液代替醋酸乙烯乳液用于防沙固土等水土保持方面也是很有前途的。

6. 涂料

APP在涂料工业中已获得广泛应用。天津油漆厂用APP和石油沥青渣熬炼, 加入填料制成耐水涂料, 可用于保护船锚、地下管道

等。它具有价钱便宜和易于施工的特点。APP制出的腻子易于打磨, 可以和耐水漆配合使用。天津油毡厂用APP和石油沥青渣制成以玻璃布为胎的防潮、防水油毡, 这种油毡主要用于地下管道的防潮^[10]。

用氯化APP的乳液^[11]或APP与合成橡胶的溶液浸渍合成纤维^[12], 或作尼龙毛毡的衬底涂料, 制得的纺织品具有良好的抗燃性, 手感柔软, 撕裂强度和伸长率都有显著提高。

7. 脱模剂和可剥离性的保护层

APP无活性官能团, 对光洁的表面粘不牢, 在外力作用下, 很容易剥离。因此, 可用它作脱模剂、剥离剂或制做高粘度的真空润滑脂等。例如: 用APP的溶液喷涂需短时间保护的表面, 即可得到可剥离性的涂料^[13, 14]。它还常用于水泥制品脱模剂的组份之一。

8. 在纸的复合材料制造中的应用

以APP为粘合剂, 可将纸和纸、纸和塑料薄膜、纸和泡沫塑料、纸和金属箔等进行粘合而制成具有多种不同特性的复合材料。甚至可用金属丝等加强, 以制取工业上使用的重包装纸。用APP代替沥青作防潮剂, 可制得白色的防潮纸, 既美观又便于印刷装饰。将APP热熔胶用于瓦楞纸板的生产, 可以降低烘干设备的费用。

APP在这种用途中最重要的性能之一是层与层之间的剥离强度。在高温下剥离强度直接与聚合物的熔体粘度成正比, 粘度又与分子量有关, 通常粘度比较高的涂料, 剥离强度也比较高。但是, 粘度太高所使用的设备要受到限制, 涂料量加大则会提高成本。因此, 选择适当的树脂加入到APP中, 可以改进粘合强度, 甚至粘度低一些也能使用, 并提高对基材的渗透性。加入其它树脂对熔体粘度的影响见表4。可以看出, 除石油树脂外, 其余都能改善剥离强度。如果要得到同样剥离强度的树脂掺合物, 则粘度可以大幅度降低。

在这种用途中, APP可以作为沥青的代用品。使用沥青的设备多数也适用于使用

表 4 树脂改性后对APP剥离强度和粘度的影响^[1]

树 脂	加入树脂 (%)	剥离强度 (克/英寸 ²)	粘度 (350°F, 厘泊)
空白对照	0	90	3500
石油树脂	30	90	2000
Tall油松香树脂	30	115	1700
聚萘烯树脂	30	115	2400
Eastman H-130 树脂	30	115	2500

APP。已经证明,操作 APP 比操作沥青容易而清洁。

9. 制造发泡体

在 APP 的苯溶液中,加入结晶聚乙烯或结晶聚丙烯,或浸以网状纤维结构后,冻结发泡可制得强度较高的发泡体。例如,在 10% APP 的苯溶液 50 毫升中,加入 3 克聚丙烯纤维进行冻结发泡,所得产品的抗张强度为 11 公斤/厘米²^[15]。将 APP 与 CPP 以及低密度聚乙烯混炼发泡,可得到表面美观的泡沫人造革面^[16]。

在生产聚丙烯泡沫塑料过程中,APP 也可作为粘度调节剂使用,便于加工成型。利用 APP 的憎水亲油性,将其加工成发泡粒状物,可作吸油剂,用以处理含油污水^[17]。

10. 铺路粘结剂

利用 APP 的粘结性,可用它作路面标志涂料^[18],也可用它作可回弹的铺设材料^[19]。例如,用 APP、石油树脂和矿物油增塑剂制成的粘合剂,再加入砂、石棉、软木等,可用于铺设运动场的跑道,这种跑道具有极好的回弹性。

在沥青中掺入 APP 后,能提高耐寒性、耐热性和抗冲击性等。除用作铺设道路外,还可作土壤固结剂和地下金属设备的防锈剂^[20,21]。

11. 其它应用

APP 除上述的各种应用外,还有其它一些已知的或潜在的应用。诸如:(1) APP 与凡士林混匀可作电缆的填充剂,主要用于防潮

及保护线材;(2) 将 APP、CPP、消石灰、陶土和白色颜料加热,搅拌均匀,冷却成型,可制得耐热、耐酸和防湿部件^[22];(3) 在 APP 中加入水杨酸甲酯、薄荷油、樟脑等可作为药用软膏^[23];(4) APP 与硅油、炭黑、烷基酚等调配,可用于制备水泥模具;(5) 用作浓颜料的分散剂;(6) 全部或部分代替沥青作为槽、桶等的衬里和铺屋顶;(7) 用于粘结砖瓦;(8) 作为农药和除莠剂的粘性化合物载体的组份;(9) 改善润滑剂的粘度。

四、结 语

国外关于 APP 的综合利用已进行了大量的研究工作,其中不少成果已在工业生产中应用。除比较成熟地用于粘合剂、涂料和电缆填充剂等外,已涉及到建筑、医药、交通运输、塑料、农业、美术、出版、电子工业等很多部门。但是,这不等于说 APP 的合理利用问题已根本解决了。目前,有些国家的 APP 在市场上仍处于供过于求的局面^[24]。

我国聚丙烯生产正处于发展阶段,APP 的产量将会不断增加,尤其在当前化工原料短缺的情况下,开展对 APP 综合利用的研究是很有必要的。

参 考 文 献

- [1] Paul T. Von Brammer, *Adhesives Age*, 18(7), 15(1975).
- [2] 周凯梁, 聚丙烯加工应用, [2], 34(1980).
- [3] 郑菊操, 沈阳化工, [2], 39(1978).
- [4] 日特开, 昭52-05, 881.
- [5] 日特, 昭50-34, 370.
- [6] 日特, 昭45-4, 199.
- [7] 日特开, 昭50-154, 344.
- [8] 日特, 昭40-7, 300.
- [9] 日特, 昭45-5, 279.
- [10] 胡振华, 涂料通讯, [1], 20(1980).
- [11] U.S. 3, 316, 122.
- [12] 日特开, 昭50-86, 602.
- [13] 日特, 昭44-27, 148.
- [14] 日特, 昭54-12, 388.
- [15] 日特开, 昭50-109, 260.
- [16] Ger. Offen., 2, 331, 933.
- [17] 日特, 昭47-51, 817.
- [18] 日特开, 昭52-62, 341.
- [19] U.S., 3, 437, 614.
- [20] B.P., 1, 247, 247.
- [21] U.S., 3, 453, 226.
- [22] 日特, 昭46-42, 625.
- [23] 辽阳市化工研究所, 石油化工, 7(4), 390(1978).
- [24] CEER, 9(10), 28(1977).