

超纯聚丙烯树脂制备技术国产化研究

杨雷¹, 付红生¹, 赵海朋¹, 张培玲¹, 王宇恒¹, 王丽辉¹, 路帅辉¹, 白春海²

(1. 中国石化中原石油化工有限公司, 河南 濮阳 457000;

2. 中石化(河南)炼油化工有限公司, 河南 洛阳 471012)

摘要: 电工级超纯聚丙烯树脂是制取干式直流电容器用金属化薄膜和油浸式电容器用粗化膜的基础材料, 因其下游制膜加工难度大、稳定性要求高及终端应用场景特殊, 对树脂的灰分含量、等规指数、分子量分布、析出物等关键物性指标要求非常苛刻。传统催化体系生产的聚丙烯产品的灰分含量一般 ≥ 200 ppm, 远远达不到超纯聚丙烯要求的 ≤ 30 ppm, 同时因应用场景不同, 等规指数差异性较大, 难以实现精准调控。因此, 进口产品一般采用“淤浆聚合+洗涤脱灰”工艺路线(简称~“两步法”)进行生产; 国内产品基于高活性主催化剂, 在 ST-Ⅱ 双环管聚丙烯工艺装置上无需增加“洗涤脱灰、脱无规物”流程, 直接聚合生产(简称~“一步法”)。由于工艺路线不同, 在产品结构、低聚物含量、加工工艺窗口及装置运行成本、物耗、能耗等技术、经济指标上存在一定差异。本研究可为聚烯烃树脂的制备提供参考。

关键词: 高活性; 灰分; 等规指数; 分子量分布; 低聚物

Study on the Localization of Ultra-high Purity Polypropylene Resin Preparation Technology

YANG Lei¹, FU Hongsheng¹, ZHAO Haipeng¹, ZHANG Peiling¹, WANG Yuheng¹,

WANG Lihui¹, LU Shuaihui¹, BAI Chunhai²

(1. SINOPEC Zhongyuan Petrochemical Co., Ltd., Henan Puyang 457000, China;

2. SINOPEC (Henan) Refining & Petrochemical Co., Ltd., Henan Luoyang 471012, China)

Abstract: Electrical-grade ultra-high pure polypropylene resin is the base material used for manufacturing metallized films for dry-type DC capacitors and roughened films for oil-impregnated capacitors. Due to difficulty of downstream film-forming processing, high stability requirements and special nature of the end-use applications, the resin is subject to extremely stringent requirements on key physical property indicators such as ash content, isotactic index, molecular weight distribution and extractables. Polypropylene products produced by conventional catalyst systems generally have an ash content of ≥ 200 ppm, far exceeding the upper limit of 30 ppm requirement for ultra-pure polypropylene. At the same time, due to the different application scenarios, the isotactic index varies considerably, making precise control difficult to achieve. Therefore, the imported products are generally produced using the “slurry polymerization + washing and de-ashing” process route (abbreviated as the “two-step method”). Domestic products, on the other hand, are produced directly by polymerization on ST-Ⅱ double-loop polypropylene process units, using highly active main catalysts, without the need for additional “washing and de-ashing” or “active removal” steps (abbreviated as the “one-step method”). Due to the different process routes, there are certain differences in technical and economic indicators such as product structure, oligomer content, processing window, as well as unit operating costs, material consumption, and energy consumption.

Keywords: high activity; ash content; isotactic index; molecular weight distribution; oligomer

0 引言

受国家能源、环保政策影响,电力、光伏、风能、新能源等行业迎来高速发展,薄膜电容器市场的需求也越来越大^[1-6]。众所周知,薄膜电容器用介质薄膜中以超纯聚丙烯树脂为基材制取的PP薄膜是绝对主流的介质材料,占比约为70%~75%,究其原因:聚丙烯本身不但具有低介损、耐电压、绝缘强度高、自愈性好(金属化膜)等优良的电气性能,同时相比其他基材,具有成本适中、易双向拉伸、加工工艺成熟等优点^[7-12]。目前,薄膜的制取、电容器的制造均已经实现国产化,但是用来生产电容器薄膜的超纯聚丙烯树脂一直以来由北欧化工、大韩油化等国外公司长期垄断,国内市场需求完全依赖进口^[13-18]。与国家倡导的涉及国计民生、重大安全的“关键领域的基础材料、核心技术要掌握在自己手里”的政策严重不符。立足自有技术、依托现有装置,尽快研发生产出性能优异的超纯聚丙烯树脂实现对进口产品的量产替代刻不容缓,从而从源头上解决电容器薄膜用超纯聚丙烯树脂的“卡脖子”问题,尽快实现电力电容器全产业链的国产化。

1 国内外生产情况

北欧化工从1980年代中后期开始生产电容器薄膜用超纯聚丙烯树脂,并在1990年代初实现全球稳定供应,1995~1998年完成全球客户验证,成为行业标准,2002年金属化膜料批量进入国内市场,实现商业化供应,2005年粗化膜料跟进,产品覆盖金属化+粗化两大领域。大韩油化于上世纪90年代初,成功开发出电容器膜用超纯聚丙烯树脂,1999年之前,主要供应韩国、日本、欧美等市场,2000~2002年,随着国内BOPP电容膜产业起步,开始进入国内市场并于2005~2006年实现稳定规模化供应。新加坡TPC起步较晚,2006年底完成装置改造与产线升级,2007年完成专用电容器膜料牌号开发、认证与试产,2008年实现工业化稳定生产的同时进入国内市场并在主流薄膜厂实现批量供应,2010年,与北欧化工、大韩油化形成全球三强供应格局。与上述3家公司相比,日本普瑞曼进入该领域最晚,2008~2009年才完成超纯聚丙烯树脂专用牌号开发,次年正式通过国内膜厂认证,开始稳定批量出口至国内,2015年后成为国内高端新能源电容膜的核心供应商。目前,国内电容器膜用超纯聚丙烯树脂市场基本由这4家企业垄断,占比超过95%^[13],其中北欧化工产品占据半壁江山,市场份额

接近50%,尤其在超薄膜、高电压、耐高温、低析出等领域优势明显;大韩油化和新加坡TPC产品合计占比40%左右,性价比高,中高端通用电容膜主流,在新能源、光伏、风电领域增长较快;日本普瑞曼占比最小,约为5%~8%,但在高端车轨、长寿命领域不可替代。

国内中原石化公司自2019年开始研发、攻关电容器膜用超纯聚丙烯树脂,2022年初,成功生产金属化膜料和粗化膜料,树脂灰分含量、等规指数等核心指标对标进口同类产品,下游拉膜表现良好,基膜电性能、力学性能优异,制成的干式直流电容器和油浸式电容器在通过中机联组织的新产品鉴定的基础上,于2023年4月分别在±800 kV 昆柳龙柔直工程龙门站和110 kV 深圳坪山站顺利挂网,实现了国产基础材料在国家重点电网工程上的应用“零突破”,截至目前,已在6个换流站、变电站挂网5批次133台全国产交、直流电容器产品,运行状况良好。虽然国产树脂制成的电容器已在安全性、稳定性、耐久性要求更高的电网工程上得到了初步应用,但是在工业化批量生产并稳定供应市场方面,还远远不够,主要原因是:从树脂产品到薄膜、再到电容器以及耐久性验证周期太长(一般不少于6个月)^[7],同时由于合成工艺路线不同,国产产品与进口产品在结构上存在差异,下游膜厂需要大幅调整工艺参数来适应国产产品,试错成本高,再加上对进口产品价格不敏感,造成膜厂大批量采购意愿不强烈。电容器膜用超纯聚丙烯树脂国内外主流产品牌号对比见表1。

表1 电容器膜用超纯聚丙烯树脂国内外主流产品牌号对比

Table 1 Comparison of mainstream domestic and international product grades of ultra-pure polypropylene resin for capacitor films

生产厂商	金属化膜料	粗化膜料
北欧化工	HC-300BF	HC-312BF
大韩油化	5014L HTP-1	501L 4HTP-R
新加坡TPC	FS-3030	FS-3029
日本普瑞曼	B-230	B-300
中原石化	PPH-FC03	PPH-FC03R

2 合成工艺路线对比

目前,超纯聚丙烯树脂的制备分为两种工艺路线,一是以北欧化工为代表的“两步法”合成路线,即:无论丙烯聚合工艺是采用“淤浆聚合”还是“本体聚合”,都需要利用有机溶剂对聚合物粉料进行

充分洗涤,达到降低灰分、提高等规指数、脱除低聚物的效果^[19];二是以中原石化为代表的“一步法”合成路线,即:基于自主知识产权的超高活性、高立构定向性催化剂^[20-21],在中国石化 ST-Ⅱ 双环管聚丙烯装置上,通过优化外给活化剂和等规指数调节剂,可直接得到超低灰分、高等规指数的聚合物粉料,无需洗涤脱灰^[22-24]。国内外合成工艺路线及产品核心指标情况对比见表 2。

表 2 国内外合成工艺路线及产品核心指标情况对比
Table 2 Comparison of domestic and international synthetic process routes and key product performance indicators

生产厂商	工艺路线	灰分(质量分数)/ppm
北欧化工	淤浆聚合(多釜串联)+深度洗涤脱灰	≤25
大韩油化	淤浆聚合(多釜串联)+多级洗涤脱灰	≤25
新加坡 TPC	本体聚合(单环管)+逆流洗涤/纯洗脱灰	≤30
日本普瑞曼	本体聚合(双环管串联)+多级深度洗涤脱灰	≤30
中原石化	本体聚合(双环管串联)+高活性催化剂/无需洗涤脱灰	≤25

两种制备工艺路线各有优缺点。“两步法”由于在粉粒料之间增加了洗涤脱灰工序,因此,无论是北欧化工的深度洗涤(化学络合为主)、还是大韩油化的多级洗涤(物理萃取为主)以及新加坡 TPC 的醇洗脱灰,都可以将最终产品的灰分含量控制得较低,北欧化工产品优势较为明显,其中铝元素含量可控制在≤3 ppm(质量分数),产品中的小分子物质(低聚物为主)含量低,但是产品经过多级洗涤后,有可能改变产品在反应器中已经生成的远程结构,造成下游制膜时加工性能变得不可控。同时由于催化剂活性相对较低(聚合过程中加入量较大),造成粉料产品中氯元素含量较高(主要来源于催化剂体系中的四氯化钛和二氯化镁载体),氯元素虽然不会在最终产品中形成灰分,但在挤出造粒过程中,会腐蚀加工设备;促进聚丙烯热氧降解(造成熔融指数波动变大);和抗氧剂发生反应,导致抗氧体系提前失效,产品长期耐老化性能大幅下降。而且会造成薄膜电气绝缘性能恶化、介电损耗上升。为了降低产品中氯元素含量,挤出造粒过程中不得不加入较多的硬脂酸钙(除酸剂)来中和产品中的氯元素,因此造成产品中钙元素(硬脂酸钙引入)含量上升,约为 6 ppm~10 ppm(质量分数),远超国内产品。同时由于有机溶剂体系的使用,装置安全环保

风险高、产品合规成本压力大,溶剂在产品中的残留彻底脱除难度较大,一是造成能耗急剧上升;二是溶剂的微量残留可能导致产品出现介电性能下降的缺陷。“一步法”工艺路线采用了高活性、高立构定向性催化剂进行生产,从源头上解决了产品低灰分、高等规指数与保持反应高活性之间的矛盾,无需增加洗涤脱灰工序,工艺流程短、生产成本低、装置能耗及产品物耗明显低于“两步法”,且不存在溶剂回收问题,环保风险低。但也正是因为没有采用洗涤工序,造成最终产品中小分子物质含量较高,下游加工时析出物较多,即使在生产过程中采取了一系列的净化控制措施,与进口产品相比依然存在一些差距。总灰分含量与进口产品持平,不同金属元素占比略有区别,其中 AL 元素略高、Mg 元素持平、Ti 和 Ca 元素略低。同时等规指数(正庚烷萃取)略低 0.2%~0.3%。除此之外,在结晶行为上与进口产品存在一定差异,下游制膜过程中需要对工艺参数进行优化,工艺加工窗口略窄^[20]。

3 国产化制备技术研究

聚丙烯合成工艺中,Z-N 催化剂(钛系催化剂)是绝对主流,占比约 90%~95%,一是成本极低,工业化大生产首选,二是工艺非常成熟,所有的聚合工艺路线都适配。使用 Z-N 催化剂进行聚合反应,必须匹配一定量的活化剂(烷基铝),其作用是将催化剂中的四价钛(Ti⁴⁺)还原成三价钛(Ti³⁺)形成活性中心,从而引发丙烯聚合反应,针对目前市场主流的活性在 30 000~60 000 倍的 Z-N 催化剂来说,活化剂的加入量即使达到下限(确保催化剂活性的最低值),产品中的灰分含量也能达到 200 ppm(质量分数)以上,因此,若要生产灰分含量≤30 ppm(质量分数)的超纯聚丙烯树脂,必须采用有机溶剂进行洗涤脱灰、脱无规物。北化院自主知识产权的高活性(工业应用:≥12.5 万倍)、高立构定向性催化剂可在丙烯聚合过程中大幅降低活化剂及等规指数调节剂,从而为实现聚合物粉料超低灰分、高等规指数提供了先决条件与生产基础,但是在实际工业化生产中,影响反应活性、产品质量、下游加工性能的因素很多,需根据高活性催化剂自身特性和双环管聚丙烯工艺装置特点,对单体中杂质的影响、灰分组成和影响、等规指数的控制、析出物组成及来源、助剂体系、分子量及分布、结晶行为开展分析与研究。

3.1 丙烯单体中杂质的影响

任何一种工艺路线制取的丙烯单体中或多或少都会含有不同组分的微量杂质,包括但不限于:

乙烷、丙烷、水、甲醇、一氧化碳、氧、羰基硫、乙炔等,有些杂质的含量甚至达到百万分之一(ppm)级或十亿分之一(ppb)级,依然能够明显降低催化剂活性并影响产品性能(等规指数下降),尤其是高效催化剂中含有的活性物质只占全部催化剂的1%~3%,对丙烯单体中的杂质极为敏感,极易造成催化剂中毒失活^[1]。虽然水、甲醇、氧等杂质可以和烷基铝反应,通过提高烷基铝在系统中的浓度,可以达到降低对催化剂活性影响的不利后果。但能导致产品中的灰分异常上升。有些杂质虽然不与催化剂活性中心反应、降低催化剂活性,但是由于它们的存在、可以降低反应速率,同时由于反应系统的闭路循环,会在系统中逐渐积累,造成反应器压力升高,影响装置平稳运行。该类杂质一般为惰性的烷烃等。

为确保催化剂活性、聚合反应及装置平稳运行,需在进入聚合反应前将丙烯单体中的杂质含量控制得尽可能低。工业生产中一般采用脱水塔、脱醇塔、脱一氧化碳塔、脱羰基硫塔等精制设备控制杂质含量,同时可定期更换填料,保证精制效果。针对不影响反应活性的惰性烷烃,生产中可通过加大丙烯循环洗涤塔顶部不凝气排放量来有效控制。精制后的丙烯单体组分数据指标要求见表3。

表3 精制后的丙烯单体组分数据指标要求
Table 3 Requirements for the compositional data indices of the purified propylene monomer

参数	数值
丙烯,体积分数/%	≥99.6
丙烷,体积分数/%	≤0.4
一氧化碳/ppmV	≤0.05
水/ppmV	≤1.0
甲醇/ppmW	≤1.0
羰基硫/ppmW	≤0.02
氧/ppmV	≤2.0

3.2 灰分组成、来源及影响

灰分是指树脂经高温焙烧后完全燃尽后剩余的残留物,用来测定有机树脂中微量金属杂质含量。聚丙烯灰分是指聚丙烯样品在高温(850℃)灼烧后仍然不能挥发而残留下来的物质在全部样品中的含量^[20]。

组成主要是一些金属离子,来源包括:催化剂体系中金属离子的残留,主要是活化剂中的铝离子,主催化剂中的钛、镁离子;造粒复配助剂中金属离子的残留,主要是除酸剂中的钙离子;还有掺混、输送、包装、储存、运输等环节外部环境中杂质的引

入以及管线、设备长时间运行后可能引入的金属离子。从灰分组分分析结果来看,以催化剂体系和复配助剂带来的金属离子含量最高,从对薄膜和电容器性能的影响来看,也是这些金属离子的影响最大,因为铝、镁、钙等离子的导电性较高,树脂中残留较多时,会在薄膜表面形成较多的电弱点,导致电容器绝缘下降、击穿场强降低、自愈失效、介损上升和寿命缩短。高活性催化剂只是为生产低灰分超纯聚丙烯树脂奠定了基础,若要将最终产品灰分控制在≤30 ppm(质量分数),甚至20 ppm(质量分数)以下,主要有以下措施:1)保证丙烯单体质量,避免因杂质含量超标,降低活性;2)优化并精准控制AL/P(加入到反应体系中铝原子摩尔数与丙烯单体摩尔数之比)、AL/Ti(加入到反应体系中铝原子摩尔数与主催化剂中钛原子摩尔数之比)等关键比值,比值过低会导致催化剂活化不足、活性降低、不能有效清除丙烯单体中的微量杂质;比值过高会导致催化剂及活性先升后降、助剂浪费、灰分异常上升、等规指数下降、产品黄变;当AL/P控制在 $(0.6\sim1.0)\times10^{-5}$ 、AL/Ti控制在80~100时,可兼顾较高的催化活性与较低产品灰分;3)适当延长反应器停留时间,催化剂活性得到充分释放,避免活性“浪费”;4)采取一系列洁净化控制措施,避免挤出造粒及后续工序引入新的外部杂质。

3.3 等规指数控制

丙烯单体在聚合过程中,会生成3种不同立体构型,分别是:全同立构体(等规PP)、间同立构体(间规PP)、无规立构体(无规PP),等规指数是指等规PP占全部聚合物的比例^[25]。

树脂等规指数越高,结晶度越高,产品结构更致密,分子链更刚性、缺陷更少,能全面提升薄膜的介电性能、热性能、机械性能和长期可靠性^[25]。但等规指数并非越高越好,当>99.0%时,结晶度过高,产品脆性上升,加工困难,拉伸时薄膜易破裂。针对干式直流电容器用金属化膜,98.0%~99.0%的等规指数是其最佳控制区间。但对于油浸式电容器用粗化膜,等规指数如果≥98.0%,制膜时薄膜表面难以粗化,粗糙度及空隙率偏低,膜间易黏结,膜层之间空隙变小,浸油效果差,冷却效果不好、温升明显,击穿场强下降,等规指数控制在96.0%~98.0%是其合理区间。高活性催化剂本身具有的高立构定向性,来源于独有的内电子体技术,在生产金属化膜用超纯聚丙烯树脂时,一是优化并精准控制AL/Si(加入到反应体系中铝原子摩尔数与外给电子体中硅原子摩尔数的比值),若AL/Si过高,烷基铝过量,不但

会造成灰分上升,还会降低外给电子体的定向作用,导致等规指数下降,若 Al/Si 过低,外给电子体过量,虽然等规指数又有所提升,但会显著降低催化剂活性,同样造成灰分上升,实际生产过程中, Al/Si 控制在 5~8 为最佳控制范围;二是适当提高第一反应器的负荷比,一定程度上能够提升聚合物粉料的等规指数。针对粗化膜用超纯聚丙烯树脂,通过优化外给电子体的加入量和调控反应器温度(尤其是第一反应器),适当降低产品等规指数,但随着反应器温度的降低,催化剂活性会有所下降,因此在确保灰分没有明显增加的前提下,选择合适的反应器温度来兼顾催化剂活性和产品等规指数^[22]。

3.4 析出物组分及影响

由于国产产品工艺路线没有“洗涤脱灰”工序,下游制膜时,析出物高于进口产品,流延铸片处颗粒度超标,挥发至空气中,影响生产环境,长时间运行后,容易聚集在模头处冷凝成“液滴”,需定期清理,造成生产连续性下降^[7],若“液滴”落在薄膜表面,造成破膜次数增加,降低产品综合收率。收集析出物进行定性分析,其主要成分是小分子聚合物(齐聚物)、低分子烷烃(工业白油和凡士林脂)以及微量的磷酸之类的抗氧化剂。

齐聚物一般是指聚合度在 10~20、数均分子量 $\leq 3\ 000\text{ g/mol}$ 的低分子量丙烯链段聚合物,主体为不饱和烯烃型低聚物,具有可萃取、易迁移、易挥发等特性,无论哪种聚合工艺,生产过程中都会不可避免地生成一定数量的齐聚物,并残留在树脂中,下游制膜时,以挥发物的形式表现出来。工业白油和凡士林脂本质是链状烷烃混合物,化学结构上都属于低分子量(一般不超过 500 g/mol)、长链饱和烷烃,作为主催化剂的分散载体和外给电子体的稀释剂,起到便于输送和计量的作用,聚合生产时必须引入。在没有洗涤工序的前提下,一是通过优化主催化剂和外给电子体浓度,尽可能降低加入到反应系统中的量;二是挤出造粒过程中,在树脂熔融状态下采用负压抽真空的方式,一定程度上将小分子物质脱除,降低在粒子中的残留;三是减少或杜绝磷酸酯之类抗氧化剂的引入。受工艺路线限制,即使通过措施优化,可以明显降低制膜过程中析出物的生成,改善加工环境,但与进口产品相比依然存在一定差距。

3.5 分子量及分布、结晶行为

聚丙烯并非单一固定分子量的纯净化合物,而是由一系列分子链长短不同、结构相似的丙烯聚合

物同系物组成的混合物,具有典型的分子量多分散性^[20]。通常用数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 以及分子量分布指数($PDI = M_w/M_n$)来综合表征,分子量及分布直接影响聚丙烯的熔体流动性、拉伸成膜性能、结晶行为以及最终薄膜的力学与介电性能。对于双向拉伸电容器薄膜,适宜的分子量及分布至关重要,在熔融指数基本不变的情况下,宽分子量分布,拉伸成膜性较好,但不适宜高拉伸倍率制膜,而且过宽的分子量分布在加工过程中会伴随较多低分子齐聚物析出,降低薄膜致密度与介电性能。相对较窄的分子量分布,高拉伸倍率下均匀成膜性好,薄膜致密度高,相比宽分布产品,具有高击穿场强高和低介电损耗,同时析出物较少,但如果分布过窄,虽然有利于提升薄膜介电强度和低析出特性,但会导致熔体流动性变差,不易成膜,结晶行为不易调控,薄膜韧性和尺寸稳定性降低,不适合规模化制备电容器薄膜。高活性催化剂分子量分布较宽、氢调性特殊(低氢下不敏感、高氢下敏感),在双环管聚丙烯装置上,根据干式直流电容器用金属化膜($PDI \approx 6.0 \sim 8.5$)和油浸式电容器用粗化膜($PDI \approx 4.5 \sim 6.5$)对分子量分布的不同需求,通过优化两个反应器的加氢浓度、停留时间、负荷比,实现产品分子量分布的精准调控。针对金属化膜料,两个反应器丙烯进料中氢丙摩尔比分别为:($500\text{ ppm} \sim 700\text{ ppm}$)/($4\ 500\text{ ppm} \sim 5\ 000\text{ ppm}$),反应器停留时间为:($1.0\text{ h} \sim 1.2\text{ h}$)/($0.6\text{ h} \sim 0.8\text{ h}$),反应器负荷比为:($60\% \sim 63\%$)/($37\% \sim 40\%$)。针对粗化膜料,两个反应器丙烯进料中氢丙摩尔比分别为:($900\text{ ppm} \sim 1\ 100\text{ ppm}$)/($900\text{ ppm} \sim 1\ 100\text{ ppm}$),反应器停留时间为:($1.0\text{ h} \sim 1.2\text{ h}$)/($0.7\text{ h} \sim 0.9\text{ h}$),反应器负荷比为:($59\% \sim 62\%$)/($38\% \sim 41\%$)。氢丙摩尔比的高低与生成聚合物分子量的大小呈反比关系,氢丙摩尔比越低、分子量越大,氢丙摩尔比越高、分子量越小,两个反应器生成的聚合物分子量的差异越大,分子量分布越宽,差异越小、分布越窄,通过对两个反应器丙烯进料中氢丙摩尔比的控制,实现最终产品分子量分布的调控。反应器停留时间长短与负荷比高低呈正比关系,时间越长、负荷比越高,反之亦然,而停留时间长短取决于反应器内浆液密度,密度越高、停留时间越长。通过控制两个反应器的密度实现对停留时间和负荷比的控制。停留时间和负荷比对产品分子量分布也有一定的影响,生成高分子量聚合物的反应器停留时间越长(负荷比越高),分子量分布就越宽。高温凝胶渗透色谱法(GPC)分析的分子量及分布数据见表4。

表4 高温凝胶渗透色谱法(GPC)分析的分子量及分布数据

Table 4 Molecular weight and distribution data analyzed by high-temperature gel permeation chromatography (GPC)

牌号	用途	$M_n/(g/mol)$	$M_w/(g/mol)$	PDI
PPH-FC03	金属化膜料	59 895	419 893	7.01
PPH-FC0R	粗化膜料	70 118	396 589	5.66

采用差示扫描量热法(DSC)分析的数据对比情况见表5。

表5 采用差示扫描量热法(DSC)分析的数据对比情况
Table 5 Data comparison analyzed by differential scanning calorimetry (DSC)

牌号	用途	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$	结晶温度 $T_c/^\circ\text{C}$	结晶度 $X_c/\%$
HC-300BF	金属化膜料	168.3	111.5	52.6
HC-312BF	粗化膜料	164.3	109.8	49.4
PPH-FC03	金属化膜料	168.4	118.5	49.9
PPH-FC0R	粗化膜料	164.5	117.6	49.5

表4和表5中数据只代表当时的实测值,针对同一批次产品、不同仪器、不同人员,甚至不同时间段分析的数据都有可能出现差异,属于正常现象。

3.6 助剂体系研究

聚丙烯热氧稳定性差,高温造粒易降解,同时为改善加工流动性、调控结晶、赋予产品最终性能,必须在熔融造粒阶段均匀加入各种助剂。产品牌号不同、用途不同,选择的助剂种类和加入浓度也有所不同,但抗氧化是所有聚丙烯产品必须加入且最重要的助剂,主要是防止在造粒、下游加工、使用中发生热氧老化降解、避免产品发黄、发脆,保护材料性能。按照抗氧化机理和作用时效,可分为主抗氧化剂(受阻酚类)和辅助抗氧化剂(亚磷酸酯类),前者捕捉自由基,实现长期热稳定,后者分解氢过氧化物,保持加工稳定性。两者协同使用,抗氧化效果更佳。对于低灰分、高等规、高结晶的超纯聚丙烯树脂,主要以抗氧化剂和少量的除酸剂为主,一般无需添加其他种类助剂^[25]。

国产超纯聚丙烯树脂在产品结构上与进口产品存在差异,在助剂体系选择、配方上有所区别,针对金属化膜料,首选四元酚类和三元酚类等长效抗氧化剂、亚磷酸酯类短效抗氧化剂和少量的除酸剂等进行复配,考虑析出、灰分等因素,不建议添加单元酚类助剂,且亚磷酸酯类加入比例 $\leq 0.06\%$ 、除酸剂 $\leq 0.01\%$,总加入比例控制在 $0.3\%\sim 0.6\%$,氧化诱导期(200°C ,铝皿): $25\text{ min}\sim 55\text{ min}$ 。针对粗化膜料,首选在绝缘油中难以发生迁移的

三元酚类长效抗氧化剂,其次针对易迁移和易析出的四元酚类、亚磷酸酯类和除酸剂,需严格控制加入比例,亚磷酸酯类加入比例 $\leq 0.04\%$,除酸剂 $\leq 0.008\%$,总加入比例控制在 $0.1\%\sim 0.25\%$,氧化诱导期(200°C ,铝皿) $\leq 20\text{ min}$ ^[25]。

4 结语

电容器膜用超纯聚丙烯树脂因其技术门槛高、生产难度大、产品质量稳定性及下游加工性要求苛刻,一直以来由进口产品垄断国内市场,制约着电容器产业链上下游所有企业健康、稳定发展的同时严重威胁国家能源领域安全。中原石化基于自主知识产权的高活性、高立构定向性催化剂,在中国石化ST-II双环管聚丙烯装置上,通过研究丙烯单体杂质、产品灰分、等规指数、析出物、分子量及分布、助剂体系、结晶行为等影响树脂产品质量、加工性能的关键因素,采取完全不同于进口“两步法”工艺路线的“一步法”工艺路线,稳定批量制备出核心指标对标进口同类产品且加工性能良好、薄膜力学性能、电性能优异的电容器薄膜用超纯聚丙烯树脂,在电网工程上挂网验证的同时,国内一些头部制膜企业实现小批量采购及应用。解决了高端聚丙烯树脂“卡脖子”技术难题。

参考文献

- [1] 戴熙瀛,张翀,万彩霞,等.影响BOPP电容膜击穿场强的微观结构及与制备工艺的关系探究[J].中国塑料,2023,37(12):29-34.
DAI Xiyang, ZHANG Chong, WAN Caixia, et al. Micro-structure of BOPP capacitor film affecting breakdown field strength and its relationship with preparation process[J]. China Plastics, 2023, 37(12):29-34.
- [2] 罗志斌,孙潇,蔡春荣,等.绿色氢基能源技术研究进展与产业化现状[J].南方能源建设,2025,12(3):20-32.
LUO Zhibin, SUN Xiao, CAI Chunrong, et al. Research progress and current status of industrialization for green hydrogen-based energy technologies[J]. Southern Energy Construction, 2025, 12(3):20-32.
- [3] 吴永利,国江,冯春林,等.电力电容器在工频与谐波条件下的热稳定性研究[J].高压电器,2025,61(1):136-144.
WU Yongli, GUO Jiang, FENG Chunlin, et al. Research on thermal stability performance of power capacitor under power frequency and harmonic condition[J]. High Voltage Apparatus, 2025, 61(1):136-144.
- [4] 李彦斐,施训鹏,SHIGERU KIMURA.氢能的经济与社会影响:东亚峰会地区案例[J].南方能源建设,2025,12(3):1-19.

- LI Yanfei, SHI Xunpeng, SHIGERU KIMURA. Economic and social impacts of hydrogen energy: east Asia summit region case study[J]. Southern Energy Construction, 2025, 12(3): 1-19.
- [5] 雷晓燕, 曹刚, 肖梁乐, 等. 直流支撑电容器电容介损测量方法研究[J]. 电力电容器与无功补偿, 2026, 47(1): 50-56.
- LEI Xiaoyan, CAO Gang, XIAO Liangle, et al. Influence of ambient temperature and applied voltage on the temperature rise and temperature distribution of self-healing power capacitor[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2026, 47(1): 50-56.
- [6] 张国豪, 李化, 林福昌, 等. 金属化聚丙烯膜电容器自愈产气特性与保护技术[J]. 高压电器, 2024, 60(6): 197-202.
- ZHANG Guohao, LI Hua, LIN Fuchang, et al. Study on self-healing gas generation characteristics and protection technology of metallized polypropylene film capacitor[J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(6): 197-202.
- [7] 宋文兰, 宋文行, 李冰. 电容器用BOPP薄膜研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2024, 41(3): 89-94.
- [8] 左强林, 吴锦鹏. 直流支撑电容器中的电动力危害分析及验证[J]. 电力电容器与无功补偿, 2026, 47(1): 42-49.
- ZUO Qianglin, WU Jinpeng. Analysis and verification of electrodynamic hazards in DC-link capacitors[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2026, 47(1): 42-49.
- [9] 张茅山, 左强林, 倪琰, 等. 直流支撑电容器的热时间常数计算与验证[J]. 电力电容器与无功补偿, 2026, 47(1): 66-71.
- ZHANG Maoshan, ZUO Qianglin, NI Yan, et al. Calculation and verification of thermal time constants of DC-link capacitor[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2026, 47(1): 66-71.
- [10] 曾向君, 王婷婷, 张福增, 等. 新型脂环族环氧树脂和硅橡胶材料性能对比研究[J]. 电瓷避雷器, 2022(2): 146-152.
- ZENG Xiangjun, WANG Tingting, ZHANG Fuzeng, et al. Comparison of properties of new alicyclic epoxy resin and silicone rubber[J]. Insulators and Surge Arresters, 2022(2): 146-152.
- [11] 程杉, 陈正奇, 张海龙, 等. 基于弱式有限元法直流支撑电容器套管电场分析与优化设计[J]. 电力电容器与无功补偿, 2026, 47(1): 57-65.
- CHENG Shan, CHEN Zhengqi, ZHANG Hailong, et al. Electric field analysis and optimization design of DC-link capacitor bushings based on the weakform finite element method[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2026, 47(1): 57-65.
- [12] 陈志鹏. 铝绕组树脂浇注干式变压器的经济与性能分析[J]. 变压器, 2024, 61(6): 49-51.
- CHEN Zhipeng. Economic and performance analysis of dry-type transformer with aluminum winding cast resin[J]. Transformer, 2024, 61(6): 49-51.
- [13] 徐辉, 张丕生, 陈豹, 等. 电工膜用高纯聚丙烯树脂的现状[J]. 河南化工, 2021, 38(5): 18-21.
- XU Hui, ZHANG Pisheng, CHEN Bao, et al. Present situation of high purity polypropylene resin for electrical film[J]. Henan Chemical Industry, 2021, 38(5): 18-21.
- [14] 张晋寅, 许佐明, 张寒, 等. 水分对套管用环氧树脂浸渍纸材料绝缘性能的影响[J]. 电瓷避雷器, 2023(2): 197-202.
- ZHANG Jinyin, XU Zuoming, ZHANG Han, et al. Influence of moisture on the insulation performance of epoxy resin impregnated paper material used in bushing[J]. Insulators and Surge Arresters, 2023(2): 18-25.
- [15] 高庆利. 基于互感器环氧树脂真空浇注工艺优化研究[J]. 变压器, 2025, 62(6): 36-40.
- GAO Qingli. Research on optimization of vacuum casting process for mutual inductor epoxy resin[J]. Transformer, 2025, 62(6): 36-40.
- [16] 韩家平, 宋焕巧, 罗明生. 富含氧空位的小分子醇电氧化催化剂研究进展[J]. 电池, 2025, 55(6): 1404-1411.
- HAN Jiaping, SONG Huanqiao, LOU Mingsheng. Research progress of small-molecule alcohol electro-oxidation catalysts enriched with oxygen vacancies[J]. Dianchi (Battery Bimonthly), 2025, 55(6): 1404-1411.
- [17] 毕茂强, 彭豪, 文娅, 等. 纳米掺杂环氧树脂热力学性能的分子动力学模拟[J]. 电瓷避雷器, 2023(2): 142-149.
- BI Maoqiang, PENG Hao, WEN Ya, et al. Molecular dynamics simulation of the thermodynamic properties of nano-doped epoxy resins[J]. Insulators and Surge Arresters, 2023(2): 142-149.
- [18] 刘睿, 陈嘉威, 杨金鹏, 等. 锂二次电池环状电解液添加剂的研究进展[J]. 电池, 2025, 55(5): 1179-1185.
- LIU Rui, CHEN Jiawei, YANG Jinpeng, et al. Research progress in cyclic electrolyte additives for lithium secondary battery[J]. Dianchi (Battery Bimonthly), 2025, 55(5): 1179-1185.
- [19] 殷飞. 中石化聚丙烯ST-II工艺的优化措施[J]. 广东化工, 2017, 44(21): 110-111.
- YIN Fei. Optimization measures of ST-II polypropylene process[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(21): 110-111.
- [20] 刘强, 胡玮, 丁明玥, 等. 低灰分聚丙烯结构与性能剖析[J]. 塑料科技, 2025, 53(5): 61-65.
- LIU Qiang, HU Wei, DING Mingyue, et al. Structure and performance analysis of low ash polypropylene resin[J].

- Plastics Science and Technology, 2025, 53(5):61-65.
- [21]张继阳,郭荣荣,聂贞,等.高电压钴酸锂材料改性研究现状[J].电池,2025,(4):837-843.
- ZHANG Jiyang, GUO Rongrong, NIE Zhen, et al. Research status of highvoltage lithium cobalt oxide material modification[J]. Dianchi (Battery Bimonthly), 2025, (4):837-843.
- [22]刘宏伟,杨文,杨进华.高立构定向催化剂制备BOPP专用聚丙烯[J].合成树脂及塑料,2014,31(6):45-48.
- [23]陕华平,吴天博,陈晓东.换流变压器网侧550 kV环氧树脂浸纸套管绝缘结构设计与校核[J].电瓷避雷器,2023(4):165-172.
- SHAN Huaping, WU Tianbo, CHEN Xiaodong. Insulation structure design and check of 550 kV epoxy resin impregnated paper bushing at grid side of converter transformer[J]. Insulators and Surge Arresters, 2023(4):165-172.
- [24]谢伟超,吴剑超,唐朝辉,等.钠离子电池聚阴离子型正极材料的不足与改进[J].电池,2024,54(6):873-878.
- XIE Weichao, WU Jianchao, TANG Chaohui, et al. Deficiency and modification of polyanionic cathode materials for sodium-ionbattery[J]. Dianchi (Battery Bimonthly), 2024, 54(6):873-878.
- [25]洪定一.聚丙烯——原理、工艺与技术[M].北京:中国石化出版社,2007.
- 作者简介:**
- 杨雷(1974—),男,主要从事聚丙烯专新产品生产、研发工作。E-mail zyyangleidexin@163.com。