

聚丙烯脱气膜材料大规模生产中原料性能分布的检测及控制

段磊¹ 赵子豪¹ 赵一畅¹ 杨奇明¹ 朱斌^{2*}

1 中国华电集团河北石家庄热电有限公司 2 苏州艾吉克膜科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i2.2554

[摘要] 与科研等目的不同,大规模生产中对膜材料质量的控制必须简单、易行,抽样检测比例满足过程控制精度要求。例如:聚丙烯原料的分子量分布对膜性能有决定性影响,但是凝胶渗透色谱(GPC)直接测定分子量取样量太小,次数太多,成本太高,并不现实。采用熔融指数(MFI)测定可以替代GPC,通过设定科学的取样方法、检测次数和检测切割时间,可以获得足够数据评判原料的性能,保证生产效率和合格率。

[关键词] 聚丙烯; 脱气膜; 材料; 性能分布; 检测

中图分类号: F406.5 文献标识码: A

Detection and control of raw material performance distribution in the mass production of polypropylene degassed membrane materials

Lei Duan¹ Zihao Zhao¹ Yichang Zhao¹ Qiming Yang¹ Bin Zhu^{2*}

1 China Huadian Group Hebei Shijiazhuang Thermal Power Co., Ltd.

2 Suzhou Endgexcross Membrane Technology Co., Ltd.

[Abstract] Different from scientific research and other purposes, the control of membrane material quality in large-scale production must be simple and easy to operate, and the sampling and detection ratio can meet the requirements of process control accuracy. For example, the molecular weight distribution of polypropylene raw materials has a decisive impact on the membrane performance, but it is not realistic to directly determine the gel osmosis chromatography (GPC) molecular weight sampling quantity is too small, too many times, and the cost is too high. Using melting index (MFI) measurement can replace GPC. By setting scientific sampling method, detection times and detection and cutting time, enough data can be obtained to judge the performance of raw materials and ensure the production efficiency and qualified rate.

[Key words] polypropylene; deaerated film; material; performance distribution; detection

1 研究背景

聚丙烯是一种广泛使用的膜材料,根据加工工艺的不同,可以制成不同性能的膜材料。现代以美国3M公司为代表的高效膜接触器(脱气膜)就是采用聚丙烯为原材料,广泛应用于半导体微电子、电力、石化化工、食品、石油开采、医药、核电、市政等多个领域,具有高精度控制气体含量、节能、体积小等诸多优势。尤其在半导体超纯水制备中,是不可或缺的溶解性气体精确控制手段,也是国内的“卡脖子”技术之一。国内制备的脱气膜材料性能稳定性与进口产品仍存在一定差距,主要是从原材料到生产工艺和设备的精度与配套的检验方法不匹配,无法有效控制产品质量。大规模生产时膜性能波动大,均一性差,使用效果不能得到保证。

脱气膜材料成品的主要性能是透气性和穿透压这两个参数。理论上透气性越好、穿透压越高的膜性能越好。但实际生

产中发现,这两个参数波动非常大,很难控制。如果采用最终成品全检的办法,废品率非常高。在众多的影响因素中,原材料聚丙烯的分子量及其分布对成品质量有决定性影响。如果可以对其精准控制,产品质量的波动性会有极大改观。

实验结果表明,聚丙烯粒料的分子量对脱气膜的透气性和穿透压具有显著影响。随着分子量的增加,脱气膜的透气性先增大后减小,而穿透压则呈现出先减小后增大的趋势。通过扫描电子显微镜(SEM)和孔隙率测试等手段分析了膜的微观结构,发现分子量的变化会影响膜的孔隙率和孔径分布,从而影响透气性和穿透压。

测定分子量及其分布最准确的方法是凝胶渗透色谱(GPC)。但是GPC检测的取样量仅有10~30mg,测试一次需要4小时左右。一粒聚丙烯的质量就有30~150mg,取样量一粒都不到,面对吨级的原料使用量,GPC法取样困难,检测次数多,时间成本和财务

成本都无法忍受。因此必须采用另一种与分子量相关性的检测方法。该方法取样量在克级,获取检测数据简单、快速,数据量容易满足生产控制要求。熔融指数(MFI)很可能就是这样一种替代方法。

2 聚丙烯分子量与熔融指数的关系

从数学角度,聚合物分子量分布可以用正态分布模型来描述。正态分布模型仅依赖于两个参数(标准差和中位数),这些参数由数均分子量和分子量分布的多分散性决定。这种模型能够很好地拟合聚丙烯的分子量分布曲线,进一步说明其分布的随机性和统计学特性,可以用于生产中关于原料性能的描述。

聚丙烯的熔融指数是衡量其熔体流动性的一个重要指标,与分子量分布有相关性。分子量越高,聚合物链越长,分子间的缠结和阻力越大,导致熔体流动性变差,因此熔融指数较低。相反,分子量较低时,聚合物链较短,分子间的缠结减少,熔体流动性增强,因此熔融指数较高。根据众多实验,行业内普遍认可以下三种分子量与熔融指数的经验公式,如表1。

表1 聚丙烯分子量与熔融指数经验公式一览表 来源:作者自绘

序号	公式名称	公式表达式	适用范围
1	幂律公式	$MFI = K \times M_w^{-a}$ K: 与温度/测试条件相关的常数; a: 幂律指数	均聚PP; 窄分子量分布 (PDI < 3); 中低分子量 ($M_w < 300,000$)
2	指数公式	$MFI = A \times 10^{-(B/M_w)}$ A: 比例常数; B: 与分子量分布相关的参数	共聚或宽分子量分布 (PDI > 4); 高分子量 ($M_w > 300,000$)
3	线性化公式	$\log(MFI) = \log(K) - a \times \log(M_w)$ $\log(K)$: 截距参数; a: 斜率	实验数据拟合; 通用型 PP(均聚/共聚均可)

脱气膜原材料的分子量分布必须窄,因此适宜采用幂律公式。找到了分子量与熔融指数的对应关系,就可以用熔融指数的均值、分布、稳定性间接评价分子量的分布及其稳定性。

3 熔融指数测试方法的确定

熔融指数是指在特定温度(通常是230℃)和负荷(通常是2160克)下,聚丙烯熔体在10分钟内通过标准口模(内径为2.095毫米,长度为8毫米)的质量。该测定过程与原料的生产(熔融纺丝)过程相似,都是熔融-挤出过程,产生的都是丝状物。这也是聚丙烯分子量分布采用熔融指数(MFI)相关性评价另外一个原因。熔融指数测定的数值及其稳定性也说明了脱气膜生产道工序(熔融纺丝)的中间品性能及其稳定性。

脱气膜用聚丙烯的熔融指数通常在3~5之间,熔融指数测定仪采用人工切割时间通常在60~120秒比较准确,切割质量0.4~

0.8g。一般仪器的装料量约4~8g。单个聚丙烯粒子重量集中在0.03~0.05这个区间段最多,单次试验粒子总数100~200颗,抽样的全面性可以得到保证。测定过程中,除去头尾,中间稳定段切割次数5次最佳,做一次试验可以得到5个数据。为了准确地绘制正态分布图,需要足够多的数据点,一般至少需要30个数据点,也就是说至少需要做6次试验。按每次试验0.5小时计,至少需要3小时,一天之内可以完成,适合生产质量评价。为了有足够充分的数据,确定试验方法如下:

做8次试验,每次试验装料量8g,共64g,1600颗粒子。切割时间按最小值60秒,约10个粒子,保证每个粒子的影响权重。总共可以得到40个数据,用于数据分析。

4 原料取样方法的确定

聚丙烯是一种大宗高分子材料,生产一个批次就是几百吨。包装一般是25kg/袋。大规模工业化生产一次最少进料量1吨,40袋。每袋原材料内分子量是否存在袋内差异?各袋之间是否存在袋间差异?必须通过检测才能评判。

工业生产通常采用过程能力指数这个指标(Process Capability Indices)衡量生产过程稳定性和满足产品规格要求能力。其主要评判标准基于两个核心指数:Cp(过程能力指数)和Cpk(实际过程能力指数),其评判标准如表2。

表2 Cp&Cpk评判标准表 来源:作者自绘

序	Cp 和 Cpk 值	过程能力评价	说明
1	<1	能力严重不足	实际过程存在显著偏移或波动,需调整过程均值或减小波动。
2	1~1.33	能力可接受但需监控	过程接近规格限,需定期检查参数稳定性。
3	1.33~1.67	能力良好	过程稳定满足规格要求,适用于大多数工业场景。
4	≥1.67	能力卓越	过程高度稳定,适用于六西格玛(Six Sigma)等高要求领域。

为了兼顾产能效率和追求高标准质量,我们设定1.33 ≤ Cp&Cpk < 1.5为合格品,Cp&Cpk ≥ 1.5为优等品,其余为不合格品。

在进行原料合格性评价时,为了减少样品采购和试验成本,同一个批次,同一个仓库位置,采用平方根法则,40袋原料先采购6袋,抽样比例15%。采购时应该仔细检测每一袋的包装完好和污损情况,剔除有疑问的包装袋,列为不合格品。合格包装中拿出一袋进行袋内差异评价,原料包装的上、中、下各取50g,在密闭容器内颠倒、震荡混合,抽取8g为一个样品,共8个样品,测试MFI数值,得到40个数据,进行Cp&Cpk评判。如果袋内差异满足Cp&Cpk合格品和优等品标准,进行下一步袋间差异检测和评价。袋间差异的检测可以更大范围地评价原料生产的一致性,以及后期包装、仓储、运输的可靠性。6袋包装每袋各取25g,在密闭

容器内颠倒、震荡混合，抽取8g为一个样品，共8个样品，测试MFI数值，得到40个数据，进行Cp&Cpk评判。

5 原料品牌和牌号的筛选

全世界聚丙烯生产企业超过200家，但是脱气膜用聚丙烯分子量分布要求特别窄，必须采用茂金属催化剂工艺，厂家相对较少，也是行业头部企业。通过市场口碑对比，选中4个品牌中熔融指数在3.5~5之间的牌号。

表3 5个牌号的熔融指数表 来源：作者自绘

序号	牌号	标称熔融指数(g/10min)	备注
1	A	3.5	
2	B	3.8	
3	C	4.0	
4	D	4.5	

按照以上抽样方法和测试方法，对以上4个牌号进行同一批次原料的稳定性检测，获得4组数据，计算均值和标准差，绘制正态曲线、计算Cp，具体结果如图1和表4。

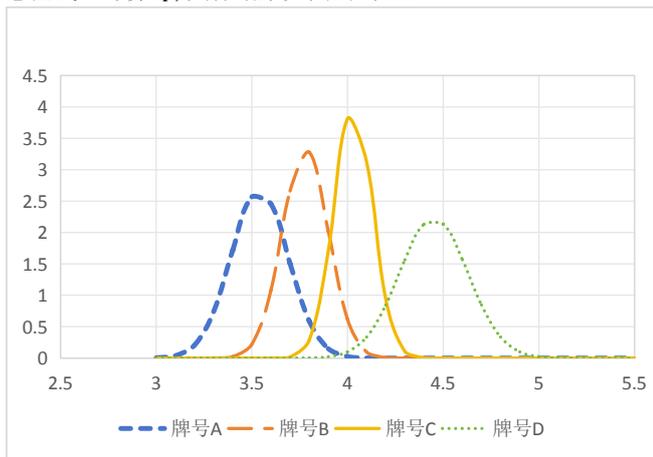


图1 4个牌号熔融指数正态分布图 来源：作者自绘

表4 4个牌号的熔融指数稳定性评价表 来源：作者自绘

序号	名称	牌号A	牌号B	牌号C	牌号D
1	平均值	3.54	3.78	4.03	4.45
2	标准差	0.15	0.12	0.10	0.18
3	Cp	1.11	1.39	1.67	0.93

从以上图形和Cp值可以很容易看出，牌号A、D属于不合格品，牌号B属于合格品，牌号C属于优等品。

继续对牌号B、C不同批次进行稳定性评价。分别各再采购2批次，按以上方法进行抽样和检测，与最初数据合并，得到两个品牌3组数据，计算均值、标准差和Cp值，如表5和图2、图3。

表5 2个牌号不同批次的熔融指数稳定性评价表 来源：作者自绘

序号	名称	牌号B			牌号C		
		第一批次	第二批次	第三批次	第一批次	第二批次	第三批次
1	均值	3.78	3.77	3.78	4.03	4.06	4.07
2	标准差	0.12	0.12	0.13	0.1	0.12	0.13
3	Cp	1.39	1.39	1.28	1.67	1.39	1.28

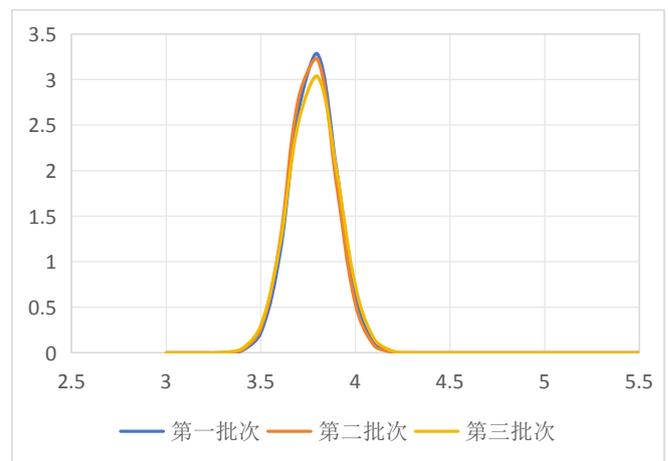


图2 牌号B三个批次熔融指数分布 来源：作者自绘

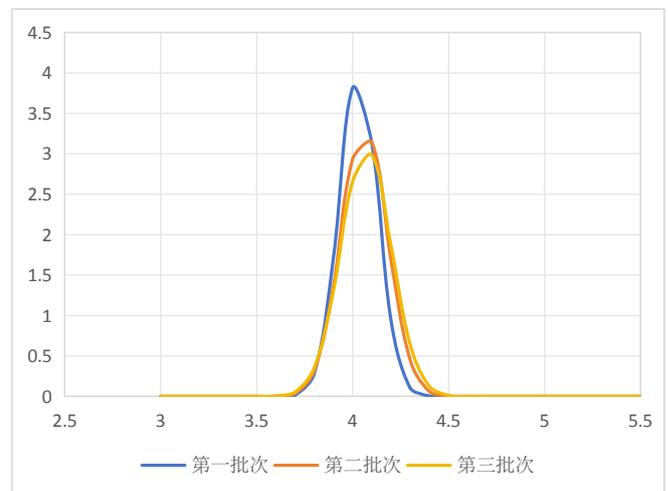


图3 牌号C三个批次熔融指数分布 来源：作者自绘

可以看出，即使是牌号B和牌号C也会出现不合格品。将采购的这些试验原料投入纺丝生产，对中空纤维丝进行质量检测，获得的性能分布与以上熔融指数分布基本吻合。采用不合格品进行生产时，即使对纺丝参数进行多次调整，也无法获得满意的中空纤维丝。在实际的生产过程中，曾经出现连续2个月2条纺丝线都没有产量的情况，可见对原料性能进行检测和控制对大规模生产的重要性。

6 结论

科研试验中,作为研究对象的膜丝或者组件的面积不到0.1平方米,而大规模生产膜面积为上百万平方米,数量级相差巨大。因此,必须采用简单、高效的检测和控制方法,避免产品质量波动和不合格品的出现。而采用MFI检测方法不仅能够显著降低检测成本和时间成本,还能有效提高生产效率和产品质量合格率。本研究通过建立熔融指数(MFI)与聚丙烯分子量分布的定量关联性,提出了一套适用于大规模生产的原料性能检测与控制体系。通过科学设计取样方法、优化检测频率及切割时间,结合过程能力指数(Cp/Cpk)评价原料稳定性,成功实现了对聚丙烯分子量分布的间接精准控制。

本研究为聚丙烯脱气膜材料的大规模生产提供了一套完整的原料性能检测与控制方案,具有重要的理论和实践意义。未来,随着检测技术的不断进步和生产工艺的持续优化,有望进一步提升聚丙烯脱气膜材料的质量稳定性,推动相关产业的发展。

[参考文献]

- [1]邓麦村.金万勤.膜技术手册[M].化学工业出版社.2019.
- [2]颜子龙.聚丙烯催化剂的研究进展[J].现代化工,2023,43(11):66-69.
- [3]张晓帆,刘海涛,蔡晓霞,等.Ziegler-Natta催化体系中影响聚丙烯分子量分布的因素研究进展[J].高分子通报,2010,(12):30-37.
- [4]段谟华.气/液膜接触分离过程及其膜材料研究[J].过滤与分离,2013,23(02):42-46.
- [5]孙海敏,张国亮,刘飞妮,等.对中空纤维膜接触器空间结构的分析与探讨[J].膜科学与技术,2008,(04):53-58.

[6]胡继文,岑美柱,林列.改性聚丙烯中空纤维的纺制工艺与结构性能[J].高分子材料科学与工程,1994,10(1):79-83.

[7]岑美柱,孙友德,石小华.聚丙烯中空纤维膜改性研究[J].水处理技术,1991,17(4):258-262.

[8]Kim Jae-Jin, Jang Tae-Seok, et al. Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method[J].Journal of Membrane Science,1994,93:209-215.

[9]Chen R T, Saw C K, et al. Structural characterization of Celgard® microporous membrane precursors: Melt-extruded polyethylene films[J].Applied Polymer,1994,53:471-483.

[10]Ichikawa T, Takahara K, Shimoda K, et al. Hollow fiber membrane and method for manufacture thereof: U.S. Patent 4,708,800[P].1987-11-24.

作者简介:

段磊(1992-),男,汉族,河北保定人,大学本科,工程师,研究方向:电厂热能动力。

赵子豪(1992-),男,汉族,河北晋州人,大学本科,工程师,研究方向:自动化、电厂化学。

赵一畅(1993-),男,汉族,河北保定人,大学本科,工程师,研究方向:自动化、集控运行。

杨奇明(1976-),女,汉族,河北石家庄,大学本科,工程师,研究方向:自动化、热控。

*通讯作者:

朱斌(1972-),男,汉族,福建福州人,研究生,高级工程师。研究方向:膜接触器产品和集成系统装置的研发、生产及应用。