

丙纶烟用丝束料在间歇式聚丙烯装置上的研制

纪红进

(洛阳石油化工总厂宏达实业总公司宏力化工厂, 洛阳, 471012)

摘要: 采用氢调方法, 在间歇式液相本体法聚丙烯装置上研制生产了粉料烟用丝束料。粉料烟用丝束料的熔体流动指数为 20.8 g/10 min, 等规指数大于或等于 97%, 灰分为 130 $\mu\text{g/g}$, 分子量分布为 3.8。该产品与用过氧化物降解法制得的粒料烟用丝束料进行了纺丝对比, 说明聚丙烯粉料用于生产烟用丝束是可行的。

关键词: 聚丙烯 新产品开发 烟用丝束料

以炼厂气丙烯为原料的间歇式液相本体法(简称间歇式)聚丙烯(PP)装置, 以前生产中使用络合 II 型催化剂, 产品质量不稳定。生产的 PP 粉料主要用于生产包装用编织袋。随着高效催化剂在间歇式 PP 装置上的推广应用, 使间歇式 PP 产品质量有了质的飞跃; 再加上装置自控系统的实施, 通过工艺配方及操作条件的优化, 间歇式 PP 装置已完全有能力生产一些附加值较高的 PP 专用料。

洛阳石油化工总厂宏达实业总公司宏力化工厂(简称宏力化工厂)采用氢调方法, 在现有的 10 kt/a 间歇式 PP 装置上开发生产出市场竞争能力较强、附加值较高的 PP 粉料烟用丝束料。该产品经纺丝厂家试用, 各项指标均能满足纺丝要求, 并符合食品卫生标准 GBn 85—80。所纺的烟用丝束经卷烟厂试用, 成棒率、硬度均达到要求。

1 试验部分

1.1 设备

由 4 台 12 m³ 聚合釜组成的 10 kt/a PP 装置, 采用天津二石化天华科技开发中心研制的 SDT 控制系统对试验过程进行自动控制。

1.2 原料

精丙烯, 纯度大于 99.5%, 其中杂质含量为: 乙烷 630 $\mu\text{g/g}$, 甲烷 2 $\mu\text{g/g}$, 丙烷 17 583 $\mu\text{g/g}$, 正丁烷 13 $\mu\text{g/g}$, 异丁烯 5 $\mu\text{g/g}$, 一氧化碳 0.9 $\mu\text{g/g}$,

二氧化碳 0.5 $\mu\text{g/g}$, 总硫小于 1 $\mu\text{g/g}$, 水 5.4 $\mu\text{g/g}$, 氧 5 $\mu\text{g/g}$, 宏力化工厂生产; N 型高效催化剂, 北京市奥达石化新技术开发中心生产; 活化剂, 三乙基铝, 南京长江第一化工厂生产; 给电子体, 二苯基二甲氧基硅烷(DDS), 湖北华邦化学有限公司生产; 氢气, 40 L 钢瓶装电解氢, 水含量 20 $\mu\text{g/g}$, 氧含量 500 $\mu\text{g/g}$, 洛阳单晶硅厂生产。

1.3 试验条件

丙烯投料量为 4 t/釜, 三乙基铝投料量为 1 L/釜, DDS 投料量为 100 mL/釜, 切换压力为 2.5 MPa, 聚合温度为 78 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 2.5 h。

2 结果与讨论

2.1 氢调与熔体流动指数(MI)的控制

间歇式 PP 生产过程中, 产品的 MI 是通过调节加氢量来实现的, 又称氢调。氢气在聚合反应中起链转移作用。随着氢气/丙烯的增加, PP 分子量相应变小, MI 相应增大。用氢气调节 MI 虽然有一定规律性, 但影响氢调效果因素较多:

收稿日期: 2003-01-07。

修改稿收到日期: 2003-03-21。

作者简介: 纪红进, 工程师, 1990 年毕业于武汉化工学院化工系精细化工专业, 长期从事聚丙烯生产技术管理和新产品开发, 主要研究方向为塑料改性和专用料开发, 获省级新产品三等奖 2 项, 已发表论文 5 篇。联系电话: (0379)6992975; E-mail: heji666@163.com。

(1) 投氢量不准确。由于氢气的计量采取记录压力降的办法, 压力表读数的主观误差比较大, 再加上温度的影响一般不做校正, 因此为消除此因素, 可采取高精度压力表代替一般压力表, 统一加氢岗位操作方法来减少误差。

(2) 回收丙烯中氢气累积影响。聚合反应回收丙烯一般再次用于反应。回收丙烯中含有部分未反应氢气。这部分累积氢气会导致产品 MI 升高。为此, 可将这部分回收丙烯压送至罐区, 集中使用。普通型 PP 的 MI 一般控制在 $1\sim 5\text{ g}/10\text{ min}$, 生产时每釜的加氢量控制在压降 5.0 MPa 左右。通过反复调整工艺方案发现, 生产烟用丝束料时加氢量是生产普通料的 4 倍, MI 最易控制在 $18\sim 24\text{ g}/10\text{ min}$ 。

表 1 为研制的粉料烟用丝束料与滤材厂所要求的烟用丝束料质量指标对比。

表 1 烟用丝束料物化性能指标对比

Tab. 1 The comparison of physical properties between the two PP grades for fiber of cigarette filter

项 目	烟用丝束料 主要指标	粉料烟用丝束料
等规指数, %	≥ 96	≥ 97
$MI/[\text{g}\cdot(10\text{ min})^{-1}]$	18.0~22.0	20.8
灰分/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	150	130
分子量分布	≤ 4.0	3.8
氯含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	≤ 40	35
铁含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	≤ 5	未测

2.2 催化剂的选择^[1]

根据聚合反应机理及烟用丝束料内在质量指标要求, 产品等规指数的关键在催化剂体系的选择。以前使用的络合 II 型催化剂, 催化剂活性低, 用量大。由于其自身特点, 从而造成 PP 产品等规指数低, 灰分和氯含量较高。另外, 此催化剂体系对氢调不敏感, 不适合生产高熔融、高等规 PP 专用料。经过对几种国产高效催化剂的优选对比, 发现 N 型高效催化剂活性高, 氢调敏感, 生产的 PP 等规指数高, 分子量分布窄, 可纺性好, 催化剂聚合反应前期没有放热高峰, 适合烟用丝束料的生产。

3 粉料烟用丝束料的工业应用

宏力化工厂生产的 PP 粉料烟用丝束料在洛

阳华帝卷烟滤材厂纺丝过程中发现, 该料向采用过氧化物降解法制取的粒料烟用丝束料过渡顺利。2 种牌号转换无断丝现象。

表 2 为粉料烟用丝束料和粒料烟用丝束料的工艺条件对比。

表 2 烟用丝束料工艺条件对比

Tab. 2 The comparison of process condition between the two PP grades for fiber of cigarette filter

项 目	粉料烟用 丝束料	粒料烟用 丝束料
螺杆挤压机温度/ $^{\circ}\text{C}$	216	240
过滤区温度/ $^{\circ}\text{C}$	223	228
熔体输送管温度/ $^{\circ}\text{C}$	216	220
环吹风温度/ $^{\circ}\text{C}$	11.3	11.2
纺丝头温度/ $^{\circ}\text{C}$	214	217
生产线速度/ $(\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	200	220

由表 2 可知, 只要适当调整中控各区的温度等工艺指标即能实现 2 种原料顺利衔接, 不会出现断丝现象。经测试, 用粉料烟用丝束料生产的 PP 纤维束线密度变异系数为 0.95%, 达到我国烟草行业标准 YC/T 27—2002 中束线密度变异系数合格品小于或等于 1.2% 的质量标准。

4 经济效益分析

对 PP 粉料烟用丝束料的生产厂家来说, 这种专用料每吨售价要高出普通 PP 粉料 200~300 元; 每年按 3 kt 计算, 可获利润 60~90 万元。对滤材厂来说, 使用粉料纺丝, 每吨可降低成本 200 元左右; 按每年 3 kt 规模, 每年可增效 60 万元。

5 结语

a) 间歇式 PP 装置通过氢调和工艺配方调整, 完全可以生产出满足滤材厂要求的粉料烟用丝束料。粉料烟用丝束料的 MI 为 $20.8\text{ g}/10\text{ min}$, 等规指数大于或等于 97%, 灰分为 $130\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$, 分子量分布为 3.8。

b) 滤材厂只需调整工艺参数, 就能实现粒料烟用丝束料向粉料烟用丝束料的顺利过渡。

参 考 文 献

- 1 纪红进. 河南化工, 2002, (9): 31~32

(编辑: 谢培生)

(下转第 31 页)

3 结论

a) 蒙脱土和 PA 6 熔融共混时,蒙脱土在含量很低时,就有很强的增强作用,且不损失其冲击韧性。表明填料与基体间存在很强的相互作用。这种强的增强作用可归因于蒙脱土片层在 PA 6 基体中纳米尺度的分散。

b) 当蒙脱土的含量小于 4 phr 时,PA 6/蒙脱土纳米复合材料的冲击强度、断裂强度随蒙脱土含量的增大而升高;当蒙脱土的含量大于 4 phr 时,PA 6/蒙脱土纳米复合材料的冲击强度、断裂强度随蒙脱土含量的增大而降低。

c) 综合考虑蒙脱土对 PA 6 各项性能指标的改善作用可知,熔融共混制备 PA 6/蒙脱土纳米

复合材料,蒙脱土的最佳用量为 4 phr。

参 考 文 献

- 1 Ahmedasklah, Abdelsamiemoet. Journal of Applied Polymer Science; Applied Polymer Symposium, 1994, 55: 153-172
- 2 章永化, 龚克成. 材料导报, 1998, 12(2): 61
- 3 Tie Tan, Padmanada D, Kaviratna, et al. Chem Mate, 1995, 7 (11): 2 144-3 150
- 4 Tie Tan, Thomas J Pinnavaia. Chem MaLe, 1994, 6(22): 2 216-2 219
- 5 Kojima Y, Ysuki A, Kawasumi M, et al. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1995, 33(7): 1 039-1 045

(编辑:王丽敏)

Study on structure and properties of melt-intercalated polyamide 6/montmorillonite nanocomposites

Zhong Mingqiang, Sun Li, Luo Wei

(Institute of Polymer Materials and Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014)

Abstract

The polyamide (PA) 6/montmorillonite nanocomposites were successfully prepared through melt intercalation process. The mechanical property of the melt-intercalated composites were compared with that of the intercalated composites of PA 6/montmorillonite prepared via polymerization process. The results show that PA 6 is intercalated into montmorillonite through the melt intercalation process and the nanocomposites so obtained possess a mechanical performance superior to pure PA 6. The lamellar structure of montmorillonite makes it possible to intercalate PA 6 into the nanocomposites under the action of mechanical force during the melt blending process.

Key Words: polyamide 6; montmorillonite; melt intercalation; nanocomposite material



(from page 24)

Development of the powder PP for fiber of cigarette filter in batch bulk polymerization plant

Ji Hongjin

(Hongli Chemical Plant of Hongda Total Company, Luoyang Petrochemical Complex, Luoyang, 471012)

Abstract

By the method of hydrogen regulating, the powder polypropylene (PP) for fiber of cigarette filter was developed in batch bulk polymerization PP plant. The PP grade was featured of melt index of 20.8 g/10 min, isotacticity of 97%, ash of 130 µg/g and molecule weight distribution of 3.8. A comparison of spinnability between the PP grade and the granular PP prepared with peroxide degradation process was performed, and the result showed that both PP products were suitable for producing cigarette filter.

Key Words: polypropylene; novel product development; fiber of cigarette filter