

② 液相本体法, 聚丙烯, 纤维级, 树脂

小本体聚丙烯纤维级树脂开发初探

7-12

李 玉 贵

70325.14

(巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂, 414014)

论述了开发小本体聚丙烯纤维级树脂的必要性; 通过纺丝试验和分析研究, 阐明了开发纤维级树脂的可行性; 指出了提高小本体聚丙烯质量开发纤维级产品的几点意见, 认为采用高效载体催化剂、进行物理化学改性和开发连续化工艺, 可提高树脂熔体流动速率、减小分子量分布、降低灰分和其他有害杂质含量、改善可纺性和纤维质量, 是开发小本体纤维级树脂的有效途径。

关键词: 小本体聚丙烯 纤维级树脂 聚丙烯 液相本体法

间歇式液相本体法聚丙烯 (简称小本体 PP) 工艺是我国自行开发的 PP 生产技术, 1982 年以炼厂气为原料的千吨级 PP 技术实现工业化, 1985 年以后装置规模扩大到 1 万 t/a, 最大的达到 2 万 t/a。由于小本体 PP 工艺具有原料来源充足、工艺流程简单、设备少、投资省、见效快、能耗及生产成本低、三废少等许多独特优点, 小本体 PP 在国内发展十分迅速, 生产装置和生产能力以年均增长 50% 的高速度发展。截止 1990 年底, 国内已建起 50 多套总生产能力 45 万 t/a 的小本体 PP 装置, 其中 96% 以上以炼厂丙烯为原料, 凡是有炼厂气资源的地方都已基本上建有此类装置。小本体 PP 的总能力占全国 PP 总生产能力 (105 万 t) 的 43%, 超过引进溶剂法装置能力 (燕山石油化工有限公司 11.5 万 t/a、辽阳石油化纤公司 3.5 万 t/a、兰州化学工业公司 0.7 万 t/a), 与引进大型连续本体装置能力相当 (扬子石油化工有限公司 14 万 t/a、上海金山石油化工总厂 14 万 t/a、齐鲁石油化工有限公司 7 万 t/a、盘锦天然气化工厂 4 万 t/a、抚顺石油化工有限公司 6 万 t/a)。小本体 PP 工艺已成为我国 PP 生产的主要技术之一, 在国内 PP 生产中占有相当重要的地位。

国内 PP 主要用作塑料制品和包装用编织袋及薄膜, 少量用于丙纶纤维, 然而, 丙纶的用途日益广泛, 需求迅速增长。目前除用于工业织物、装饰布、地毯、床上用品等初级应用外, 随着丙纶高速纺和超细旦丝的开发以及染色、手感的改善, 使丙纶在服装方面的应用性能大为改善。由于丙纶有透湿、导湿、保暖性好和重量轻的特点 (优于涤、锦), 使丙纶成为内衣、运动服的好材料。丙纶超高强力丝的开发成功, 大大拓宽了丙纶的工业应用范围。近年来, 用丙纶丝来代替传统的醋酸纤维 (靠进口) 已取得成效。

随着丙纶用途的开发和需求增长, 我国丙纶生产发展很快, 1990 年丙纶生产能力已达到 14 万 t。然而丙纶的原料—纤维级 PP 树脂却远远跟不上丙纶的需求, 每年丙纶的实际产量只有 4 万 t 左右。纤维级树脂供应不足已成为限制我国丙纶发展的主要障碍。因此开发纤维级树脂已迫在眉睫。目前, 只有燕山石油化工有限公司、辽阳石油化纤公司、扬子石油化工有限公司等公司的大型引进装置能生产纤维级 PP 树脂, 产量仅 3 万 t/a, 其余靠进口。小本体 PP 产品质量虽然与引进大型装置产品有一定差距, 但经过技术改

造和技术开发提高质量后,开发常规纺丝用PP树脂,作为丙纶原料的补充是很有必要的。这样,不但能为我国丙纶纤维的发展作出贡献,而且可以促进小本体PP本身的技术进步,增加经济效益和社会效益。

为了开发小本体PP纤维级树脂,我厂与研究院、锦纶厂等单位合作进行了一些探索性试验并取得初步成果。目前正在进行PP高效催化剂的工业制备和应用开发,在纤维级树脂开发上作更深入的探索和研究。

1 小本体PP质量与纤维级树脂的差距

小本体PP经过技术攻关,产品质量有很大提高,得到窄带和挤出注塑用户的一致好评。但是由于小本体工艺本身简单的特点和仍采用第二代络合II型催化剂,产品质量与引进的大型溶剂法和大型连续本体法装置产品相比还存在一定差距,与纤维级树脂相比差距更大,纤维级树脂与小本体PP质量对比见表1。

从表1可见,小本体PP实际达到的指标,尤其是先进水平优于中国石油化工总公司统一规定的指标,但是与纤维级要求指标及国内纤维级树脂实际质量指标还有不少差

距。差距主要表现在熔体流动速率(MFR)、分子量分布、灰分及氯含量等4个方面难以满足纤维级要求。

1.1 MFR难以在高范围内控制 纤维级PP要求MFR在10g/10min以上,用于高速纺时要求MFR在20~40g/10min之间。MFR太低时,熔融流动性差,即使提高纺丝温度也难以满足纺丝要求。目前小本体PP的MFR只能在0.2~10g/10min内控制。虽然通过增加聚合加氢量可使PP的MFR达到20g/10min以上,但难以稳定,同样的加氢量,MFR波动很大,不能按MFR设计值进行生产。

1.2 灰分含量高 PP灰分高影响纺丝组件使用周期和纤维质量,会造成喷丝板(孔)堵塞,使纤维不均匀率增大甚至造成断丝,为保证纤维质量就要经常更换纺丝组件。溶剂法或大型引进本体法纤维级树脂的灰分含量一般在150ppm(PP粉料)以下,纺丝组件使用周期为100h以上。而灰分含量在250ppm左右的小本体PP用于纺丝时,纺丝组件使用周期只有50h左右。工人劳动强度大,纤维质量差。

小本体PP工艺无脱灰工序,由催化剂、

表1 纤维级PP树脂及小本体PP树脂质量对比

项 目	纤维级要求	PC-966 (美)	S701 (日)	S702 (日)	5028 (辽化)	50218 (辽化)	3702 (燕山)	小本体 指标(总 公司)优	小本体 一般 水平	小本体 先进 水平
MFR (g/10min)	10~30	~25	~10	12~15	14~18	20	10~18	0.2~16	1~6	0.2~16
等规度 (%)	>96	96~98	96.1	96~98	98	98	>96	>96	90~96	96~98
拉伸屈服强度 (MPa)	>30	34		32	37	34	28.5~30.0	>29.4	24~32	30~36
污染度 (斑点数/25g)	<15	1			1	1				
挥发分 (165℃) (%)	<0.3	0.11			0.1	0.13		<0.2	0.2~0.5	<0.2
水分 (80℃) (%)	<0.04									
鱼眼 (级)	<8				4~6					
分子量分布 (M_w/M_n)	<6		6.37		6	4			6~10	6~7
灰分含量 (ppm)	<250	100		90	200~250	150	130	<300	250~500	250
Ti含量 (ppm)	<20				18	22		<25	20~50	20
氯含量 (ppm)	<50						20	<200	150~300	150~250*
表观密度 (g/cm ³)	>0.45							>0.45	0.45	0.47

*脱氯后,小于50ppm

活化剂带入的金属 (Ti 和 Al) 氧化物全部残存在 PP 产品中。提高原料丙烯质量可减少催化剂活化剂加入量, 从而相应降低产品灰分含量。但不采用高效催化剂, 难从根本上解决。

1.3 分子量分布宽 纤维级聚丙烯树脂对分子量分布有一定要求。常规纺丝要求分子量分布指数在 5 以下, 高速纺、超细旦丝要求分子量分布指数在 4 以下, 最好在 3 以下。分子量分布太宽影响纤维均匀率和纤维质量的稳定性, 也是造成鱼眼 (或凝聚粒子) 和纺丝组件使用周期短的主要原因之一。树脂拉膜后特高分子量的分子很难溶化, 在膜上形成晶点即鱼眼, 未熔化的晶点易堵塞喷丝孔, 纤维不匀率和断头增多, 换板周期缩短。所以, 分子量分布太宽, 既影响树脂的可纺性, 又影响纤维质量。

目前小本体装置均为间歇式操作, 不但批与批之间分子量有差异, 而且, 由于在调节分子量时, 氢气为一次性加入, 聚合釜内氢气浓度不断变化, 即使同一釜料, 各分子的分子量相差也很大 (即分子量分布宽)。这也是小本体 PP 纺丝的难点之一。

1.4 氯含量高 目前, 大部分小本体 PP 装置无脱氯手段, 氯含量为 150~300ppm, 对纺丝设备有明显腐蚀。在没有应用高效催化剂时, 必须增设脱氯措施才能满足纤维级要求。一般要求氯含量 50ppm 以下, 小本体 PP 脱氯后可达 50ppm 以下, 溶剂法和大型本体法产品氯含量为 20ppm 左右。

2 小本体 PP 纺丝的初步尝试

2.1 树脂质量的控制

我厂小本体 PP 树脂质量达到表 1 中小本体先进水平指标。等规度、钛含量、挥发分、拉伸屈服强度等指标均达到纤维级树脂要求。为了探索小本体 PP 纺丝的可行性, 在原岳阳石油化工总厂的组织下, 我厂与研究院、锦纶厂合作, 共同进行了 PP 树脂试制, 丙纶长丝小纺和两次工业规模的大纺试

验。为改进 PP 树脂质量获得符合纺丝要求的树脂, 采取了措施并进行几次试制, 使树脂质量基本得到了保证。

a. MFR 本次纺丝试验选用 MFR 为 $12 \pm 1g/10min$ 的树脂。为了得到符合此规定的产品, 对聚合氢调采取措施、严格控制, 逐步提高了 MFR 合格率, 使 MFR 合格率 (即满足 $12 \pm 1g/10min$) 达 50% 以上。只选用合格产品作纺丝原料。

b. 氯含量 我厂未脱氯产品氯含量为 150~200ppm, 为了满足纺丝要求, 专门开脱氯装置, 使产品氯含量达到 20~30ppm。

c. 灰分含量 强化丙烯精制, 选用活性高的催化剂, 尽可能降低灰分含量, PP 产品灰分达到 250ppm 以下, 一般在 200~250ppm 之间, 基本满足纺丝要求。

d. 分子量分布 小本体生产无控制分子量分布的手段, 只有在聚合氢调时尽量严格控制。分子量分布指数一般为 6~7。

经过试验和挑选, 用于纺丙纶长丝的 PP 树脂质量见表 2。

从表 2 可见, 除鱼眼未测、分子量分布指数偏高外, 其余各项已达纤维级要求。

表 2 用于纺丝的小本体 PP 树脂质量

项 目	实 测 值
MFR (g/10min)	11 ~ 13
等规度 (%)	96 ~ 98
Ti 含量 (ppm)	18 ~ 20
挥发分 (%)	0.08 ~ 0.12
灰分 (ppm)	200 ~ 250
氯含量 (ppm)	20 ~ 30
拉伸屈服强度 (MPa)	> 30
表观密度 (g/cm ³)	0.47
分子量分布 (M_w/M_n)	6 ~ 7
鱼眼 (级)	未 测

2.2 纺丝试验

为探索纺丝工艺和丙纶长丝可纺性进行纺丝试验, 选用符合表 2 指标的小本体 PP 树脂先在研究院小试验纺丝机 (D20 螺杆) 上进行试纺, 然后在锦纶厂工业纺丝机上进行丙纶长丝试纺, 通过摸索和调整工艺条件, 试纺出 30 多吨合格丙纶长丝 (本色

和有色)。

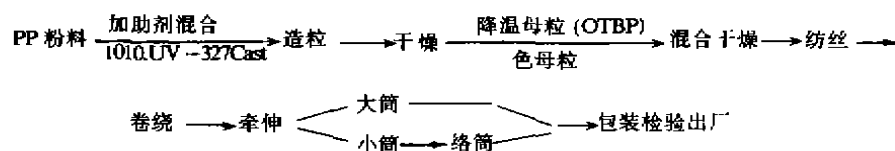
2.2.1 纺丝设备 (大纺)

纺丝机 VC-403 挤压机, 螺杆直径 45mm, 共 6 台。

牵伸机 VC443A 双区热牵伸机 1 台。

2.2.2 纺丝工艺 (长丝)

a. 工艺流程



b. 工艺配方

PP粒料 100 份, 降温母粒 1~4 份, 色母粒 0.12~0.4 份。

c. 纺丝温度 如表 3 所示。

表 3 纺丝温度

区域	1区	2区	3区	法兰	弯管	箱体	熔体
温度(℃)	270	295	285	265	265	265	260±5

d. 卷绕速度 450m/min。

e. 牵伸倍数 4.3816; 出丝速度 758.6 m/min。

2.2.3 产品质量

长丝质量 (本色丝) 如表 4 所示。

表 4 90D 本色长丝质量

项目	一级品标准	实际达到范围	实际平均
断裂强度 (g/D)	> 4.0	3.9~5.0	4.0
纤维不匀率 (%)	< 3	1.1~3.3	1.8
断裂伸长率 (%)	65±10	56~75	66
沸水收缩率 (%)	< 10	4.2~8.1	6.8
合格率 (%)		100	100
一级品率 (%)		50~70	50~70

2.2.4 可纺性

该试验用小本体 PP 树脂可纺性较好。纺丝牵伸好操作, 毛丝、松圈丝、珠丝均较

少, 牵伸满卷率达 70% 以上, 长丝合格率达 100%, 一级品率为 50%~70%。用燕山石油化工有限公司 3702 和美国 PC-966 进行纺长丝对比, 证明本体 PP 树脂的可纺性和纤维质量基本与 3702 和 PC-966 相当。小本体 PP 树脂的另一特点是纺丝温度低, 比 3702 和 PC-966 约低 20℃。脱氯后的小本体 PP 对纺丝设备没有腐蚀。

小本体 PP 纺丝组件使用周期只有 48h, 比 3702 和 5028 以及 PC-966 的周期 (100h 以上) 短。这是小本体 PP 纺丝的主要差距。另外, 在纺丝时有些气味, 原因尚待研究。纺丝组件使用周期短的主要原因是树脂灰分高和分子量分布宽。

3 开发小本体 PP 纤维级树脂的展望

从上述探索试验可以看出, 开发小本体 PP 纤维级树脂不但是必要的, 而且是可能的。今后主攻方向是提高树脂的 MFR、减小分子量分布指数、降低灰分含量, 以改善树脂的熔融流动性, 增长纺丝组件使用周期。为此, 应进行以下几项工作。

3.1 采用高效载体催化剂 可以有效地控制 MFR, 减小分子量分布和降低灰分。采用高效催化剂是提高小本体 PP 树脂质量的根本途径。高效催化剂的活性高, 可达 2~3 万 gPP/g 催化剂 (即 100 万 gPP/gTi

以上),从而使 PP 产品灰分、钛含量大幅度下降,加上采用不含氯的烷基铝作活化剂,PP 中氯含量降低一个数量级,达到 20 ~ 30ppm,可省去脱氯工序。高效催化剂的定向能力强,产品等规度达 97% 以上。另外,高效催化剂的氢调性能比络合 II 型催化剂好,PP 产品高 MFR 范围可调性和分子量分布得到改善。这些对 PP 纺丝都是十分有利的。

1989 年 9 月,我厂在小本体 PP 装置上进行了 CS-1 型高效催化剂(中国科学院化学所研制的小试产品)的工业应用试验,取得较满意的结果。目前在对 PP 装置进行以丙烯精制为主要内容的技术改造和 CS-1 型高效催化剂的工业制备开发。改造后应用效果会更好。采用高效催化剂后 PP 产品质量如表 5 所示。

表 5 采用高效催化剂后 PP 产品质量及对比

项 目	高效催化剂工业试验结果(平均值)	改造后预计达到的指标	原采用络合 II 型时
催化剂活性 (gPP/gcat)	2.9×10^4	3×10^4	1.2×10^4
(gPP/gTi)	125×10^4	130×10^4	4.5×10^4
PP 产品等规度 (%)	98	98	97
Ti 含量 (ppm)	1.6	<1.5	20
Cl 含量 (ppm)	30	<20	200
挥发分 (%)	0.1	0.1	0.1
表观密度 (g/cm ³)	0.46	0.46	0.47
MFR (g/10min)	3.3	1.0~20	0.2~6.0
灰分 (ppm)	230	<200	300
拉伸屈服强度 (MPa)	30~36	30~36	30~36
分子量分布 (M_w/M_n)	未测	3~5	6~10

从表 5 可见,采用高效催化剂后,PP 树脂质量比用络合 II 型催化剂时有大幅度提高,各项指标均可满足纤维级树脂要求。用高效催化剂生产的 PP 在研究院进行丙纶试纺,结果表明,可纺性好。

3.2 开发小本体 PP 连续化工艺 间歇式工艺生产 PP,产品质量批与批间稳定性差。

采用连续化工艺,不但可以提高产品质量的稳定性,而且对产品高 MFR 的控制和降低分子量分布指数有明显效果。上海医药工业设计院和上海石化总厂塑料厂合作进行了小本体 PP 连续化工艺的中试,目前正在上海高桥石油化工公司进行工业化试验,成功后对开发小本体纤维级 PP 树脂有重要贡献。

3.3 PP 改性 通过物理和化学改性改善小本体 PP 树脂的性能,以满足纤维级要求。例如,用化学降解法可生产高 MFR 的 PP 树脂。采用分子量降解剂生产降解 PP,所得的 MFR 可由原来的 2.5 ~ 4g/10min 增到 10 ~ 30g/10min,而且这种高 MFR 的树脂的分子量分布比氢调法聚合所得的高 MFR 树脂窄,分子量分布指数可达 4 左右。

生产降解 PP 的方法是将 PP 和降解剂在混炼机或挤压机内混炼熔融,使 PP 大分子降解成较小的分子,从而使 MFR 增大。

在纺丝时,加入适量的降温母粒,可以降低纺丝温度,改善可纺性,作用原理也是化学降解。在纺制香烟过滤咀用 PP 丝束时,可通过物理和化学改性,改善对有害物质(如酚类)的吸附性能以及丝束的其他质量指标。

3.4 进行小本体 PP 树脂纺丝工艺研究,摸索适于小本体 PP 树脂的纺丝工艺。尽管通过上述措施可使产品质量达到纤维级树脂指标,但毕竟小本体 PP 有其自己的特点,在纺丝时,纺丝工艺与溶剂法、大型本体法 PP 树脂会有差异。因此,在开发小本体纤维级 PP 树脂的同时,应对纺丝工艺进行配套研究。

(收稿日期: 1991-12-28)

Preliminary Study on the Development of Fiber - grade

Resin of Liquid Bulk Polypropylene

Li Yugui

(Baling Petrochemical Company Synthetic Rubber Works)

Abstract

In this article, the need of development of fiber grade resin of Liquid bulk polypropylene and the feasibility thereof were dealt with. Ways for improving the fiber grade resin were presented. Using high efficiency catalysts, undertaking physical and chemical modifications, and developing a continuous process might improving the performance of the resin by increasing its melt flow rate, narrowing its molecular weight distribution, and reducing the contents of ash and other harmful impurities.

Keywords: Liquid bulk polymerization; Polypropylene; Fiber resin

各地新近签约和投建的石化项目

最近, 中国和英国正式签署一项价值 1 亿英镑 (1.6 亿美元) 的合同, 在中国西北部的新疆建造一座乙烯工厂。该项合同由中国技术进口公司同英国国民燃气管道有限公司签订。这是中美两国间近来签订的最大的一项合同, 工程将于 1994 年 9 月建成, 生产能力为年产 14 万 t 乙烯。

国家“八五”重点工程天津联合化学工程公司 14 万 t 乙烯项目合同已签约。合同金额为 1.5 亿美元, 款项来源于西班牙政府提供的混合贷款。该项目包括乙烯裂解、环氧乙烷/乙二醇、聚乙烯、聚丙烯 4 套装置, 全部建成投产后, 每年可向市场提供聚乙烯、聚丙烯塑料共 10 万 t、有机化工原料 10 多万 t。

由中国石化总公司和河北省合资建设的河北乙烯工程设计规模为 11.5 万 t, 厂址设在石家庄炼油厂, 并委托该厂全权负责。

国家计委初步确定在宁波建设几个大型石化项目, 其中利用泰国正大集团资金建设的正大石化项

目已报国务院, 国务院同意以建设 12 万 t 的正大石化项目作为起步。

用废 PS 泡沫塑料制罩光剂

白色的 PS 泡沫塑料是一种应用极广的轻质包装材料, 密度低、保温、抗震性好, 很受用户欢迎。但随着其用量的增大, 废 PS 泡沫塑料也逐渐增多。目前, 已有几种使其再生的办法, 其中一种是用溶解法制罩光剂。其方法是: 将甲苯 8.9 份、二甲苯 9.0 份、乙酸乙酯 8.2 份、丁酮 9.3 份、矿油精 8.2 份配成混合溶剂, 根据罩光剂的应用情况、环境条件选配部分助剂, 如沉降剂、流平剂、防老化剂等来改善综合性指标。使用化工生产的反应釜或自制铁桶等设备, 边搅拌边加入废 PS 泡沫塑料, 边淋入溶剂, 待溶解成均匀液体后分别加入各类添加剂。废 PS 泡沫塑料与溶剂的配比为 1:2 (重量), 添加剂总量控制在 8%, 密封静置一昼夜, 将上层液与沉渣分离, 此上层液即可作为罩光剂。