

# 聚丙烯丙纶级新产品

## 70218和70226牌号研制报告

王学力

(辽阳石油化纤公司化工三厂)

### 一、前 言

在反应器一次聚合而成的常规丙纶级聚丙烯树脂,例如日本的S702、美国的5028、国内的3702、5028S2和5028SP,它们纺丝的缺点是纺丝温度高,纺速比较低。

我厂与中科院化学所合作,把在反应器合成的较高分子量的聚丙烯粉末,加分子量降解剂处理,得到较低分子量丙纶级的聚丙烯树脂,国际上称为CRPP树脂,是丙纶树脂生产上的重大科技进步,对丙纶生产技术和丙纶的新产品开发应用有划时代的影响。此类树脂可纺性、可牵性好,而且纺丝温度降低30~50℃,纺丝速度提高两倍以上,产品物性数据和合格率都较好,完全适合我国目前大部分丙纶厂现有纺织设备的要求。

### 二、工艺过程

采用TAC—184型催化剂,己烷为溶剂, H<sub>2</sub>为分子量调节剂,在给定工艺参数下进行丙烯聚合反应。聚合物浆液经精制、分离和干燥处理后,得到平均熔体指数3g/10min、灰分80ppm、挥发分0.08%、黄度2.5%、松密度0.43g/ml的聚丙烯粉末。再加入添加剂和分子量降解剂,充分混合后,经挤压造粒、干燥、筛分、掺合,然后包装出厂。

### 三、树脂产品质量

#### 1. 分子量分布

聚丙烯在降解剂的作用下,在混炼机、挤压机内发生降解,使树脂低熔体指数增加到所要求的高熔体指数。这种高熔体指数与

氢调法聚合所得到的高熔体指数的区别是它的分子量分布较窄,分子量分布可以达到4以下,而氢调法树脂的分子量分布在5~6以上。表1是70218树脂和其它牌号树脂的分子量分布比较。

表1 各牌号聚丙烯树脂分子量分布

| 树脂牌号                  | 批号     | 分子量分布 |
|-----------------------|--------|-------|
| 辽化 5004               | 821026 | 6.03  |
| 辽化 5028S <sub>2</sub> | 820521 | 5.37  |
| 日本 S702               |        | 5.98  |
| 辽化 70218              | 820689 | 3.67  |

#### 2. 物测性能

70218牌号树脂与美国哈蒙特公司PC966树脂和奥地利林德公司PT55树脂的物测性能对比见表2。

由表2可见,压片抗拉强度和纤维抗拉强度同国外树脂相似。鱼眼情况70218树脂优于美国PC966树脂。特别是己烷抽提率,美国PC966、奥地利PT55树脂比70218树脂差。

#### 3. 耐热氧和耐候老化性能

##### (1) 耐热氧老化性能

70218牌号丙纶级树脂与日本三井油化S702、辽化5028S<sub>2</sub>、美国PC966树脂的热分解温度、氧化诱导期和氧化起始温度对比实验的结果见表3。表3中的测试数据说明,PC966树脂的耐热氧老化性能最差,氧化诱导期和氧化起始温度最低,热分解温度也最

表2 国内外树脂比较

| 项 目       |                          | 70226<br>-8696 14    | 70218<br>-8606 15    | 70226<br>-8606 16    | 美 国<br>PC-966        | 英 施 利<br>PT-55       |
|-----------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 熔体指数      | g/10min                  | 24.5                 | 10.5                 | 23.1                 | 25.72                | 19.4                 |
| 污 染 度     | 斑点/25克                   | 1                    | 3                    | 1                    | 1                    | 0                    |
| 黄 色 指 数   | 级                        | A                    | A                    | A                    | A                    | A                    |
| 造粒比重      | g/ml                     | 0.882                | 0.882                | 0.880                | 0.885                | 0.882                |
| 挥 发 度     | (165℃)%                  | 0.14                 | 0.13                 | 0.13                 | 0.11                 | 0.21                 |
| 抗拉强度      | MPa                      | 33.9                 | 34.1                 | 34.2                 | 33.3                 | 34.6                 |
| 屈服延伸率     | %                        | 11.2                 | 11.2                 | 11                   | 11.1                 | 9.0                  |
| 低温脆点      | ℃                        | 38                   | 37                   | 38                   | 36                   | 26                   |
| 挠曲模量      | MPa                      | 1275                 | 1265                 | 1265                 | 1226                 | 1187                 |
| 悬臂梁冲击强度   | J/m                      | 21.6                 | 24.5                 | 21.6                 | 15.7                 | 18.6                 |
| 纤维抗拉强度    | g/d                      | 3.5                  | 4.6                  | 4.5                  | 3.9                  | 4.4                  |
| 纤维伸长率     | %                        | 16.5                 | 22.5                 | 27.6                 | 27.7                 | 20.7                 |
| 鱼 眼       | 级                        | 6                    | 6                    | 6                    | 7                    | 7                    |
| 3%变化的挠曲强度 | MPa                      | 31.2                 | 31.0                 | 31.1                 | 29.9                 | 40.4                 |
| 己烷抽提率     | %                        | 1.1                  | 1.1                  | 1.1                  | 2.8                  | 3.5                  |
| 结节强度      | g(185D)                  | 823                  | 738                  | 615                  | 715                  | 686                  |
| 钛 含 量     | ppm                      | 20                   | 22                   | 23                   | 10                   | 21                   |
| 灰 分       | ppm                      | 220                  | 150                  | 220                  | 100                  | 240                  |
| 体积电阻系数    | $\Omega \cdot \text{cm}$ | $1.6 \times 10^{17}$ | $1.8 \times 10^{18}$ | $1.1 \times 10^{17}$ | $1.9 \times 10^{17}$ | $1.8 \times 10^{17}$ |

表3 各牌号树脂的分解温度、氧化诱导期、氧化起始温度对比

| 树脂牌号                  | 热分解温度(℃)<br>(空气气氛, 流速50ml/min) | 氧化诱导期(分)<br>(空气气氛, 流速50ml/min) | 氧化起始温度(℃)<br>(自然环境) |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| 日本 S702               | 261.7                          | 9.1                            | 232.6               |
| 辽化 5028S <sub>2</sub> | 272.0                          | 9.0                            | 228.4               |
| 辽化 70218              | 269.2                          | 12.2                           | 235.0               |
| 美国 PC966              | 265.0                          | 5.8                            | 207.0               |

低。5028S<sub>2</sub>树脂与S702树脂的耐热氧老化性能相仿, 比PC966树脂稍好一些。70218树脂的耐热氧老化性能最好, 它的氧化诱导期最长, 氧化起始温度也最高。

### (2) 耐候老化性能

三种纤维试样的断裂强度保持率下降至30%时的全日射量见表4。70218树脂的耐大气老化性能比5028S<sub>2</sub>和S702提高15%左右。

70218牌号丙纶树脂、日本三井油化S702及辽化5028S<sub>2</sub>树脂的大气老化试验对比结果见表5。

表4

| 树脂牌号      | 70218 | 5028S <sub>2</sub> | S702 |
|-----------|-------|--------------------|------|
| 全日射量(千蓝利) | 57    | 48                 | 49   |

表5 本色丙纶长丝大气老化试验断裂强度保持率

| 树脂                 | 保持率% |       | 干蓝利   |       |       |       |       |
|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 0    | 5.94  | 16.41 | 28.44 | 41.68 | 53.40 | 64.04 |
| 70218              | 100  | 108.8 | 100.3 | 72.5  | 60.5  | 37.3  |       |
| 5028S <sub>2</sub> | 100  | 80.9  | 75.0  | 61.5  | 47.3  |       |       |
| S702               | 100  | 94.0  | 79.4  | 62.6  | 41.5  |       |       |

## 4. 降解剂残留量

对70218牌号树脂进行色谱分析, 没有发现残留的降解剂。通过二次挤压造粒, 也没有发现树脂熔体指数大幅度增加, 熔体指数少量增加只是机械热降解所造成。

在小螺杆挤出机再造粒时熔体温度达210℃, 用降解法生产的70218牌号树脂和氢调法所生产的5028S<sub>2</sub>牌号的熔体指数变化基本一致, 见表6和表7, 说明降解法所生产的70218牌号树脂中不含有降解剂或极微量降解剂, 对产品后加工没影响。各丙纶厂纺丝时均没有发现对丝的着色有影响。

表6 70218牌号树脂二次造粒后熔体指数的变化

| 造粒次数 | 熔体指数   |        | 批号     |        |  |  |
|------|--------|--------|--------|--------|--|--|
|      | 841129 | 841139 | 841133 | 841135 |  |  |
| 1    | 18.4   | 17.4   | 19.8   | 20.1   |  |  |
| 2    | 17.4   | 18.2   | 19.7   | 21.2   |  |  |

表7 5028S<sub>2</sub>牌号树脂二次造粒后熔体指数的变化

| 造粒次数 | 熔体指数   |        | 批号     |        |  |  |
|------|--------|--------|--------|--------|--|--|
|      | 840921 | 840922 | 840921 | 840922 |  |  |
| 1    | 15.5   | 15.3   | 15.6   | 15.8   |  |  |
| 2    | 16.4   | 16.1   | 16.7   | 16.9   |  |  |

## 三、纺丝性能

## 1. 纺丝温度

70218牌号丙纶树脂, 由于降解剂的作用,

减少了树脂中较高分子量部分, 该树脂的零切变粘度变低, 树脂的流动性能得到改善, 纺丝熔体温度较低, 见表8。

表8 海宁化纤厂纺丝温度(KP-431)型设备

| 温度      | 树脂牌号    |         |
|---------|---------|---------|
|         | 70218   | PC966   |
| 1~6区温度℃ | 262~262 | 265~265 |
| 箱体温度℃   | 260     | 260     |
| 熔体温度℃   | 251     | 250~255 |

## 2. 纺丝速度

各丙纶纺丝厂对不同牌号丙纶树脂的纺丝速度见表9。在保持丝的质量情况下, 纺速高, 单机单时产量高, 经济效益好。

表9 不同牌号树脂卷绕速度对比

| 树脂                   | 纺速        |                |                |
|----------------------|-----------|----------------|----------------|
|                      | 纺丝厂       | 甘肃纺织研究所(组马格设备) | 海宁化纤厂(kp431设备) |
| 70218                | 2500m/min | 936m/min       |                |
| PC-966               | 2500m/min | 936m/min       |                |
| 辽化5028S <sub>2</sub> |           |                | 700m/min       |

## 3. 丝的质量

丝的质量见表10。表中数据均为海宁化纤厂的试纺结果。70218树脂与PC966树脂的成品丝的纤维强度、伸长率、沸水收缩率、合格率、满卷率等主要质量指标基本相同。

## 4. 纺丝组件更换周期

83年海宁化纤厂和新会台纤厂的试纺结果表明, 70218树脂和PC-966树脂的纺丝组件更换周期, 纺本白丝时相同, 都是8~10

表10 丝的质量情况

| 品种, 纺丝条件 | 平均值<br>项目                 | 纤度<br>(dtex) | 强度<br>(CN/<br>dtex) | 伸长率<br>(%) | 沸水收缩<br>率(%) | 一等品率<br>(%) | 合格率<br>(%) | 满卷率   |       |
|----------|---------------------------|--------------|---------------------|------------|--------------|-------------|------------|-------|-------|
|          |                           |              |                     |            |              |             |            | 卷绕(%) | 牵伸(%) |
| 70218    | 160dtex/18f本白<br>936m/min | 99.4         | 3.9                 | 54.0       | 6.5          | 79.6        | 98.3       | 89.5  | 86.6  |
| 70218    | 83dtex/18f玫红<br>1000m/min | 84.55        | 4.6                 | 63.3       | 5.9          | 81.21       | 98.0       | 91.17 | 98.6  |
| PC966    | 100dtex/18f本白<br>936m/min | 101.46       | 4.5                 | 50.9       | 7.7          | 88.02       | 98.21      | 90.18 | 93.2  |

天, 见表11。纺有色丝时也基本相近。

#### 四、结论

1. 70218牌号丙纶级聚丙烯树脂, 采用国内新技术和国内化学降解剂, 改造了引进装置工艺生产线, 生产出具有当前国际先进水平的CRPP丙纶树脂, 填补了我国此类丙纶树脂的空白。

2. 70218丙纶树脂熔体粘度低, 流动性能好, 纺丝温度低, 纺丝速度快, 丝的质量好, 各项技术指标均达到国外同类产品PC966丙纶树脂的水平。

3. 70218树脂过滤性能好, 纺丝组件使用周期长, 达到美国PC966树脂纺丝组件使

表11 纺丝组件更换周期情况

| 树脂牌号                | 更换周期(日)                 |                         | 纺丝厂家  |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------|
|                     | 本白 100dtex/<br>/81F(长丝) | 色丝 83.3dtex/<br>18F(长丝) |       |
| 辽化70218<br>美国PC-966 | 8~10                    | 5~7                     | 海宁化纤厂 |
| 辽化70218<br>美国PC-966 | 8~10                    | 6~8                     | 新会合纤厂 |

用周期。

4. 70218树脂的耐热氧和耐老化性能在国内外处于领先地位。

(上接第27页)

其中,  $A$ —协同吸附吸收系数;  $K_{115}$ —协同吸附体系中金属离子的分配系数;  $K_{11}^0$ —无协同吸附剂时金属离子的分配系数。

据上式求得  $PSE-Co^{2+}-SCN^-$  体系及  $PSB-Fe^{3+}-SCN^-$  体系的协同吸附系数列于表中。

#### 八、洗脱

$PSB-Co^{2+}-SCN^-$ 、 $PSE-Fe^{3+}-SCN^-$  吸附达到平衡后, 用0.1M EDTA溶液进行洗脱。一次洗脱的 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 回收率分别为94.33%和100%。

#### 参考文献

(1) Blake, C.A., PUAE, 28, 285 (1958);

ORNL, 2172 (1956).

(2) Siekierski, S., Nukleonika, 6, 489 (1961).

(3) 徐光亮, “萃取化学原理”, 上海科学技术出版社, 141 (1984)

(4) 张树成, “有机试剂与三元络合物”, 上海科学技术出版社, 148 (1980)

(5) Z. 马钦科著, 郑用恩译, “元素的光度法测定”, 地质出版社, 267 (1983)

(6) Deroene, C., J. Polymer sci., 57, 121 (1962)

(7) 杭州大学分析教研室, “分析化学手册”(二分册), 化学工业出版社, (1980)

(8) G. 许伐辰巴赫著, 梁树权译, “络合滴定法”, 科学出版社, 72 (1960)

(9) 陈耀祖, “有机分析”, 高等教育出版社, 156 (1981)