

纺粘、熔喷聚丙烯专用料的开发、生产

中石化股份有限公司天津分公司研究院 林大林

一、引言

目前国内大型引进聚丙烯生产装置通过第二轮扩能改造以及上海、南京、惠州、泉州、采用中外合资新上 60~90 万吨/年乙烯项目中的新增聚丙烯生产装置，陆续在 2004~2005 年投产，我国聚丙烯生产能力达到 513 万吨/年。2005 年我国聚丙烯需求量达到 835 万吨/年，仍将会需要大量进口聚丙烯。2005-2006 年又有天津、独山子等地又上百万吨乙烯项目，将会进一步增加聚丙烯的产量。

近 10 年国内纤维级聚丙烯专用料应用于丙纶生产也得到迅速发展。国内纺粘丙纶长丝非织造布生产是在二十世纪八十年代通过引进生产工艺设备，消化吸收已大批量推广应用到工业生产。到 2004 年底原有生产厂家及新上生产厂家共计 132 家，生产线达到 230 条，使其年生产能力达到 57.23 万吨。2004 年实际产量仅为 34.51 万吨。2005 年底新增生产能力和实际产量均创历史新高。

在一些引进国外先进纺粘熔喷生产线的厂家，为保证出口产品质量，其生产原料需求量 2/3 使用进口纤维级聚丙烯专用料，这就给了我们国内生产纤维级聚丙烯专用料的厂家如何达到国外产品质量提出了更高的要求。

二、纺粘聚丙烯专用料的工艺生产方法的分析

通过进口纺粘聚丙烯专用料及熔喷聚丙烯专用料的测试分析，我们发现均采用添加分子量调节剂来降低分子量的可控流变聚丙烯工艺生产方法。这种方法具有简便易行、工艺稳定、产品质量可靠（分子量分布窄、熔体流动速率波动小）等优点。

对于具有不同初始分子量分布和不同降解度的聚丙烯，Kotliar[®]计算了它们被降低的特性粘度 $[\eta]$ 和原特性粘度 $[\eta]$ 之比。结果表明：原聚合物的分子量分布越宽，具有同样降解度聚合物的 $[\eta]$ 就变化越大。上述导致分子量分布对于聚丙烯降解的变化，可用于解释所观察到

的具有同样 $[\eta]$ ，不同分子量分布的聚合物的不同流变行为。

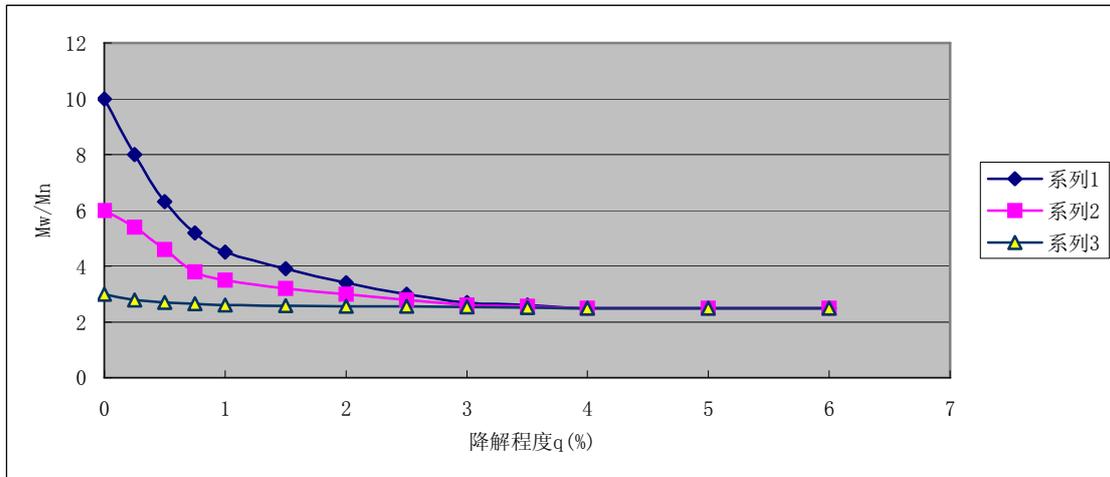


图 2-1

降解程度 q 对分子量分布的影响

表 2-1 “Pro-Fax” 聚丙烯 MFR、 $[\eta]$ 、 M_v 的对应关系^④

试样	MFR(g/10min)	特性粘度 $[\eta]$	$\bar{M}_v \times 10^3$	$\bar{M}_w \times 10^3$
61	60	1.3	120	156
62	30	1.5	140	180
63	15	1.7	170	220
64	6.5	2.05	210	270
65	4	2.25	250	325
66	2	2.6	290	380
67	0.8	3.1	360	470
68	0.4	3.5	420	550

MFR 测定是按照 ASTM D1238 标准 230°C 2.16kg 条件下测定， $[\eta]$ 是在十氢萘中 135°C 下测定。

根据表 2-1 可以在 CRPP 生产加工中控制降解程度来达到所要求 MFR 值以及 $[\eta]$ 、 M_v 、 \bar{M}_w 。

可由图 2-1、表 2-2 表明，分子量分布窄的聚丙烯(CRPP)，比分布宽的聚丙烯纤维强度高。

图 2-2 聚丙烯分子量及分子量分布对纤维强度的影响

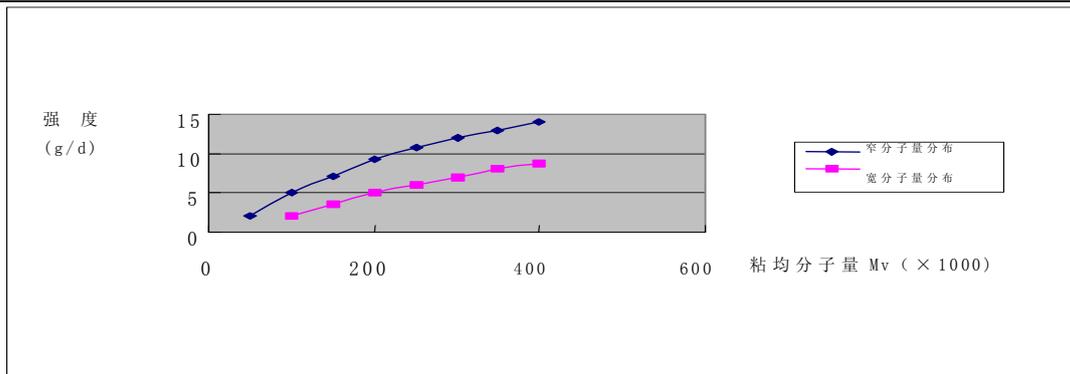


表 2-2 纤维分子量分布对纤维强度的影响⑤

聚丙烯试样	原始聚丙烯 $\bar{M}_{w0}(\times 10^3)$	纺丝用聚丙烯 $\bar{M}_w(\times 10^3)$	纤维 $\bar{M}_w(\times 10^3)$	\bar{M}_w / \bar{M}_{w0}	不同拉伸比强度 (g/d)		
					3.70	4.20	4.70
T	330	190	170	0.51	5.8	7.1	7.7
U	230	185	172	0.75	5.1	6.1	6.6
V	195	175	180	0.92	4.7	5.4	6.4

聚丙烯 T、U 为经降解制得的 CRPP，三种试样经 245℃ 挤出。

以上数据表明纤维重均分子量/无油丝重均分子量 (\bar{M}_w / \bar{M}_w) 分布窄的比分子量分布宽的纤维强度高。

聚丙烯降解使其分子量分布 \bar{M}_w / \bar{M}_{w0} 变窄，其分子量分布宽窄又与其降解程度有关，又可分别根据各自最终的聚丙烯纤维的重均分子量 \bar{M}_w 与初始聚丙烯重均分子量 \bar{M}_{w0} 之比来表征，这一比值 \bar{M}_w / \bar{M}_{w0} 通常被用作分子量分布对于降解所发生变化的标志。 \bar{M}_w / \bar{M}_{w0} 比值小，说明其分子量分布窄，对纤维强度贡献大。

我们首先将 T30S 粉料（无添加剂）经过筛选机筛选出 10 目以下 25 目以上的小球，预先添加 1‰BHT 进行稳定化，然后将 T-101 分子量调节剂液体与惰性液体按 1: 1 混合，并按预先设定的比例喷洒涂覆在上述小球状 T30S 粉，做成母粉。

三、纺粘长丝非织造布聚丙烯专用料的特性

我们对于进口纺粘聚丙烯专用料的测试分析表明分子量分布窄，熔体流动速率较高、可纺性好。

纺粘聚丙烯专用料的分子量分布 ($MWD = \bar{M}_w / \bar{M}_n$) 对于可纺性的影响，上出和田本^①指出：如多分散性增加，则最佳纺丝温度向较高温度区域稍有移动。然而，这种影响和聚合物

的分子量分布宽度增加，相应最佳纺丝温度需要增加，证明了分子量分布曲线中的高分子量“尾端”，妨碍了聚丙烯的可纺性。通常的工业实践有助于得出这样的结论：相同特性粘度（ η ）或熔体流动速率条件下，分子量分布窄的聚丙烯和分布宽的聚丙烯相比，前者的纺丝速度高、产品也更为均匀。

上出和田本还指出：较小分子量的级分、特别是 $\overline{M}_w \leq 3.2 \times 10^4$ 的部分，同高分子量尾端一样，对可纺性也是不利的。因此，可以理解，仅考虑分子量分布宽度 M_w/M_n ，并不能充分判断 CRPP 的可纺性。现在已很清楚：低分子量尾端和高分子量尾端的绝对含量、比之通常的 M_w/M_n 值更重要。

美国及西欧聚丙烯厂家均采用化学降解的方法生产纺粘非织造聚丙烯专用料。

表 3-1 国内外纺粘聚丙烯专用料

公司	牌号	MFR (g/10min)	M_w	M_n	MWD (M_w/M_n)
Exxon-mobil	PP3155	36			2.8
	PP3155E	实测 38	18.7	5.6	3.3
Basell	Pro-fax H835	34			
	Pro-fax PF304	38			
Sunoco	E1635	35			
Borealis	HH450FB	37			
Dow	6D43	35			
	7956	38			
BP-AMOCO	PPH10080	35			
	PPH10099	35			
	3864	33			
	3868	37			
辽化	71735	35±5			
燕山石化	S2040	38±5			
洛阳石化	YS835	35±3	22.6	6.4	3.5
抚顺石化	HY425	35±5			
济南炼油	W28	实测 40			5.8
扬子石化	S2040	38±5			
	Y3700	37±6.0			

从表 3-1 可以看出国外厂家的纺粘非织造布聚丙烯专用料 MFR 数据稳定可靠，而国内专用料的 MFR 数据上下波动大，主要表现在纺丝过程中挤压机机头熔体压力波动大，稳定性差。分析表明，可能存在以下三方面的问题：1) 聚丙烯粉料在聚合和存放过程中，由于形态（细

度)不均匀,其 MFR 波动大。2) 分子量调节剂达不到精确计量和混合不充分,也就是其在混合料中分布不均匀,造成其在熔体中分布不均匀,这一点非常重要。3) 分子量调节剂反应不完全,有残留,也就是加工工艺条件不合适造成的。4) 分子量调节剂反应过程中产生的分解物一定要尽可能的排除。如果排除不彻底,会造成最终产品有异味。按美国 FDA 认证标准:二烷基过氧化物的分解挥发物——叔丁醇残留小于或等于 100PPM,最好能达到 60PPM 以下。达到该标准,在纺丝加工过程中就不会产生异味造成生产环境污染。其产品纺粘非织造布也不会有异味。特别医卫用途的纺粘丙纶长丝非织造布就可以达到 FDA 认证标准。

为此国内生产厂家应在改进分子量调节剂混合方式、方法上要深入研究,才能使得最终产品质量得到极明显提高。

四、熔喷聚丙烯专用料的国内市场需求

熔喷非织造布(熔喷无纺布)生产工艺是二十世纪 60 年代美国 Exxon Mobil 公司将由美国海军实验室在 50 年代初研究的气流喷射纺丝法的基础上发展成的民用工业技术。随后将熔喷非织造布工艺生产技术的生产专利许可证授予多家公司使用。

二十世纪 80 年代后期许多公司成为世界上熔喷非织造布设备的主要供应商,如美国 J&M 公司, Accutate (奥寇莱特)公司,美国 Biax 公司,美国 Nordson 公司,德国 Reifenheuser (莱芬豪舍)公司,德国 Freudenberg 公司,德国 Kimberly-Clark 公司(金伯利公司),日本 NKK 公司等相继开发生产出熔喷非织造布设备。

美国 Exxon Mobil 公司则开发生产出适合于熔喷非织造布生产的熔喷聚丙烯专用料,其特点为超高熔体流动速率(uh-mfr)达:800、1000、1200、1500、2000。Basell(巴塞尔)公司、Borealis(北欧化工)公司、ATOFINA(阿托芬纳)公司等均开发生产出熔喷聚丙烯专用料。以上世界著名的石化公司均采用各自专利技术和专用技术,申请专利技术很少见到,且生产工艺技术方法具体细节根本不透露,其专有技术更不可能让其他公司掌握。

我国天津泰达公司引进 Nordson 公司、JML 公司两条熔喷非织造布生产线,其生产能力达 1500 吨/年。安徽奥宏滤材有限公司(安徽阜阳市临泉县)引进 Aceurte 公司熔喷非织造布生产线,生产能力为 1000 吨/年,江苏江阴金凤非织造布制品有限公司引进德国 Reifenheuser (莱芬豪舍)公司熔喷非织造布生产线,生产能力达 1500 吨/年。广东南海 PGI 南新无纺布有限公司是由美国 PGI 集团公司控股企业,是最早引进德国 Reifenheuser (莱芬豪舍)公司 SMXS 纺粘/熔喷/纺粘复合非织造布生产线,其中熔喷(MB)部分年需熔喷聚丙烯专用料为 2000 吨/年左右,2004 年又引进熔喷生产设备后使得这条生产线改造为 SMMS 复合非织造布

生产线，年需熔喷聚丙烯专用料提高到 6000 吨/年，使得上述企业年需求熔喷聚丙烯专用料达到 10000 吨/年。

到 2004 年底、2005 年初，又有杭州金富无纺布公司、河北华鑫非织造布公司、湖北金龙泉非织造布公司、山东东营俊富无纺布有限公司引进的 SMS 复合非织造布生产线、熔喷非织造布生产线投入生产，使得熔喷聚丙烯专用料需求达 8000 吨/年。张家港骏马无纺布有限公司引进的美国 Nordson 公司 SMXS 生产线已在 2005 年 10 月投产，熔喷聚丙烯专用料年需求量又将增加 3000 吨。广东南海 PGI 南新无纺布有限公司在苏州新建工厂已于 2006 年 6 月投产，年需求量又增 3000 吨。目前国内年需求量约在 2.5 万吨。

五、超高熔体流动速率（UH——MFR）熔喷聚丙烯专用料的特性

国内所有引进连续熔喷非织造布或 SMS、SMMS 生产线主要依靠进口熔喷聚丙烯专用料，其进口产品均为 Exxon、Basell、Barelis 以及韩国大林公司生产的聚丙烯专用料。

在熔喷聚丙烯专用料的生产过程中，分子量调节剂需要的添加量相对 MFR=30~40 的纺粘聚丙烯专用料要多很多，在双螺杆挤出造粒机的停留时间分布也相应需要增加很多。初步分析表明，可以提供双螺杆挤出造粒机的最大长径比 L/D=45~56 的停留时间也就是 3~4 分钟，不可能达到所需要的反应挤出的停留时间 6~8 分钟要求，而且反应所需要的温度与挤出造粒要求的低温：（MFR=1000~2000）不适应，达不到造粒时机头所需要的低温要求。为此采用了我们的特殊的专有技术，就可以满足挤出降解反应的停留时间和彻底排除分解挥发物的要求，达到造粒机头所需的低温。

表 5-1 试验小样与进口熔喷聚丙烯专用料测试结果比较

试样编号	MFRg/10min	— Mw	— Mv	— Mn	— Mw/Mn
造粒 UH-MFR1#	4000	6.0	5.5	2.1	2.8
小球 BaSell HF461Y	1500	10.1	8.5	1.6	6.3

我们的试样也达到了熔喷聚丙烯专用料所要求的熔体流动速率(MFR)的要求范围，MFR: 300、400、1000、1500。

试验原料采用 T30S 粉料经筛选后取得一种是 10 目以上（3-5mm）的大球 25 目以下 1—2mm 的小球。

表明抽真空效果不如充氮，分子量调节剂喷洒涂覆在已用 1%BHT 进行稳定化的上述 T30S 球状粉料表面，其添加量较大。其最终 MFR 与其添加量呈线性比例增加。先加辅助抗

氧剂，对分子量调节剂的添加量是有直接影响，将增加其耗用量。最佳的优化方案是在化学降解完成冷却后添加辅助抗氧剂是有利的。

表 5-2 国外公司熔喷聚丙烯专用料情况

公司名称	生产牌号	产品外观形状	熔体流动速率 (g/10min)
E Exxon mobil	PP3505GE	25-35 目	400
埃克森	PP3546G	granule(细粒)	1200
	PP3746G		1500
Basell	Moplen	微球状	
巴塞尔	HF461X	spheres	900
	HF461Y		1500
	Valtee		
	HH441		400
	PF008		800
	HH442		1100
	PE017		2000
Barealis chemical.co	Boreflow	水下造粒	
丹麦北欧化工	HL504FR	球型	450
	HL508FR	Pelletes	800
	HL512FR		1200
A TOFINA	3860X		100
阿托菲纳	3960		350
	9636		750
	9718		1500
韩国大林公司		微球状	800
		Spheres	

以上产品形式如以下说明有两种形式：

一种为美国 Exxon 公司为近似细粒状的粉料。Basell 公司为微球状颗粒。

另一种是 Barealis（丹麦北欧化工）公司，A TOFINA（阿托菲纳）公司，熔融后水下造粒球状（球丸状）粒子。

上述进口熔喷聚丙烯专用料其熔体流动速率值（MFR）较为稳定，生产厂家为保证产品质量均规定了存放保质期。

表 5-3 微球和熔融造粒熔喷聚丙烯专用料分子量及分布测试对比

公司	MFR g /10min)	Mw	Mv	Mn	Mw/Mn	造粒形状
Uh-MFR1#	4000(0.20s)	6.0	5.5	2.1	2.8	熔融造粒
Uh-MFR2		4.25		0.49	8.51	微球（大球）

Uh-MFR3		9.00	0.73	12.31	微球（小球）	
中科 丝普纶（MFR800）	889(0.90s)				熔融造粒	
Basell HF461Y (MFR:1500)	1500(0.50s)	10.08	8.5	1.60	6.297	微球
Exxon pp3546G MFR1200	1200	8.68	7.4	1.98	4.38	细粒
Barealis chemical.co HL512FR	1200	13.24		2.66	4.97	熔融造粒

通过对上述数据分析表明，采用熔融挤出反应造粒生产工艺，分子量调节剂对 M_w 、 M_n 降解均匀性好，相比较而言， M_n 比 M_w 下降幅度要小得多。反之，微球形式中的反应，分子量调节剂对 M_w 、 M_n 降解深度要大得多，特别是对 M_n 降解敏感性更强。细粒和微球比较，细粒反应的均匀性要好，分子量分布要窄一些。

表 5-4 微球小样与国内外产品比较

样品编号	时间 (S)	MFR(g/10min)
中科丝普纶 800	0.9	889
Basell HF461X (1200)	0.7	1142
Basell HF461Y (1500)	0.5	1500
1# 小样（微球）	0.8	1000
2# 小样（微球）	0.7	1142
3# 小样（微球）	0.6	1333

经测试，我们的试验小样质量均达到进口优质产品的质量指标。

六、结论

1. 采用 CRPP 工艺技术生产纺粘聚丙烯专用料，熔喷聚丙烯专用料是简便可行的，技术是可靠的。
2. 采用上述工艺技术方法，必须要对聚丙烯粉料、液体分子量调节剂进行精密计量，均匀混合，才能保证产品质量的均匀性。
3. 在生产工艺流程设计上，严格来说首先要保证反应-挤出两个步骤各自作用的独立性，其次必须将它们有机地结合成为一个连续的生产过程，以满足聚丙烯可控降解反应所要求的停留时间分布。这样才能使反应彻底，将反应过程中产生的分解挥发物排除干净，以保证产

品质量指标的均匀性，消除异味，达到美国 FDA 认证标准。