

## 纤维级 PP 树脂的现状与分析

中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院 徐东火 荣俊峰 景振华

摘要: 综述了国内外纤维级聚丙烯(PP)树脂的发展及现状,特别是当前生产纤维级 PP 树脂的最新技术进展。茂金属以其独特的性能,在纤维级专用树脂市场具有广阔的应用前景。

20 世纪末以来,聚丙烯(PP)纤维工业迅猛发展,新产品不断出现,应用范围日益广泛。纺丝工艺也由一般的常规纺丝速度(1.0-2.0km/min)、中速纺(2.0-3.0km/min)发展到高速纺(3.0-4.5km/min)和超高速纺(6.0-12.0km/min)<sup>[1]</sup>。细旦、超细旦丝和超细无纺布新品种的出现,使 PP 纤维的应用越来越广。除了生产的无纺布用作工业用布、过滤材料、土工布、农业用布、覆盖材料之外,医用材料、卫生材料、一次性材料等方面也大量使用 PP 纤维。

PP 纤维加工工艺的不断发展以及新应用领域的不断出现,都对 PP 树脂的性能提出了更高的要求,也促使各 PP 生产厂家不断研制生产适应各种新工艺需要的专用树脂。

### 一、纤维级 PP 树脂的质量要求

在 PP 树脂中,对成纤影响最大的是相对分子质量、相对分子质量分布(MWD)、熔体流动指数(MI)和等规指数等指标。目前,国内各种档次的丙纶厂使用的纤维级 PP 树脂质量指标见表 1。

表 1 纤维级 PP 树脂的质量指标要求

Tab.1 Quality specification of the fiber grade PP resins

项目	MI/[g·(10min) <sup>-1</sup> ] (2.16kg)	等规指数,%	拉伸强度/MPa	MWD	灰分/(μg·g <sup>-1</sup> )
一般要求	10-30	≥96	≥30	≤6.0	≤250
细旦短纤、复丝、POY、 FDY、纺粘法、无纺布	30-40	≥96	≥33	≤3.0	≤150
中旦短纤、复丝、FDY、 BCF	18-26	≥96	≥34	≤4.0	≤200

粗旦短纤、复丝、BCF	12-18	≥96	≥34	≤5.0	≤250
超细短纤、复丝、细旦					
纺粘法无纺布、熔喷法	80-1000	≥97	≥30	≤2.5	≤100
无纺丝					

注：POY 为预取向丝（高速纺丝）；FDY 为全拉伸丝（纺拉一步法纺丝）；BCF 为膨体（变形）长丝；复丝为复合纺丝。

细旦高速纺丝工艺对 PP 树脂的指标要求包括 MI、等规指数、MWD、凝胶含量、颗粒度、灰分等 30 余项指标。另外，丙纶香烟过滤嘴丝束原料还应符合国际食品卫生标准。

## 二、纤维级 PP 树脂的工艺进展

目前，PP 的工业生产可采用 Ziegler-Natta(Z-N)催化剂工艺和茂金属催化剂工艺。其中，绝大部分生产厂家采用 Z-N 催化剂工艺。

### （一）、国外常规工艺生产情况

国外从 20 世纪 60 年代初就开始了纤维级 PP 树脂的研制和工业生产，如意大利 Montecatini 公司和美国 Rceves Brochers 公司采用有机过氧化物对 PP 树脂进行改性处理，使 MI 增加了几十倍甚至上千倍，提高了 PP 树脂的流动性能，改善了其可纺性。

20 世纪 70-80 年代，随着德国 Lnrgi 公司开发的丙纶高速纺丝工艺的出现，世界各大 PP 公司开始踊跃联合投资开发适合这种新工艺的高流动性 PP 树脂。1983 年，美国 UCC 与英国 Shell 公司共同开发了将高效催化剂与气相流化床相结合的 Unipol 气相流化床 PP 工艺。随即，Montedision 公司又开发了更为优越的 Sphesinol PP 工艺，生产出了高质量的纤维级 PP 树脂。

1983 年，Himont 公司采用第三代高效催化剂对原装置进行改造，生产出多品种牌号的可控流变性 PP 树脂。其中，高速纺丝级 PP 树脂质量稳定，可纺性好，进一步发展了纤维高速纺技术。

随着高速纺工艺的发展，国外纤维级 PP 树脂的品种逐年增加，质量不断提高，Exxon 公司、Shell 公司、Soltex 公司等也相继开发出了各具特色的适于高速纺丝级的不同牌号 PP 树脂，其牌号及性能见表 2。

表 2 国外不同牌号纤维级 PP 树脂

Tab.2 Different overseas products of fiber grade PP resin

公司	牌 号	MI/[g·(10min) <sup>-1</sup> ](2.16kg)	MWD	用途
Exxon	PP3145	32.5	非常窄	熔体喷出
	PP3235	35.0	3.0	BCF

	PP3245	30.0	3.5	高伸长纤维
Shell	PIZ2744	15.0	3.5	POY
	PIZ769	20.0	3.5	POY
	PIZ216	35.0	3.5	POY
	PIZ769	25.0	3.5	BCF
Himont	PC966	20.0	4.0	POY
	PC961	35.0	<4.0	POY
	PC967	36.0	<4.0	POY

目前, 国外一些公司已经可以直接通过控制 PP 生产工艺来生产高流动性 PP。Himont 公司采用 Spheripol 工艺和高效催化剂来控制树脂的等规指数、MI、MWD 及熔点等性能。Basell 公司运用新型 Z-N 催化剂生产的纤维级 PP 树脂的 MI 可达 1800g/10min<sup>[2]</sup>。

国外有代表性的纤维级 PP 树脂牌号包括: 用于短丝的 PPU 1080F, PPU 1780F 2, PPV 1080F1; 用于纺粘的 PPU 1080F 2, PPU 1780F 2, PPU1780 F 3, 用于长丝的 PPU 1080 FE, PPU 1080FEG 等<sup>[1]</sup>。Amoco 公司开发出的纺粘无纺布专用树脂 PP 7957, 具有可减少 50% 加工烟雾、消除产品因氧化导致的返黄现象等优点。日本宇部日东化成公司开发了高流动性、高强度纤维级 PP 树脂。其拉伸强度是传统纤维级 PP 树脂的 2 倍, 且收缩率低 50%, 具有极强的耐化学药品性。该产品已用于再充电电池分离器、溶剂用过滤器及工业纱, 代替目前使用的聚酰胺及聚酯纤维<sup>[3]</sup>。

## (二)、国内常规工艺生产情况

目前, 国内 PP 装置绝大部分是采用国内开发的间歇式液相本体法(小本体)生产工艺, 只能生产为数不多的适合中、低速纺丝工艺要求的树脂, 且质量不稳定。从国外引进技术的装置中, 部分装置具备了生产适合高速纺丝级树脂的能力。目前, 国内厂家一般都是利用化学降解法开发不同 MI 的纤维级 PP 树脂和无纺布专用树脂。国内用于超高速纺和熔喷法无纺布的树脂基本上依赖进口。

我国从 20 世纪 70 年代开始研制纤维级 PP 树脂。1983 年, 北京燕化石油化工股份有限公司树脂应用研究所(简称燕化公司)研制出高浓度过氧化物降温母粒。它可降低 PP 树脂的相对分子质量, 提高熔体流动性, 使丙纶纺丝的温度大幅度降低。在此基础上, 燕化公司开发出了牌号为 3800 的纤维级 PP 树脂, 易于纺短纤维, 但纺长纤维仍有困难。1988 年, 又研制开发了牌号为 3908 的高 MI 的 PP 树脂, 在质量上达到了 Himont 公司的同类产品 PC 961 的水平。90 年代及以后引进的装置, 如抚顺乙烯化工有限公司(简称抚顺乙烯)、上海石油化工股份有限公司(简称上海石化)、洛阳石化聚丙烯有限责任公司(简称洛阳石化)、中国石化

齐鲁股份有限公司、中国石油化工股份有限公司广州分公司、中国石油化工股份有限公司茂名分公司等都具备生产适合低、中、高速纺生产工艺的专用树脂的能力，这些引进装置绝大部分是采用三井油化公司的 Hypol 工艺和 Himont 公司的 Spheripol 工艺。

目前，国内纤维级树脂主要有燕化公司的 3702(纺丝级)、中国石化辽河石化分公司的 70128(纺丝级)、71035(无纺布)、上海石化的 Y1200(粗旦丝)、Y2600 和 Y3500(细旦丝)、抚顺乙烯的 H30S(纺丝级)、洛阳石化的 YS820(纺丝级)、大连西太平洋公司的 Z30S(纺丝级)等<sup>[2]</sup>。上海石化最近已研制成功并在国内率先开始生产超细旦纤维专用树脂 Y2500C 和 Y3700C，结束了我国超细旦纤维专用树脂完全依赖进口的局面。

### (三)、茂金属催化剂工艺的进展

近年来，利用茂金属催化剂合成茂金属聚丙烯(mPP)的技术有了迅速的发展。与现有产品相比，茂金属全同立构聚丙烯(m-iPP)的 MWD 为 2，而现有使用常规催化剂生产产品的 MWD 为 4-10。在成型加工、熔体流动性方面也有差异，同一温度下，m-iPP 的 MI 较小。此外，由于 m-iPP 立构规整度高，因此屈服拉伸应力、弯曲强度等也较高。利用 m-iPP 刚性高、耐热性优良、MWD 窄等特点，开发出了性能优异的 PP 纤维。

Exxon 公司首次实现了工业规模的用茂金属催化剂生产的纤维级 PP 树脂，商品名为 Achieve，可专用于生产丙纶纤维。最初的 3 个牌号用于无纺布、卫生巾、医用手术服、面具及过滤材料等。Exxon 公司下一步打算把其中的 chiebe 牌号用于熔融吹制无纺布，开发热封薄膜和膜制品等。

Hoechst 公司全力发展 mPP，其中 m-iPP 工业化规模已达 150kt/a。XAV 10AFOB 为挤出纺丝级，MWD 窄，粘度低，可以 5.0km/min 的高速纺制高弹单丝。该公司正在开发的 mPP 目标市场是粗纤维、带和单丝。该公司还和 Exxon 公司合作，重点开发 m-iPP，产品具有较好的熔体拉伸性能，已试制出用于婴儿尿布、医用外衣、土工布织物和过滤介质所需的薄型高强度无纺布纤维。

Amoco 公司和 Stanfor 大学合作研制了茂金属催化剂，用以开发弹性均聚 PP。它是在同一聚合物链上结合了全同立构聚丙烯(iPP)和无规 PP，可通过改变其比例来控制弹性，其市场目标是医用无纺布。

目前，国内尚无使用茂金属催化剂工艺的装置投产的报道。世界上茂金属催化剂在 PP 工业的实施情况见表 3<sup>[5]</sup>。

表 3 世界部分石化公司 mPP 工业生产情况

Tab.3 The commercial production situation of mPP in several petrochemical companies worldwide

公司	催化剂	产品	应用	工艺
Exxon	Exxpol 单中心催化剂	Achieve iPP	无纺布	本体法、浆液法
Hoechst	与 Exxon 合作开发载体型催化剂	Hostacen sPP	注塑、薄膜和纤维产品	
BASF	SiO <sub>2</sub> 为载体的催化剂	Novolen PP	均聚物、用于纺丝、拉伸膜	气相 Novolen 工艺
Amoco		弹性均聚 PP	替代软质聚氯乙烯和丁苯橡胶	气相法
Fina		sPP、iPP	薄膜等	浆液环管反应器法
窒素		sPP、iPP		
三井东压	与 Fina 共同开发	sPP		
东燃	与 Exxon 合作	iPP		

注：sPP 为间同立构 PP。

#### (四)、其他生产工艺

丹麦 Borealis 公司利用北星双峰聚乙烯工艺研究开发了北星双峰 PP 工艺。与传统的 PP 工艺相比，北星双峰 PP 工艺在超临界条件下操作，聚合温度和压力都较高，能够防止气泡的形成，这是唯一超临界条件下聚合的 PP 工艺。北星双峰 PP 工艺采用 Borealis 公司的 BCI 系列催化剂，能够适用较高的聚合温度，该催化剂的活性和等规指数随聚合温度的升高而增大<sup>[6]</sup>。上海医药设计院自主开发的 PP 液相本体与卧式釜气相本体组合式连续聚合工艺也可以生产双峰 PP。双峰 PP 具有易于流动、抗冲/刚性综合性能好、更耐热、水汽阻隔性能好、纤维粘合性能好、高抗蠕变性能、低温度韧性和优良光学性能及高透明性等优点，这些特点将使其在纤维级 PP 树脂市场中得到广泛的应用。

### 三、结语

我国纤维级 PP 树脂无论在种类还是数量上都与国外先进国家有很大差距，远不能满足国内对 PP 纤维原料的需求。相比较国内 PP 纤维生产工艺的进展，PP 纤维原料的开发是相对落后的，这也阻碍了我国丙纶工业的发展和应用。为了适应 PP 纤维，特别是无纺布和高档 PP 纤维(超细旦、熔喷无纺布等)市场需求的高速增长，国内研究单位和生产企业应加大以下几个方面的开发力度：首先，在已有引进装置基础上，积极引进和吸收国外在催化剂体系和生产工艺上的新技术，加大力度研制和生产国内紧缺的超细旦纤维和高档无纺布专用树脂；其

次，国内众多的小本体 PP 树脂生产厂家应在应用高效催化剂和稳定产品质量上加大投入，不断降低纤维级 PP 树脂的生产成本，同时科研单位应根据国情，针对小本体的技术特点，开发新的催化剂，使小本体也能生产适合高档纤维级 PP 树脂，减少对国外原料的依赖；最后，鉴于 mPP 在 PP 纤维加工中的优异性能，应加快茂金属催化剂的研制，进一步提高 PP 的性能，早日实现工业化。

#### 参考文献:

- 1 邹盛欧. 金山油化纤, 1999, (1): 26-31
- 2 陈乐怡. 合成树脂及塑料, 2002, 9 (6): 45-50
- 3 房广信, 宁艳梅, 邓世强等, 合成树脂及塑料, 2002, 19 (5): 42-47
- 4 邹盛欧. 金山油化纤, 1998, (3): 41-43
- 5 张瑜. 纺织导报, 1999, (3): 10-14
- 6 宋玉春, 李杨. 石化技术, 2002, 9 (4): 247-250

(原载《合成树脂及塑料》2004 年第 5 期)