

纤维级聚丙烯树脂的开发与生产

中国石油大庆石化分公司塑料厂 王奎元 林洋 陈雷 刘峰 周庆明

纤维级聚丙烯(PP)产品具有柔软的手感及细腻丰满的外观,在工业用布、过滤材料、土工布、医用材料、一次性材料等方面的应用越来越广泛。目前,国内纤维级PP树脂市场需求量增长极快。

中国石油大庆石化分公司(简称大庆石化)近年来在100kt/a的PP装置上研制开发了纤维级PP专用树脂。在该装置生产高熔体流动速率(MFR,大于14g/10min)的产品时,由于氢气的加入量大,不凝气增多,造成轴功率波动,装置操作难度大,丙烯($C_3^=$)消耗高,而难以生产。为解决此问题,通过技术分析论证,确定了采用添加固体过氧化物的方法,生产高MFR的纤维级PP树脂H30S。

1 生产工艺条件的确定

1.1 装置概况

大庆石化PP装置是国内第一套100kt/a PP的单环管国产化装置,于1999年6月建成。装置采用液相本体法Spheripol专利工艺技术,以 $C_3^=$ 、乙烯为原料,使用钛系催化剂,可生产均聚物牌号和无规共聚物牌号的PP树脂。

1.2 原料

$C_3^=$,聚合级,纯度为99.57%;氢气,纯度为99.2%,均为大庆石化生产。

固体过氧化物,Trigonox 301-20PP-Pd,分子式为3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷,白色粉末,起降解剂作用,理论活性氧含量为18.16%,实际总活性氧含量为3.63%,天津阿克苏公司生产。

助剂A,B,C,均为市售。在保证抗氧化剂和过氧化物充分发挥效率的前提下,尽量避免各助剂之间相互干扰,减少受热分解产生副反应的几率。经过技术分析,确定添加剂的配方如下:助剂A为0.04%~0.08%,复合抗氧化剂B为0.10%~0.15%,助剂C为0.25%~0.50%。

1.3 生产工艺条件

1.3.1 相对分子质量分布

H30S 是根据用户的加工需要开发生产的，要求纤维的强度要高。如果树脂的相对分子质量分布宽，产品加工性能好，但纤维制品的强度低；如果相对分子质量分布过窄，则纤维制品的强度高，但加工性能变差。因此，控制相对分子质量分布要略窄即可。为此，要选择适合的催化剂，保证生产相对分子质量分布略窄的产品，同时可以保证产品强度。

1.3.2 MFR

树脂的 MFR 与产率、反应温度、氢气乙烯比和等规指数有关。在正常生产过程中，选定催化剂并且浆液密度确定后，聚合产率是一定的。生产中，聚合温度控制不变，产品的等规指数控制范围也已确定。控制树脂 MFR 的主要因素是氢气乙烯质量比，即控制反应器 C_3^- 中的氢气浓度。

1.3.3 等规指数

在 PP 生产中，树脂的等规指数是由聚合温度、三乙基铝 (TEAL) / C_3^- 、TEAL/给电子体 (DONOR) 决定的。对本装置来说，聚合温度不变。TEAL/ C_3^- 也是一定的，影响等规指数的主要因素是 TEAL/DONOR，即生产中加入反应器的 DONOR 量。因此，根据产品所需来控制的 TEAL/DONOR。

2 生产过程及控制

2.1 聚合工段

以生产 T30S 粉料 (MFR 为 2.0~4.0g/10min) 为基础进行纤维级 PP 树脂 H30S 的生产，按照 T30S 生产操作规程，聚合工段不变，操作和控制简便容易，未出现轴功率波动现象。

2.2 添加剂的配制

按规定配方，将 PP 粉料、助剂 A, B, C、固体过氧化物按一定比例加入到添加剂罐中，冷却至 40℃ 以下，以保证固体过氧化物的安全使用。启动混合程序，混合 1.5h 后，混合后的料保存在配料罐内备用。

2.3 造粒工段

根据固体过氧化物特性，提高机筒温度，调整流阀的开度，保证熔融物料压力稳定，防止发生缠刀造成停车现象，造粒系统运行参数见表 1。

表 1 造粒系统生产运行参数

项 目	位 号	设计控制范围	实际控制值
挤压机筒体温度/°C			
二段	TIC84202	220~230	225
三段	TIC84203	245~260	250
四段	TIC84204	245~260	252
五段	TIC84205	245~260	260
六段	TIC84206	245~260	260
七段	TIC84207	245~260	260
八段	TIC84208	245~260	260
九段	TIC84209	245~260	250
十段	TIC84210	245~260	250
热油温度/°C			
循环回路 1	TIC85201	220~230	225
循环回路 2	TIC85202	225~235	225
网后物料温度/°C	TI85501B		255
节流阀开度, %		30~48	35~45
颗粒水温度/°C	TIC82001	42~47	42
造粒负荷/ (t · h ⁻¹)	FY811CAL	12~14	13
M801 粉料、添加剂质量比			5

2.4 固体过氧化物加入量

根据产品要求, MFR 控制为 30~40g/10min, 相对分子质量分布要略窄。固体过氧化物加入过多会造成降解严重, 产品的相对分子质量减小, 产品力学性能差; 而过氧化物加入过少会导致产品 MFR 低, 产品不合格。为此, 控制好固体过氧化物加入量是生产中的关键。

由图 1 可以看出, 随着固体过氧化物加入量地增加, 产品 MFR 逐渐增大。这是由于固体过氧化物增加, PP 重均分子量下降, 但数均分子量变化不大, 因而相对分子质量分布变窄, 熔体黏度降低, 剪切速率对黏度的敏感性下降, 从而确保 PP 产品在高速纺丝挤出时生产稳定, 纺丝制品的力学性能好。

当固体过氧化物加入量为 450~650 $\mu\text{g/g}$ 时, 产品 MFR 达到一个相对平衡的值, 基本控制在 20g/10min 左右; 然后, 随着固体过氧化物加入量的增加, 产品的 MFR 稳定增加。在实

实际生产中，控制固体过氧化物加入量为 $800\sim 950 \mu\text{g}/\text{g}$ ，可保证产品的 MFR 为 $32\text{g}/10\text{min}$ 左右。

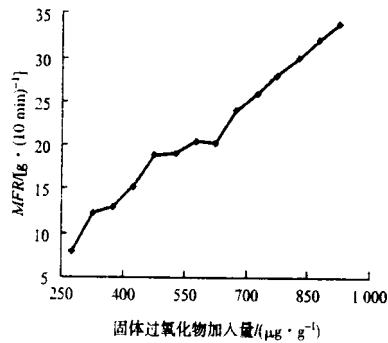


图 1 MFR 与固体过氧化物加入量的关系

3 产品性能

根据上述工艺条件，2005 年 12 月 20 日，首次工业化生产 H30S 产品 58t。该产品性能测试结果见表 2。从表 2 看出，H30S 的各项指标达到设计值。

表 2 H30S 产品质量

项目	设计指标	实际 生产值	测试标准
MFR/ $[\text{g}\cdot(10\text{min})^{-1}]$	30~40	32	GB/T3682-2000
等规指数, %	≥ 96.0	97.7	GB/T2412-1980
屈服拉伸强度/MPa	≥ 28	29	GB/T1040-1992
黄色指数	≤ 4	-0.2	GB/T2409-1980
灰色, %	≤ 0.030	0.028	GB/T9345-1988
清洁度/ $(\text{个}\cdot\text{kg}^{-1})$	≤ 20	3	GB/T12670-1990

4 结论

a) 采用固体过氧化物降解法生产技术，生产 H30S 产品时，生产过程稳定，过氧化物加

入量和助剂体系合理，产品质量达到设计值。目前，装置具备生产 H30S 的条件和生产技术。

b) 产品的性能符合各项指标要求，聚合及造粒工段运转平稳，产品质量合格。

原载：《合成树脂及塑料》2006 年第 5 期