

(10)

47-43

聚丙烯纤维的供需及其生产技术进展

TQ342.62

邹盛欧

(中国石化总公司上海咨询公司)

介绍了世界聚丙烯、聚丙烯纤维的供需与技术进展状况;对国内如何发展聚丙烯纤维技术,挖掘聚丙烯纤维的市场潜力提出了建议。

关键词: 聚丙烯纤维 生产技术 市场

纤维

1 聚丙烯纤维供需概况

聚丙烯纤维具有各种优良性能,尤其高强丝性能优异,强力可与涤纶、锦纶媲美。由于它的设备建设费少、消耗能量少,价格是涤纶同类产品的3/4、锦纶的2/3,在化纤中技术经济优势是明显的。特别是各种领域的聚丙烯差别化纤维和功能纤维的出现,使聚丙烯成为不容忽视的纤维原料后起之秀。

自1975年采用Ziegler-Natta催化剂合成得到等规聚丙烯(IPP),进而纺丝获得聚丙烯纤维以来,它的产量以年均增长率7.7%的速度逐年增加。近年来,聚丙烯纤维的年均增长率已达到12%,远超过其他化纤的增长速度,成为发展较快的化纤品种。目前世界聚丙烯纤维的总产量(包括长短丝、单丝、纺粘无纺布、膜裂丝)约3600 kt/a,而总需求量约3800 kt/a,它的市场占有率在化纤中占第二位,仅次于聚酯(PET)纤维,预计到2000年聚丙烯纤维的需求量还将进一步增长。

西欧是世界上聚丙烯生产能力最大的地区,1995年纤维用聚丙烯消费量为1425 kt,占聚丙烯总消费量的28%。聚丙烯纤维的增长速度已超过其他任何纤维,其中短纤维(包括纺粘和熔喷无纺布)所占比例最大(45%),长丝的消费量增长幅度最大(32%)。由于新应用领域的不断开拓和成

本低廉,聚丙烯纤维品种中的无纺布发展迅速,在卫生用品、土工布和地毯基布等领域的用量迅速增加,已超过300 kt/a,增长率达到12%。

美国聚丙烯纤维产量年均增长率>10%,已超过锦纶成为第二大化纤品种。1994年聚丙烯纤维的消费量为1220 kt,其中地毯用丝600 kt,无纺布360 kt,产业用210 kt。

日本纤维用聚丙烯需求量为150 kt/a,占聚丙烯总需求量的7.5%。1995年聚丙烯纤维的生产能力为131 kt/a(其中长丝为54 kt/a、短丝为77 kt/a),受聚丙烯纺粘无纺布的冲击、地毯市场的不景气和汽车用织物改用PET短丝的影响,产量有所减少。

我国聚丙烯生产能力约1350 kt/a,而纤维级聚丙烯才120 kt/a。由于聚丙烯纤维生产能力已超过195 kt/a,实际产量也已超过123 kt/a,往往采用扁丝级聚丙烯为原料,经降解处理后再纺丝,严重影响了纤维的质量。此外,在国内化纤行业不景气的状况下,聚丙烯纤维也受到了影响。但从发展角度来看,以其优良的性能、具有竞争性的技术经济优势,以及应用领域的不断扩大,它会有广阔的前景,将是具有活力的化纤品种。预计至2000年,聚丙烯纤维的产量也将达到210~250 kt/a。

2 纤维级聚丙烯的开发

纤维级聚丙烯的生产技术在不断发展,这不仅由于聚合物本身的改进,而且也由于催化剂和聚合方法的进一步发展,使聚合物多样化,这对制造纤维作了突出的贡献。

纤维级聚丙烯除了要求具有一定的分子量和熔融指数(MI)外,对分子量分布也有一定的要求。决定可纺性的关键指标是分子量分布,分子量分布越窄,可纺性越好。生产具有一定分子结构的聚丙烯,并在造粒过程中使其之耐热和耐过氧化裂解性能达到要求,可使聚丙烯纤维生产获得进一步发展。聚丙烯的特性要求通常是根据纤维的生产工艺和要求纤维应具有的特性来调节的,一般要求:

MI/g · (10 min) ⁻¹	22
密度/g · cm ⁻³	0.9
拉伸屈服强度/MPa	30
强性模量/MPa	1280
洛氏硬度(R 刻度)	93

分子量分布窄的聚丙烯,在 MI 相同的情况下其性能与直接聚合的、传统的分子量分布宽的聚丙烯的性能有明显的不同,其特征为:

熔体的剪切性小;
流经喷丝头下方时膨润性小;
丝的张力小;
熔体的结晶度低。

因此采用这种聚合物就可使纺丝过程和制得的纤维具有以下的特点:

加工温度较低;
喷丝孔的负荷高;
纺丝速度较快;
纤维的纤度较小;
纤度偏差小。

近年来,利用茂金属催化剂合成茂金属聚烯烃的技术有了迅速的发展。继茂金属聚乙烯后,相继开发了茂金属等规聚丙烯(m-IPP)和茂金属间规聚丙烯(m-SPP)。与现有的产品相比,m-IPP 分子量分布窄,Mw/Mn=2(现有产品为4~10)。在成型加工方面,熔融流动性也有所差异,在同一温度下,m-IPP 的熔融指数较小。此外,由于 m-IPP

立构规整度高,因此拉伸屈服应力、弯曲刚性等强度也较高。利用 m-IPP 刚性高、耐热性优良、分子量分布窄的特点,可开发其在纤维品种方面的用途。其代表性的物性值为:

熔点/℃	160.4
密度/g · cm ⁻³	0.902
Mw/Mn	2.4
等规度, %	98.1
屈服强度/MPa	39.5
弯曲弹性模量/MPa	1260
埃左氏冲击强度/kJ · m ⁻²	3.9
洛氏硬度(R 刻度)	96

1995 年 Exxon 公司率先生产出 m-IPP, 现已工业生产, 产品商品名 Achieve, 可专用于生产纤维。最初的三个产品用于纺粘无纺布, 可制尿布、卫生用品、手术衣、面罩和滤材等, 它们柔软且有与棉布一样的手感, 强度高、质轻、气味小、可萃取物含量低。该公司还在进一步研究用于熔喷无纺布产品的 Achieve 牌号聚丙烯。

Hoechst 公司全力发展 mPP, 其中 m-IPP 工业化规模已达 150 kt/a, 产品 Hostacen 的性能优良。XAV10AFOB 为挤出纺丝级, 分子量分布窄, 粘度低, 可以 5000 m/min 的高速纺制高弹单丝。公司正在开发的 m-SPP 目标市场是粗纤维、带和单丝。该公司还正在和 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、土工织物和过滤介质所需的薄型高强度不织布纤维。

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

3 聚丙烯纤维生产技术进展

生产聚丙烯纤维主要采用熔纺法。其纺丝工艺有常规 LOY, 常规 POY, 极慢向下纺、空气冷却, 向下纺、水冷却, 向上纺、水冷却, 向上纺、空气冷却, 熔喷, 纺粘, 自由下落纺丝, 静电膜裂—平膜或吹膜, 向上纺通过金属丝网、空气冷却等。

随着聚丙烯纤维工业的迅速发展,纺丝工艺新技术不断涌现,一般常规纺丝速度为 1000~2000 m/min,中速纺为 2000~3000 m/min,高速纺为 3000~4500 m/min,6000 m/min 甚至 8000~12000 m/min 以上的超高速纺也已进入实用阶段。

由于熔融指数高、分子量分布窄的聚丙烯的开发和普遍应用,采用新设备时,在纺丝速度为 3000 m/min 以上可无导丝辊纺制成 POY 并进一步能实现成筒。

由于聚合物的特性与加工参数之间有密切关系,所以不能预先估计出高倍牵伸丝能达到的实际效果。开发的加工方法表明,采用高分子量的聚丙烯可以获得高强度的丝。

在制造高强度长丝($>7\text{cN/dtex}$)时,采用分子量分布宽度为中等或窄的聚丙烯显然具有优越性。

改变聚合物的结晶度可以制造具有高收缩性的聚丙烯纤维。若要降低结晶度,则可在聚合过程中加入适当的单体来实现。

3.1 细旦和超细旦聚丙烯纤维

国外聚丙烯细旦丝的主要纺丝工艺,短纤有 一步法和二步法,长丝有 BCF、FDY、UDY—DT、POY—DTY 法等。

超细聚丙烯纤维较成熟的生产工艺是不相容共混纺丝。采用复合纺丝的方法,聚丙烯切片与另一种不相容的成纤高聚物通过挤出形成复合超细长丝。岳阳石化总厂已采用此工艺生产。目前,直接纺生产超细聚丙烯纤维的工艺已开发成功。

细旦、超细旦聚丙烯纤维具有独特的服饰性能:挺括,柔软,保暖性好,强度高,耐磨,导湿,穿着舒适,夏季无湿闷感,冬季无湿冷感,轻便,爽滑,因此是良好的运动衣、内衣的材料,在服装市场的前景广阔。

3.2 高强聚丙烯纤维

高强聚丙烯纤维的生产工艺主要有一步法(短程纺、FDY 路线)和二步法(卧式拉伸、立式拉伸)。二步法工艺较成熟,但生产成本低,产品强度为 70~73 cN/tex、伸长率为 15%~25%。一步法工艺较先进,产量高,劳动力省,产品强度为 66~70 cN/tex、伸长率为 16%~40%。国内生产

0.070N/dtex 高强聚丙烯纤维技术已获专利,产量达 40 kt/a,产品出口美国。

3.3 功能性聚丙烯纤维

远红外聚丙烯纤维具有远红外发射性能,以及保温、抗菌性能和临床医疗保健效果。它是将远红外陶瓷粉与聚丙烯切片共混后采用共混纺丝法制得。国内开发成功的远红外聚丙烯短纤维,远红外线发射率 $>80\%$,已达到世界先进水平。

可分解聚丙烯纤维是聚丙烯在熔纺时添加改性化学组分后制得的,加工成的旅游制品、土工布、建筑材料等可在预定时间内自行分解,潜在市场十分诱人。

3.4 产业用聚丙烯纤维

产业用聚丙烯纤维是目前市场中最活跃的品种,其中最突出的是无纺布。聚丙烯无纺布的生产方法主要是纺粘法和熔喷法。纺粘无纺布工艺的发展趋势主要是提高纺丝速度、扩大产能、降低纤维纤度等方面的改进。随着 mPP 的开发、纺粘法和熔喷法工艺将进一步得到发展。

聚丙烯纤维制无纺布具有热粘性好、韧性强、耐磨、耐化学药品性、耐微生物、导水性优良等优点,是工程建设中提高工程质量的新建材。而纤维制造技术的改进也将加速聚丙烯纤维向地毯领域的渗透。

4 结束语

聚丙烯纤维以其优良的性能、不断开拓的用途而逐渐提高在合纤中的地位,随着原料的开发、生产技术的提高和市场的扩大,将会有广阔的前景。建议:

1) 聚丙烯生产厂应适当增加纤维级产品的产量,以满足市场的需求。

2) 科研机构和聚丙烯生产企业应通力协作,积极开发 mPP。在引进聚丙烯生产技术时,应充分考虑采用茂金属催化剂的先进技术。

3) 重视聚丙烯纤维生产技术的开发和引进,增加纤维品种和功能。同时应充分利用国内已开发的技术,生产符合市场需求的纤维。

4) 聚丙烯生产厂、纤维生产厂及后加工企业需打破行业界限,共同协作发展与市场需求紧密相关的产品。