

文章编号:1002-1124(2002)05-0063-03

聚丙烯纤维料 F30S 产品的开发

马良

(大庆石化公司塑料厂 163714)

摘要:根据国内市场对聚丙烯纤维料需求量的增加,大庆 100kt/a 聚丙烯装置按照用户要求,并结合本装置技术特点,从产品基本特性要求出发,研究了该产品的熔体流动速率、等规度等技术指标,确定了生产工艺参数,成功地开发了纤维料 F30S 产品,并且当年形成规模化生产,取得良好经济效益。

关键词:聚丙烯;纤维料;F30S;产品开发

中图分类号:0632.12 **文献标识码:**A

The Product Development of Polypropylene Fiber F30S

Ma Liang

(Plastics Factory of Daqing Petrochemical Co. 163714)

Abstract: As demand of PP fiber F30S increased in internal market, according to need of user and combining with technology characteristic of equipment, Daqing 100kt/a PP equipment researched the MFR and isotacticity of product and synthesized the PP fiber F30S product successfully. The good economic benefit has been gained with the scale of production in that year.

Keywords: Polypropylene fiber; F30S Product; Development

1 前言

大庆 100kt/a 聚丙烯装置自 1999 年 8 月投产以来,由于装置开车时间短,运行不稳定,生产的聚丙烯树脂品种只有 T30S 和 BOPP 两种。在 2001 年初我们派专人对全国聚丙烯市场进行了调查,发现熔体流动速率大于 10g/10min 的纤维料在国内南方市场需求量增加,因此决定开发生产纤维料产品 F30S,以增加本装置生产产品的市场竞争能力,为企业增加经济效益。

2 F30S 牌号物性和生产操作条件的确定

2.1 F30S 分子量确定

熔体流动速率是影响丙纶纺丝工艺及性能最关键的因素,它可用一定时间、温度、压力下挤出的熔体量来度量聚丙烯树脂分子量和分子量分布。MFR 愈大,流动性愈好,说明分子量小或相同分子量下分子量分布窄,反之 MFR 愈小,说明分子量大或相同

分子量下分子量分布宽。普通的聚丙烯分子量一般在 15~70 万(粘均),相应的熔体流动速率 MFR 为 0.3~40g/10min。而用户要求的聚丙烯树脂分子量在 40~50 万之间,因此大庆的 F30S 牌号确定的相应 MFR 的范围也较窄。

2.2 F30S 等规度的确定

聚丙烯树脂的等规度是反映树脂中无规物含量的指标,也间接地表征了树脂的结晶度。等规度高,说明树脂中无规物含量低,可提高产品的屈服应力、硬度、弯曲弹性模量、纤维的强度及抗蠕变能力和回弹性;等规度低,则降低树脂熔体细流强度,细流粘并,纺丝困难。所以大庆 F30S 牌号的等规度定为 $\geq 96.0\%$,保证用户纺丝效果。

2.3 F30S 物性参数的确定

通过对 F30S 生产厂家的调查和以上物性的分析,确定了 F30S 牌号的物性参数,具体物性参数,见表 1。

表 1 F30S 物性参数

项目	测试标准	参数
MFR/g. (10min) ⁻¹	MA17066	—
等规度/ $\times 10^2$	MA15763	≥ 96
拉伸屈服强度/MPa	MA17068	≥ 28
悬臂梁冲击强度/Jm ⁻¹	MA17027	≥ 28
粉末灰分/质量分数	MA16453	≤ 0.03

收稿日期:2002-08-19

作者简介:马良,男,助理工程师,1995年毕业于哈尔滨工程大学环境工程专业,从事技术管理工作。

2.4 生产操作条件的确定

F30S 的物理特性由树脂的基本物性参数:分子量、等规度决定,在实际生产中,这些基本物性主要由反应器的操作条件来控制。

2.4.1 F30S 树脂的 MFR 控制

大庆石化公司 100kt/a 聚丙烯装置采用液相本体法环管聚合工艺,树脂的熔体流动速率与产率、反应温度、 $H_2/C_3^=$ (浓度比)、树脂的等规度有关,可表示为: $MFR = f(\text{产率、温度、}H_2/C_3^=、\text{等规度})$

在正常生产过程中,浆液密度确定后,聚合产率是一定的,生产中,聚合反应温度控制不变,产品的等规度控制范围也已确定,控制树脂 MFR 的主要因素是 $H_2/C_3^=$ 比值。反应中 H_2 与 $C_3^=$ 的浓度比与 MFR 的关系见图 1。

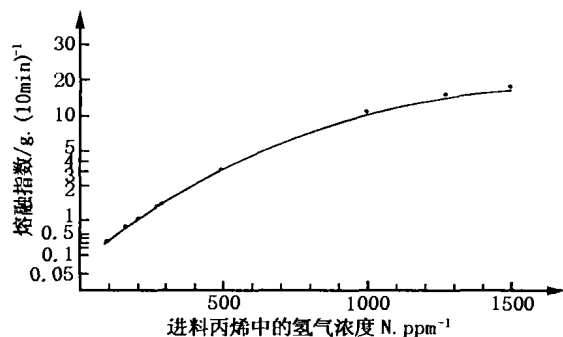


图 1 熔融指数与进料中氢气的函数关系

2.4.2 产品等规度的控制

在聚丙烯生产中,树脂的等规度是由聚合反应温度、 $TEAL/C_3^=$ 比率、 $TEAL/DONOR$ 比率三个因素决定的。对于本装置来说,聚合反应温度固定不变, $TEAL/C_3^=$ 比率也是一定的,影响产品等规度的主要因素是 $TEAL/DONOR$,即生产中加入反应器的给电子体量。 $TEAL/DONOR$ 比率与等规度的关系见图 2。

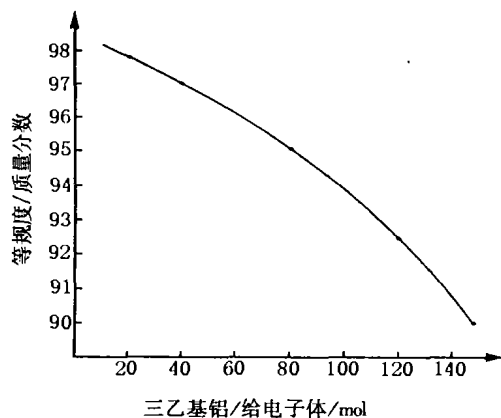


图 2 等规度与三乙基铝/给电子体比率的函数关系

2.4.3 F30S 号稳定剂配方的设计

聚丙烯树脂具有良好的耐化学性,但聚丙烯分

子中有叔碳电子,容易受光、热、氧的作用,生成氢过氧化物,它再分解生成羰基,引起主链断裂,这是聚丙烯在加工和使用过程中容易老化的主要原因。因此,为了防止树脂在混炼造粒和加工过程中产生交联、降解、老化现象,聚丙烯树脂必须选择合适的添加剂配方。

聚丙烯树脂加工的主抗氧剂和辅助抗氧剂与酚类抗氧剂合用可达到协同效应,不仅在共混、造粒操作中对聚合物断链加以保护,而且在颜色保护上有良好的效果,因此,F30S 的抗氧剂选用 B215 作为主抗氧剂。

在稳定剂配方中另外选定硬脂酸钙稳定剂。它的作用是中和聚丙烯造粒中残存催化剂产生的 HCl,防止设备腐蚀,并防止由氯元素引起的聚合物老化。

3 工业生产情况

2001 年 8 月,本装置进行了 F30S 牌号的试生产,生产过程中,装置运行平稳,工艺参数稳定,共生产了 124t,产品质量指标全部达到了设计要求。

根据 F30S 生产设计方案,确定的聚合操作条件,见表 2。

表 2 生产 F30S 产品的聚合操作条件

项目	操作参数
预聚合反应器温度/°C	12~18
预聚合反应器压力/MPa	3.4±0.1
聚合反应器温度/°C	70±1
聚合反应器压力/MPa	3.4±0.1
三乙基铝和丙烯的比/g. kg ⁻¹	0.15~0.20
环管反应器密度/kg. m ⁻³	550~560

4 F30S 产品质量情况

截止 2001 年 12 月末,共生产 F30S 产品 11624t,产品质量全部达到了设计要求,见表 3。

表 3 F30S 产品质量数据表

分析项目	实测值				
	1	2	3	4	5
熔体流动速率	-	-	-	-	-
/g. (10min) ⁻¹					
拉伸屈服强度/MPa	31	31	29	30	29
悬臂梁冲击强度					
/J. m ⁻¹	38	40	39	38	41
等规度/×10 ²	97.38	97.36	97.30	97.31	96.94
粉末灰份/10 ² (wt)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
清洁度/个. kg ⁻¹	17	15	17	17	18

(下转第 72 页)

Ca^{2+} 等杂质进入溶液。影响 $MnSO_4$ 产品的质量, 浸出液必须中和及净化。具体方法: 取浸出液于烧杯中, 置于水浴中恒温加热, 控制反应温度 $95^\circ C$, 加入少量的纯二氧化锰, 搅拌, 调节 pH 值为 2, 反应 1h, 使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。加入碳酸钙粉末, 调节 pH 值至 5.4, 使 Fe^{3+} 沉淀为 $Fe(OH)_3$, 然后抽滤, 去掉沉淀杂质, 滤液备用。

2.2.3 浓缩结晶 由于硫酸锰的溶解度随温度的升高而降低, $0^\circ C$ 时饱和水溶液中 $MnSO_4$ 的含量为 $374g/L$, $100^\circ C$ 时为 $265g/L$, $200^\circ C$ 时为 $7g/L$ 。因此, 将抽滤所得的净化液加热浓缩, 在 $80 \sim 90^\circ C$ 之间结晶, 保持温度热过滤, 即得工业产品——水硫酸锰 ($MnSO_4 \cdot H_2O$)。

2.2.4 实验结果 为了探索较好的实验方法和工艺条件, 采用正交法安排实验, 实验结果见表 1~3。根据实验结果可知: H_2SO_4 用量控制在理论用量的 105%, 还原剂 Fe 粉用量为理论用量的 85%, 反应浸出时间 4h 左右, 锰的浸出率最好(可达到 94.6%)。

2.2.5 讨论 由实验结果可以看出, 随着 H_2SO_4 用量的增加, 锰的浸出率提高, 但是硫酸用量过大, 反应结束时溶液的 pH 值较低, $Fe(OH)_3$ 以胶状存在于溶液中, 不利于中和及净化操作, 硫酸锰的质量降低。因为碳包黑粉中其他还原剂的存在, 铁粉还原剂的用量控制在理论用量的 85% 即可, 否则除铁操作复杂, 净化困难。对比性试验发现: 同样条件铁粉还原碳包黑粉锰的浸出率比还原纯的 MnO_2 的浸出率提高 30%。

表 1 H_2SO_4 用量对实验结果的影响

Fe 粉量/g (理论用量%)	H_2SO_4 量/% (理论用量)	反应时间 /h	$MnSO_4 \cdot nH_2O$ 质量/g
1.69(100)	100	4	10.9
1.69(100)	105	4	12.6
1.69(100)	110%	4	13.0
1.69(100)	120	4	13.5

表 2 还原剂 Fe 粉用量对实验结果的影响

Fe 粉量/% (理论用量)	H_2SO_4 量 /%	反应时间 /h	pH 值	$MnSO_4 \cdot nH_2O$ 质量/g
75	105	4	2.6	11.9
80	105	4	3.0	12.6
85	105	4	3.2	13.5
90	105	4	3.4	12.4
95	105	4	4.8	12.0

表 3 反应时间对实验结果的影响

Fe 粉量/g (理论用量)	H_2SO_4 量/% (理论用量)	反应时间 /h	$MnSO_4 \cdot nH_2O$ 质量/g
1.44(85%)	105	3	11.5
1.44(85%)	105	4	13.6
1.44(85%)	105	5	12.4
1.44(85%)	105	6	11.8

3 结语

目前废旧电池的污染已经引起人们的广泛关注, 回收后如何消除污染, 开发利用, 是大家普遍关心的问题, 经过多次试验, 我们认为以还原铁粉处理废旧电池, 是一种有效的方法, 不仅可以减少重金属的污染, 消除公害, 而且可制得硫酸锰, 具有一定的实用价值。

(上接第 64 页)

5 结束语

在大庆 100kt/a 聚丙烯装置上成功地开发了纤维级牌号 F30S, 通过多项指标检验和加工试验, 证明 F30S 牌号是一种性能优良的纤维树脂, 完全可以替代进口产品。

(1) F30S 产品在聚丙烯装置上开发并且当年形成规模化生产, 产品加工纤维后的各项指标完全达到了用户要求。由此说明, F30S 产品的两个基本物性指标: 熔体流动速率、等规度的确定是准确的, 聚

合反应操作条件是合理的。

(2) F30S 产品生产期间, 聚合反应操作参数和产品质量控制稳定, 造粒生产线运行平稳, 并找到了最佳的操作条件。

(3) F30S 产品的开发成功, 增加了我厂的塑料品种, 拓宽了聚丙烯树脂的市场, 具有显著的社会效益和经济效益。

参 考 文 献

- [1] 何叶尔, 李力. 聚丙烯树脂的加工与应用. 中国石化出版社, 1998, 478~500
- [2] 黄锐. 塑料工程手册, 机械工业出版社, 2000, 3
- [3] 胡学贵. 高分子化学及工艺学, 化学工业出版社, 1994, 5