

纤维料的市场现状及无纺布

纤维料 S-2040 的制备、生产难点与措施

武鹏华 (国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要:近年来无纺布在卫材、医疗、服装、家具等领域份额不断提高,而且每年市场消费量以7.8%的速率在增长。本文通过介绍无纺布纤维料的制备方法及其机理,并结合无纺布纤维料 S-2040 的发展现状,研究纤维料 S-2040 生产过程及关键技术指标,总结归纳生产难点,提出合理解决措施,保证无纺布纤维料 S-2040 实际生产稳定运行,生产问题能够得到有效控制,产出满足客户要求的 S-2040 产品。

关键词:无纺布纤维料; S-2040; 生产难点; 措施

0 引言

近年来无纺布发展快速,多数企业家认定无纺布是新世纪的朝阳型产业。随着高分子材料科学的进步,无纺布在卫材、医疗、服装、家具等领域份额不断提高,成为重要纺织品新领域,每年无纺布市场消费量增长率约在7.8%。而无纺布在卫生用品领域,特别是婴幼儿及成人尿不湿、女性一次性用品、口罩等方面的运用在不断拓展,形成了高附加值以及高经济效益的竞争优势。聚丙烯纤维料作为无纺布生产的原料,因其良好的分子量、分子量分布及熔融指数的可控性,在无纺布领域占有重要位置^[1]。

1 纤维料的应用及市场情况

聚丙烯(PP)纤维具有质轻、高强度、高韧度、良好的耐化学性以及高流动性等特点^[4],可分为长纤维、短纤维、纺黏无纺布、熔喷无纺布等,应用广泛,可应用于包装、服装、地毯、医疗卫生制品等众多领域,发展潜力巨大^[7]。纺黏无纺布,亦称长丝无纺布,是聚丙烯原料熔融后经挤压纺丝、拉伸、铺网、粘合成形制成。它具有流程短、成本低、生产率高、产品性能优良、用途广泛等特点。聚丙烯无纺布广泛应用于生产、生活的各个领域(如一次性医疗卫生用品、一次防护服、农业用布、家具用布、制鞋业的衬里等)。

我国 PP 纤维起步较晚,2013 年 PP 纤维总量达 200 万 t;而无纺布是 PP 纤维料的一个重要应用领域,2013 年产量达 150 万 t^[4]。据统计,多年来无纺布上游原料纤维料占 PP 需求总量平均在 10% 左右(2020 年疫情原因,4 月份纤维产能一度达到 PP 总产能 25%),2019 年 PP 纤维总用量约在 250 万 t 左右,其中粒料约

占 85%,约 212 万 t(粉料约占 15%)。其中熔融指数 25g/10min 包袋市场约占 50%,熔融指数 38g/10min 市场约占 50%,各 106 万 t。

2 制备方法及其机理

PP 纤维料的制备方法主要包括 2 种:氢调法和化学降解法^[3]。其中,化学降解法是一种通过低熔融指数聚丙烯粉料在挤压造粒熔融混炼阶段加入过氧化物实现聚丙烯降解使得聚丙烯分子量分布变窄和熔融指数增大的方法。过氧化物在挤压机筒体熔融混炼段发生热降解反应,通过与聚丙烯分子链形成活性短链,活性短链击穿聚丙烯分子量分布末端的大分子链中部,产生的大分子链薄弱环节与活性短链发生化学降解反应,使得大分子链尾端的部分分子量变小,降解产生的小分子量的聚丙烯链逐渐变多,且分子量相近的分子链较多,进而使得聚丙烯流动性增强,熔融指数增大,分子量分布变窄^[6]。在过氧化物实现聚丙烯化学降解过程中,由于分子链间的化学键断裂,化学键断裂会放热,使得在增加过氧化物加入量过程中需要随变化调整挤压机筒体温度。同时,随着过氧化物加入量增大,化学降解的作用也越来越大,所得聚丙烯熔融指数增大,但分子量分布指数相对较为稳定。

氢调法是一种使用氢气作为分子量调节剂控制聚丙烯产品熔融指数的方法。在生产过程中丙烯聚合分为链引发、链增长、链转移及链终止,丙烯单体与催化剂形成活性中心,活性中心与丙烯发生反应实现链引发过程,包含活性中心的聚丙烯分子链与更多的聚丙烯反应实现链增长过程,达到一定分子量的分子链可与单体、氢气或烷基铝发生链转移过程,而其中氢气作为分子量调节剂可使得分子链进入链终止过程,

形成一定熔融指数的聚丙烯。当氢气加入量越来越大,聚合反应器中的氢气/丙烯比也随之增大,氢气在聚丙烯分子链链终止的作用也越来越大,形成大量相对低分子量的聚丙烯,但由于聚合反应器中氢气分布不均匀,所得的聚丙烯分子量不尽相同,因此得到高熔融指数且分子量分布较宽的聚丙烯。

化学降解方法相比于氢调法生产更加安全,工艺过程更有利于进行牌号的切换,聚合物中的高分子量拖尾减少,分子量降低,且分子量分布变窄,有利于产品的二次加工^[7]。

为得到分子量分布窄、高熔融指数及性能良好的聚丙烯纤维料,选择使用化学降解法生产聚丙烯纤维料。

3 纤维料 S-2040 技术指标及生产过程

3.1 技术指标

根据与无纺布生产企业交流的经验,无纺布纤维料 S-2040 主要用于医疗、卫生、工业、农业、过滤、床上用品、家居用品及各类复合材料等,其具有高熔融指数、低分子量分布及优异的加工性能,在生产中主要关注熔融指数、灰分、力学性能、气味等重要参数。①熔融指数:产品熔融指数偏低,熔融态产品的拉伸粘度高,纺丝过程中拉伸阻力大,丝条就难拉伸,容易产生断丝、僵丝或粗丝团,甚至在成品上形成硬丝疵点,影响最终成品质量。一般无纺布用 PP 纤维原料的熔体流动速率为 38g/10min^[4];②灰分:灰分的质量分数较高时,熔融态产品进入纺丝前的过滤器或纺丝组件的过滤阻力变大,滤芯更换频率变大,影响最终纺丝的产品合格率,一般要求灰分越低越好。通过控制原料纯度、三剂品质及用量、调整挤压机过滤网目数等方法降低产品灰分^[4-5];③气味:气味是影响产品使用的一项重要因素。传统方法使用液体过氧化物直接加入产品进行降解,容易造成产品气味大,影响产品下游加工及销售。目前多数使用固体降解母粒进行降解生产纺丝料,可以有效减少气味的产生;④力学性能:产品拉伸屈服应力越高,生产出的无纺布回弹性越好,且能够满足张力需求,从而能够保证成品质量优异。

3.2 生产过程

3.2.1 原料

固体综合分子调节剂 INNNOX 1706(含固体降解剂、抗氧剂等)由锦州英诺威科技服务有限公司(以下简称英诺威)提供;SUG 催化剂由河北任丘利和科技

有限公司(以下简称任丘利和)提供;三乙基铝(T2)由辽宁营口向阳科技有限公司(以下简称营口向阳)提供;外给电子体(SCA)由美国格雷斯公司提供;聚丙烯 L5E89 粉料由国能包头煤化工有限责任公司聚丙烯装置生产,熔融指数为 2.5~3.0g/10min。

3.2.2 生产操作

生产聚丙烯 L5E89 稳定期间,调整氢气丙烯比及铝硅比控制粉料熔融指数及产品等规度,将熔融指数控制在 2.5~3.0g/10min。将产品添加剂切换至固体综合分子调节剂 INNNOX 1706,逐步加大加入比例,优化造粒挤压机工艺参数,控制产品指标在 38±5g/10min。

4 生产过程中的难点及措施

针对使用化学降解法生产高熔融指数产品,过程中可能存在以下难点并寻求到相应措施:

4.1 产品熔融指数波动

添加剂称下料不稳定,影响产品降解效果,产品熔融指数时高时低。采用化学降解法生产 S-2040 产品,分子调节剂加入量是整个生产过程的关键所在。生产 S-2040 所需分子调节剂量大,需多个添加剂称配合使用,如添加剂称实际下料量与设定下料量偏差加大或波动加大,易造成熔融指数波动及产生垫刀料。因此转产前,需调校添加剂称。生产过程中,造粒操作人员要定时标定添加剂称实际下料量和与设定值之间的偏差,下料不稳时切换添加剂称,重新调校故障添加剂称。

同时,重点关注分子调节剂质量问题。一是分析分子调节剂中过氧化物含量,使得满足产品要求的加入量能够添加剂称量程匹配。过氧化物含量过低,分子调节剂加入量过大,可能使添加剂称达到满量程也不能到加入量,导致最终产品熔融指数不达标。二是分子调节剂制备过程中,过氧化物与基础粉料混合不充分,降解不充分,在使用过程中导致产品熔融指数波动较大。

4.2 生产过程中垫刀料偏多

在转产过程中,通过逐步加大分子调节剂的加入比例来提高产品熔融指数,而产品熔融指数的提高,垫刀料也逐渐偏多。经分析,可能存在以下问题:①模板平整度不高,生产高熔融指数产品时,低平整度会影响切粒效果进而产生垫刀料;②分子调节剂加入量调整频率过快或幅度过大,切刀转速及切刀压力匹配不上;③切粒机切刀进刀压力、退刀压力不稳定。

针对以上问题,可针对性地采取解决措施:①转

产 S-2040 前, 应提前检测模板平整度, 视情况更换模板。在生产过程中, 当模板平整度较低且出现积屑瘤时, 模板不适合生产高熔指产品, 需停车更换模板。当无条件更换模板时, 适当提升切刀压力并提升磨刀时间, 更好地磨合切刀和模板, 视情况更改转产时间。当采取其他措施无法减少或消除垫刀料, 应切换至 L5E89 牌号生产; ②分子调节剂调整幅度过大或频率过快, 产品的熔融指数会产生较大变化, 模板压力也会相应变化, 可能会出现粘连粒、垫刀料甚至缠刀^[2]。因此, 应根据产品外观及挤压机各系统参数变化趋势调整分子调节剂加入量, 同时相应调整挤压机切刀压力、切刀转速及各系统温度; ③切粒机切刀进刀压力、退刀压力不稳定, 会出现不同程度的垫刀料。应检查切刀进退刀的液压油系统, 排查系统故障, 稳定切刀进刀压力、退刀压力。

4.3 产品中存在气泡料、拖尾料及大小粒料

①树脂在混炼过程中排气不充分或含有挥发性组分, 在切粒时熔体与气体从模孔中挤出易形成气泡料, 影响产品外观; ②切刀存在破损不平整, 物料无法及时切断形成拖尾; ③模板温度高或切粒水温高, 无法快速切断物料, 导致出现拖尾料; ④分子调节剂在筒体内混合不均, 易造成大小粒偏多。

针对以上问题, 可针对性地采取解决措施: ①保证挤压机筒体排气系统流程顺畅, 增加排气频率; 加大挤压机节流阀开度, 延长物料在筒体内的停留时间。通过以上方式可以有效地减少气泡料的产生; ②转产前, 操作人员需检查模板和切刀的情况, 确认切刀与模板的完好性。在生产过程中, 出现拖尾料应先调整切刀进刀压力及切刀转速等参数以降低拖尾料数量, 必要时停车更换切刀。更换新切刀, 需确认切刀与模板材质的匹配性。切刀材质偏软, 切刀刀刃磨损过快, 切刀寿命变短。切刀材质偏硬, 易磨损模板或造成切刀刀刃破损, 进而形成拖尾料; ③高熔融指数产品流动性较好, 为避免切粒时产生拖尾料及粘料, 一般将模板温度由 230℃降至 210℃左右, 切粒水温度由 55℃降至 52℃左右; ④分子调节剂在筒体内混炼不均匀, 影响聚丙烯在模板不同模孔处的熔融指数及板前压力是不同的, 导致大小粒偏多。应主要通过调节节流阀的开度, 延长树脂在挤压机筒体内的停留时间, 保证分子调节剂降解均匀^[2]。

4.4 产品气味控制

分子调节剂在添加及挤压机熔融混炼过程中如实

际加入量偏大或混炼不充分, 会造成产品中分子调节剂有残留, 产品会伴有气味。实际生产中也应采取相应措施以减少产品中的气味。

一是调整节流阀开度, 增加聚丙烯在挤压机混炼段的停留时间以提升聚丙烯与分子调节剂的混炼程度; 二是保持挤压机筒体排气系统畅通, 并提高脱气频次; 三是在产品料仓数量及容量满足装置运行正常工况和向包装能正常输送的条件下最大限度地提高掺混料仓掺混时间; 五是适当提高掺混空气的温度, 加大挥发分的挥发^[2]。

5 产品质量

通过操作人员精心控制, 生产的 S2040 产品均达到优级品标准并在浙江四方等无纺布生产企业进行使用, 在生产无纺布过程中产品熔融指数相对稳定, 气味较小, 无掉浆、断丝情况发生, 能够满足下游客户的使用要求。

6 结论

在 30 万 t/a 聚丙烯装置上, 采用化学降解法成功生产出高性能聚丙烯纤维料 S-2040, 可应用于卫生、医疗等领域, 能够满足下游客户的使用要求。在 S-2040 生产过程中, 针对生产过程中的难点, 合理制定出措施, 在今后的生产中能够合理优化工艺参数及生产过程, 更好地提升产品质量。同时要更深入研究解决化学降解过程中产生的气味问题, 使得产品能够高端化应用。

参考文献:

- [1] 朱维权. 高档无纺布聚丙烯专用料开发研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [2] 白晓琪. 化学降解法生产高熔融指数聚丙烯的质量控制经验 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2021(5):78-79+82.
- [3] 陈国伟. 降解法制备超高熔融指数聚丙烯的关键影响因素 [J]. 广东化工, 2020,47(18):3-4.
- [4] 张璐, 朱军, 秦军. 无纺布专用料 S2040 的工业开发 [J]. 上海塑料, 2016(11):22-24.
- [5] 曹圣贤, 刘晓亮. 无纺布专用聚丙烯树脂 PPH-Y35 的开发 [J]. 河南化工, 2016(08):25-29.
- [6] 陈秉正, 张苾源, 程千里, 刘荣根, 夏明川. 氢调法和降解法生产无纺布的对比 [J]. 化工技术与开发, 2020,49(5):121-122.
- [7] 郑晓曦. 高熔融指数聚丙烯生产过程中降解剂的用量控制 [J]. 化工技术与开发, 2013(09):151-152.