

高分子与工业

国外聚烯烃树脂工艺进展及新产品开发

安江全

(兰州化学工业公司化工研究院, 兰州, 730060)

提要 从生产技术和新品种开发方面介绍了国外聚烯烃树脂最新进展情况, 指出茂金属催化技术、Catalloy 技术、Spherilene 技术是人们开发研究的重点, 特别是茂金属催化剂技术能按照用户的要求“定制”不同结构的聚合物。茂金属催化剂技术为开发更多的高性能聚烯烃树脂提供了可能。

关键词 聚烯烃, 新品级, 进展, LLOPE, 茂金属催化剂, PP

1 前言

聚烯烃(PO)树脂是合成树脂中最通用的品种之一, 其原料丰富, 生产工艺较简单, 产品机械性能、化学性能、电气性能良好, 易于成型加工, 价格低廉, 广泛用作工业产品、包装材料、绝缘材料以及日常生活用品。自 1942 年 ICI 公司研制的高压法聚乙烯(LDPE)工业化以来取得了飞速发展。进入 90 年代, PO 树脂的生产已形成相当规模, 而且从整体来看, 市场对聚烯烃需求一直保持良好的势头(表 1)。

随着一些发展中国家的大型 PO 装置建成投产, 国际市场的竞争将更加激烈。为了进一步降低成本、提高产品的附加价值和市场竞争能力, 国外一些大型生产商积极开发新技术, 不断推出高性能 PO 树脂。本文拟就国外聚烯烃树脂工业最新进展作一简介。

2 生产工艺进展

2.1 茂金属催化剂技术

PO 树脂技术进步的关键在于催化剂。可以说, 没有新的催化剂问世, 也不可能开发出划时代的生产工艺, 更不能出现更多的高性能 PO。继齐格勒-纳塔催化剂之后, 90 年代中后期, 最引人注目的 PO 用催化剂是单活性中心茂金属催化剂。该催化剂可以精密控制聚合物分子结构, 并能按照用户要求“定制”无规立构、等规立构、间规立构的任何一种结构的聚合物。

茂金属催化剂也称芳环烯金属衍生物催化剂, 它有很多种类, 通常是带有 2 个环戊二烯基结构的锆、钛或者钪络合物。2 个环戊二烯基环可以连接起来形成交联原子结构, 环上可以有数个取代基。该催化剂体系通常要用甲基铝氧烷(MAO)作助催化剂。它与传统的齐格勒-纳塔催化剂的不同之处是: (1) 齐格勒-纳塔催化剂是由第 IV 族到 VIII 族的金属卤化物与 I~III 族烷基铝金属组成的络合物, 而茂金属催化剂是由过渡金属的环戊二烯基络合物和 MAO 或离子活化剂组成; (2) 齐格勒-纳塔催化剂是非均相的, 含有多个活性中心, 有时易受单体配位作用和聚合条件的影响, 而茂金属催化剂为均相的, 各组分形成的络合物是以在几何形状受到限制的过渡金属作单一活性中心; (3) 茂金属催化剂 100% 的活性部位都有活性, 而且每个活性部位所获得的分子链长和共聚单体含量都几乎相等, 而传统的催化剂只有 1%~3% 的



安江全 生于 1963 年 1 月。1981 年进入山西大学外语系日语专业学习, 1985 年 8 月分配在兰州化学工业公司化工研究院情报室工作。1992 年晋升为工程师。先后独立承担过国内外 ABS 树脂生产技术调研、合成胶乳、国外特大型石

化企业跟踪调查等 10 项情报调研课题, 在国内杂志上发表论文和译文 5 篇。

活性部位有活性,且每个活性部位所获得的分子链长和共聚单体含量有很大差异;(4)用茂金属催化剂制得的聚合物分子量分布极窄,通常 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ (理论极限值为 1),因此,该催化剂可准确地进行聚合物分子设计,控制聚合物机械物性,而用传统的催化剂只能获得分子量分布较宽的聚合物,如用钛系催化剂时,其值为

8,铬系催化剂时为 $8\sim 30^{[1]}$ 。

Exxon 公司和 Dow 公司在茂金属催化剂的研制与应用中走在最前列。这种新型高效催化剂极大地吸引着聚烯烃生产商,如日本三井东压化学、三井石油化学、三菱油化、窒素、Mobil、BASF、Phlips 等公司也积极从事开发采用茂金属催化剂生产各种 PO 的技术。

表 1 世界聚烯烃生产能力及供需预测(kt)

	LDPE		LLDPE/HDPE		HDPE		PP	
	1995 年	2000 年	1995 年	2000 年	1995 年	2000 年	1995 年	2000 年
美国	3635	3635	4105	4450	4675	4810	5400	5535
加拿大	167	167	1770	1890	50	50	445	445
西欧	5863	5863	2550	2795	3350	3350	5919	6899
日本	1447	1447	1068	1068	1134	1134	2517	2817
南美	1366	1366	720	1300	802	802	1106	1616
东欧	2221	2286	1115	2090	380	380	1225	1680
非洲	138	203	690	770	145	145	307	337
中东	445	505	1710	2110	130	130	310	840
远东	1231	1411	2233	3103	1590	1740	2944	3599
南亚及太平洋地区	649	702	1479	1904	415	595	1480	2155
合计	17172	17985	17445	21480	12676	13356	21653	26083
产量预测	22389	26924			14733	18098	17285	22611
消耗预测	22389	26927			14733	18094	17285	22611

LDPE—高压法聚乙烯或者低密度聚乙烯;LLDPE—线型低密度聚乙烯;HDPE—高密度聚乙烯;PP—聚丙烯。

产量和消耗栏中,LLDPE/HDPE 按产品密度分别并入 LDPE 及 HDPE 中。

Exxon 公司的茂金属催化剂技术被称为 Exxpol,1991 年在其巴吞鲁日的高压装置上首次工业化生产茂金属聚乙烯,并拟于 1995 年兴建 30 万 t/a 茂金属聚乙烯装置。该公司与三井石油化学公司共同开发成功一种具有划时代意义的 PE 气相法生产工艺。新工艺采用茂金属催化剂从而实现了在同一反应器内可生产不同密度的 PE(LDPE、LLDPE、HDPE),并能任意控制产品分子量分布和组成分布,使加工性和产品质量得到改善。此外,Exxon 公司还计划与日本三菱油化公司共同开发适用于茂金属催化剂的高压离子聚合工艺,并使之尽早工业化。

Dow 公司的茂金属催化剂技术被称为“限定几何形状催化剂”(Constrained Geometry Catalyst Technology,CGCT),现已将它用在获专利的液相工艺,并正在将其佛里波特的 5.7

万 t/a 装置转产茂金属聚合物。该公司称,已开发出第三代环戊二烯钛基茂金属催化剂。在该催化剂中,各组分靠与钛中心形成限定环状结构的方法相连接,单环戊二烯、钛中心与杂原子之间的键角小于 115° ,强路易斯酸体系将该催化剂浮化成高效阳离子。用 CGCT 生产的 PO,其加工性显著得到改善。

Mobil 公司也开发出可用于气相工艺(据称是 Unipol 工艺)的新型茂金催化剂,并已生产出分子量分布窄的 LLDPE 树脂。该公司还打算把这一工艺延伸到其他产品领域,制得宽分子量分布的高分子量树脂。另据报道,日本石油化学公司中央技术研究所也开发成功一种新的茂金属催化剂,与其他公司的催化剂相比,新催化剂稳定性好,合成极其容易,组分中不含卤素,不需要加入捕捉游离卤素的添加剂。日本石

油化学公司已用新催化剂在一套中试装置上制造出高性能气相法 LLDPE 树脂。此外,三井东压化学、东燃化学、赫斯特等公司已用茂金属催化剂生产出等规 PP、间规 PP。

茂金属催化剂的研制已达 10 年以上,申请专利达 700 多份,在实现工业化方面尽管还遗留一些问题,但它的前途是非常光明的。据美国化学界有关专家预测,90 年代后期,该催化剂将使聚烯烃工业发生根本性变革,这与 70 年代末期 LLDPE 技术改变 PE 工业的情况十分相似。

2.2 Catalloy 技术⁽²⁾

Himont 公司开发成功的 Catalloy 技术实际上是一种在反应器内进行催化合金技术。它有多组单体配方,采用不同的单体配方,可得到均聚物、共聚物、弹性体以及其他功能性聚合物。其关键原理可概括为粒子内反应,或者概括为利用聚烯烃粒子壳使各种单体共聚的技术。Himont 公司采用该技术已建成两套 8 万 t/a 的装置,并投入运转。一套位于美国的贝波特,另一套位于意大利的费拉拉。据 Himont 公司称,以后还会有更多的装置投入运行。目前,全世界需求的催化合金全部由 Himont 公司提供,约 9.0 万 t/a。到 2000 年将达到 30.0 万 t/a,2010 年将达到 120 万 t/a。

2.3 Spherilene 技术

Montedison 公司开发成功的 Spherilene PE 工艺可与 Himont 公司高度成功的 Sphripol PP 工艺并驾齐驱。据该公司称,在今后 10 年内将有 1/4 以上的 PE 新装置采用该技术。在 PE 生产方面,Spherilene 技术将占据主导地位。采用 Spherilene 新工艺可以生产包括 LDPE、LLDPE 以及 HDPE 在内的多种聚乙烯系列。此工艺品级切换快、操作灵活性大,可直接生产出球形颗粒 PE。与现有技术相比,该工艺还具有环境污染小、能耗低、经济性好等优点。第一个采用该技术的 20 万 t/a PE 生产装置将建于美国路易斯安那州。

2.4 在 LLDPE 反应器内生产共聚单体技术

在乙烯聚合反应器内通过乙烯三聚生产 1-己烯等共聚单体是生产己烯共聚 LLDPE 的有效方法。国外一些生产商称,他们已可以在反应器中生产 50%所需要量的共聚单体。在 LLDPE 的生产中,共聚单体在成本中占有一定比例,该技术预计可使 LLDPE 产品成本节约 10~20 美元/t。

3 新产品开发

生产技术的高度进步为更多的高性能 PO 产品问世奠定了基础,在 PO 大家族中,品种将会更加丰富、齐全。

3.1 茂金属聚乙烯

1991 年 Exxon 公司首次采用 Exxpol 技术在 1.5 万 t/a 高压装置上生产出 LLDPE 产品,牌号为 Exact。与传统品相比,Exact 的低温热封合性、电绝缘性、可交联性、柔软性、透明性均得到改善。目前正在包装薄膜、电线电缆、医疗卫生等领域开拓用途。表 2 示出了 Exact 医用品级性能。

Exact 产品的透明性、低温封合性、溶剂萃取性得到大幅度改善,但由于分子量分布极窄,熔融粘度很高,加工性变差。1992 年 Dow 公司宣称,它的 CGCT 能够解决成型加工问题。该公司采用 CGCT 和高温溶液聚合工艺制得的 LLDPE 不仅分子量分布及组成分布窄,而且共聚物中含有长链分支,故加工性能非常优异(图 1)。

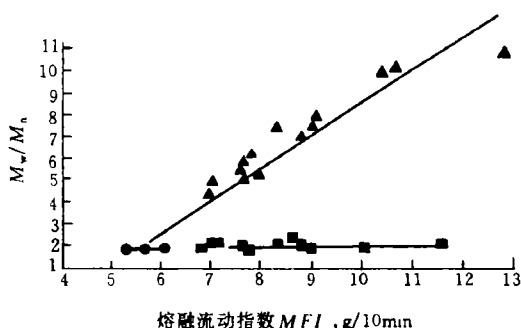


图 1 Dow 公司 LLDPE 的流动性⁽⁴⁾

▲—固体催化剂;■—Dow 公司催化剂;●—茂金属催化剂

表 2 Exact 医用品级性能⁽³⁾

级 品	4028	4022	4021	4023	4024	4027
性 能						
熔融流动指数,g/10min	10	6	2.2	3.5	3.8	4
密度,g/cm ³	0.880	0.890	0.885	0.882	0.885	0.895
邵氏 A 硬度	78	84	84	80	83	89
拉伸断裂强度,MPa	15.3	11.7	22.5	4.3	19.6	15.2
拉伸断裂伸长,%	>800	>800	>800	>800	>800	>800
伊左德冲击强度,kJ/m ²	305	275	735	590	630	715
弯曲模量,MPa	38.4	34.0	27.4	21.4	28.8	49.8
维卡软化点,℃	59	76	70	59	70	83
用 途	注塑级,面具、连接管头 挤塑级呼吸管波纹管 挤塑管输出管 注塑级导管接头 挤塑级静脉管					

1994 年,Dow 公司又采用 CGCT,在一套 5.5 万 t/a 装置上生产出一种聚烯烃弹性体材料,商品名为 Engage。首批有 6 个牌号,全部是己烯和辛烯的共聚物。其特点是具有类似橡胶特性,包括优良的挠曲性、抗老代性、抗压缩性和电性能,可采用通常的热塑性塑料和橡胶成型机械加工。Engage 树脂的一般性能如表 3 所示。

表 3 Engage 树脂一般性能

号 牌	CL8001	CL8002	EG8100	EG8150	EG8200	EG8005
物 性						
熔融流动指数,g/10min	0.5	1.0	1.0	0.5	5.0	1.0
密度,g/cm ³	0.868	0.870	0.870	0.868	0.870	0.870
辛烯含量,%	24	24	24	25	24	24
拉伸强度,MPa	15	15	15	15	15	15
伸长率,%	2.8	2.4	2.4	2.8	3.0	2.4
100%定伸模量,MPa	700	800	800	700	1000	800
邵氏 A 硬度	75	75	75	75	75	75
用 途	适宜用作低压电缆的绝缘料 通用级产品,适宜交联,可模塑或挤塑成垫片,软管、密封件,也可用作塑料抗冲改性剂 织物涂覆、压延产品,可部分取代 PVC					

3.2 茂金属间规 PP

丙烯在不同条件下聚合,可得到无规 PP、等规 PP 和间规 PP。茂金属催化剂的成功应用为高收率生产间规 PP 提供了可能。间规 PP 是一种奇妙的、具有三维晶体结构的均聚物,与等规 PP 的分子结构差异在于等规 PP 中甲基侧链分布在聚合物主链的一侧(形状像梳子),而间规 PP 中侧链在主链两侧交替分布。间规 PP

是低结晶度材料,刚性和硬度只有普通 PP 的一半,但冲击强度是普通 PP 的 2 倍。日本三井东压化学公司采用独自开发的连续本体聚合技术,在 1t/d 的试验装置上生产出间规 PP。该装置采用的特种茂金属催化剂示于图 2。间规 PP 的诸物性示于表 4。间规 PP 与传统的 PO 热变形温度和弯曲模量的关系示于图 3。

表 4 PP 性能评价^[5]

性 能	茂金属催化剂		固体催化剂	
	间规 PP rrrr=0.92	间规 PP rrrr=0.82	等规 PP 均聚	等规 PP 嵌段
熔融流动指数,g/10min	3.2	2.2	4.2	3.9
密度,g/cm ³	0.886	0.881	0.903	0.897
拉伸屈服强度,MPa	24.8	17.1		
伸长率,%	402	190	618	639
弯曲模量,MPa	780	500	1640	760
伊左德冲击强度,kg·cm/cm				
23℃	不断裂	不断裂	3.5	11.5
-10℃	3.5	2.5	—	3.6
热变形温度,℃	115	93	112	99
维卡软化点,℃	139	117	153	147
洛氏硬度	99	81	109	96
光泽度(θ=60°),%	93	100<	88	81
光透过率,%	87	90	82	84
雾度,%	47	20	88	57

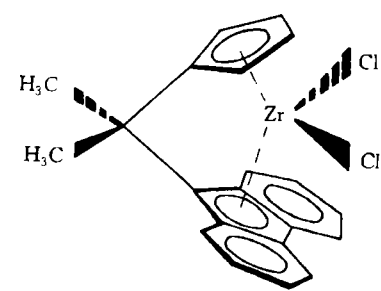


图 2 间规 PP 合成用茂金属催化剂

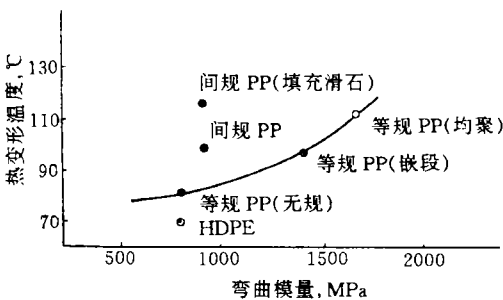


图 3 不同 PO 的弯曲模量与热变形温度的关系

由表 4 可知,间规 PP 尽管是一类软质聚合物,但耐热性已接近等规 PP,而且透明性、光泽、抗冲击性能均很优异。发挥这一特性,可望在透明片材、瓶类、医疗器具、纤维等领域获得广泛应用。

3.3 茂金属环状聚烯烃

茂金属催化剂可使环状烯烃高效聚合,这是传统催化剂所不能及的。英国 BP 化学公司已开始使用 4-甲基戊烯-1 作为共聚单体制造 LLDPE。Quatum 公司用 4-甲基戊烯-1 和丙烯共聚,制得的共聚物可用于一次性医疗器具、肉食包装膜等。

日本三井石油化学公司用大环烯烃和乙烯共聚,得到一种环状聚烯烃,商品名为アベリ。

其耐热温度可达 160℃,具有很好的耐光耐候性、耐药品性、尺寸稳定性、成型加工性,可取代聚碳酸酯(PC)、ABS 树脂、改性聚苯醚(PPO)广泛用于汽车内装饰部件、信息记录媒介物(光盘)等领域。

3.4 Catalloy 产品

Himont 公司采用 Catalloy 工艺推出了一系列产品。

Adstif 是 Himont 公司针对欧洲市场新近开发的新树脂,它具有超常的劲度和抗冲击强度平衡性。8AA 品级为汽车注塑级树脂,具有良好的抗冲击性,劲度是普通 PP(均聚)的 2 倍。QA 39A 品级为电线电缆专用级绝缘树脂,其抗刮伤性有很大改进。

Hifax 374 XCP 为高刚性品级,其挠曲模量为 2500MPa,比普通 PP 约高出 1000MPa。该品级可用作汽车部件、热成型片材。

Catalloy 工艺还可提供一种软质 PO。这些产品接触透明度好,柔软性和韧性高,可用传统的挤塑、压延等方法进行加工,应用于薄膜、家用器具和医疗卫生等领域。

Hifax FX 7042 可用于平薄膜挤塑。用它作为两层 PP 共聚物的中间层而制得的共挤塑膜具有良好的透明度、光泽和柔软性,典型用途为输液袋。

Hifax FX 7029 可用于吹塑薄膜,其伸长率和落锤冲击强度比市销的 LLDPE 膜大得多。其用途为钢材保护膜、菱形花纹衬膜。

Hifax FX 7036 XCP 为最软的品级,挠曲模量为 250 MPa,可用于制造指示器档板。FX 7023 XCP 挠曲模量为 350MPa,扯断伸长率在 400%以上,可用于制造书信文件、人造革和桌布^[6]。

4 我国聚烯烃树脂存在的问题与今后发展方向

我国是一个发展中的大国,聚烯烃树脂在国民经济建设以及人们日常生活中占有重要地位。1993 年,我国聚烯烃产量已突破 300 万 t,年平均增长率超过 10%,取得了飞速发展,但与国外先进水平相比,仍有相当差距,尤其是在产量、成本、质量和品种牌号方面还不能满足各行各业不同层次的需要。随着我国社会主义市场经济的确立以及恢复关贸总协定缔约国地位的挑战,笔者认为,聚烯烃工业朝以下几方面发展是很有必要的。(1) 科研起点超前化。科研起点落后于国外,永远也摆脱不了落后的局面。从长远利益来看,今后的科研工作应放在国外正在研究、尚未获得成功的课题上,而不应该放在

国外已掌握的技术上。除了集中力量搞好现用的齐格勒-纳塔催化剂研制生产外,还应组织一定力量着手茂金属催化剂的研究,攻克茂金属催化剂技术遗留下的难关,为我国 PO 工业赶超世界先进水平作出贡献。(2) 生产装置大型化。我国 PO 树脂生产装置平均规模远远落后于美国和日本。美国 LDPE 装置平均生产能力为 33.5 万 t/a,日本为 14 万 t/a,而我国只有 8.46 万 t/a。规模偏低大大削弱了我国 PO 树脂产品的国际竞争力。今后引进或兴建新装置时一定要重视经济规模。(3) 品种牌号系列化。产品牌号少,没有形成系列也是影响我国 PO 树脂工业的一大因素。据悉,仅 1994 年 1 月份便从国外进口 PP 4.7 万 t,耗用外汇近 3 千万美元,折合人民币 2.5 亿元。除了质量外,国产牌号缺乏也是主要原因。美国一套 10 万 t/a PE 装置一般可提供 175 个牌号,而我国 19 万 t/a HDPE 装置只可提供 30 多个牌号,实际生产只有 20 多个牌号。尽快解决缺少市场适销对路的品种牌号问题已迫在眉睫。为此,除在反应器内生产市场急需的品种牌号外,在反应器后用混炼技术、添加剂技术生产市场需要的多品种、小批量的牌号,很符合我国国情,是提高树脂生产厂应变能力的有效措施之一。

5 参考文献

- 1 Robert D. Leaversucn, Modern Plastics International, 1991, 21(10): 34~37
- 2 Knight K W. European Plastics News, 1992, 19(8): 1
- 3 Swogger K W. Modern Plastics International, 1992, 22(8): 48
- 4 佐佐木俊夫. 高分子(日文), 1993, 42(11): 907
- 5 杉木隆一. 化学工业(日文), 1993, 46(7): 71
- 6 Vosak K. Modern Plastics International, 1992, 22(10): 34~37

(下转第 62 页)

Mathematical Models of Kinetics for Semi – continuous Emulsion Polymerization

Wang Wenjun, Li Bogeng, Yu Zaizhang, Pan Zuren

(*Institute for Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Summary The progress in the research of kinetics modeling for the semi – continuous emulsion polymerization was introduced, and the method of the modeling was discussed also. It was summed up that there exist three types of model, the fundamental model, real model, and general model. Model equations, which were set up by means of some assumptions, and according to mass balance, energy balance and polymerization rate equation, were solved by the numerical method combined with evaluation of model parameters, use of known model parameters and calculating methods of model variables.

Key words Semi – continuous emulsion polymerization, Reaction kinetics, Mathematical model



(上接第 56 页)

Development of Polyolefin Resin Process and New Products of Foreign Countries

An Jiangquan

(*Chemical Technology Research Institute of Lanzhou Chemical Industry Corporation, Lanzhou, 730060*)

Summary This article introduces the latest progresses of polyolefin resins in production technology and new products development in foreign countries, and points out that metallocene catalysts, Catalloy technique and Spherilene technique are the spotlight of development and research. Metallocene catalysts technique is especially cared about because it can precisely control the molecular of polymer and can "custom – tailor" polymers of various structions, according to the user's requirements. Metallocene catalysts technique provides the possibility for developing more polyolefin resins of high performance.

Key words Polyolefin, New Products, Process, LLDPE, Metallocene catalysts, PP