

中国高分子工业技术进展

洪定一

(中国石化集团公司, 北京 100029)

摘要:介绍了“十五”期间国内合成树脂、合成纤维、合成橡胶等高分子材料生产技术的新进展。聚合工艺技术开发方面,大型化的聚丙烯、聚乙烯、聚酯、顺丁橡胶、SBS 热塑性弹性体、溶聚丁苯橡胶、丁基橡胶等高分子聚合成套工艺技术相继开发成功,建成了国产化的生产装置。纺丝成套工艺技术开发方面,大容量涤纶短纤、腈纶生产技术亦取得重要进展。合成材料新产品开发方面,合成树脂专用料比例、合成纤维差别化率和合成橡胶新产品比例均有了明显提高。化工新材料方面,在非通用合成树脂,如增粘 PET、环氧树脂、聚氨脂,工程塑料,如尼龙 6、PBT,以及高性能纤维,如超高分子量聚乙烯纤维、PBO 纤维的合成工艺技术开发与新产品开发方面均取得了重要的进展。

关键词:高分子材料工业;技术;进展

引言

建国五十多年来,尤其是改革开放二十多年来,中国的高分子材料工业有了长足的进步,三大合成材料在生产能力、产量和技术开发水平等方面都有了显著提高^[1],中国已成为高分子材料的生产和消费大国。到 2004 年底,中国五大合成树脂(聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、ABS)当年产量达 1790 万吨,列世界第二位,国内消费量达 3125 万吨;主要单体乙烯产量为 627 万吨,列世界第三位;五大合成纤维(涤纶、腈纶、锦纶、丙纶、维纶)产量达 1314 万吨,列世界第一位,国内消费量达 1481 万吨;合成橡胶产量达 148 万吨,列世界第三位,国内消费量达 258 万吨。

中国高分子材料主要生产企业是中国石化集团公司(SINOPEC)和中国石油天然气集团公司(CNPC)。2004 年,中国石化集团乙烯产量为 425 万吨,合成树脂产量为 712 万吨,合成纤维产量为 170 万吨,合成橡胶产量为 78 万吨,中国石化在美国《财富》杂志列 2004 年世界企业 500 强第 31 位。中国石化所属燕山石化和上海石化已成为中国百万吨级合成材料生产基地,2004 年其合成材料产量分别为 109 万吨和 106 万吨。

伴随需求和生产能力的增长,经过石化企业和中科院、高等院校等单位的产学研合作,中国在高分子材料生产技术和产品开发方面也取得了明显的进展,取得了一系列成果^[2,3]。

1 合成树脂工业技术进展

1.1 成套聚合工艺与工程技术开发方面

1.1.1 聚丙烯生产技术^[4] 目前,世界上生产 PP 的连续法工艺技术主要有液相本体环管法、气相本体釜式法和淤浆釜式法。在消化吸收引进技术的基础上,我国在聚丙烯生产技术开发方面取得了突破性进展,中国石化在十五期间成功开发了环管液相本体法聚丙烯工艺、工程技术。采用自主开发的 Z-N 催化剂,单体丙烯经配位聚合,生产均聚等规聚丙烯产品,丙烯与共聚单体经无规共聚或嵌段共聚生产抗冲聚丙烯产品,形成了 7~10 万吨/年第一代 PP 成套技术,并在全国建成 7 套工业生产装置。在此基础上,又开发出了 20 万吨/年带气相釜的第二代环管聚丙烯成套工艺技术,能够生产双峰分布产品、高性能抗冲共聚物,与第一代技术相比有多处改进和创新,如改进了催化剂预聚合系统,减少了聚合物的细粉;开发出双环管高压聚合反应系统;开发了独特的氢气分离和循环系统,能够生产分子量分布很宽的双峰聚丙烯产品和高熔融指数产品;开发设计了气相共聚反应系统,具有生产抗冲击性和刚性综合性能更好的新产品的能力,可生产高乙烯含量的共聚物。采用该技术建设的两套 20 万吨/年聚丙烯装置已相继在 2002

年和2004年建成投产。运行表明,装置的能耗、物耗等各项经济技术指标先进,操作平稳,产品性能优异,工艺技术全面达到了国际先进水平,投资低,竞争力强。目前正在进行30万吨/年第二代环管聚丙烯成套技术开发,已经完成工艺包编制,预计装置将于2006年建成投产。

1.1.2 聚乙烯生产技术 目前,世界上非高压法生产PE的工艺技术主要有气相釜式法、淤浆釜式法、淤浆环管法和超临界环管-釜式法。在消化吸收引进技术的基础上,我国在聚乙烯工艺技术开发方面取得了重要进展,中国石化在十五期间成功开发了淤浆法高密度聚乙烯成套技术,单体乙烯在Z-N催化剂作用下与共聚单体经配位共聚合,生产高密度聚乙烯(HDPE),采用该技术建成了14万吨/年HDPE生产装置。与此同时,开发了淤浆法聚乙烯外循环扩能工程技术,可实现扩能30%~50%,已在石化企业成功应用。

气相法聚乙烯技术方面,中国石化重点开发了气相法聚乙烯反应器扩能技术,形成了自主知识产权,并实现了工业化应用。新技术的基本原理是利用相变潜热带走流化床反应器中的反应热。中国石化充分发挥科研、设计和生产“一条龙”攻关优势,解决了分布板设计、冷却器防堵、反应器内防树脂黏结和静电结片等难题,成功地在气相法聚乙烯装置上实施了这一新技术,生产能力翻了一番。

此外,对于聚乙烯重要的共聚单体1-己烯,中国石化自主开发了乙烯三聚制1-己烯技术,建成了包括催化剂配制、原料精制、反应、产品分离等单元的500吨/年乙烯三聚制1-己烯中试装置,1-己烯的选择性大于93%,产品纯度达98%,所产1-己烯经聚乙烯工业装置应用表明,完全满足乙烯共聚单体的质量要求,即将开始建设1-己烯工业生产装置。

1.2 催化剂技术

1.2.1 聚丙烯催化剂 中国石化具有雄厚的高效聚丙烯催化剂的研发实力,北京化工研究院已先后开发出了多种含有酯类内给电子体、硅烷类外给电子体的第四代聚丙烯催化剂,如N催化剂、DQ球型催化剂、NG催化剂和NA型催化剂等,广泛应用于环管聚丙烯工艺、釜式聚丙烯工艺、气相聚聚丙烯工艺和间歇本体聚丙烯工艺等各类聚丙烯生产装置,用于生产均聚物、无规共聚物及抗冲共聚物,其中N催化剂生产技术成功转让到美国,DQ催化剂产品出口到东南亚。

新一代丙烯聚合催化剂的开发也已取得突破性进展,具有新型内给电子体的ND型催化剂的聚合活性超过5万gPP/gcat,制备出的聚丙烯分子量分布宽,力学性能好,特别是弯曲强度和模量高,具有高熔点、高结晶温度、高熔体强度和高零切粘度等特点,已申请30余项专利。目前已经完成中试试验,正在进行工业应用试验。

1.2.2 聚乙烯催化剂 在气相法聚乙烯催化剂方面,中国石化在成功开发出淤浆法PE用BCH催化剂的基础上,又组织北京化工研究院,并与上海化工研究院合作成功开发了BCG、SCG等具有自主知识产权的Ziegler-Natta负载型催化剂,活性达到8000~10000gPE/gcat,其中,应用SCG催化剂已在同一装置生产出LLDPE和HDPE。与此同时,还成功开发了适用于气相法淤浆进料的BCS系列、SLC-S催化剂,这两种催化剂分别进行了工业应用,活性达到2万倍以上,各项技术指标达到或超过进口同类催化剂的水平,其中BCS01催化剂完全跳出了常规的同类催化剂制备工艺。

茂金属催化剂方面,开发出了聚乙烯、间规聚丙烯用锆系茂金属催化剂,中试取得满意结果。开发了间规聚苯乙烯用钛系茂金属催化剂,并开展了后过渡金属催化剂体系的研究,其中茂金属加合物催化剂已在美国取得专利权。

1.3 新产品开发

自1997年起,中国石化开始进行合成树脂产品结构的调整,并逐年加大新产品开发的力度,合成树脂专用料生产和新产品开发工作取得了明显进步,专用料比例年年上升。据统计,1997年中国石化共生产聚乙烯和聚丙烯专用料42.8万吨,专用料比例仅为16.6%;2004年专用料产量已达308.8万吨,专用料的比例达到51.4%,提高了近35个百分点。

经过8年的努力,中国石化拥有了世界一流的表征中心、亚洲最大的塑料建材检测中心及五个各具特色的合成树脂加工应用研究中心,还建成了五套烯烃聚合中试装置,包括:气相法全密度聚乙烯中试装

置、聚丙烯环管中试装置和聚丙烯釜式工艺中试装置,形成了良好的新产品开发一条龙的模式,提高了结构与性能关系研究的水平,逐渐具备了自主开发新产品的能力。中国石化与高校和中科院合作,利用 TRAF、XRD、DSC、NMR 等先进手段,从链结构表征入手,搞清了高速 BOPP 树脂和普通 BOPP 树脂在分子量分布、等规度及其分布方面的差异,并成功地生产出了高速 BOPP 专用料。成功开发出拉伸速度达到 430m/min 的高速 BOPP 专用料,拉伸速度达 500 m/min 的超高速 BOPP 专用料正在开发中。成功开发的无规共聚聚丙烯管材(PPR)专用料和具有双峰分子量分布的耐压管材专用料(PE80 级)等,均已通过了长期耐蠕变试验检测。己烯-1 共聚产品的开发也取得突破性进展,成功开发出 8 个己烯-1 共聚 PE 产品。此外,还开发了 PP、PA、PVC、EP 增韧补强改性用纳米粉末橡胶。

为充分发挥合成树脂加工应用和聚合中试装置资源的作用,为合成树脂新产品开发和市场开拓提供更强有力的技术支撑,近期组建了中国石化塑料技术中心(Sinopec-PTC)。PTC 将为合成树脂业务板块提供新产品开发、产品加工应用以及市场开拓等方面的技术支持和技术服务。

2 合成纤维工业技术进展

2.1 合纤聚合物成套技术开发方面

2.1.1 五釜流程 10 万吨/年 PET 技术 我国是目前世界上第一大聚酯生产国,2004 年聚酯产能达到 1450 万吨/年(产量 1046 万吨),占 2004 年世界聚酯产能 4700 万吨/年的 31%。目前世界上生产 PET 的工艺技术主要采用精对苯二甲酸(PTA)与乙二醇的熔融缩聚,主要有五釜流程和三釜流程工艺,近几年来向大型化、短流程方向发展,单系列规模最大已达 1000 吨/天(合 30 万吨/年)。在消化吸收引进技术的基础上,我国在聚酯工艺技术开发方面取得了重大突破,中国石化在“十五”期间成功开发了大型化聚酯系列成套生产技术。

中国石化组织仪征化纤、中纺设计院和华东理工大学等单位成功开发了五釜流程大型化聚酯系列成套生产技术。通过对聚合反应动力学和熔体脱单体动力学研究,开发成功 10 万吨/年聚酯技术工艺包,设计并制造了 1,2 预聚及终缩聚釜,形成了 10 万吨/年聚酯成套技术,已在仪征化纤建成装置,最高生产负荷达到了 450 吨/天。此成果先后荣获中国石化 2002 年度科技进步一等奖和 2003 年度国家科技进步二等奖。依托该聚酯国产化攻关成果建设的聚酯十二单元,于 2003 年 10 月建成投产,单线产能达到了 500 吨/天,后续建设的聚酯十四单元,装置设计产能达到了 600 吨/天,这标志中国已拥有自主开发的 20 万吨/年五釜流程 PET 技术。

中国石化集团公司“五釜流程”大型化聚酯成套技术的开发成功,形成了我国自有聚酯装置工艺设备成套技术,建立了一支专业化的技术开发、工程设计、工程建设与设备制造队伍,为我国聚酯工业提供了强有力的技术支撑。

2.1.2 三釜流程 15 万吨/年 PET 技术 在“五釜流程聚酯成套技术”开发的基础上,着眼进一步缩短流程,中国石化组织上海石化股份分公司与中国纺织科学研究院、华东理工大学等合作开展了“15 万吨/年三釜流程聚酯成套技术”的开发,依托项目在 2001 年 11 月被国家列为全国技术创新项目和全国“双高一优”项目。经 4 年技术攻关,形成了具有自主知识产权的 15 万吨/年聚酯三釜流程技术工艺包。与五釜流程相比,三釜流程减少了 1 个酯化釜和 1 个预缩聚釜,因此,技术创新主要围绕提高单台釜的反应能力来展开。为此开发了新型酯化反应塔,可适应提高酯化反应温度、改变反应物料摩尔比和分担部分预缩聚负荷的要求,所采用的自动升压外循环酯化反应技术拥有自主知识产权技术,具有提高酯化反应物料混合效率和撤热效率的作用,同时兼具节能功能;新型高效筛板塔的采用,使酯化反应塔顶反应排放水中乙二醇和 COD 含量明显降低;终缩聚反应器采用了自主开发的搅拌鼠笼支撑与终缩聚反应器釜体一体化技术,还实现了终缩聚反应器机械密封的国产化;热媒系统采用就地闪蒸工艺等节能技术,装置能耗大幅度降低。2004 年经对建成的 15 万吨/年三釜流程国产化聚酯装置的标定考核,其主要技术经济指标达到国际先进水平,吨 PET 耗 PTA 为 859 kg,耗 EG 为 334 kg,耗能为 89.7 kg 标油,该装置与同类型进口装置相比,投资降低 15%。

2.2 纺丝技术开发

2.2.1 大容量聚酯短丝纺丝技术 在聚酯纺丝技术方面,世界聚酯短丝技术发展趋势是朝着大容量、高柔性化、多品种和高度智能控制化方向发展。为此,中国石化组织开发了3万吨/年聚酯短丝纺丝技术,该技术包括:喷丝板采用了高开孔密度技术(在Φ220mm喷丝板上开孔3500个以上);丝束冷却采用先进的低阻尼中心环吹技术;后处理采用大容量、高密度卷曲机和独立变频调速的拉伸工艺,生产纤度范围从0.56dtex、0.89~3.33dtex到6.67dtex的细旦/粗旦纤维及差别化纤维。装备国产化率达73%。该技术总体接近当今国际先进水平,2003年建成了3万吨/装置并投入运行。以此为基础,正在组织开发6万吨/年聚酯短纤维成套技术。

2.2.2 腈纶技术 中国石化开发出了3.3万吨/年硫氰酸钠两步法腈纶工程化成套技术,采用丙烯腈三元水相悬浮聚合制PAN的聚合工艺,以NaSCN为溶剂快速一次溶解及转向湿法纺丝的纺丝工艺,已建成6.6万吨/年腈纶生产装置。

2.2.3 合成纤维新产品开发 近年中国石化的差别化纤维开发也取得了长足的进展,差别化纤维产量和差别化率连年上升。1997年差别化纤维产量为11.8万吨,差别化率为14.5%;2004年差别化纤维产量为76.3万吨,差别化率为44.8%,差别化率提高了30个百分点。已开发成功了超有光缝纫线专用涤纶短丝、系列细旦涤纶长丝、涤纶超短丝、纳米抗菌防霉涤纶、阳离子易染丙纶、高收缩腈纶、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)高模高强纤维、聚乳酸(PLA)纤维等40余种差别化纤维新产品。

3 合成橡胶工业技术进展

我国的合成橡胶工业主体上是用自主技术建成的,已拥有自主技术的三大胶种(BR、SBR、SBS),全国产量已逼近150万吨,位于世界前列,技术上也不落后,具有一定特色和优势,其中顺丁、SBS居于世界领先水平。“六五”、“七五”与“八五”期间,先后开发成功顺丁橡胶成套技术、活性阴离子聚合工艺生产溶聚丁苯橡胶成套技术和SBS成套技术;“十五”期间又掌握了3万吨/年丁基橡胶成套技术;同时,组织开展了合成橡胶新产品新牌号开发。这些技术进步使我国的合成橡胶产品的产量和品质均跃居世界的前茅,2004年中国的合成橡胶产量为世界第三位,满足了国内轮胎市场、运动鞋市场和改性沥青市场的需求。

3.1 成套工艺技术开发进展

3.1.1 顺丁橡胶(BR)技术 国家组织中科院和石化企业开发成功了Ni系顺丁橡胶成套技术,采用镍系催化体系、三釜聚合流程,以抽余油为溶剂,可生产5个牌号产品。全国已建成工业装置7套,其中最大单线能力为12万吨/年。

3.1.2 丁苯橡胶(SBR)技术 中国石化已拥有两种生产工艺技术。一是万吨级溶聚丁苯橡胶(SSBR)成套技术,开发了活性阴离子聚合工艺,以丁基锂为引发剂,环己烷为溶剂,在无规剂作用下,单体苯乙烯、丁二烯经阴离子活性聚合,生产无规溶聚丁苯橡胶。SSBR因抗湿滑性能好、滚动阻力小而获节能橡胶的美誉。二是乳聚丁苯橡胶(ESBR)成套技术。在已有传统生产技术的基础上,作了技术改进,开发了大型化乳液聚合生产丁苯橡胶的成套技术工艺包。

3.1.3 低顺胶(LCBR)技术 中国石化已开发成功万吨级LCBR成套技术。采用活性阴离子聚合工艺,已在降低凝胶含量技术上取得进展,生产的LCBR可用作高抗冲聚苯乙烯(HIPS)用胶。

3.1.4 热塑性弹性体(SBS、SIS、SEBS)技术 中国石化开发的热塑性弹性体SBS合成技术系采用丁基锂引发剂,单体苯乙烯、丁二烯经活性阴离子聚合,生产三嵌段共聚热塑性弹性体SBS。已建成2套10万吨/年SBS生产装置。此外,通过将丁二烯改为异戊二烯,已在SBS装置上生产出SIS产品。

利用茂金属催化剂进行SBS加氢制氢化SBS(SEBS)的开发工作也取得了进展,开发出了适应于加氢用的特殊微观结构的SBS基础胶,并采用高活性茂金属催化剂进行了SBS的氢化,已开发出四个SEBS新产品,完成万吨级工艺包的开发,正在进行2万吨/年SEBS工业装置的建设。

3.1.5 丁基橡胶(IIR)技术 丁基橡胶因其优异的气密性,一直是轮胎内胎的首选胶种,中国石化下决心于“十五”期间建设丁基橡胶生产装置。采用国外以中试技术为基础编制的工艺包,建成了3万吨/年生

产装置,随后经过近 2 年的技术攻关,解决了一系列关键的工艺与工程技术问题,终于在 2004 年初实现了长周期稳定运行。聚合釜运转周期由初期的十几小时延长到 80 小时以上(设计指标为 60 小时),产品质量合格,去年产量超过设计的 3 万吨,填补了无国产丁基橡胶的空白。

3.2 合成橡胶新产品开发

近年来,以市场为导向,着重开展了橡胶新产品开发,一系列新产品推向市场。中国石化开发了诸如充油橡胶(丁苯、顺丁橡胶)、LCBR、SSBR、SIS、SEBS、极性化 SBS 及纳米粉末橡胶,用于制造轮胎、粘合剂、密封材料和塑料的增韧补强改性等。

在新胶种开发方面,以锂系活性阴离子聚合工艺为基础,开发成功了 SIBR 集成橡胶新胶种,中试技术所开发的 SIBR 包括了天然胶、顺丁胶和丁苯胶的结构单元,集合了不同胶种的优点,是适合轮胎工业需求的新胶种。

以橡胶分子链结构与性能关系研究为指导,厘清了损耗角正切 $\tan\delta$ 在不同温区的数值与橡胶滚动阻力和抗湿滑性的关系。并以此指导合成了具有定向微观结构的 SSBR 轮胎用四个新牌号,达到国际先进水平。

4 化工新材料产业技术进步

化工新材料是化工材料中一个重要的部分,根据化工材料的分类和我国石油化工与化工行业的实际情况,可以考虑把非通用合成树脂、工程塑料、高性能纤维归入化工新材料,这样,有机化工新材料包括的主要产品就有 24 种,即 PU、不饱和树脂、酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂、非纤 PET、PMMA 等 7 种非通用合成树脂,PA、PC、POM、PBT、PPO 等 5 种工程塑料,PAN 基碳纤维、芳纶、PBO 纤维、UHMWPE 纤维等 4 种高性能纤维以及有机硅材料和有机氟材料(PTFE)和特种工程塑料等 3 种。

与量大面广的通用合成树脂、合成纤维和合成橡胶相比,化工新材料虽然其产量无法匹敌,但其种类和功能上颇有分量,这 24 种主要的化工新材料在提高国家现代化程度和国防建设上占有举足轻重的作用。

面对国际同行在这一领域咄咄逼人的发展态势,发达国家企业集技术优势、资金优势和市场优势,在化工新材料产业上占据了绝对优势。中国化工新材料产业的发展,要紧紧围绕中国国民经济的发展和国防工业的需求,依靠技术进步,整合整个产业链,做到原料、生产工艺、产品牌号、市场开发与服务均衡发展,早日形成良性循环,从而推动我国化工新材料产业的升级。

中国石化在化工材料产业上一直以三大通用合成材料产业发展为主,到 2004 年,中国石化通用合成树脂年产量已达 540.2 万吨(全国 1800 万吨,世界第二)、合成纤维 174.1 万吨(全国 1313 万吨,世界第一)、合成橡胶 56.3 万吨(全国 148 万吨,世界第三)。在化工新材料领域,中国石化整体上尚未具有优势,但在一些产品上有一定的优势。

4.1 非通用合成树脂、工程塑料技术进展

4.1.1 非纤用聚酯固相缩聚(SSP)成套技术 中国石化现有聚酯生产能力近 270 万吨,非纤聚酯 42 万吨。针对国内瓶用聚酯切片市场需求猛增和聚酯增粘技术、装备全部引进的形势,中国石化集团公司积极开展聚酯固相增粘(SSP)技术的开发。2003 年将“10 万吨/年聚酯固相缩聚成套技术开发”列入“十条龙”攻关项目,目标是在消化吸收引进技术的基础上,针对引进装置工艺、设备、质量、能耗等方面存在的问题,开发具有中国石化特色的固相缩聚工艺技术,生产具有阻隔性好、高软化点、特性粘度达 0.72~1.0 的瓶用增粘聚酯产品。通过对聚酯固相缩聚冷模及热模的研究,确定了原料切片先经化学预处理,之后进行预结晶、结晶、固相缩聚的工艺;同时开展主要设备的开发设计和制造,以实现生产装置主要设备的国产化。形成了以工艺配方、工艺技术、设备结构为主要特点的专有/专利技术。在此基础上完成 330 吨/日聚酯固相缩聚成套技术工艺包开发,工艺技术达到同期国际先进水平,利用该技术建设了 2 套 10 万吨/年聚酯 SSP 装置,装置的国产化率达到 70%以上,已于 2005 年 6 月顺利投产,主要经济技术指标先进,吨产品耗基础切片 1.0003 吨、耗能 40.3 公斤标油。利用该装置开发生产了多种非纤用增粘聚酯产品如

高吸热瓶用聚酯、大容量食用油瓶用聚酯、高速拉膜用聚酯等,产品填补了国内空白。

4.1.2 PBT 工程塑料技术 中国石化仪征化纤公司现有 2 万吨/年 PBT 生产装置,采用引进技术建成,近年来重点进行了 PBT 新产品开发,推出了玻纤增强工程塑料和无析出阻燃工程塑料等新产品。北京市化工研究院采用自主开发的技术建成了 6000 吨/年的 PBT 生产装置。

4.1.3 环氧树脂技术 环氧树脂是一类重要的热固性树脂,与多元胺、有机酸酐或其他固化剂反应可变成坚韧的网络聚合物。目前,国内环氧树脂发展的总体趋势是产能快速增长,产品向系列化、功能化发展。

中国石化巴陵石化有限责任公司现有 2.5 万吨/年环氧树脂和 2.4 万吨/年环氧氯丙烷生产装置,在环氧树脂新产品开发方面技术上处于国内领先水平,如工业化生产了大规模集成电路用的高纯度邻甲酚醛环氧树脂;中试开发了高性能印刷线路板用的双酚 A 酚醛环氧树脂;水性环氧树脂也正在进行中试研究。

环氧树脂产业链中重要单体之一—双酚 A 的合成技术开发也取得了重大进展,中国石化与天津大学等合作开发了具有自主知识产权的万吨级树脂法合成双酚 A 成套技术,建成的万吨级装置生产的产品质量达到 PC 级,并开发了 6 万吨/年成套技术工艺包。

4.1.4 聚氨酯用聚醚多元醇技术 聚氨酯(PU)作为新型多功能高分子材料,已成为世界五大塑料之一。多元醇是生产聚氨酯制品的主要原料,分子中含有不止一个羟基官能团,它依靠分子中的羟基与多异氰酸酯反应生成聚氨酯甲酸酯链段。聚醚多元醇(polyether polyol)和聚酯多元醇(polyester polyol)是目前聚氨酯工业应用最为普遍、用量最大的多元醇品种。

中国石化多元醇年产能近 24 万吨,均是聚醚多元醇。经过十几年的引进、消化、吸收,聚醚多元醇的生产从设备到产品配方全部实现国产化,质量达到国外产品水平。目前市场上的几类产品均为引进后经自主开发并有自主知识产权的产品,主要有:

普通软泡聚醚多元醇—3050 的改进。引进时,这类产品以甘油为起始剂,与 PO 开环聚合而成,但产品在发泡时操作范围窄,泡沫性能差,改进重点为采用 EO 共聚,目前产品均为 PO/EO 混投产品,质量得到提高。

高固含量聚合物聚醚多元醇的开发。引进时,各公司均没有这类产品。在参考国外技术的基础上,开发成功此类产品,而且均实现连续化生产,块泡用 POP 固含量达 45%~46%,高回弹用 POP 固含量达 30%。

硬泡聚醚多元醇 SU-450 的改进。硬泡方面,引进时的主要品种为 SU-450,即蔗糖与甘油起始的 PO 聚合产品,产品粘度大。近几年对起始剂作了改进,同时采用胺催化体系,使产品粘度降低,同时省去精制工艺。

同时,在催化体系上作出改进,开发的高活性双金属催化剂(DMC)代替了 KOH 催化体系,缩短了工艺流程,提高了产品质量。

4.1.5 尼龙 6(PA6)工程塑料技术 中国石化现有巴陵石化公司 3 万吨、石家庄化纤公司 2.5 万吨的 PA6 装置,主要用于工程塑料、帘子布和长丝产品的生产。近年来工程塑料用 PA6 开发上,先后推出了纳米改性 PA6 工程塑料、层析用 PA6 树脂等。

同时,中国石化组织巴陵石化、石油科学研究院、湖南大学、华东理工大学等单位在生产尼龙 6 的单体 CPL 技术创新方面取得了重大创新成果,作为国家“973”项目的主要研究内容 7 万吨/年固体酸催化双氧水、环己酮和氨氧化制环己酮肟成套技术、环己烷仿生催化氧化制环己酮成套技术、非晶态催化剂磁稳定床加氢 CPL 精制技术等均已工业化转化成功,整体工艺环境友好,技术具有世界领先水平。

4.2 高性能纤维技术

4.2.1 超高分子量聚乙烯纤维技术 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是继碳纤维、芳纶、玄武岩纤维之后发展起来的四大高性能纤维材料之一,它具有高强度比(强度在现有纤维材料中最高)、高能量吸收性、耐疲劳性、耐水性、耐化学试剂性、耐光性、耐磨性、耐弯曲性、耐低温性、非极性(可透射雷达波)等一

系列性能特征,在高级轻质复合材料中显示出极大的优势,在现代化战争、航空航天和防御装备等方面发挥着举足轻重的作用。

中国石化与中国纺织科学研究院合作,采用新型溶剂,开发出国际先进的 UHMWPE 纤维制备技术,现已完成了 30 吨/年设备的建设及安装调试,打通了生产工艺流程,溶剂回收率可达 95% 以上。采用国产原料试制的 UHMWPE 纤维,其性能指标已达到国外同类产品的水平,其中单丝纤度 1.06 d,断裂强度 42.6 g/d;初始模量 1340.1 g/d,断裂伸长 3.74%,批量生产了部分样品纤维用于制作防弹衣、高强度绳索、防切割手套等。试制的防弹无纬布,在常温状态下防弹性能分别达到 GA141-2001 要求。

4.2.2 聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维技术 聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)属溶致性液晶高分子,通过液晶纺丝技术可制得高性能纤维。中国石化与相关高校合作进行 PBO 单体的合成、聚合、纤维成型的研究,基于纤维成型技术及理论方面的优势,开发了新的聚合前加压脱除 HCl 的工艺,设计制造了适用于高粘度聚合体系的特殊搅拌器,并形成了 PBO 的反应挤出一液晶纺丝一体化工艺。在此基础上制得了高分子量的 PBO 聚合物,利用螺杆挤出机在国内首次成功纺制了最细纤度 1.5dtex 的性能优良 PBO 纤维,未经热处理的 PBO 初生纤维强度已达 4.38GPa,热分解温度达 650℃。形成了 PBO 纤维从单体制备到纤维成型完整的自主知识产权的成套技术,目前正在进行扩大中试试验。

4.2.3 聚乳酸技术 聚乳酸作为化工新材料,由于具有良好的力学性能,原料来自生物质,又具有生物降解性,故已引起人们广泛的关注,美国已建成 14 万吨/年生产装置。中国石化与高校合作,开展了聚乳酸的研究。已完成开环聚合路线聚合聚乳酸的研究,即以乳酸为原料,先经减压蒸馏制得单体丙交酯(乳酸的环状二聚体),然后再以丙交酯为单体,制备出重均分子量达 8 万以上的 PLA,并纺制了聚乳酸纤维,纤维断裂强度可达 3.5CN/dtex 以上,断裂伸长 28%。

中国石化仪征化纤公司采用重均分子量为 15 万左右的 PLA 切片,开展了 PLA 纺丝加工及后织造工艺的研究。小批量生产了 PLA 长丝,并利用生产的 85dtex/24f、115 dtex/24f 规格的 FDY 和 120 dtex/36f、115dtex/72f 的 DTY 聚乳酸纤维,进行了针织物、机织物的开发,试制了不同性能的中高档男女 T 恤样品,产品品质达到丝光棉的风格及触感,基本掌握了 PLA 从熔融纺丝、染整、织物开发、服装“一条龙”开发的技术。目前正在开展 PLA 非纤用途如非织造布、薄膜、容器等产品的开发。

5 展望

未来 10 年,预计中国 GDP 的年均增长仍将保持 7% 以上的速度。中国的合成材料工业将有巨大的发展空间,为农业、汽车、纺织、建筑、包装等行业提供材料。初步预测,2010 年中国乙烯当量需求约为 2360 万吨,五大合成树脂需求量约为 3980 万吨,合成橡胶需求量约为 140 万吨,合成纤维需求量约为 1300 万吨。预计到 2010 年,中国的乙烯生产能力将超过 1000 万吨/年,但仍不能满足市场需求,合成树脂、合成橡胶、合成纤维等三大合成材料仍需大量进口(目前进口量约占需求量的 50%)。

世界合成树脂产量从 1995 年起,以体积计算就一直超过了钢产量。作为合成树脂的主要单体,乙烯的产量已成为国力强弱的重要标志之一,与世界先进水平相比,中国高分子材料工业仍存在差距,仅从人均占有量方面看,中国目前人均合成树脂、合成纤维和橡胶占有量远低于世界平均水平,更不必说与欧美发达国家相比了。因此,要积极采用先进技术,开发创新技术以支撑中国高分子材料工业的健康发展。为此,“十一五”期间围绕高分子材料科学需要进一步加强应用基础性、前瞻性创新技术研究。现阶段要在以下技术领域加强研究开发:

一是新型聚合技术创新研究。首先是反应器内直接合成高分子合金聚合技术。Basell 公司于 20 世纪 90 年代成功开发了反应器 PP 合金 Catalloy 和 Hivalloy 技术,其核心是“反应器颗粒技术”,可为 PP 树脂高性能化、功能化以及进入高附加值应用领域创造条件。

二是聚合工程技术创新研究。装置大型化、新型聚合反应器、超临界聚合及弹性体用连续聚合、气相聚合等聚合反应工程新技术等应引起我们的关注。近年国外公司新开发一种多区循环反应器技术,它是一个新的气相循环技术,所采用的特殊循环反应器有两个互通的区域,具有其它工艺中多个气相和淤浆

环管反应器的作用,可生产出在保持韧性和加工能力的同时又具有高结晶度和刚性的更加均一的聚合物,该技术是 20 年来在聚合技术上的重大突破。

此外,国外也有公司开发成功超临界环管反应器与气相聚合釜组合的一体化工程技术,能生产双峰聚烯烃,实现了聚烯烃的高性能化。锂系活性阴离子连续聚合工程技术开发也具有十分重要的意义,国外合成橡胶公司拥有工业化的连续聚合反应器技术,在 SSBR 合成中应用后能大幅度降低蒸汽耗量并合成出过去间歇聚合无法生产的 SSBR 新牌号,中国石化在这方面已有多年基础,近期也已在锂系阴离子活性连续聚合中试技术上取得重要进展,应加大力度,力争尽快取得工业转化的新突破。

三是自主创新要围绕新型聚合催化剂研究开发来进行,以推进新聚合流程开发和合成材料新品种、新牌号开发,重点首先在聚烯烃用新一代 Ziegler-Natta 催化剂开发(如第五代 PP 催化剂、双峰 PE 催化剂)、单中心茂金属催化剂和后过渡金属催化剂;其次是烯烃活性聚合催化剂,重点应放在丙烯活性聚合研究,以制取高性能的共聚物材料。

四是从提高附加值和可持续发展角度关心功能性高分子新品种的研究开发,重点放在与国民经济发展密切相关的通用高分子材料的功能化研究重点和国防建设急需的工程塑料、特种合成橡胶、高性能合成纤维(碳纤维、芳纶、PE 纤维)、生物降解高分子材料(如聚乳酸 PLA)及一些精细高分子材料(油田三次采油用高性能驱油剂等)的研究开发上。

在新的世纪,“十一五”期间,中国石化将和我国高分子工业界一起,进一步推进产学研合作,注重采用国内外高分子最新研究成果,提高自主技术创新水平,加快研究成果工业化转化步伐,用一批具有自主知识产权的核心技术和专有技术构筑起支持高分子产业发展的技术平台,为我国的经济可持续发展、国防建设和人民生活水平早日达到小康水平,提供更多的高分子材料。

参考文献:

[1] 袁晴棠. 化工材料咨询报告. 北京:中国石化出版社,1999.
[2] 王基铭,袁晴棠. 石油化工技术进展. 北京:中国石化出版社,2002.
[3] 曹湘洪. 加快发展我国炼油及石化工业必须重视的若干问题,当代石油石化,2005,13(8):1~4.
[4] 洪定一. 聚丙烯—原理、工艺与技术. 北京:中国石化出版社,2002.

Technology Development of Macromolecular Materials Industry in China

HONG Ding-yi
(SINOPEC, Beijing, China 100029)

Abstract: This paper introduced manufacture technologies of macromolecular materials such as synthetic resins, synthetic fiber and synthetic rubber in domestic. In the field of development of polymerization process technology, the polymerization process technologies in large scale for polypropylene, polyethylene, polyester, polycisbutadiene, SBS thermoplastic elastomer, solution polymerized SBR, polybutylene rubber have been successfully developed, and relevant production plants have been built up in China. In the field of development of synthetic fiber manufacture of process technology, important progresses have been achieved for polyester fiber making and polyacetaldehyde fiber making in large scale. In the field of development for new grades of synthetic materials, the ratio of specialty grades of synthetic resins, differential ratio of synthetic fiber have been increased in evidence. In the field of new type of chemical materials, the development of synthetic process technology and new grades of non-general purpose synthetic resins such as PET solid polycondensation resin, epoxy resin; polyurethane, and engineering polastics such as

- [6] Zanta M A, Belguise V P, Bechr J. Proc Natl Acad Sci USA, 1999, 96;3729~3733.
- [7] Foster B J, Kem J A. Hum Gene Ther, 1997, 8(6);719~723.
- [8] Wu G Y, Wu C H. J Biol Chem, 1987, 262;4429~4432.
- [9] Fischer D, Li Y, Ahlemeyer B, et al. Biomaterials, 2003, 24; 1121~1124.
- [10] Boussif O, Lezoualch F, Zanta M A, et al. Proc Natl Acad Sci USA, 1995, 92;7297~7301.
- [11] Dunlap D, Maggi A, Soria M R, Monaco L. Nucleic Acids Res, 1997, 25;3095~3101.
- [12] Godbey W T, Wu K K, Mikos A G. J Biomed Mater Res, 1999, 45;268~275.
- [13] Ogris M, Steinlein P, Kursa M, et al. Gene Ther, 1998, 45;1425~1433.
- [14] 钟森, 温守明, 张定凤, 等. 中华实验和临床病毒学杂志, 2001, 15 (2);150~153.
- [15] Toncheva V, Wolfert M A, Uibrich K, et al. Biochim Biophys Acta, 1998, 1380; 354~368.
- [16] Delong R, Dtephenson K, Lofus T, et al. J Pharm Sci, 1997, 886(6);762~764.
- [17] Bielinska A, Kukowska L J F, Johnson J, et al. Nucleic Acids Res, 1996, 24(11);2176~2182.
- [18] Lim Y B, Han S U, Kong H U, et al. Pharm Res, 2000, 17(7); 811~815.
- [19] Wen J, Kiang T, Mao H Q, et al. Bioconjug Chem, 2000, 11(5);668~672.
- [20] Fonseca M J, Storm G, Hennink W E, et al. J Gene Med, 1999, 1(6);407~411.
- [21] 常津, 刘海峰, 许晓秋, 等. 中国生物医学工程学报, 2002, 21 (6);515~529.
- [22] Yasunori F, Kazunori I, Kazuhiro M, et al. J Control Release, 2002, 80;333~343.

Application of Poly-cation Nanoparticles on Gene Delivery System

GUO Yi, ZHANG Shuang-nan, KANG Chun-sheng, CHANG Jin^{*}

(*Institute of Nanobiotechnology, School of material science and engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Polycations can condense with DNA by self-assembly, form polyplexes nanoparticles spontaneously as a result of electrostatic interactions and protect DNA from degradation by DNase. They have great advantages used for gene delivery such as ease of synthesis, cell/tissue targeting, low immune response, Stableness in storage, and unrestricted plasmid size. Polycations as non-viral gene vectors can be divided into two types: synthetic polycations such as PEI, PLL, and PAMAM; and natural polycations such as chitosan, its derivative and gelatin. So development on polyplexes nanoparticles used as controlled gene delivery systems are discussed with emphasis on mechanism of polycation-mediated cell entry and targeting strategies of polycations, also several polyplexes are evaluated with respect to their characters and transfection efficiency, at last it can conclude that nontoxic natural gene vectors should be the focus of studies in the future.

Key words: Poly-cation; Nanoparticles; Polyplex; Gene therapy

(上接第 15 页)

polyamide (PA⁶), PBT, and high performance fiber such as UHMW PE fiber, PBO fiber have been successfully done. Finally, this paper prospected the developing direction and trends of polymer technologies within the Eleventh Five-year Plan period.

Key words: Macromolecular materials industry; Technology; Development