

综 述

高等规聚丁烯-1 合成工艺研究进展

孙宝余,贺爱华*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室,青岛 266042)

摘要:高等规聚丁烯-1 以其优异的综合性能,得到了日益广泛的关注和研究。从催化剂体系出发,本文评述了合成高等规聚丁烯-1 的 Ziegler-Natta 催化剂体系和茂金属催化剂体系的催化剂组成及其催化丁烯-1 聚合的催化特征,综述了合成高等规聚丁烯-1 的聚合工艺,包括淤浆法、液相本体法(均相和非均相)和气相法,详细介绍了三种聚合工艺的特点,并重点介绍了液相本体法合成高等规聚丁烯-1 的工艺优缺点,指明了今后高等规聚丁烯-1 合成工艺的发展趋势。

关键词:高等规聚丁烯-1; 淤浆聚合; 液相本体聚合; 气相聚合

引言

丁烯-1(Bt-1)是仅次于乙烯和丙烯的 α -烯烃,跟丙烯聚合一样,通过改变催化剂体系及聚合条件,可合成不同立构规整性的聚丁烯-1 (PB),包括高等规聚丁烯-1 (H-*i*PB)^[1~20]、等规聚丁烯-1 (*i*PB)^[7,11~12,17,19~26]、间规聚丁烯-1 (*s*PB)^[27]、聚丁烯-1 热塑性弹性体 (PB-TPE)^[28~34]、无规聚丁烯-1 (α PB)^[35,36] 及丁烯-1 共聚物^[37~41],从而可以和聚丙烯那样得到从塑料到弹性体的一系列材料,即聚丁烯-1 系列材料,满足不同使用性能的要求^[1~41] (见表 1)。

表 1 聚丁烯-1 系列材料^[1~41]
Table 1 The series materials of polybutene-1^[1~41]

聚丁烯-1 系列材料	H- <i>i</i> PB ^[1~20]	<i>i</i> PB ^[7,11~12,17,19~26]	<i>s</i> PB ^[27]	PB-TPE ^[28~34]	α PB ^[35,36]	丁烯-1 共聚物 ^[37~41]
全同含量/%	≥95	≥90	—	70~55	<50	>85
<i>T_m</i> /℃	125~128	110~125	57	93.8~110.3	—	115~136
密度/(g·cm ⁻³)	>0.915	0.915~0.910	—	—	—	0.868~0.900
结晶度/%	>55	55~40	—	25~10	—	—
主要用途	冷热水管及其配件	一般塑料制品、增韧改性材料等	无应用报道	可应用于 POE、EPR 和 EPDM 相似的领域	非晶弹性体、软固体等	薄膜、包装材料等

与其它聚烯烃相比,高等规聚丁烯-1(H-*i*PB,等规度≥95%)具有突出的耐热蠕变性、耐环境应力开裂性、耐磨性、高韧性,高温下依然保持良好的强度^[1];优异的耐热性使之能在 80~90℃下长时间使用,用作热水管的使用上限温度达到 110℃^[2];与无规共聚聚丙烯(PPR)相比,H-*i*PB 管材环向应力承受能力更高、水流压力损失更小、抗蠕变强度和耐磨性能更佳^[42],施工性能与 PPR 相近。因此 H-*i*PB 被广泛用做管材,特别是用于热水管及其联接件性能最佳。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.001
收稿:2014-05-28;修回:2014-09-20;
基金项目:国家科技支撑计划重点项目课题(2011BAE26B05);
作者简介:孙宝余(1989—),男,硕士研究生,从事烯烃配位聚合研究;
* 通讯联系人,E-mail:aihuahe@iccas.ac.cn;Tel:0532-84022951.

目前全世界有 Basell 公司和日本 Mitsui 石化公司工业化生产 H-*i*PB。我国在很长一段时间内没有聚丁烯-1 的生产能力,全部依赖进口。随着我国对石油 C4 资源综合利用认识的逐步提以及国内管材级聚丁烯-1 市场的快速发展,H-*i*PB 合成关键技术开发成为国内石化企业关注的重点。本文作者所在的研究团队通过长期基础研究(包括催化剂体系、聚合工艺、聚合物结构与性能),与企业合作开展国内第一套 *i*PB 工业化生产示范装置的建设^[11,13,17~20,28,30~34,37,40~41,43~45]。本文以聚丁烯-1 合成发展历程为主线,重点介绍高等规聚丁烯-1 的合成工艺及其采用的催化剂体系。

1 合成 H-*i*PB 的催化剂体系

1.1 Ziegler-Natta 催化剂体系

早在 1954 年,Natta 采用 TiCl₃/AlEt₃ 催化剂合成出 *i*PB^[46]。但是由于当时的 Bt-1 单体的产量少,且聚合技术工艺不成熟,使得 *i*PB 成本较高。同时由于 *i*PB 是一种多晶型聚合物,存储和使用过程中存在晶型转变等问题,进一步增加了其加工应用的复杂性,使它难以得到广泛应用,所以一直没有同 PE 与 PP 那样得到大规模的商业化生产与应用^[1]。早期的 Ziegler-Natta 催化体系多为两组分催化剂(有机铝和金属钛盐或卤化钛),随后为提高等规度,添加了第三组分。早期催化剂体系催化丁烯-1 聚合的进展列于表 2。早期的催化体系由于催化活性低,产物中的灰分含量较高(一般在 300ppm 以上),这对产物综合性能产生影响,尤其对于用于生产管材的聚丁烯-1 的耐压能力(耐爆破应力)有不利影响^[2,42]。

表 2 早期的 Ziegler-Natta 催化剂体系^[3~6,21,22]
Table 2 The ealy-stage Ziegler-Natta catalyst systems^[3~6,21,22]

年份	催化剂体系	溶剂	聚合温度/℃	聚合时间/h	催化效率	等规度/%
1961 ^[3]	γ-TiCl ₃ -AlEt ₂ I	正庚烷	70	20	转化率 79.55%	98
1968 ^[21]	TiCl ₄ /AlEt ₂ Cl	丁烯-1	61~108	—	0.05~0.14kgPB/gcat	84.8~94.3
1971 ^[4]	TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	无	30~40	166	—	97.3
1973 ^[5]	δ-TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	异丁烷	50	2	—	99.1
1975 ^[6]	Stauffer AA 型 TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl/1,1-二甲基肼	无	60	5	20.88~35.32kgPB/gTi	95.7~98.5
1979 ^[22]	Stauffer AA 型 TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl/二苯基膦锂	正庚烷	66	2	—	89.1~94.7

随着 Ziegler-Natta 催化剂的载体化及新型给电子体的发展^[47,48],Ziegler-Natta 催化剂的催化性能得到了大幅度提高;具有极高的活性和立构规整性,产物形态好,无需后处理等。载体型 Ziegler-Natta 催化剂催化丁烯-1 定向聚合的进展列于表 3 中。由表 3 可见,采用 TiCl₄/MgCl₂/DIBP/Al(*i*-Bu)₃/叔己基三甲氧基硅烷催化丁烯-1 液相本体聚合(75℃ 聚合 2h),催化效率可达 40~50kgPB/gcat,聚丁烯-1 的等规度为 99%^[10];采用 MgCl₂/TiCl₄/2-乙基己醇/AlEt₃/二异丙基二甲氧基硅烷催化剂体系催化丁烯-1 聚合(80℃ 聚合 1.5h),催化效率虽为 15.3~21.6kgPB/gTi,但等规度高达 96.9%~99.7%^[9]。采用 TiCl₄/MgCl₂/邻苯二甲酸二环己酯/环己基三甲氧基硅烷/AlEt₃ 催化体系催化丁烯-1 聚合(10℃ 聚合 1h+30℃ 聚合 20h+45℃ 聚合 3.5h),催化效率 440kgPB/gTi(约为 8.8~13.2kgPB/gcat),等规度也高达 99%^[13]。

1.2 茂金属催化剂体系

20 世纪 80 年代出现了茂金属催化剂,茂金属催化剂通过调节配体的位阻效应和电子效应从而实现 对催化剂催化性能的调控。1985 年 Kaminsky 和 Brintzinger^[50] 最早将茂金属用于丁烯-1 聚合,采用手性[C₂H₄(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)₂ZrCl₂]/MAO 催化体系合成出高等规聚丁烯-1,催化剂的催化效率达到 2640kgPB/(molZr·h⁻¹)(20℃ 聚合 200min),但等规度数值无报道,粘均分子量为 5 万。Resconi^[14] 采用 rac-Me₂Si[2,5-Me₂-4-(2,5-Me₂Ph)-ThCp]₂ZrCl₂/MAO 催化丁烯-1 聚合,催化活性为 195.0kgPB/(gmc·h⁻¹),等规度可达 98.5%,重均分子量为 4 万(85℃ 聚合 1h)。茂金属催化剂合成 *i*PB

分子量较低,是制约其应用的主要因素^[14]。

表 3 载体型的 Ziegler-Natta 催化剂体系^[7~13,23~25,49]

Table 3 The supported Ziegler-Natta catalyst systems^[7~13,23~25,49]

年份	催化剂体系	反应介质	聚合条件	催化效率	等规度/%	灰分
1978 ^[23]	TiCl ₄ /MgCl ₂ /苯 甲 酸 乙 酯/ (AlEt ₃ /AlEt ₂ Cl)	异丁烷或 丁烯-1	40℃ 聚合 1h	1.24~2.25kgPB/gcat	94~96	—
1985 ^[24]	SiO ₂ 负载 Ti 系催化剂	气 相 丁 烯-1	41℃ 聚合 7.8h	—	93.1	Ti 含量量 470ppm, Cl 含量 2900ppm
1988 ^[7]	活性聚丙烯粒子	气 相 丁 烯-1	55℃	26~200kgPB/gTi	84~98	Ti 含量<10ppm
1991 ^[49]	TiCl ₄ /MgCl ₂ /邻苯二甲酸二正 丁酯/AlEt ₃ /苯基三乙氧基硅烷	异丁烷	30℃ 聚合 4h	0.7~2.5kgPB/gcat	—	—
1998 ^[8]	TiCl ₄ /MgCl ₂ /DIBP/Al(i-Bu) ₃ / 二异丙基二甲氧基硅烷	丁烯-1	70℃ 聚合 2h + 75℃ 2h	14kgPB/gcat	95.4	Ti 含量 2ppm
2004 ^[9]	MgCl ₂ /TiCl ₄ /2-乙 基 己 醇/ AlEt ₃ /二异丙基二甲氧基硅烷	丁烯-1	80℃ 聚合 1.5h	15.3~21.6kgPB/gTi	96.9 ~99.7	未检测出 Ti
2006 ^[10]	TiCl ₄ /MgCl ₂ /DIBP/Al(i-Bu) ₃ / 叔己基三甲氧基硅烷	丁烯-1	75℃ 聚合 2h	40~50kgPB/gcat	99	—
2007 ^[11]	MgCl ₂ /TiCl ₄ /9,9-双(甲氧基甲 基)芴/Al(i-Bu) ₃ /二苯基二甲氧 基硅烷催化体系	丁烯-1	50℃ 聚合 3h	138.8~180.4kgPB/gTi	80~98	
2010 ^[12]	TiCl ₄ /MgCl ₂ /DIBP/AlEt ₃ /二 异 丙基二甲氧基硅烷	丁烯-1	60℃ 聚合 2h	8.75~26.7kgPB/gcat	93~99	—
2013 ^[13]	TiCl ₄ /MgCl ₂ /邻苯二甲酸二环 己酯/环己基三甲氧基硅 烷/AlEt ₃	丁烯-1	10℃ 聚合 1h + 30℃ 聚合 20h + 45℃ 聚合 3.5h	440kgPB/gTi	99	
2013 ^[25]	TiCl ₄ /MgCl ₂ /DIBP/AlEt ₃ / Bu ₂ P(O)(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	正庚烷	50℃	16.4kgPB/gTi	93.7	—

表 4 茂金属催化体系^[14~16,26,50]

Table 4 The metallocene catalyst system^[14~16,26,50]

年份	催化体系	催化剂效率	等规度/%	M _w /×10 ⁴	MWD	M _η /×10 ⁴
1985 ^[50]	手性 C ₂ H ₄ (4,5,6,7-tetrahydro- 1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	2640kgPB/(molZr•h ⁻¹)	—	—	—	5
2001 ^[26]	CpTi* (OBz) ₃ /MAO	37.5~79.6kgPB/(molTi•h ⁻¹)	90.5~94.2	82.5~116.2	1.1~1.2	—
2001 ^[15]	rac-Me ₂ Si [2-Me-4-Ph-Ind] ZrCl ₂ /MAO	4~10kgPB/(gcat•h ⁻¹)	>98	—	2.16	—
2004 ^[16]	rac-Me ₂ Si { (2,4,7-Me ₃ -Ind)-7- (2,5-Me ₂ -Cp [1,2-b: 4,3-b']- dithiophene) } ZrCl ₂ /Al(i-Bu) ₃	60~65kgPB/(gcat•h ⁻¹)	>95	—	3.1~3.9	—
2006 ^[14]	rac-Me ₂ Si [2,5-Me ₂ -4-(2,5- Me ₂ Ph)-ThCp] ₂ ZrCl ₂ /MAO	195.0kgPB/(gmc•h ⁻¹)	98.5	16.4	2.1	—

2 H-*i*PB 的聚合工艺

Pro-Tex 公司于 1963 年开始半商业化的聚丁烯-1 生产,1966 年停止生产。Mobil Oil 公司 1967 年在德克萨斯州建立了聚丁烯-1 的工厂,1972 年 Mobil 将其聚合技术许可转给 Witco 化学公司,1977 年 Witco 化学公司将其在路易斯安娜州建立的工厂卖给了 Shell。西德的 Chemische Werke Huels 公司于 1971~1975 年采用淤浆工艺生产聚丁烯-1,生产规模为 1.2 万吨/年。随后日本的 Mitsubishi 化学、Mitsui 石化、Basell 等公司也加入到聚丁烯-1 的生产行列^[1,2]。2002 年 Basell 公司采用液相本体法在荷兰的穆尔代克建立年产 4.5 万吨的 *i*PB 生产装置^[2]。

目前,高等规聚丁烯-1 的合成方法有:淤浆法^[1,5,49],液相本体法^[1,2,11,13,21,44,45],气相法^[4,7,8,24,31,51~54]。

2.1 淤浆法^[1,5,49]

聚合物不溶或极少量的溶解在聚合所用的反应介质(惰性溶剂)中,聚合得到的聚合物悬浮在惰性溶剂-单体体系中,这种聚合方法称为淤浆法。

1973 年荷兰的 Stamicarbon 公司^[5]报道了以 δ -TiCl₃/AlEt₂Cl 为催化体系采用异丁烷为反应介质在 50~70℃ 淤浆聚合合成 H-*i*PB(等规度 99.1%),聚丁烯-1 粒径 120 μm。

Huels 公司^[1]使用淤浆法生产聚丁烯-1,工艺流程如图 1 所示:C₄ 组分与循环的丁烯-1 单体先经过精制塔脱除丁二烯后,含有 50% 丁烯-1 单体的物料再经过两个精馏塔分别除去高沸点和低沸点组分,然后将物料通入连续的聚合反应器,催化剂加入第一个反应釜进行反应。残留的催化剂通过一步洗涤脱除,剩余的浆液进行离心得到高等规聚丁烯-1(等规度 99%)。Mitsui 石化公司采用 Huels 工艺生产 H-*i*PB^[1]。

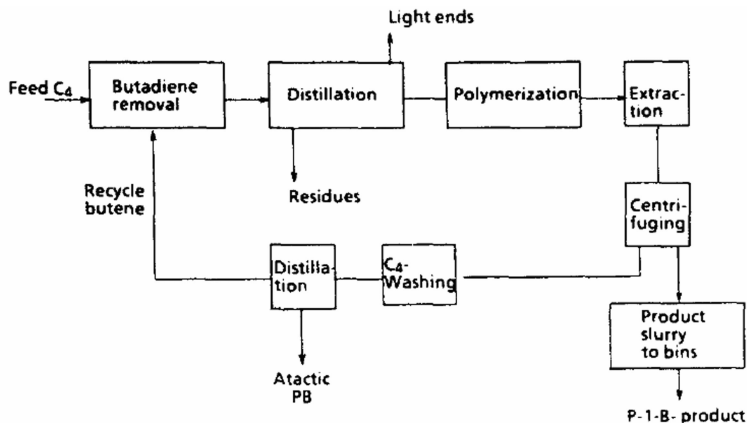


图 1 Huels 工艺流程图^[1]

Figure 1 Block diagram of the Huels process^[1]

1991 年,Tachikawa 等^[49]公开的一篇专利中,使用 TiCl₄/MgCl₂/邻苯二甲酸二正丁酯/AlEt₃/苯基三乙氧基硅烷催化体系,以异丁烷为溶剂,催化丁烯-1 淤浆聚合,得到堆积密度为 0.30g/cm³ 的 *i*PB(催化效率为 2.7kgPB/gcat)。

淤浆法使用惰性溶剂,通过离心分离及进一步的精馏能够将无规物分离,因此可制备高等规聚丁烯-1;但由于惰性溶剂的存在,需要进行溶剂的回收,聚合工艺十分复杂。

2.2 液相本体法^[1,2,11,13,21,44,45]

液相本体聚合是以液相的丁烯-1 单体为反应介质,根据聚丁烯-1 在单体中的溶解情况分均相本体法和非均相本体法。

2.2.1 液相本体法(均相) 1968 年,Mobil 公司^[21]最先发明了一种本体液相法合成 *i*PB 的连续聚合工

艺(图 2 所示),采用 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化体系,以丁烯-1 单体为溶剂, H_2 作为分子量调节剂,61~108℃ 连续聚合合成了等规度 84.8%~94.3% 的 H-iPB,由于催化剂活性较低(50~140gPB/gcat),工艺中保留了催化剂萃取工序及聚合物脱水工序。

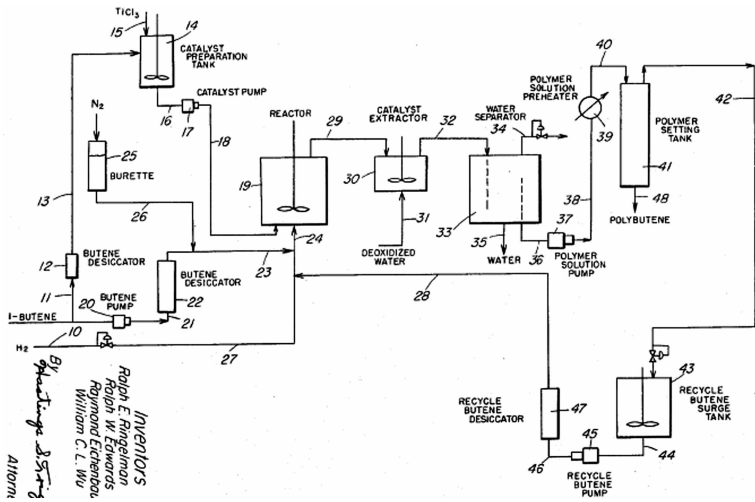


图 2 丁烯-1 本体聚合流程图^[21]
Figure 2 A process for polymerization of butene-1^[21]

1988 年, Luciani 等^[1]报道了 Mobil 公司生产聚丁烯-1 的工艺图(见图 3),丁烯-1 原料脱除轻组分并经分子筛干燥,进入聚合反应器,聚合温度控制在 43~90℃ 之间并保持丁烯-1 单体为液相,聚合反应器得到的产物先经过水萃取,闪蒸,然后挤出造粒。由于产物的等规度较高无需去除无规组分,由于产物完全溶解在单体中从而克服了淤浆法中存在的团聚问题,但本体液相法需要多加 60% 的过量丁烯-1 单体,产物的粘度也会带来问题。

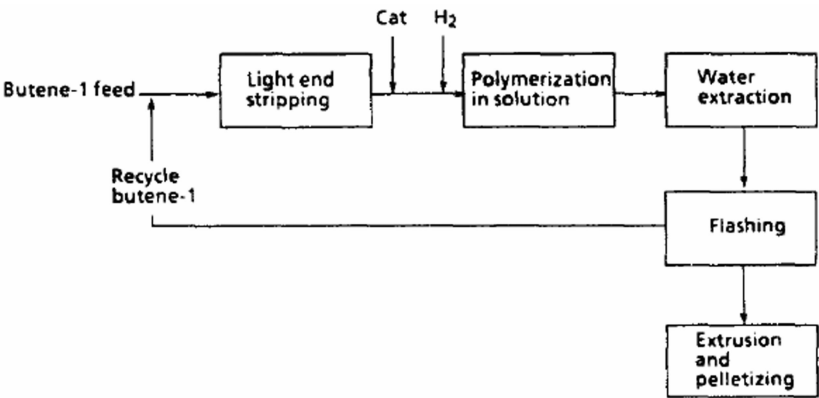
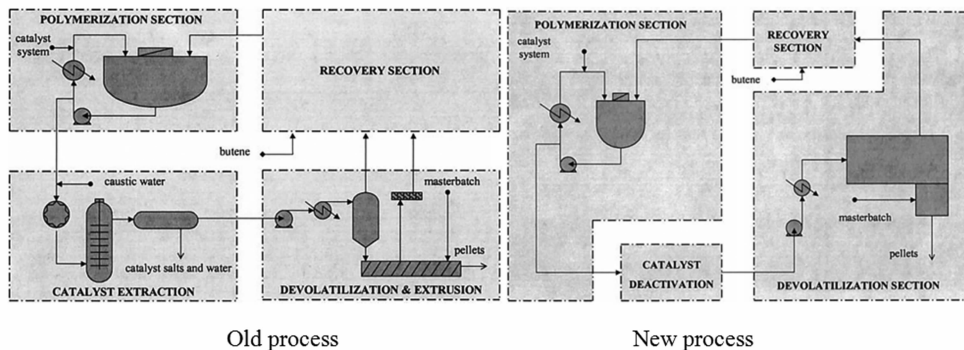


图 3 Mobil 聚丁烯-1 生产工艺^[1]
Figure 3 The Mobil Polybutene-1 process^[1]

Basell 聚烯烃公司的 Galli^[2]报道了一种液相本体法新工艺(见图 4)。采用高活性及高等规度的第四代 Ziegler-Natta 催化剂催化丁烯-1 本体聚合,聚丁烯-1 溶解在液相单体中,使用 1g 催化剂可以生产 80kg 的管材级 H-iPB,是旧工艺的 100 倍。催化剂效率的提高,可使聚合物溶液的停留时间变短,反应器的体积变小。新工艺去掉了整个的催化剂萃取工序,取而代之的是一个有效、紧凑的催化剂钝化工序。新工艺也去除了挤出机脱挥发份工序,从而大大降低了投资和操作成本。Basell 聚烯烃公司已采用此新技术于 2002 年在荷兰的穆尔代克建立年产 4.5 万吨的 iPB 生产装置。

本体溶液法合成 iPB 时,由于没有惰性溶剂的存在,聚合工艺简单,生产效率高,但由于聚合物溶解

图 4 Basell 生产聚丁烯-1 的新旧工艺对比^[2]Figure 4 Old and new process for Basell PB production^[2]

于单体中,体系粘度增大,造成传质传热困难,限制了聚合反应的转化率。

2.2.2 液相本体法(非均相) 液相本体法(非均相)是指聚合物不溶于单体,反应生成的聚丁烯-1 以颗粒悬浮在液相丁烯-1 单体中。由于聚丁烯-1 易溶解于丁烯-1 单体中,因此实施非均相的液相本体法具有很大的挑战性。

2007 年黄宝琛等^[11]使用第四代 Ziegler-Natta 催化剂采用液相本体法合成出了粉末状的 H-iPB(等规度大于 96%,催化效率达到 138kgPB/gTi)。

2013 年,贺爱华等^[13]采用负载型 Ziegler-Natta 催化剂催化液相丁烯-1 聚合,采用分段聚合合成了具有球形形态的 H-iPB(催化效率可达 440kgPB/gTi,等规度达到 99%)。由于该法不使用溶剂,聚合物为颗粒状,因此聚合工艺简单,无催化剂的萃取工序及聚合物脱水工序,无溶剂的精制及溶剂回收等工序,无挤出机脱挥发分工序,单程转化率高(可达 88%),单体回收量非常低。为进一步提高丁烯-1 液相本体聚合(非均相法)工艺的稳定性,贺爱华等^[44,45]还报道了二段聚合合成聚丁烯-1 的新工艺。

非均相的液相本体法,不采用惰性溶剂,因聚合物悬浮在液相丁烯-1 单体中,可直接通过单体闪蒸,实现聚合物的干燥与包装,因此聚合工艺简单,生产效率高,具有很高的工业应用价值。

2.3 气相法^[4,7,8,24,31,51~54]

与淤浆聚合和本体聚合相比,气相聚合具有明显的优势:(1)更好的操作灵活性;(2)产品种类广;(3)最大化的减少了后续操作^[8,51]。但相对于乙烯和丙烯来说,丁烯-1 单体对于烃类溶剂有更好的亲和性,因此,在气相聚合体系中即使存在极少量的溶剂,产物自身也会发生团聚^[4],因此整个反应将无法在设备上长期稳定运行。

1971 年 Rosen 等^[4]公开了其气相聚合的专利技术:严格控制聚合初始阶段的温度(20~25℃)及反应器中丁烯-1 单体的加入量(保证丁烯-1 为气相),采用 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化体系(30℃反应 24h,升温至 35℃反应 49h,升温至 40℃反应 93h)可合成等规度为 97.3%的颗粒状 H-iPB,其中粒径为 44~300 μm 的颗粒占整个产物 67.5%。

1985 年美国 Union Carbide 公司^[24]公开的一篇专利中,使用 SiO_2 负载的钛(Ti)系催化剂,反应在一个 6 英尺高的流化床(如图 5 所示)中进行 7.8h,可合成等规度为 95%的 H-iPB,产物的平均粒径为 56 μm ,堆积密度为 0.29g/cm³,产物中催化剂残留量较高(Ti 的残留量达到 470ppm,且 Cl 的残留量达到 2900ppm)。

1988 年,日本 Idemitsu Petrochemical 公司^[7]公开的专利中介绍了将聚丙烯活性粒子催化剂以恒定速率吹入一套直径为 300mm 体积为 100L 的流化床型聚合反应器,聚合温度为 55℃,合成了等规度为 98%堆密度为 0.36g/cm³ 的管材级 H-iPB,产物的 Ti 残留量<10ppm。

1989 年奈斯特公司^[53]公开的一篇专利中,报道了采用活性聚 4-甲基-1-戊烯聚合物催化剂催化丁烯-

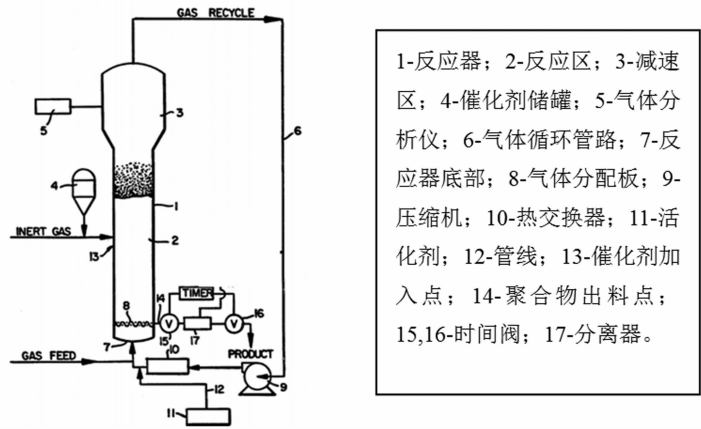


图 5 流化床反应器^[52]
Figure 5 A fluidized bed reactor^[52]

1 聚合 3h,催化效率达到 386kgPB/gTi,聚丁烯-1 等规度达到 99.0%,堆积密度为 0.41g/cm³,最终产物的氯化物含量仅为 44ppm。这种使用活性聚合物催化剂可提高聚合物颗粒的流动性,改善聚合物颗粒与反应器的粘着性,产品的堆积密度提高。

1997 年, Montel Technology 公司^[54]的一篇专利介绍了一种用于 α -烯烃气相聚合的装置(如图 6)所示,在两个相连的聚合反应区内进行气相聚合。在催化剂存在下,将一种或多种 α -烯烃加入聚合反应区中进行聚合反应,聚合物在快速流化条件下流经第一聚合反应区,然后进入第二聚合反应区,在自身重力作用下呈稠密状流过第二聚合反应区,然后重新进入第一区,两个聚合反应区之间建立一个聚合物的循环过程。这个新奇的方法既可以使用气相法聚合烯烃,同时单位反应器容积的产量明显提高,解决了当前流化床技术存在的如反应中产生的热量难以去除的问题。

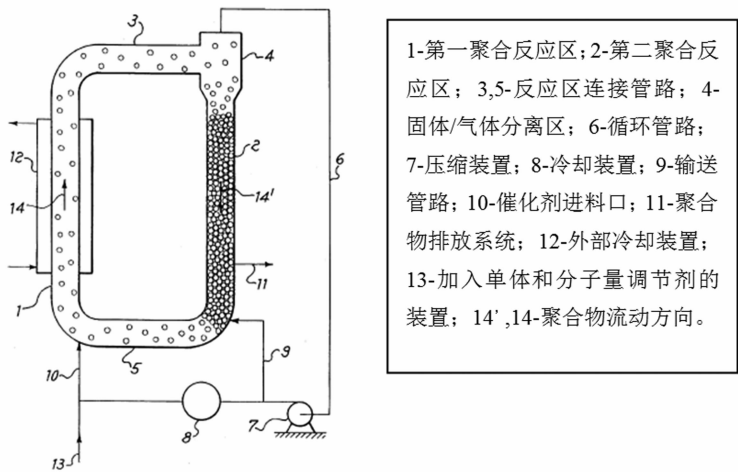


图 6 气相聚合反应装置^[54]
Figure 6 A gas-phase polymerization zone^[54]

3 结论和展望

早期的 Ziegler-Natta 催化体系由于催化活性低、等规度低(小于 95%),合成的聚丁烯 *i*PB 综合性能不佳,特别影响聚丁烯管材的耐压能力,因此早期聚合工艺中包含催化剂萃取工序和无规物分离工序。Huels 工艺是早期聚丁烯生产的代表性工艺。均相的液相本体法合成 *i*PB 时,由于没有惰性溶剂的存

在,聚合工艺简单,生产效率高,但由于聚合物溶解于单体中,限制了聚合反应的转化率。Basell 的液相本体法新工艺是目前 *i*PB 生产的代表性工艺,采用高活性 Ziegler-Natta 催化剂,无催化剂萃取工序及挤出机脱挥发份工序,从而大大降低了投资和操作成本。非均相的液相本体法,不采用惰性溶剂,因聚合物悬浮在液相丁烯-1 单体中,可直接通过单体闪蒸,实现聚合物的干燥与包装,因此聚合工艺简单,生产效率高,具有很高的工业应用价值。气相聚合虽有更好的操作灵活性,但由于聚丁烯极易溶解于丁烯单体中及丁烯-1 单体对于烃类溶剂有更好的亲和性,因此聚合物的粘连会导致设备无法长期稳定运行。

近几十年来,国内外投入了大量的人力物力研究聚丁烯-1 的合成技术及其催化剂体系,美国、欧洲、日本等发达国家早在 20 世纪 60~70 年代已经实现聚丁烯-1 的大规模工业化生产及应用。我国的聚丁烯-1 产业正处于起步阶段,面对我国巨大的管材市场容量及石油碳四资源的综合利用,开展高等规聚丁烯-1 的合成的催化剂体系及聚合工艺的研究,开发具有自主知识产权的 H-*i*PB 的关键合成技术,具有重要的理论和实际意义。

参考文献:

- [1] Luciani L, Seppala J, Lofgren B. Prog Polym Sci, 1988, 13(1): 37~62.
- [2] Galli P, Vecellio G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42(3): 396~415.
- [3] Natta G, Pasquon I, Zambelli A, Gatta G. J Polym Sci, 1961(51): 387~398.
- [4] Rosen M K, Mason C D. USP, 3580898. 1971-03-25.
- [5] Stamicarbon B V. USP, 3944529. 1976-01-16.
- [6] Ethylene Plastique. USP, 3907761. 1975-09-23.
- [7] Yamawaki T, Knodo M, Imabayashi H. EP, 0294767A1. 1988-12-14.
- [8] Montell Technology Company. WO, 99/45043. 1999-09-10.
- [9] 洪晟构, 朴珉圭, 金德经, 黄锡重. 中国专利, 1590417A. 2005-03-09.
- [10] Vitale G, Morini G, Cecchin G. USP, 6998458B2. 2006-02-14.
- [11] 黄宝琛, 郑保永, 姚薇, 马少勇, 邵华锋, 崔颜英, 赵永仙, 王国华. 中国专利, 200710013587. X. 2009-05-20.
- [12] 刘宾元, 任合刚, 杨敏, 任笑飞, 白鹏, 吴之禄, 王岩吉. 中国专利, 101914172A. 2010-12-15.
- [13] 贺爱华, 王超. 中国专利, 103288993A. 2013-09-11.
- [14] Resconi L, Camurati I, Malizia F. Macromol Chem Phys, 2006, 207(24): 2257~2279.
- [15] Basell Polyolefine. WO, 02/100908A1. 2002-12-19.
- [16] Basell Polyolefine. WO, 2004/099269A2. 2004-11-18.
- [17] 江云涛, 许春生, 邵华锋, 姚薇, 黄宝琛. 合成橡胶工业, 2009, 32(1): 8~11.
- [18] 许春生, 邵华锋, 姚薇, 黄宝琛. 现代塑料加工应用, 2009, 21(6): 20~23.
- [19] 许春生, 邵华锋, 姚薇, 黄宝琛. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(5): 44~46.
- [20] 许春生, 邵华锋, 姚薇, 黄宝琛. 合成橡胶工业, 2010, 33(4): 281~284.
- [21] Edwards R W, Francis A W, Eichenbaum R, Ringelman R E, William W. USP, 3362940. 1968-01-09.
- [22] Continental Oil Company. EP, 0006968. 1979-03-01.
- [23] Phillips Petroleum Company. EP, 0002522. 1978-12-13.
- [24] Golembeski N M, Jorgensen R J, Cleland R D, Noshay A. USP, 4503203. 1985-03-05.
- [25] Kudinovaa O I, Krashenninnikov V G, Samoilenko A A, Ladygina T A, Novokshonova E S, Rybakova L F. Kinet Catal, 2013, 54(5): 566~571.
- [26] Huang Q G, Zhu F M, Wu Q, Lin S A. Polym Int, 2001, 50(1): 45~48.
- [27] Asanuma T, Nishimori Y, Ito M, Uchikawa N, Shiomura T. Polym Bull, 1991, 25(5): 567~570.
- [28] 姚薇, 黄宝琛, 邵华峰, 贺爱华, 赵永仙, 刘晨光. 中国专利, 201010139360. 2013-06-12.
- [29] Dino B, Friedeike M, Fabrizio P, Silvia T M, Gianni V, Giampiero M, Anteo P. EP, 1805231A1. 2007-07-11.
- [30] 赵永仙, 王吉辉, 姚薇, 黄宝琛. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 56~58.
- [31] 毕福勇, 姚薇, 黄宝琛, 赵永仙. 合成橡胶工业, 2007, 30(5): 338~342.
- [32] 贺爱华, 姚薇, 黄宝琛, 王日国, 宋景社. 合成橡胶工业, 1999, 22(2): 98~100.
- [33] 姚薇, 贺爱华, 黄宝琛, 王日国, 宋景社. 合成橡胶工业, 1999, 22(3): 159~162.

[34] 姚薇, 孟凡旭, 盛海波, 贺爱华, 黄宝琛. 合成橡胶工业, 2002, 25(6): 354~356.

[35] Huang Q G, Wu Q, Zhu F M, Lin S A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001(39): 4068~4073.

[36] Rubin, I. D. Poly(1-butene)—Its Preparation and Properties. Gordon & Breach: New York, 1968.

[37] 王军. 聚丁烯-1 膜用材料的探索研究. 青岛: 青岛科技大学, 2009.

[38] Vitale G, Morini G, Cecchin G. USP, 6998458B2. 2006—02—14.

[39] Resconi L. USP, 7074864B2. 2006—07—11.

[40] 王星凯, 任宝来, 刘晨光. 塑料工业, 2012, 40(6): 20~23.

[41] 刘晓哈, 刘晨光, 姚薇, 黄宝琛. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 51~54.

[42] 吴念,代占文. 塑料制造, 2008, (12): 90~95.

[43] Sun B Y, Cui L, Jiang X B, Jiang B Y, Yao W, He A H. Chin J Poly Sci, 2014, 32(5): 633~639.

[44] 贺爱华,黄宝琛,姚薇,邵华峰,刘晨光. 中国专利, 2010101981213. 2013—07—03.

[45] He A H, Zheng W P, Shi Y W, Liu G Q, Yao W, Huang B C. Polym Int, 2012, 61(10): 1575~1581.

[46] Natta V G, Corradini P, Bassi B J. Makromol Chem Phys, 1956, 21(1): 240~244.

[47] Montedison. EP, 0045977B2. 1982—02—17.

[48] Himont Incorporated. USP, 4971937. 1990—10—20.

[49] Tachikawa M, Ueki S, Sakuma M, Miyazaki M. USP, 5037908. 1991—08—06.

[50] Kaminsky W, Kulper K, Brintzinger H H, Wild F R W P. Angew Chem Int Ed, 1985, 24(6): 507~508.

[51] Frese A. USP, 3678023. 1972—06—18.

[52] George K F. USP, 4370456. 1983—01—25.

[53] 特弗南·杰里, 富尔米南·汉努, 苏尔麦基·瑟卡莉莎, 索德伯格·塔佳. 中国专利, 1032172A. 1989—04—05.

[54] Govoni G, Rinaldi R, Covezzi M, Galli P. USP, 5698642. 1997—11—16.

Progress of the Synthesis Technology of High Isotactic Polybutene-1

SUN Bao-yu, HE Ai-hua *

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: High isotactic polybutene-1 was well known for its excellent properties. The catalytic features and the composites of Ziegler-Natta catalysts and metallocene catalysts used for the synthesis of high isotactic polybutene-1(H-iPB) were reviewed. The polymerization processes including slurry polymerization, liquid bulk polymerization (homogeneous phase and heterogeneous phase), and vapor polymerization for H-iPB synthesis were introduced in detail. The features of those three polymerization processes, especially the advantages and disadvantages of liquid bulk polymerization process were illustrated. The development tendency of high isotactic polybutene-1 polymerization process in future was pointed out.

Key words: High isotactic polybutene-1; Slurry polymerization; Liquid bulk polymerization; Vapor polymerization