

聚烯烃合金的研究进展(I) —— 聚合催化剂和聚合工艺技术进展

姜柏羽¹, 贺爱华^{1*}, 刘振学²

(1. 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/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 青岛 266042; 2. 黄河三角洲京博化工研究院有限公司, 滨州 256500)

摘要:聚烯烃合金以其优异的综合性能, 得到了日益广泛的关注和研究。本文从聚合催化剂体系和聚合工艺技术角度出发, 系统地综述了聚烯烃催化剂体系的发展历程及聚烯烃合金的制备工艺技术。特别介绍了基于反应器颗粒技术的聚合工艺特点, 重点关注了 Spheripol 工艺、Catalloy 工艺、Spherizone 工艺等工艺技术。以第四代 Ziegler-Natta 催化剂为基础的反应器颗粒技术和以复合催化剂为基础的多催化剂反应器颗粒技术是聚烯烃新材料未来的发展方向。

关键词:聚烯烃合金; 工艺; 反应器颗粒技术

引言

聚烯烃材料是合成树脂的一种, 也是现代生活中人们最常用的聚合物产品之一。聚烯烃材料主要包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚丁烯-1(PB-1)等, 具有性价比高、力学性能优异、热性能稳定等特点^[1]。我国是聚烯烃材料的消费大国, 特别是 2014 年起原油价格的回落, 对聚烯烃的生产和应用带来有利的影响。

早在上个世纪, Natta 等就已经开始了聚烯烃的改性研究, 力求降低生产成本, 拓宽应用范围。50 年代首次合成出聚烯烃, 之后经历了共聚(60 年代)、共混(70 年代)、复合(80 年代)等一系列改性, 直到 1982 年, Montell 公司开发了反应器颗粒技术(Reactor Granule Technology, RGT)^[2], 从而合成了聚烯烃合金, 该技术是 Ziegler-Natta 催化剂发展史上的一次伟大突破, 为之后新型聚烯烃材料的发展开辟了道路^[3,4]。

1 催化剂体系的发展

上个世纪 50 年代属于 Ziegler-Natta 催化剂的探索发现时期, 之后人们一直在致力于催化剂的改性研究, 如图 1 所示, 旨在制备具有高活性、高立构规整性以及自由调控聚合物结构与性能要求的催化剂^[5]。

1.1 烯烃聚合催化剂体系的发展

1953 年, Ziegler^[6]采用 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 催化乙烯常压聚合, 成功合成了高密度聚乙烯, 1954 年, Natta^[7]采用 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化剂首次合成出了全同聚丙烯, 第一代 Ziegler-Natta 催化剂也由此产生。为了提高聚丙烯的立构规整性及催化活性, Ziegler-Natta 催化剂之后经历了第二代(引入给电子体)^[8]、第三代(载体化)^[9~11]。第二代催化剂由于向催化体系中加入了给电子体, 使得催化剂的立构规整性得到

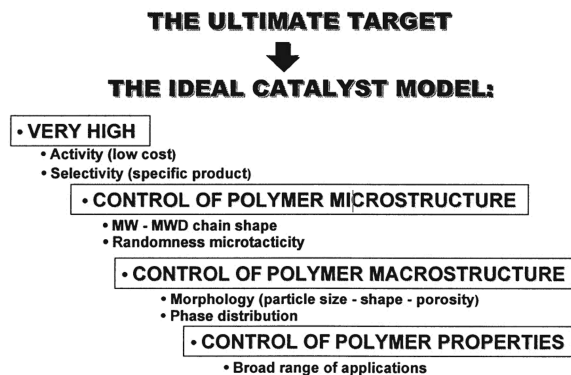
10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.11.002

收稿: 2015-04-14; 修回: 2015-05-12;

基金项目:国家 973 计划 Grant No. 2015CB654700(2015CB654706), 国家科技支撑计划重点项目课题(2011BAE26B05), 国家自然科学基金项目(21174074, 51473083), 山东省自然科学基金(JQ201213);

作者简介:姜柏羽(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.

图 1 “理想催化剂”模型^[5]Figure 1 The “ideal catalyst” model^[5]

了改善,但是相比于第一代催化剂来说,其立构规整性只是提高了数倍,并没有得到质的改善,因此生产过程中仍然需要后处理工艺,工序繁琐。随着人们对 Ziegler-Natta 催化剂的深入研究,发现以 MgCl_2 作为载体时,催化活性最高,再通过引入给电子体的方式提高聚合产物的立构规整性,这样就满足了催化剂的高活性和高立构规整性的需求,省去了生产过程中的后处理工序,提高了生产效率,也为今后聚烯烃合金催化剂的出现和发展指明了方向。

1.2 聚烯烃合金催化剂体系的发展

在第三代催化剂之后,由于催化剂的活性和立构规整度都达到了一个较高的水平,人们开始着眼于聚合物的结构、形态与性能调控,从而诞生了第四代催化剂(球形化)。第四代催化剂是在第三代基础上开发出来的,这一代催化剂的突出特点是生产的聚合物形态好(球形)。第四代催化剂不仅大幅度提高了聚合物等规度和催化活性,同时实现聚合物颗粒形态的控制,无需造粒,极大地提高了生产效率^[12]。目前应用到聚烯烃合金合成中的所谓的“反应器颗粒”技术就是以第四代催化剂为基础的^[13],即以 MgCl_2 为载体的球形多孔催化剂催化烯烃单体聚合,得到完全复制催化剂形态的聚合物粒子,该粒子也具有球形多孔的结构,可作为微反应器,在下一级聚合中,进行一种或多种烯烃单体的聚合,从而生成聚烯烃釜内合金^[14,15]。20 世纪 80 年代初期 Kaminsky 和 Sinn 等^[16]开发了第五代茂金属催化剂,可使乙烯、丙烯等烯烃的聚合活性大幅度提高,并且具有优异共聚性能及催化调控性能,这是传统 Ziegler-Natta 催化剂所不具备的,但是茂金属催化剂成本太高,很难实现工业化。基于此又发展了第六代复合催化剂^[17,18],该催化剂是由 Ziegler-Natta 催化组分和茂金属催化剂组分组成,在聚合过程中,Ziegler-Natta 组分在第一步聚合中起作用,控制良好的聚合物形态,第二步聚合利用茂金属催化剂可以进行分子设计的特点,可以有目的地调节聚合物合金的结构与性能,复合催化剂技术即所谓的“多催化剂反应器颗粒”技术^[19]。

2 聚烯烃合金的聚合工艺技术进展

2.1 基于传统 Ziegler-Natta 催化剂体系的聚合工艺

随着人们对 Ziegler-Natta 催化剂体系的理解和掌握,一系列的聚烯烃生产工艺技术随之诞生,包括 Spheripol、Hypol、Unipol、Novolen、Catalloy 工艺等,本文主要介绍以第四代催化剂为基础的聚丙烯合金的合成工艺:Spheripol 工艺(1982 年)、Catalloy 工艺(1990 年)^[20]。

2.1.1 Spheripol 工艺 Spheripol 工艺现属 Basell 公司所有,在 1982 年实现工业化,主要用来生产高抗冲聚丙烯合金。如图 2 所示,Spheripol 工艺由两段聚合组成,首先液相丙烯在一到两组的环管反应器中本体聚合,一般来说都是选用两组环管反应器,因为这样可以使催化剂颗粒的停留时间分布变窄,一段聚合结束之后,液相丙烯/聚合物的悬浮物迅速闪蒸为气相/固体状态。然后将固态聚丙烯颗粒转移到二段气相流化床反应器中进行乙丙共聚,从而得到高抗冲聚丙烯合金。产物无需造粒,直接出厂。

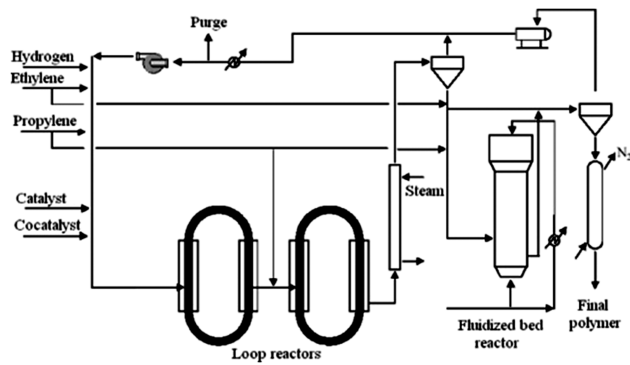


图 2 Spheripol 工艺流程图^[21]

Figure 2 The flow chart of Spheripol process^[21]

Spheripol 反应器结构简单,生产成本低。聚合工艺由于采用了反应器颗粒技术,可以利用球形催化剂来控制聚合物的形态,生产出的聚烯烃产物形态规则。而且采用特殊的环管反应器,有利于体系放热。环管反应器内的聚合物在轴流泵的高速搅拌下分散均匀,催化剂体系也能够均匀分布,产物不易粘壁^[22]。

2.1.2 Catalloy 工艺 紧接着,在 Spheripol 工艺之后,Montell 公司发明了 Catalloy 聚合工艺^[23],Cattalloy 工艺可以说将 RGT 运用到了极致,工艺流程如图 3 所示。该工艺的设计理念是采用多级聚合工艺,以高孔隙率的 $MgCl_2$ 负载的 Ziegler-Natta 催化剂作为颗粒反应器,既利用了复制效应,又利用了多孔性的效果,特别还利用了球形和多孔催化剂颗粒承载大量良好分散的橡胶组分的能力。

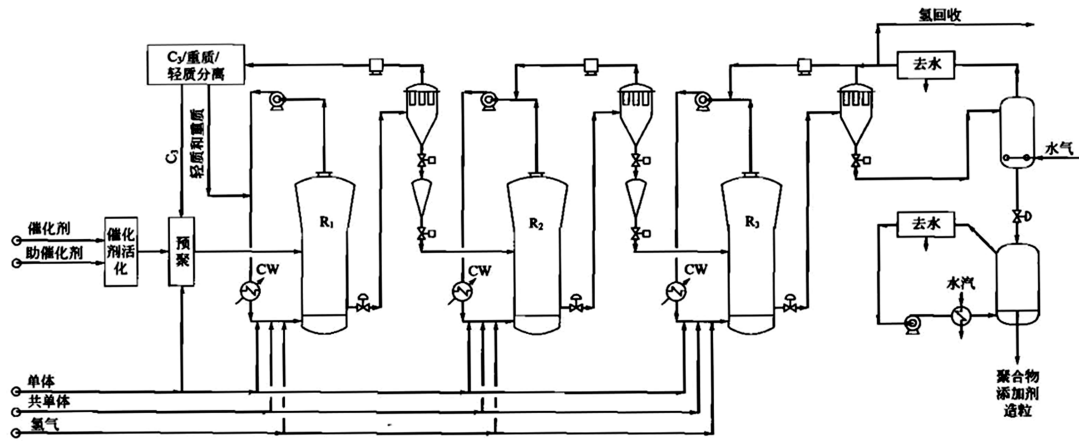


图 3 Catalloy 工艺流程图^[24]

Figure 3 The flow chart of Catalloy process^[24]

Catalloy 工艺包含预聚合和共聚合,预聚合为丙烯单体的均聚,共聚合采用气相流化床反应釜,为多个流化床反应器的串联,预聚合生成的聚丙烯颗粒输送到第一流化床反应器,同时向第一反应器通入单体、共聚单体和氢气,聚丙烯颗粒上的活性中心引发共聚合,得到聚丙烯合金颗粒可先后在第二及第三流化床反应器实施共聚合,从而制备聚丙烯合金材料,采用三个独立的反应器系统,可以提供反应组成灵活调节的最大化。最后,聚合物产品经过汽提和干燥处理,送入挤出造粒单元。虽然 Catalloy 工艺流程较复杂,但是结合独特的反应器颗粒技术,该工艺可以灵活地设计生产满足现在市场以及未来市场需要的特殊组成的聚合物产品^[25,26]。

2.2 基于复合催化剂体系的聚合工艺

在充分理解了 RGT 以后,人们开始致力于研究开发新型的工艺技术。并且成功将传统的 Ziegler-

Natta 催化剂和茂金属催化剂相结合,从而开发出了第六代复合催化剂,进而开发了用于烯烃聚合的多催化剂反应器颗粒技术(Multicatalyst Reactor Granule Technolgy, MRGT)^[27]。

2.2.1 多催化剂反应器颗粒技术(MRGT) Montell 公司研制开发了多催化剂反应器颗粒技术^[28]。所谓多催化剂反应器颗粒技术,是指采用复合催化剂,在能提供多孔反应床的球形颗粒中引发烯烃聚合的技术。通常第一步聚合是通过活化负载钛(Ti)催化剂来实现,一段丙烯的均聚合可以控制聚合物形态,在下一步聚合中,使负载 Ti 系催化剂失活,加入茂金属催化剂,从而利用茂金属催化剂可以进行分子设计的特点,有目的地调节聚合物合金的组成与性能^[19]。但是 MRGT 由于催化剂的分散问题,很难实现工业化。中国科学院化学研究所董金勇等根据此缺点改进了 MRGT,开发了 CMRGT(Chinese multicatalyst reactor granule technology)。CMRGT^[18]采用的复合催化剂是直接由 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂组成的,所以在聚合的过程中不需要分段加入两种催化剂,有效解决了分散问题,该催化剂呈球形颗粒形态,最终得到的聚合物颗粒也呈球形形态。

2.2.2 Hivalloy 工艺 原 Himont 公司利用复合催化剂体系,开发了 Hivalloy 工艺。该工艺利用第四代催化剂的特性,在制备的多孔性聚丙烯颗粒中负载上了其它催化体系,继而和其它烯烃单体或非烯烃单体进行气相或悬浮聚合,从而得到一种新型的聚烯烃合金^[29]。

Hivalloy 工艺采用的多孔聚烯烃颗粒具有非常高的比表面积和反应活性,为非烯烃的聚合提供一个非常良好的反应条件,使在聚烯烃母体上引入并聚合非烯烃单体成为可能。

采用 Hivalloy 工艺可以生产出用极性和非极性单体改性的聚烯烃材料,如图 4 所示,产品兼具烯烃和非烯烃的特性,具有其它工艺生产的工程材料没有的优越性能,所以该工艺具有极大地潜力。

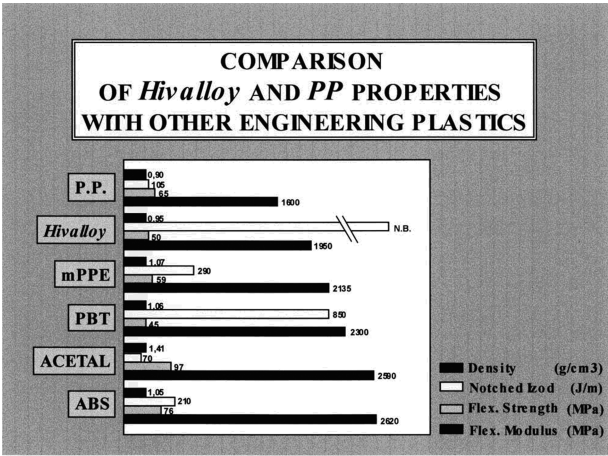


图 4 Hivalloy、PP 和其它工程塑料的性能对比^[20]

Figure 4 Comparison of Hivalloy and PP with other engineer plastics^[20]

2.3 基于多区反应器的聚合工艺

2.3.1 Spherizone 工艺 Montell^[30,31]公司在 1996 年开发研制了多区循环反应器,如图 5a 所示。聚合物在两个聚合环境不同的反应器中连续循环,最终得到如图 5b 所示的颗粒结构^[20]。之后,Basell 公司依据多区循环反应器技术开发出了 Spherizone 聚合工艺,该工艺运用的气相反应器,由两个相互连接的立式反应管组成。在加入催化剂和单体之后进行聚合反应,聚合物以快速流化状态流经稀相提升管,然后在自身的重力作用下流经浓相下降管,如此重复,在两个反应区之间建立起聚合循环过程。

通过 Spherizone 聚合工艺有效解决了物料停留时间分布的问题,可以生产出颗粒结构均匀的聚合物,这是由多区循环反应器技术的特殊生长机理所决定的,只要使循环速率足够快,那么聚合物循环一次的时间就会远小于聚合物颗粒的平均停留时间,这样就有效消除颗粒在不同反应器中停留时间不同而导致的差异^[32]。另外,还可以生产出宽分子量分布的聚烯烃,因为在两个反应器中,作为分子量调节剂的

氢气浓度差异较大,在两个反应器中可以得到分子量不同的聚合物,而聚合物粒子在两个反应器中重复循环,从而得到宽分子量分布的聚烯烃材料,这样就有效调节了聚合物力学性能与加工性能之间的关系^[33]。

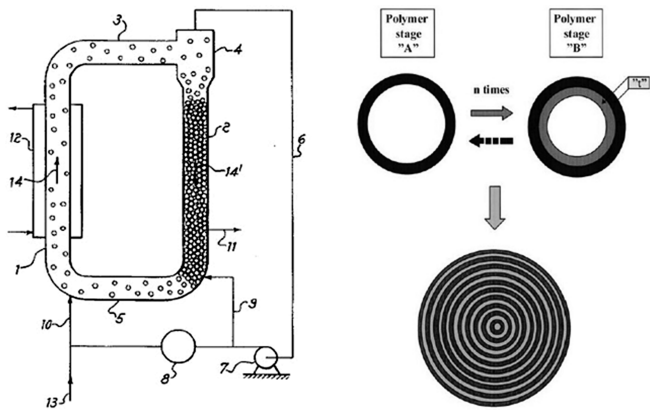


图 5 多区循环反应器装置(a)和其生成的聚合物颗粒结构(b)^[20,30,31]

Figure 5 The equipment of multizone circulating reactor technology (a) and the polymer granule structure (b)^[20,30,31]

2.3.2 序贯聚合工艺 浙江大学范志强等^[34~40]模拟 Spherizone 工艺开发出了一种多段序贯聚合合法生产聚丙烯/乙丙橡胶釜内合金的工艺。该方法采用先预聚,然后是丙烯淤浆均聚,接着是气相乙丙共聚,和丙烯气相均聚,其中乙丙共聚合和丙烯气相均聚反复切换,工艺流程如图 6 所示。根据此方法制备的 PP/EPR 反应器合金,一方面由于采用了持续较短时间的丙烯均聚合及乙丙共聚合、并多次交替进行的聚合工艺,使得乙丙共聚物能够更加均匀地分散在聚丙烯基体中,所制备的聚烯烃合金同时具有较高的弯曲模量和很高的抗冲击强度。另一方面,由于这种工艺下得到的合金粒子内含有较多的细孔,单体较易扩散到粒子内部进行聚合反应,有利于提高反应器和催化剂利用率,降低生产成本^[41]。该方法可制备高含量的嵌段共聚物组分,从而调节聚烯烃材料的性能,是未来高性能聚烯烃材料的发展方向。

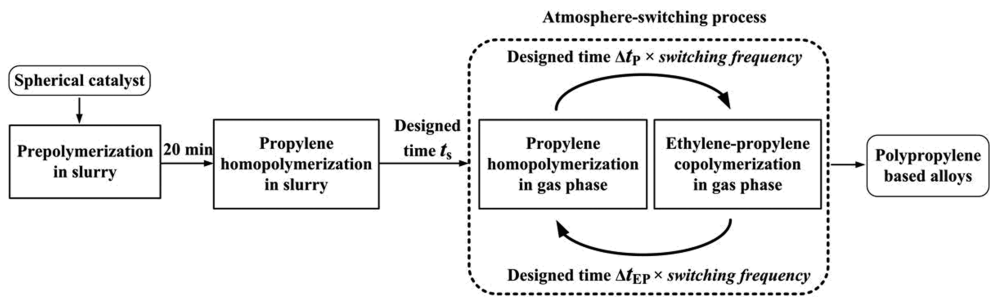


图 6 序贯聚合工艺流程图^[38]

Figure 6 The flow chart of multi-stage sequential polymerization process^[38]

3 结论和展望

基于传统的 Ziegler-Natta 催化剂的 Spheripol、Catalloy 工艺通过两段聚合工艺的実施制备聚丙烯合金,工艺相对简单,是目前工业上广泛应用的聚合技术。MRGT 工艺采用 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂分别实施两段聚合,期望能更好调控共聚物的性能,但由于催化剂的分散问题,未实现工业化。基于多区反应器的 Spherizone 和序贯聚合工艺利用两个反应器的重复循环作用,颗粒结构均匀,材料性能更优异,且有效调节了聚合物力学性能与加工性能之间的关系,因此非常有发展前景。

随着科技的发展和人类生活水平的提高,通过聚合手段实现材料的高性能化已成为材料发展的趋势。聚烯烃合金通过釜内聚合直接制备兼具多种组分的材料,是聚烯烃高性能化的一个方向。未来聚烯烃合金的创新很有可能会在催化剂体系及聚合工艺体系里体现。

参考文献:

- [1] 吕英莹,胡友良. 化工进展, 2005, 24(8): 825~832.
- [2] Galli P. Prog Polym Sci, 1994, 19(6): 959~974.
- [3] Galli P. Macromol Symp, 1994, 78(1): 269~284.
- [4] Galli P. Macromol Symp, 1996, 112(1): 1~16.
- [5] Galli P, Vecellio G. In Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization. Berlin Heidelberg: Blom R, Follestad A, Rytter E, Tilsted M, Ystenes M, 2001, 169~195.
- [6] Ziegler K, Holzkamp E, Breil H, Martin H. Angew Chem, 1955, 67(19~20): 541~547.
- [7] Natta G. Angew Chem, 1956, 68(12): 393~403.
- [8] Solvay. FP 2130231, 1972.
- [9] Montedison. USP 4107413, 1978.
- [11] Montecatini. USP 4107414, 1978.
- [12] Montedison. USP 4115319, 1978.
- [13] Galli P, Haylock J C. Prog Polym Sci, 1991, 16(2/3): 443~462.
- [14] Galli P. Prog Polym Sci, 1994, 19(6): 959~974.
- [15] Galli P, Haylock J C. Macromol Chem, Macromol Symp, 1992, 63(1): 19~54.
- [16] 胡徐腾,李振宇,牛慧,董金勇. 石油化工, 2006, 35(5): 405~410.
- [17] Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J, Woltd R. Angew Chem Int Ed Eng, 1980, 19(5): 390~392.
- [18] Montell technology company. USP 5648422, 1997.
- [19] 中国石油天然气股份有限公司. 中国专利. 200510134356. 5, 2007.
- [20] Du J, Niu H, Dong J Y, Dong X, Han C C. Adv Mater, 2008, 20(15): 2914~2917.
- [21] Galli P, Vecellio G. Prog Polym Sci, 2001, 26(8): 1287~1336. [22] Urdampilleta I, González A, Iruin J J, Cal J C, Asua J M. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(12): 4178~4187.
- [23] Kittilsen P, McKenna T F. J Appl Polym Sci, 2001, 82(5): 1047~1060.
- [24] Montedison S P A. USP 4521566, 1985.
- [25] 帕斯奎尼. 聚丙烯手册. 胡友良译. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2008, 301.
- [26] 佟翠艳. 高性能聚烯烃的微结构研究. 长春: 东北师范大学博士学位论文, 2008.
- [27] 杜威,姜涛,宁英男. 石油化工, 2008, 37(1): 191~197.
- [28] Collina G, Pelliconi A, Sgarzi P, Sartori F, Baruzzi G. Polym Bull, 1997, 39(2): 241~247.
- [29] Galli P, Collina G, Sgarzi P, Baruzzi G, Marchetti E. J Appl Polym Sci, 1997, 66(9): 1831~1837.
- [30] 王晓峰. 多段序贯聚合法调控 PP/EPR 反应器合金的结构与性能. 杭州: 浙江大学硕士学位论文, 2006.
- [31] Montell technology company. WP 9611218, 1996.
- [32] Montell technology company. WP 0002929, 2000.
- [33] 吴钢良. 多区循环反应器丙烯聚合与模拟分析. 杭州: 浙江大学硕士学位论文, 2011.
- [34] Covezzi M, Mei G. Chem Eng Sci, 2001, 56(13): 4059~4067.
- [35] Tian Z, Gu X P, Wu G L, Feng L F, Fan Z Q. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(1): 5992~5999.
- [36] Tian Z, Gu X P, Wu G L, Feng L F, Fan Z Q, Hu G H. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(5): 2257~2270.
- [37] Dong Q, Wang X F, Fu Z S, Xu J T, Fan Z Q. Polymer, 2007, 48(20): 5905~5916.
- [38] Li Y, Xu F T, Dong Q, Fu Z S, Fan Z Q. Polymer, 2009, 50(21): 5134~5141.
- [39] Tian Z, Gu X P, Feng L F, Fan Z Q, Hu G H. AIChE J, 2013, 59(12): 4468~4473.
- [40] Mehtarani R, Fu Z S, Fan Z Q, Tu S T, Feng L X. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(38): 13556~13563.
- [41] Mehtarani R, Fu Z S, Tu S T, Fan Z Q, Tian Z, Feng L F. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(29): 9775~9782.
- [42] 扬子石油化工股份有限公司. 中国专利. 200610161663. 7, 2007.

Research Progress of Polyolefin Alloys (I)

——Progress on Polymerization Catalysts and Processes

JIANG Bai-yu¹, HE Ai-hua^{1*}, LIU Zhen-xue²

(1. *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;*

2. Chambroad Chemical Industry Research Institute Co., Ltd, Binzhou 256500, China)

Abstract: Polyolefin alloys have attracted lots of attentions due to its excellent comprehensive properties. In this paper, polymerization progresses of polyolefin alloys were reviewed systematically from the aspects of catalyst systems and polymerization processes. The features of polymerization processes of polyolefin alloys were illustrated briefly. Typical polymerization processes based on the reactor granule technology, such as Spheripol process, Catalloy process and Spherizone process, were discussed in detail. It was noted that development of novel polyolefin materials based on the reactor granule technology from the 4th generation catalyst and the multicatalyst reactor granule technology from the two-component catalyst technology will be the researching direction in the future.

Key words: Polyolefin alloys; Process; Reactor granule technology