

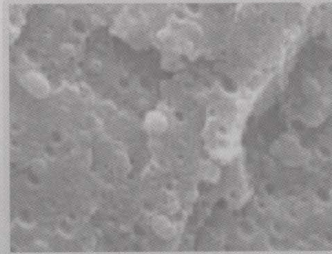
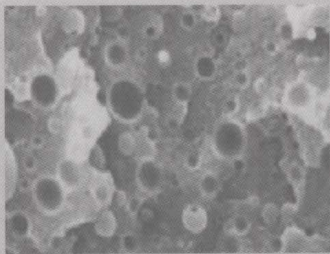
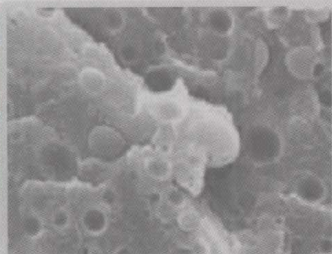
JUBINGXI

GAIXING JI PEIFANG

# 聚丙烯

杨明山 编著

# 改性及配方



化学工业出版社

JUBINGXI  
GAIXING JI PEIFANG

# 聚丙烯 改性及配方

杨明山 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书针对塑料工业的发展方向,从化学改性、填充与增强改性、共混改性、功能化与精细化等方面系统介绍了聚丙烯的改性工艺,并列举了聚丙烯新材料的配方实例与应用,具有很强的指导性和实用性。本书适合从事聚丙烯改性研究、生产的技术人员及管理人员阅读。

#### 图书在版编目(CIP)数据

聚丙烯改性及配方/杨明山编著. —北京:化学工业出版社, 2009.1  
ISBN 978-7-122-03840-1

I. 聚… II. 杨… III. ①聚丙烯-改性②聚丙烯-配方 IV. TQ325.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第154721号

责任编辑:白艳云 李胤  
责任校对:李林

文字编辑:林丹  
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印刷:北京云浩印刷有限责任公司  
装订:三河市宇新装订厂  
850mm×1168mm 1/32 印张15 $\frac{1}{4}$  字数424千字  
2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

## 前 言

随着工农业的快速发展，国民经济各行业对材料的需求大大加快，这不仅表现在需求量上，同时也表现在对性能的需求上，即随着各种产品品质的提高，其对所用材料的性能要求也随之提高。因此对材料本身性能提高的研究是科技工作者正在进行大力研究的课题。正是由于对新材料研究的力度加大，所以具有崭新性能的新材料层出不穷，发展很快。因此新材料产业充满着无限的发展前景和商机，是各国都在大力发展的产业之一。

塑料是新材料发展的重要内容，其重要性已被大家认识。因此，塑料新材料的开发与发展得到迅速发展，特别是工程塑料、功能塑料、精细化塑料更是以惊人的速度发展。据统计，2007年世界塑料总产量已达2.5亿吨，近十年总的年均增长率达5.5%，其中聚丙烯塑料达到4000万吨，占塑料总量的15%以上，为第二大塑料品种，仅次于聚乙烯。我国塑料工业发展速度也很快，近十年的年均增长率达10%以上。从产品结构中可以看出，农用塑料和日用品塑料占我国塑料消费量的一半以上，而这些塑料制品对材料的性能要求不高，技术含量低，附加值低。所以我国目前也正在调整塑料产业结构，向高技术含量、高附加值产品转移。其中，随着汽车、家电、信息通信、交通运输的快速发展，对高性能塑料材料的需求急剧加大。针对这一情况，加大开发、生产高性能塑料新材料是目前我国塑料工业结构调整的重要内容。

据统计，目前国内汽车、家电、通信、高档工具等各种改性塑料专用料的需求量很大。首先是汽车工业特别是轿车工业对塑料专用料的需求较大。每辆汽车用塑料量约占整个车身重量的15%左右。2007年我国汽车总产量达800万辆以上，对改性塑料专用料的需求量将达100万吨以上；其次是家电，目前在各种家电产品中都使用了塑料专用料，如冰箱、冷柜、洗衣机、空调器、电风扇以及众多小家电等，预计对各种塑料的需求量达100万吨，其中改

性专用料约需 50 万吨；第三是通信以及计算机等高端产品，随着通信业的发展，移动电话的用量急剧增加。2007 年手机消费量达 3.5 亿部，则需塑料专用料达 15 万吨；电脑及笔记本电脑对塑料专用料的需求将达 30 万吨，总计约 45 万吨；第四是各种电动工具对改性塑料专用料的需求约 10 万吨左右。第五是其它行业对改性塑料的需求量约 20 万吨左右。因此我国对各种改性塑料专用料的总需求量在 2007 年达 240 万吨以上。这其中，改性聚丙烯的需求量占 1/3，即达 80 万吨以上，是改性塑料中应用量最大的品种，所以占有重要的地位。

本书采用循序渐进的手法让读者理解聚丙烯塑料改性的原理和工艺，利用大量的实际应用例子来加深读者对塑料改性的理解，并投入应用。本书首先从第 1 章“聚丙烯的制备、结构与加工”着手，使读者对聚丙烯的基本知识有一个简要而系统的了解。然后对聚丙烯塑料化学改性新材料的原理和设备进行了详细的论述（第 2 章），第 3 章论述了聚丙烯填充与增强改性新材料的制备原理和工艺设备，第 4 章论述了聚丙烯共混改性新材料的制备原理和工艺路线，第 5 章详细论述了聚丙烯功能化和精细化新材料的制备原理和工艺，使读者在了解基本知识和原理后进入实用阶段。第 6 章（最后一章）对现在在国民经济各行业大量应用的聚丙烯改性新塑料进行了详细的改性论述，同时加入了大量的应用实例，使读者阅读后马上能在实际中应用。本书的最大特点是系统性强和实用性强，总结了作者 20 多年的塑料改性经验，加入了作者在研发和产业化中投入实际应用的实用配方和工艺，特别是在家电、汽车、电子等领域的实际应用实例。本书主要针对塑料改性生产厂的工程技术人员以及管理人员使用，也适用家电、汽车、电子、通信等行业的工程技术、设计人员参考，同时适用于高等学校高分子材料专业高年级学生及老师使用。

在本书的编著过程中，作者的学生何杰（硕士研究生）、刘阳、陈俊等给予了极大帮助，在此表示感谢。书中有不当之处，敬请同仁批评指正！

杨明山

2008 年 9 月于北京

# 目 录

<b>第 1 章 聚丙烯树脂的制备、结构与加工</b> .....	1
1.1 聚丙烯的制备 .....	2
1.1.1 聚丙烯聚合工艺特点 .....	2
1.1.2 溶剂聚合法 .....	3
1.1.3 液相本体法 .....	6
1.1.4 气相本体法 .....	7
1.1.5 液相-气相联合法 .....	9
1.1.6 几种生产工艺比较 .....	11
1.2 聚丙烯的结构与性能 .....	11
1.2.1 聚丙烯链的立体结构 .....	11
1.2.2 聚丙烯的晶体结构 .....	12
1.3 聚丙烯的加工 .....	18
1.3.1 聚丙烯的加工流变性 .....	19
1.3.2 聚丙烯的注射成型 .....	22
1.3.3 聚丙烯的挤出成型 .....	24
1.3.4 聚丙烯的热成型 .....	44
参考文献 .....	47
<b>第 2 章 聚丙烯化学改性新材料</b> .....	48
2.1 聚丙烯化学改性原理 .....	48
2.1.1 概述 .....	48
2.1.2 接枝共聚改性 .....	48
2.1.3 嵌段共聚改性 .....	52
2.2 聚丙烯共聚改性新材料 .....	55
2.2.1 聚丙烯聚合催化剂的发展 .....	55
2.2.2 立构嵌段共聚聚丙烯 .....	57
2.2.3 无规共聚聚丙烯 .....	61
2.2.4 高合金共聚物 .....	63



2.3	聚丙烯接枝改性新材料 .....	65
2.3.1	马来酸酐熔融接枝聚丙烯 .....	67
2.3.2	马来酸酐固相接枝聚丙烯 .....	70
2.3.3	聚丙烯接枝改性新方法 .....	74
2.4	聚丙烯氯化改性新材料 .....	79
2.4.1	氯化聚丙烯的结构、性能与应用 .....	79
2.4.2	聚丙烯的溶液氯化 .....	81
2.4.3	聚丙烯的悬浮氯化 .....	83
2.4.4	聚丙烯的固相氯化 .....	85
2.4.5	聚丙烯的水相氯化 .....	86
2.5	聚丙烯交联改性新材料 .....	89
2.5.1	辐射交联 .....	90
2.5.2	过氧化物交联 .....	93
2.5.3	硅烷接枝交联 .....	96
2.6	聚丙烯的控制降解 .....	100
2.6.1	聚丙烯控制降解原理与降解剂 .....	100
2.6.2	聚丙烯控制降解工艺与设备 .....	102
2.7	聚丙烯的表面改性 .....	105
2.7.1	聚丙烯表面的火焰及电晕处理 .....	106
2.7.2	聚丙烯表面的化学处理 .....	106
2.7.3	表面光接枝聚合改性 .....	107
2.7.4	等离子体表面改性 .....	112
	参考文献 .....	115
<b>第3章</b>	<b>聚丙烯填充与增强改性新材料 .....</b>	<b>118</b>
3.1	聚丙烯填充改性性能特点及发展趋势 .....	118
3.2	聚丙烯填充改性原理 .....	120
3.2.1	填充改性塑料的性能法则 .....	120
3.2.2	影响填充改性塑料刚性的因素分析 .....	125
3.3	常用填充材料 .....	127
3.3.1	碳酸钙 .....	127
3.3.2	滑石粉 .....	128
3.3.3	高岭土 .....	129

3.3.4	二氧化硅	130
3.3.5	硅灰石与云母	131
3.3.6	硫酸钡	132
3.3.7	玻璃微珠	133
3.3.8	木粉与淀粉	134
3.4	填料的表面处理	136
3.4.1	填料表面处理的目的、作用与发展	136
3.4.2	填料表面的干法处理	138
3.4.3	填料表面的湿法处理	140
3.4.4	其它表面改性方法	142
3.5	表面处理剂	142
3.5.1	表面活性剂	143
3.5.2	偶联剂	143
3.6	聚丙烯的增强改性	149
3.6.1	增强材料	150
3.6.2	玻璃纤维的表面处理	156
3.6.3	纤维增强材料的界面	160
3.7	聚丙烯填充与增强改性新材料	163
3.7.1	碳酸钙与滑石粉填充改性聚丙烯	163
3.7.2	玻璃微珠改性聚丙烯新材料	167
3.7.3	其它无机粒子填充聚丙烯新材料	170
3.7.4	玻璃纤维增强聚丙烯新材料	174
3.7.5	晶须增强聚丙烯新材料	182
3.7.6	纳米粒子增强聚丙烯新材料	199
	参考文献	207
<b>第4章 聚丙烯共混改性新材料</b>		<b>210</b>
4.1	共混改性原理	210
4.1.1	聚合物共混理论及改性技术的发展	211
4.1.2	聚合物-聚合物相容性	213
4.1.3	聚合物共混物的形态结构	215
4.1.4	共混改性塑料的界面层	218
4.1.5	共混塑料的增容	220



4.1.6	增韧理论	222
4.2	聚丙烯与聚乙烯的共混	228
4.2.1	聚丙烯与低密度聚乙烯的共混改性	228
4.2.2	聚丙烯和高密度聚乙烯的共混	231
4.2.3	聚丙烯与超高分子量聚乙烯的共混改性	234
4.3	聚丙烯与聚苯乙烯的共混	237
4.3.1	聚丙烯/聚苯乙烯的增容	238
4.3.2	聚丙烯/聚苯乙烯形态结构及其演变	240
4.3.3	聚丙烯/聚苯乙烯共混体系的结晶与熔融行为	243
4.3.4	聚丙烯与间规聚苯乙烯的共混	244
4.4	聚丙烯/聚氯乙烯共混改性	245
4.4.1	超支化聚合物对聚丙烯/聚氯乙烯的增容作用	246
4.4.2	聚丙烯接枝共聚物对聚丙烯/聚氯乙烯的增容	249
4.5	聚丙烯与聚烯烃的共混改性	253
4.5.1	聚烯烃对聚丙烯的增韧机理	254
4.5.2	聚烯烃对聚丙烯的增韧效果	255
4.5.3	聚烯烃对聚丙烯增韧的影响因素	256
4.6	聚丙烯与三元乙丙橡胶的共混	266
4.6.1	三元乙丙橡胶增韧聚丙烯的机理	267
4.6.2	三元乙丙橡胶与聚烯烃增韧聚丙烯的对比	268
4.6.3	动态硫化法制备聚丙烯/三元乙丙橡胶热塑性弹性体	270
	参考文献	282
<b>第5章 聚丙烯的功能化与精细化新材料</b>		284
5.1	聚丙烯阻燃改性新材料	284
5.1.1	塑料的阻燃改性原理	284
5.1.2	聚丙烯的阻燃改性	291
5.1.3	膨胀性阻燃聚丙烯	295
5.1.4	膨胀石墨及协效剂阻燃聚丙烯	299
5.1.5	氢氧化铝及氢氧化镁阻燃聚丙烯	302
5.1.6	聚丙烯的新型阻燃体系	312
5.2	聚丙烯抗老化性改性新材料	320

5.2.1	聚丙烯老化及抗老化机理	320
5.2.2	受阻胺及紫外线吸收剂抗老化聚丙烯新材料	324
5.2.3	纳米粒子对聚丙烯的抗老化改性	327
5.3	聚丙烯透明改性新材料	331
5.3.1	聚丙烯的结晶及晶型	331
5.3.2	聚丙烯透明化原理	333
5.3.3	聚丙烯透明成核剂种类	334
5.3.4	聚丙烯透明成核剂的发展趋势	339
5.3.5	聚丙烯透明成核剂的制备	340
5.3.6	聚丙烯透明化新材料	349
5.4	聚丙烯抗静电及导电改性新材料	357
5.4.1	抗静电剂	357
5.4.2	聚丙烯抗静电改性	360
5.4.3	导电聚丙烯新材料	367
5.5	聚丙烯抗菌改性新材料	379
5.5.1	抗菌剂分类及特点	380
5.5.2	银系无机抗菌剂	381
5.5.3	纳米及光催化抗菌剂	385
5.5.4	抗菌聚丙烯新材料制备、性能与应用	387
	参考文献	390
<b>第6章</b>	<b>现代聚丙烯新材料配方实例与应用</b>	<b>394</b>
6.1	家用电器中应用的聚丙烯改性新材料	394
6.1.1	空调室外机壳专用料——耐候聚丙烯	394
6.1.2	洗衣机滚筒——玻璃纤维增强聚丙烯	395
6.1.3	冰箱抽屉专用料——填充增韧聚丙烯	397
6.1.4	电饭煲、电热杯专用料——高光泽聚丙烯	398
6.1.5	音箱专用料——高密度聚丙烯	400
6.1.6	洗衣机盘座料——30%碳酸钙填充聚丙烯	401
6.1.7	冰箱压机盖板专用料——填充增强聚丙烯	402
6.1.8	滚筒洗衣机外筒专用料——硅灰石增强聚丙烯	403
6.2	现代汽车中应用的聚丙烯改性新材料	405
6.2.1	汽车保险杠	405

6.2.2	汽车保险杠的成型加工与涂装 .....	420
6.2.3	汽车仪表板——增强耐热聚丙烯 .....	425
6.2.4	汽车杂物箱 .....	431
6.2.5	汽车门内板专用料 .....	432
6.2.6	汽车冷却风扇 .....	433
6.2.7	汽车暖风机壳——矿物增强聚丙烯 .....	439
6.2.8	汽车空调系统用改性聚丙烯新材料 .....	440
6.2.9	汽车内顶板用改性聚丙烯新材料 .....	442
6.2.10	汽车塑料水箱 .....	444
6.2.11	汽车蓄电池壳 .....	445
6.2.12	汽车方向盘专用料 .....	449
6.3	抗菌聚丙烯塑料制品制备及应用 .....	451
6.3.1	抗菌聚丙烯塑料键盘 .....	451
6.3.2	抗菌 BOPP 塑料薄膜 .....	453
6.3.3	抗菌抗静电聚丙烯纤维 .....	455
6.4	其它改性聚丙烯新材料及其应用 .....	457
6.4.1	聚丙烯泡沫塑料 .....	457
6.4.2	聚丙烯热水管材专用料 .....	464
6.4.3	暖风机用阻燃聚丙烯专用料 .....	466
6.4.4	一次性注射器用聚丙烯专用料 .....	470
	参考文献 .....	472

## 第 1 章 聚丙烯树脂的制备、 结构与加工

聚丙烯 (PP) 是目前产量及用量仅次于聚乙烯 (PE) 的第二大塑料品种, 2004 年全球 PP 生产能力已突破 4000 万吨。自 1957 年 PP 实现工业化以来, PP 已成为通用热塑性塑料中历史最短、发展和增长却最快的塑料品种, 其应用领域也日益广泛, 成为目前国民经济发展中不可或缺的材料。由于 PP 具有优良的综合性能和相对低廉的价格, 同时又容易进行改性, 因此 PP 新材料层出不穷, 在汽车、家电、工具设备、电子、建筑、计算机等行业上的用量日益扩大, 引起了各大公司研究和开发的热情, 对 PP 各种改性的工艺、配方等技术发展起到了巨大的推动作用。

聚丙烯具有优良的物理机械性能和优良的加工性, 这是其快速发展的原因。但 PP 也有许多缺点, 如耐老化性差、韧性还有待提高、强度不高、透明性不好、易燃、成型收缩率大、制品易翘曲等, 这些缺陷限制了 PP 在汽车、家电等行业中的应用, 因此必须进行改性。对 PP 的改性主要集中在以下几个方面。①共聚: 采用共聚技术, 改进 PP 的韧性、流动性等。②接枝: 采用接枝改性制备具有极性的 PP, 从而提高 PP 的印刷性、与无机填料的黏结性、与极性聚合物的混合能力、改善抗静电性等。③共混: 与其它聚合物共混制备聚合物合金, 从而提高 PP 的综合性能。④填充: 与碳酸钙、滑石粉等无机粒子混合, 提高 PP 的耐热性和刚性, 降低成本等。⑤增强: 与玻璃纤维、晶须等增强剂进行复合, 提高 PP 的强度、刚性和耐热性。⑥阻燃: 采用添加阻燃剂的方法, 制备阻燃性 PP 材料, 满足家电、汽车等对材料的阻燃要求。⑦透明化: 采用添加成核剂等方法, 制备高透明的 PP 新材料, 可用于透明包装等领域。⑧抗老化: 采用添加抗氧剂等方法, 改进 PP 的耐老化性, 使其可用于户外产品中。从上可以看出, PP 的改性非常广泛,

改性手段也较多, 改性品种多, 可制备满足各行各业不同要求的专用料。所以, PP 的改性正迅速发展, 成为改性塑料最大的品种和应用最广泛的新材料。

## 1.1 聚丙烯的制备

### 1.1.1 聚丙烯聚合工艺特点

自丙烯实现工业化生产以来, 聚丙烯的制备工艺发展很快, 目前已有几十种技术路线。按聚合类型可分为五类: 溶液聚合法、溶剂聚合法、液相本体聚合法、气相本体聚合法、液相-气相联合法。丙烯聚合工艺的发展与聚合催化剂的发展密不可分, 随着聚合催化剂的不断改进, 聚合工艺也从繁到简不断优化, 目前正向无脱灰、无脱无规物、无造粒工序发展。各类聚合工艺特点见表 1-1。

表 1-1 聚丙烯聚合工艺特点

工艺方法	工艺特点	工艺条件
溶剂聚合法	①丙烯单体溶解在惰性溶剂中(如己烷), 在催化剂作用下进行溶剂聚合, 聚合物以固体颗粒状态悬浮在溶剂中, 采用釜式搅拌反应器 ②存在脱灰、脱无规物和溶剂回收工序, 流程长, 工艺复杂, 装置投资大, 能耗高。但生产易控制, 产品质量好 ③以离心过滤方法分离聚丙烯颗粒, 再经气流沸腾干燥和挤压造粒	压力 $P=1.0\text{MPa}$
溶液聚合法	①使用高沸点直链烃作溶剂, 在高于聚丙烯熔点的温度下操作, 所得聚合物全部溶解在溶剂中呈均相分布 ②高温汽提方法蒸发脱除溶剂得熔融聚丙烯, 再经挤压造粒 ③只有美国 Eastman Kodak 公司一家采用	温度 $T = 160 \sim 250^{\circ}\text{C}$
气相本体法	①不采用溶剂, 丙烯单体以气相状态在反应器中进行气相本体聚合 ②流程简单, 设备少, 生产安全, 生产成本低 ③聚合反应器有流化床(UCC/Shell Unipol 工艺)、立式搅拌床(BASF Novolen 工艺)、卧式搅拌床(Amoco Alpasuo 工艺)	$T=40\sim 70^{\circ}\text{C}$ $P=2.0\sim 3.5\text{MPa}$

工艺方法	工艺特点	工艺条件
液相本体法(含液相气相组合式)	①不加溶剂,丙烯单体以液相状态在釜式反应器中进行液相本体聚合,乙烯、丙烯在流化床反应器中进行气相共聚 ②流程简单,设备少,投资省,动力消耗低,生产成本低 ③均聚采用釜式搅拌反应器(Hypol工艺),或环管式反应器(Spheripol工艺),无规共聚和嵌段共聚在搅拌流化床中进行	$T=65\sim 75^{\circ}\text{C}$ $P=3.0\sim 4.5\text{MPa}$

### 1.1.2 溶剂聚合法

丙烯的聚合方法按聚合时是否使用溶剂可分为溶剂法和无溶剂法。溶剂法按聚丙烯在溶剂中的状态,又可分为浆液法和溶液法。目前在聚丙烯生产中,采用溶液法生产聚丙烯树脂的只有美国伊斯曼化学(Eastman)公司、柯达(Kodak)公司及日本昭和电工等少数厂家。溶液法生产聚丙烯需用高压容器,从聚合溶液中回收聚丙烯的费用昂贵,需用庞大的脱除无规物的设备,生产成本较浆液法高。在与其它生产方法竞争过程中,溶液法已趋淘汰或停产改造。

溶剂法(即浆液法、淤浆法)最先由意大利蒙埃公司实现工业化生产,工艺较为成熟,与其它丙烯聚合工艺方法相比,其反应较为温和,能生产质量稳定、性能优越的产品。此法聚合反应压力低,装置操作简单,设备维修容易,至今仍是世界各国广为采用的生产聚丙烯树脂的工业方法。溶剂法是在低于聚合物熔点,即在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、 $0.29\sim 0.98\text{MPa}$ 的条件下,以己烷或庚烷等惰性烃类为溶剂,采用齐格勒-纳塔催化剂进行丙烯聚合。所得的聚合物悬浮在溶剂中呈浆液状。浆液经闪蒸分离出未反应丙烯后,再将固体聚合物与溶剂分离,然后加醇破坏催化剂,并从聚合物中除去催化剂残渣和无规物(也可先在聚合物浆液中加入醇破坏催化剂,使聚合物与液相分离,再从液相中分离出溶剂),得到的聚合物经干燥、混炼、挤出造粒后,包装成产品。

溶剂法生产聚丙烯包括如下步骤:①齐格勒-纳塔催化剂的配



制；②在规定的操作条件下，丙烯在己烷或庚烷等烃类溶剂中在催化剂存在下进行均聚，或与乙烯及其它烯烃进行无规共聚或嵌段共聚；③闪蒸回收并循环使用未反应的丙烯；④将甲醇或其它醇直接加入浆液中，分解聚合物所包裹的催化剂或其残余物，并用水洗涤浆液（俗称脱灰）；⑤经脱灰的浆液进行沉降离心分离，除去无规物，干燥，混炼和造粒；⑥回收溶剂供循环使用。

溶剂法可以是间歇式，也可以是连续式。溶剂法发展初期，采用的催化剂效能较低，流程冗长且复杂。由于使用溶剂，用过的溶剂在返回聚合工序再次使用之前必须重新回收提纯，除去可溶性聚合物及催化剂残渣。因此处理过程耗能高，投资与生产成本也高。随着高效、立体定向催化剂的开发并成功地应用到溶剂法聚合工艺中，原有的溶剂法工艺已得到重大改进，变成了一种较为理想的生产方法。典型的溶剂法工艺如下。

(1) 蒙埃公司溶剂法工艺 采用三氯化钛、烷基铝为主要成分的催化体系，以对催化剂呈惰性的  $C_5 \sim C_7$  烃类为溶剂，在  $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 、 $0.98\text{MPa}$  的条件下，丙烯进行定向聚合反应制备等规聚丙烯。生产共聚物的聚合温度低于生产均聚物的聚合温度。聚合釜内加入氢气调节聚合物分子量，反应后的浆液以悬浮状态连续地转移到闪蒸釜，蒸出未反应丙烯。然后聚合产品在分解釜加醇，破坏残存的催化剂，从分解出来的浆液经闪蒸后，再用工艺水洗涤和沉降式离心机分离。含有溶剂的聚合物经干燥，用氮气送往造粒，最后得到成品聚丙烯。

(2) 三井东压溶剂法 原料（丙烯）/溶剂（己烷）/催化剂/分子量调节剂（氢气）等物料连续加入聚合釜，生产丙烯均聚物采用两釜连续聚合工艺，生产丙烯-乙烯共聚物时，加入共聚单体乙烯，并采用多釜连续聚合工艺，采用夹套、浆液外循环的方法排除聚合反应热。一般聚合操作条件为：温度  $50 \sim 70^\circ\text{C}$ ，压力为  $0.98\text{MPa}$ 。能在最短时间内实现产品分子量调节。聚合物浆液从聚合釜排入闪蒸釜，闪蒸出未反应的丙烯，浆液被送至离心分离机。然后连续地送至干燥工序进行干燥。干燥后的聚合物在混炼机中与经过选择的各种助剂相混合，最后经挤压造粒成产品。由离心分离机和干

燥工序回收的己烷连续送至己烷回收工序，分离出无规物，经精馏后循环使用。该工艺过程无脱除催化剂残渣（无脱灰）工序。聚合部分采取两段聚合（一段预聚合，二段完成聚合），聚合釜装有外部冷却器、搅拌器和浆液泵等设施，散热效果好，生产效率高，生产连续、稳定。

(3) 赫格里斯溶剂法工艺 在与其它聚丙烯生产厂商激烈竞争过程中，赫格里斯公司开发了独特的聚丙烯生产工艺技术，并以雄厚的技术力量和资本，于1983年宣布与蒙埃公司合作，正式成立海蒙特公司，专门生产PP。

赫格里斯溶剂法工艺具有独特的造粒方法，它是将聚合所得到的粉末状聚合物分成两个部分，一小部分粉末先与选定的助剂均匀混合，然后再与大部分粉末在掺和器内进行掺和。粉末状聚合物既可直接装运出厂，也可送造粒工序，经挤压、造粒、筛分、包装成产品。此工艺方法能生产特种用途的聚丙烯树脂。

(4) 阿莫科化学公司溶剂法工艺 美国阿莫科化学公司拥有美国第一套独自开发的聚丙烯连续生产工艺装置。我国辽阳石油化纤公司化工三厂聚丙烯生产装置就是从该公司引进的，能生产均聚物、丙烯-乙炔共聚物、丙烯-乙炔端封共聚物等。阿莫科公司采用两种催化体系，一种是三氯化钛—氯二乙基铝—二乙醇二甲醚三组分，另一种是三氯化钛—氯二乙基铝—二氯乙基铝— $(EtO)_4Si$  四组分。丙烯聚合用的催化剂在单独的催化剂配制槽内配制。配制好的催化剂与溶剂己烷、原料丙烯一起连续进入聚合釜，分子量调节剂（氢气）的流速根据聚合釜内气相氢气浓度来调节，以控制聚合物分子量。聚合温度维持在 $70^{\circ}C$ 左右，反应压力低于 $1.96MPa$ ，聚合后的浆液浓度约30%。浆液连续地从聚合釜排出，进入闪蒸釜。由闪蒸釜出来的未反应的丙烯经压缩，供循环使用；聚合物浆液由泵进入醇解釜，使催化剂减活，然后将聚合浆液送入离心分离机。分离出来的聚合物经干燥后成粉末，再与添加剂混合均匀，连续地送往造粒工段。

阿莫科溶剂法工艺的特点是：①各种牌号的产品均可用同一催化体系生产出来；②均聚、分组共聚采用两台聚合釜并联操作，

端封共聚时采用两台聚合釜串联操作；③聚合釜散热采用夹套、盘管和物料循环三种方式，效果显著；④采用水蒸气连续蒸馏法回收己烷和去除无规物；⑤造粒工段采用双螺杆混炼、单螺杆挤压、自动换网和水下切粒；⑥生产效率高，连续性强，操作人员少。

### 1.1.3 液相本体法

液相本体工艺是指在反应体系中不加任何其它溶剂，将催化剂直接分散在液相丙烯中，进行丙烯液相本体聚合反应。以催化剂颗粒为中心的 PP 粉末在液相丙烯中不断生长，悬浮在液相丙烯中，随着催化剂停留时间的增长，PP 颗粒在液相丙烯中的浓度不断提高，而后随液相丙烯（浆液）从反应器中不断流出，经过闪蒸回收未聚合的单体，可得到粉末 PP 产品。液相本体法 PP 工艺具有许多优点。①因为聚合物在液相丙烯中进行，不使用惰性溶剂，所以聚合速度快，并能有效提高催化剂活性。②颗粒本身的热交换性好，反应器采用全凝冷凝器，容易去除聚合热，并使控制简单化，故可提高单位容器的聚合量。③液相丙烯中，能除去对产品性质有不利影响的低分子量无规聚合物及催化剂残渣，所以有利于提高产品的纯净度，得到高质量产品。④催化剂在反应器中分布均匀，因此催化剂活性得以充分发挥，单程反应器产率高。⑤溶液黏度低，机械搅拌简单，能耗小。液相本体法的主要缺点在于反应气体需要汽化后才能循环，反应器内物料容量大，安全性能不如气相工艺好。

液相本体工艺很多，目前被广泛采用的主要是 Himont 及三井油化工艺。此外还有 Sumitomo 工艺等。作为不同工艺路线的主要区别是反应器的不同，并分为两类，即釜式反应器和环管反应器。釜式反应器是利用液体蒸发的潜热来除去反应热，蒸发的气体经循环冷凝后返回到反应器中，而环管反应器则是利用高循环速度，通过夹套冷却除去反应热，由于传热面积大，除热效果较好，因此其单位反应器体积产率高，能耗低。Himont 液相本体工艺可提供全范围的产品，生产的料为圆球形，颗粒大而均匀，不经造粒而直接出厂（这是 PP 聚合所追求的目标之一）。在 Himont 液相本体工艺中，一般均聚反应采用液相环管反应器，而多相共聚采用气相法密