

WILEY

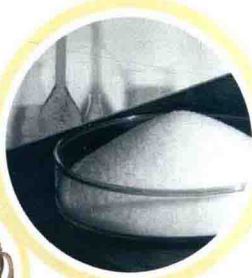
工业聚丙烯 导论

INTRODUCTION TO INDUSTRIAL POLYPROPYLENE

[美] Dennis B. Malpass and Elliot I. Band © 著

李化毅 袁 炜 © 等译

胡友良 焦洪桥 © 审校



黄河出版传媒集团
宁夏人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

工业聚丙烯导论 / (美)马尔帕斯, (美)班德著; 李化毅等译. — 银川: 宁夏人民教育出版社, 2015.7

ISBN 978-7-5544-1253-4

I. ①工… II. ①马… ②班… ③李… III. ①聚丙烯—介绍 IV. ①TQ325.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 181164 号

版权贸易合同审核登记宁字第 2015001 号

Title: *Introduction to Industrial Polypropylene* by Dennis B. Malpass and Elliot I. Band,
ISBN: 978-1-118-06276-0

Copyright © 2012 by Scrivener Publishing LLC. All rights reserved.

本书中文简体中文字版专有翻译出版权由 John Wiley & Sons, Inc. 公司授予宁夏人民教育出版社。未经许可, 不得以任何手段和形式复制或抄袭本书内容。

本书封底贴有 Wiley 防伪标签, 无标签者不得销售。

(美)Dennis B. Malpass and Elliot I. Band 著

工业聚丙烯导论

李化毅 袁 炜 等译

责任编辑 超 楠 杨旭榕
封面设计 赵 静
责任印制 殷 戈

黄河出版传媒集团 出版发行
宁夏人民教育出版社

地 址 宁夏银川市北京东路 139 号出版大厦(750001)
网 址 www.yrpubm.com
网上书店 www.hh-book.com
电子信箱 jiaoyushe@yrpubm.com
邮购电话 0951-5014284
经 销 全国新华书店
印刷装订 宁夏雅昌彩色印务有限公司
印刷委托书号 (宁)0015053

开 本 787 mm×1092 mm 1/32
印 张 9.5
字 数 187 千字
印 数 3000 册
版 次 2015 年 7 月第 1 版
印 次 2015 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5544-1253-4/G·3017

定 价 38.00 元

版权所有 翻印必究

译者名录

审校	胡友良	焦洪桥
第1章	李化毅	
第2章	张瑜	
第3章	张勇杰	
第4章	周倩	
第5章	郑涛	
第6章	黄河	
第7章	李倩	
第8章	李磊	
第9章	李倩	
第10章	黄河	
第11章	李磊	
第12章	袁炜	
第13章	袁炜	

前 言

结晶性聚丙烯于 20 世纪 50 年代发现,1957 年开始在意大利、德国和美国开始商业化生产。自此以后,聚丙烯成为人类制造的最重要的合成树脂之一,仅次于聚乙烯(如果聚乙烯被进一步细分,如 HDPE、LLDPE、LDPE、EVA 等,则聚丙烯位列第一)。2011 年全球生产的 PP 约 5500 万吨。在阅读这个序言的几分钟内,全世界的工厂就制造了约 300 吨聚丙烯。由于全球经济衰退,近年来(特别是 2009 年),PP 产量有所放缓,但是已经开始恢复增长。全球六大洲都有聚丙烯生产,形式各异。聚丙烯在日常生活中的应用无处不在,从地毯的纤维到客厅家具的装饰、车库电动工具的外壳,都有聚丙烯的身影。

本书的目的是为化学家、工程师以及学生介绍工业聚丙烯的基础——聚丙烯是什么,如何生产和制造,如何表征,市场和环境问题。在技术方面,本书尽量少讨论深奥理论,有基本化学知识的人就可以掌握本书的内容。我们对聚丙烯技术的讨论尽可能做到实用、接地气,尽量不深入讨论理论问题,这些问题在每章参考文献收录的优秀手册和论文中有详尽描述。由于本书关注工业问题,我们也引用了大量的美国专利。

本书的另一个目的是讨论聚丙烯工业最近的创新。从 20 世纪 90 年代早期单活性中心催化剂工业应用开始,有关它们

的讨论一直很热烈,在未来它们可能会推动聚烯烃行业的革命。但是,目前单活性中心催化剂对聚丙烯工业的贡献还很小,由单活性中心催化剂制备的聚丙烯只占到世界聚丙烯市场的3%左右。级联工艺(也称为串联或杂化工艺)的出现,如Spheripol(环管工艺)、Spherizone(多区循环工艺)、Borstar(北欧双星工艺)(见第8章),显得十分重要。不过,单活性中心催化剂在技术上还是很重要的。我们在第6章重点讨论常用的单活性中心催化剂和助催化剂的特点,最近的一项创新表明,传统的助催化剂可以是不必要的。我们只是请读者注意:单活性中心催化剂对今天的聚丙烯市场的贡献相对较小。

我们也希望本书能够成为大学聚合物化学的补充教材。另外,第2章、第9章和第10章讨论了实验室的实用技术,这是本书的一个特色。本书回答了以下基本问题:

- 聚丙烯的基本类型有哪些? 如何区分它们?
- 制造聚丙烯有哪些催化剂? 它们有什么功能?
- 助催化剂的作用是什么? 它们是如何演变的?
- 在实验室和工业上如何制备 Ziegler-Natta 催化剂?
- 如何测试和评价工业聚丙烯催化剂和其制备的聚合物?
- 制造聚丙烯的工艺有哪些?
- 替代聚丙烯的生物聚合物有哪些?
- 聚丙烯主要工业制造商是谁?
- 聚丙烯的环境问题如何?

初学者对聚丙烯工业技术的术语可能感到困惑,本书将对这些术语进行解释说明,并阐明催化剂和助催化剂的化学本质。不同于乙烯,丙烯必须采用区域规整和立体规整的方式进

行聚合,才能得到结晶性聚丙烯(等规聚丙烯),进而在家庭、工作场所和交通中获得应用。

各章节的概述和目的如下:

第1章回顾了结晶性聚丙烯的历史,描述了这种通用型聚合物的基本性质和术语。介绍了制造聚丙烯最重要的工业催化剂。对立体化学做了概述,这一概念支撑着聚丙烯性能和最终应用。

第2章介绍了研究和商业制造聚丙烯的主要表征方法。

第3章至第5章介绍了制造聚丙烯的催化剂和助催化剂的特点。第3章描述了结晶性聚丙烯的起源,介绍 Ziegler-Natta 催化剂的主要特征和其催化机理。第4章介绍了各代工业聚丙烯催化剂,能控制立构规整性和粒子形态的现代负载型高活性催化剂的发展历史。第5章介绍了对 Ziegler-Natta 催化剂必不可少的烷基铝和有机金属化合物,也介绍了在处理烷基铝中的危险防范措施,这对所有聚丙烯制造商都很重要。

第6章讨论了单活性中心催化剂,其中最主要的是茂金属催化剂。也介绍了历史上使用的最主要的单活性中心催化剂助催化剂,以及负载活化剂,其不再需要助催化剂。

第7章描述了大规模聚丙烯催化剂制备工艺,包括设备排放和液体循环使用的重要性。

第8章介绍了历史上各种工业制备聚丙烯的工艺技术,以及工业技术的发展趋势,包括杂化工艺。

第9章描述了第二代和第四代聚丙烯催化剂的实验室制备工艺以及安全防范措施。

第10章介绍了测试工业催化剂的实验室聚合程序和

方法。

第 11 章介绍了聚丙烯下游的有关方面(添加剂、聚丙烯的加工方法和环境问题)。

第 12 章介绍了聚丙烯的全球市场,列出了聚丙烯主要制造商,并用图示说明最近几年的发展。

第 13 章对聚丙烯的未来发展做了展望,包括主要增长市场和聚丙烯供应链的威胁。涉及页岩气开采新技术,其可能对美国聚丙烯工业的产生有着长期而巨大的正面影响。美国有许多页岩气开采商,而天然气是制造丙烯单体的潜在原料。

本书作者感谢之前的同事、朋友和助手对本书写作上的帮助。感谢阿克苏诺贝尔之前的同事:

● William Summers 和 Jim Hatzfeld 对 PP 工业催化剂的制造和测试部分进行审阅。

● Bing Ming Su 博士和 William Joyce 博士对多个章节给出建议,特别是分析方法。

本书作者也感谢化工市场资源公司(韦伯斯特,德克萨斯州)的 Balaji Singh 博士,Clifford Lee 和 JN Swamy,他们对全球聚丙烯市场部分提出了很好的建议。感谢雪佛龙菲利普斯化工公司的 Bill Beaulieu 博士,他提供了雪佛龙菲利普斯公司“环管淤浆”聚丙烯工艺的概述。另外,作者还大力感谢以下人员的帮助:

- Johst Burk 博士, Akzo Nobel 退休职工
- Max McDaniel 博士,雪佛龙菲利普斯化工公司
- Roswell (Rick) King 博士, BASF(之前的 Ciba)
- Rajen Patel 博士,陶氏化学

以上感谢的这些人都是资深专家,其工业经验总和超过一百年。每一位都精通聚丙烯工业的一方面或多个方面,每一位都审阅了部分或整部书稿,提出了宝贵的修改意见。我们对他们的帮助表示真诚的谢意。同时,我们对存在的任何错误承担责任。

在这本书中,我们努力阐释聚丙烯工业的本质,以能够被刚刚进入迷人的聚丙烯领域的化学家和工程师所掌握。在1968年的电影《毕业生》中,一个人告诫刚刚大学毕业的 Benjamin 记住一个词“塑料”,那个词更恰当的名称应该是“聚丙烯”。尽管当时很少有观众知道聚丙烯相关的事情,而脚本作者通常尽量避免使用多音节词,当时很少有职业选择能够既充满挑战,又有很好的回报,还令专业满意。我们希望本书能够成为即将进入聚丙烯工业领域的年轻毕业生的有价值的参考书。

Dennis B. Malpass
Magnolia, 德克萨斯
2012年3月21日
Elliot I. Band
Pleasantville, 纽约
2012年4月19日

序

聚丙烯是在国民经济和人民日常生活中得到广泛应用的最重要的合成树脂之一,目前全球的聚丙烯年产量已超过6000万吨,而且还在不断地增长。正因为聚丙烯无处不在,所以,聚丙烯是什么?它是如何生产的?它的性能、市场和对环境的影响又怎样?这些问题就得到人们的密切关注。因此,提供一本能回答这些问题的书籍就显得很有意义,《工业聚丙烯导论》就是这样一本好书。

《工业聚丙烯导论》的特点是技术问题的讨论尽可能做到实用、接地气,尽量少讨论深奥的理论(对理论问题有兴趣、有需要的读者可以进一步阅读该书所附的文献)。因此,只要具有基本化学知识的人都可以掌握本书的内容。该书不仅介绍了聚丙烯工业半个多世纪以来的历史发展,也介绍了聚丙烯工业最近取得的创新成果,这就能满足各类读者的不同需求。无论是作科学研究的化学家和搞工艺革新的工程师,还是即将从事这方面工作的学生们,阅读《工业聚丙烯导论》都能从中受益。

中国科学院化学研究所和神华宁煤集团煤炭化学工业公司的科研技术人员完成了该书的翻译工作,这是做了一件好事情。当然,译书中难免有不妥之处,请读者不吝指正。

本人从事聚丙烯催化剂和聚合反应的研究工作逾四十年，书中很多实例也都是我在研究工作中经历过的，因此对该书的内容倍感亲切。我向国内的同行们力荐这本书，希望得到你们的关注和认可。

胡友良

2015年3月于北京
中国科学院化学研究所

目 录

第 1 章	丙烯聚合物简介-----	1
1.1	结晶性聚丙烯的起源-----	1
1.2	聚丙烯基本描述-----	4
1.3	聚丙烯类型和术语-----	10
1.4	聚丙烯的分子量-----	11
1.5	用于丙烯聚合的过渡金属催化剂-----	14
	参考文献-----	16
第 2 章	聚合物表征-----	19
2.1	前言-----	19
2.2	聚合物的立构规整性-----	22
2.3	分子量和分子量分布-----	34
2.4	聚合物堆积密度-----	45
2.5	粒径分布和形态-----	48
	参考文献-----	52
第 3 章	Ziegler-Natta 催化剂-----	57
3.1	Ziegler-Natta 催化剂简史-----	57

3.2	定义与命名	59
3.3	Ziegler-Natta 催化剂的特征	61
3.4	早期 Ziegler-Natta 催化剂的商业化	63
3.5	负载型催化剂	65
3.6	Ziegler-Natta 催化剂的预聚合	67
3.7	Ziegler-Natta 催化剂聚合机理	67
	参考文献	72

第 4 章	丙烯聚合催化剂	74
4.1	引言	74
4.2	Ziegler-Natta 催化剂的初期发展	76
4.3	第一代 Ziegler-Natta 催化剂	78
4.4	第二代 Ziegler-Natta 催化剂	81
4.5	第三代 Ziegler-Natta 催化剂	84
4.6	第四代 Ziegler-Natta 催化剂	86
4.7	第五代 Ziegler-Natta 催化剂	89
4.8	无规聚丙烯用 Ziegler-Natta 催化剂	92
4.9	茂金属催化剂及其他单活性中心催化剂	94
4.10	Ziegler-Natta 催化剂的助催化剂	95
4.11	动力学及 Ziegler-Natta 催化剂活性	100
4.12	结束语	103
	参考文献	104

第 5 章	齐格勒-纳塔助催化剂-烷基铝	113
5.1	有机金属化合物	113
5.2	烷基铝的特征	115
5.3	烷基铝的生产	124
5.4	过渡金属还原剂	128
5.5	激活活性中心的烷基化试剂	129
5.6	催化剂毒物的清除剂	130
5.7	链转移剂	131
5.8	烷基铝的安全和操作	131
	参考文献	132
第 6 章	单活性中心催化剂和助催化剂	136
6.1	引言	136
6.2	茂金属和 SSC 的结构	137
6.3	非茂金属聚合催化剂	142
6.4	用于 SSC 的助催化剂	142
6.5	SSC 的负载	147
6.6	茂金属聚丙烯的特性	148
6.7	mPP 树脂的部分应用	152
6.8	茂金属合成	154
6.9	间规聚丙烯	157
6.10	商业现实和结论	159
	参考文献	160

第 7 章	催化剂的制造	169
7.1	引言	169
7.2	制备工艺的发展	169
7.3	催化剂制备化学	170
7.4	原料储备及预处理	171
7.5	催化剂制备	173
7.6	催化剂干燥	174
7.7	催化剂包装	175
7.8	废液回收和再利用	176
7.9	在催化剂制造厂进行预聚合	177
7.10	工厂规模	178
7.11	场地安全	178
7.12	质量控制和说明书	179
7.13	一个假设的工厂示意图	180
7.14	定制生产	182
7.15	茂金属催化剂制造简介	184
7.16	结束语	185
	参考文献	185

第 8 章	工业聚丙烯工艺概况	189
8.1	前言	189
8.2	浆液法(淤浆法)工艺	194
8.3	本体法(“液体池法”)工艺	195
8.4	“环管浆液法”工艺	195

8.5	气相法工艺	196
8.6	溶液法工艺	199
8.7	杂化工艺	200
8.8	动力学和竞聚率	202
8.9	聚合反应的紧急停止	204
	参考文献	205
第 9 章	实验室催化剂合成	207
9.1	引言	207
9.2	制备条件	209
9.3	装置要求	210
9.4	合成步骤	213
9.5	TiCl ₄ 操作	213
9.6	一氯二乙基铝处理	214
9.7	废液	215
9.8	第四代负载型催化剂制备过程	215
9.9	第二代络合 TiCl ₃ 催化剂制备过程	217
9.10	催化剂表征	219
	参考文献	219
第 10 章	催化剂聚合评价	221
10.1	引言	221
10.2	聚合装置要求	223
10.3	高压反应釜	225

10.4	关键设备清单	228
10.5	原料	229
10.6	聚合条件	231
10.7	高压反应釜准备	232
10.8	聚合测试步骤	233
10.9	重复性	235
10.10	茂金属催化剂评价	236
	参考文献	237
第 11 章	聚丙烯的下游概况	239
11.1	前言	239
11.2	添加剂	240
11.3	加工方法	246
11.4	生物高分子	248
11.5	环境	253
	参考文献	258
第 12 章	聚丙烯市场概述	261
12.1	引言	261
12.2	聚丙烯的供应链	262
12.3	全球聚丙烯市场	263
	参考文献	270

第 13 章	聚丙烯的未来	272
13.1	引言	272
13.2	聚丙烯的主要增长市场	273
13.3	聚丙烯和自由市场	275
	参考文献	279