

聚乙烯催化剂 及聚合技术

POLYETHYLENE CATALYST AND
POLYMERIZATION PROCESS TECHNOLOGIES

金茂筑 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

聚乙烯催化剂及聚合技术

金茂筑 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是有关聚乙烯催化剂和聚合工艺技术方面的一本专业书籍。主要叙述了聚乙烯催化剂的重要进展、最新的催化剂和聚合工艺技术的发展现状和趋势。

通过本书能够使读者对聚乙烯催化剂以及近年来聚乙烯生产技术的发展动向有所了解。本书可供聚乙烯催化剂和聚合技术的研究开发人员、高校师生、工艺生产技术人员、工程设计人员及聚乙烯产品的销售人员等的阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚乙烯催化剂及聚合技术 / 金茂筑编著. —北京:
中国石化出版社, 2014. 3
ISBN 978 - 7 - 5114 - 2643 - 7

I. ①聚… II. ①金… III. ①聚乙烯 - 聚合催化剂
IV. ①TQ325.1 ②TQ426.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 026898 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行
地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编: 100011 电话: (010) 84271850
读者服务部电话: (010) 84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京科信印刷有限公司印刷
全国各地新华书店经销



*
787 × 1092 毫米 16 开本 14 印张 335 千字
2014 年 3 月第 1 版 2014 年 3 月第 1 次印刷
定价: 50.00 元

前 言

中国的烯烃聚合技术是在 20 世纪 50 年代末开始发展起来的。首先是在沈阳化工研究院开始进行乙烯聚合催化剂技术的开发研究，60 年代初转移到北京化工研究院，并增加了丙烯聚合催化剂技术的开发研究内容，至今已有六十余年。我国的聚烯烃聚合工业生产也从无到有，其生产规模现在已经发展到了每年数千万吨，成为一个庞大的产业。

聚烯烃聚合技术之所以如此迅速发展的原因，归根结底是催化剂聚合技术的飞速进步。作者撰写本书的目的，就是想把自己在聚乙烯催化剂聚合技术方面学到的一些知识和了解到的一些情况提供给有兴趣的读者，并希望通过本书能够使读者对聚乙烯催化剂及聚合技术以及近年来聚乙烯技术的发展动向有所了解。也希望本书能成为聚乙烯催化剂技术和聚合技术的研究开发人员、高校师生、工艺生产技术人员、工程设计人员及聚乙烯产品的销售人员等的实用参考资料。

由于作者的能力和水平所限，书中难免有疏漏、不妥和失误之处，敬请读者批评指正。

目 录

绪论	(1)
第 1 章 聚乙烯概述	(4)
1.1 聚乙烯的基本性能	(5)
1.1.1 聚乙烯的品种分类	(6)
1.1.2 不同品种聚乙烯的密度和主要性能	(7)
1.2 聚乙烯的相对分子质量和相对分子质量分布	(9)
1.2.1 聚乙烯相对分子质量的测定	(9)
1.2.2 聚乙烯相对分子质量的表达式	(9)
1.2.3 聚乙烯相对分子质量与熔融指数的关系	(9)
1.2.4 聚乙烯的相对分子质量分布 MWD	(10)
1.3 聚乙烯的结构特点	(10)
1.3.1 聚乙烯的大分子链结构	(11)
1.3.2 乙烯聚合物的支链类别、数量和分布	(12)
1.3.3 聚乙烯相对分子质量分布(MWD)和机械性能的关系	(13)
1.4 聚乙烯的颗粒性能	(13)
第 2 章 聚乙烯技术的发展概况	(15)
2.1 高压法聚乙烯(HP LDPE)聚合工艺技术开发概况	(15)
2.2 低压法聚乙烯(LP HDPE)聚合工艺技术开发概况	(16)
2.3 低压法聚乙烯催化剂开发概况	(17)
2.3.1 Ziegler 催化剂的发展概况	(18)
2.3.2 铬系催化剂的发展概况	(22)
2.3.3 单活性中心催化剂的发展概况	(23)
2.3.4 聚合工艺技术的发展概况	(27)
2.3.5 中国聚乙烯工艺技术发展概况	(28)
第 3 章 Ziegler 体系催化剂化学	(32)
3.1 Ziegler 催化剂化学组成	(32)
3.1.1 常规 Ziegler 催化剂的化学组成	(32)
3.1.2 高效钛镁催化剂的化学组成	(33)
3.1.3 各种组分和操作条件对催化剂的影响	(34)
3.1.4 钛镁催化剂的合成	(38)
3.2 钛镁催化剂的化学结构	(43)
3.2.1 钛镁催化剂的晶体结构	(43)
3.2.2 载体氯化镁的化学结构	(45)

3.2.3	氯化镁的作用	(47)
3.2.4	氯化镁的醇合	(50)
3.3	钛镁催化剂的化学机理	(51)
3.3.1	钛镁催化剂聚合反应过程机理	(51)
3.3.2	钛镁催化剂的活性中心	(53)
3.3.3	钛镁催化剂的聚合反应动力学机理	(58)
3.3.4	钛的氧化态	(61)
3.3.5	给电子体的作用	(62)
3.3.6	氢调敏感性	(65)
3.4	助催化剂化学	(67)
3.4.1	烷基铝的种类及对性能的影响	(68)
3.4.2	烷基铝在催化剂体系中的作用	(69)
第4章	铬系催化剂化学	(71)
4.1	铬系催化剂的特征	(71)
4.2	铬系催化剂的合成	(72)
4.2.1	氧化铬催化剂的合成	(72)
4.2.2	有机铬催化剂的合成	(72)
4.3	铬系催化剂的结构	(73)
4.3.1	氧化铬催化剂的载体结构	(74)
4.3.2	有机铬催化剂的载体结构	(75)
4.4	铬系催化剂乙烯聚合物的结构	(76)
4.4.1	氧化铬催化剂乙烯聚合物的结构	(76)
4.4.2	有机铬催化剂乙烯聚合物的结构	(77)
4.5	铬系催化剂的活性中心	(77)
4.5.1	铬系催化剂活性中心的生成	(77)
4.5.2	铬系催化剂活性中心的结构	(79)
4.6	铬系催化剂的聚合行为	(79)
4.6.1	铬系催化剂的活化	(79)
4.6.2	铬系催化剂的诱导期	(80)
4.6.3	铬系催化剂聚合特征	(80)
4.7	铬系催化剂的聚合反应动力学	(81)
4.7.1	对“Flory 组成”的说明	(81)
4.7.2	铬系催化剂聚合反应动力学研究的难点	(81)
4.7.3	铬系催化剂聚合反应动力学研究的两个事实	(82)
4.7.4	铬系催化剂聚合反应动力学	(83)
4.7.5	CO 对铬系催化剂的毒化作用	(84)
4.8	铬系催化剂的乙烯聚合反应机理	(84)

4.8.1 氧化铬催化剂乙烯聚合反应的理论分析	(84)
4.8.2 铬系催化剂的氢调问题	(85)
4.8.3 铬系催化剂的乙烯和 α -烯烃共聚合	(86)
4.9 铬系催化剂的颗粒破碎	(86)
4.10 铬系催化剂的生产商	(86)
第5章 单活性中心茂金属催化剂化学	(88)
5.1 茂金属催化剂的组成和结构	(89)
5.1.1 茂金属催化剂的组成	(89)
5.1.2 茂金属催化剂的结构	(90)
5.2 茂金属催化剂的立体构型控制	(93)
5.2.1 环状配位基及取代基的作用	(93)
5.2.2 桥链的结构及作用	(94)
5.3 茂金属催化剂的载体化	(97)
5.3.1 茂金属催化剂的载体	(97)
5.3.2 茂金属催化剂的负载方法	(101)
5.4 茂金属催化剂的聚合反应机理	(104)
5.4.1 茂金属催剂的聚合活性中心	(104)
5.4.2 载体茂金属催化剂的改进	(105)
5.5 助催化剂及对茂金属催化剂的影响	(106)
5.5.1 助催化剂铝氧烷 MAO	(106)
5.5.2 助催化剂有机硼和硼酸盐	(110)
5.5.3 茂金属催化剂的活化	(112)
5.6 茂金属聚乙烯催化剂的性能	(113)
5.6.1 茂金属催化剂的共聚合性能	(113)
5.6.2 用于乙烯聚合的茂金属催化剂	(114)
5.6.3 茂金属催化剂和 Z/N 催化剂在性能上的比较	(114)
5.6.4 茂金属催化剂的专利问题	(115)
第6章 单活性中心非茂过渡金属催化剂化学	(116)
6.1 非茂过渡金属催化剂的分类	(117)
6.1.1 非茂后过渡金属催化剂	(118)
6.1.2 非茂前过渡金属催化剂	(119)
6.2 非茂过渡金属催化剂的组成及结构	(120)
6.2.1 非茂后过渡金属催化剂的组成及结构	(120)
6.2.2 非茂前过渡金属催化剂(FI 催化剂)的组成及结构	(126)
6.3 非茂过渡金属催化剂的活性中心	(128)
6.3.1 非茂后过渡金属催化剂的活性中心	(128)
6.3.2 非茂前过渡金属催化剂的活性中心	(129)

6.4 非茂过渡金属催化剂的载体化	(131)
6.4.1 SiO ₂ 载体	(131)
6.4.2 PHT(Partially hydrolyzed trimethylaluminum) 载体	(131)
6.4.3 复合催化剂	(132)
6.5 非茂过渡金属催化剂的乙烯聚合行为	(132)
6.5.1 非茂后过渡金属催化剂乙烯聚合行为	(132)
6.5.2 非茂前过渡金属催化剂的乙烯聚合行为	(138)
第7章 聚乙烯的聚合工艺技术	(145)
7.1 高压法乙烯聚合工艺技术	(146)
7.1.1 Exxon Mobil 公司高压法乙烯聚合工艺技术	(148)
7.1.2 Basell 公司 LupotechT 高压法管式聚合工艺技术 ^[368]	(148)
7.1.3 埃尼化学公司高压法釜式聚合工艺技术	(148)
7.1.4 DSM - Stamicarbon 公司高压法管式聚合工艺技术	(148)
7.1.5 Polimeri/Europe 高压法乙烯聚合工艺技术	(149)
7.2 低压法乙烯聚合工艺技术	(149)
7.2.1 气相法乙烯聚合工艺技术	(149)
7.2.2 淤浆法乙烯聚合工艺技术	(161)
7.2.3 溶液法乙烯聚合工艺技术	(165)
7.3 各种聚乙烯生产工艺技术	(167)
7.3.1 聚乙烯生产工艺新技术	(167)
7.3.2 聚乙烯传统生产工艺技术改造	(168)
7.3.3 聚乙烯的各种低压法生产工艺技术	(169)
第8章 聚乙烯技术的发展动向	(172)
8.1 双金属(双核或多核)催化剂制备双峰或宽相对分子质量分布聚乙烯技术	(174)
8.1.1 对双峰相对分子质量分布聚乙烯树脂结构的要求	(174)
8.1.2 制备双峰相对分子质量分布聚乙烯的方法	(175)
8.1.3 制备双峰相对分子质量分布聚乙烯的双金属(双核)催化剂	(176)
8.2 双功能原位共聚催化剂制备高支化聚乙烯技术	(178)
8.2.1 传统的原位共聚催化剂	(180)
8.2.2 改进的原位共聚催化剂	(180)
8.3 功能聚烯烃的合成技术	(183)
8.3.1 功能聚烯烃的结构	(183)
8.3.2 在聚烯烃中引入“功能基团”的方法	(183)
8.4 乙烯与极性单体直接催化共聚法	(185)
8.4.1 烯烃和极性单体共聚催化剂的中毒问题	(186)
8.4.2 烯烃和极性单体共聚的催化剂	(187)
8.5 反应性中间体共聚合方法	(191)

8.5.1	对于反应性单体的要求	(191)
8.5.2	反应性单体的类型	(191)
8.5.3	功能聚烯烃接枝共聚物的聚合方法	(192)
8.5.4	功能聚烯烃嵌段共聚物的聚合方法	(195)
8.5.5	链端功能聚烯烃的聚合方法(末端含功能基团的聚烯烃)	(196)
8.6	烯烃配位活性聚合方法	(197)
8.6.1	烯烃配位活性聚合的发展	(197)
8.6.2	烯烃配位活性聚合催化剂实例	(198)
参考文献		(201)

绪 论

这是一本关于聚乙烯技术的综合性专业书籍，主要讨论的是有关聚乙烯催化剂和聚合工艺技术方面的问题。

从 1933 年 ICI 公司的科学家发现聚乙烯到现在，在这 80 年的时间里，全世界的聚乙烯得到了飞速发展^[1]，聚乙烯树脂的产量 2005 年约为 58Mt，2010 年达到约 90Mt，现在每年的聚乙烯产量达到了 100Mt，已成为全世界人工合成数量最大的聚合物。

从 1996 年到 2011 年世界聚乙烯的产量以 4% 以上的速度增长，而 2008 到 2010 的年均增长率更高，达到 5.4%，线型聚乙烯的增长速度更快，约为 6%。在聚乙烯的各种工艺技術中，淤浆法和气相法的双峰分布聚乙烯技术在最近这些年发展最快，大约 30% 的 HDPE 增长取决于双峰聚乙烯树脂技术，这一切说明聚乙烯仍然是一个在迅速发展的产业。

聚乙烯之所以成为全球各种塑性材料中发展得最快的一种，究其原因，关键在于催化剂技术和聚合工艺技术的飞速发展。这些年来，聚乙烯技术发展的特点是，催化剂和聚合理论的研究不断深入，催化剂产品和聚合技术不断创新，聚合工艺可以使用先进的催化剂和聚合技术，生产装置的规模越来越大型化，产品的生产成本不断降低，聚乙烯产品的性能更加优异、应用范围更加广泛。

聚乙烯技术的关键是催化剂。对于催化剂的需求，根据 2007 年美国市场研究公司 Freedonia 的预测，全世界对催化剂的年需求 2010 年可达到 123 亿美元。其中，全球聚合物用催化剂的增长率为 5.4%^[2]。从催化剂产品来看，单活性中心催化剂增长最快^[3]，其需求将以两位百分数增长。不过，在全世界聚烯烃催化剂的市场中，仍有一半以上是由 Ziegler-Natta 催化剂创造的。

近年来一方面由于中东低成本产品的竞争和高原油价格对生产成本上升的压力，另一方面又因为全球跨国公司重组聚烯烃产业并控制了大部分的市场份额，因此产品的利润空间已大幅度下降，聚乙烯已成为低利润产业，因此，“品质/成本”已成为聚乙烯产业竞争的关键。

要保证“品质/成本”的竞争力，关键在于聚乙烯技术的进步。最近几十年，聚乙烯和聚烯烃技术所取得的重要进步有以下的一些方面：

首先，最大的进步是，单活性中心茂金属和后过渡金属催化剂等可溶性过渡金属催化剂的研究取得重大进展。自从 1975 年发现了能使茂金属催化剂烯烃聚合活性大幅度增加的助催化剂 MAO 以来，茂金属聚合催化剂已经从模糊的学术领域研究，逐渐地过渡到了学术研究和工业应用两方面都在积极推进的局面，产生了很多新的技术和知识。现在茂金属催化剂已经发展到了大规模工业开发应用和深入理论研究并行的阶段。

其次，最近几十年，凝胶渗透色谱、升温分级和结晶分级等几个分析领域的技术取得了长足的进步。随着这些分析技术的不断进步，人们已大大地扩展了对于聚乙烯均聚物和 α -烯烃共聚物的化学和立体结构特征、共聚物组成等方面的认识，对聚合物大分子链的化学和立构缺陷情况以及链端结构等有了更为详细的了解。过去曾认为过渡金属催化剂进行烯烃聚

合的化学问题比较简单,聚合过程中聚合物链发生的结构错误也比较少。现在,按照所得到的烯烃聚合物相对分子质量,第一次可以准确地了解到关于各种活性中心之间的差别,进而可以区分各种类型的活性中心,包括只有一个类型活性中心的催化剂系统(如烃类可溶性催化剂),和存在多个类型活性中心的催化剂系统(如所有的固体和载体催化剂)之间的差别,可以显示各种类型活性中心在不同反应速率下的生成和死亡过程。并且可以准确地得到均聚物的立构性能、共聚物的组成等的可靠信息,对高分子聚合物的认识大大地扩展了。

另外,由于 ^{13}C NMR 高分辨率核磁共振分析快速发展的结果,大大扩展了对聚烯烃和烯烃共聚物的化学和立体结构特征的认识。例如聚合物链中的化学和立构缺陷的详细结构,链端基的结构等。而且当 NMR 的数据被具有最低相对分子质量聚合物部分的烯烃齐聚物 GPC 研究数据补充后,对这些齐聚物的研究给出了在第一时间检测每一个新生成聚合物的机会(即使是仅有非常小的相对分子质量的情况),这就使得每一个细节,包括聚合物链和链端基二者的结构,链的化学和立构特征等都能被清楚地描绘和了解。

按照早先的认识,当采用过渡金属催化剂进行烯烃聚合时,由于非均相 Z/N 催化剂配位聚合反应的复杂性,很难对聚合机理有一个准确的描述,通常的提法是“阴离子配位聚合机理”,并且所有的假设都是认为 Ziegler 催化剂只有一种活性中心。所谓的“链引发反应”,“链增长反应”和“链终止反应”等的定义,都是从以前聚合反应研究的项目库中借来的,每一个提法都具有其特定的化学含义。如链引发反应是指在引发剂和单体分子之间发生的反应,衍生出自由基;链增长反应是单体分子添加到聚合物自由基上的反应;而链终止反应则是两个聚合物自由基之间互相发生反应,结果自由基被破坏而反应终止。

但是根据上述现代技术的认识,如果对于过渡金属催化剂进行的烯烃聚合完全采用上述的“定义”,那就有可能产生错误。因为各个不同阶段的化学反应过程非常不同,对催化剂聚合反应动力学的研究表明,通常每一个活性中心能发挥生成聚合物作用的时间,总要超过生成一个单个聚合反应的周期,达到几百甚至几千个聚合物分子的生成时间。然而一个单个的聚合自由基通常只能生成一个聚合物分子。虽然过渡金属催化剂不是很稳定,它们的平均寿命从几分钟到几小时不等,但是总比单个聚合物分子的典型生长时间(几秒或更短)要长很多。所以,一个比较合理的结论是:在单个聚合物分子的生长时间内,其活性中心被不可逆的破坏或终止反应活性的情况是不大可能发生的。

上述这些对于聚合物特征的现代分析技术进展,改进了我们原来对于 Z/N 催化剂所考虑的固体和载体催化剂聚合反应动力学的理解。应用这些技术就会发现所有的固体和载体催化剂(以及许多可溶性催化剂)都有几个类型的活性中心,而它们在动力学和立体化学参数上具有重要的区别。这使我们认识到早期的预先假定 Z/N 催化剂只有一种类型活性中心的动力学研究方法的缺点,发现了真实情况与原来的链引发、链增长、链转移定义的偏差,虽然通常偏差较小,但是它会深刻地影响聚合动力学和聚合物性能。

因此,聚合动力学研究的重点就发生了变化,从极力尝试描述聚合反应情况的动力学,改变为用从基团和阴离子聚合反应借来的简单动力学组合对反应进行描述,这样就没有了对聚合反应情况的过度描述,而是变得更为现实和实际。

上述的这些研究进展促使我们要更加深入地研究聚乙烯催化剂和聚合工艺的最新技术,以适应聚烯烃技术不断发展进步的现实。这就是撰写本书的目的。

本书的具体内容如下:

第1章为综述,主要是聚乙烯的基本情况:包括聚乙烯的发现和命名,聚乙烯的品种和分类,聚乙烯树脂的密度和性能以及树脂的结构特点。近几十年聚烯烃催化剂和聚合工艺技术所获得的重要进展等;

第2章介绍聚乙烯催化剂和聚合工艺技术的国内外发展情况。

第3章到第6章是本书的重点,主要是分别讨论不同催化剂化学方面的问题。具体的安排是:第3章为Ziegler催化剂,第4章为铬系催化剂,第5章为单活性中心茂金属催化剂,而第6章为单活性中心非茂金属催化剂等。重点讨论的内容包括:催化剂的化学组成,催化剂的化学结构,催化剂的活性中心,聚合反应动力学和助催化剂的类型,催化剂和助催化剂之间的基本化学反应等。

第7章主要讨论聚乙烯的聚合工艺生产技术。

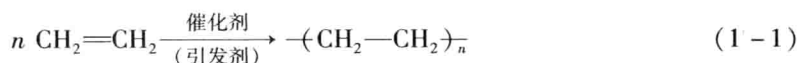
第8章讨论聚乙烯催化剂技术的未来发展动向。

本书在叙述和讨论聚乙烯技术时,将充分考虑到以上各方面的重要进展,使讨论的内容更接近实际的情况。

第 1 章 聚乙烯概述

聚乙烯是一种热塑性树脂，树脂的熔点大约在 120 ~ 140℃，熔融状态的聚乙烯树脂为非牛顿型的黏性流体，可以用各种加工方法成型做成制品。

聚乙烯是由乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)在一定的条件下，通过引发剂或催化剂的作用，生成能使乙烯聚合的自由基从而发生聚合反应而得到。乙烯聚合得到聚乙烯的反应式如下：



其中， n 表示聚合度，通常聚乙烯工业品的 n 值都超过 1000。

聚乙烯是 1933 年 ICI 公司的 Eric Fawcett 和 Reginald Gibson 在进行酮的高压合成试验时发现的。当时的试验是：在高温(170℃)和高压(142MPa)条件下进行乙烯凝聚试验，结果发现得到了一种现在称之为聚乙烯的聚合物。因为采用的是高温和高压的反应条件，所以人们又称它为高压聚乙烯(high pressure polyethylene，简称 HPPE)。其后在 1935 年，ICI 的化学家 Michael Perrin 使用含有痕量氧的乙烯进行聚合，结果得到了大量的聚乙烯，这就为聚乙烯的工业化生产开辟了道路。

采用钛系催化剂制备的低压聚乙烯(low pressure polyethylene，简称 LPPE)，是德国化学家 Ziegler Karl 教授于 1953 年 10 月在 Max Plank 研究所做实验时发现的。当时他的目的是用过渡金属催化剂将低级烯烃转化为高级烯烃。采用的是四氯化钛(TiCl_4)和三烷基铝(AlR_3)催化剂体系。但是实验的结果只得到了丁烯。而在查找原因时偶然发现了密度要比 LDPE 高的聚乙烯，因此称为高密度聚乙烯(high density polyethylene，简称 HDPE)。

当时在意大利米兰工业学院从事结构学研究的 Natta Giulio 教授，根据 Ziegler 的研究结果，采用三乙基铝(AlEt_3)还原 TiCl_4 得到的固体 TiCl_3 催化剂体系进行聚合，得到了等规聚丙烯的粉料，因而获得了聚丙烯技术发明专利。

由于他们的这些重要发明，Ziegler 教授和 Natta 教授共同获得了 1963 年诺贝尔化学奖。为了纪念他们发明聚乙烯、聚丙烯，人们将低压法合成聚烯烃的催化剂统称为 Ziegler - Natta(Z/N)催化剂^{[4],[5]}。当然对于低压聚乙烯催化剂也可以直接称为 Ziegler 催化剂，以纪念 Ziegler 教授的贡献。

应当说明的是，Phillips 石油公司的科学家 J. P. Hogan 和 R. L. Banks 在 1951 年 6 月就使用载负在硅胶上的铬系催化剂，在不使用助催化剂的条件下合成出了结晶聚合物聚乙烯和聚丙烯。Phillips 公司为此在 1983 年获得了结晶聚丙烯的专利^[6]。由于他们的发明并不是使用 $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ 催化剂体系而是使用铬催化剂体系，因此，并不影响 Ziegler 和 Natta 两位教授采用卤化钛/烷基铝催化剂体系得到聚乙烯和聚丙烯这件事对聚烯烃事业所做出的贡献。

关于聚乙烯的命名，开始聚乙烯的名称并不统一，有各种叫法，如 Polymethylene、Polyethene、Polythene 等，而“Polyethylene”是 IUPAC(International Union of Pure & Applied Chemistry)推荐的乙烯均聚物名称，现在已成为全世界公认的聚乙烯通用名称。

聚乙烯产品有很多是共聚物。而聚乙烯共聚物的命名通常要考虑其中所含的不饱和键

C=C的数量,而C=C的数量一般每1000个碳原子不到2个,而且都发生在端基上。

按照IUPAC推荐的聚乙烯共聚物的命名方法见表1-1^[1]。

表1-1 IUPAC推荐的聚乙烯共聚物名称

聚合物缩写词	共聚合单体	IUPAC的命名
LDPE	无	polyethylene 聚乙烯
VLDPE	butene-1 1-丁烯	poly(ethylene-co-butene-1) 聚(乙烯-1-丁烯)共聚物
LLDPE	butene-1 1-丁烯	poly(ethylene-co-butene-1) 聚(乙烯-1-丁烯)共聚物
LLDPE	hexene-1 1-己烯	poly(ethylene-co-hexene-1) 聚(乙烯-1-己烯)共聚物
LLDPE	octene-1 1-辛烯	poly(ethylene-co-octene-1) 聚(乙烯-1-辛烯)共聚物
LLDPE	4-methyl-pentene-1 4-甲基-1-戊烯	poly(ethylene-co-4-methylpentene-1) 聚(乙烯-4-甲基-1-戊烯)共聚物
EVA	vinyl acetate 醋酸乙烯盐	poly(ethylene-co-vinyl acetate) 聚(乙烯-醋酸乙烯盐)共聚物
EMA	methacrylic acid 异丁烯酸	poly(ethylene-co-methacrylic acid) 聚(乙烯-异丁烯酸)共聚物
EVOH	vinyl alcohol 乙烯醇	poly(ethylene-co-vinyl alcohol) 聚(乙烯-乙烯醇)共聚物
HDPE	无	polyethylene 聚乙烯
COC	norbornene 降冰片烯	poly(ethylene-co-norbornene-1) 聚(乙烯-降冰片烯)共聚物

1.1 聚乙烯的基本性能

熔融状态的聚乙烯树脂为非牛顿型的黏性流体,可以采用各种加工方法成型,性能十分优良,应用非常广泛,是一种环境友好型高分子材料。其性能和特点可以概括如下:

- (1) 聚乙烯树脂的物理机械性能十分丰富,而且非常优越;
- (2) 聚乙烯的原料乙烯是石油化工行业的大宗产品,量大且价廉,来源非常广泛;
- (3) 聚乙烯的催化剂和聚合工艺不断革新进步,生产规模不断扩大,产品加工所需的能耗也不断降低,产品的价格/性能优势明显;
- (4) 聚乙烯材料无毒,生物相容性好,应用范围广;
- (5) 聚乙烯的产品可以回收再利用,能够实现从生产到回收的物料循环。

1.1.1 聚乙烯的品种分类

聚乙烯聚合物有不同的相对分子质量和相对分子质量分布。在聚合物的大分子结构上有含支链和不含支链的区别。不含支链的大分子为高密度聚合物，通常也是高结晶聚合物。而含支链的大分子为低密度聚合物。由于密度的差别就产生了不同品种的聚乙烯产品。因此，聚乙烯的产品可以按照不同的密度进行品种分类，具体的分类见表 1-2。

表 1-2 聚乙烯的分类^[1]

聚 合 物	密度范围/(g/cm ³)	典型的共聚单体	使用的催化剂或引发剂
VLDPE, ULDPE	0.88 ~ 0.91	α -烯烃	Z/N 催化剂, 单中心催化剂
LDPE	0.91 ~ 0.93	无	有机过氧化物
EVA	0.93 ~ 0.97	醋酸乙烯盐	有机过氧化物
EAA/EMA ^①	0.94 ~ 0.96	丙烯酸盐 AA、异丁烯酸盐 MA	有机过氧化物
EVOH ^②	0.96 ~ 1.20	醋酸乙烯盐	有机过氧化物
LLDPE	0.91 ~ 0.93	α -烯烃	Z/N 催化剂, 载体铬, 单中心催化剂
MDPE	0.93 ~ 0.95	α -烯烃	Z/N 催化剂, 载体铬催化剂
HDPE ^③	0.95 ~ 0.97	α -烯烃 ^④	Z/N 催化剂, 载体铬催化剂
UHMWPE	0.93 ~ 0.95	无	Z/N 催化剂
COC	1.02 ~ 1.08	降冰片烯	单中心催化剂

① 生产离子聚合物的先导物。

② 由 EVA 水解生成。

③ 包括交联聚乙烯。

④ 经常使用少量的 α -烯烃改进聚合物的性能。

由表 1-2 数据可见, 不同品种聚乙烯的密度有明显差别, 共聚单体和催化剂也不一样, 所以一般可以用密度来区分聚乙烯的品种。

另外, 即使对于共聚单体同为 α -烯烃的共聚物, 其密度也会因为具体的共聚单体不同而发生变化, 具体见图 1-1。

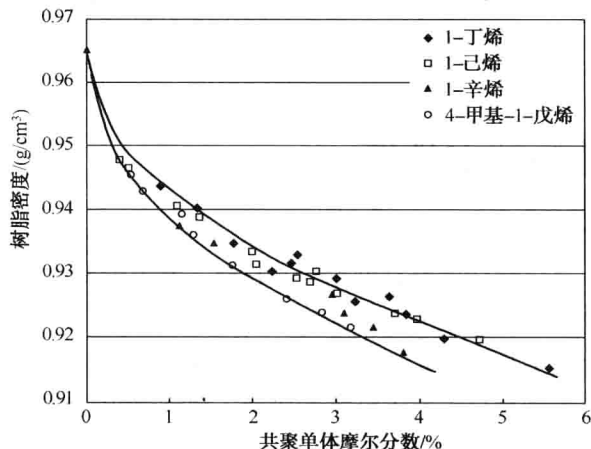


图 1-1 不同共聚单体含量时 LLDPE 树脂的密度^[7]

1.1.2 不同品种聚乙烯的密度和主要性能^[1,8]

不同型号的聚乙烯有不同的密度,而不同密度的聚乙烯就有不同的性能,因此参照 ASTM 的标准可以将聚乙烯的工业产品分成七类,这七类产品基本上囊括了全部聚乙烯的产品品种。

1.1.2.1 超低密度/极低密度聚乙烯 VLDPE/ULDPE

密度范围: $0.885 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$

特征: VLDPE/ULDPE 是一种主要使用 Ziegler 或单活性中心 SSC 催化剂和 α -烯烃共聚单体得到的树脂,密度极低,范围为 $0.885 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ 。由 VLDPE/ULDPE 还可以得到塑性体 POP 和弹性体 POE 两种产品,其中 POE 的密度范围更低,仅为 $0.855 \sim 0.885 \text{ g/cm}^3$ 。

VLDPE/ULDPE 的产品商标有: Affinity[®], Engage[®] 和 Exact[®] 等。

VLDPE/ULDPE 是一种没有长支链结构、而短支链结构分布得很均匀、并且相对分子质量分布很窄的聚乙烯品种。它们具有良好的柔韧性、回弹性(弹性体),优良的抗冲击性能和抗撕裂强度,并具有持久的挠曲寿命。由于其正割模量和伸长率与 EVA 和 EMA 相近,因此这种材料还有可能代替 EVA 和 EMA 以及热塑性聚氨酯等材料。

1.1.2.2 低密度聚乙烯 LDPE

密度范围: $0.915 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$

特征: 这是最早被发现的聚乙烯品种。它和其他的聚乙烯不同,它是使用有机过氧化物(或能分解出自由基的其他试剂)作为引发剂,在高压、高温条件下得到的聚乙烯树脂,而其他的聚乙烯(除了交联聚乙烯 XLPE 以外)都不能使用有机过氧化物作为引发剂。

LDPE 的结构特点是大分子链中有长支链,而且长支链可以在主链的两个方向上取向,甚至可以在长支链上再接长支链。因此 LDPE 分子间的排列不紧密,有相当高比例的无定形组分。该结构特点带来的聚合物性能是:聚合物熔点较低,树脂的柔软性、延伸性、电绝缘性和可加工性特别优良。所以 LDPE 的突出特点是加工性能好,并可以掺混在其他品种的树脂中帮助改进加工性能。如果进一步通过改变聚合压力和调整助催化剂配方,还可以得到透明性更好的高透明 LDPE 树脂。

另外,高压法聚乙烯的聚合工艺技术还有一个特点是,在单活性中心催化剂开发成功之前,所有聚乙烯工艺技术中,它是唯一可以使乙烯和极性单体共聚合生成系列共聚物的工艺技术。

1.1.2.3 线型低密度聚乙烯 LLDPE

密度范围: $0.915 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$

特征: LLDPE 可以使用 Ziegler 催化剂、铬催化剂或茂金属 SSC 催化剂和共聚单体来制备,但是不能采用自由基聚合的方法得到。最常用的共聚单体是 1-丁烯、1-己烯和 1-癸烯,含量一般在 2%~4%(摩尔),它们能在树脂中形成相应的短支链。而且不同催化剂生产的树脂,其结构和性能有明显差别。

LLDPE 没有 LDPE 那么多的无定形组分,相反它有相当部分的立体构型组分,因此它的透明性明显不如 LDPE,但是机械性能比 LDPE 要好(比 HDPE 差)。

另外,LLDPE 是一种没有长支链,但是短支链比高密度聚乙烯多的聚乙烯品种,其耐低温性能比 HDPE 好,特别是耐环境应力开裂性能要大大超过普通的 HDPE 树脂。

使用茂金属 SSC 催化剂以后, 由于茂金属催化剂的共聚合能力比 Ziegler 催化剂要好得多, 因此用茂金属催化剂合成的 LLDPE 共聚物的品种和性能进一步得到改善, 出现了许多乙烯和高级 α -烯烃共聚的新品种。

1.1.2.4 中密度共聚聚乙烯 MDPE

密度范围: $0.930 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$

特征: MDPE 树脂也可以使用 Ziegler 催化剂、铬催化剂和常用的 α -烯烃共聚单体来制备, 但是同样也不能通过自由基聚合得到。这种树脂有类似 LLDPE 的线型结构, 不过树脂共聚单体含量比较低。

1.1.2.5 高密度共聚聚乙烯 HDPE

密度范围: $0.950 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$

特征: HDPE 是一种乳白色的树脂, 其分子为线型结构, 是典型的高结晶聚合物。可以使用 Ziegler 催化剂或载体铬 (Phillips) 催化剂来制备。一部分的牌号也使用共聚单体, 但是含量很低, 一般在 1% 以下。所生成的短支链结构主要是为了改进树脂的加工性能, 并且可以改进韧性和耐环境应力开裂性能。但是因为 HDPE 的结晶度比 LLDPE 和 MDPE 都高, 所以树脂的清洁度较差。

1.1.2.6 超高分子量聚乙烯 UHMWPE

密度范围: $\sim 0.940 \text{ g/cm}^3$

特征: UHMWPE 可以采用 Ziegler 催化剂聚合得到, 并且不使用共聚单体, 是相对分子质量在 $3000000 \sim 7000000$ 范围的聚乙烯树脂。UHMWPE 的一个特点是它的密度只有约 0.94 g/cm^3 , 这可能是因为巨大相对分子质量聚合链的薄层效应和结晶缺陷所造成的结果。

UHMWPE 树脂具有极优良的耐磨性和耐冲击性能, 另外还有良好的耐应力开裂性、耐腐蚀性、耐低温性和电绝缘性能等, 但是树脂的加工性能比较差, 只能采用压塑成型等方法进行加工。

1.1.2.7 功能性聚乙烯

(1) 双峰相对分子质量分布聚乙烯 DMMWDPE

特征: 为了得到更好的机械性能, 需要聚乙烯树脂有更高的相对分子质量。但是, 相对分子质量的提高将会使聚乙烯树脂的加工性能下降, 因此想要实现高相对分子质量使聚乙烯获得更好机械性能的目标存在困难。现在流行的解决办法是用 DMMWDPE 来解决。例如, 用双釜聚合工艺来生产 DMMWDPE, 使得到的树脂具有双峰相对分子质量分布, 并且让共聚单体主要结合在高相对分子质量一端。这样可以在保持加工性能的情况下使机械性能得到提高。当然最好的方法是采用双活性中心在单反应器中直接得到双峰产品。

DMMWDPE 是相对分子质量大约为 $200000 \sim 500000$ 的高密度聚乙烯。它和 HDPE 一样可以使用 Ziegler 催化剂或载体铬 (Phillips) 催化剂来制备。其密度范围约为 $0.94 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 。

(2) 环烯烃共聚物 COC^[9]

特征: COC 是采用茂金属 SSC 催化剂, 将乙烯和环烯烃进行共聚合得到的聚乙烯共聚物。而用 Ziegler 催化剂是难以得到这种共聚物的。COC 中乙烯的含量为 $40\% \sim 70\%$ (摩尔), 其余为环烯烃共聚单体的含量。但是如果按质量计算, 因为共聚单体的相对分子质量很