

聚丙烯

[日本]井上辰雄 川上茂 著
唐汉三 唐士培 译校

中国工业出版社

0632.12 78325-140
3592 82.342

~~699~~

聚 丙 烯

[日本] 井上辰雄、川上茂 著

唐汉三、唐士培 译校

中国工业出版社

本书全面而系统地阐明了聚丙烯的生产工艺原理。内容包括原料丙烯的制备、丙烯的聚合方法、聚丙烯塑料的加工、聚丙烯纤维的成型以及弹性体的制备等。此外，本书还介绍了聚丙烯的性能和用途以及聚丙烯的结构与物性的关系等。

本书附录：聚丙烯最近的发展是由唐士培编写的。

本书适用于从事聚丙烯塑料和纤维的工程技术人員閱讀，并可供高等院校有关专业的师生参考。

本书由唐汉三、唐士培译校，并经裴潮复校。

井上辰雄 川上茂

ポリプロピレン

日刊工业新闻社 1962年第三版

* * *

聚 丙 烯

唐汉三 唐士培 译校

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $47/8$ ·插页1·字数114,000

1965年7月北京第一版·1965年7月北京第一次印刷

印数0001—3,420·定价(科五)0.65元

*

统一书号：15165·3906(化工-381)

序

于1956年为調查新兴工业并与蒙特卡蒂尼公司商談技术发展事宜渡欧之际，虽曾与蒙特卡蒂尼公司交談了聚丙烯問題，但該公司当时还没有工业生产，因此关于細节問題，希望暫等一个时期再談。日本当时将要进入以聚乙烯为主体的石油化学发展时期。当时，在石油化学的书籍中和在各化学公司发展的計劃中，几乎还找不到聚丙烯字样。但我却被下列事实所完全吸引住：聚丙烯的原料丙烯在日本比乙烯容易得到；这个新聚合物有非常有趣的构造，可称是最新的技术。因此就迅速促进研究力量成倍地增长并进行各种調查工作。經過相当时期之后，我收到了各种各样的資料和样品。为了想使人們了解聚丙烯究竟是什么东西，曾分发了一些小册子，不料得到了意外的反应，竟使我一时陷于对各方面应接不暇的处境。其后根据日本石油化学的情况，对它工业化問題曾議論紛紛。在此期間由于大家認識了聚丙烯的优越性，准备进行工业生产的公司陸續出現，这是可喜的現象，聚丙烯在日本生产，已为期不远了。現在世界各国已有了各种研究和資料公布，我們自己的数据也积累了一些，因此将聚丙烯的現狀試作了一番汇集。至于聚丙烯纖維与彈性体因不断地有新的情况出現，不得不在近期内再作补充。

聚丙烯在日本尚未工业化，因之叙述不完备之处在所难免，如得到諸君的批評和指导則幸甚。

井上辰雄

1961年2月

序

近来，在化学工业中，少有象聚丙烯那样轰动日本全国的。遺憾的是，大家不是把它看作本质上极优秀的技术革新而互相研究討論，而是好象忘記了这是学术上的值得研究的課題，而只知叫嚷“梦的聚合物”、“梦的纖維”的工业化。当然，在学会組織中，从1957年起，就有一部分研究人員开始热心于等規聚合物或立体定向聚合的新研究，現在已有許多相当先进且优秀的研究人員，从而在学术上已經发展起来了。但是在日本尚沒有建立以 α -烯烴的立体定向聚合物为基础的工业，至于其中的聚丙烯，不仅在制造上，甚至連作为一般的加工业者，不論塑料或纖維，工业上还毫无实际的成績。在这种情况下，要想把聚丙烯全面地整理出来，难免有許多遺漏。只因著者曾在1959年写过“聚丙烯”的小册子，才敢于执笔。我相信在近期内，聚丙烯一定能在日本生产，并扩展到塑料与纖維。这本书如能对聚丙烯工业的工作者提供一些参考，則幸甚。

在执笔之际，对提供資料，賜予指导和給以协助的有关諸位先生深表謝意。

川 上 茂

1961年2月

目 录

序 序

第一章	聚丙烯的诞生和发展	1
第二章	原料丙烯	4
第一节	原料丙烯概述	4
第二节	催化裂化装置所产的丙烯	6
第三节	乙烯制造装置所产的丙烯	8
第四节	丙烯的精制	10
第五节	日本丙烯的来源	15
第三章	聚合方法	19
第一节	聚合概述	19
第二节	聚合与制备方法	20
第三节	立体定向聚合	27
第四节	聚合反应的动力学测定	29
第五节	聚合机理	32
第四章	构造与物性	39
第一节	聚合体的 <i>d</i> -、 <i>l</i> -异构体	39
第二节	聚丙烯的立体定向性	40
第三节	等规结构	41
第四节	结晶结构	42
第五节	间规聚合物	43
第六节	立体嵌段聚合物	44
第七节	构造与物性	45
第五章	聚丙烯的性能与用途	57
第一节	目前生产的聚丙烯的种类与一般性能	57
第二节	性能	60
第三节	用途	69

VI

第六章	加工	71
第一节	塑料加工法	71
第二节	注射成型	71
第三节	挤出加工与薄膜	78
第四节	其他加工方法	89
第五节	关于热、光稳定化問題	94
第七章	聚丙烯纖維	97
第一节	纖維的概況	97
第二节	比重	100
第三节	机械性质	100
第四节	染色性能	104
第五节	紡絲方法	107
第六节	聚丙烯紡織品	108
第七节	織品的适用性	109
第八章	彈性体	116
第一节	聚丙烯与橡胶的关系	116
第二节	聚 α -烯烴	119
第三节	聚异戊二烯	121
第四节	聚丁二烯	123
第九章	世界的企业状况	125
第一节	各国的聚丙烯情况	125
第二节	专利情况	131
第十章	展望	134
附表	各种塑料性状比較	(插頁)
附录	聚丙烯最近的发展 (唐士培)	141

第一章 聚丙烯的誕生和发展

1955年在羅馬召开的第4次石油會議上，意大利米兰工艺学院 G. 納塔 (Natta) 教授，发表了与蒙特卡蒂尼公司共同研究的关于等規聚合物 (isotactic polymer) 的制法、构造及其物理性质的論文，引起了許多人的注意，这对于曾出席这次會議的人們，应是記憶犹新的。1956年納塔博士和蒙特卡蒂尼 (Montecatini) 公司董事 P. 久斯丁尼安尼 (Giustiniani) 一同出席了在美国新罕布什尔州召开的戈登研究會議，关于聚丙烯作了詳細的說明。这个划时代的高分子化合物实际情况的公布，轰动全世界从事于合成树脂和合成纖維的人們，認这是高分子化学的革命。

前此，納塔教授于1953年在进行各种聚合物的研究中，发现了使用某种催化剂得到构造完全特殊的聚合物。后又发现了这种聚合物的分子排列很有規則，表明了它的結構具有結晶性，因而对于这样的聚合物，命名为等規聚合物。当时，以西德 K. 齐格勒博士 (Ziegler) 为中心研究使用烷基金属化合物和金属卤化物为催化剂制造的聚乙烯，和一向所采用的高压法聚乙烯对比，引起了人們莫大的注意。



图 1 納塔教授

而蒙特卡蒂尼公司利用这种催化剂来发展烯烴的聚合，做为第一个阶段，在1957年完成了聚丙烯的工业化。乙烯聚合所用的催化剂与蒙特卡蒂尼-納塔所用的烯烴聚合的催化剂，基本上与上

述的齐格勒催化剂有关，但实际使用的类型是有差别的。所以在聚丙烯的专利中，齐格勒和蒙特卡蒂尼公司共有的专利不少，两者之間也签订了有关世界专利许可证的协定。纳塔在罗马石油会议上发表他的论文的前后，在“聚合物科学”杂志（*J. Polymer Science*〔1〕）上曾登载了他的论文，其后在“化学与工业”（意大利 *La Chimica e l' Industria*）等杂志上连续发表许多论文，但都是关于结晶构造或固体与液体状态的物理化学性质，而关于制造方法则发表比较迟。但早期实现聚丙烯工业化的各公司，在1954年已经申请了基本专利，到现在为止已有许多公司申请了大量的专利。

随着石油化学的发展，在合成树脂、合成纤维、合成橡胶等高分子化学的领域中有了惊人的发展，真是百花灿烂，数不胜数。在这样的高分子世界中，聚丙烯之出现，为什么这样被人们重视，读了本书就可明瞭。特别是除工业问题之外，在学术上也引起莫大的兴趣和革命，这是因为纳塔由这类生成物所阐明的分子结合方式和聚合物的结晶构造问题，它很迅速地接近了人类常梦想的天然物所有的规则性高分子之故。

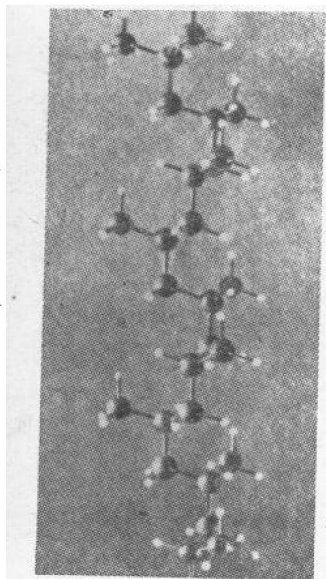


图 2 聚丙烯的构造

根据纳塔博士的研究成果，意大利蒙特卡蒂尼公司首先建设了年产6千吨的工厂，随后美国赫克里斯火药公司（*Hercules Powder*）新建的年产9千吨的工厂也在1957年底开始生产。1958年西德赫希斯特公司（*Höchst*）用齐格勒法制造聚乙烯，同时制造聚丙烯。

因受到蒙特卡蒂尼公司和赫克里斯公司的工业化的刺激，各国竞相聚丙烯的研究和建厂打算，盛极

一时，除用来制造塑料之外又有可能制造纖維，所以对于这方面的利用也进行了研究，尤其在美国和意大利，在1960年已接近完成了作为合成纖維工业化的研究。

作为聚丙烯最大特点的等規聚合，到现在仍以利用納塔-齐格勒催化剂的方法为最重要。但美国阿維森 (Avisun) 公司在1959年夏季开始年产一万吨的生产，据说采用的是新方法，其說法不一。聚丙烯的世界状况将在以后章节中論述。各公司均在热中于生产，并在建厂。日本也有几家公司在筹划中。三井化学公司、三菱油化公司和住友化学公司靠蒙特卡蒂尼公司的技术援助，在1961年开始建厂；新日本窒素公司由阿維森公司进口技术；最近昭和电工公司用伊斯特曼公司的技术协作在計劃工业化；德山曹达、旭化成公司等利用自己的技术正在进行工业化。日产化学公司也很早开始了这项研究工作。同时纖維公司对聚丙烯也很感兴趣，或者与聚合物制造公司的协作下，或者单独地計劃工业化。

第二章 原料 丙烯

第一节 原料丙烯概述

聚丙烯是丙烯的聚合物。丙烯是烯烴系烴类，通式为 C_nH_{2n} ， $n=3$ 。构造式为 $CH_3-CH=CH_2$ ，其主要性质如下。

分子量		42.046
气体密度	0°C 1 气压	1.9149 公斤/米 ³
气体比重	0°C 1 气压	1.481(空气=1)
液体密度	0°C(饱和)	0.5464 公斤/升
	20°C(饱和)	0.5139 公斤/升
蒸 气 压	0°C	5.9 气压
	20°C	9.8 气压
融 点	(饱和)	-185.25°C
沸 点	1 气压	-47.70°C
临界温度		91.9°C
临界压力		45.4 气压
临界密度		0.233 公斤/升
蒸发潜热	(沸点)	104.6 千卡/公斤
气体比热	c_p (定压) 1 气压 25°C	0.368
	c_v (定容) 1 气压 25°C	0.321
总发热量(气体)	1 气压 25°C	11692 千卡/公斤
		20110 千卡/米 ³
真发热量(气体)	1 气压 25°C	10942 千卡/公斤
		18820 千卡/米 ³

丙烯与其他低碳数烴类的物理性质比较，如表 1 所示。

丙烯的主要来源有二：(1) 在石油炼制时，由石油的催化裂

表 1 低碳数烃类的物理性质

烃类名称	化学式	分子量	液比重 60°F	沸点 °C	发热量 英热单位/磅
甲 烷	CH ₄	16.03	0.247	-161.6	23,910
乙 烯	C ₂ H ₄	28.031	0.410	-102.4	21,660
乙 烷	C ₂ H ₆	30.047	0.410	-88.5	22,040
丙 烯	C ₃ H ₆	42.046	0.526	-47.7	21,070
丙 烷	C ₃ H ₈	44.062	0.511	-42.2	21,690
丁 烯-1	C ₄ H ₈	56.062	0.600	- 6.5	21,871
丁 烯-2	C ₄ H ₈	56.062	0.613	+ 1.4	20,780
异 丁 烯	<i>i</i> -C ₄ H ₈	56.062	0.5974	- 6.6	20,760
丁 烷	C ₄ H ₁₀	58.078	0.585	- 0.5	21,330
异 丁 烷	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	58.078	0.576	-12.2	21,290
戊 烯	C ₅ H ₁₀	70.08	0.65	30.1	20,740
异 戊 烯	<i>i</i> -C ₅ H ₁₀	70.08	0.65	38.6	20,600
戊 烷	C ₅ H ₁₂	72.1	0.6357	36.1	21,120
异 戊 烷	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	72.1	0.6258	28.0	21,080

化或热裂化生产汽油时的副产品；(2)石脑油或轻质烃类的裂化时，及最近工业上已可能由原油的裂化制造乙烯时，都副产丙烯。在实验室还有许多丙烯制造的方法，本节从略。

在美国，炼油厂气体中所含丙烯的80~85%被回收，但这是含丙烷40~46%的混合物，而含90%以上丙烯的C₃馏份，只能在由丁烷制造乙烯时获得。

在日本，以制造聚乙烯为主要目的的石脑油热裂化装置的乙烯的生产，于1958年开始操作，此时副产丙烯。最近由于汽油需要量增加而添设的许多石油催化裂化装置的尾气中也生产丙烯。这些丙烯的一部分用于制造丙烯衍生物，大部分则混在工厂燃料或通常的丙烷之中，销售于市场。

过去，丙烯主要用于制造高辛烷值汽油及三聚体、四聚体、异丙苯、异丙醇等。在这些制造中，即使含有大量的丙烷也影响不大，而丙烯用途和乙烯比起来并不是那么多。但最近石油化学的发展，改变了化学原料的基础，丙烯也终被看成是重要的化

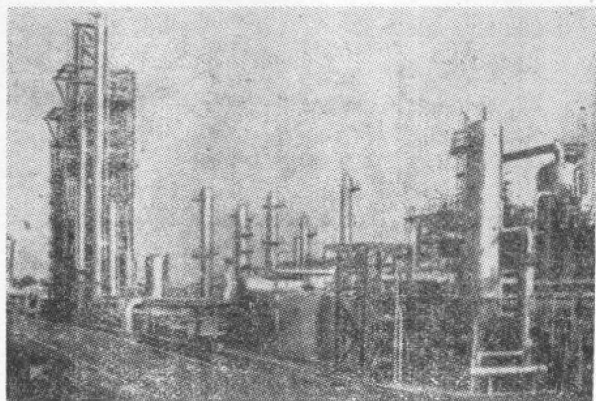


图 3 丙烯原料气厂（蒙特卡蒂尼）

工原料，最近已开始利用它来制造聚丙烯、醇类^①、丙烯腈、氯丙烯等，而原料丙烯的纯度也要求非常之高了。

如前所述，丙烯的来源在经济上做到价格低廉而且能够大量供应的，大致有下列二种。

- (1) 由催化裂化装置所产的石油尾气制得。
- (2) 由乙烯制造装置所产的副生气制得。

以下再分别概略说明之。

第二节 催化裂化装置所产的丙烯

现在制造高辛烷值汽油有两个主要方法：即铂重整法与流化床催化裂化(FCC)法。用后一方法可得到含烯烃相当高的气体作为制汽油时的副生气。这种副生气的成分，随着炼油厂装置的种类以及随原油或成品油变动而改变的操作方法而有所不同。兹将所得气体成分举一例列于表 2。

由于热裂化法所得的汽油不能满足高性能汽油的要求，催化裂化法就是为了改进这些缺点而与铂重整法同时发展起来，又由

① 原文オキソアルコール，直译本应为“巯基醇类”，是指以丙烯为原料用巯基合成方法来制造丁醇等醇类，故译作醇类。——译者注

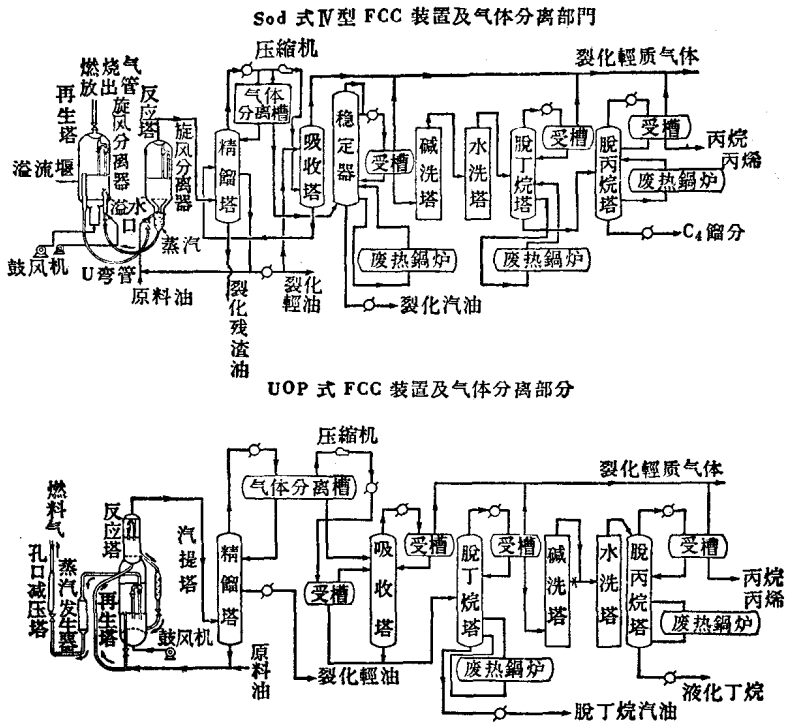


图 4 催化裂化装置

胡德利 (Houdry) 等进一步加以完善的。催化裂化法是用以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主要成分的天然或人造的白土系催化剂，在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 左右，使灯油与轻油馏份得以裂化。本法的特点是对原料油而言要使用大量的催化剂，它除催化作用之外还有作为供给反应热的载热体的作用。催化剂因油的裂化而有炭沉积在其上面，它在催化剂再生塔内通空气加以燃烧，使催化剂再生同时赋予了催化剂以热量，以循环使用于油的分解。它与旧的裂化方法比较，其所产汽油的特点是含有大量的异构脂肪烃和芳香烃，所以抗爆性和稳定性均好。

催化裂化法可分别为如下 3 类：(1) 胡德利 TCC 法(Houdry

表 2 流化床催化裂化时气体发生量及成分〔2〕

	I		I		II
装置容量 桶/天	5,600		3,000		10,000
油种类	米納斯輕油				阿拉伯輕油 及輕質潤滑 油餾份
	吸收塔	穩定塔	美国石油学会 API36.2°	美国石油学会 API26.4°	
气体发生量, 吨/日	37.1	140.2	78.46	92.00	263
成分, 重量%					
H ₂	3.2	—	0.56	1.07	3.99
CH ₄	17.5	0.5	5.05	5.69	5.09
C ₂ H ₄	6.4	0.8	2.62	3.69	2.75
C ₂ H ₆	12.4	2.4	5.05	5.07	4.49
C ₃ H ₆	28.6	21.7	17.39	18.90	16.48
C ₃ H ₈	11.0	10.3	13.32	10.82	9.24
C ₄ H ₆	2.7	20.7	} 18.10	} 22.30	17.98
i-C ₄ H ₆	1.0	9.5			9.48
C ₄ H ₁₀	0.2	5.1	8.16	5.76	6.24
i-C ₄ H ₁₀	3.5	27.8	27.80	20.65	24.26
C ₅	0	1.1	—	—	—
H ₂ S	0.3	0.1	1.95	6.05	—
不燃性气体	13.2				
合 計	100	100	100	100	100

Thermofor Catalytic Cracking); (2) 胡德利流动法 (Houdrill-ow); (3) 流化床催化裂化法 (Fluid Catalytic Cracking) 即 FCC 法。在日本第 (3) 法使用最多。

将此裂化气液化, 即得一般市售的液化石油气 (LPG) 之一。种。C₃ 餾份装入貯槽, 再送入后述的高純度丙烯装置精制之。

第三节 乙烯制造装置所产的丙烯

乙烯制造装置有各种式样。这里所講的是所謂烯烴制造装置, 不包括最近大家关心的利用油来裂化制造乙烯和乙炔的装置。

美国的乙烯制造装置，有许多是以多量的 C_3 、 C_4 的气体为原料进行裂化。日本则进行汽油、灯油、轻油等油类的裂化。

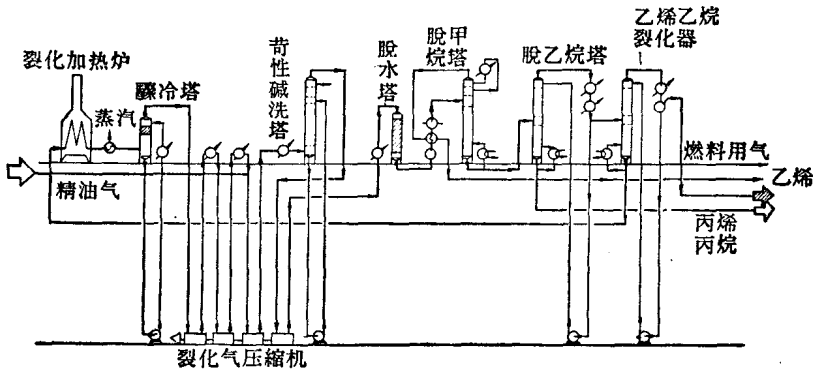


图 5 乙烯制造装置之一例

这套装置虽然称为乙烯制造装置，但所生产的乙烯不过20%左右，而丙烯量相当于乙烯的80~90%。有代表性的发生气的成分如表3所示。

在日本所用的斯通-韦伯斯特法 (Stone & Webster 法又缩写为 SW 法)，是混入大量的蒸汽于汽油、灯油、轻油之中，以气相由外部加热，不用催化剂，约在 700°C 左右于极短时间 (约1秒钟) 内进行热裂化，则生产相当多的烯烃。根据原料油的不同，约有60~70%成为裂化气，其余则成裂化油。用流程图所示的复杂的分离装置将各成分分离，即得到高纯度的乙烯，同时得到含丙烷较少的丙烯，再精制成高纯度的丙烯。

过去乙烯的制造，都以轻质石脑油或烃类气为原料，到最近才实现了使用比石脑油更廉价的原油作原料的方法，这是值得注意的。鲁奇 (Lurgi) 公司的砂子炉裂化法 (Sand Cracking) 即其一例，此法不久将会工业化。本法和石油炼制的 FCC 法相类似，以砂子为载体，循环裂化。所得气体的成分如表4所示，所得丙烯之量约为乙烯产量的半数。

表 3 用SW法的乙
烯制造装置的发生
气成分之一例

(油裂化)	
H ₂ S	—
H ₂	0.6
CH ₄	13.8
C ₂ H ₄	19.0
C ₂ H ₆	7.0
C ₃ H ₆	16.3
C ₃ H ₈	1.4
C ₄ H ₆	3.7
C ₄ H ₈	8.4
C ₄ H ₁₀	0.3
	70.3
C ₅ 以上~375°F	
馏分	24.1
分解輕油 燃料油 焦炭	5.6
	100

表 4 魯奇公司式砂子炉裂化法气体組成
之一例

分解温度	直 餾 汽 油		原 油	
	730°C	800°C	730°C	790°C
分解气量	625 标准米 ³ /吨	770 标准米 ³ /吨	520 标准米 ³ /吨	600 标准米 ³ /吨
C ₂ H ₄	21.3% (重)	31.6% (重)	19.6% (重)	23.8% (重)
C ₃ H ₆	15.9	12.5	12.6	10.2
C ₄ H ₆	3.4	3.7	3.4	3.6
C ₄ H ₈	7.7	2.6	4.7	2.0
	48.3	50.4	40.3	39.6
CH ₄	11.6	16.9	9.6	12.0
C ₂ H ₆	3.4	2.9	3.1	2.5
C ₃ H ₈	0.5	0.4	0.6	0.5
C ₄ H ₁₀	0.7	0.4	0.5	0.3
	16.2	20.6	13.8	15.3
C ₅₊	18.6	10.6	4.7	5.6
CO ₂ + H ₂ S	0.3	0.2	0.9	0.6
H ₂	0.6	1.0	0.6	0.9
CO	0.2	0.3	0.4	0.4
C ₂ H ₂	0.1	0.9	1.3	1.0
中 油	14.7	15.0	23.0	20.0
重 油	~1.0	~1.0	10.0	12.0
焦 + 損失	—	—	~5.0	~5.0

第四节 丙烯的精制

由于最近新的丙烯化学的发展，特别需要高純度的丙烯。在制造聚丙烯时也希望純度高的原料，但此时如能除去催化剂毒物，縱有少量的飽和烴类混入丙烯也无妨碍。高純度丙烯原料的制造，日本还未工业化，在外国凡是聚丙烯的制造厂家都已经工业化了。

制法可分为选择吸附法、单纯蒸餾法、萃取蒸餾法等，目前