

Polypropylene Handbook

聚丙烯手册

原著第二版

[意] 内罗·帕斯奎尼 Nello Pasquini 主编
胡友良 等译



化学工业出版社

聚丙烯手册

原著第二版

[意] 内罗·帕斯奎尼 Nello Pasquini 主编

胡友良 等译

北京市版权局著作合同登记号：01-2008-0462
本书中文简体字版由 Carl Hanser 授权化学工业出版社独家出版发行。
Authorized translation from the English language edition published by Carl Hanser Verlag.
Copyright © 2008 by Carl Hanser Verlag, Munich/FRG. All rights reserved.
ISBN 3-446-23378-1
Polypropylene Handbook, 2nd edition by Nello Pasquini
中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第033078号
W.TQ325.1
I. 聚… II. ①帕… ②胡… III. 聚丙烯-技术手册

文字编辑：郑国夫
封面设计：韩 凡

责任编辑：白鹤云 杜春阳 李 刚
责任校对：周梦华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南路13号 邮政编码100011）
印 装：化学工业出版社印刷厂
720mm×1000mm 1/16 印张23N 字数618千字 2008年8月北京第1版第1次印刷



化学工业出版社

购书咨询：010-64218888 网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购本书，如有错漏、质量问题，本社负责调换。

定价：45.00元

定价：45.00元

本书从产品、技术和市场的角度出发,主要介绍了聚丙烯的聚合、结构、形态,所用的催化剂、助剂、典型的聚丙烯复合材料及其新品种;聚丙烯生产过程和典型的加工工艺,以及在此过程中一些相关的规定和认证;聚丙烯目前全球的供需状况和未来的发展趋势等内容。

本书为原著第二版,对原著第一版的部分章节进行了修订,涵盖了过去十年中聚丙烯工业的最新发展,是聚烯烃领域中理论意义和使用价值都很高的一本专著。

本书适用于石油化工及高分子材料领域的工程技术人员以及相关院校的教师阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚丙烯手册:第2版[意]帕斯奎尼(Pasquini, N.)
主编;胡友良等译. —北京:化学工业出版社,2008.4
书名原文:Polypropylene Handbook, 2nd Edition
ISBN 978-7-122-02335-3

I. 聚… II. ①帕…②胡… III. 聚丙烯-技术手册
IV. TQ325.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第033078号

Polypropylene Handbook, 2nd edition/by Nello Pasquini
ISBN 3-446-22978-7

Copyright© 2005 by Carl Hanser Verlag, Munich/FRG. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Carl Hanser Verlag
GmbH & Co. Munich/FRG.

本书中文简体字版由 Carl Hanser 授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2006-6462

责任编辑:白艳云 杜春阳 李胤

文字编辑:冯国庆

责任校对:周梦华

装帧设计:韩飞

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)

印装:化学工业出版社印刷厂

720mm×1000mm 1/16 印张29 1/4 字数618千字 2008年6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:65.00元

版权所有 违者必究

译者前言

此书是1996年出版的《聚丙烯手册》(Polypropylene Handbook)新修订的第二版,由Basell公司负责技术开发的顾问Nello Pasquini主编,它涵盖了过去十年中聚丙烯工业的最新发展,是聚烯烃领域中理论意义和实用价值都很高的一本专著。

此书第一版的主要内容仍在本书中占重要部分,但作者对其中的章节进行了修订。此书的作者都来自Basell公司及其前身。由于Basell公司及其前身在聚丙烯生产技术和催化剂方面一直处于领军地位,因此,此书不仅提供了聚丙烯产品和技术的最新进展,也强调了市场、商业和PP的价值链,其中对Basell公司及其前身的革新成果如何成功走向商业化的描述更是此书的一大亮点。

此书从产品、技术和市场三大主题展开论述。第一部分介绍产品,包括催化剂、聚合、结构、形态、助剂以及典型的聚丙烯复合材料。除了聚丙烯均聚物、无规共聚物和多相共聚物外,还介绍了部分高性能的聚丙烯新品种。第二部分描述了聚丙烯的生产过程和典型的加工工艺,以及在此过程中一些相关的规定和认证。第三部分强调了市场运作,论述了聚丙烯目前全球的供需状况,以及未来的发展趋势。

此书的另一个特点是在最后一部分将产品、技术和市场放在一起进行讨论,不仅讲述了过去的技术和市场演化过程,还预测了未来的发展。

此书从理论的阐述到应用的举例都引用了公开发表的文献,这对于聚烯烃材料的科学研究和实际应用,以及对行业专家作进一步深入研究都有很好的参考价值。由于此书的论述既全面又深入浅出,对于在校学生和管理阶层的知识入门也是一本值得推荐的好教材。

此书涉及的知识面广,因此组织了中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室有关聚合、表征和加工课题组的一些人员参与了本书的翻译工作。胡友良及其课题组的李化毅、张晓帆、冀棉、王红英和杨科芳翻译了第1章、第2章、第4章、第8~第10章,王志刚及其课题组的邱杰、王学会翻译了第3章,阳明书及其课题组的钱钟钟、王峰、徐新峰、周虎和文斌翻译了第5~第7章,最后由胡友良统稿并审阅全稿,并进行了文字润饰。由于译者的水平有限,不妥之处在所难免,敬请读者不吝指正,译者深表谢意。

胡友良

2008年3月于北京

中国科学院化学研究所

言前献辞

此书献给 G. Natta 教授及其所代表的创造、发现和革新精神，以及在此精神鼓励下的研究工作者。1954 年，由于 Natta 教授的创造性研究而诞生了聚丙烯技术。在过去的五十年中，聚丙烯技术及工业有了惊人的飞速发展。

1903 ~ 1979 年



*Fatto il
polipropilene*

G. Natta 1954 年 3 月 11 日

G. Natta 教授生于 1903 年 2 月 26 日，1924 年在米兰理工学院获得化学学位。1933 年在帕维亚（Pavia）大学、1935 年在罗马大学任专职教授。1938 年到米兰理工学院任工业化学研究所所长。1953 年 Ziegler 成功合成线型聚乙烯，紧随其后，Natta 在 1954 年 3 月 11 日制备出了聚丙烯（PP）。他随即确定了 PP 的结晶结构及催化剂的立体特征。K. Ziegler 和 G. Natta 共同获得了 1963 年的诺贝尔化学奖。

2003 年 6 月，在 Ferrara 举行了 G. Natta 教授诞辰一百周年暨获得诺贝尔化学

序

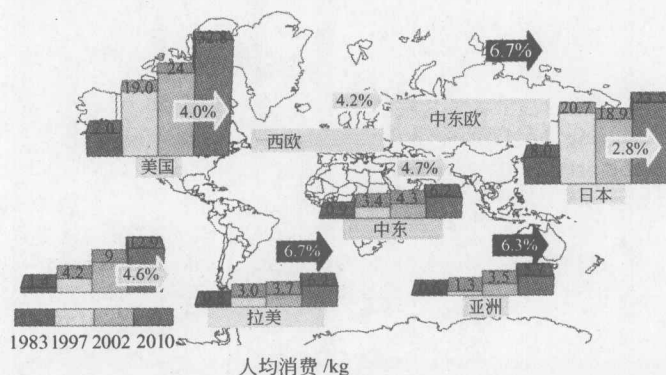
自从米兰理工大学的 G. Natta 教授发现等规聚丙烯 (PP) 五十多年来, 全球的聚烯烃工业已发展成年产约亿吨的巨大产业, 仅次于聚乙烯。聚丙烯是产量最大的热塑性树脂之一。根据 Parpinelli Tecnon 公司的统计, 2003 年全世界 PP 的需求量已增至 3600 万吨。

历史上聚丙烯的增长率高于 GDP, 并且这种增长近期还会持续。考虑到地域的差别, 到 2010 年前, 预计年平均增长率为 5%~6%。

在大多数发达国家的市场, 如欧洲、北美、日本, 增长的驱动力来自于新的应用领域及替代其他材料, PP 成功地取代了其他聚合物和许多传统材料。在迅速崛起的发展中国家市场上, 现行低的总消费和高的 GDP 增长率提供了额外的市场增长空间。最高的消费增长预计在亚洲和拉丁美洲, 其中中国在包装膜、纺织品和一般消费品需求方面的绝对数量的增长是最高的。

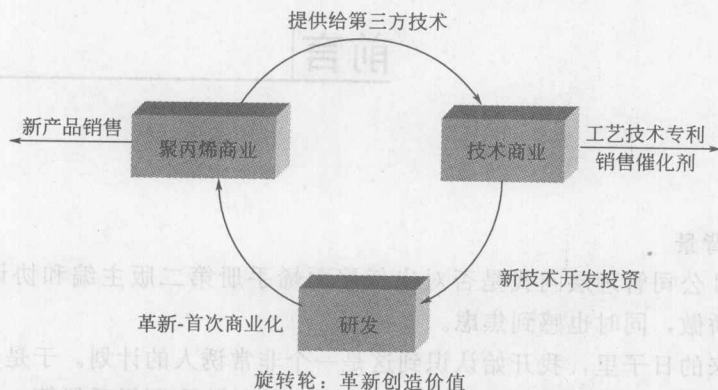
随着过去几十年内聚丙烯市场的高速增长, 工业结构及相应的成功因素都发生了变化。在最初的增长层面上, 充分强调了技术主导; 但随着时间的推移, 这种平衡倾向于市场主导; 随后, 在工业成熟时向着成本主导变化。其结果是涌现出不同类型的企业家, 他们采取不同的策略来创造价值, 建立自己的实力。

- ① 资源驱动型——依靠低成本原料。
- ② 市场驱动型——依靠消费者/市场。



来源: Parpinelli Tecnon and ChemSystems

③ 技术驱动型——依靠最新的工艺技术和催化体系。



成本领先对商业的规模非常重要，当工业利润率随着原材料价格上涨而发生戏剧性地波动时，整合或占有原料优势就成为保持竞争能力的必要手段。这正是在中东大量投资的真正驱动力，在 21 世纪第一个十年末时，其预期年产能可以达到 1000 万吨。同时，对全球范围内供需的应对能力也促进着竞争。然而，真正推动产品和应用革新的是区域消费者所关注的区域商业环境，这种情况下，要获得市场利润，就需要开发出差异性产品。现在，商业的经济情况已经发生变化，拥有持续技术投资的能力才有望保持这种差异性。

Basell 公司及其前身在聚丙烯生产技术和催化剂方面一直处于领导地位，Basell 公司将不断在前沿技术和产品革新上加强投资。这些革新成果要成功商业化，不仅可以通过自己建设生产线并向市场供应新产品来实现，也可以通过转让生产技术专利和销售催化剂来实现。

一个最好的例子是 Basell 公司的环管工艺（Spheripol^①），它现在占有全球 35% PP 产能。最近，Basell 公司将其最新的 Spherizone 生产技术商业化，并且在意大利的 Brindisi 建成了第一套真正工业规模的装置，现在已经向第三方转让专利。该技术使用专利保护的多区反应器系统，能有效降低生产成本，不仅可以在单一反应器中生产出双峰产物，而且生产的产品范围比 Spheripol 的更宽。

本书反映了聚丙烯工业的变化，提供了聚丙烯产品和技术的最新进展，也强调了市场、商业和 PP 价值链。了解近期并展望未来，当前讨论的战略是如何使聚丙烯的市场价值最大化。在这个急速变化的世界中，聚烯烃仍将是激动人心的产业。

2004 年 10 月

Just Jansz

① Spheripol 和 Spherizone 是 Basell 聚烯烃的商标。

前言

1. 个人背景

当 Basell 公司管理层问我是否对出任聚丙烯手册第二版主编和协调者感兴趣时，我感到骄傲，同时也感到焦虑。

在接下来的日子里，我开始认识到这是一个非常诱人的计划。于是开始草拟建议以及如何实施这项工作的纲要。我认为最根本的是将聚丙烯手册第一版更新，并报道近十年来的发展。

第一个阶段的工作进展迅速顺利。大多数前作者同意合作，出版商 Hanser 也赞同我的做法，这给了我极大的鼓励并开始了写作过程。但与此同时，我面对一件非常个人化的事情。作为主编，我不得不接替老朋友 E. P. Moore, Jr. 的工作。我在 1983 年 Himont 创立之时遇见他，当时我移居在美国 Wilmington DE 负责“全球新生意”，我和 Ned 一起成功实现了所谓的“蓝皮书”，以 PP 为例，研究分析将一个单元根据客户商业单元的一系列特征再细分为亚单元。Himont 公司的管理层认为，蓝皮书是公司生命的里程碑，它帮助突出了新的 Spheripol 技术在市场上的巨大潜力（随后是釜内合金技术），根据不同的特征，可分为汽车、包装、纤维以及消费品。此计划成为大宗塑料领域内市场时代的起点。

因此，我认识到准备聚丙烯手册第二版的工作是对我的朋友 Ned 的工作的延续，更是一种挑战。

我在聚烯烃特别是聚丙烯行业的职业生涯，与商业、市场策略及革新方面的工作要比技术方面多些。

对 PP 的革新是我整个职业生涯的主要动力。我常常看到以革新作媒介，将科学技术发明转化为商业产品的成功例子，而 PP 则是成功的完美典范。这种过程显然必须与研发中心的人员进行持续对话和通力协作，使双方得到由技术压力推动革新的精神力量。

我所参与的第一个重要拓展计划是在 20 世纪 70 年代中期将 PP 引入汽车行业，它是 Montedison 公司开创的，随后被称为先进材料的生意。

以上面提到的标准来作分界，那么 80 年代中期是我职业生涯的第二步，也是十分重要的一步。随后我于 80 年代末回到米兰后，创建了欧洲市场组织，它涵盖了每个应用分支机构。再接下来是组织管理 Catalloy 技术产品，在 90 年代该产品促进了多种专用料产品市场的增长。这时公司也改称为 Montell，而我的驻地在布鲁塞尔。

28年之后,在90年代我回到Ferrara,首先是领导“产品应用发展”部,随后成为Basell合资公司国际区域实施革新技术的协调员,现在是Basell公司专用项目的顾问。

2. 致谢

此书试图展示PP工业的新状态,阐述并解释在50多年的PP产业中技术和商业的飞速发展。

所有作者都来自于Basell公司及其前身,我还是试图通过Basell公司发展的许多具体实例来展现整个PP工业发展的实况。

真诚地感谢Basell公司的管理团队,特别是Volker Trautz和Anton De Vries,他们接受Hanser出版社Glenz博士的建议,对该手册成功的第一版进行更新,并给了我这样的机会。

对书中所有的作者表示感谢,是他们的努力才使得本书付诸出版。事实上,正是由于他们在各个方面的专业知识,才使得本书可以涵盖PP行业中从产品、技术到市场的各个方面。单靠我们之中的某一个人,由于缺少全方位的经验以及时间上的限制,是不可能完成此书的。这些作者是:Antonio Adoleo, Ronald Becker, Daniele Bigiavi, Emanuele Burgin, Patrizia Busi, Giuliano Cecchin, John C. Chadwick, Massimo Covezzi, Dario Del Duca, Maurizio Dorini, Cornelia Fritze, Richard T. LeNoir, Decio Malucelli, Gabriele Mei, Giampiero Morini, George J. Ouellette, Giampaolo Pellegatti, Giuseppe Penzo, Roger A. Phillips, Luigi Resconi, Daniele Romanini, Paola Sgarzi, Michael Wolkowicz, Theo Zwyggers.

我还要对第一版的作者表示感谢,他们的努力,不仅使得该书的第一版获得了成功,也在此书的第二版中起着重要的作用。他们是:Enrico Albizzati, Stephen E. Amos, Ronald F. Becker, Omar M. Boutni, Leaster P. J. Burton, Gianni Collina, Dario Del Duca, Stephen M. Dwyer, Umberto Giannini, Gregory A. Larson, Richard T. LeNoir, Richard T. Lieberman, Edward P. Moore, Luciano Noristi, Charles G. Oertel, Roger A. Phillips, Luigi Resconi, Catherine E. Ruiz, Chichang Shu, Michael Wolkowicz.

特别感谢Edward P. Moore Jr.作为第一版主编的卓越工作。

对参与该书校对的工作人员表示感谢。他们是:Craig Blizzard, Yves Bonte, Michael Brekner, Giuseppe Colucci, Gaetano Gaverini, Stefano Giberti, Fiorella Pradella, Aurelio Savadori, Stefan Seelert, Robert Sperati, Burkhard Wehefritz.

在整个书稿的准备过程中,Paola Sgarz是非常优秀的编辑助手,她在本书各章的组合方面还给予了我特别的帮助。

最后,对我妻子Yvonne不断的鼓励和支持表示诚挚的谢意。

Nello Pasquini

2004年10月于Ferrara

目录

第1篇 聚丙烯的产品

第1章 引言	3
1.1 概述	3
1.2 化学	3
1.3 历史	5
1.3.1 Ziegler 和 Natta 之前	5
1.3.2 Ziegler	6
1.3.3 Natta	7
1.3.4 专利权	8
1.4 商业意义	9
参考文献	10
一般参考文献	10
第2章 聚合催化剂	12
2.1 齐格勒-纳塔催化剂与聚合反应	12
2.1.1 概述	12
2.1.2 齐格勒-纳塔催化剂的发展历程	12
2.1.3 齐格勒-纳塔催化剂的合成、化学和结构	15
2.1.4 聚合机理	39
2.1.5 聚合动力学	50
2.1.6 共聚	66
2.1.7 齐格勒-纳塔催化剂的最新进展及其工业应用	71
2.1.8 均相催化剂与非均相催化剂的比较	72
参考文献	73
2.2 丙烯聚合用茂金属催化剂	87
2.2.1 概述	87
2.2.2 努力赶上齐格勒-纳塔催化剂：等规聚丙烯	94
2.2.3 优于齐格勒-纳塔催化剂：细微可调的立构规整性	99
2.2.4 茂金属催化剂的工业发展	111
2.2.5 茂金属聚丙烯的工业化生产：现状和趋势	114

2.2.6 结论和展望	115
参考文献	116

第3章 聚丙烯形态	121
3.1 概述	121
3.1.1 聚丙烯形态构建单元	121
3.1.2 结晶度和立构规整性	122
3.1.3 形态与结构、加工及性能的关系	124
3.2 等规聚丙烯 α -型晶体的形态	125
3.2.1 晶体对称性	125
3.2.2 片晶形态	127
3.2.3 球晶形态	129
3.2.4 熔融行为	131
3.2.5 结晶动力学	146
3.2.6 半结晶共混物中的物理和热力学“相分离”	151
3.3 等规聚丙烯的多晶型	159
3.3.1 β -晶型	159
3.3.2 γ -晶型	162
3.3.3 亚稳相(近晶相)	167
3.4 间规聚丙烯	171
3.4.1 晶体学对称性	171
3.4.2 片晶形态	175
3.4.3 球晶形态	176
3.4.4 熔融行为	177
3.4.5 结晶动力学	181
3.5 橡胶改性聚丙烯的形态	182
3.5.1 橡胶改性	182
3.5.2 形态	182
3.5.3 黏度比	183
3.5.4 加工	185
3.5.5 橡胶相的结晶度	186
3.5.6 高度合金化共聚物	188
3.5.7 基于单中心催化技术的橡胶改性聚丙烯	189
3.6 注射成型的均聚物	192
3.6.1 注射成型过程	192
3.6.2 宏观形态	192
3.6.3 多级形态	193
3.6.4 结构/加工/形态/性质的关系	194

3.7 总结和瞻望	196
参考文献	197

第4章 添加剂

4.1 概述	218
4.2 聚丙烯添加剂的作用	218
4.3 聚丙烯氧化降解机理	219
4.3.1 引发	220
4.3.2 链增长	220
4.3.3 链转移或支化	220
4.3.4 自终止	220
4.4 聚丙烯的稳定化	222
4.4.1 一级抗氧剂	223
4.4.2 二级稳定剂	225
4.4.3 阻燃剂的影响	227
4.4.4 填料	228
4.5 其他聚丙烯用添加剂	228
4.5.1 抗酸剂	228
4.5.2 成核剂	229
4.5.3 过氧化物	231
4.5.4 爽滑剂	232
4.5.5 抗黏剂	233
4.5.6 抗静电剂	233
4.5.7 脱模剂	235
4.5.8 颜料	235
4.5.9 荧光增白剂	235
4.5.10 金属螯合剂	236
4.5.11 润滑剂	236
4.5.12 除菌剂	236
4.6 树脂供应商对添加剂的要求	236
4.7 特定市场对添加剂的要求	237
4.7.1 纤维	237
4.7.2 包装	238
4.7.3 医用	240
4.7.4 汽车方面的应用	242
4.7.5 家用器皿	244
4.7.6 建筑	244
4.8 测试	245

4.8.1	工艺或熔融稳定性	246
4.8.2	长期热老化 (LTHA)	246
4.8.3	UV 稳定性	246
4.8.4	抗辐射	246
	参考文献	247

第 5 章 产物共混与性能 249

5.1	概述	249
5.2	均聚物	250
5.3	无规共聚物	253
5.4	多相共聚物	255
5.5	新型多相结构	257
5.6	聚丙烯复合材料	259
5.6.1	复合加工工艺	259
5.6.2	造粒工艺	260
5.6.3	传统的填充和增强聚丙烯	264
5.6.4	PP 纳米复合材料	268
5.6.5	热塑性硫化产品	271
5.6.6	其他专用料	278
5.7	生态平衡与回收	282
5.7.1	寿命循环分析 (LCA)	282
5.7.2	能量回收	283
5.7.3	聚丙烯的回收	284
5.7.4	结束语	284
	参考文献	285

第 2 篇 聚丙烯技术 8

第 6 章 生产制造 291

6.1	早期生产工艺	291
6.2	现代生产工艺	296
6.3	单体	303
6.4	聚合物加工	304
6.5	生产环保问题	305
	参考文献	305

第 7 章 加工工艺 308

7.1	概述	308
7.1.1	挤出工艺介绍	308

7.1.2	取向介绍	313
7.2	挤出加工	317
7.2.1	纤维	317
7.2.2	取向膜	327
7.2.3	非取向产品	330
7.3	注射成型	341
7.3.1	制品设计	341
7.3.2	模具设计	346
7.3.3	成型周期	350
7.3.4	树脂的选择	355
7.3.5	特殊成型过程	356
7.4	吹塑成型	359
7.4.1	挤出吹塑成型	359
7.4.2	注射吹塑成型	360
7.4.3	注射拉伸吹塑成型	360
7.5	其他成型方法	361
7.5.1	压模成型	361
7.5.2	发泡珠粒成型	361
	参考文献	362
第8章	规章和认证	364
8.1	概述	364
8.2	危害通告	364
8.2.1	物质安全资料单 (MSDSs)	365
8.2.2	聚丙烯和聚丙烯共聚物	365
8.3	化学品登记	365
8.3.1	有毒物质控制法令 (TSCA)——美国	366
8.3.2	欧洲化学物质目录 (EINECS)/欧洲新化学物质列表 (ELINCS)	367
8.3.3	国内化学物质列表 (DSL)和国外化学物质列表 (NDSL)——加拿大	367
8.4	食品接触	368
8.4.1	美国: 食品及药品管理局 (FDA)	368
8.4.2	加拿大: 健康和福利部门-健康保护和食品部门 (HPFB)	371
8.4.3	欧盟	372
8.4.4	日本: 日本烯烃和苯乙烯塑料卫生协会 (JHOSPA)	373
8.5	饮用水	374
8.6	医用	374

8.7 燃烧和电的安全认证	375
8.7.1 燃烧性	375
8.7.2 短期性能评价	377
8.7.3 长期性能评价	377
8.8 消费者的规范	378
参考文献	378

第3篇 聚丙烯的市场

第9章 聚丙烯市场	383
9.1 热塑性塑料的市场	383
9.2 聚丙烯的需求	385
9.3 聚丙烯的产量	386
9.4 单体供应	387
9.5 经济学	389
9.5.1 价格周期	389
9.5.2 和其他聚合物的竞争	390
9.5.3 重点评论	392
参考文献	393

第4篇 聚丙烯的应用

第10章 聚丙烯的应用	397
10.1 简介	397
10.2 第一阶段: 1957~1982/1983年	397
10.2.1 聚丙烯的早期商业化	397
10.2.2 在膜和纤维上的应用	398
10.2.3 在注塑上的应用	400
10.2.4 下游应用	401
参考文献	401
10.3 第二阶段: (1982/1983)~2004年	402
10.3.1 新技术	402
10.3.2 产品性能扩展	402
10.3.3 在包装和消费市场上的机遇	402
10.3.4 新一代共聚物树脂	404
10.3.5 纺织品的市场机遇	407
10.3.6 Catalloy: 生产高级产品的革命性工艺	408
10.3.7 市场纪元和聚丙烯增长	410
参考文献	415
10.4 应用	415

