

聚丙烯生产技术与应用

李正光 黄福堂 万丽翎 张俊江 姜兴剑 编



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

聚丙烯生产技术与应用

李正光 黄福堂 万丽翎
张俊江 姜兴剑 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了国内外聚丙烯生产技术的发展概况、聚丙烯的物理化学性质、丙烯聚合催化剂与聚合反应机理、聚丙烯生产工艺、聚丙烯生产主要设备、聚丙烯改性与添加剂,以及聚丙烯的应用。本书可供石油化工、塑料行业的科研、技术人员及大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚丙烯生产技术与应用/李正光等编.

北京:石油工业出版社,2006.4

ISBN 7-5021-5399-3

I. 聚…

II. 李…

III. 聚丙烯-生产工艺

IV. TQ325.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第161071号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号楼 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

总 机:(010) 64262233 发行部:(010) 64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2006年4月第1版 2006年4月第1次印刷

850×1168毫米 开本:1/32 印张:6.875

字数:182千字 印数:1—2000册

书号:ISBN 7-5021-5399-3/TE·4144

定价:20.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

聚丙烯是 20 世纪 50 年代开始大量生产的一种合成树脂，具有价廉、相对硬度高、密度小、拉伸强度高、抗冲击强度高、透明性好、抗应力开裂和耐化学性能好等优点，并具有极好的注塑性能，能随意拉伸和定向，可以与其他材料共混改性，耐环境（耐高低温、耐污染、耐潮湿、耐老化）性能好，寿命长。由于催化剂和新工艺的开发进一步扩大了应用领域，逐渐取代金属、其他塑料、木材、天然和化学纤维等，用于包装、运输、纺织、建材、家具、家电、日用消费品等领域，在五大通用树脂中需求增长速度最快。目前，我国已经成为聚丙烯生产和消费的大国，预计今后 10 年聚丙烯需求量仍将保持高速增长的态势，特别是在纺织纤维（塑编、丙纶纤维、无纺布）、薄膜、注塑制品（汽车、家电、日用品）、片材和板材、管材等领域的市场前景看好。

本书从聚丙烯物理化学性质、丙烯聚合催化剂与聚合反应机理、聚丙烯生产工艺、聚丙烯生产主要设备、聚丙烯改性与添加剂、聚丙烯的应用等方面介绍了聚丙烯近年来技术、生产和应用的最新发展情况，内容丰富翔实，可为从事聚丙烯研究和生产的技术人员提供参考。在本书编撰过程中，得到了原中国石油天然气股份有限公司副总裁、化工与销售分公司总经理张新志同志的大力支持和帮助，在此表示深深的谢意。顾红梅和宋军两位同志也给予了诸多帮助，在此一并表示感谢。由于水平所限，错误及不当之处敬请读者批评指正。

编者

2005 年 12 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 国外聚丙烯工业发展概况	(1)
第二节 国内聚丙烯工业发展概况	(12)
第二章 聚丙烯的结构和物理化学性质	(17)
第一节 聚丙烯的结构	(17)
第二节 聚丙烯的物理化学性质	(29)
第三章 丙烯聚合催化剂与聚丙烯质量控制	(33)
第一节 聚丙烯催化剂	(33)
第二节 丙烯聚合反应机理	(50)
第三节 聚丙烯质量控制	(59)
第四章 聚丙烯生产工艺	(67)
第一节 BP 公司的 Innovene 聚丙烯生产工艺	(67)
第二节 ABB - Lummus 公司的 Novolen 聚丙烯 生产工艺	(74)
第三节 Basell 公司的 Spheripol 环管聚丙烯生产 工艺	(83)
第四节 Dow 化学公司的 Unipol 气相聚丙烯生产 工艺	(93)
第五节 三井油化公司的 Hypol 聚丙烯生产工艺	(102)
第五章 聚丙烯生产主要设备	(112)
第一节 环管反应器	(112)
第二节 卧式搅拌反应器	(115)
第三节 流化床反应器	(120)
第四节 轴流泵	(125)
第五节 挤压造粒机	(130)

第六章 聚丙烯改性与添加剂	(148)
第一节 聚丙烯的化学改性	(148)
第二节 聚丙烯的物理改性	(157)
第三节 聚丙烯的增强复合改性	(166)
第四节 聚丙烯合金	(173)
第五节 聚丙烯粘合剂与相容剂	(186)
第七章 聚丙烯的应用	(188)
第一节 聚丙烯在包装上的应用	(188)
第二节 聚丙烯在其他领域的应用	(195)
第三节 国内外聚丙烯消费概况	(206)
附录 聚丙烯和丙烯共聚物材料命名	(208)
参考文献	(212)

第一章 绪 论

第一节 国外聚丙烯工业发展概况

聚丙烯 (PP) 是目前五大塑料中发展最快的品种之一。它是一种通用热塑型塑料, 是由丙烯单体在催化剂的作用下经聚合反应而制得的。

德国化学家 Ziegler 于 1953 年用三氯化钛 - 三乙基铝 ($\text{TiCl}_3 - \text{AlEt}_3$) 为催化剂, 在低压下使乙烯聚合得到高密度聚乙烯 (HDPE) 树脂。稍后, Ziegler 将该技术转让给意大利蒙埃公司, 公司兼职顾问 Natta 教授在此基础上, 于 1954 年首次用三氯化钛和一氯二乙基铝组成络合催化剂, 并用其成功地合成了高结晶性、立构等规的聚丙烯, 并创立了定向聚合理论。1957 年意大利蒙特卡蒂尼公司 (Montecatini) 率先实现了聚丙烯的工业化生产, 年产聚丙烯 5000t, 同年美国赫格尔斯公司 (Hercules) 也建成了一套年产 9000t 聚丙烯的生产装置。1958—1962 年期间, 原联邦德国、英国、日本、法国等也相继建成了聚丙烯装置, 这个时期的聚丙烯生产均采用最原始的浆液法工艺。

美国菲利普斯公司 (Phillips) 于 1963 年首先实现了液相本体法聚丙烯的工业化生产, 1969 年德国巴斯夫公司 (BASF) 首先采用立式搅拌床气相聚合技术, 实现了聚丙烯的气相本体法的工业化生产。1979 年美国阿莫科公司 (Amoco) 开发了卧式搅拌床气相本体聚合工艺, 并实现了工业化生产。

1983 年, 意大利蒙特爱迪生公司 (Montedison) 开发成功了商业名称为 “Spheripol” 的液相本体法聚合新工艺, 并实现了工业化生产。

1983 年, 美国联合碳化物公司 (UCC) 借鉴其生产聚乙烯的 Unipol 工艺技术, 开发了 “Unipol” 聚丙烯工艺技术, 并实现了工业化生产。此后, 世界上一些大的化工公司相继成功地开发出自己的聚丙烯生产技术。

一、聚丙烯生产工艺技术的发展过程

聚丙烯 (PP) 生产工艺技术路线从 20 世纪 50 年代发展至今, 基本上形成了 4 种方法, 即溶液法、浆液法、液相本体法和气相本体法。溶液法是最老的方法, 成本高, 无规物含量高, 目前已被淘汰。其他 3 种工艺技术都随着催化体系的不断改进而提高。

1. 浆液法

浆液法又称溶剂法或悬浮聚合法, 该工艺是将丙烯溶于惰性烃类稀释剂 (如丁烷、戊烷、己烷、庚烷或壬烷) 中进行聚合。浆液法技术流程较长, 操作与投资费用较高, 也属落后工艺, 但由于该法工艺历史长, 工艺比较成熟, 可靠性好, 操作条件温和, 产品质量易于控制, 已形成相当规模的生产能力, 因此在 20 世纪 80 年代初仍占主导地位。

目前, 新建装置一般不采用浆液法, 但世界上仍有许多老的聚丙烯装置采用此法生产高质量的树脂。一些厂家对其浆液法聚丙烯装置进行技术改造, 以适应市场对新产品的需要。改进的浆液法工艺一般仍沿用第二代催化剂, 使工艺免除了脱灰工序, 并使无规物含量有所减少。

2. 液相本体法

液相本体法工艺由 Phillips 石油公司发明, 并于 1964 年由美国 Dart 公司首先采用第一代 TiCl_3 催化剂及釜式反应器实现工业化。20 世纪 70 年代以后, 许多大的化工公司, 如日本三井油化公司 (现三井化学公司)、美国 Elpasco 公司等都实现了液相本体聚丙烯的工业化。

液相本体法聚丙烯工艺也称第二代工艺。该工艺是在反应器中不加其他溶剂, 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。以催化剂为中心的聚丙烯微粒在液相丙烯中不断生长，悬浮在液相丙烯中。作为连续生产工艺，催化剂连续计量并加入反应器，聚丙烯颗粒随液相丙烯（浆液）从反应器不断流出，经闪蒸回收未聚合的丙烯单体后，即得到聚丙烯产品。

最早的液相法工艺，由于催化剂活性低，需脱灰及脱无规物工序，与传统浆液法工艺类似。1975年，三井油化公司与当时 Himont 公司（现在的 Basell 公司）联合开发成功了 HY-HS 催化剂，实现了不脱灰，并使聚合物规整度足够高。20 世纪 80 年代初期，第二代 HY-HS-II 催化剂问世，使无溶剂回收、无脱灰、无脱无规物，并进而使无造粒工艺（即所谓“四无”工艺）成为可能，成为聚丙烯工业的一个里程碑。

液相本体法工艺有如下特点：

（1）不使用惰性溶剂，在液相丙烯中聚合，所以聚合速度快，并能提高催化剂活性。

（2）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。

（3）溶液粘度低，机械搅拌简单，耗能小。

（4）颗粒本身的热交换性能好，反应器采用全凝冷凝器，容易除去聚合热，并使撤热控制简单化，可以提高单位反应器体积内的聚合量。

（5）在液相丙烯中能除去对产品性质有不良影响的低分子量的无规共聚物和催化剂残渣，因此，在产品洁净度方面可得到高质量的产品。

液相本体法的主要缺点是：反应气体需气化后才能循环；反应器内物料容量大，安全性能相对没有气相法好。

液相本体法不同工艺路线的主要区别是反应器的不同，分为釜式反应器和环管反应器两类。

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。而环管反应器则是利用高循

环速度，通过夹套冷却除热，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。

3. 气相本体法

气相本体法工艺由 BASF 公司在 1969 年首先工业化，自 20 世纪 70 年代后期发展很快，被认为是最有发展前景的工艺技术，称为第三代工艺。该工艺采用流化技术，丙烯直接气相聚合生成颗粒聚丙烯产品。

气相本体法技术的优点为：

(1) 由于传统工艺中溶剂在反应过程中要抽提无规物，因而反应器溶剂粘度增加，以至无法搅拌、混合，特别是生产嵌段共聚物。嵌段共聚物的橡胶成分提高了产品的抗冲击强度，但这种橡胶成分在溶剂中易于损失。

(2) 可在宽范围内调节产品品种，聚合反应没有液相存在，易于控制丙烯产物的分子量和共聚单体含量，这样就易于生产分子量和共聚单体含量范围比传统工艺宽的产品，也可缩短产品牌号切换的过渡时间。只要改变反应器气体的组成，就可以改变产物的组成。

(3) 安全性好。在气相聚丙烯工艺中，包括丙烯在内的所有可燃性物质在反应器中都处于气相，每单位生产容量中的物料数量仅为浆液工艺的 1/5，液相本体工艺的 1/35。所以，当出现突然事故（如供电故障）时，只需把气体安全排出反应体系，反应就可在短时间内停止，不会引起任何异常反应。

(4) 流程简单，投资费用小，能耗低。

(5) 从反应器出口可直接得到干燥的产品，而不需干燥工序。

现有聚丙烯生产工艺中，传统的浆液法工艺所占比例在明显下降，在 1990—1998 年间，由 37% 下降至 19%；液相本体法工艺仍保持着优势，由 50% 上升到 56%；而气相本体法工艺则迅速增长，由 13% 增至 25%。

目前，世界上大规模新建扩建和改造的工厂，基本采用

液相本体法和气相本体法两种工艺，各种工艺方法比较见表 1-1。

表 1-1 聚丙烯工艺对比

工艺技术	工艺过程及特点简述	工艺条件	有代表性的专利技术 (按反应器类型划分)
溶液法	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，再挤出造粒得粒料产品； 3. 成本高，无规物含量高，目前已被淘汰	$T = 160 \sim 250^{\circ}\text{C}$	生产厂家只有美国 Astman Kodak 一家
浆液法	1. 丙烯单体溶解在惰性液相溶剂中（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. 有脱灰、脱无规物和溶剂回收工序； 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； 4. 流程长，较复杂，装置投资大，能耗高，但生产易控制，产品质量好	$T = 70 \sim 75^{\circ}\text{C}$ $p = 1.0\text{MPa}$	连续搅拌床反应器： Hoechst、三井、Amoco、Shell 等工艺； 间歇式搅拌床反应器：三菱工艺； 环管反应器：Solway 工艺； 沸腾丁烷反应器：Shell 工艺

续表

工艺技术	工艺过程及特点简述	工艺条件	有代表性的专利技术 (按反应器类型划分)
液相 本体法 (含液相气 相组合式)	1. 系统中不加溶剂, 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, 动力消耗及生产成本低	$T = 65 \sim 80^{\circ}\text{C}$ $p = 3.0 \sim 4.55 \text{ MPa}$	液相釜式反应器: Exxon、三井、Shell、住友、Rexene 等工艺; 环管反应器: Montell、Hoechst、Solvay、Philips、Borealis 工艺
气相 本体法	1. 系统不引入溶剂, 丙烯单体以气相状态在反应器中进行气相本体聚合; 2. 流程简短, 设备少, 生产安全, 生产成本低	$T = 40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ $p = 2.0 \sim 3.5 \text{ MPa}$	流化床反应器: Unipol、住友工艺; 搅拌床反应器: Novolen 工艺; 卧式搅拌床反应器: Amoco、塞素工艺

二、聚丙烯催化剂发展简史

聚丙烯催化剂的发展可以说决定着聚丙烯生产工艺的发展, 从某种意义上说, 聚丙烯催化剂的发展史就是聚丙烯生产工艺技术的发展史。聚丙烯生产工艺的进步、产品性能的提高以及产品品种的拓宽, 都有赖于催化剂的改进。

第一代催化剂体系, 是由 Natta 教授于 1954 年应用于丙烯聚合中的。该催化剂主要组成是 TiCl_3 和 AlCl_3 的固熔体, 一般用金属铝或烷基铝还原 TiCl_4 而制得。

该类催化剂的缺点是: 催化剂活性低, 产品灰分含量高, 必须用醇、苯—醇或水溶液洗涤剂除去残留于产品中的催化剂; 产品中含有 10% 以上的无规物, 降低了主产品收率, 为除去无

规物，用于洗涤和溶剂回收的能耗较大；聚合物粒度分布宽、细粒子多，粉料在离心分离、输送及均化等过程中损失大。

第二代催化剂以添加给电子体助剂的 Solvay 催化剂为代表，对 TiCl_3 催化剂添加 Lewis 碱。产品粉料呈球形，粒度分布窄，但催化剂效率仍不太高，仍需脱灰和脱无规物工序。目前，国内一些小聚丙烯装置中仍在广泛使用的北京化工研究院开发的络合 II 型催化剂属于此类。

第三代催化剂是以 MgCl_2 为载体的载体型催化剂。1975 年工业化时已基本实现不脱灰，后经过不断研制开发，其性能获得极大改进。它的突出优点是高催化效率和高定向能力。由于催化剂产率高，产品中灰分含量低，无规物含量低，可省去脱灰和脱无规物工序。

从世界各国情况来看，以第三代高效载体型催化剂替代传统的第二代催化剂已成为一种明显趋势。

第四代催化剂是由 Shell 公司在 1960 年申请的专利，是通过向 MgCl_2 负载的 TiCl_3 型催化剂中加入外加给电子体实现的，外加给电子体一般为硅烷。这类催化剂具有高活性、高定向能力的特点，此外还提高了聚合物颗粒的平均直径，颗粒分布窄，呈球形，产品流动性好，从而可省去造粒工序，即实现了无脱灰、无脱无规物、无溶剂回收、无造粒等“四无”工艺。简化了聚丙烯工艺流程，降低了装置投资、能耗和操作费用。

几代丙烯聚合催化剂应用结果比较，第一代催化剂活性低，聚合物等规度低，其有效改性方向主要在于酯类给电子体的选择，以及对 TiCl_3 0.33AlCl_3 所进行的研磨处理；第二代催化剂经过机械化学改性，使催化剂具有多孔结构，增大了比表面积，提高了活性和等规度，降低了生产成本；第三代高效载体催化剂的活性比第一代催化剂高 50 倍，其改性主要方向是活性载体的选择、制备和在给电子体存在下的载附方法。各代催化剂的比较见表 1-2。

表 1-2 聚丙烯催化剂进展

项 目	活性, kg 聚 丙烯/g 催化剂	等规度, %	是否要 脱灰	是否要脱 无规物	粒子形状
第一代催化剂	1~2	85~92	是	是	不规则
第二代催化剂	10	92~96	否	是	不规则
第三代催化剂	10~25	97~98	否	否	不规则
第四代催化剂	25~50	99	否	否	球形

三、聚丙烯工艺的最新进展

进入 20 世纪 90 年代, 世界主要聚丙烯生产商加大了技术开发力度, 以茂金属催化剂和 Basell 的 Spheripol 技术为代表的第二代聚丙烯技术, 以及以超冷凝态进料流化床技术和具有高温性能的聚丙烯催化剂技术为代表的第三代聚丙烯技术等最新技术, 将对世界聚丙烯工业产生重大影响。

1. 茂金属催化剂

茂金属催化剂的开发是近年来聚烯烃工业最重要的技术进步之一, 它可实现对聚合物结构的精密控制, 在不改变材料力学性能的前提下, 使材料的加工性得到极大改善。1991 年首次实现工业化的茂金属催化剂, 在其后的 5~10 年内极大地改变了全世界聚烯烃工业的模式。

聚丙烯在无规和抗冲产品方面出色的性能, 使它具有很大的发展潜力, 随着茂-聚丙烯应用领域的开发, 它的应用前景毫无疑问是很乐观的。据催化剂集团 (Spring House, PA) 预测, 到 2005 年, 茂-聚丙烯产品将在聚丙烯市场占据相当的份额 (6%~10%), 到 2010 年甚至能取代 1/3 的传统聚丙烯。

为此, 世界各大聚丙烯专利商纷纷进军茂金属领域。Basell 公司已可以生产和出售茂-聚丙烯, 技术已趋成熟。Exxon 公司正在中试装置试生产无规和抗冲茂-聚丙烯产品, 其产品的应用前景十分看好。在茂金属催化剂领域占有绝对优势的 DOW 化学公司, 也已经与 UCC 公司的聚烯烃子公司 Univation 合并,

声称要用茂-聚丙烯产品与同行竞争。

2. 超冷凝态气相流化床工艺 (SCM)

自从 20 世纪 80 年代初 UCC 公司发现, 进入到流化床底部的冷却气体中即使含有液体, 也能相当稳定地进行操作。这一发现使所有这种类型装置的生产能力提高约 60%, 它为反应器的扩能找到了一条新途径。

10 年后, 冷凝态进料技术有了更大进展。1995 年英国 BP 公司开发了运用喷射系统专门注入冷凝液, 至少可使装置单线生产能力提高 100%。

同年美国 Exxon 公司披露了超冷凝态进料技术的美国专利, 称可将现有生产能力提高 60%~200%。UCC 专利允许循环反应器中含有 10%~12% 的液体 (异戊烷等), 但 Exxon 专利则将液体含量提高到 45%。这一重大发明打破了 UCC 公司专利中规定的 10% 含液量的极限。Exxon 发现液体含量不是决定流化不稳定、形成过热点和聚合物结块的基本因素, 关键的操作变量是流化膨胀床的密度及膨胀的松密度与沉降的松密度之比。只要控制好上述参数, 流量就可以增加, 而不是原先 UCC 所规定的流量不超过 5%~10% 的限度。

这一发现对聚丙烯工业的影响十分巨大。用 UCC 的冷凝态技术, 循环反应器气体热量移出的最大极限值是 50Btu/1b 气体 (116kJ/kg), 而用超冷凝态操作模式, 撤热能力超过 100 Btu/1b (233kJ/kg)。

采用超冷凝态技术可使反应器生产能力明显提高, Exxon 公司已用 SCM 技术改造得克萨斯州原生产能力为 $15 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的 Unipol 反应器, 使产能增加到 $45.4 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

尽管该技术可以用于扩能改造, 但仍有若干问题需考虑。首先是反应器扩能后, 其他设备, 如传动系统、排放系统、料仓等也需要作相应的改进和扩大, 而聚合反应器的投资只占整个生产装置投资的 15%。据美国化学系统公司估算, 投资约为建设新装置的 60%。此外, 超冷凝态方法要增加催化剂用量

200%~300%，这种反应器高产模式是否影响运转的稳定性，是否增加停车时间，牌号切换时是否会增加过渡料及等外品，也都是要继续深入研究和考虑的问题。

3. 高温聚丙烯工艺

用于丙烯等规聚合的普通齐格勒-纳塔催化剂的温度极限一般为 80℃左右，超过这个温度，催化剂活性降低或等规度下降。这种最高温度的限制带来两个问题：一是对反应器撤热能力要求较高，因而限制了反应器生产能力的进一步提高；二是限制了采用先进的超临界浆液法工艺，因为超临界状态时，丙烯温度在 96.8℃，已高于普通齐格勒-纳塔催化剂所能承受的最高温度 80℃。

过去几年的研究结果证明，使用新一代的齐格勒-纳塔催化剂，并结合使用甲基铝氧烷助催化剂可以将聚丙烯的操作极限增加到 170℃以上。此外，提高操作温度可以显著提高这些催化剂的活性，操作温度从 70℃提高到 170℃，可以使活性提高 2~4 个数量级，即可以高到 10000 倍。如果将这些催化剂用于超临界环管浆液法反应器，并在 120~130℃下操作，那么反应器的最大传热能力就可以增加近 3 倍。由于催化剂活性高，反应器的停留时间可以由原来的 1~2h 缩短到 20~30min，典型的 $15 \times 10^4 \text{ t/a}$ 反应器的产量可以增加到 $(40 \sim 50) \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

高温聚丙烯催化剂的发展，提供了利用高度柔性、短接触时间的工艺生产专用聚丙烯产品的可能性。Borealis 公司已计划使一个用其专用的齐格勒-纳塔催化剂，在超临界状态下生产聚丙烯的工艺实现工业化，产品将具有独特性能。

另外，据报道，现在 Basell 公司已开发成功一种称为 SPHERIZONE 的聚丙烯生产新技术。该工艺采用在反应器内“分区”的技术生产宽分子量分布的产品，大大拓宽了聚丙烯产品的应用领域。这种技术主要具有下述特点：

- (1) 增加了聚丙烯产品的硬度；
- (2) 改进了聚丙烯产品的抗冲击强度；

(3) 改善了聚丙烯产品硬度与抗冲击强度的平衡性;

(4) 提高了聚丙烯生产线的生产能力。

4. 高结晶度聚丙烯

近年来世界主要聚丙烯生产商开发了高结晶度聚丙烯 (HCPP)。所谓 HCPP 可以通过在聚丙烯中加入成核剂以提高结晶度的方法制得, 也可以通过加宽树脂的分子量分布及提高等规度的方法制备。大部分公司是通过改进反应器内的催化剂和聚合工艺技术来制备这种高刚性、高拉伸强度的 HCPP。如 Amoco 公司生产的“高刚性聚丙烯”强度和对气体的阻隔性比普通聚丙烯提高 30%, 热挠曲温度提高 10%。Solvay 的“高等规聚丙烯”刚性提高 5%, 阻氧、阻湿性提高 20%。这种树脂为聚丙烯替代工程塑料创造了条件。

5. 间规聚丙烯 (sPP) 的发展

sPP 在传统工艺生产中作为不纯物从 iPP (等规聚丙烯) 中分离出来。但自从 1988 年用茂金属催化剂在 20~70℃ 下, 以高收率制得 sPP 后, 开始有了工业生产的新概念。1993 年, 比利时 Petrofina 在美国的子公司菲纳 (Fina) 公司在得克萨斯州的 Laporte 聚丙烯工厂的液相环管反应器中试生产出 sPP; 1995 年, Fina Oil & Chem 等公司又在实验室生产出 sPP。

在不同的反应条件及催化剂下生产出的 sPP, 物理性能也不同。在茂金属催化剂存在下生产出的 sPP 结晶度相当低, 因为其分子结构中间规结构的伸展长度相对较短。与 iPP 相比, sPP 有较高的透明度、耐冲击强度、韧性及弹性, 较低的密度、结晶度、硬度、拉伸强度及刚性, 冲击强度随温度的降低而降低, 但在 0℃ 下仍为 iPP 的 2 倍, 流变行为也与 iPP 十分不同。随着间规立构结构伸长度的增加, 结晶度增大, 密度、邵氏硬度、拉伸强度及弯曲模量也增大。

预计, 催化合金技术 (Catalloy)、反应器后改性技术 (post-reactor) 以及超临界浆液法工艺对聚丙烯工业发展将起到重要的作用。