

特约专栏

聚烯烃材料的研究开发进展

乔金樑

(中国石化北京化工研究院, 北京 100013)

摘要: 在塑料消费中, 聚烯烃占 60% 以上, 是消费量最大的塑料品种。聚烯烃技术的快速发展是其市场占有率不断提高的关键, 其科学技术的发展已引起学术界和产业界的广泛关注。我国已成为世界主要的塑料消费国和生产国。介绍了聚烯烃材料的重要地位和发展趋势, 分别就聚烯烃中的高分子物理、聚合工艺、催化剂和助剂的研究进展介绍了我国聚烯烃技术的发展现状。强调了聚烯烃技术对可持续发展和我国石油化工、煤化工产业的发展均十分重要, 必将得到持续、稳定的发展。

关键词: 聚烯烃; 技术进展; 石油化工; 煤化工

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)02-0033-05

Advances in Polyolefin Materials

QIAO Jinliang

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: In plastic consumption, accounting for 60% of polyolefin, the largest plastic consumer species, and consumption in 2007 reached more than 110 million t. The rapid development of polyolefin technology is its key to increasing market share, the development of science and technology has caused widespread concern in academics and industry. China has become the world leading consumer and producer of plastic. The importance and developing trends of polyolefin materials are reviewed. The polyolefin development on polymer physics, polymerization process, catalyst and additives in China are also reviewed. It is stressed that polyolefin technology is important not only for petrochemical industry, but also for coal-to-chemicals industry in China.

Key words: polyolefin; technology development; petrochemical industry; coal-to-chemicals industry

1 前言

高分子材料是最重要的材料之一, 体积消费量早已超过钢材。其中塑料是消费量最大的高分子材料, 2007 年全世界共消费 2.6 亿 t 塑料, 约是钢材体积消费量的 1.5 倍。在塑料消费中, 聚烯烃占 60% 以上, 是消费量最大的塑料品种, 2007 年消费量达到 1.1 亿 t 以上。聚烯烃技术的快速发展是其市场占有率不断提高的关键, 其科学和技术的发展已引起学术界和产业界的广泛关注^[1-6]。随着我国国民经济 30 多年的持续高速发展, 我国已成为世界主要的塑料消费国和生产国。我国也是聚烯烃的消费和生产大国, 2009 年表观消费量达到 2 742 万 t, 产量 1 595 t。因此, 我国政府、学术界和企业界对聚烯烃材料科学和技术的发展一直非常重视, 在各个层面均有较大投入, 取得了许多重要的科技成果。早在 20 世纪 90 年代, 国家发改委(原国家计委)就在北京化工研究院投资建立了聚烯烃国家工程研究中心, 国家的“973”

项目、“863”项目和多个攻关项目均立项支持过聚烯烃方面的研究和技术开发。以杨玉良院士为首席科学家、中国石化为依托单位的国家“973”聚烯烃项目, 通过 10 年的“产、学、研”合作研究, 取得了系统的理论成果和工业化成果, 促进了我国聚烯烃产业的发展。

聚烯烃包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯和聚丙烯等消费量很大的所谓通用高分子材料, 也包括聚丁烯-1 和聚烯烃弹性体等高附加值高分子材料, 应用十分广泛, 发展速度很快。

除常用的聚乙烯和聚丙烯外, 聚丁烯-1 也是一个重要的聚烯烃材料。聚丁烯-1 的抗蠕变性比聚乙烯和聚丙烯都好。研究结果表明^[7], 聚丁烯-1 在 150 kg/cm² 的应力作用下, 它的起始延伸率为 8%, 随着时间的延长, 延伸率线性增加, 500 h 后仅达到 13%。而聚乙烯试样进行同样试验时, 其起始变形为 4%, 1 h 后增至 50%, 10 h 后则超过了 700%。聚丁烯-1 的高温抗蠕变性能更加突出, 因此, 聚丁烯-1 在耐高压热水管材等方面应用优势非常明显。随着我国石油化工发展, 丁烯-1 的生产能力不断扩大, 供过于求, 丁烯-1 资源甚至被作为液

收稿日期: 2011-01-27

作者简介: 乔金樑, 男, 1959 年生, 教授级高级工程师

化气烧掉,是一种资源的浪费。开发聚丁烯-1 树脂生产技术对我国具有重要的意义。

聚烯烃弹性体包括低模量多相聚丙烯、立构嵌段聚丙烯^[4]和烯烃嵌段共聚物(OBC)^[5]等,其中,OBC 最吸

引人。美国 DOW 化学公司开发的 OBC,商品名为 INFUSE,是采用著名的穿梭聚合方法^[5]生产的,其原理如图 1 所示。在柔性模塑制品、挤出型材、管材、弹性纤维、薄膜和发泡材料等方面有广泛的应用前景。

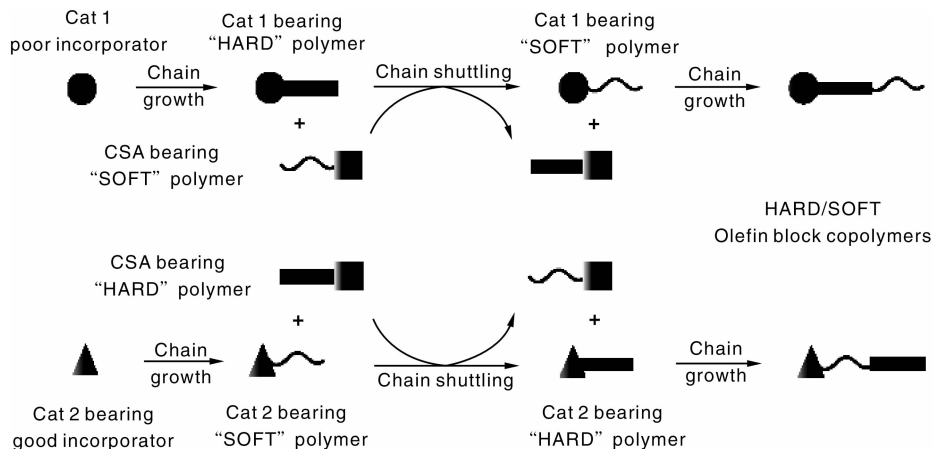


图 1 穿梭聚合方法原理

Fig. 1 Principles of the shuttle polymerization

2 聚烯烃新材料的发展趋势

聚烯烃不仅性能/价格比优异,而且在生产、加工、应用和再生的整个生命周期中是非常环保的材料(如图 2 所示)^[1],因此在许多应用中被认为是最为理想的材料,被广泛应用于电子电器、包装、农业、汽车、通讯和建筑等国民经济的各个方面。例如,汽车

用塑料正在向“聚丙烯化”方向发展。另一方面,正是由于聚烯烃广泛的应用,也带来了许多负面的影响,如其薄膜材料就被称之为“白色污染”。所以聚烯烃新材料主要向 2 个方面发展,一是继续提高材料性能以替代更多的其它材料,为人类的可持续发展不断做出新的贡献;二是对聚烯烃进行改进,使其对环境更加友好。

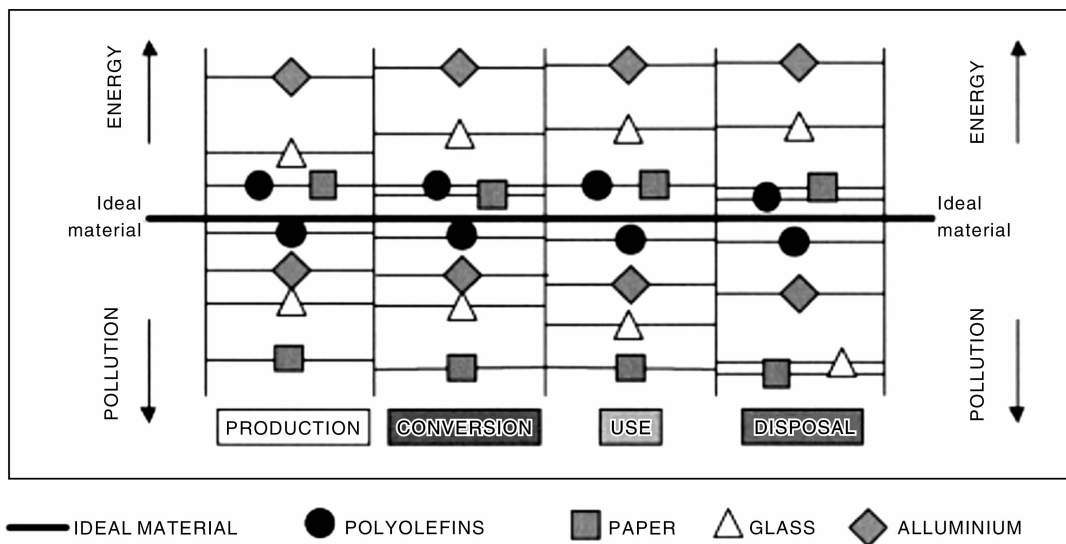


图 2 聚烯烃在生产、成型、使用和遗弃等生命周期中在能耗和污染方面与其它材料的比较

Fig. 2 Compared with other materials, the energy consumption and pollution of polyolefin production, molding, use, abandonment and other life-cycle

通过不断努力,聚烯烃在科学和技术方面不断取得

新进展,新材料不断涌现。例如,软聚丙烯和聚烯烃弹

性体正在不断取代 PVC 等环境不太友好的高分子材料,反应器直接生产的高性能聚烯烃材料正在大量替代共混改性材料,越来越多的聚烯烃管材正在替代金属和无机管材;可溶物少的透明聚丙烯、低气味的抗冲聚丙烯、PERT 等不需要交联的聚乙烯热水管用材料和不邻苯二甲酸酯类物质的聚丙烯正在取代传统的聚烯烃材料,占领越来越大的聚烯烃市场。

3 我国聚烯烃新材料的发展概况

在聚烯烃材料领域,市场竞争正在变得日趋激烈。一方面,我国近年来生产能力增加过快,远远大于消费需求的增加,对进口产品的依赖度越来越小;另一方面,我们的周边国家,特别是中东国家,依仗其超低成本优势,生产能力快速增加,他们试图向我国出口越来越多的产品,我国聚烯烃树脂出现供大于求的局面已势不可挡。另外,煤化工制聚烯烃和生物基材料的发展也加剧了我国聚烯烃“供大于求”的矛盾,使我国聚烯烃市场的竞争越来越激烈。

为在竞争中赢得主动,我国企业与学术界合作,在分子物理研究、聚合工艺研究开发、高性能低成本催化剂开发、高性能低成本助剂开发等方面,取得了许多创新性成果,开发了许多高性能、低成本聚烯烃新产品。

3.1 高分子物理研究方面的进展

图3是高性能聚烯烃产品开发的流程图。从图中可以看出,高分子物理和微观结构表征在高性能聚烯烃新产品开发中十分重要,功能相当于我们人体的大脑和眼睛。开发高性能、低成本产品的难度比单纯开发高性能产品要大得多,需要对高分子物理具有更深入的理解和进行更深入的研究。

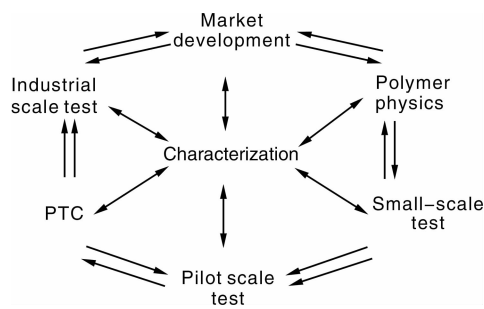


图3 高性能聚烯烃产品开发的流程图

Fig. 3 The flow chart of developing high-performance polyolefin product

高性能 BOPP (Biaxially Oriented Polypropylene) 树脂的开发已充分向我们展示了高分子物理在高性能低成本聚烯烃树脂开发中的重要作用。国家“973”项目的科学家们刚刚开始进行高分子物理基础研究时,我国 BOPP 树

脂的拉膜速度仅稍高于 200 m/min。通过进行高分子物理的基础研究和技术攻关,我国 BOPP 树脂的性能有了极大的进步,拉膜速度不断提高,目前大多数树脂生产都可达到 400 m/min 以上拉膜速度,并且开发了一些独创性新材料。例如,高速高挺度 BOPP 树脂、高速 BOPP 均聚树脂等。这些新产品均突破了 BOPP 传统生产技术的限制,实现了技术上的重大创新。例如,我们从国外引进的 BOPP 树脂生产技术,均要求等规度控制在 96% 以下,因而材料的强度较低。而我国企业根据“973”的基础理论研究结果开发的高速高挺度 BOPP 专利技术^[8],使产品的等规度达 98% 以上,材料强度大幅度提高;另外,传统高速 BOPP 树脂必须加入少量乙烯类共聚单体,而我们在没有乙烯资源的镇海炼化和青岛炼化生产的高速均聚 BOPP 树脂性能十分优异,在传统生产技术的基础上实现了新的突破。

实践证明,从高分子物理入手开发新产品,使产品升级换代相对容易,可以减少盲目性,提高开发速度;并且可以颠覆传统观念,实现技术突破。国家“973”项目的科学家们在聚乙烯管材专用树脂和高抗冲聚丙烯专用树脂开发等方面的基础研究正在不断证明这样的事实。

3.2 聚合工艺研究开发方面的进展

高分子物理理论可以告诉我们什么结构的材料性能好,但是要使我们生产的合成树脂具有所需要的微观结构,必须对聚合工艺进行深入研究,使我们能随心所欲地制备出具有特殊微观结构的合成树脂。中国石化对传统双环管聚丙烯聚合工艺的改进就是一个很好的实例。新的专利聚合工艺技术^[9]可以使传统双环管聚丙烯聚合工艺实现非对称加外给电子体,并且以此为基础,开发了多种高性能、低成本聚丙烯新产品。目前,采用非对称加外给电子体工艺技术已使镇海炼化和青岛炼化等聚丙烯企业生产出了高性能均聚 BOPP 树脂产品,提高了产品的市场竞争力。高熔体强度聚丙烯、高性能聚丙烯涂覆树脂、高性能聚丙烯管材用树脂材料、低气味高抗冲聚丙烯材料等高性能、低成本新产品也已开发成功。用该新技术生产的许多聚丙烯新产品是其它聚合工艺所无法生产的。预计通过该技术的不断开发和完善,更多的高性能、低成本新产品会不断被推向市场,中国聚丙烯行业的竞争力会因此项技术而得到一定的提高。

3.3 高性能低成本催化剂开发

催化剂是化学工业的灵魂,对聚烯烃工业更是如此。聚烯烃工业是随着催化剂的发展而发展起来的。催化剂的更新换代往往会引起聚烯烃工业的革命。

在聚烯烃各单项技术中,我国的催化剂技术与国际水平最为接近。我们不但拥有享誉海内外的聚丙烯 N 型

催化剂专利技术, 还有聚丙烯球型催化剂和聚乙烯 BCE 催化剂等拥有自主知识产权的催化剂技术, 不仅在国内实现了产业化, 基本替代了各类进口催化剂, 还实现了技术和产品的出口。近年来我们又开发了拥有自主知识产权的聚丙烯 ND 催化剂和 NDQ 催化剂等不含邻苯二甲酸酯类有害物质的高性能聚丙烯催化剂技术。含邻苯二甲酸酯的聚丙烯材料将于 2015 年首先在欧盟被禁用, 因此, 不含邻苯二甲酸酯类有害物质的聚丙烯催化剂是当前国际聚烯烃催化剂研究开发的热点, 中国石化是世界上极少数拥有相关专利技术的公司之一。这些高水平的新型催化剂与我们已经工业化的其它催化剂一起可以满足我国聚烯烃行业的需求, 可大幅度降低生产成本。为满足聚烯烃行业不断发展的需求, 我国相关企业和科研机构还在开发新一代聚烯烃催化剂。例如, 细粉含量大幅度降低的聚丙烯球形 DQC 催化剂、高活性低灰份聚丙烯球形催化剂、长寿命和高温聚合用聚丙烯催化剂、球形聚乙烯催化剂和各类单活性中心聚烯烃催化剂等。相信更多高性能、低成本的聚烯烃催化剂会不断被推向市场, 我国聚烯烃行业的竞争实力会不断得到提高。

3.4 高性能低成本助剂开发

随着我国聚烯烃催化剂的全面国产化, 助剂在聚烯烃中的平均成本已超过催化剂, 开发低成本高性能聚烯烃助剂以进一步降低高性能聚烯烃产品的成本显得越来越重要。中国石化北京化工研究院最近开发的高性能低成本聚丙烯结晶成核剂就是一个很好的例子。

多数聚丙烯产品中加入成核剂后性能均会得到改善, 但成本也会有较大提高。如果成核剂的制造成本能够降低, 我们生产的高性能产品的竞争力会得到明显的提高。高性能低成本聚丙烯合成核剂极大地提高了成核效率, 使高性能聚丙烯树脂产品的成本明显降低, 其基本结构如图 4 所示^[10]。目前已经商业化的 2 种聚丙烯

烯合成核剂为 VP-101B(α -成核剂)和 VP-101T(β -成核剂), 已在茂名石化和扬子石化生产的高结晶聚丙烯、高抗冲聚丙烯和可直接生产汽车保险杠的专用聚丙烯树脂中得到应用。正在开发的高效复合 LLDPE 成核剂可在抗穿刺、高透明 LLDPE 产品开发方面有所作为。利用同样原理, 高效聚丙烯透明成核剂、低成本塑料抗菌剂也会在不久的将来实现工业化生产, 使我国在开发生产高性能树脂中占据低成本的先机。

4 结 语

展望未来, 无论是高油价时代还是低油价时代, 竞争激烈的聚烯烃时代已经开始。我国聚烯烃材料技术的发展不仅对我国石油化工的发展非常重要, 而且对我国煤化工的未来更是有着巨大的影响。如果聚烯烃技术失去竞争力, 开工率的大幅度降低将使我国石油化工装置无法正常运行, 煤化工行业更将失去发展的基础。因为煤化工的主要产品是通过 MTO(甲醇制烯烃)和 MTP(甲醇制丙烯)生产聚烯烃材料。

近年来我国石油化工和煤化工均得到了快速发展, 而乙烯裂解和煤化工的最终产品多数是聚烯烃材料。特别是煤化工, 其主要产品是通过 MTO 和 MTP 生产聚烯烃材料。目前, 我国已建成的通过 MTO 和 MTP 生产聚烯烃材料装置的年生产能力已达到 150 多万 t, 在建的达到 500~600 万 t/a, 计划中的能力更多。聚烯烃产品竞争力的高低是这些行业发展的重要影响因素。

参考文献 References

- [1] Galli P, Vecellio G. Technology: Driving Force Behind Innovation and Growth of Polyolefins[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(8): 1 287 - 1 336.
- [2] Galli P, Vecellio G. Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(3): 396 - 415.
- [3] Steve Chum P, Swogger Kurt W. Olefin Polymer Technologies—History and Recent Progress at The Dow Chemical Company[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(8): 797 - 819.
- [4] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, et al. Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization[J]. *Science*, 2006, 312, 714 - 719.
- [5] Groppo E, Lamberti C, Bordiga S, et al. The Structure of Active Centers and the Ethylene Polymerization Mechanism on the Cr/SiO₂ Catalyst: A Frontier for the Characterization Methods[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(1): 115 - 184.
- [6] Severn J R, Chadwick J C, Duchateau R, et al. “Bound but Not Gagged” Immobilizing Single-Site[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(11): 4 073 - 4 147.

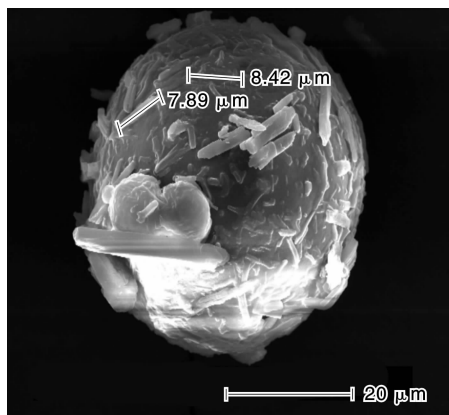


图 4 复合成核剂的基本结构

Fig. 4 The basic structure of nucleating agent compound

- [7] Plenikowski J. The Stress - Strain Properties of Polybutene [J]. *Kunststoffe*, 1965, 55: 431 - 437.
- [8] Yu Luqiang, Guo Meifang, Zhang Shijun, *et al.* Propylene Polymer Composition and Oriented Film Prepared Thereby; US Patent, 7 611 776 [P]. 2009 - 03 - 11.
- [9] Guo Meifang, Qiao Jinliang, Yang Zhichao, *et al.* A Process for the Preparation of High Performance Polypropylene; CN, PCT/CN2007/001315 [P]. 2007 - 11 - 08.
- [10] Liang Mingxia (梁明霞), Zhang Xiaohong (张晓红), Song Zhihai (宋志海), *et al.* 复合成核剂对聚丙烯结晶行为的影响 [J]. *Acta Polymeric Sinica* (高分子学报), 2008 (10): 985 - 992.

美借助形状记忆合金开发抗地震材料

近年,地震所造成的破坏暴露了现有建筑结构面对强烈的地面移动时存在的脆弱性。针对这种状况,美国乔治亚理工学院的研究人员正在对形状记忆合金材料进行分析,了解它们用于抗地震结构材料的潜力。

为分析形状记忆合金,研究人员开发出将热力学和力学方程相结合模型,以了解形状记忆合金在强烈运动条件下会有何变化。利用模型,他们分析了形状记忆合金在不同建筑组件(电缆、钢筋、板材和螺旋弹簧)中对不同外界条件的反应。研究人员表示,基于这些信息,能决定材料的最佳抗震特性。

这个分析模型的开发包括乔治亚理工学院土木和环境工程学院教授雷金纳德·德斯洛奇斯、力学工程学院研究生雷扎·米尔扎艾法、土木和环境工程学院副教授阿拉希·亚瓦里以及材料科学工程学院教授肯·噶尔。有关分析模型的文章不久前发表在《国际非线性力学杂志》网络版上。

为改善材料在地震中的结构性能,全球各地的研究人员对多种“智能”材料的使用进行了研究,其中包括形状记忆合金。最常见的形状记忆合金由含有铜-锌-铝-镍、铜-铝-镍或镍-钛的金属化合物构成。形状记忆合金在桥梁和建筑结构中的潜在应用包括结构支承、支柱和横梁,或梁和柱间的连接部件。

亚瓦里解释道,对于标准的土木工程材料,人们借助力学通过力和位移便可测量出材料的应力和形变。但是,对于特性随着负荷的存在和消失而变化的形状记忆合金这类材料,人们却必须从热力学和力学两方面来考虑。

研究小组发现,在从有负荷到无负荷的过程中,热量的产生和吸收在形状记忆合金中形成了一个温度梯度,这导致材料中出现非均匀的应力分布,即使是形状记忆合金出现均匀形变时也是如此。

米尔扎艾法认为,过去人们深入研究的是细丝状的形状记忆合金,其能够与周围环境迅速交换热量,让人们察觉不到温度的变化。但当人们开始研究尺寸达到可以成为土木工程部件的形状记忆合金时,其内部温度不再均匀,必须将这种不均匀考虑到研究的范围内。

为预知形状记忆合金在有/无负荷交替循环中内部温度分布(其可帮助了解应力分布)情况,研究人员开发的研究模型能够将材料的表面热限条件、直径和形状记忆合金负荷率作为输入参数。

研究小组将周围条件纳入研究模型的原因是形状记忆合金在用于抗震结构时将面临各种各样的环境,例如用于桥梁结构会接触到水及用于建筑结构会遇到空气,这些都会让形状记忆合金出现不同的热传导率。在研究中,研究人员利用热成像仪记录下了形状记忆合金在负荷有/无交替时表面温度的变化情况。

利用开发的模型,研究人员能够准确地预知形状记忆合金内部温度和应力的分布。模型分析所获得的结果得到了实验结果的确认。在一项测试中,他们发现给形状记忆合金慢慢施加负荷时,合金有时间将产生的热量同周围的环境进行交换,其内部产生了均匀的应力分布;然而,向合金快速施加负荷,热量无法在短时间内与周围环境交换,从而合金内部出现非均匀应力分布。

米尔扎艾法表示,他们开发的模型分析方法能够准确和快速地模拟形状记忆合金在考虑温度变化和负荷率相关性时所出现的复杂热/力耦合反应。

德斯洛奇斯教授表示,形状记忆合金向人们展示了抗震建筑和桥梁设计以及其他应用所需的独特性质:它们具有巨大耗散能量的能力,同时还会发生永久变形或严重退化。展望未来,研究人员计划分析外形更复杂的结构材料,以及多负荷(包括拉力、弯曲和扭力)的影响,以优化形状记忆合金在抗震结构中的应用。

(来源:科技网)