

聚丙烯技术进展及丙纶发展趋势

辽阳石化研究院

朱成钢 张敏 廖淑艳 张利仁

聚丙烯（PP）是一种性能优良的热塑性树脂，具有密度小、无毒、易加工、抗冲击、抗挠曲以及电绝缘性好等优点，在纤维加工、汽车工业、家用电器、电子、包装及建材家具等方面具有广泛的应用。近年来，新型催化剂以及新工艺的不断出现推动了世界 PP 工业的发展。聚丙烯纤维（丙纶）因其具有耐酸碱、质轻、断裂强度大、耐磨、不吸湿、低导热性等优点，被广泛用作工业用布、过滤材料、土工布、农业用布、覆盖材料、医用材料、卫生材料、一次性材料等方面。丙纶纤维加工工艺的不断发展以及新应用领域的不断出现，都对丙纶树脂的性能提出了更高的要求，也促使适应各种新工艺需要的专用树脂不断研制出来。

一、聚丙烯的工业现状

2004 年，全球 PP 的总生产能力比 2003 年增长约 6.0%，预计到 2010 年，世界 PP 的总生产能力将达到约 54Mt/a，其中亚洲（不包括日本）将是增长速度最快的地区，年均增长率将达到 9.5%；其次是南美洲，年均增长率将达到 8.4%；以下依次为中东 7.9%，东欧 6.9%，非洲 6.5%，北美洲 5.8%，西欧 5.4%，日本 2.4%。

截止 2005 年底，我国有聚丙烯生产企业 70 多家，生产装置共有 90 多套，总生产能力约为 545 万吨/年，约占世界聚丙烯总生产能力的 12%，2005 年产量超过 10 万吨的企业有 18 家，总产能达到 357.3 万吨/年，占全国总产能的 65.6%。其中，连续法聚丙烯生产装置有 37 套，生产能力合计超过 420 万吨/年，约占国内聚丙烯总能力 78%；间歇式生产装置有 54 套，生产能力合计为 120 万吨/年，约占国内聚丙烯总能力 22%。与发达国家水平相比，我国 PP 产业尚存在生产企业多、装置规模小、生产成本高等问题。为填补我国仍近 40% 的 PP 供需缺口，中国石油、中国石化、跨国公司在国内兴建了一批大规模聚丙烯装置，陆续投产后将缓解国内聚丙烯供需矛盾。

随着国内包装、汽车、建筑业、家电业的快速发展，对高端聚烯烃产品的需求量将越来越

越大。目前一些高附加值聚烯烃新产品，如高速拉伸的 BOPP 薄膜料、HDPE 燃气管材料、透明聚丙烯料、汽车油箱料、洗衣机料、聚丙烯嵌段共聚物料、PPR/PPB 管材料等专用料的生产更是不尽人意，每年都需大量进口。因此，我国应积极跟踪世界聚丙烯生产新工艺和新型催化剂的发展方向，加大符合国情的聚丙烯生产新工艺和新型催化剂的研究开发力度，以促进我国聚丙烯工业的快速发展。

二、催化剂技术新进展

伴随着聚烯烃工业的成长，聚烯烃催化剂也经历了一次次成功改进，到目前已形成齐格勒—纳塔催化剂（Z-N 催化剂）、茂金属催化剂、后过渡金属催化剂等多种催化剂共同发展的格局，不断推动着聚烯烃工业向前高速发展。Z-N 催化剂将在高活性、高定向性的基础上向系列化、高性能化发展，不断开发性能更好的新产品；茂金属和非茂单活性中心催化剂在 PP 领域的应用得到深入发展，其发展目标是进一步实现技术的工业化和启动需求量较大的通用产品市场。

1、Z-N 催化剂

Z-N 催化剂从 1957 年被广泛地应用在丙烯聚合上以来，就以其催化效率高，成本低，生产的聚合物综合性能好等优点，成为聚丙烯生产工艺的核心，是现代 PP 生产工艺的基础。自 20 世纪 90 年代以来，美国、日本和西欧等的主要 PP 生产商将大部分研究工作集中于该类催化剂体系的改进上。

Basell 公司在采用邻苯二甲酸酯作为给电子体的第 4 代催化剂基础上，开发了以二醚作为给电子体的第 5 代新型 Z-N 催化剂，催化活性高达 90kg/g (以 1g 催化剂生产的 PP 质量计)。在较高温度和压力下，用新催化剂可使丙烯抗冲共聚物中的 PP 段有较高的等规指数，提高了结晶度，即使熔体流动速率 (MFR) 很高时，PP 的刚性也很好，适合用作洗衣机内桶专用料的生产。

Borealis 公司开发出一种适用于其 Borstar 双峰工艺的专用 Z-N 催化剂 BCI，既能生产相对分子质量分布很窄的单峰产品，也能生产相对分子质量分布很宽的双峰产品（包括均聚物和无规共聚物）。目前，这种催化剂已经在 Borealis 公司现有的 PP 装置上得到工业应用。该公司还成功开发出第二代催化剂 BCI10。

北京化工研究院开发出 N 系统形催化剂（已开发了 N-1、N-2、N-3），生产的聚合物具有等规指数高等特点，该院还研制成功第 4 代 DQ 球形载体 Z-N 体系高效催化剂。中国科学

院化学研究所成功研制了 CS 系列催化剂，其中，CS-1 为第 3 代 Z-N 体系催化剂，其制备过程、聚合性能及产品质量基本与 N 催化剂相当，CS-2 属于第 4 代 Z-N 体系的球形催化剂，具有较好的颗粒形态，聚合物的等规指数容易调节。北京燕化高新催化剂有限公司开发出 YS 系列催化剂（YS-841、YS-842），其特点是树脂相对分子质量容易调节，堆密度高，粒度分布均匀。中国石化股份有限公司石油化工科学研究院研制成功第 4 代丙烯合成用球形 Z-N 催化剂 HDC，2000 年实现了工业化生产。

今后，传统 Z-N 催化剂经过四代改进后，性能不断提高，工艺流程进一步简化，特别是在制备高等规度聚丙烯、高熔点聚丙烯等产品方面，茂金属催化剂更是难以替代，因此 Z-H 催化剂的工业应用前景仍十分广阔。

2、茂金属催化剂

茂金属催化剂具有单活性中心的特性，可以更精确地控制相对分子质量及其分布、晶体结构以及共聚单体在聚合物分子链上的加入方式。采用茂金属催化剂生产的 PP 具有相对分子质量分布窄、结晶度低、微晶较小、透明性和光泽度优良、抗冲击性能和韧性优异等特点。

用茂金属催化剂生产共聚 PP 是最近一个重要的发展方向。采用茂金属催化剂可以合成出许多 Z-N 催化剂难于合成的新型丙烯共聚物，如丙烯-苯乙烯的无规和嵌段共聚物，丙烯与长链烯烃、环烯烃及二烯烃的共聚物等。用茂金属催化剂生产无规共聚物时，共聚单体的随机插入性很好，可以制备共聚单体含量很高的无规共聚物，有潜力开发出高性能的低温热封材料。

Exxon 公司采用双茂金属催化剂在单反应器中制备了双峰分布的丙烯-乙烯共聚物。其加工温度比常用的共聚 PP 的加工温度更宽（约 15℃），克服了单峰茂金属 PP 的树脂加工温度范围窄的缺点，在生产 PP 薄膜时拉伸更均匀且不易破裂，可以在低于传统 PP 的加工温度下生产性能良好的 PP 薄膜。

北京化工研究院与南开大学合作，合成了新型桥联锆茂催化剂。PP 等规指数为 99%，熔点达到 156℃，表观密度为 0.33g/cm³。中国石化股份有限公司石油化工科学研究院合成了二苯基甲撑桥-环戊二烯基-苄基-二氯化锆茂金属加合物。浙江大学合成了 3 种新型非桥联二苄基锆茂催化剂，并研究了其催化丙烯聚合的规律。

目前，对于茂金属催化剂技术在 PP 生产中的应用，由于 Z-N 催化剂具有催化效率高，成本低，经济性较好，技术较成熟，对现有聚烯烃生产及后加工装置的适应性较好等优点，同时由于 Z-N 催化剂的改进，生产的产品不断获得发展，因而茂金属 PP 的发展由于成本高，加工难，发展相对缓慢，对市场的渗透程度比较有限。

3、非茂单活性中心催化剂

近年来，非茂单活性中心催化剂的开发也相当活跃。镍、钨等后过渡金属，镧系金属络合物，硼杂六元环和氮杂五元环等催化剂表现茂金属催化剂类似的特点，在聚合物的相对分子质量及其分布，支化度和组成等方面可以精密控制和预设计。Sealed Air 公司以水扬酸一醛胺席夫碱为配体，镍和钨为中心原子，开发了一种新型单活性中心后过渡金属烯烃聚合催化剂。

由于非茂单活性中心催化剂具有合成相对简单、产率较高、降低催化剂成本、可以生产多种聚烯烃产品的特点，预计在 21 世纪将成为烯烃聚合催化剂的又一发展热点，与传统 Z-N 催化剂和茂金属催化剂一起推动 PP 工业的发展。

三、生产工艺新进展

在聚合生产工艺技术方面，目前 PP 生产主要采用气相工艺、本体工艺、淤浆工艺，传统的淤浆工艺在聚丙烯生产中，除了一些特殊用途之外已逐渐被淘汰。本体法工艺仍保持优势。气相法工艺则迅速增长，以工艺简单、单线生产能力大、投资少而备受青睐，全球气相工艺和本体环管工艺生产的树脂产量快速增长。

1、Spherizone 工艺

Basell 公司新近开发的多区循环反应器 (MZCR) 技术 (即 Spherizone 工艺) 是目前 PP 生产工艺的关注热点。该工艺采用 Z-N 催化剂，可生产出既保持韧性和加工性能同时又具有高结晶度和刚性的更加均一的聚合物。它可在单一反应器中制得高度均一的多单体树脂或双峰均聚物。该工艺反应器也可以在下游再连接 Basell 公司的气相反应器，生产与其他工艺相比具有更高抗冲击性能或较大柔性的多相共聚物。

2、Borstar 工艺

Borealis 公司的 Borstar 工艺来源于北星双峰聚乙烯生产工艺。工艺采用与其相同的环管和气相反应器，设计基于 Z-N 催化剂，也能使用正在中试实验中的单活性中心催化剂。

我国也自行开发了釜式本体法、环管本体法以及气相流化床与环管反应器串联的国产化工艺。用国产化技术建设的 20 万吨 / 年气相流化床与环管反应器的装置已于 2002 年在上海石化公司投产。

四、丙纶产业发展趋势

丙纶（PP 纤维）是四大合成纤维发展潜力较大的品种，已是第二大合成纤维品种。丙纶可分为短纤、长丝、无纺布、烟用丝束、膨体连续长丝（BCF）等，主要用于包装、香烟滤材、地毯、无纺布、服饰等制品。除用作服用纤维外，产业用丙纶是最活跃的市场，在医疗、卫生材料方面的消费增长也很快。随着对工程质量的重视，丙纶无纺布在道路、水库、堤坝建设等方面的应用将迅速增加。丙纶产业发展趋势向功能化、差别化方向发展。

1、功能性纤维

多功能纤维一般指具有抗静电、导电、抗菌、远红外线、抗紫外线等功能的化学纤维或天然纤维等。丙纶纤维功能化的研究已进入一个蓬勃发展时期，不但品种日趋多样化，大部份的新型丙纶功能纤维在我国都有生产和研究。随着纳米技术的推广和应用，各种丙纶功能性纤维不断推出，如阻燃纤维、抗菌纤维、抗紫外线纤维、远红外纤维、抗静电纤维、高吸水纤维等品种都有一定的产量。

2、差别化纤维

差别化纤维是指对常规品种化纤有所创新或具有某一特性的化学纤维。差别化纤维以改进织物服用性能为主，主要用于服装和装饰织物。差别化纤维主要通过化学纤维的化学改性或物理变形制得，它包括在聚合及纺丝工序中进行改性及在纺丝、拉伸及变形工序中进行变形的加工方法。常见的丙纶差别化纤维主要有：超细旦丙纶、可染丙纶、异形丙纶、三维卷曲 PP 纤维等，除具有常规丙纶纤维的比重轻、保暖性好、强度高、耐腐蚀、耐磨等优点外，超细旦丙纶还兼有柔软、导湿和穿着舒适等特点，其细旦和超细旦丝是制作运动服、内衣、高档服装和过滤介质的极好材料，它们具有独特、优异的服用性能。可染丙纶还兼有常温常压易染，节能减排，降低成本等优点。

3、工程纤维

聚丙烯工程纤维是采用纤维级聚丙烯为原料，经特殊工艺加工处理而形成的高强度束状单丝，其固有耐强酸，耐强碱，弱导热性，具有极其稳定的化学性能。加入混凝土或砂浆中可有效的控制混凝土（砂浆）固塑性收缩、干缩、温度变化等因素引起的微裂缝，防止及抑止裂缝的形成及发展，大大改善混凝土的阻裂抗渗性能，抗冲击及抗震能力，可以广泛的使用于地下工程防水，民用、工业建筑工程的屋面、墙体、地坪、水池、地下室等，以及道路和桥梁工程中。

高强丙纶的高抗张强度和抗冲击强度使其成为产业用纤维领域中具有极大竞争潜力的产品之一。除了具有优良力学性能和耐化学品性能，其成本约为同规格聚酰胺纤维的一半，因其具有抗老化、耐酸碱、质轻、耐磨、低导热性、耐海水腐蚀、不吸湿、断裂强度大等优点，

被广泛应用于安全网带、工业吊带、柔性集装袋、土工布、工业过滤布、绳缆、光缆、高压消防水带、PVC 增强管、输送带、工业缝纫线、篷帆布、聚丙烯抗裂纤维、塑编袋等领域，是替代涤纶、锦纶、乙纶的新型理想化纤材料。

4、茂金属丙纶

目前，世界一些大公司已经工业化生产出采用茂金属催化剂生产的纤维级聚丙烯，茂金属催化聚丙烯相对分子质量分布窄，具有更好的挤压加工性能，因相对分质量分布窄（仅为 2.0），其熔体弹性低，喷丝板出口处的模口膨化效应小，从而减少了有效的喷丝板拉伸比，可有利于改善纺丝连续性，减少断头率，而熔体粘度低，使其更具有良好的拉伸性，从而有利于纺制细旦丝和提高纺丝速度。特别是对薄型细旦纺粘法无纺布的开发具有广阔前景，甚至可以取代熔喷工艺或 SMS 工艺。可以预见，茂金属催化体系的聚丙烯将对今后聚丙烯纤维的发展和拓展应用领域发挥重大作用。

结束语

世界各大聚丙烯公司为了提高产品在市场中的竞争力，都在致力于新生产工艺和新型催化剂的研究开发。随着聚丙烯生产技术的不断发展，将给丙纶提供更多样的原料选择途径。同时加工及改性技术的创新也为丙纶产品的更新换代创造了条件。使聚丙烯—丙纶这条生机勃勃的产业链进一步巩固发展壮大，为我们化纤工业的健康发展做出更大贡献。