聚合新方法研究对我国聚烯烃高性能化技术发展的重要性和可行性

董金勇^{1,2}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049

E-mail: jydong@iccas.ac.cn

以聚乙烯和聚丙烯为主(占整个聚烯烃消费量的90%以上)的聚烯烃是高分子材料的最大品种。近年来, 随原料来源的不断丰富以及应用领域的不断扩展, 我国聚烯烃的产量和需求量不断增长, 产能也随之高速扩张。目前, 我国已经是全球第一大聚烯烃生产国和消费国, 拥有世界上规模最大、工艺最全、原料多元化最突出的聚烯烃产业。随着新型工业化、信息化、城镇化和农业现代化的深入推进和居民消费结构的不断升级, 我国聚烯烃市场和聚烯烃产业的发展前景仍然非常广阔。然而, 由于工业技术水平与国外有较大差距, 我国聚烯烃产业存在较严重的结构不合理问题, 产能集中于中低端通用料, 而高端产品则严重依赖进口, 部分产品甚至存在生产空白。同时, 大量快速增加的产能也使我国聚烯烃产业存在迫切的过剩风险。为使聚烯烃产业良性、可持续发展, 加快发展聚烯烃高性能化技术成为行业共识。本文从我国聚烯烃高性能化技术发展的现状与面临的挑战出发, 论述基于烯烃聚合反应新方法研究发展聚烯烃高性能化技术的重要性和可行性。

1 我国聚烯烃高性能化技术发展的基础与不足

通过技术引进和自主发展相结合, 我国聚烯烃工业目前在工艺装置和催化剂技术方面都取得了长足的进步, 为聚烯烃高性能化技术发展提供了保障。我国建设有世界上种类最全的烯烃聚合工艺装置。在乙烯聚合方面, 截至2020年, 我国建设有735万吨美国Univation公司流化床工艺、304万吨欧洲巴塞尔公司管式法工艺、230万吨欧洲Ineos公司淤浆和流化床工艺。除此之外, 还有90万吨中国石化自主工艺、83万吨日本三井公司淤浆工艺、67万吨美国埃克森美孚公司高压法工艺, 以及少量北欧化工双峰工艺、日本三菱化学公司管式法工艺、日本住友公司和美国杜邦公司的高压法工艺等。同期, 在丙烯聚合方面, 我国有297万吨美国Unipol工艺、359万吨Ineos公司Innovene气相工艺、347万吨巴塞尔公司Spheripol工艺、700万吨中国石化自主工艺、160万吨美国ABB公

董金勇 中国科学院化学研究所研究员, 中国科学院大学岗位教授, 研究方向为烯烃配位聚合与聚烯烃高性能化。

司Novolen工艺、118万吨北京华福公司SPG/ZHG工艺、64万吨三井公司Hypol工艺和40万吨日本JPP公司Horizone工艺等。在催化剂技术方面, 我国的Ziegler-Natta催化剂技术水平与国外基本相当, 中国科学院化学研究所与辽宁向阳科化集团合作开发的CS系列聚丙烯催化剂技术和中国石化的N系列与DQ系列聚丙烯催化剂技术甚至处于国际领先水平, 产品在国内甚至在国际市场中都占有相当大的比例。

同时, 我国聚烯烃工业在工艺装置和催化剂技术方面的不足, 也构成了现阶段发展聚烯烃高性能化技术的主要挑战。首先, 虽然装置多、技术多样, 但这些装置和技术主要用于通用料的生产。目前代表聚烯烃工艺装置技术前沿的是催化合金(catalloy)聚合工艺和溶液聚合工艺。前者针对的是聚烯烃热塑性弹性体产品, 后者针对的是茂金属聚烯烃共聚物以及聚烯烃弹性体产品。这两类产品都是典型的高端聚烯烃产品, 在我国需求量极大, 且逐年增长。但由于国外对这两类工艺技术实行垄断, 我国尚无法通过技术引进而获得, 而自主发展技术则远未成熟。在催化剂方面, 虽然我国在Ziegler-Natta催化剂技术上存在优势, 但在茂金属催化剂技术上则全面落后。国外茂金属催化剂技术已经非常成熟, 能够充分利用茂金属催化剂生产如长链支化聚丙烯、聚烯烃塑性体、聚烯烃弹性体等高性能聚烯烃产品; 而我国在茂金属催化剂及其助催化剂的生产和茂金属催化剂的应用方面都处于刚刚起步的阶段, 尚无法有效利用茂金属催化剂的性能优势开

发新结构的高性能聚烯烃产品。

2 基于烯烃聚合反应新方法研究发展聚烯烃高性能化技术的重要性

为缩小差距、逐渐赶上世界先进聚烯烃工业技术发展水平,并在未来实现引领,需要在聚烯烃工艺和催化剂技术研究方面长期不断地投入与积累。在这一点上,我国工业界和科技界正在不断努力,相信未来一定有所突破。但是对于现阶段我国聚烯烃高性能化技术的发展,更应重视烯烃聚合反应新方法的研究,从而能够充分利用现有的聚烯烃工业聚合工艺和催化剂技术基础,快速推进聚烯烃高性能化技术发展进程。国际上通过烯烃聚合反应方法创新而有效地促进聚烯烃高性能化技术发展的事例众多,最著名的当属美国陶氏化学公司(Dow Chemical)所开发的链穿梭聚合技术。通过在烯烃聚合过程中引入二乙基锌作为链转移剂,使之在增长的聚乙烯链和乙烯-1-辛烯无规共聚物链之间穿梭,实现聚乙烯-聚(乙烯-1-辛烯)多嵌段共聚物的直接聚合制备^[1]。与之相比,国内长期忽视烯烃聚合机理的深入研究以及在其基础上的聚合方法的创新研究,导致在工业部门需要技术创新时却常常发现没有真正可用的自主技术,只能转而购买国外的成熟技术。近年来,中国石化北京化工研究院投入了大量科研力量进行聚合方法的创新,取得了很好的效果,比如他们基于先进的Ziegler-Natta催化剂技术和成熟的丙烯聚合工艺,开发了创新的非对称加外给电子体技术,实现了聚丙烯的分子量分布和共单体分布的调控,开发出一系列高性能聚丙烯树脂产品,在如发泡等高端领域实现了广泛的应用^[2]。

3 基于烯烃聚合反应新方法研究发展聚烯烃高性能化技术的可行性

本课题组^[3-16]长期致力于以聚烯烃高性能化为导向的烯烃配位聚合反应机理和反应新方法的研究。近年来,我们以

含二氯硅烷基团的 α,ω -双烯烃和 α -烯烃为功能聚合助剂,发展了同步/原位交联烯烃聚合(Simultaneous/*In-Situ* Crosslinking Olefin Polymerization, S/ICOP)技术。该技术通过在烯烃聚合过程中同步/原位使部分聚合物链两两相连产生H型长链支化结构,使两类一般认为必须依靠特殊(catalloy)聚合工艺技术或新型催化剂(茂金属)技术才能够制备的高性能聚烯烃树脂,通过Ziegler-Natta催化剂和通用聚合工艺被成功制备,为基于烯烃聚合反应新方法研究发展聚烯烃高性能化技术提供了可行性。

S/ICOP技术所开发的第一类高性能聚烯烃为聚烯烃热塑性弹性体(Thermo-Plastic polyOlefin elastomer, TPO),这是一种聚丙烯与乙丙橡胶等聚烯烃橡胶的合金材料。其与普通抗冲共聚聚丙烯的区别在于橡胶相含量不同,普通抗冲共聚聚丙烯中橡胶相含量一般<5%,过高会造成聚合物颗粒结块、黏釜等严重的工艺操作问题,而聚烯烃热塑性弹性体中橡胶相含量需要接近或超过50%。作为一种类似橡胶的高性能弹性材料,聚烯烃热塑性弹性体广泛应用于轿车、电缆、轻纺、建筑、家电等领域,市场前景广阔,且由于其不含增塑剂和任何有害物质,可100%回收再利用,是软质聚氯乙烯和热固性三元乙丙橡胶的理想绿色替代品。但过去这种材料只能通过聚丙烯和乙丙橡胶共混获得。20世纪80年代,Basell公司成功开发了反应器直接制备TPO(rTPO)技术,即著名的catalloy工艺,目前这种技术被Basell公司垄断,不对外转让。S/ICOP技术用取代 α,ω -双烯烃作为功能聚合助剂,使乙丙橡胶大分子链在聚合过程中同步产生H型长链支化结构,从而实现聚合过程中乙丙橡胶黏弹性的同步控制,使高橡胶相含量得以在普通的抗冲共聚工艺中实现(图1)。

基于普通的抗冲共聚聚丙烯工艺,S/ICOP技术能够制备乙丙橡胶含量高达70%(重量百分比)的反应器聚烯烃热塑性弹性体,并且聚合物颗粒形态保持完整,聚合反应运行平稳,产物具有典型的热塑性弹性体性能(图2)。经过成功的千吨级

图1 S/ICOP技术制备聚烯烃热塑性弹性体原理

Figure 1 Scheme for preparation of high-rubber-content rTPO by S/ICOP technology

中试和万吨级工业试验,目前S/ICOP技术制备rTPO已实现工业化应用,中国石化燕山石化和陕西延长中煤榆林能源化工有限公司分别用自己的普通抗冲聚丙烯工艺开发了rTPO牌号(TPO9001和TPO9001Y),产品中的乙丙橡胶含量分别为45%和50%。新型聚烯烃热塑性弹性体产品与国外同类产品相比,具有相当的物理力学性能,而且由于长链支化结构的存在具有更稳定的加工性能,得以应用于环境友好型屋面防水材料方面。

S/ICOP技术开发的另一类高性能聚烯烃为长链支化聚丙烯(LCB-PP)。在聚合物材料中,长链支化结构通过诱发大分子链缠结提供给聚合物优异的加工性能,显著提高熔体强度和弹性,强化剪切变稀效应,有效降低高分子加工时的熔垂现象。对于分子链间作用力极其微弱的等规聚丙烯,长链支化是从根本上解决其各种加工缺陷的手段,使其应用领域不再受低熔体强度所限,能够扩展至诸如发泡、热成型、吹塑和高速挤出涂覆等对熔体强度和熔体弹性要求高的应用领域(包括新

兴的3D打印),对聚丙烯材料产业的发展至关重要。近年来,高分子材料的轻量化和环保化发展趋势使聚丙烯泡沫材料越来越受重视。聚丙烯泡沫材料具有重量轻、强度高、耐热性好和成本低的特点,应用性能远优于聚氨酯和聚苯乙烯等非环保型泡沫材料,在包装、隔热、汽车、建筑和体育用品领域成长迅速。目前,国内外学术界与工业界都在积极探索长链支化聚丙烯的制备方法和技术,以适应高分子材料领域这一重要发展需求。但是长链支化是丙烯聚合的禁区,因此过去一般通过聚合物改性手段制备长链支化聚丙烯。近年来,国外利用茂金属催化剂对聚合物的结构设计性特点,成功开发了长链支化聚丙烯的直接聚合技术,产品开始向我国出口^[17,18]。针对长链支化聚丙烯,S/ICOP技术使用含二氯硅烷基团的 α -烯烃作为功能聚合助剂,通过共聚合-原位水解连续反应使聚丙烯链两两结合,突破了Ziegler-Natta催化剂不能在丙烯聚合过程中产生长链支化结构的局限,使我国拥有了独特的基于Ziegler-Natta催化剂的长链支化聚丙烯制备技术(图3)。

图2 S/ICOP技术制备的rTPO产物。(a) 颗粒形态; (b) 力学性能

Figure 2 Particle morphology (a) and mechanical properties (b) of rTPOs prepared by S/ICOP technology

图3 S/ICOP技术制备长链支化聚丙烯树脂

Figure 3 Preparation of LCB-PP by S/ICOP technology

通过对聚合反应参数进行调控, S/ICOP技术可实现不同支化程度、不同熔体强度和不同熔体流动性的系列长链支化聚丙烯树脂的可控制备。经过成功的千吨级中试和万吨级工业试验, 长链支化聚丙烯技术已在陕西延长中煤榆林能源化工有限公司实现了工业化应用, 并获得高度评价: “该项目为高端聚烯烃产品研发项目, 通过使用国际先进的釜内交联技术, 开创性地在气相聚合装置中研发生产以长链支化为结构特征的新型聚丙烯树脂产品, 打破长期以来的国外垄断。”与目前国外性能最好、需求量最大的长链支化聚丙烯树脂产品(北欧化工WB140)相比, 新型长链支化聚丙烯树脂产品(HMS1701/4701)在关键的熔体强度方面具有较大优势(图4), 已用于各种不同发泡加工方式, 生产质量优良的聚丙烯泡沫塑料制品。

聚烯烃热塑性弹性体和长链支化聚丙烯两类高性能聚烯烃树脂直接聚合制备技术的成功开发, 是通过烯烃聚合反应方法创新以弥补聚合工艺技术和催化剂技术不足的典型案例, 对我国现阶段发展聚烯烃高性能化技术具有重要的引领作用。同时, S/ICOP技术具有高度可扩展性, 并不仅仅局限于上述两类树脂的开发。图5对S/ICOP技术的现状和未来进行了总结与展望。以含二氯硅烷基团的 α -烯烃(主要为 ω -烯烃基甲基二氯硅烷)为功能聚合助剂, S/ICOP技术不但可基于Ziegler-Natta催化剂制备长链支化聚丙烯均聚物和无规共聚物, 还可制备长链支化聚丙烯抗冲共聚物、长链支化高密度聚乙烯、长链支化线性低密度聚乙烯以及长链支化聚丁烯等, 也可基于茂金属催化剂制备相应的长链支化聚烯烃, 从而使低熔体强度这个困扰整个配位聚合方法制备的聚烯烃

图4 S/ICOP技术所制备长链支化聚丙烯(HMS1701/4701)与普通聚丙烯树脂(T30s)及国外同类长链支化聚丙烯树脂产品(WB140)熔体强度性能比较

Figure 4 Comparison of melt strengths between LCB-PP resins (HMS1701/4701) prepared by S/ICOP technology and conventional PP resin (T30s) and imported commercial LCB-PP resin (WB140)

材料的基本问题得以有效解决。以含二氯硅烷基团的 α , ω -双烯烃作为功能聚合助剂, S/ICOP技术不但可基于普通的抗冲共聚聚丙烯工艺制备聚烯烃热塑性弹性体, 还可制备提高橡胶相含量的抗冲共聚聚丙烯以及类热塑性硫化胶(TPV)的新型交联型聚烯烃热塑性弹性体。未来如能成功设计新型功能聚合助剂, 如由热可逆共价键构成的非共轭 α , ω -双烯烃, S/ICOP技术可改变目前茂金属聚烯烃共聚物以及聚烯烃弹性

图5 同步/原位交联烯烃聚合(S/ICOP)技术未来发展一览

Figure 5 Perspective of simultaneous/in situ crosslinking olefin polymerization technology (S/ICOP)

体的生产严重依赖溶液聚合工艺的不利局面,使这些高端聚烯烃的制备能够基于通用的气相聚合工艺进行。

4 总结与展望

为加快解决我国聚烯烃产业结构不合理和可持续发展问题,聚烯烃高性能化技术的发展须三管齐下,在注重聚合工艺和催化剂技术发展的同时,应加强烯烃聚合反应新方法的研究,探索独立于聚合工艺和催化剂技术发展之外的聚烯

烃高性能化技术发展新路径。作为对该理念的实践,S/ICOP技术基于我国成熟的Ziegler-Natta催化剂和通用聚合工艺分别发展出聚烯烃热塑性弹性体与长链支化聚丙烯的有效制备方法,并均已实现了工业化应用,为新发展路线提供了可行性。未来,通过不断创新功能聚合助剂分子结构,S/ICOP技术还将在基于茂金属催化剂的新一代高端聚烯烃领域发挥作用,创新材料品种、制备方法和制备工艺,推动我国聚烯烃高性能化技术不断向前发展。

致谢 感谢中国科学院化学研究所重大项目“同步交联烯烃聚合技术创制系列聚丙烯高性能新材料”和国家自然科学基金(52173013, 51973224, 21574143, 22103092)资助。

推荐阅读文献

- 1 Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, et al. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. *Science*, 2006, 312: 714–719
- 2 Song W B. Polypropylene chain structure modification via asymmetric external donor feeding (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1749–1754 [宋文波. 非对称外加给电子体调控聚丙烯分子链结构. *中国科学: 化学*, 2014, 44: 1749–1754]
- 3 Shi J, Dong J Y. Simultaneous cross-linking as a way to control physical growth of random ethylene-propylene copolymer during formation of high-impact polypropylene. *Polymer*, 2016, 85: 10–18
- 4 Dong J, Qin Y. Recent key developments in isotactic polypropylene in-reactor alloy and in-reactor nanocomposite technology. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1231–1239
- 5 Dong J Y, Qin Y W. Application of one kind of organosilicon in in-reactor polyolefin alloys and its preparation method. US Patent, US10717801, 2020-07-01
- 6 Dong J Y, Qin Y W. Application of one kind of organosilicon in in-reactor polyolefin alloys and its preparation method. JP Patent, JP 6745339, 2020-08-05
- 7 Zhang M J, Wang L, Hong L T, et al. Particle morphology control of polypropylene heterophasic copolymer at increased EPR content by simultaneous cross-linking (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2020, 51: 166–173 [张孟佳, 王丽, 洪柳婷, 等. 同步交联对丙烯多相共聚制备高橡胶含量聚丙烯合金的形态控制作用. *高分子学报*, 2020, 51: 166–173]
- 8 Yang T, Qin Y, Dong J Y. Nonconjugated α,ω -diolefin/propylene copolymerization to long chain-branched polypropylene by Ziegler-Natta catalyst: Overcoming steric hindrance by introducing an extra electronic pulling effect. *Macromolecules*, 2018, 51: 9234–9249
- 9 Liu Y, Qin Y, Dong J Y. Assessing 1,9-decadiene/propylene copolymerization with Ziegler-Natta catalysts to long-chain-branched polypropylene. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 12038–12047
- 10 Zhou H S, Li K, Qin Y W, et al. Synthesis of long chain-branched polypropylene based on dichlorosilane-functionalized nonconjugated α,ω -diolefin and Ziegler-Natta catalyst (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 1177–1186 [周杭生, 李康, 秦亚伟, 等. 基于氯硅烷功能化非共轭 α,ω -双烯烃和Ziegler-Natta催化剂合成长链支化聚丙烯. *高分子学报*, 2019, 50: 1177–1186]
- 11 Li K, Zhou H, Qin Y, et al. ω -Alkenylmethylchlorosilane-assisted propylene polymerization with Ziegler-Natta catalyst to long chain-branched polypropylene. *Polymer*, 2020, 202: 122737
- 12 Li K, Qin Y, Zhao Y, et al. Industrial adaptability of the Ziegler-Natta catalyst-friendly synthesis of long-chain-branched polypropylene based on ω -alkenylmethylchlorosilane-assisted propylene polymerization. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 4589–4601
- 13 Zhang Z J, Wang L, Hong L T, et al. Preparation of high-melt-strength, high-impact-strength polypropylene by α -alkenylmethylchlorosilane-mediated heterophasic copolymerization of propylene (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2020, 51: 744–753 [张志箭, 王莉, 洪柳婷, 等. α -烯烷基甲基二氯硅烷调控丙烯多相共聚制备高熔体强度高抗冲聚丙烯. *高分子学报*, 2020, 51: 744–753]
- 14 Liu Y, Qin Y W, Wang L, et al. Flowability of ethylene-propylene copolymer *in situ*-regulated by long-chain nonconjugated α,ω -diolefin (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2020, 51: 1050–1058 [刘洋, 秦亚伟, 王莉, 等. 长碳链非共轭 α,ω -双烯烃原位调控乙丙共聚物流动性研究. *高分子学报*, 2020, 51: 1050–1058]
- 15 Li K, Qin Y, Zhao S, et al. Blending behavior of high-degree long-chain-branched polypropylene prepared by Ziegler-Natta catalysis with common polypropylene. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 13614–13626

- 16 Liu X, Qin Y, Zhao S, et al. *In situ* promotion of long-chain branching in polyethylene from Ziegler-Natta catalysts. [ACS Appl Polym Mater](#), 2021, 3: 6455–6467
- 17 Weng W, Dekmezian A, Markel E J, et al. Vinyl-containing stereospecific polypropylene macromers. US Patent, US6117962, 2000-09-12
- 18 Agarwal P K, Weng W Q, Mehta A, et al. Propylene diene copolymers. US Patent, US20020013440A1, 2002-01-03

Summary for “聚合新方法研究对我国聚烯烃高性能化技术发展的重要性和可行性”

Necessity and feasibility of new polymerization methodology research for China's high-performance polyolefin technology development

Jinyong Dong^{1,2}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² College of Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

E-mail: jydong@iccas.ac.cn

Polyolefins composed predominantly of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are the largest-volume polymer materials in the world, thanks to their abundant monomer resources and efficient and highly scalable production methods. Polyolefins are light-weight, durable, and nonpoisonous, which earn them widespread applications in nearly all walks of life. Though commonly conceived as commodity polymers, polyolefins are increasingly used in specialty sectors such as health, safety, and energy. With vast population base and rapid economic growth, China has been and will continue to be the world's largest consumer market for polyolefins in the foreseeable future. To meet the market demand, China has greatly expanded its polyolefin industry by adding millions of tons of production capacity in recent years. Such an effort has established the industry among its global peers as the largest in production volume and the most diverse in polymerization technology. Despite the various advantages it enjoys, China polyolefin industry has long suffered from technological backwardness, the most prominent of which are in the sectors of catalyst and polymerization technology. After generations of development, China's Ziegler-Natta catalysts are now among the world's best for PE and PP production. However, compared with polyolefin industries in Europe, Japan, and the United States, China's polyolefin industry has been left much behind in the development of metallocene catalysts that are commonly viewed as the catalysts for advanced, high-end polyolefins. Nowadays metallocene catalyst technology has been largely mature in western polyolefin industries, allowing them to be able to extensively exploit the catalysts to produce high value-added polyolefin products such as long-chain-branched PP (LCB-PP), polyolefin plastomers (POP), and polyolefin elastomers (POE). In contrast, China's polyolefin industry is still struggling with self-sufficiency of metallocene catalysts and their key component MAO, far less from adroitly employing them in development of advanced polyolefins. China's vast polyolefin production capacity is overwhelmingly built upon imported polymerization technologies licensed by western companies, which are designed mainly for production of general-purpose polyolefin products. With difficulties in obtaining the licensing right, the core of olefin polymerization technology, the cataloy technology for *in situ* production of polyolefin thermoplastic elastomers (rTPO) that extend polyolefin applications from plastics to elastomers, has yet to be in service in China. China's polyolefin industry also lacks solution polymerization technology, which hampers domestic production of metallocene-based advanced polyolefins including POE and POP. As a result of the technological inadequacies, China's polyolefin industry has long faced structural disproportionality, i.e. excess of general-grade products with high dependency on importing high-end products. To effectively tackle the issue in a timely fashion, I propose in this commentary that, alongside the important catalyst and polymerization technology development, new olefin polymerization methodology research should also be given its fair share of attention, which has the potential to provide unconventional opportunities for high-performance polyolefin development based on existing Ziegler-Natta catalysts and polymerization technologies available to China's polyolefin industry. As a manifestation of such a proposition, I introduce a Simultaneous/*In-Situ* Crosslinking Olefin Polymerization (S/ICOP) technology that has succeeded with rTPO and LCB-PP preparation. In future development, S/ICOP technology may be combined with metallocene catalysts to continue to propel China's polyolefin technology advancement.

polyolefin, olefin coordination polymerization, high-performance technology, Ziegler-Natta catalysts

doi: [10.1360/TB-2022-0130](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0130)