

国内外聚丙烯新技术及丙纶发展趋势

中国化学纤维工业协会丙纶专业委员会 辽阳石油化纤公司技术中心

朱成钢 张敏 廖淑艳

一、国内外聚丙烯新技术

聚丙烯新的生产技术主要包括各种新型催化剂、改性剂、添加剂的应用及工艺改进二个方面:

催化剂技术的进步是提高聚丙烯性能,降低成本,提高生产能力的重要因素之一,是学术界和产业界关注的焦点和热点。聚丙烯催化剂的进展如下:

目前世界上用于丙烯聚合的催化剂主要是第四代 Ziegler-Natta 催化剂,已工业化或即将工业化的新型催化剂有茂金属催化剂、1, 3-二醚类、琥珀酸酯类及 1, 3-二醇类化合物给电子体的催化剂。

茂金属催化聚丙烯(miPP)有以下特点:

- 1) 加工方便;
- 2) miPP 在聚合过程中可将其它特定的单体接到 PP 上去,这就可以锁牢分子,纤维不易变形; miPP 在聚合过程中接上合适的有机活性基团单体到 PP 上去,改进染色;
- 3) 熔点较低可以降低纺丝温度与粘结温度;
- 4) miPP 在聚合过程中接上易与阻燃基团结合的组分到 PP 上去,可使阻燃和抗老化不冲突;
- 5) 分子量分布为 2.0 (普通为 3—6) 可很容易获得低的纤度和高的纺速。分子量分布窄,在同样条件下,聚合物强度高。

国外 miPP 已大量工业化生产,赫斯特公司首次实现了年产品 18 万吨 miPP 工业化生产;埃克森公司用茂金属催化剂生产聚丙烯也达到了 10 万吨/年。而我国则尚在起步阶段,我国也应尽快建设茂金属催化剂生产厂和茂金属催化聚丙烯装置。

1, 3-二醚类催化剂为 Basell 公司开发,特点是可在现有装置条件下,最大限度地增宽分子量分布,提高产品性能,缺点是 PP 分子链缺陷多,不利于生产高性能聚丙烯。

琥珀酸酯类催化剂也是 Basell 公司开发的，具有高立体定向性，所得聚合物相对分子量分布宽的特点，用此催化剂生产的聚丙烯树脂，如 BOPP 薄膜、管材、和注塑件的刚度和加工性能均得到改善。

1, 3-二醇类催化剂是同中国石油化工股份有限公司北京化工研究院开发的，特点是具有较高的催化活性，有较好的立体定向性，PP 性能也有较大提高，目前正处在工业化过程阶段。

近几年国外聚丙烯新技术突出表现在出现了新型聚合催化剂，称为茂金属催化剂，应用此催化剂可以生产出具有新性能的塑料。

目前我国 PP 催化剂国产化技术的开发领先于其它树脂，相继开发了具有自主知识产权的 DQ 系列、NG 系列、CS 系列等国产化催化剂，为国家节省了大量催化剂进口费用。

生产工艺的进展：

在聚合生产工艺技术方面，目前 PP 生产主要采用气相工艺和本体工艺、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。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。

(2) 共混技术

为了改善聚丙烯性能和扩大应用领域，应用共混技术也是一种有效的途径，通过共混，人们获得了许多性能突出的改性聚合物材料，应用此法大大地拓宽了聚丙烯改性技术，满足了不同应用场合的性能要求。如用各种添加剂、改性剂与聚丙烯共混方法提高聚丙烯塑料的韧性、室温下冲击强度和扩大热变形温度范围；可使聚合物的抗菌、吸水性能、粘合强度大幅度提高。开发各种可染丙纶切片，使制取的聚丙烯纤维染色性能优良。加入成核剂提高聚丙烯的透明性，以生产包装瓶。

二、国内外聚丙烯消费状况对比及专用料开发情况

(一)、国内外消费状况及对比

2004 年世界消费情况看，聚丙烯主要用于注塑、纤维和薄膜，分别占聚丙烯消耗总量的 32.0%,31.1%,18.1%，2005 年，我国聚丙烯的消费结构为：编织制品对聚丙烯的需求量占总消费量约 49.1%，纤维制品约占 10.8%，双向拉伸聚丙烯薄膜（BOPP）制品约占 12.5%，流延聚

丙烯薄膜 (CPP) 制品约占 4.0%，注塑制品约占 17.6%，管材约占 4.0%，其他产品约占 2.0%。PP 薄膜主要包括 BOPP、CPP、普通包装薄膜和微孔膜等。

从消费结构看，发达国家编织袋制品比重很小，而中国的聚丙烯消费中，编织制品是最大的消费市场，从上世纪末开始，我国 PP 产品结构逐步向国际消费结构靠拢，尽管编织制品所占比例仍很大，但是却在逐年减少，已由 2001 年的 60% 降至 2005 年的 49%，预计 2010 年将降到 45% 左右。大型、重型化以及高强度、抗静电、耐老化等包装线将是今后编织制品的总体发展趋势。与此同时，纤维及注塑制品的消费量异军突起，逐年增长。预计 PP 在纤维制品中的消费量占其总消费量的比例将由 2005 年的 10% 增至 2010 年的 14%。注塑料市场潜力巨大，预计消费量将从 2005 年 148 万吨增至 2010 年 252 万吨。

(二)、国内外聚丙烯专用料开发情况

1. PP 汽车专用料

汽车配件是 PP 应用的重要领域。PP 密度小、资源丰富、易于成型和回收，而且随着 PP 合金及共混理论及技术的发展，其性能 / 价格比不断提高，改性 PP 的品种激增，力学性能、热性能可调范围加大，高韧性、耐热型及高刚性的改性 PP 相继用于汽车工业，因此，PP 成为汽车用塑料中用量最多、增长最快的品种。

国外生产企业最近推出的聚丙烯车用树脂的品种有共聚型聚丙烯，具有高冲击性、高硬度和耐紫外线老化性能；高等规度聚丙烯，具有较高的刚性、耐热性和较好的阻透性能，用于汽车内装饰件；高结晶聚丙烯可用于汽车保险杠。蓄电池外壳是聚丙烯在汽车中的重要用途之一，欧美的蓄电池外壳已全部用聚丙烯代替了硬质橡胶，这种外壳半透明，是以聚丙烯为原料，HDPE、弹性体为改性剂，再添加助剂共混而成重量减轻一半且具有强度高、耐低温、韧性好、寿命长等优点。

汽车工业也是我国经济发展的重要产业，据预测，2010 年，我国将成为世界第三大汽车生产国，因此汽车专用料的需求也将越来越大，目前国内车用聚丙烯树脂的质量和数量都与进口产品有较大差距，国内各聚丙烯生产厂近年也进行了较有成效的开发，北京燕山石化和上海石化都有汽车专用料生产，其它改性聚丙烯厂更多，如南通市合成材料实验厂开发成功一种汽车用耐低温增强聚丙烯材料。这种材料是一种无机物填充改性聚丙烯塑料，其制成的汽车空气过滤器外壳在 -40℃ 气温下可保持 24 小时不脆裂，150℃ 时保持 700 小时不塌陷、不龟裂。该材料专为上海桑塔纳空气过滤器外壳国产化而研制，质量与德国进口产品相当。

辽化技术中心开发通过研究和选择合适的增强、增韧材料，开发研制了聚丙烯汽车侧护板专用料和汽车内饰件专用料，经多家用户使用，其质量指标达到国内先进水平，价格也具有明显的竞争优势，目前正在申请国家专利。

2. BOPP

BOPP 薄膜具有质轻，透明、无毒、机械强度高，阻隔性能好的特点，广泛应用于食品、医药香烟等包装领域。

我国双向拉伸聚丙烯（BOPP）薄膜是聚丙烯树脂消费量最大的领域之一，2004 年生产能力达到 200 万 t/a（138 条生产线），产量突破 100 万 t。

国内 BOPP 薄膜所用的原料基本上是进口料。为满足市场需求，上海石化已成功开发出高速 BOPP 树脂专用料，部分代替了进口产品。虽然我国也有能力生产双向拉伸聚丙烯(BOPP)，但产品质量和国外还有一定距离，表现在熔体流动速率低，加工中塑化均匀性差，熔体流动平稳性差，杂质较多，灰分含量偏高，易引起熔体流动压力的波动，质量波动也很大，使用户难以掌握。因此应重视开发 BOPP 薄膜用高纺速、延伸性、透明性好的聚丙烯专用料，以适应新引进的 BOPP 薄膜设备。

3. PP 纤维

大量的聚丙烯纤维用于生产地毯，粗旦长丝常用作地毯的面纱，聚丙烯地毯的优点是抗沾污能力好和吸湿性低；聚丙烯裂膜纤维主要用作地毯背纱。

一次性聚丙烯无纺布广泛用作婴儿一次性尿布(俗称尿不湿)的背衬。一次性尿布消费量的增长是世界聚丙烯纤维市场增长的主要原因之一。此外无纺聚丙烯织物也广泛用于许多其他的一次性卫生用品，如婴儿擦布、成人失禁用品、一次性医用服装及妇女卫生巾等。

国外生产企业十分重视聚丙烯化纤专用树脂的开发。Hoechst 公司开发和生产了多种牌号化纤专用树脂。Amoco 公司新开发出纺粘无纺布专用料 PP Grade 7957，具有可减少加工烟雾 50%、消除产品因氧化所导致的返黄现象等优点。Exxon 公司开发的纺粘无纺布用料 Achieve PP 熔点低(148℃)、流动性好，生产线运行速度可达 4200m / min，产品可用作生产尿布、卫生用品、手术衣、面罩和过滤材料等。

4. 家用电器用聚丙烯

A、洗衣机专用料

洗衣机是聚丙烯用量最集中的家电产品，聚丙烯可用于洗衣机的内桶、甩干桶、底座、面盖、波轮、电钮板、底座等部件的生产，其中 60% 为国产聚丙烯，其余为进口。

B、电冰箱专用料

电冰箱隔热层发泡剂的更新换代以不可逆转的趋势，使新型电冰箱内衬料的开发、应用随之成为亟待解决的问题。聚丙烯内衬材料可从根本上解决新型发泡剂腐蚀问题，并且成本也远低于苯乙烯系聚合物，因此世界各大公司都很重视聚丙烯内衬专用料的研究开发。

国外大容积冰箱抽屉、冰箱的控制面板。箱内保鲜筐、接水盘大多采用共聚聚丙烯。

C、家电壳体专用料

对于家电壳体（包括厨房小家电）来说，具有高的强度(平衡的刚性/韧性性能)以及能吸引人的外观是最重要的。该用途的聚丙烯专用料大多属高性能品种，有高模量、高耐冲击强度及高流动性。大多属阻燃级，其中不少为复合物或合金，容易用色母粒着色，工艺简单。

近几年我国家用电器产业发展迅速，品种多，产量大，这对改性聚丙烯来说，是一个极好的商机。因此，在未来几年内应加大开发家用电器聚丙烯专用料的力度，以适应市场变化的需求。

5. 高透明聚丙烯

透明性的改进也是聚丙烯新产品开发的重要进展之一。透明性添加剂(如以山梨糖醇为基础的透明剂)可使聚合物晶粒变得更小、更分散，从而降低了光散射，提高了透明性。透明剂也是成核剂，因而添加 0.1%~0.4%透明剂的聚丙烯不仅提高了透明性，也提高了刚性，加宽了熔融范围。在聚丙烯树脂的阻隔性获得改进后，高透明牌号有可能进入现在主要用 PET 聚酯的注拉吹瓶市场。开发透明聚丙烯专用料是一个很好的发展趋势，尤其需要透明性高、流动性好，成型快的聚丙烯专用料，以便设计加工成人们喜爱的聚丙烯制品。预计，2005 年国外市场对透明聚丙烯专用料需求量约为 500 万~550 万 t。目前国内透明聚丙烯专用料质量与国外差距较大，透明聚丙烯树脂及其制品的生产、应用仍有待加强。

6. 高熔体强度和管材、片材用聚丙烯

聚丙烯分子链基本为线性结构，加热软化点与熔点接近，熔体强度低，限制了其在热成型、挤出涂布、发泡和吹塑等领域的应用。因此，提高聚丙烯熔体强度一直是聚丙烯新产品开发中的重要课题。在国外，高熔体强度 PP 的技术发展较快，已实现工业化生产，据介绍，新开发的产品的熔体强度比传统聚丙烯高 20 倍。高熔体强度树脂可纺性比传统聚丙烯高 3 倍，低温抗冲击性能、热变形温度和刚性都得到改善。

过去由于聚丙烯的熔体强度低，发泡时泡沫壁易破裂，用高熔体强度则可以制造高质量的发泡聚丙烯制品。

早期，聚丙烯管材主要用作农用输水管，但是由于早期产品性能还存在一些问题（抗冲击强度、耐老化性能较差），市场未能打开。如何生产出耐温、耐高压聚丙烯管材，向国际水平靠拢，是我国聚丙烯管材开发的重要工作。

聚丙烯挤出片材的市场迄今仍较小，主要是因为均聚物难于热成型加工。为解决这一问题而设计的固相加压成型法已用于美国和欧洲。近来的聚合物改性和树脂合成技术的进展已经改进了聚丙烯热成型加工性能。最典型的复合包装片材由6~7层组成。外层是聚丙烯，1~2层为内阻隔层，是乙烯-乙醇共聚物，或者是聚偏二氯乙烯。热成型聚丙烯在包装市场的用量预计会以较快的速度增长(如北美为年均10%)。将和聚苯乙烯争夺牛奶及熟食品的包装市场。

三、我国目前聚丙烯工业现状及发展趋势

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，跨国公司在广东惠州、上海和福建泉州合资建设炼化一体化工程，配套建设的三地PP装置的总能力达89万吨/年，BP在上海赛科石化公司合资的25万吨/年装置已于2005年6月投产、壳牌/中海油在惠州合资的24万吨/年装置也于2006年3月投产、埃克森美孚在福建泉州合资的40万吨/年装置将于2008年投产。2006-2009年我国将新增PP产能549万t/a（拟、在建PP项目见下表）。预计到2010年，我国PP装置生产能力将达到1140万t/a。

企业名称	产能	预计投产/年 万 t/a	备注
中国石油大连石化公司	20	2006.5	投产
中国石化茂名石化公司	30	2006.9	在建
中国石油兰州石化公司	30	2006.12	在建
台塑 PP（宁波）有限公司	45	2007	在建
福建炼化一体化工程	40	2007	批准
中国石油独山子石化公司	55	2008	批准
中国石化天津石化公司	55	2008	批准
辽宁华锦化工（集团）	20	2008	批准
中国石化广州公司	30	2009	批准

中国石油抚顺石化公司	30	2009	批准
中国石化镇海炼化公司	20	2009	批准
武汉炼化一体化工程	40	2009	待批
中国石化燕山石化公司	38	2009	待批
大连实德集团	66	2009	待批
神华内蒙古包头煤制烯烃项目	60	2008	计划
内蒙古多伦煤制烯烃项目	46	2009	计划

四、丙纶目前状况及发展趋势

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。今后世界纤维技术研究和开发方向向细旦化、功能化、产业化领域发展。丙纶也不例外，必定会在广泛的应用领域中发挥重大作用，前景广阔。丙纶开发新品种主要有以下几种：

（一）、多功能纤维及纳米材料

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。

目前市场上常见的多功能纺织品大多采用织物表面整理和在纤维制造过程中共混加入功能性添加剂而获得。按照化纤生产工艺要求，这种功能性添加剂的粒度一般应控制在 30nm 左右，而纳米无机材料的粒度小，具有耐高温、不易分解、无毒、功能持久的优点，所以在化学纤维纺丝过程中添加纳米无机材料是常用有功能纤维生产方法。这种方法简单、方便，但由于这些无机材料与聚丙烯的相容性和粒子的团聚等问题，使这项技术仍处于低的水平。今后如何进行表面处理，解决“团聚”是技术的关键。

所以纳米材料的应用是目前及今后二十年纺织产业的领导技术，积极发展纳米技术，对提高我国纺织产品的国际竞争力具有十分重要的意义。

（二）、超细旦丙纶

超细丙纶织物具有独特的芯吸效应和保暖、透气、轻爽等优点，当丙纶的单丝纤度 (dpf) 小于 2dtex 时，就具有了很好的手感和独特的性质，特别是单丝纤度小于 1dtex，效果更好。高质量的聚丙烯经纺丝、拉伸及混纤等新技术制成的 1dtex 左右的细旦丙纶已成为一种新型

高档的舒适性服用纤维。可用于纺织及生产更轻、更柔软的热粘合布，作为婴儿尿布、妇女卫生产品等。也可用来生产高过滤效率的过滤材料。

（三）、异形丙纶

异形丙纶纤维就是根据需把喷丝孔截面制成星形、三角形、多边形等。纺制出具有不同截面形状的纤维或中空纤维，纤维的截面对丝条体积、绝缘性、回弹力、芯吸效应、光泽、吸污效应和加工性能都有影响。改进异形截面将对提高针刺地毯（包括汽车地毯）与 BCF 簇绒地毯的质量与使用效果有重要意义与发展前途。

（四）、高强丙纶

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，其成本约为同规格聚酰胺纤维的一半，可广泛用于工业、交通运输、建筑业等产业用的过滤织物用纤维。可代替部分尼龙和聚酯纤维；

（五）、超短纤维

丙纶超短纤维可用于混凝土建筑物，冶金行业的耐火材料，高级滤材，蓄电池隔板等领域，国外在 20 世纪 70 年代就对聚丙烯作为水泥基体的增强材料进行了研究，并应用于实际工程中，我国在 20 世纪 90 年代后期也开始了这方面的研究及推广应用，在市政工程公路等领域有使用，但质量与国外相比，在强度、断裂伸长、易分散性、耐老化性等方面有待进一步提高。国内目前尚无大规模的生产企业，产品主要依赖于进口，随着聚丙烯质量的提高，纤维加工设备和工艺的改进，超短纤维有着广阔的发展空间。

（六）、三维卷曲 PP 纤维

三维卷曲 PP 纤维被大量用作填充材料，不仅是因为其质轻价廉、弹性好，而更主要的是能防霉防菌，且无毒。缺点压缩弹性低而不能规模化推广应用。英国 ESL 公司率先推出永久性螺旋三维卷曲丙纶短纤生产技术及设备，属于 20 世纪 90 年代化纤工业的最新技术成果，它通过纺丝设备的特殊设计，使聚丙烯熔体在冷却时造成不同的结晶状态与不同的收缩性能。这种纤维具有很高的抗弯模量，耐压缩性远好于普通三维卷曲纤维，可取代部分涤纶产品。

（七）、茂金属丙纶

茂金属催化聚丙烯相对分子质量分布窄，使聚丙烯具有更好的挤压加工性能，因相对分子质量分布窄（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

（八）、新一代 PP 草坪纱

用聚合物共混物和添加剂等共混纺丝而成，可以在一些极端条件下应用。它抗紫外线性能非常好，抗酸抗化学性好，适合在潮湿闷热环境下使用。

展望丙纶未来的发展前景是乐观的，随着聚丙烯生产技术的不断发展，特别是茂金属催化剂在聚丙烯工业生产中的应用更加成熟，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。希望各生产厂商继续加大研发力度，使得与产业用纺织品领域密切相关的聚丙烯纤维新品种不断问世，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。