

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.026

聚丁烯-1树脂研究新进展

闫义彬^{1,2}, 徐用军¹, 任合刚^{1,2,3}, 贺强¹

(1. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001; 2. 中国石油天然气集团公司石油化工研究院大庆化工研究中心, 黑龙江大庆 163714;

3. 大庆高新技术产业开发区博士后科研工作站, 黑龙江大庆 163316)

摘要: 介绍了聚丁烯-1(PB-1)树脂的晶型转变过程, 综述了 PB-1 树脂在晶型转变方面的研究新进展, 总结了近年来国内外 PB-1 树脂生产工艺的现状, 并对其发展趋势作了展望。

关键词: 聚丁烯-1; 晶型转变; 生产工艺; 展望

中图分类号: TQ325.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0115-04

New Progress in Research of Polybutene-1 Resin

Yan Yibin^{1,2}, Xu Yongjun¹, Ren Hegang^{1,2,3}, He Qiang¹

(1. School of Chemical Engineering & Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute of CNPC, Daqing 163714, China;

3. Scientific Research Workstation for the Postdoctor, Daqing Hi-Tech Industry Development Zone, Daqing 163316, China)

Abstract: The crystal transition progress of polybutene-1(PB-1) resin was presented, and the research progress of PB-1 resin in terms of crystal transition progress was systematically summarized. The current situation in PB-1 production process at home and abroad in recent years were concluded, and the perspectives of the foreseeable future were also presented.

Keywords: polybutene-1; crystal transition; production process; prospect

随着我国石化产业的迅猛发展, 乙烯裂解设备和催化裂化设备的持续扩建, 致使装置联产 C₄ 馏分不断增加, 虽然丁二烯、异丁烯已经得到了有效利用, 但是约 75% 的 1-丁烯作为民用液化气和丁烷一起被烧掉^[1]。因此, 有效地利用 C₄ 馏分中的 1-丁烯来生产高附加值的化工产品具有重要的意义。不同等规度的聚丁烯-1(PB-1) 能够用于制备性能差异较大的树脂材料, 因此研究开发 1-丁烯聚合生产 PB-1 树脂等新型材料可作为解决该技术难题的一类好方法^[2]。

PB-1 的合成与生产已有几十年历史, 但一直未能实现大规模的工业化生产及应用^[3]。主要原因在于: 第一, PB-1 的生产成本和价格比聚乙烯、聚丙烯略高, 特别是近年来成功开发了 PP-R 和 PE-RT II 型, 可用于替代 PB-1, 因而较低的利润收益一直阻碍 PB-1 的迅速发展; 第二, 早些年, 由于 1-丁烯单体产量较少, 1-丁烯主要用于线性低密度聚乙烯的共聚单体, 然而随着聚烯烃催化剂技术的发展和聚合工艺的进步, 目前共聚单体主要使用 1-己烯、1-辛烯等长链烯烃以提高材料的性能和应用领域, 进而导致 1-丁烯单体利用率较低。但是由于 PB-1 具有良好的力学性能及突出的抗蠕变性、耐热压性等^[4], 与其它聚烯烃相比, 具有更高的性价比。所以, i-PB 树脂材料的研究开发有着深远的社会及经济意义。

PB-1 通常是由 1-丁烯单体和催化剂于反应釜中聚合而成^[5], 可采用本体法、气相法或淤浆法催化制得。PB-1 为一种等规立构高分子均聚物, 其结构式为 $-\text{[H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_n-$, 有全同、间同、无规三种不同结构。其各项力学性能都非常优良, 如耐热蠕变性、耐磨性、可加工性、可挠曲性等, 此外, 该树脂对环境安全无污染, 被人们誉为“塑料黄金”^[6]。目前 PB-1 树脂主要用作热水管道, 用其制得的管材综合性能非常优异且环保卫生, 符合如今建设资源节约型、环境友好型社会的需求, 可在 90~100℃ 环境下长期使用, 使用寿命不低于 50 a, 在美国、日本、加拿大等地已经被广泛采用^[7]。此外 PB-1 在薄板、薄膜、包装等领域的应用也正在不断拓展。

PB-1 共有 5 种晶型结构, 分别为 I, II, III, I', II', 其中最具实际应用价值的是晶型 I 和晶型 II, 表 1 具体介绍了各晶体形态的主要特点。

PB-1 作为一种多晶型的半结晶性热塑性树脂, 其性能随着晶型的不同有着很大的差异, 因而研究它的结晶过程和行为的影响因素有着非常重要的意义, 且对得到具有更多实

表1 PB-1的晶型结构和特征^[7]

晶型	I	II	III	I'
红外光谱特征吸收峰位置/cm ⁻¹	925,810	900	900,810	925,792
晶体形貌	菱形	四方形	斜方形	散式菱形
熔点/℃	121~136	100~120	96	95~100

际应用价值的晶型 I 有着一定的指导作用,近几年来对于研究 PB-1 结晶性能的报道也有增多的趋势。

1 PB-1 的结晶过程

PB-1 的 5 种晶型中,晶型 I 最稳定,晶型 II 处于亚稳定态。PB-1 常压下熔融结晶首先会形成 II 型晶型,经搁置一段时间后会慢慢变为 I 型晶型,研究表明该转变是不可逆的^[8],温度、压力、分子量等条件均会影响其转变速率,在室温下转变速率最快,需要 7 d 左右。通过溶液聚合和聚合物溶液中沉淀可得 III 型晶体,表现为一种 4/1 螺旋链堆砌而成的正交晶胞结构,室温下稳定,熔点在 96℃ 左右,靠近熔点温度时向 II 型转变并将持续转变到晶型 I。晶型 I' 呈现出与晶型 I 相似的 X 射线衍射图谱,且它们有一致的晶胞参数,但有不同的熔融温度。进行电子衍射发现晶型 I 通常是非孪生的六方衍射花样,而晶型 I' 则是孪生的六方衍射花样。II' 晶型则鲜见报道^[9]。

江云涛等^[9]制备出高等规度全同 PB-1,催化体系采用负载钛催化剂,并研究了全同 PB-1 在室温条件下的结晶行为和晶型转变过程。研究表明,初始条件下的全同 PB-1 晶体中仅含有不稳定态的 II 型结晶,其聚集态结构会不断转变,在 168 h 内可全部变为 I 型结晶,该过程可分两部分进行:首先是晶粒聚集生长,耗时较少;随后是完善晶型过程,用时很长。但全同 PB-1 的结晶度随时间的延长会逐渐增大,与其晶型是否完善无关。

王要涛等^[10]采用原位同步加速器广角 X 射线衍射方法,研究了高温下 PB-1 在拉伸诱导作用下稳定态晶型 I 的晶型转变过程。结果发现,亚稳定态的 II 型微晶会沿着聚合物链拉伸方向择优取向。由于链构象和晶格尺寸的制约,样品由晶型 I 到晶型 II 的转变需分两个阶段进行。第一步是应激诱导熔融过程,即晶型 I 沿聚合物链的拉伸方向取向并熔融;第二步是高分子链段的释放,稳定态的晶型 I 经再结晶变为亚稳定态的晶型 II,并优先沿链拉伸方向取向。该实验结果可作为半结晶聚合物在拉伸变形过程中的应激诱导熔融再结晶机制的直接证据。

I. Stolte 等^[11]对 PB-1 经熔融结晶形成的晶型 I' 的结构和形貌进行了研究。该课题组对含有丙烯物质的量分数为 18% 的丙烯/1-丁烯共混物熔体缓慢冷却结晶得晶型 I',并采用原子力显微镜对晶型 I' 的形貌进行分析。结果发现,对样品缓慢且均匀地熔融冷却结晶时,晶型 I' 会表

现出层状晶体形貌,其厚度和横向宽度分别小于 10 nm 和 500 nm。此外,他们还证明了在特定的结晶条件下层状晶体会相互堆叠。尽管该结晶是非球状的,但通过偏光显微镜仍可检测到薄片的不规则的层状堆叠取向。

2 影响 PB-1 结晶性能的因素

PB-1 作为一种多晶型的热塑性树脂,温度对其晶型转变速率有着很大影响。此外, PB-1 的全同结构含量、所受压力、分子量、成核剂的加入等都会影响其晶型转变速率。PB-1 的结晶行为受其分子内部结构及外界因素的影响。

2.1 外界因素

(1) 温度对 PB-1 结晶行为的影响。

M. J. Yamashita 等^[12]研究了全同 PB-1 在不同温度 (40~90℃) 下的熔融结晶行为,采用 X 射线小角衍射和密度测量探究了层状晶体的四角形晶相的结晶行为。结果表明,四方晶相的 lc 有两种线性过冷关系,有不同的斜率,在 65℃ 时将从一种线性关系转变为另一种,且不管在较高还是较低的 ΔT 范围结果都与成核理论一致,链折叠自由能在较小 ΔT 范围比较大 ΔT 大 1.30×10^{-20} J/s。这种差异可以认为是分子运动的粗化引起的。随后,该课题组^[13]还报道了全同 PB-1 三方晶相熔融薄膜的形貌特征和晶型生长动力学。通过原位光学显微镜在 75℃ 下观察到三方晶相的生长速率仅为四方晶相的 1%,但两种晶型的增长速率的大小都与温度相关。

Isabell Stolte 等^[14]研究了无规立构的 PB-1 在不同温度 (243~283 K) 下的老化效应,并采用快速扫描量热法对成核过程和冷却结晶进行量化处理。非晶态 PB-1 在接近玻璃化转变温度更易形成晶核,并加速冷却结晶。相比之下,在明显高于 330~340 K 温度下可观察到晶型 II 的最大结晶速率。这表明玻璃态晶型 II 的形成需要玻璃致密化过程,需经过焓松弛才能检测到。研究相变之前必须首先对低温下 PB-1 的成核和冷却结晶速率进行分析,这有助于深入了解聚合物晶体成核机制。

(2) 压力对 PB-1 结晶行为的影响。

Wang Yaotao^[15]等通过原位同步加速器对 PB-1 在高温下进行拉伸,采用广角 X 射线衍射进行测试分析,对此时产生的由晶型 I 到晶型 II 的晶型转变过程进行了观察。研究表明,随着压力的增大,在拉伸方向的高分子链方向将会逐渐产生由稳定的晶型 I 向亚稳定态的晶型 II 的转变。

李雷等^[16]报道了 CO₂ 的塑化效应会对晶型 III 的熔化产生积极影响,并阻碍 III 型结晶转变为 II 型结晶。此外,他们还证实了从 III 型结晶转变为 II 型结晶除已知的熔融再结晶机理外,还可利用固-固转变过程解释。固-固转变过程通入更多 CO₂ 会产生更多的 I' 型晶型。高压 CO₂ 及 N₂ 气氛

下,除 CCl_4 有助于晶型Ⅲ的形成外,稀释甲苯和邻二甲苯形成晶型Ⅲ和晶型Ⅱ也会表现出相同的过程。

(3) 成核剂种类对 PB-1 结晶行为的影响。

李娜等^[17]研究了不同成核剂对 PB-1 结晶和力学性能的影响。研究表明,成核剂的加入可提高结晶速率和晶型转变速率,显著提升 PB-1 的结晶度及结晶温度。此外,随着成核剂用量增加, PB-1 的拉伸、弯曲强度和邵氏硬度呈先升后降的总体趋势,而冲击强度则会先迅速下降直至基本稳定。

2.2 内部因素

(1) 引入其它烯烃对 PB-1 结晶行为的影响。

C. De Rosa 等^[18]报道了采用茂金属催化剂制备丙烯/1-丁烯共聚物 (iPPBu),并探究它们的结构及结晶行为。iPPBu 制备中允许共聚单体的任意配比,其中 1-丁烯的物质的量分数可在 0~100% 之间变动。加入 1-丁烯的物质的量分数在将近 50% 时,结晶会生成 α 相或 γ 相,或者是二者的混合。而加入丁烯的物质的量分数在 65%~70% 会结晶出稳定的晶型 I。随着 1-丁烯含量的增加,富含丙烯的 iPPBu 聚合物中 iPP 的单斜晶胞的 α 相和 γ 相中的 a 和 b 轴会随之增大;而随着丙烯含量的增加,富含丁烯的 iPPBu 共聚物中 PB-1 的三角晶相的晶型 I 的 a=b 轴逐渐减小。这证明了丁烯晶体单元内含有 iPP 的 α 相和 γ 相,丙烯晶体单元内含有 PB-1 的晶型 I。

C. De Rosa 等等^[19]研究了任意等规度的乙烯/1-丁烯共混物的结晶性能和力学行为,催化体系为茂金属催化剂,其中茂金属催化剂的使用可保证 π 立体缺陷的浓度保持较低 (0.8%) 的水平。乙烯的存在会加速室温下由晶型Ⅱ向晶型 I 的转变,乙烯的物质的量分数接近 6% 的样品倾向于从熔融稳定的晶型 I 直接结晶。乙烯的存在同样会对全同 PB-1 的力学性能造成影响,随着乙烯浓度的增多,样品的延展性和柔韧性会随之提升。当乙烯的物质的量浓度高于 8%, iPB 的性质会产生明显的变化,性质与弹性体类似,这在采用制备 Z-N 催化剂制备的 iPB 样品中从未观察到,其在室温下的老化过程会由非晶态直接转变为晶型 I'。

(2) 立体缺陷对 PB-1 结晶行为的影响。

C. De Rosa 等^[20]采用多种茂金属催化剂研究了等规立构的 PB-1 的结晶性能和晶型 I 的熔融结晶行为。 π 立体缺陷的物质的量分数低于 2% 的高等规立构 PB-1 样品熔融结晶成亚稳态的晶型Ⅱ,这是使用 Ziegler-Natta 催化剂制备的 PB-1 样品的常见的结晶行为,被文献中广泛报道。而更高的缺陷浓度熔融结晶会直接形成晶型 I'。实际上,高于 2% 立体缺陷的 PB-1 样品熔融结晶会生成晶型Ⅱ和晶型 I'。且随着缺陷的增多,晶型 I' 所占比例也会随之增加。缺陷摩尔比在 3%~4% 的样品熔融结晶就会全部转变为晶型 I'。

通过熔融结晶直接得到的晶型 I' 的晶体熔融温度比在室温下由晶型Ⅱ自发转变为晶型 I 的低。晶型 I 和 I' 有相同的晶体结构,晶型 I' 被认为是更多立体缺陷的不稳定的晶型 I。该课题组还首次报道了 PB-1 在室温下熔融直接变为三角晶系的晶型 I。

C. De Rosa^[21]等还报道了采用茂金属催化剂制得不同等规立构的 PB-1,并研究其力学性能和结晶行为。研究表明,大多数 π 缺陷的物质的量百分比低于 2% 的样品采用压缩模铸法成型并熔融冷却至室温后形成晶型Ⅱ,而大多数无规立构的样品冷却结晶主要形成晶型Ⅲ,个别情况还有晶型 I 和Ⅱ。晶型Ⅲ的形成可归因于结晶时压力和相对快速的冷却。无规立构的样品在室温下老化的压力-应变曲线没有较大的变化,主要是老化过程未发生相转变。而老化后的样品有明显的延展性和柔韧性的增加,比如 π 立体缺陷在 5% 的样品其拉伸断裂率高达 1000%。总之,茂金属催化剂制备的 PB-1 可通过控制立体缺陷数量来改变其力学性能,掺入少量的 π 立体缺陷可保持高结晶性的同时改进延展性。

3 国内外生产工艺的研究现状

PB-1 树脂可采用本体法、气相法、反应挤出法或淤浆法制备。目前国外 PB-1 树脂的工业化生产已趋于成熟,基本采用气相法或溶液法连续或间接生产^[22],但仍存在部分问题,比如溶液法需经溶剂大量回收的冗长后处理工艺,气相法生产对技术及设备、成本要求很高,国外仅处于研发、试生产阶段。现今文献上报道的只有荷兰 Basell 公司、日本三井公司和韩国的爱康理美特公司开发了 PB-1 的工业化生产装置,而我国 PB-1 的工业化生产仍是处在摸索改进阶段^[23]。

1964 年,德国的 Huls 公司首次采用淤浆法工业化生产等规 PB-1,但生产规模很小,年产量仅为 0.3 万 t。后来 Mobil 公司独立研发出 PB-1 的生产技术,完成小规模化生产,该装置被 Witco 公司收购。直到 1977 年美国的 Shell Chemicals 公司又收购了 Witco 公司的关于 PB-1 生产装置和相关业务,对其进一步研究开发形成了后来著名的 Witco-Mobil-Shell 生产工艺体系^[24]。

日本出光石油株式会社选用 Ti 系高效催化剂,自主开发了 PB-1 的气相法生产设备,催化剂聚合活性达到了 160 kg/g Ti, PB-1 的等规度达到 98%。Basell 公司采用了新的聚合生产工艺在荷兰建成年产量 4.5 万 t 的生产装置。与老工艺相比,不但催化剂活性有了较明显提高,也大大简化了后处理装置,使得聚合产物更易得到,现已开发出多牌号产品,产品等规度可从很低调至 99.2%。2008 年, Basell 公司又对在荷兰的 PB-1 生产规模进行扩建,使其年产量达到了 6.7 万 t。

PB-1 树脂作为一种综合性能优越的绿色环保建材,尽

管与其它建材相比成本与价格较高,但在国内市场已有较大份额,且占有率也不断扩大。截止目前为止国内初步实现了PB-1的自主工业化生产,但规模较小,仍需大量进口。

2008年底,天津石化引进100万t级乙烯项目并通过引进Basell公司技术来生产等规立构PB-1,其原料来源于天津石化外供的1-丁烯,生产规模在2.5万t/a左右。

2010年,经过多年自主研发,韩国艾联公司采用全新技术和生产体系,年产量为8000t,成功产业化PB-1。同年该公司被韩国爱康理美特公司全面收购。爱康理美特公司因此成为第三家具备自主知识产权规模化生产PB-1。在2011年,爱康生产的PB-1开始进入中国市场。但与Basell公司、日本三井公司相比其在中国市场PB-1占有量仍较小。

2010年,黑龙江省齐化集团通过改造的现有的产量为2万t/a的聚丙烯生产装置试生产PB-1树脂。但结果并未达到预期,存在催化效率低于预期,全同含量较低并未达到国外标准以及聚合釜内温度波动较大问题^[25]。

此外,青岛科技大学通过十多年的不懈研究取得较大成果。东方宏业化工有限公司与该校联手开发,并于2014年初建成国内第一套PB-1生产装置,但生产规模较之国外仍较小,大约为5kt/a^[26]。当前形势下,国内PB-1市场遭受国外垄断,不光供应量少,而且成本很高。该PB-1生产线的建成,标志着我国已能初步实现自主化生产PB-1,对扩大性能优越的PB-1管材的市场占有率,充分利用国内大量闲置的1-丁烯能源具有深远意义。

4 结语

PB-1是一种多晶型聚合物,经过熔融后由亚稳定晶型II转变为稳定的晶型I需在室温下放置7~10d,同时聚合物外观及性能亦随之改变。故如何加快晶型转变速率以提高生产效率是PB-1合成技术的一个重要研究方向。虽然通过调节气氛、等规度、成核剂等方法可加快晶型转变速率,但仍有很大研究空间;PB-1由于规整度不同可以制为全材料聚烯烃,而目前主要应用于冷热水管,限制了其发展和应用,所以如何拓展其应用领域也是需要研究的重要方向;此外,PB-1改性研究方面已开展了大量研究,使得材料性能得到了一定程度改善,但如何将改性材料产业化应用仍面临着大量问题和挑战,需要不断地探索方法和改进加工工艺设备。

参考文献

- [1] 王秀绘,等. 塑料工业,2011,39(8):15-17.
Wang Xiuhui, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(8):15-17.
- [2] 杨金兴,等. 塑料,2013,42(3):47-50.
Yang Jinxing, et al. Plastics, 2013, 42(3):47-50.
- [3] 孙剑,等. 工程塑料应用,2012,40(7):71-75.
Sun Jian, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):71-75.
- [4] 王书磊,等. 合成树脂及塑料,2015,32(2):34-38.
Wang Shulei, et al. Synthetic Resin and Plastic, 2015, 32(2):34-38.
- [5] 李磊. CO₂调控等规聚丁烯-1晶型结构的研究[D]. 上海:华东理工大学,2011.
Li Lei. Study on CO₂ regulation and other regulatory polybutene-1 crystal structure[D]. Shanghai:East China University, 2011.
- [6] 杨晓莹,等. 化工中间体,2012(6):5-8.
Yang Xiaoying, et al. Chemical Intermediates, 2012(6):5-8.
- [7] 杨金兴,等. 工程塑料应用,2013,41(6):19-22.
Yang Jinxing, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):19-22.
- [8] 李建绪,等. 石化技术与应用,2014,32(6):457-460.
Li Jianxu, et al. Petrochemical Technology & Application, 2014, 32(6):457-460.
- [9] 江云涛,等. 现代塑料加工应用,2008,20(4):12-15.
Jiang Yuntao, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2008, 20(4):12-15.
- [10] Wang Y T, et al. Macromolecules, 2013, 46:518-522.
- [11] Stolte I, et al. Polymer, 2015, 63:30-33.
- [12] Yamashita M J. Crystal Growth, 2009, 311:564-567.
- [13] Yamashita M J. Crystal Growth, 2009, 311:560-563.
- [14] Stolte I, et al. J Phys Chem B, 2013, 117:15 196-15 203.
- [15] Wang Y T, et al. Macromolecules, 2014, 47:6 401-6 407.
- [16] Li L, et al. Macromolecules, 2011, 44:4 836-4 844.
- [17] 李娜,等. 青岛科技大学学报:自然科学版,2015,36(1):67-71.
Li Na, et al. Qingdao University of Science and Technology: Natural Science, 2015, 36(1):67-71.
- [18] De Rosa C, et al. Macromolecules, 2011, 44:540-549.
- [19] De Rosa C, et al. Macromolecules, 2014, 47:4 317-4 329.
- [20] De Rosa C, et al. Macromolecules, 2009, 42:8 286-8 297.
- [21] De Rosa C, et al. Macromolecules, 2014, 47:1 053-1 064.
- [22] 任合刚. Ziegler-Natta 催化剂中给电子体对烯烃聚合性能的影响[D]. 天津:河北工业大学,2012.
Ren Hegang. Effect of electron donor in Ziegler-Natta catalysts on the performance of olefins[D]. Tianjin:Hebei University of Technology, 2012.
- [23] 崔磊. 高等规聚1-丁烯热稳定性研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2012.
Cui Lei. Study of thermostability on high isotactic poly(1-butene) [D]. Qingdao :Qingdao University of Science and Technology, 2012.
- [24] Stolte I, et al. Colloid Polym Sci, 2014, 292:1 479-1 485.
- [25] 马玉杰,等. 高分子材料科学与工程,2010,26(11):5-8.
Ma Yujie, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(11):5-8.
- [26] 李欣,等. 橡塑资源利用,2013,24(2):1-4.
Li Xin, et al. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2013, 24(2):1-4.