

国内聚烯烃高端化发展现状及对策分析

王林祥 (陕西延长中煤榆林能源化工有限公司, 陕西 榆林 718500)

摘要: 近年来, 我国的各行各业建设的发展迅速, 化工工程建设的发展也有了提高。聚乙烯在实际应用过程当中可以划分成两种不同形式的材料, 划分的依据就是根据密度的高低来进行区别, 或密度的程度来发挥出高分子材料的价值和意义。聚乙烯 PE 在实际应用过程当中会具有主要的组成化学分子 $-\text{CH}_2-$, 在与聚合物混合时也会是独具个体存在, 在聚乙烯主链当中会存在甲基结构和要素, 这是侯聚合物单体就会发生变化, 由起初的 CH_2 转化成为 CH_3 。因为实验中所应用的化学结构组成要素会发生变化, 增加加工的难度, 还会对实验的性能造成严重影响, 实验中应用的材料也会失去自身存在的价值。尤其是对于废旧塑料再生利用研究过程中, 为了提高两种材料的兼容性, 要对两种材料的性能进行科学合理分析, 发挥出材料的性能, 兼容剂在实验中能够通过改变性能技术来对这一问题进行解决。

关键词: 国内聚烯烃高端化; 发展现状; 对策分析

1 我国聚烯烃技术的现状

在聚烯烃材料的市场竞争日益激烈的形势下, 我国生产消费聚烯烃之间已经出现了供大于求的矛盾, 为了在竞争中获胜, 我国很多的生产企业开始进行了技术上的革新, 在相关的高分子物理研究、聚合工艺研究、催化剂和助剂研发等多方面进行了探索, 取得了丰硕的成果, 聚烯烃产品种类有了增多。

1.1 高分子物理研究

高分子物理在聚烯烃新产品的研发中具有至关重要的作用, 处于核心地位, 它所起到的作用是在性能上为聚烯烃产品提升品质。在聚烯烃产品的研发中, 逐渐转向开发性能好、成本低的产品类型, 这比单纯意义上开发高性能的产品更具难度和挑战性, 高分子物理研究在这一研发具有关键的作用。过去高分子物理在降低聚烯烃树脂成本中曾经发挥过重要的作用, 在当前聚烯烃产品的研发中也在试图通过高分子物理开发品质更好、成本更低的产品, 并且已经取得了初步的实验可能性。

1.2 聚合技术的研发

聚合技术是能够使生产的合成树脂具有各种各样的微观结构, 当前我国在聚合技术研究中使用了一种新的专利聚合技术, 这种聚合技术能够使双环管聚丙烯聚合技术实现非对称加外给电子体, 这对研究高性能且低成本的聚丙烯产品具有重要的作用。实践中已经有企业应用这一技术生产了高性能均聚 BOPP 树脂产品, 该产品在市场上具有相当的优势, 是其他同类产品无法比及和盖过的。该技术的研发应用和进步将为我国聚丙烯产业的发展提供更为有力的技术支持。

1.3 催化剂的研发

在化学工业的生产中催化剂一直占有重要地位, 在聚烯烃行业的发展中催化剂更是必不可少的, 多次的聚烯烃产业革新都是在催化剂的更新下促成的。我国在聚烯烃技术研究中, 催化剂技术的研究是最为成熟和具有世界领先地位的, 目前我国有世界领先的聚丙烯 N 型催化剂专利技术、聚丙烯球型催化剂、聚乙烯 BCE 催化剂、

不含邻苯二甲酸等有害物质的聚丙烯 ND 催化剂等技术。这些领先的催化剂技术在实践中促进了我国催化剂的产业独立, 改变了过去依赖外国进口的被动, 还对其他国家进行了技术和产品的出口。

2 兼容剂在 PE 管材中的应用

2.1 实验配方及加工工艺

在实验操作过程当中要对所用材料进行合理选择, 选择生产过程当中符合规格标准的聚乙烯管制材料, 尤其是企业在进行实验分析过程当中需要对企业生产中所需要的材料进行应用, 采用可以进行回收利用的滴灌管进行实验, 也可以添加一定的辅助材料。在进行实验时与上述实验方法类似, 根据兼容剂的材料和份数配备多种配料, 兼容剂的制备方式与前面描述方法相同, 都需要经过过氧化二异丙苯的作用形成配料, 进而制成实验所需要的兼容剂。不同配料需要经过搅拌, 搅拌均匀以后, 将配料添加到塑料管材料当中, 对其进行加热处理, 通过加热方式使其融化, 进而形成所需的管制材料。

2.2 实验结果分析

通过实验研究表明, 采用不同剂量的兼容剂对管制材料的力学性能改善程度也存在差异。

添加兼容剂的份数少于两份, 那么管制材料的拉伸强度和爆破压力会得到一定程度的提升, 当兼容剂份数添加到三份时, 管制材料的拉伸强度和爆破压力会出现明显提高, 如果兼容剂的分数添加到四份, 管制材料的拉伸强度和爆破压力就会出现下降趋势, 提升和下降趋势会造成管制材料拉伸强度不稳定, 成型状态也有不同。

电子显微镜对实验过程进行观察和分析, 发现没有添加兼容剂的管制材料, 断面会出现许多不同形状的白色银纹, 同时断面当中还会出现不同的粒子, 粒子分散能力比较差, 密度也比较小。如果添加的兼容剂用量逐渐增多, 那么白色银纹和粒子的数量就会大幅度减少, 粒子之间的密度也会逐渐缩减, 粒子分散能力就会变得均匀。如果添加的兼容剂量超过标准范围, 那么断面中的白色银纹也会逐渐增多。

3 热降解回收处理技术

目前,按降解温度不同,热降解回收处理主要可分为产气、产油和产蜡技术。

3.1 产气和产油技术

在无氧加热条件下,聚烯烃高温分解,可用来制备有机气体和油类。反应温度越高越有利于气态碳氢化合物的生成。废旧聚烯烃的热降解制得的产品类型取决于热分解温度。当温度高于 600℃,其降解产物主要是 H₂、CH₄ 等低分子气态烃的混合气体;当温度在 400–600℃时主要产物为混合烃等混合液态产物和蜡。

3.2 产蜡技术

在无氧加热情况下,温度低于 400℃时聚烯烃中度热降解,可制备聚烯烃蜡。由废旧聚烯烃制取聚烯烃蜡具有一定的经济可行性和理论基础。首先来源丰富且廉价;工艺简单,操作成本低;经济价值高。其次高聚物分子链在热能作用下发生断裂,得到低相对分子质量的化合物,其无规降解过程中会生成一系列的中间产品,直至全部变成单体为止。在这过程中若采用一些处理技术手段以阻止生成的聚烯烃蜡进一步向轻烃转化,就可以得到合格的聚烯烃蜡产品。

3.3 热降解直接改性研究

通常,中度聚烯烃热降解产物是典型非极性材料,表面张力较低,难以被液体浸润,与许多聚合物和填料不相容,也难以进行印刷和染色等。如何在表面引入极性基团,提高表面活性,一直是研究人员所关注的问题。通过接枝或氧化反应可在聚烯烃热降解产物的分子链上接上羧基等极性基团,有效改善其与极性物质的亲合性。如经过改性后的聚烯烃蜡在一定的条件下还可以乳化。改性后的聚烯烃蜡具有原料和产品的双重优点,可以广泛应用于各个领域,拓宽其使用范围。

3.3.1 接枝反应

马来酸酐(MA)作为一种改性剂经常被用于聚烯烃的改性,可作为提高材料相容性、粘附性和表面印刷能力的最佳选择。目前有很多研究报道,PEW 的接枝改性大多以单一单体为主。如蒲延芳等人就研究了大庆低压聚烯烃装置副产物低分子聚烯烃蜡与马来酸酐(MAH)的接枝改性,得出反应温度为 150℃~160℃,反应时间 1h 左右,可制得酸值为 55mgKOH/g 的改性聚烯烃蜡,可代替蒙旦蜡。同时龚方红等人通过聚烯烃蜡与马来酸酐的熔融接枝反应,在聚烯烃蜡分子链上引入了极性基团,将接枝产物制成的填充母料应用于 LDPE/CaCO₃ 体系,起到了较好的偶联作用,改善了填充体系的力学性质。

3.3.2 氧化反应

聚烯烃氧化反应在弱键处易氧化,但更主要的是发生在端烯基上,聚烯烃热降解产物在氧的进攻下生成氢过氧化物,不稳定,经过一系列反应可能生成醇、醛、酮、酸、酯、酐及深度氧化时生成 CO₂ 及水。深度氧化的聚烯烃中度热降解产物中含有大量的羧基,与颜料有

很好的亲和性,能很好地将颜料分散,使得色彩更加鲜艳;添加到极性和非极性聚合物混合物中有利于制备刚韧平衡材料。因此聚烯烃热降解-氧化产物在热塑性树脂、金属表面处理等方面都将被广泛应用于降低成本,提高产品综合性能等方面。

4 我国聚烯烃工业的发展建议

纵观 40 多年来聚烯烃技术的发展,以及国内聚烯烃工业和技术的现状,我们认为,为加快我国聚烯烃技术的发展,迎头赶上国际先进水平,应当采取以下对策:

①催化剂研究开发的不断更新换代,推动着整个聚烯烃工业技术的发展进步。为满足新一代催化体系的要求,新的聚合工艺技术层出不穷,至今已达到相对完美的高水平。国内必须在消化吸收引进技术的基础上,抓好工艺技术的开发研究。没有工艺技术的配套开发研究,难以充分体现国内研究开发成功的高性能聚烯烃催化剂水平,也不可能在日益激烈的竞争中处于有利地位,更不会产生自己独特的聚烯烃工艺技术;②聚烯烃金属茂催化剂问世,使聚烯烃技术的发展处于一个重大变革时期。我们必须抓住机遇,从我国聚烯烃技术发展的战略高度,给予极大的关注,采取全面规划、重点突破的方针,力争开发出具有特色的专利技术,迎接新技术的挑战。为此,应在金属茂催化剂-聚合工艺技术-金属茂聚烯烃树脂新品种的应用开发等方面,进行联合攻关,以期短期内取得进展,参与世界范围的技术竞争;③聚烯烃技术的发展颇具竞争性,当前国外各大公司均采用战略联合的策略,以达共享各方的专利技术,进而达到竞争垄断的局面,获得最大利益。我们也必须参与其中,在 Ziegler-Natta 催化剂、金属茂催化剂及聚合工艺技术等多方面与国外公司合作,参与竞争,共享利益。

综上所述,可以看出,为了从根本上提高管制材料的性能和外观,在塑料滴灌管当中添加一定量的相容剂会对滴灌管的性能进行提高,还能够提断面的撕裂感进行提高,增加滴灌管的使用时间,本文在实验中通过滴灌管材料当中添加不同量的相容剂份数来进行观察和对比分析,只有添加规定标准范围当中的相容剂才能够提高滴灌管材料的性能和光滑度,对产品的外观进行改善,如果添加的相容剂份数不符合规定标准对滴灌管的外观影响程度也会存在差异,所以,企业在生产过程当中需要根据企业生产的滴灌管材料进行合理分析,使用企业生产且符合规定标准范围的滴灌管材料,在材料当中添加一定量的相容剂,对滴灌管的性能进行改善,提高滴灌管的稳定性,避免在滴灌管使用过程当中出现更多问题,还能够从根本上增加滴灌管材料的使用时间,让相容剂在滴灌管材料中发挥自身价值和意义,促进滴灌管材料的稳定运行,为企业减少经济投入,提高企业的经济效益和生产效率。

参考文献:

- [1] 魏妍丽. 相容剂在再生聚烯烃加工中的应用 [J]. 塑料助剂, 2018(3):31-32.