

# 聚乙烯蜡微粉的制备工艺及性能研究

郑晓平 (南京天诗新材料科技有限公司, 江苏 南京 211500)

**摘要:** 聚乙烯蜡作为聚烯烃的一种, 在工程材料领域有非常优良的应用性能, 经过粉碎加工成微粉后的聚乙烯蜡具有颗粒直径小、分子分布量窄、相对分子质量均匀的特点, 其单位质量物料所具有的总面积较大、表面活性较大、发生熔融反应和化学反应的速度均比较迅速, 能够延伸聚乙烯蜡产品的应用领域和提升其在添加剂方面的经济效益。其大量的来源、广泛的应用、巨大的经济价值和强大的性能都受到了人们的广泛关注, 因此对聚乙烯蜡微粉的制备工艺和性能进行研究意义重大。

**关键词:** 聚乙烯蜡; 微粉; 制备工艺; 色母粒

随着工程材料行业和化工行业的兴起, 聚乙烯蜡加工逐渐成为这两个行业的交集, 为了扩大聚乙烯蜡的应用范围, 常见方法就是对其进行深加工, 达到改变物理性能或者化学性质的目的。最开始发现聚乙烯蜡时, 只是聚乙烯装置的副产物, 人们起初并没有意识到它的应用价值, 当研究发现聚乙烯蜡在颜料分散和材料加工中的作用后, 便掀起了使用高压聚合法和高温裂解法制备聚乙烯蜡的高潮。但是加工出来的成品往往都是块状或者片状, 其分散度和单位质量物料所具有的总面积均远远不如粉末状的, 功能和使用范围也次于粉末状的, 因此人们开始研究如何把聚乙烯蜡微粉化。我国在聚乙烯蜡微粉生产方面的投入相对较少, 缺乏关键性技术和经验, 而发达国家早早发现聚乙烯蜡微粉的性能, 并在聚乙烯蜡微粉改性研究上投入了大量精力, 其生产的聚乙烯蜡产品价格相对较高。目前我国自主生产的聚乙烯蜡产品占比仍然较低, 严重依靠国外输入。

## 1 聚乙烯蜡概述

### 1.1 聚乙烯蜡概念

聚乙烯蜡别名为 PE 蜡或高分子蜡, 是一种相对分子质量一般在 2000~10000 之间的聚合程度相对低的聚乙烯。聚乙烯蜡在室温下通常为带有光泽的白色或者淡黄色的片状、粉末状, 具有无毒、无味、无腐蚀的特点。根据聚乙烯蜡相对分子质量大小和分布状态的差异, 其熔程一般在 90~120℃ 范围内, 密度为 0.93~0.98g/cm<sup>3</sup>, 软化点为 100~110℃, 在聚氯乙烯树脂管材、色母粒加工、油墨、薄膜、电缆等领域中有广泛的应用。

### 1.2 聚乙烯蜡种类

根据制备途径可以将聚乙烯蜡可分为聚合型聚乙烯蜡、裂解型聚乙烯蜡以及聚乙烯装置的副产物三种。按照化学结构可分为均 OPE 蜡、EVA、氧化 EVA 蜡、EAA 蜡以及马来酸酐接枝聚乙烯蜡。

#### 1.2.1 聚合型聚乙烯蜡

当今大部分生产厂家采用聚合法生产聚乙烯蜡, 其原理是通过催化剂使乙烯基单体发生高压或低压聚合反应, 主要有三种加工工艺: ①高压自由基聚合法是通过自由基在升高温度和压力后进行聚合反应的过程, 反应釜的环境及种类很容易干涉聚乙烯蜡的生成结构和性能,

例如在管式反应器中和在高压反应釜中发生反应, 制备出来的产物分别是支链形状分子和带有长支链的球形分子; ②齐格勒聚合法通常是在低压条件下借用传统的聚烯烃高效载体催化剂制备出密度和分子链结构规整度相对高的聚乙烯蜡, 其产物多为短侧链的线性分子产品, 数均相对分子质量较大, 140℃ 时 Brookfield 粘度从几百升至几千; ③茂金属聚合法是一种利用锂、镁、锆等金属有机化合物的新型催化剂制备聚乙烯蜡技术, 具有用量少、活性高、反应条件简易、不用脱除和催化剂残留少的特点, 是当今生产聚乙烯蜡最先进的方式, 得益于其便于调控和分布宽度较小的相对分子质量、较纯的颜色、较好的润滑性和分散性等特点, 这种方法制备的聚乙烯蜡在相比其他方法制备的聚乙烯蜡具有巨大的优势, 不过其成本也更高, 最终选用哪种聚合法还是需要综合考虑<sup>[1]</sup>。

#### 1.2.2 裂解型聚乙烯蜡

因为采用聚合法制备聚乙烯蜡的投入和成本过高, 所以大多数企业更青睐使用裂解法生产聚乙烯蜡, 也就是通过高温将纯净的聚乙烯树脂裂解成为聚乙烯蜡, 具有较低成本、较高出产率的特点, 由于难以把控其相对分子质量的大小和分布宽度, 因此产品质量稍逊色于合成聚乙烯蜡。根据反应釜的差异可以把裂解加工分为裂解釜加工法和挤出加工法两种, 一个利用裂解釜, 运用间歇法制作工艺, 投入较低, 适合小型企业; 另一个采用连续法制作工艺, 投入较高, 产量高, 适合大中型企业。

#### 1.2.3 提纯副产物聚乙烯蜡

在加工聚乙烯产品的开机和停机过程中回收的一些聚合度在 100~300 左右的、相对分子质量在 1000~5000 左右的副产物就是聚乙烯蜡, 也可以叫做低聚物。这种聚乙烯蜡与裂解型聚乙烯蜡相比, 表面白色程度更明显, 气味也更淡, 且相对分子质量分布宽度更大, 极易夹杂相对分子质量小于 1000 的物质在其中, 导致其机械性能和耐热性等自然也大打折扣, 因此这种方法并未存在较大的局限性。

## 2 聚乙烯蜡微粉的制备工艺

聚乙烯蜡微粉主要是由片状的聚乙烯蜡通过不同方

法和特定的条件下制成，通常是发生物理反应，不存在化学变性。其制备工艺可分为两种，常见的工艺是施加各种机械外力进行粉碎处理，另一种则是利用气流粉碎、喷雾造粒、溶剂沉淀或者组合不同工艺进行粉碎处理，每一种工艺加工出来的产品外观和形状的产品都不尽相同<sup>[2]</sup>。

### 2.1 机械粉碎法

机械粉碎法包含干法粉碎和湿法粉碎两种方法，按照粉碎加工过程中粉碎力作用的来源，可将干法粉碎法分为高频振碎法、旋转式棒球杆研磨法、拍击法和自磨机等方法；湿法粉碎主要是磨胶机和均质机<sup>[3]</sup>。通常再先进的机械粉碎法都会有不同范围的局限性，要应用非常复杂的超细粉碎技术才能制备颗粒直径不超过 $1\mu\text{m}$ 的超细粉体。因此机械粉碎法加工的聚乙烯蜡微粉颗粒大、资金投入高，并且应用机械粉碎法加工时还要加入起隔离作用的添加物，以解决聚乙烯蜡熔点较低的问题。

### 2.2 气流粉碎法

气流粉碎法是借助高速流动气体的作用，使原料随之运动而具有巨大的能量。通常是高速空气、过热蒸汽或稀有气体使粉碎室中的原料互相发生剧烈的碰撞和摩擦，在高速气流对颗粒的剪切作用力下，上升气流将粉碎后的颗粒运送到分级区，通过内分级轮分离出的颗粒就是最终制得的细粉，分级点可以调控，没有达到粉体粒度要求的颗粒重新至粉碎区再次粉碎，满足要求的细粉通过分级轮随气流进入收集装置，以此完成聚乙烯蜡粉碎加工，将其制作成极细的粉末状。进行气流粉碎加工时应先完成机械粉碎加工，使其颗粒度达到要求，然后使用过滤器工具筛选微粉并分级，这种方法设备组成比较多，需使用很多压缩气体，生产投入比较高，产品容易氧化变质，质量难以控制。

### 2.3 喷雾造粒法

喷雾造粒法是把溶液压缩成雾状雾到温度较高的热风中，使其迅速干燥的工艺，比较符合大多数生产厂条件的制备方法。核心是利用微型气动隔膜泵将液态或者半液态的聚乙烯蜡注入，在压力的作用下，经过多流体雾化喷嘴从干燥塔中喷出雾状液滴，之后随着热空气并流而下，粉粒基本上在底部排料口收集完成，废气通过旋风分离器分离后从抽风机排走，废气中的微小粉末在旋风分离器底部再次收集。可以在风机出口处设置二级除尘装置，将回收率提升至97%以上<sup>[4]</sup>。

### 2.4 冷冻喷雾粉化法

冷冻喷雾粉化法是利用喷雾干燥塔中二流体雾化喷嘴使雾状液滴与热压缩空气在气压作用下被喷至冷冻干燥设备中，喷出的雾状液滴瞬时变成固体，在自身粘聚力的作用下形成球状并落下。含微粉的气体由喷雾干燥塔底部进入旋风分离器，分离出平均颗粒直径约 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的粗粒，使其在气流粉碎机粉碎后进入旋风分离器和袋式过滤工具，最终可以制得直径为 $1\mu\text{m}$ 的超细粉体<sup>[3]</sup>。

这种方法加工能够制得直径非常小的聚乙烯蜡微粉，但前期规划和采购设备需要大量资金，冷冻干燥加工比较久，产品成本并不理想。倘若想进一步深加工细化聚乙烯蜡微粉颗粒的大小，可以将此方法与气流粉碎法结合，即在聚乙烯蜡熔融液喷雾后的地方设置气流粉碎装置，这种工艺相对较复杂。

### 2.5 冷冻研磨法

冷冻研磨法是将熔融蜡通过连续水冷的金属板，蜡固化以后用旋转刀切片，即得成品。但是此方法要严格预防静电火花引起爆炸，一般此方法与其他方法结合使用效果更好。

### 2.6 溶剂沉淀法

溶剂沉淀法即通过将高分子聚合物制成乳液，然后通过快速冷却使其从溶剂中沉淀出来。具体的机理主要分两个阶段：①将聚合物制成乳液，是将高分子聚合物溶解到有机溶剂中形成稳定的溶液。然后将表面活性剂水溶液掺入溶液中，通过高速搅拌，使聚合物形成油状液珠，表面活性剂分子结构中的亲油基团指向油状液珠中心，在液珠表面形成一层分子层。伴随着静电斥力作用使聚合物液珠稳定分布在溶剂中；②沉淀法分离聚合物，沉淀法就是使溶液里的构晶离子伴随着特殊的化学反应均匀地沉淀，溶液中沉淀离子在沉淀剂的作用下分离，升高溶液的浓度达到析出固体粉末的作用。

### 2.7 超临界快速膨胀技术法

超临界快速膨胀技术法包括两个步骤相反的工序，准备好溶解了原料的超临界流体，让它在极短的时间内通过专用雾化喷嘴喷出，然后在低压或常压条件下完成减压膨胀，施加以声速为媒介的机械搅拌力，让溶质在短时间产生众多晶体生长中心，然后迅速生长成为晶体，以此制得众多直径及形态较为均匀的亚微米甚至纳米级超细颗粒。压力是在短时间快速进行传递的，因此制备的微粉不会残留溶剂，粒度细且均匀，升降温度和压力的大小就可以改变颗粒的尺寸和分布情况，完美弥补了其他方法加工聚乙烯蜡微粉时存在的缺陷<sup>[4]</sup>。

## 3 聚乙烯蜡微粉作色母粒颜料分散剂的性能分析

聚乙烯蜡微粉最重要的用途之一就是可以在塑料着色剂——色母粒的加工中作为颜料分散剂和加工助剂使用。色母粒是由载体树脂、颜料和添加剂组成的颜料浓缩物，一般是将颜料分散在载体树脂中制得。

色母粒中的颜料包含无机颜料、有机颜料和一部分染料三种。其中无机颜料包括镉红、镉黄、钛白粉、炭黑、氧化铁黄等，无机颜料的性能一般较好，其中最常见的应该是钛白粉和炭黑。有机颜料可以分为酞青类、偶氮类、杂环类、突光类等，其通常耐光、耐热性不如无机颜料，但是其色泽鲜艳、种类多样、分散性好等优点也是无机颜料不能比的。染料与上述两种有所不同，染料的色彩艳丽，通常为油性，多应用于透明塑料产品，虽然耐光、耐热性较差，但是其分散性较好，一般不用使用颜料分散剂，染料主要包括蒽醌类、偶氮类和

靛类等。

### 3.1 实验材料与仪器

主要实验材料：①粉末形态的酞青蓝；② DFDA-7042 牌号，颗粒状的线性低密度聚乙烯；③ PPH-T03-H 牌号，颗粒状的聚丙烯。

主要实验仪器：① TE35 牌号双螺杆挤出机组；② LQ 牌号冷切粒机；③ SHQ-10A 牌号高速混合机；④ X (5) K-160 牌号开放式炼胶（塑）机；⑤ BX51M 牌号正置全相显微镜。

### 3.2 实验过程

#### 3.2.1 色母粒制备

①配方：实验制备色母粒使用的颜料为酞青蓝有机颜料，其含量固定为 20%，载体树脂为线性低密度聚乙烯，颜料分散剂分别为加工前的片状聚乙烯蜡和加工后的粉状聚乙烯蜡，具体见表 1；②预分散：将配好的原料通过高速混合机混合，混合后倒入双螺杆挤出机组；③混炼：双螺杆挤出机每次使用前和使用后都要用载体树脂即聚乙烯洗涤，洗至出口处的物质无明显的颜色为止，设置机头温度为 130℃ 左右，转速 30r/min；④出料切粒：从双螺杆挤出机出口处出来的色母料呈软化粘弹状，待其在重力作用下被拉长后完全冷却，再通过冷切粒机将其切割成约 3~5mm 长的色母粒。

表 1 色母粒配方

序号	酞青蓝 (g)	聚乙烯 (g)	聚乙烯蜡 (g)
1	160	640	0
2	160	600	40 (片) (5%)
3	160	600	40 (粉) (5%)
4	160	560	80 (片) (10%)
5	160	560	80 (粉) (10%)

#### 3.2.2 染色塑料薄片制备

以颜料占总体的千分之二制备染色塑料薄片，即取每组取 198g 聚丙烯，分别加入上述方法值得的五组色母粒 2g，在开放式炼胶（塑）机上将色母粒和聚丙烯混炼。要注意炼料机的温度不宜设置得过高，前后两辊的温度在 120℃ 以下即可，温度过高，物料会熔融从炼料机上滴落下来。混炼时间约 10min 以后，取少部分物料趁热压制成厚度约 0.5mm 的薄片。薄片完全冷却后，用砂纸仔细将表面打磨光滑，为下一步的显微镜观察做准备。

### 3.3 实验结果

将制得的五组染色塑料薄片放在显微镜下观察，观察颜料分散状况，检查塑料中是否有团聚的颜料粒子，结果如图 1。

图中由 (a) 到 (d) 使用的色母粒依次为未添加聚乙烯蜡、添加 5% 片状聚乙烯蜡、添加 5% 的粉末聚乙烯蜡、添加 10% 的片状聚乙烯蜡、添加 10% 的粉末聚乙烯蜡。可见 (a) 中使用未添加聚乙烯蜡的色母粒时，塑料薄片中有明显的颜料未分散团聚颗粒，其颗粒直径

约在 5μm 左右，使用添加 5% 聚乙烯蜡的色母粒后。无论是片状的还是粉末状的，颜料团聚粒子的数量和粒径均明显减少，其中使用粉状的色母粒染色塑料片效果优于添加片状的；当使用了添加 10% 粉末状聚乙烯蜡的色母粒后，从图 (d) 可知，几乎没有团聚的颜料粒子，而 (c) 中还有少许。

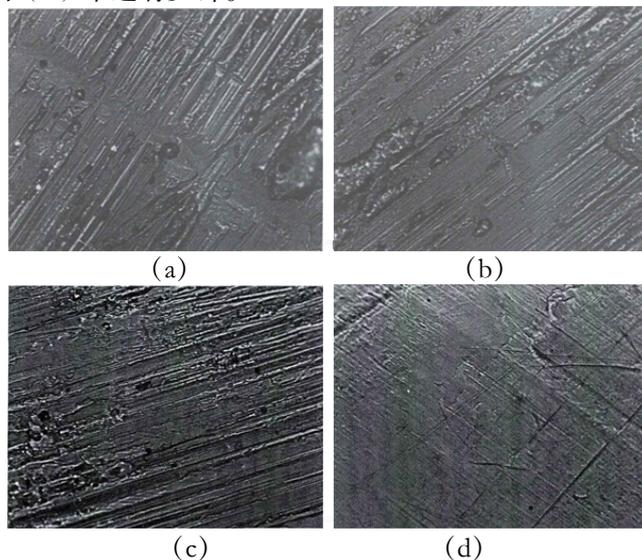


图 1 染色塑料薄片的显微镜照片

由此可见，聚乙烯蜡确实可以提高色母粒中颜料粒子的分散性，而使用加工后的微粉化的聚乙烯蜡效果强于未加工的片状蜡，究其原因是因为首先是粉状的聚乙烯蜡能够更好地与色母粒载体树脂颗粒混合均匀，使得色母粒的产品质量均一稳定，而不是在某部分效果突出，另一部分效果不足；其次，粉状聚乙烯蜡由于颗粒较小，受热后融化速度更快，在相同的加工条件下，会更好的在体系中扩散开来，优先包裹润湿颜料粒子，发挥其颜料分散剂的作用。

### 4 结语

聚乙烯蜡微粉是高附加值、高性能的实用性产品，其种类繁多、使用范围广，研究者应该把聚乙烯蜡开发工作作为核心任务，研究聚乙烯蜡微粉的制备、应用及深度开发，同时加快对聚乙烯蜡功能化和聚乙烯蜡微细粉的开发，拓宽聚乙烯蜡产品的应用领域，开辟其更多的新性能、新应用。

#### 参考文献：

- [1] 蔡智敏. 聚乙烯蜡在塑料加工中的应用 [J]. 当代化工, 2013,42(1):86-90.
- [2] 李瑞荣, 廖传华. 聚乙烯蜡微粉的制备工艺的比较和选择 [J]. 塑料工业, 2009,37(4):6-9.
- [3] 郑水林. 超微粉体加工技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:45-55.
- [4] 李红. 聚乙烯蜡超细粉的生产工艺和应用 [J]. 硫磷设计与粉体工程, 2002(4):13-15.

#### 作者简介：

郑晓平 (1977-), 男, 汉族, 山西文水县人, 本科, 工程师, 目前从事高分子材料的研究与应用。