

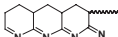
doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.018

PP-g-AN 对 PP 抗紫外老化效果评价及作用机理研究^{*}

王雅珍,岳成娥,马迪,孙兆洋,陈国力

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:通过力学性能测试、扫描电子显微镜形貌分析等对 PP 接枝丙烯腈 (PP-g-AN) 的抗紫外老化效果进行了评价;采用紫外可见光 (UV-VIS) 吸收光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 等对 PP/PP-g-AN 共混物中 PP-g-AN 的抗紫外老化可能的作用机理进行了研究。结果表明,PP-g-AN 具有明显的抗紫外老化作用,紫外加速老化 2000 h 后,PP/PP-g-AN 共混物的拉伸强度为 22.5 MPa,远高于纯 PP 的 13.4 MPa。PP-g-AN 在共混物中通过发挥两种作用来提高 PP 的抗紫外老化性能:一是氰基的基态-激发态-基态跃迁过程,释放能量;二是氰基反应成环后的共轭结构

 易发生自由基加成反应,能够捕捉自由基,减少 PP 吸收的自由基数目。

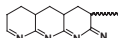
关键词:PP 接枝丙烯腈;抗紫外老化;X 射线光电子能谱;反应机理

中图分类号:TQ325.1+4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)01-0082-06

Study on Anti-UV Aging Effect and Reaction Mechanism of PP-g-AN in PP/PP-g-AN blends

Wang Yazhen, Yue Cheng'e, Ma Di, Sun Zhaoyang, Chen Guoli

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The effects of PP-g-AN on the PP/PP-g-AN blends were evaluated by the mechanical properties testing and SEM. PP/PP-g-AN blends were investigated by the UV-Visible (UV-VIS) absorbance spectrum and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to confirm the possible anti-UV aging reaction mechanism. The results show that PP-g-AN has an obvious anti-aging effect in the PP/PP-g-AN blends, the tensile strength reaches 22.5 MPa for PP/PP-g-AN blends and only 13.4 MPa for PP when aging 2000 h. The possible reaction mechanism are discovered with two aspects: firstly, —CN transits from ground state to excited state and then goes back to ground state for releasing energy; secondly, the conjugate ring-structure  generated by —CN will capture free radicals quickly by radical addition reaction, as a result that PP absorbs less free radicals.

Keywords: PP-g-AN; anti-UV aging; X-ray photoelectron spectroscopy; reaction mechanism

聚丙烯 (PP) 具有优良的力学性能、良好的加工性能和较高的性价比,在工业生产中得到广泛应用。由于 PP 结构中含有不稳定的叔碳原子,在室外条件下,易于发生紫外老化降解,限制了其应用范围。在前期研究中,笔者所在研究室采用超临界 CO₂ 协助固相接枝法制备了一种高分子量 PP 接枝丙烯腈 (PP-g-AN) 聚合物^[1],作为一种有机高分子紫外吸收剂,添加到 PP 基体中,用以改善 PP 的抗紫外老化性能。相比于低分子量有机紫外吸收剂及无机纳米粒子,PP-g-AN 与 PP 基体具有较好的相容性,在加工过程中,不易团聚,易于分散;与低分子抗老化助剂相比,其不易向 PP 表面迁移,因而不会造成抗老化效果失效,从而可以延长其使用寿命。已有的 PP/PP-g-AN 共混物流变行为测试结果表明^[2],溶液法制备的 PP-g-AN 抗紫外老化作用效果明显,超临界法制备 PP-g-AN 工艺简单、不使用有机溶剂,不污染环境,且接枝物的接枝率更高,得到

广泛应用^[1]。笔者通过力学性能测试、扫描电子显微镜 (SEM) 观察表面形貌,对超临界 CO₂ 协助固相接枝法制备的 PP-g-AN 的抗老化效果进行了评价。关于 PP-g-AN 抗紫外老化作用的机理尚未见报道。笔者借助于紫外可见光吸收光谱 (UV-VIS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 对 PP-g-AN 对 PP 的抗紫外老化可能的作用机理进行了探讨。对于含有氰基的一类抗紫外老化剂的开发应用具有重要的理论意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP 粉料:工业级,黑龙江齐化化工有限公司;

AN:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

过氧化二异丙苯 (DCP):分析纯,国药集团化

^{*} 黑龙江省自然科学基金项目 (ZD201101),齐齐哈尔大学创新科研项目 (YJSCX2013-028X)

联系人:王雅珍,教授,主要从事高分子材料的改性研究

收稿日期:2013-10-24

学试剂有限公司;

过氧化二苯甲酰 (BPO): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心;

N,N-二甲基乙酰胺、丙酮、BaSO₄: 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

塑料挤出机: SJ-20 型, 哈尔滨塑料机械模具厂;

卧式注塑机: FH-100 型, 杭州丰铁机械有限公司;

加速老化耐候仪: QUV 型, 美国 Q-LAB 公司;

材料试验机: LR50KN 型, 英国 Lloyd 公司;

SEM: S-4300 型, 日本 Hitachi 公司;

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪: ESCALAB250X 型, 美国热电公司;

紫外可见分光光度计: TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 试样制备

(1) PP-g-AN 的制备。

参照文献 [1] 制备 PP-g-AN。

(2) PP/PP-g-AN 共混物的制备。

将制备的 PP-g-AN 与 PP 经过高混机混合 (PP-g-AN 与 PP 的质量比为 7:93), 然后经双螺杆挤出机两次挤出造粒, 获得 PP/PP-g-AN 共混物; 经过 70℃ 真空干燥 2 h 处理后, 采用注塑机制备测试试样。

1.4 紫外加速老化测试条件

老化测试条件: 黑板温度为 50℃, 紫外线辐射强度为 0.89 W/m², 老化时间分别为 500, 1000, 1500, 2000, 3000 h。

1.5 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040.1-2006 进行测试。

表面形貌观察: 制备尺寸为 8 mm × 5 mm × 4 mm 的试样, 使用导电胶将其粘到测试底座上, 然后对其表面进行喷金处理。用 SEM 拍摄试样的表面形貌。

XPS 分析: 制备尺寸为 8 mm × 5 mm × 1 mm 的薄片, 抽真空 2 h, 使用导电胶将其粘到测试底座上。测试时, 选用 Mg 靶作为发射源, 对薄片表面进行元素测试。全谱测试时, 扫描次数为 5 次, 单个元素测试时, 扫描次数为 3 次。采用 XPSpeak 软件对数据进行分峰拟合处理。

UV-VIS 吸收光谱分析: 研磨测试试样并称

量, 将其压入制备的 BaSO₄ 压片的表面, 放入测试箱中, 进行测试。紫外光谱扫描波长范围为 200 ~ 900 nm, 扫描次数为 1 次。

2 结果与讨论

2.1 拉伸强度测试

图 1 为纯 PP 和 PP/PP-g-AN 共混物的拉伸强度随老化时间变化的关系曲线。

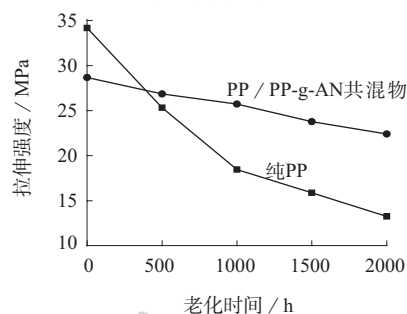


图1 纯PP和PP/PP-g-AN共混物的拉伸强度随老化时间变化的关系曲线

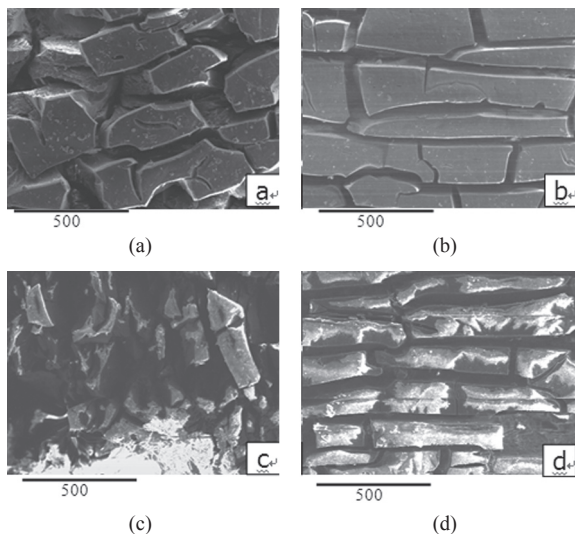
由图1可知, 未老化时, 与纯PP相比, PP/PP-g-AN共混物的拉伸强度下降, 由34.1 MPa降到28.6 MPa; 加速老化500 h时, PP/PP-g-AN共混物的拉伸强度为26.8 MPa, 略高于纯PP的25.3 MPa; 继续延长老化时间, 纯PP的拉伸强度大幅下降, 明显低于PP/PP-g-AN共混物的拉伸强度; 当加速老化时间达到2000 h时, 纯PP的拉伸强度与PP/PP-g-AN共混物的差值达9.1 MPa。

老化前, PP/PP-g-AN共混物的拉伸强度下降, 可能是因为PP-g-AN与PP混合过程中经过挤出机两次挤出造粒, 而纯PP没有这一过程; 随着老化时间的延长, PP/PP-g-AN共混物的拉伸强度逐渐高于纯PP, 说明PP-g-AN对PP抗紫外老化作用开始显现, 并且优势效应逐渐扩大。添加PP-g-AN后, 随着老化时间的延长, PP/PP-g-AN共混物的拉伸强度下降较为平缓, 而纯PP下降得较快, 表明PP-g-AN具有较明显的抗紫外老化的作用, 可以减缓紫外老化反应的速率, 从而为PP提供长期的紫外光稳定性。

2.2 表面形貌观察

图2为纯PP和PP/PP-g-AN共混物的SEM照片。由图2可以看出, 老化试样的表面出现了很多裂痕, 并且随着老化时间的延长, 裂痕逐渐增多, 逐渐从样品表面脱落。比较图2a与图2b可知, 老化2000 h时, PP/PP-g-AN共混物的裂痕比纯PP的规整; 比较图2c与图2d可以看出, 老化3000 h

后, PP/PP-g-AN 共混物还能看到明显的裂痕, 而纯 PP 的表面已经严重脱落, 表明 PP/PP-g-AN 共混物的老化程度相对较轻, PP-g-AN 具有抗紫外老化的能力。



a—纯 PP 老化 2 000 h; b—PP/PP-g-AN 共混物老化 2 000 h;
c—纯 PP 老化 3 000 h; d—PP/PP-g-AN 共混物老化 3 000 h

图2 纯 PP 和 PP/PP-g-AN 共混物的 SEM 照片

2.3 UV-VIS 吸收光谱分析

图3为纯 PP 和 PP/PP-g-AN 共混物的 UV-VIS 吸收光谱。

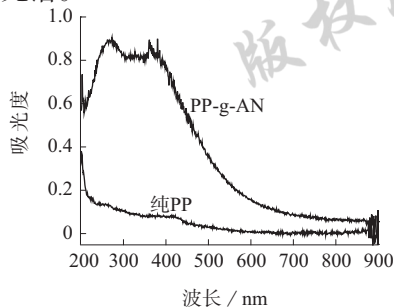


图3 纯 PP 和 PP-g-AN 的 UV-VIS 吸收光谱

由图3可以看出,在波长为 200~400 nm 范围内, PP-g-AN 的最高吸收峰对应的吸光度为 0.9, 而纯 PP 仅为 0.1, 表明 PP-g-AN 比 PP 具有更强的紫外线吸收能力。这主要是因为 PP-g-AN 结构中含有氰基($-\text{CN}$), $-\text{CN}$ 属于发色团, 能够吸收紫外线^[3]。有机紫外线吸收剂的作用原理主要是吸收紫外线, 并进行能量转换, 将紫外线的光能转变成低能量、无害的热能或波长较短的电磁波释放出去, 从而实现防紫外线的目的^[4-5]。

当 PP/PP-g-AN 共混物受到紫外线照射时, PP-g-AN 中的 $-\text{CN}$ 会吸收紫外线能量, 获得能量后, $-\text{CN}$ 会发生从基态到激发态的跃迁反应; 而

激发态是不稳定的, 又会返回到基态, 这一过程要释放能量。在 PP/PP-g-AN 共混物中, PP-g-AN 吸收紫外线能量, 通过基态-激发态这一可逆过程, 释放部分紫外线能量, 减少了紫外光对 PP 基体的损害。

2.4 XPS 分析

(1) PP/PP-g-AN 共混物老化前后的 XPS 分析。

图4为 PP/PP-g-AN 共混物老化前后的 XPS 全谱图。

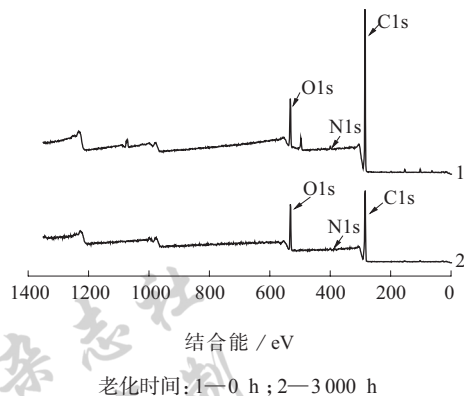


图4 PP/PP-g-AN 共混物老化前后的 XPS 宽扫描谱图

由图4可知,在 PP/PP-g-AN 共混物加工过程中,由于挤出机挤出造粒以及注塑成型样条等过程,已经发生了一定程度的老化,所以未老化 PP/PP-g-AN 共混物中有一定的 O 原子。紫外加速老化 3 000 h 后, PP/PP-g-AN 共混物中的 O 原子相对数目增加, C 原子的相对数目降低。具体各原子的含量见表1。

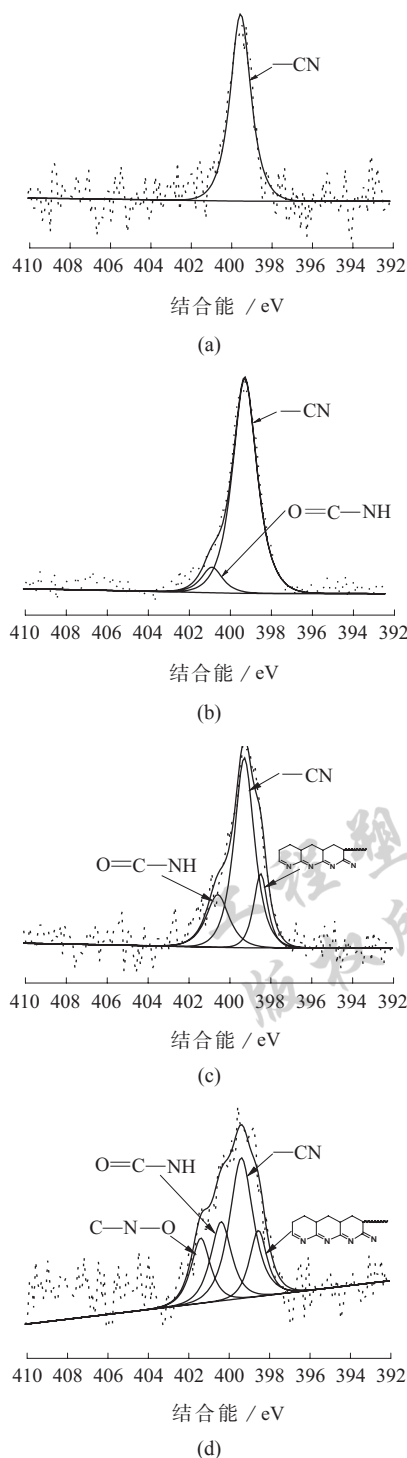
表1 PP/PP-g-AN 共混物老化前后 C, O, N 原子的含量 %

项目	C 原子 含量	O 原子 含量	N 原子 含量
未老化 PP/PP-g-AN 共混物	86.67	11.35	1.99
老化 3 000 h 后的 PP/PP-g-AN 共混物	78.69	17.48	2.03

(2) 不同老化时间的 PP/PP-g-AN 共混物中 N1s 的 XPS 分析。

图5为不同老化时间的 PP/PP-g-AN 共混物中 N1s 的 XPS 谱图。

由图5可知,随老化时间的延长, PP/PP-g-AN 共混物中的 N 的结合能发生了较为明显的变化。未老化的共混物中, N1s 谱峰对称性较好, 且只有一个峰。老化 1 000 h 后, 谱峰开始变宽, 并在高结合能位置出现了新峰。老化 2 000 h 后, 在低结合能区域和高结合能区域都出现了新峰。老化时间达到 3 000 h 时, 已经明显分裂为几个不同的峰。这些变化表明, 在共混物老化过程中, N 原子的化学环境发生了变化, 导致结合能改变。



老化时间: a—0 h; b—1000 h; c—2000 h; d—3000 h

图5 不同老化时间的 PP/PP-g-AN 共混物中 N1s 的 XPS 谱图

已有研究表明^[6-7],聚丙烯腈中—CN 的 N1s 结合能为 399.6 eV。在图 5a 中,399.56 eV 处有唯一峰,因此这个峰就是 PP-g-AN 中—CN 的 N1s 峰。相应地,在图 5b、图 5c、图 5d 中,PP-g-AN 中—CN 的 N1s 峰对应的位置分别为 399.3, 399.24, 399.40 eV。

已有研究表明^[8-12],在受到热氧等老化作用时,聚丙烯腈链会发生如下反应过程:链状分子链结构 —CN 将转变成六元环状结构 — 。在六元环状结构中,相应的 N 原子的结合能为 398.0 eV。这一过程与 PP-g-AN 中接枝引入的丙烯腈链的氧化过程的变化是一致的,即在老化反应过程中,PP-g-AN 也会发生上述变化,因此可以推断在图 5c、图 5d 中,结合能 398.54 eV 所对应的结构是该六元环。因为此六元环结构为大共轭体系, N 原子周围的电子云密度增加,使得原子的内层电子与原子核间的作用力减弱,结合能低于—CN 的结合能。在 400 eV 与 401 eV 附近的峰应属于 N 的氧化物峰,分别为 O=C—NH 和 C—N—O^[7,13-14]。图 5 中各光谱曲线的峰的种类、N1s 结合能及峰面积见表 2。

表2 不同老化时间的 PP/PP-g-AN 共混物的

N1s 结合能及峰面积相对含量			
老化时间/h	峰的种类	结合能/eV	峰面积/%
0	—CN	399.56	100
1 000	—CN	399.3	90.65
	O=C—NH	400.68	9.35
	—CN	399.30	63.12
2 000		398.50	17.12
	O=C—NH	400.60	19.76
3 000	—CN	399.40	45.11
		398.56	15.58
	C—N—O	401.40	22.40
	O=C—NH	400.40	19.12

由图 5 和表 2 可以看出,随着老化时间的延长,—CN 中 N1s 的峰面积逐渐下降,逐渐生成了环状结构以及老化产物。继续老化,环状结构物质也开始下降,逐渐转变成其它物质。可以推断 PP-g-AN 能够抗紫外老化的关键在于—CN。除了前面已经提到的基团会发生的基态-激发态跃迁释放能量的过程,其中间产物也具有较强的抗紫外老化能力,这是由  结构本身决定的。因为此结构为类苯环的大共轭结构,共轭结构能够迅速捕捉自由基。在受到紫外光照射时,PP 分子链吸收能量,断链产生的自由基会被共轭结构迅速捕捉,不会进一步引发 PP 的断链反应,从而保护 PP。长时间吸收紫外线后, O=C—NH 与 C—N—O 的含量逐渐增加,消耗部分—CN。

2.5 PP-g-AN 抗紫外老化机理初步研究

综合以上分析,可以确定 PP-g-AN 在 PP 基体中具有较好的抗紫外老化作用。在此基础上,笔者提出高分子量紫外线吸收剂 PP-g-AN 对 PP 的抗紫外老化机理,如图 6 所示。

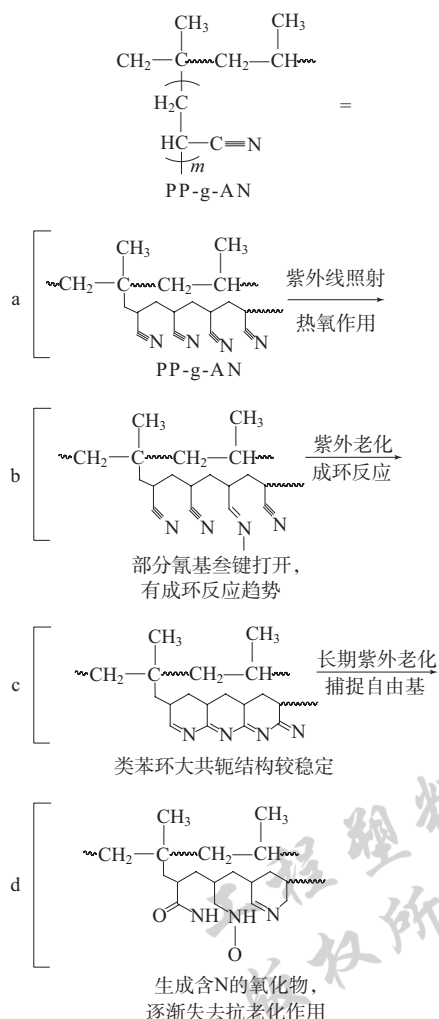


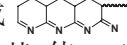
图6 PP-g-AN抗紫外老化反应机理

在光、氧等作用下,PP-g-AN上氰基(图6中a)发生水解反应,PP-g-AN中的氰基叁键打开,生成图6中的b物质,这种物质有成环反应趋势;继续反应,生成一种类苯环结构的中间产物(图6中c)。与聚合物链段相比,这种共轭的不饱和结构吸纳捕捉自由基的速率快,发生自由基加成反应的速率更快^[15-17]。在此作用下,PP基体吸收的自由基减少,叔碳上的氢原子被保护,不易发生脱氢反应。继续反应,将会生成酰胺类化合物(图6中d)。长期的紫外老化作用,吸收足量的自由基,六元环状结构将被完全打开,最终失去抗紫外老化的效果。上述机理推导中提到的产物,在XPS的N1s谱图分析中都得到了验证,经过分析,每种产物的含量也与事实相符。

3 结论

(1) PP-g-AN具有明显的抗紫外老化作用。当紫外加速老化2000 h后,PP/PP-g-AN共混物的

拉伸强度为22.5 MPa,远高于纯PP的13.4 MPa;SEM观察发现,PP/PP-g-AN共混物的表面老化程度明显轻于纯PP。

(2) 借助于UV-VIS和XPS分析,确定了PP-g-AN在紫外老化过程中的化学结构变化。提出了PP-g-AN对PP的抗紫外老化机理,主要分为两种作用:一是—CN具有较强的吸收紫外线能力,并且能够将吸收的能量通过激发态到基态的弛豫过程释放出来;二是—CN基团在老化过程中,链状分子链会转变成环状结构,生成,此共轭结构能够迅速捕捉产生的自由基,使PP吸收的自由基减少,从而保护PP分子链结构中的叔碳氢。

参考文献

- [1] 王雅珍,贾伟男,李永,等.超临界CO₂辅助聚丙烯固相接枝丙烯腈的制备[J].中国塑料,2012,26(11):32-34.
Wang Yazhen, Jia Weinan, Li Yong, et al. Preparation of acrylonitrile grafted polypropylene by solid phase grafting aided with supercritical carbon dioxide[J]. China Plastics, 2012, 26(11):32-34.
- [2] Wang Yazhen, Xue Shoucheng, Lan Tianyu, et al. Study on weathering quality of PP / PP-g-AN blend[J]. Appl Mech Mater, 2012, 151:209-212.
- [3] 袁履冰,高占先,陈宏博,等.有机化学[M].北京:高等教育出版社,2006.
Yuan Lyubing, Gao Zhanxian, Chen Hongbo, et al. Organic Chemistry[M]. Beijing:Higher Education Press, 2006.
- [4] 时凯.集装袋防老化技术与配方评价[J].塑料包装,2011(2):18-22.
Shi Kai. The jumbo bag anti-aging technology and formula evaluation[J]. Plastic Packaging, 2011(2):18-22.
- [5] 王全华,付中玉,朱金唐.紫外光对聚丙烯纤维结构和拉伸强度的影响[J].北京服装学院学报,2006,26(1):12-19.
Wang Quanhua, Fu Zhongyu, Zhu Jintang. Effect of ultraviolet on the structure and tensile strength of polypropylene fibers[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2006, 26(1):12-19.
- [6] Papakonstantinou P, Lemoine P. Influence of nitrogen on the structure and nanomechanical properties of pulsed laser deposited tetrahedral amorphous carbon[J]. Journal of Physics: Condensed Matter: Condens Matter, 2001, 13(13):2971-2987.
- [7] Papakonstantinou P, Zeze D A, Klini A, et al. Chemical bonding and nanomechanical studies of carbon nitride films synthesised by reactive pulsed laser deposition[J]. Diamond Relat Mater, 2001, 10(3-7):1109-1114.
- [8] Wang Yi, Yin Wenyan. Chemical modification for PAN fibers during heat-treatment process[J]. Physics Procedia, 2011, 18:202-205.
- [9] 赵根祥,贾世军,钱树安,等.PAN基炭膜形成过程中表面元素状

- 态的分析[J]. 炭素, 1997(4):1-6.
- Zhao Genxiang, Jia Shijun, Qian Shu'an, et al. State analysis surface elements of PAN-based carbon film during the formation[J]. Carbon, 1997(4):1-6.
- [10] 曹海琳, 黄玉东, 张志谦. NH_4HCO_3 溶液中 PAN-基碳纤维电化学改性机理[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3):22-27.
- Cao Hailin, Huang Yudong, Zhang Zhiqian. Mechanism of surface modification of PAN-based carbon fibers by electrochemical treatment in aqueous ammonium bicarbonate[J]. Acta Material Composita Sinica, 2004, 21(3):22-27.
- [11] 刘杰, 林宏云, 李仍元, 等. 预氧化过程中 PAN 共聚纤维密度与结构关系的研究[J]. 合成纤维工业, 1993(3):37-42.
- Liu Jie, Lin Hongyun, Li Rengyuan, et al. Study on the relationship between density and structure of PAN copolymer fibers during thermal oxidation processes[J]. Synthetic Fiber Industry, 1993(3):37-42.
- [12] 冀克俭, 张银生, 张以河, 等. 聚丙烯腈纤维炭化过程中纤维表面的 XPS 研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1):205-211.
- Ji Kejian, Zhang Yinsheng, Zhang Yihe, et al. XPS study of fiber surface for PAN fiber in carbonization[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(1):205-211.
- [13] 张瑞峰, 李兴林, 刘学恕. 等离子体改性聚丙烯膜表面的 XPS 研究[J]. 塑料工业, 1993(4):37-39.
- Zhang Ruifeng, Li Xinglin, Liu Xueshu. Study of plasma treated surface of PP film by XPS[J]. Plastic Industry, 1993(4):37-39.
- [14] Weng L T, Poleunis C, Bertrand P, et al. Sizing removal and functionalization of the carbon fiber surface studied by combined TOF SIMS and XPS[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1995, 9(7):859-871.
- [15] Eric S, Kwok C, Atkinson R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update[J]. Atmos Environ, 1995, 29(14):1685-1695.
- [16] Neeb P. Structure-reactivity based estimation of the rate constants for hydroxyl radical reactions with hydrocarbons[J]. J Atmos Chem, 2000, 35(3):295-315.
- [17] Deng Shubo, Bai Renbi, Chen J P. Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 260(2):265-272.

新形势下塑料加工业迈入“三上”转型

随着我国经济的快速发展,塑料加工业实现了历史性的跨越发展,实现了从以消费品为主快速进入生产资料领域的重要转型,现正进入上质量、上水平、上档次的转型升级发展新阶段,在新发展阶段,我国的塑料加工业面临着新的形势。

(1) 生产要素成本不断增加,资源、环境、能源约束日趋增强,塑料加工业发展环境、机遇发生重大变化。

(2) 塑料加工业已初步完成了数量主导型发展阶段,发展重点由注重量的增加转到质的提升和效益的提高上,加快转型升级。

(3) 在我国经济进入增速放缓的发展转型期后,塑料加工业也随之进入发展的重要转型期,增速放缓是必然趋势。“十一五”期间,塑料加工业平均年增长 20.1%,而 2012 年仅增长 8.99%,2013 年前三季度增幅比 2012 年又下降 3% 以上。

(4) 产业区域布局结构、企业组织结构、产品结构不合理问题更加凸显,特别是产品结构不合理问题更加突出。目前部分产品出现结构性和阶段性过剩。说明塑料加工业供给能力还不能适应和满足市场需求和变化,供给能力升级迫在眉睫。

(慧聪网)

全球乙烯市场将继续扩张

据 RnR Market Research 最新研究报告预计,未来几年全球乙烯市场将继续扩张,市场规模由 2012 年的 1318.8 亿美元攀升至 2017 年的 1778.3 亿美元,年均增长率为 6.2%。亚太地区将继续担当全球乙烯工业增长的引擎,预计其市场规模将由 2012 年的 505.9 亿美元增长至 2017 年的 716.3 亿美元,年均增长率为 7.2%。北美则紧随其后,市场规模由

2012 年的 377.8 亿美元增长至 2017 年的 466.1 亿美元,年均增长率为 4.3%。

目前全球乙烯行业正在经历着深刻变化,世界各地未来供应方式将加快转变。

亚太地区继续成为新增乙烯产能集中地区,产能将从 2012 年的 4967 万 t 增至 2017 年的 6740 万 t,年均增长率为 6.3%。亚太地区将继续主导乙烯市场,主要基于以下两个原因:我国的巨大市场对聚乙烯和环氧乙烷需求仍继续保持较大增幅。虽然全球经济处于衰退期,但我国市场仍然较为活跃。另外,亚太地区走出经济衰退相对较快,因而造成需求损失较小。消费乙烯的主要行业包括聚乙烯、环氧乙烷、二氯乙烷和乙苯,这些需求占 2012 年全球乙烯消费量的 94%。

在北美,页岩气的大发展将为该地区提供丰富和廉价的天然气凝析液原料,且正吸引大量投资涌入,从而助推乙烯产能快速扩张,并带动相关下游产业大发展。未来 5 年,美国乙烯产能预计将以年均 6.1% 的速度继续增长,将从 2012 年的 2717 万 t 增至 2017 年的 3649 万 t,新增近 1000 万 t/a。陶氏化学、雪佛龙菲利普斯、埃克森美孚和荷兰皇家壳牌等都在积极参与美国新一轮乙烯建设大潮。

相比之下,欧洲乙烯工业还将继续承受高生产成本的痛苦,因为欧洲大部分的乙烯装置基于石脑油原料,原油价格继续高企成为其难以克服的困难。中东生产商则继续享受相对廉价和受补贴的天然气凝析液原料优势,但是,未来新建乙烯工厂能否继续获得较廉价原料存在不确定性,这将导致中东地区乙烯装置新建步伐放缓。(中国化工信息网)