

掺混制宽峰 HMWHDPE 专用料的研究

安彦杰

(大庆石化公司研究院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:以乙烯为主要原料, PZ 为催化剂, 通过淤浆法小试聚合装置合成了不同分子量大小的聚乙烯基础树脂, 通过掺混工艺制备了宽峰 HMWHDPE 专用料, 考察了催化剂用量、聚合温度、聚合时间等聚合工艺条件对基础树脂分子量的影响, 同时就基础树脂掺混规律进行了研究。结果表明:通过调整聚合工艺条件, 在淤浆法小试聚合装置上可合成出分子量分布为 3~7、重均分子量为 5~44 万以上的聚乙烯基础树脂; 分子量为 35 万聚乙烯基础树脂与分子量为 10 万聚乙烯基础树脂按照 1:1 比例进行掺混时, 可以制备宽峰产品; 合成的宽峰 HMWHDPE 专用料的综合力学性能优良、加工性能良好, 成品的物性优于扬子 7000F 等。

关键词: 乙烯; 掺混; 宽峰聚乙烯; 基础树脂

宽峰 HMWHDPE 专用料是指用 GPC (凝胶色谱法) 测得高分子量聚乙烯的分子量分布呈宽峰形态, 这种树脂中高分子量组成赋予其强度性能 (良好的强度、韧性和耐环境应力开裂性能), 而低分子量组成改善树脂的加工性能, 从而在加工和应用方面弥补了常规高分子量 PE 无法满足的一些要求, 可以与“双峰”聚乙烯产品相媲美。

目前生产宽峰 HMWHDPE 主要有三种方法: (1) 熔融共混法。(2) 双或多反应器聚合法。(3) 多中心催化剂单反应器聚合法。国外多采用后两种生产方法。如三井淤浆法的双釜串联聚合、BP 公司单反应器二元混合催化剂体系的宽分布或双峰 HDPE、北欧 Borealis 公司的 Z/N 催化剂、环管--气相双反应器法的宽分布 (含双峰) LLDPE 和 HDPE 等。熔融共混法又分颗粒料共混和聚合粉体共混, 前者广泛适用于后加工厂家, 后者通过窄分布的树脂共混可以达到混合催化剂聚合产品的效果。

本文的研究主要是利用淤浆法乙烯小试聚合装置合成分子量分布不同的 HDPE 基础树脂, 通过掺混工艺制备宽峰 HMWHDPE 薄膜专用料。开发了加工性能优良且力学性能较好、分子量呈宽峰分布 (包括小双峰) 的新产品。共混法制宽峰 PE 树脂, 这一方法更具灵活、经济和针对性强的优点, 形成宽分布体系, 以平衡力学性能和加工性能, 适用性强, 用途广泛。

1 实验部分

1.1 原料

PZ-催化剂：比重大约 2200kg/m³、堆积密度 300kg/m³-400kg/m³

AT-催化剂：三乙基铝、化学式 AL(C₂H₅)₃、铝含量为 23.4-24.2%

乙烯(聚合级)：H₂O<5PPM、O₂<2PPM、CO<1PPM

氮气(聚合级)：浓度 99.999%、H₂O<5PPM、O₂<2PPM

氢气(聚合级)：H₂O<5PPM，O₂<2PPM

1.2 分析方法

- (1)密度 按 GB/T 1033 中规定的 D 法测定；
- (2)拉伸强度 按 GB/T 1040 规定进行测定；
- (3)断裂伸长率 按 GB/T 1040 规定进行测定；
- (4)熔融指数 按 GB3682-83(88)规定进行测定；
- (5)凝胶色谱法(GPC) 采用美国 WATERS 150CV 凝胶色谱仪测定。

1.3 基础树脂的合成方法

聚合反应是采用低压己烷浆液法工艺,作为溶剂的脱水己烷首先加入到氮气保护的 2L 聚合釜中,然后按照比例先后加入助催化剂 AL、主催化剂 PZ,启动聚合和水浴搅拌,升温后在要求温度下缓慢加入分子量调节剂的氢气,反应原料乙烯最后加入到聚合釜中,控制聚合反应速度,反应热由聚合釜夹套冷却水除去。反应到一定时间后,卸釜、过滤、氮气干燥得到聚乙烯基础树脂。

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺对基础树脂分子量影响

2.1.1 H₂分压对基础树脂分子量影响

图 1 是 AL/Ti 比为 100、乙烯压力 0.8MPa、聚合温度 80、搅拌速度 500rpm、聚合时间 2h、己烷加入量 1L 情况下,氢气分压对基础树脂分子量的影响。

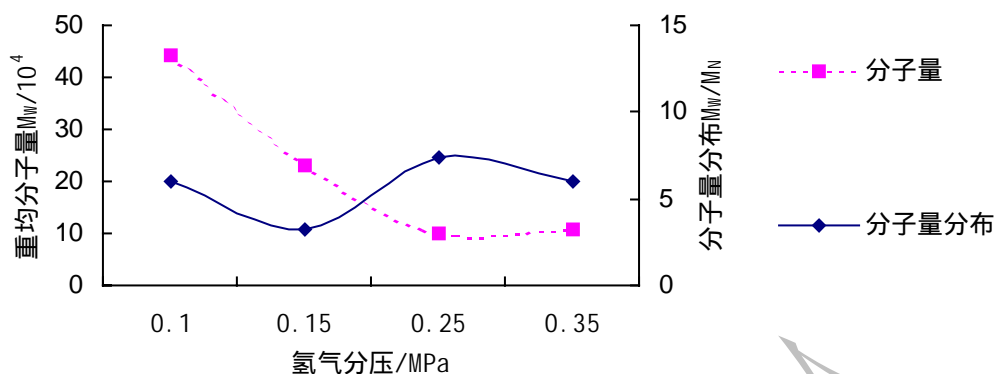


图1 氢气分压对基础树脂分子量的影响

从图 1 中可以看出，随着氢气分压逐渐增加，基础树脂分子量分布均在 3~7 之间，这符合淤浆法聚合理论。但随着氢气分压的降低，聚合物的分子量也从 10.78 万到 44.1 万以上。这是因为：聚合釜中的氢气主要作用是控制反应速度，由于乙烯聚合反应初期反应激烈，容易产生爆聚，发生事故。因此在聚合反应初期加入少量氢气，降低聚合釜中乙烯的压力，控制反应速度。同时，聚合釜气相中氢气分压可以作为聚合反应产物的分子量调节剂，控制聚合物的熔融指数。熔融指数表示聚合物的分子量大小及分子量分布的综合特征。在分子量分布相同时，熔融指数大表明聚合物的分子量数值小。因此，随着 H₂ 分压的降低，基础树脂的分子量呈现增大的趋势。

2.1.2 聚合时间对基础树脂分子量影响

本文在 AL/Ti 比为 100、乙烯压力 0.8MPa、聚合温度 80、搅拌速度 500rpm、氢气分压 0.35MPa、己烷加入量 1L 情况下调整聚合反应时间来进行小试试验。同时对聚合出来的基础树脂的分子量进行了检测，具体见图 2。

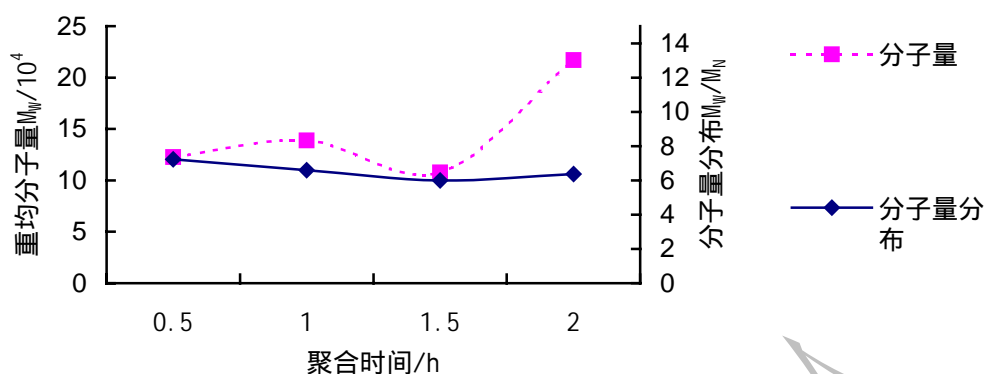


图2 聚合时间对基础树脂分子量的影响

从图 2 中可以看出，随着聚合时间的增加，基础树脂的分子量从 12.26 万增加到 21.71 万。这是因为在反应器内如果催化剂浓度大，气相组成不变的情况下，停留时间减少，乙烯聚合反应链增长的几率降低，使产品中的分子量相对降低，树脂中小分子含量增加。因此，要合成高分子量的基础树脂，必须保证一定的聚合反应时间。同时，聚合时间对基础树脂的分子量分布影响不大，只要保持聚合操作的平稳，基础树脂均为分布较窄的聚乙烯粉。

2.1.3 聚合温度对基础树脂分子量影响

当聚合温度升高时，聚合反应速率加快。然而在淤浆法聚合时，如果温度过高，生成的基础树脂开始溶胀，使聚合停止。本文在 Al/Ti 比为 100、乙烯压力 0.8MPa、搅拌速度 500rpm、聚合时间 2h、氢气分压 0.35MPa、己烷加入量 1L 保持不变情况下调整聚合反应温度来进行小试聚合，具体结果见图 3。

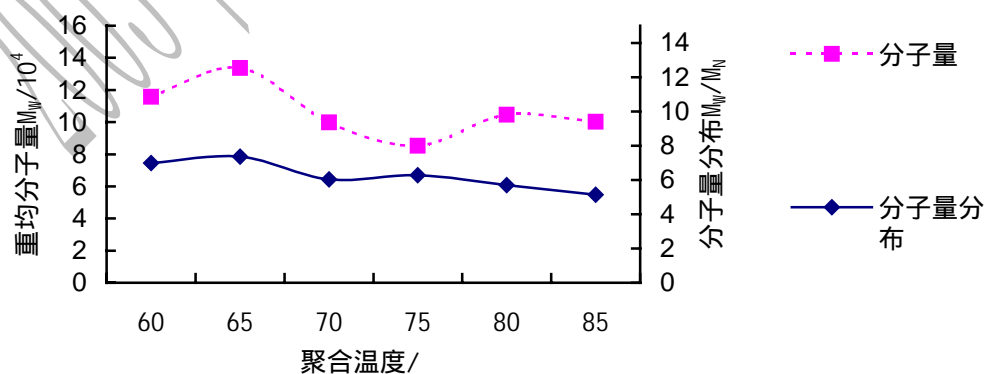


图3 聚合温度对基础树脂分子量的影响

从图 3 中可以看出，当聚合温度大于 70 时可以合成分子量小于 10 万左右

的聚乙烯基础树脂。同时在 60 温度下基础树脂的分子量较高，这是因为在较低的聚合温度下，由于聚合单体乙烯的溶解度增加，从而增加了链增长速率，所以基础树脂的分子量较高。随着聚合温度的增加，基础树脂的分子量呈现降低趋势，但降低的幅度不大。这是因为聚合温度是影响聚合反应的重要因素，当聚合温度升高时，聚合反应速率会显著增加，链增长速率增加，但链终止速率也会增加，由于链终止速率增加速度大于链增长增加速率，因此基础树脂分子量呈降低趋势。

2.1.4 C₂H₄ 压力对基础树脂分子量影响

淤浆法聚合反应中，聚合反应压力增高，可以增加乙烯在己烷中的溶解度，提高浆液中乙烯单体的浓度，有利于催化剂活性中心与乙烯单体反应的几率，加快聚合反应的速率，生产高分子量的聚乙烯分子。但压力过高，不利于操作的稳定性。在保证操作平稳的条件下，在 AL/Ti 比为 100、聚合温度 80、搅拌速度 500rpm、聚合时间 2h、氢气分压 0.35MPa、己烷加入量 1L 情况下考察了 C₂H₄ 压力对基础树脂分子量的影响，具体结果见图 4。

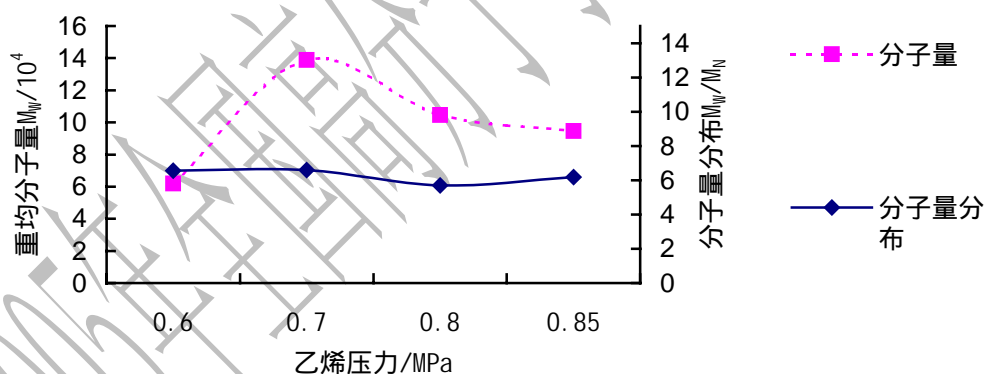


图4 乙烯压力对基础树脂分子量的影响

从图 4 中可以看出，乙烯压力对基础树脂的分子量分布影响较小。当乙烯压力从 0.85MPa 降到 0.70MPa 时，基础树脂的重均分子量从 9.47 增加到 13.88，随着压力的进一步降低，重均分子量呈现降低趋势。这是因为乙烯压力降低时，聚合浆液中的乙烯单体的溶解度降低，链增长反应速率降低，同时链终止速率也会降低，由于链终止速率降低大于链增长降低速率，因此基础树脂的分子量增加。但随着反应压力进一步降低，两种反应速率的降低程度发生转变，因此基础树脂的分子量呈现降低趋势。

2.1.5 搅拌速度对基础树脂分子量影响

淤浆法聚合中,搅拌速度也会对聚合反应产生较大影响。当搅拌速度增加时,会增加溶解在溶剂中反应单体相互接触的几率,链增长反应速率会提高。与此同时,活性中心相互碰撞的几率也会增加,链终止的速率随之提高。本文在 AL/Ti 比为 100、乙烯压力 0.8MPa、聚合温度 80 、聚合时间 2h、氢气分压 0.35MPa、己烷加入量 1L 情况下,搅拌速度对基础树脂分子量的影响见图 5。

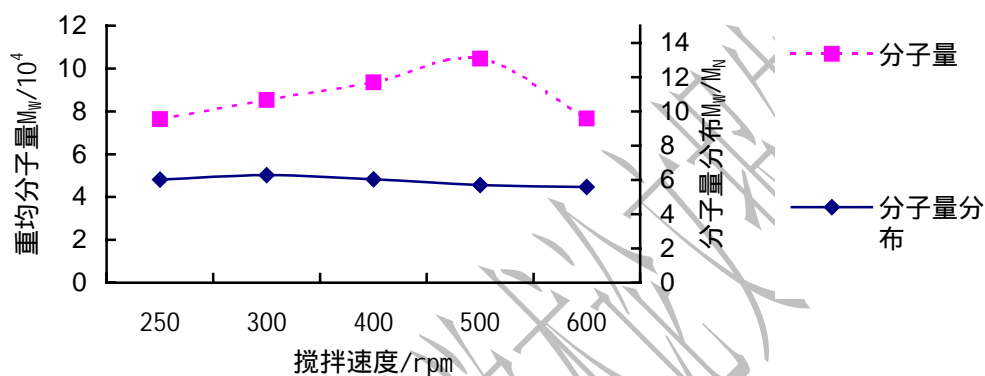


图5 搅拌速度对基础树脂分子量的影响

从图 5 中可以看出,随着搅拌速度的提高,催化剂颗粒表面的传质、传热情况得到改善,因此聚合效率明显提高。同时,由于搅拌速度的提高,增加了聚合活性单体与溶解在己烷溶剂中单体的反应几率,链增长速率与链终止的速率都会增加,但链增长提高的速率大于链终止的速率,因此基础树脂的分子量呈增加的趋势,从 7 万增加到 10 万。但搅拌速度太大时,活性中心相互碰撞的几率增大,导致链终止速率大于链增长速率,因此基础树脂的分子量会降低。

2.1.6 催化剂加入量对基础树脂分子量影响

淤浆法 HDPE 聚合工艺使用的催化剂有两种,PZ 为主催化剂,其主要成分为 $TiCl_4$; AT 为助催化剂,其主要成分为 AlR_3 。 AlR_3 具有很强的还原能力和生成络合物的能力,当它与 $TiCl_4$ 相遇时,首先将 $TiCl_4$ 还原为 $TiCl_3$,再与 $TiCl_3$ 络合,形成具有催化作用的活性中心。为了研究催化剂加入量对基础树脂的影响,本文在乙烯压力 0.8MPa、聚合温度 80 、搅拌速度 500rpm、聚合时间 2h、氢气分压 0.35MPa、己烷加入量 1L 情况下,考察了催化剂;配比对基础树脂结构的影响,具体结果见图 6。

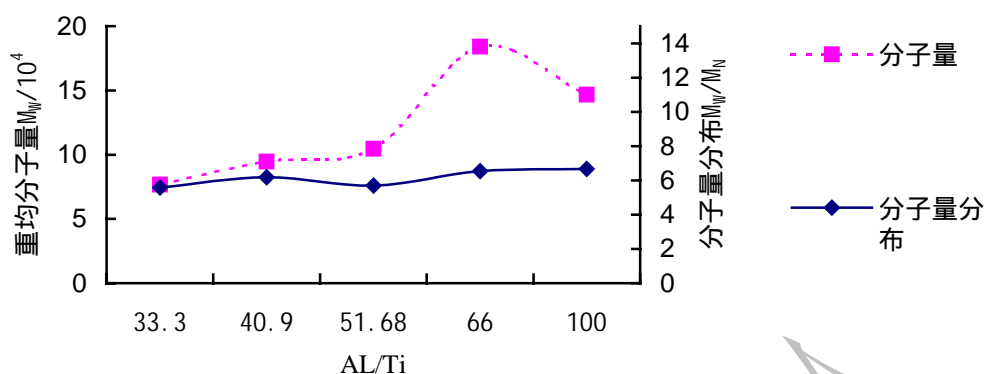


图6 AL/Ti 对基础树脂分子量的影响

从图 6 中可以看出，随着 Al/Ti 比的增加，基础树脂分子量也随之增大，当达到一定值后，又呈现降低趋势。这是因为，烷基铝作为助催化剂，除了与钛作用生成活性中心外，还要清除体系中的微量杂质，保护活性中心。过量的铝可能与活性中心空轨道进行配位，使其暂时失活。因此，Al/Ti 低时，由于烷基铝浓度太小，被杂质消耗去一部分后，不足以充分发挥助催化剂的作用，不能形成足够的活性中心。但 Al/Ti 太高时，易将活性中心过还原而使其活性降低，甚至失活，催化效率反而降低。

2.2 掺混用聚乙烯基础树脂的合成及表征

本文的根据小试聚合规律，控制聚合工艺条件聚合出分子量 5 万 ~ 35 万的分子量分布较窄聚乙烯基础树脂，具体结果见表 1。

表 1 掺混用聚乙烯基础树脂的物性指标

编号	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5	CH-6
分子量 $M_w/10^4$	35.56	5.24	6.19	10.05	12.75	14.68
分子量分布 M_w/M_n	5.72	5.43	6.56	5.45	7.30	6.67
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.9498	0.9524	0.9598	0.9530	0.9496	0.9535
拉伸强度/MPa	47.82	27.13	27.80	28.42	27.93	29.31
断裂伸长率/%	704	133	86	700	860	655

同时，对合成出来的基础树脂进行了凝胶色谱分析以及电镜扫描，可以看出淤浆法聚合出来的聚乙烯基础树脂的分子量分布较窄、且为单峰分布。从电镜照片中可以看出，聚合出来的聚乙烯粒子基本成球形，且聚乙烯的粒度分布不均，

这是因为在聚合反应过程中催化剂的活性不均一,聚合出来的聚乙烯粒子的分子量的大小就不一样,且工艺参数的变化也会引起粒度成一定的发布。凝胶色谱测得基础树脂的分子量及分布图见图 7。电镜照片见图 8

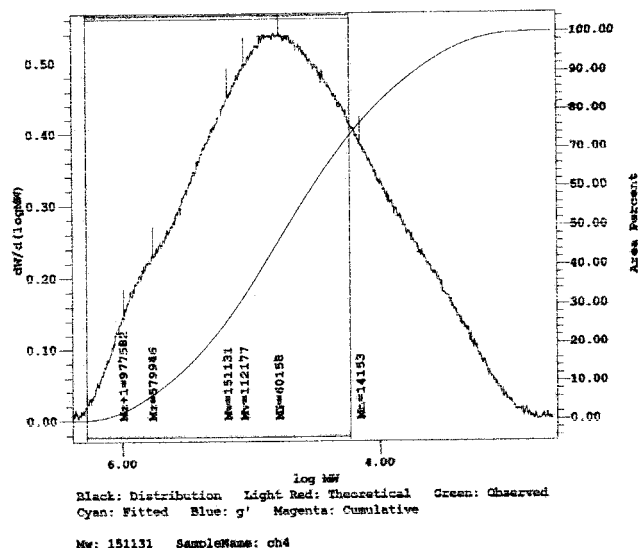


图 7 基础树脂分子量及分布图

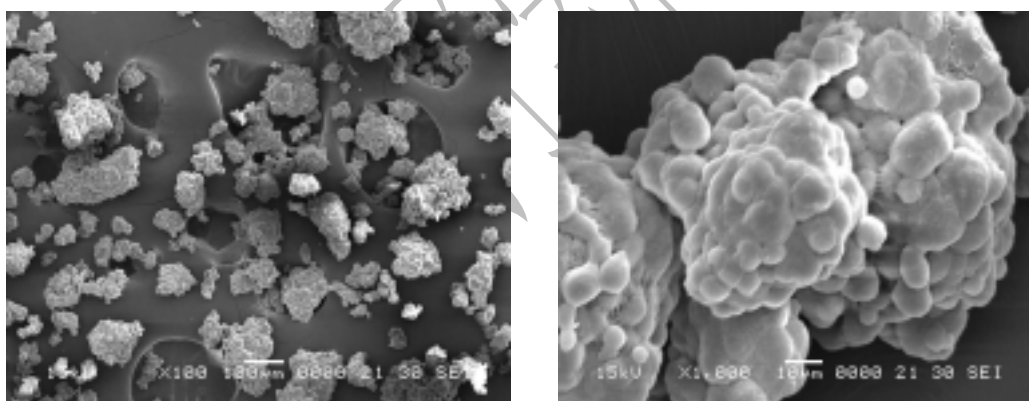


图 8 基础树脂电镜扫描照片

2.3 基础树脂掺混规律的研究

2.3.1 CH-1/CH-2 掺混产物的研究

本文首先选取了分子量介于 35 万的高分子量基础树脂 CH-1 与分子量为 5.24 万基础树脂 CH-2 按照不同比例进行共混,就掺混产物的拉伸强度、断裂伸长率、分子量等物性进行了研究,具体结果见图 9、图 10。

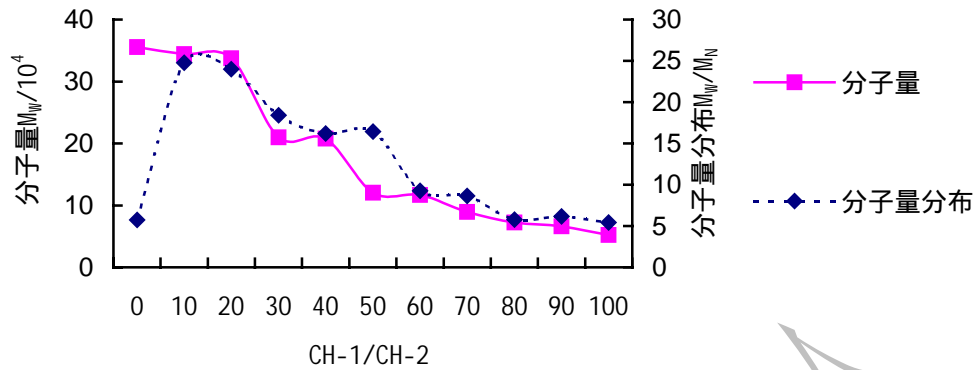


图9 CH-1/CH-2掺混产物分子量

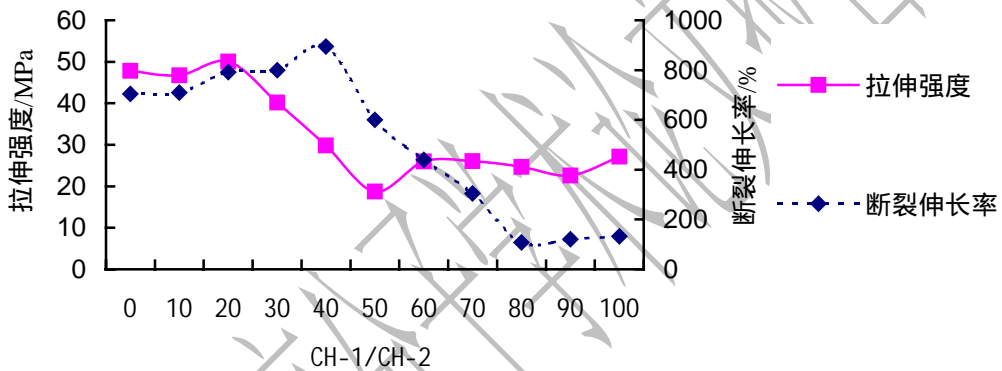


图10 CH-1/CH-2掺混产物力学性能

从图 9、图 10 可以看出，随着低分子量聚乙烯粉料 CH-2 加入量的增加，共混产物的熔流比降低，当 CH-2 小于 40% 时，熔流比 >77.58 ，呈现宽峰分布，熔融指数 <0.129 ，分子量约为 20 万左右；共混产物的拉伸强度在低分子量聚乙烯加入量为 20% 时达到最大值 50.05MPa，随后呈现降低趋势；共混产物的断裂伸长率随着低分子量聚乙烯加入量的增大，也呈现增加趋势，最大值为 895%，但随着加入量的进一步增大，共混产物的断裂伸长率呈现降低趋势。

上述结果表明，共混产物断裂伸长率和拉伸强度的高低取决于掺混两相的分散结合情况。当高分子量聚乙烯粉质量分数较高时，高粘弹态的高分子量聚乙烯连续相能够有效传递外界的流场作用，使低分子量、低粘度的聚乙烯分散相迅速变形分散，低分子量聚乙烯的分子链容易渗入高分子量聚乙烯中，降低其链缠结，增加链段的活动能力，提高分子链的结晶能力，所以共混产物的断裂伸长率、拉伸强度随之提高，共混物表现出协同效应。当低分子量聚乙烯为连续相时，高分

子量聚乙烯以高粘弹粒子形式悬浮于低粘度的聚乙烯中，发生“软包硬”现象。此时低粘度的连续相难以有效传递流场作用，促使高分子量聚乙烯难于实现良好变形分散，分散效果差，低分子量聚乙烯虽提高了流动性，但共混产物的断裂伸长率和拉伸强度明显降低。

2.3.2 CH-1/CH-3 掺混产物的研究

本文同时将 CH-1 基础树脂与分子量为 6.19 万的基础树脂 CH-3 进行掺混，对掺混产物的物性进行检测，具体见图 11、图 12。

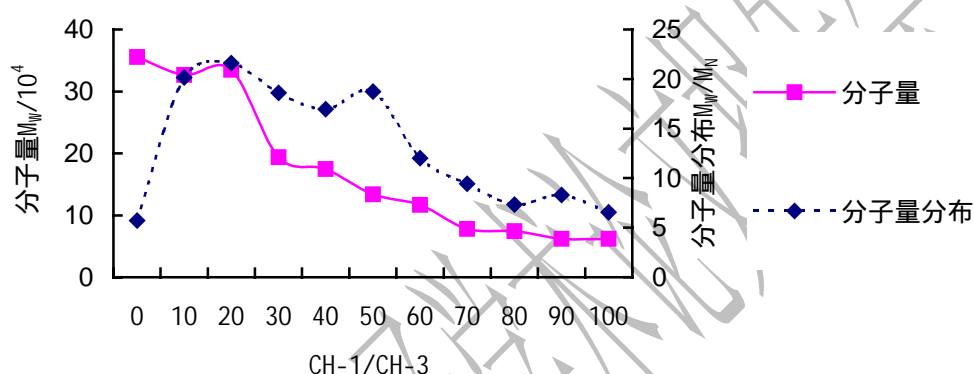


图11 CH-1/CH-3掺混产物分子量

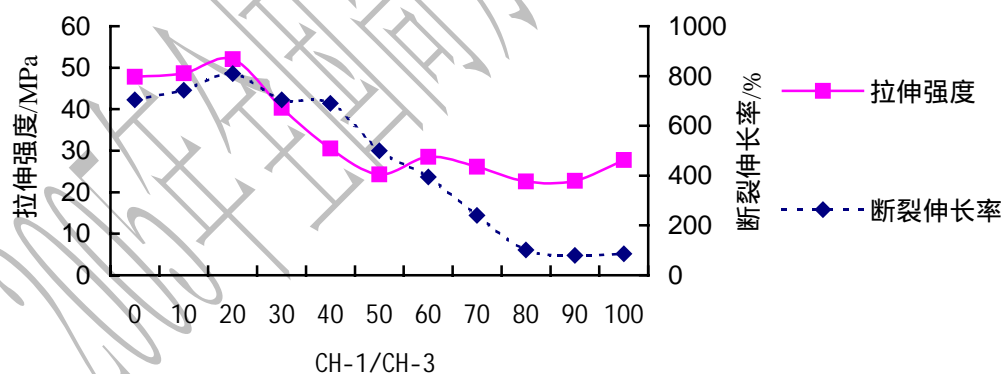


图12 CH-1/CH-3掺混产物力学性能

从图 11、图 12 中可以看出，高分子量 CH-1 基础树脂与低分子量 CH-3 基础树脂掺混产物的断裂伸长率与拉伸强度随着 CH-3 加入量的增加，先增加后降低。掺混产物分子量大小介于掺混两相分子量之间。

2.3.3 CH-1/CH-4 掺混产物的研究

为了进一步研究掺混规律，将分子量为 10 万的基础树脂 CH-4 与高分子量基

基础树脂 CH-1 按照不同配比进行掺混，掺混产物的各项物性见图 13、图 14。

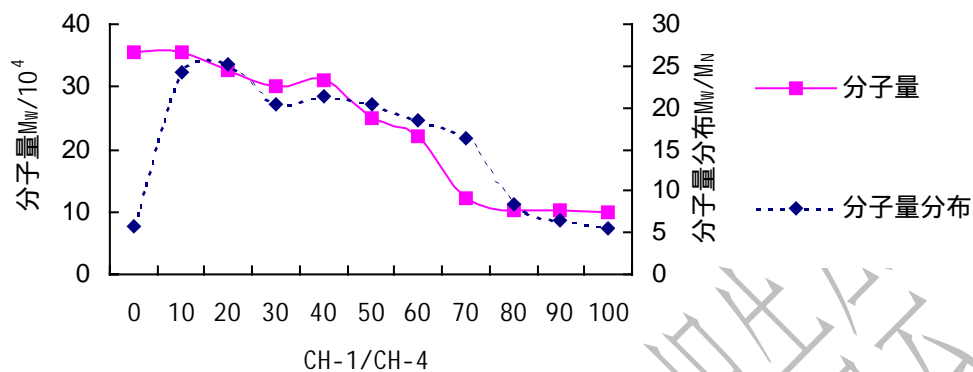


图13 CH-1/CH-4掺混产物分子量

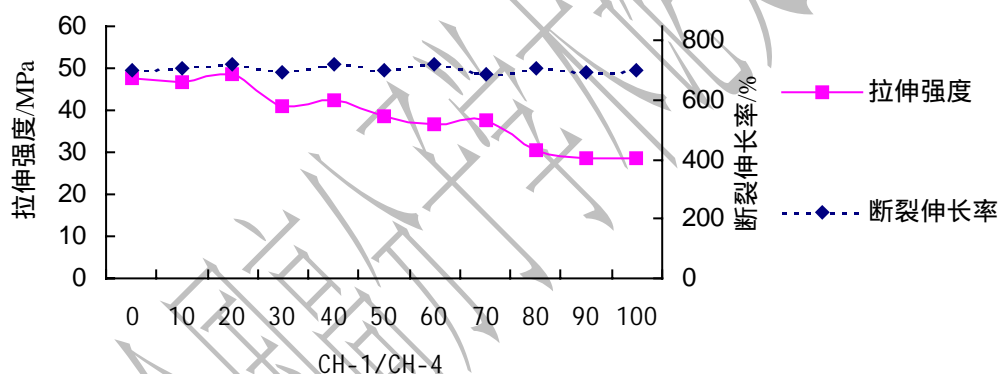


图14 CH-1/CH-4掺混产物力学性能

从图 13、图 14 中可以看出，随着 CH-4 加入量的逐渐增加，共混产物的分子量大体呈下降趋势。该掺混产物的断裂伸长率以及拉伸强度变化不明显，数值均较高。这是因为 CH-4 基础树脂的分子量接近 10 万，相对 CH-2、CH-3 基础树脂的分子量较高所造成的。

2.3.4 CH-1/CH-5 掺混产物的研究

本文将 CH-1 基础树脂与分子量为 12 万的基础树脂 CH-5 进行掺混，掺混结果见图 15、图 16。

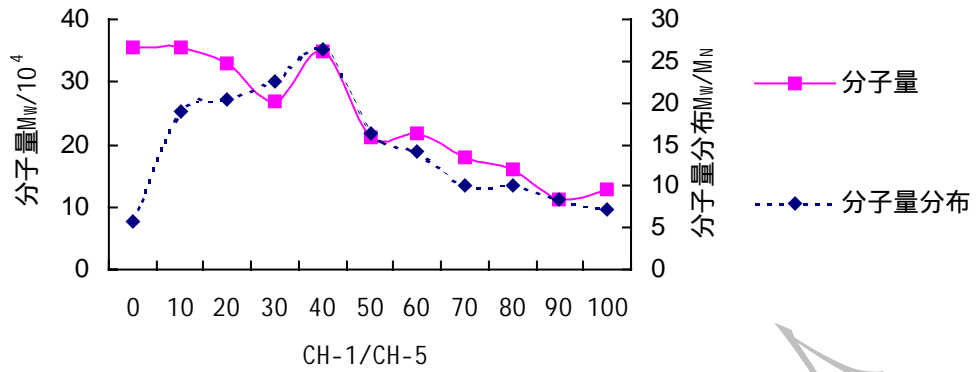


图15 CH-1/CH-5掺混产物分子量

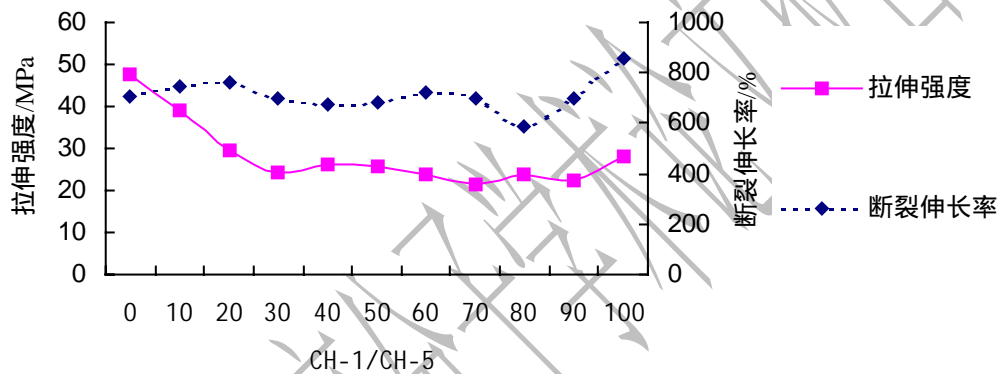


图16 CH-1/CH-5掺混产物力学性能

从图 15、图 16 中可以看出，当 CH-5 的加入量小于 40% 时，掺混产物的分子量分布较宽。掺混产物的分子量的随着 CH-5 的加入量的增加，呈现下降趋势。当两相按照等比例混合时，掺混产物的断裂伸长率为 684 %、拉伸强度为 25.62MPa。

2.3.5 CH-1/CH-6 掺混产物的研究

本文同时也将分子量为 6.67 万的基础树脂 CH-6 按照不同配比逐渐加入到 CH-1 基础树脂当中，掺混后的分子量等物性见图 17、图 18。

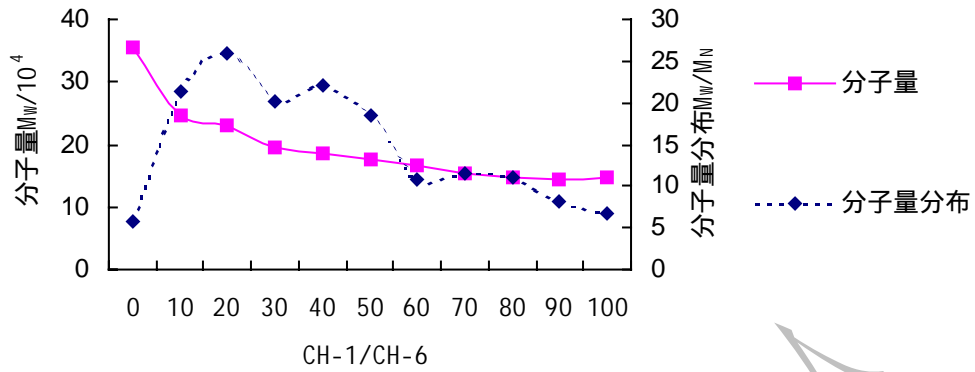


图17 CH-1/CH-6掺混产物分子量

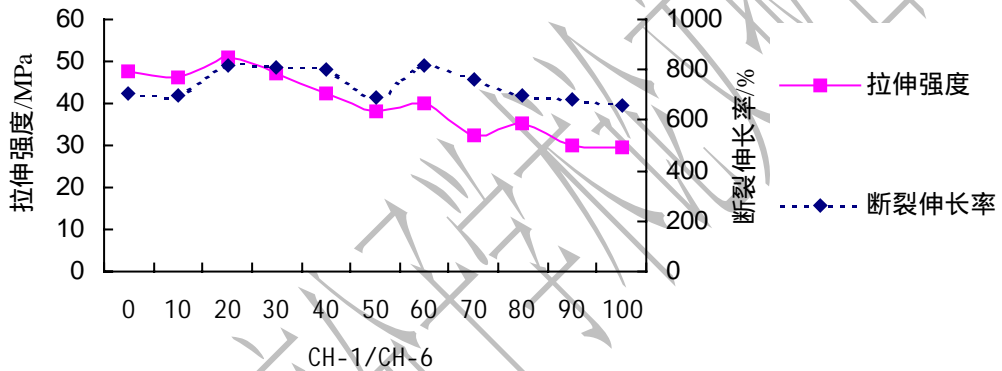


图18 CH-1/CH-6掺混产物力学性能

从图 17、图 18 中可以看出，掺混产物的分子量大小均介于掺混两相分子量之间，这与前面研究的规律相同。拉伸强度与断裂伸长率大体呈现先增加后降低的趋势。分子量分布在低分子量加入量小于 40% 时，掺混产物分子量分布较宽。

2.4 宽峰 HMWHDPE 专用料的制备

本文选取 CH-1 与 CH-4 按照比例 1 : 1 进行掺混，制备了宽峰 HMWHDPE 专用料，并与扬子石化公司生产的 7000F、日本生产 7000F、齐鲁石化公司生产的 DGDA-6098 进行了物性对比，具体结果见表 2。

表 2 各种物料的物理性能指标对比

编号	树脂牌号	密度 /g·cm ⁻³	MI (2.16kg) /g·10mi n ⁻¹	拉伸强度 /MPa	断裂 伸长率/%	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
1	宽峰 HMWHDPE	0.9520	0.035	38.72	700	24.97	20.42
2	7000F(扬子)	0.9520	0.088	32.38	713	30.28	30.22

3	7000F(日本)	0.9541	0.030	23.50	828	34.39	31.95
4	DGDA-6098	0.9501	0.080	23.30	300	15.00	16.00

从表 2 中可以看出,合成的宽峰专用料的各项物性同其它树脂相比,其拉伸强度均大于各种树脂,断裂伸长率介于进口宽峰专用料与国产宽峰专用料之间,且远大于 DGDA-6098。同时,从宽峰 HMWHDPE 的凝胶色谱图(图 19)中可以看出,专用料为高分子量、宽峰分布的聚乙烯专用料。

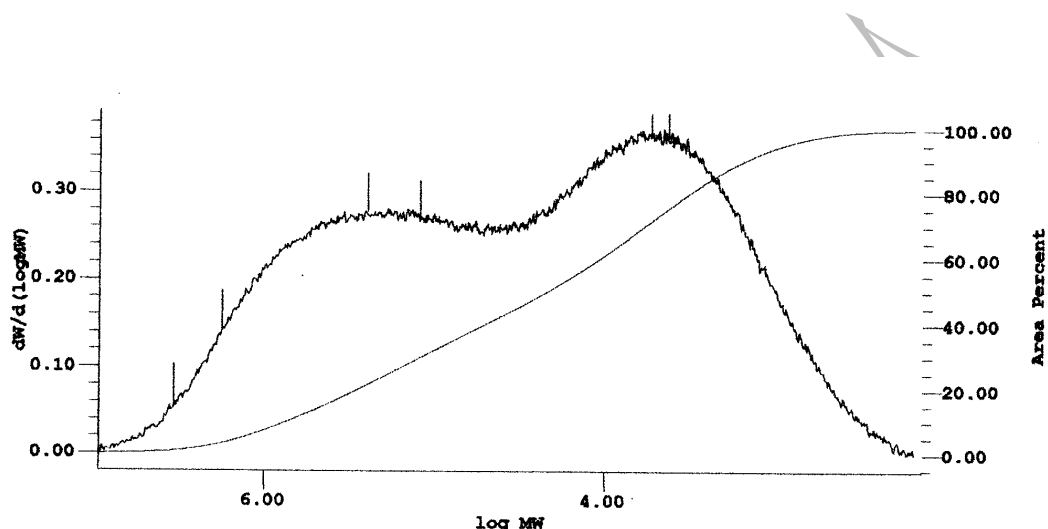


图 19 合成的宽峰专用料凝胶色谱图

2.5 宽峰 HMWHDPE 加工性能评价

为了考察合成的宽峰 HMWHDPE 专用料的加工性能,在温度 1 :190 ~ 225 ; 温度 2 :180 ~ 215 ; 温度 3 :170 ~ 205 情况下,进行 HAAKE 流变仪造粒,不同转速下的扭矩、压力见图 20、图 21。

在不同温度下,合成的宽峰 HMWHDPE 在 HAAKE 流变仪造粒过程中没有出现断条现象,且在改变转速的情况下,料条表面一直保持光滑,说明制备的宽峰 HMWHDPE 具有良好的加工性能。从图 20、图 21 中可以看出,在不同温度下,该专用料随着转速的提高,扭矩、压力均变化不大,这说明该专用料的加工温度范围较宽,且对转速要求不高。这是因为:聚合物分子量决定了聚合物的性能如强度、熔化温度、熔体粘度等,分子量分布也反映在这些性能上。合成的宽峰专用料的分子量分布宽,致使其的熔化温度范围较宽。它的熔融过程是根据分子量大小逐步进行的,低分子部分可以作为一种润滑剂,可以使聚合物在保持其强度的同时具有良好的加工性能。所以说分子量分布宽的聚合物加工温度不需要控制

的太窄，同时对成型加工有好处，容易调节和控制。

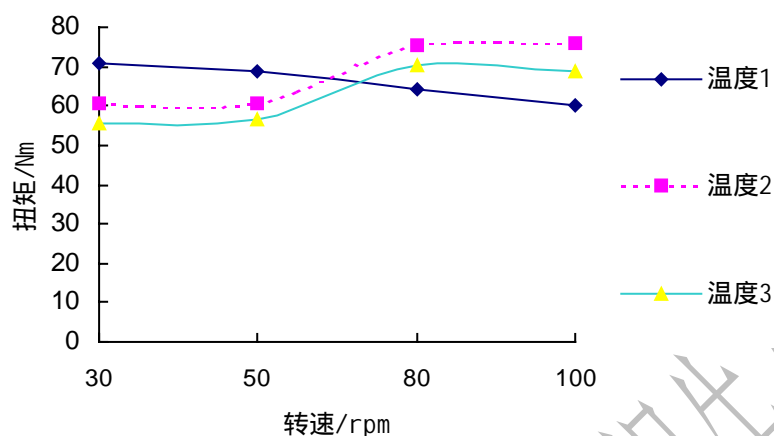


图20宽峰专用料在不同温度、不同转速下的扭矩

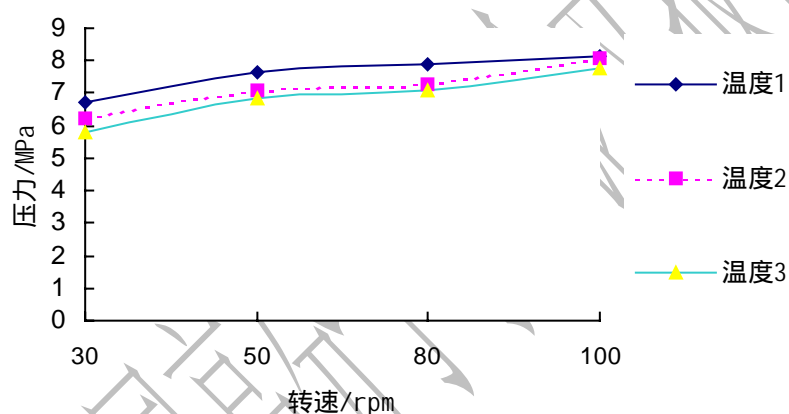


图21宽峰专用料在不同温度、不同转速下的压力

2.6 宽峰 HMWHDPE 吹塑成膜评价

本文为了考察宽峰 HMWHDPE 专用料的吹塑成膜性能，在温度 160 、160 、170 、180 、175 情况下与扬子 7000F、日本 7000F 对比进行了吹塑成膜试验。在加工过程中宽峰 HMWHDPE 专用料成膜性能良好、工艺稳定。具体结果见表 3。

表 3 各种专用料的薄膜性能对比

编号	雾度/%	透光率/%	厚度/mm	平均撕裂 /KN·M ⁻¹	拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%
日本 7000F	75.8	88.6	0.020	纵 116.78	32.808	372

				横	167.72	22.314	700
扬子 7000F	71.3	88.6	0.020	纵	84.48	38.196	244
				横	205.46	18.110	375
HMMHDPE	73.1	88.8	0.020	纵	106.23	50.812	320
				横	267.37	24.790	605

从表 3 中可以看出,用 HMMHDPE 专用料制成的薄膜与其它专用料相比,其纵向撕裂强度介于日本 7000F 与扬子 7000F 之间,但它的横向撕裂强度、拉伸强度、断裂伸长率均大于这两种专用料。这说明合成的宽峰 HMMHDPE 专用料的成膜性能较好。

3 结论

(1) 聚合反应工艺条件均影响基础树脂的分子量大小、分子量分布。通过调整聚合工艺条件,在淤浆法小试聚合装置上均可合成出分子量分布为 3~7、重均分子量为 5~44 万以上的基础树脂。

(2) 基础树脂进行掺混时,掺混产物的分子量大小介于两相之间,分子量分布、断裂伸长率、拉伸强度均随着低分子量基础树脂的进入量的增加,呈现先增加后降低的趋势。

(3) 合成的宽峰 HMMHDPE 专用料的分子量为 24.97 万、断裂伸长率为 700%、拉伸强度为 38.72MPa、分子量分布 20.42。且加工性能较好,吹塑成膜的平均撕裂、拉伸强度、断裂伸长率等物性优于扬子、日本生产的 7000F。

参考文献

1. 钱伯章. 化工文摘. 国内外双峰聚乙烯生产现状, 2004
2. 张震乾 包永忠 翁志学 黄志明. 合成树脂及塑料. 宽分子量分布聚合物的制备, 2003
3. 刘妍 李旭慧 刘照辉. 化工科技. 双峰聚乙烯的生产, 2003
4. 郑昌仁. 高聚物分子量及发布. 北京: 化学工业出版社, 1986

The research of broad HMMHDPE special-purpose material by agitating
AN YAN JIE

(Dqing Petrochemical Complex, 163714)

Abstract : Using ethylene as main raw materials, PZ is the catalyst, different molecular weight basic resin of polyethylene are formatted. Broad HMMHDPE special-purpose material has been prepared through agitating. Process conditions,

such as Catalyst consumption、 temperature 、 time together etc , impacting on basic resin molecular weight have been investigated. The law of agitating on the basic resin has also been investigated at the same time . The result shows : molecular weight distribute as 3-7 , molecular weight 50,000-440,000 basic resin of polyethylene can be formatted through adjusting process conditions ; When the molecular weight of 100,000 polyethylene and 350,000 polyethylene are agitated according to the proportion of 1:1, broad molecular weight products can be prepared ; Broad HMWHDPE special-purpose material is of good performance、 processing characteristics. Finished product is superior to 7000F etc.

Key word: Ethylene; Agitate; Broad polyethylene; Basic resin

作者简介 安彦杰 男 工程硕士 现主要从事高分子材料领域的研究。anyanjie0995@163.com