

# 高密度聚乙烯单丝料的合成与性能研究

慎 昂 肖雅丽 余 胜 孙旭东 张祖平

中韩(武汉)石油化工有限公司 湖北 武汉 430082

**【摘要】**：在中韩(武汉)石油化工有限公司 Hostalen ACP 淤浆法聚乙烯装置上成功开发了高密度聚乙烯单丝料 H5000。文中选取 H5000 与 4 种国产市场主流高密度聚乙烯单丝料产品作为测试样品，采用高温凝胶渗透色谱仪(GPC)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)等分析表征手段进行研究。测试结果及客户应用表明，与同类产品相比，H5000 呈现较高的分子量和较窄的分子量分布，同时具有良好的拉伸性能，拉伸屈服应力达到 25.82 MPa，断裂伸长率达到 1200%，兼具良好的成丝稳定性和力学性能。

**【关键词】**：高密度聚乙烯；单丝料；加工性能；力学性能

DOI:10.12417/2705-0998.26.03.047

高密度聚乙烯单丝料，又称单丝级高密度聚乙烯或高密度聚乙烯拉丝料，是一类综合性能优异、用途广泛的通用高分子材料。其熔体流动速率(MFR)通常在  $0.08 \sim 0.10 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  范围内，可适用挤塑、吹塑、注塑等绝大部分常见塑料加工成型方式，因此被广泛应用于农业、渔业、造纸业、包装等诸多领域。高密度聚乙烯单丝料尤其适合通过挤出机熔融挤出成丝，再经热拉伸制成丝、网类产品，主要制品涵盖渔网、养殖网箱等众多品种。本文将使用利安德巴塞尔公司生产的 Avant Z501 催化剂，首次在中韩(武汉)石油化工有限公司 Hostalen ACP 装置上开发高密度聚乙烯单丝料牌号 H5000，并将其与市场各类单丝料产品进行充分的对比分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

乙烯聚合级，纯度不小于 99.5%(w)、氢气纯度不小于 95.0%(w)、丁烯-1 聚合级，纯度不小于 99.5%(w)；中韩(武汉)石化有限公司自制；三乙基铝(TEAL)：浙江诺力昂化学品(嘉兴)有限公司生产，纯度大于 99%(w)；己烷：河南洛阳金达石化有限责任公司生产；Avant Z501 催化剂：荷兰利安德巴塞尔公司生产。

### 1.2 树脂合成

高密度聚乙烯单丝料是典型的单峰聚乙烯产品，在中韩(武汉)石油化工有限公司 Hostalen ACP 装置上，使用 Avant Z501 催化剂，在双釜(R 1201, R 1202)并联模式下进行聚合生成粉料，反应过程中通过工艺参数调整控制聚乙烯树脂的关键性能指标。反应釜中的粉料和溶剂经离心机(S 2101)实现固液分离后，溶剂返回至反应釜或溶剂回收单元，聚合物粉料则经干燥床(DR 2201)及粉料精制床(D 2301)脱烃干燥后，输送至挤出造粒单元进行造粒，最终获得合格的高密度聚乙烯树脂粒料。

高密度聚乙烯单丝料 H5000 的主要质量指标设计为熔体流动速率  $0.080 \pm 0.020 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ ，密度  $0.9540 \pm 0.0020 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

### 1.3 性能测试分析

相对分子质量及其分布通过 GPC 进行测试，以 1,2,4-三氯苯作为流动相，流量为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，检测器温度为  $150^\circ\text{C}$ 。熔体流动速率按照 GB/T 3682.1-2018 进行测试，砝码质量选取 2.16 kg。密度按照 GB/T 1033.2-2010 进行测试。热性能使用 DSC 进行测试，采用铝制坩埚作为测试容器，称取 8 mg 左右聚合物样品，在氮气氛围下，样品在  $30^\circ\text{C}$  下恒温 5 分钟，再以  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至  $200^\circ\text{C}$ ，并恒温 5 分钟，将样品完全熔融以消除热历史，再以  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率降温至  $30^\circ\text{C}$ ，恒温 5 分钟，再以同样的速率二次升温至  $200^\circ\text{C}$ ，测得熔点、熔融焓、结晶温度、结晶度等热性能参数。氧化诱导期按照 GB/T 19466.6-2009 同样使用 DSC 进行测试。热分解温度通过 TGA 进行测试，称取 8 mg 左右样品，在空气气氛中，以  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率，从  $30^\circ\text{C}$  升温至  $800^\circ\text{C}$ 。耐环境应力开裂时间(F50)按照 Q/SHWHYX40006.11-2019 进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基础物理机械性能

聚合物材料的熔体流动速率和密度是影响材料机械性能和加工性能最根本的要素。一般来说，高密度聚乙烯树脂的熔体流动速率越低，分子量越高，分子链越长，链间缠结作用越明显，单丝制品的拉伸强度越高，但加工过程中的塑化能力则会变弱；树脂的密度与结晶度具有较高的关联性，密度越大，由共聚单体形成的侧链越少，分子链越规整，则结晶度越高，形成的球晶尺寸越大，单丝制品的外观均匀度和柔软性可能会变差，但密度过小，结晶度过低，又会使得单丝制品的力学性能较差。根据文献报道，适合我国加工设备的单丝料密度最佳范围在  $0.948 \sim 0.956 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  之间，最佳熔体流动速率范围在  $0.07 \sim 0.13 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  之间。

在密度控制方面，市场主流高密度聚乙烯单丝料产品的密度取值主要有两个倾向，采用丁烯-1 共聚的两个样品(H5000 和 HDPE1)均控制在  $0.9550 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右，而采用丙烯共聚的

三个样品密度值则均控制在  $0.9530 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右。在熔体流动速率方面, HDPE1 和 HDPE4 控制在  $0.11 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  左右, 而 HDPE2、HDPE3 和 HDPE5 三个样品则控制在  $0.10 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  左右, H5000 的熔体流动速率控制在  $0.08 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  附近, 为所有样品中最低, 但仍然落在最佳熔体流动速率范围内。

结合单丝料的应用场景, 拉伸性能是其至关重要的性能之一。拉伸强度可以在一定程度上反映单丝制品的强度, 而断裂标称应变则能够直观地体现材料在拉伸过程中的延展能力, 是衡量单丝料拉伸成丝稳定性的一个重要标志。在拉伸性能方面, 所有测试样品的拉伸屈服强度相互之间差别并不大, 均在  $25 \sim 26 \text{ MPa}$  范围内。HDPE2~HDPE4 三个丙烯共聚单丝料样品的断裂标称应变均在  $1200\%$  以上。H5000 与 HDPE1 均为丁烯-1 共聚产品, 二者相比, 密度指标基本一致, 但 H5000 的熔体流动速率更低, 从而导致其断裂标称应变更大, 拉伸延展性更好, 达到了  $1200\%$ , 与丙烯共聚单丝料产品相当。

## 2.2 相对分子量及其分布

对于聚合物材料而言, 其分子量及分子量分布是影响材料机械性能和加工性能的重要因素, 通常情况下更高的分子量可以带来更好的力学强度, 而更窄的分子量分布则可以带来更好的拉丝稳定性。通过研究聚合物材料的分子量及分子量分布, 可以为工艺条件的确定提供科学依据。在 H5000 产品开发初期, 就尝试通过降低熔体流动速率的方式以获得更高的分子量。通常用重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 的比值作为分子量分布指数来表征聚合物分子量分布的宽窄, 比值越大, 则分布越宽, 反之则越窄。

研究发现, 全部五个单丝料样品都具有较高的相对分子量, 以确保具有足够的力学强度。其中 HDPE1~HDPE4 四个样品均具有相近的重均分子量, 其范围在  $114000 \sim 119000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间, HDPE2~HDPE4 三个丙烯共聚样品的数均分子量也比较接近, 均在  $13400 \sim 14100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间, H5000 的数均分子量与三个丙烯共聚样品基本保持一致, 但 HDPE1 样品具有最低的数均分子量, 仅为  $12400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这是因为 H5000 与 HDPE1 均为采用丁烯-1 作为共聚单体, 其催化剂体系也与其他丙烯共聚产品有所不同, 分子量分布较宽。H5000、HDPE1 和 HDPE4 三个样品的分子量分布较宽, 分布指数均大于 9, 而 HDPE2 和 HDPE3 两个样品的分子量分布较窄, 分布指数均在  $8.4 \sim 8.7$  范围内, 但 H5000 的分子量分布相比于其他丁烯-1 共聚单丝料产品则更窄。

## 2.3 熔融结晶性能

对于聚合物材料而言, 其熔融结晶性能同样是影响材料性能的重要因素之一, 尤其是对于高密度聚乙烯单丝料而言, 其结晶性能尤为关键。在单丝料生产过程中, 由于需要对熔融挤出后冷却的单丝纤维在较高温度下拉伸一定倍率<sup>2</sup>, 使得分子

链发生沿拉伸方向的取向, 从而提高单丝纤维的拉伸强度及尺寸稳定性。适当的结晶度和结晶速度可以更好地适配单丝加工工艺, 兼顾生产效率和产品质量。

我们通过差示扫描量热仪 (DSC) 分析了单丝料样品的热性能, 研究发现, 所有单丝料样品在二次升温时的熔点均在  $132 \sim 134^\circ\text{C}$  范围内, 其中 H5000 熔点为  $134.33^\circ\text{C}$ , 熔融焓则达到了  $198.31 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 具有所有样品中最高的熔点和熔融焓, 这说明在相同的冷却时间内, H5000 形成了最为完善的结晶, 分子链结晶能力强, 进行有序排列的速率快, 这对于单丝料生产过程中的二次拉伸过程是有利的。

所有样品的结晶温度均在  $116 \sim 117^\circ\text{C}$  范围内, 相互之间差别不大。聚乙烯的结晶度 ( $X_c$ ) 可通过熔融焓计算得到, 计算结果同样列于表 3 中。从结果来看, H5000 具有最高的结晶度, 达到  $68.86\%$ , 同样说明 H5000 相比于其他单丝料产品具有更好的结晶性能。

## 2.4 热稳定性及耐环境应力开裂性能

对于高密度聚乙烯单丝料而言, 加工和使用过程中的稳定性和耐久性是一个十分重要的指标, 其中热稳定性的重要性体现在熔融和高剪切环境下分子链是否会发生降解, 以及降解的程度, 而耐久性则体现在作为制品在长期使用过程中力学性能下降的程度。我们通过差示扫描量热仪 (DSC) 分析了单丝料样品的氧化诱导期, 通过热重分析仪 (TGA) 分析了样品的热分解温度, 并测试了样品的耐环境应力开裂性能, 相关数据均列于表 1 中。

表 1 不同单丝料样品的热稳定性及耐环境应力开裂性能

样品	氧化诱导期 (min)	初始热分解温度 ( $^\circ\text{C}$ )	耐环境应力开裂时间 (h)
H5000	49.99	363.05	18.97
HDPE1	33.61	365.62	18.97
HDPE2	19.92	369.48	17.03
HDPE3	29.37	366.20	17.03
HDPE4	16.33	367.67	18.97

注: 全部样品的初始热分解温度在空气氛围下测得。

从表 1 中数据可以看出, 由于所有单丝料样品均具有足够高的分子量, 初始热分解温度均在  $360^\circ\text{C}$  以上, 且较为接近, 已经能够满足正常的熔融拉丝生产条件 ( $180 \sim 325^\circ\text{C}$ )<sup>1</sup>。

环境应力开裂 (ESC) 是指材料在环境因素和应力因素共同作用下发生破坏的行为, 耐环境应力开裂 (ESCR) 是评价材料使用稳定性的重要指标<sup>3</sup>。在 ESCR 测试结果方面, 各样品差别不大, 均在  $17 \sim 19$  小时范围内。其中 H5000 的 ESCR

性能略优于 HDPE1 和 HDPE2,这在一定程度上与 H5000 具有更高的密度和结晶度有关,其凝聚态结构更为致密,具有更好地抵御溶剂渗入的能力。

聚合物在受热或氧直接引发作用下,产生游离自由基的过程是热氧老化过程中的决速步骤,因此,氧化诱导期被作为评判材料耐热氧老化的重要指标<sup>4</sup>。在实际产品开发过程中,通常通过添加适当的抗氧化剂配方以改善聚合物的热氧老化性能。在氧化诱导期测试方面,各样品呈现出较大的差异,其中 H5000 具有最长的氧化诱导期,长达 49.99 min,证明 H5000 具有样品中最好的耐热氧降解能力。

### 3 客户应用

通过市场调研得知,下游生产企业普遍采用熔体纺丝法进行单丝制品的生产。其区别原料优劣的最核心依据为拉伸成丝时的稳定性,即发生断丝现象的概率大小。高品质的单丝料产品生产过程十分稳定,很少出现断丝,而较为低端的单丝料产品则更容易发生断丝现象,会严重影响生产效率<sup>5</sup>。

将产品寄送至湖北周边多家下游生产企业进行试用评价。

经生产企业反馈,H5000 经上机测试,无需调整生产参数,连续生产过程中断丝现象发生次数少,拉丝稳定性与市场上品质较为优异的丙烯共聚单丝料牌号相当,显著优于传统丁烯-1 共聚单丝料牌号。制品拉伸强度、断裂伸长率、光泽度等核心性能指标均与丙烯共聚单丝料牌号相当,符合企业对原料的需求。

### 4 结论

(1)通过对高密度聚乙烯的 MFR 和密度等关键物性参数进行协同设计,中韩石化 H5000 产品以丁烯-1 作为共聚单体,具备与市场主流丙烯共聚单丝料产品相当的力学性能和加工稳定性,能够满足市场需要。

(2)与市场主流单丝料产品相比,H5000 具有更为优异的结晶性能、耐热氧老化性能。

(3)基于 Hostalen ACP 工艺在产能规模上的优势,H5000 相比于采用日本三井 CX 工艺的 5000S 产品,在产品放量上具有更大的潜力。

### 参考文献:

- [1] 邹雪梅.高密度聚乙烯单丝料最佳生产工艺条件[J].塑料科技,2003,157(5):37-40.
- [2] 赵开步.高密度聚乙烯单丝成型技术简介[J].塑料,1986,(05):42-45.
- [3] 张鹏,朱珍珍,朱裕国,等.高密度聚乙烯的结构与性能分析[J].化工技术与开发,2021,50(09):31-33+40.
- [4] 何宇挺.高密度聚乙烯耐环境应力开裂性能研究进展[J].塑料包装,2024,34(02):1-6.
- [5] 王秋梅,曹胜先,王鹤庆.高密度聚乙烯 5000S 耐老化性能的研究[J].塑料助剂,2005,51(3):21-24.