

交联管材料专用树脂的结构调控及机理研究

吴兴月 张晋波

(中国石油兰州石化公司)

摘 要: 交联聚乙烯 (PEX) 是由线性分子结构的高密度聚乙烯 (HDPE) 交联而形成具有三维网络结构的聚乙烯, 具有优异的耐热性、耐久性、耐化学性和柔性的特点。兰州石化公司采用氯化聚乙烯专用的齐格勒-纳塔 (Z-N) 催化剂在三井油化 CX 新工艺淤浆法双釜并联工艺中, 通过调控氢气/乙烯比、丁烯/乙烯比、聚合温度和压力进行了交联聚乙烯专用树脂的工业合成。利用凝胶渗透色谱 (GPC)、核磁共振波谱法 (NMR)、激光粒度仪 (LDS) 等表征方法系统研究了聚合产物结构, 并建立熔融指数与氢气/乙烯比、丁烯/乙烯比的定量调控模型。获得了具有优异耐压性、抗拉伸断裂性能的 PEX 专用树脂, 其分子量分布和密度均达到了国外同类型树脂的水平。此次试生产过程, 明确了实现管材高交联度与良好加工性的关键结构参数, 为高性能 PEX 管专用树脂的精准生产提供了理论依据。

关键词: 高密度聚乙烯; 交联管材料; 结构调控; 熔融指数模型

前 言

交联聚乙烯 (PEX) 管材因其优异的耐热性、耐压性和抗蠕变性能, 已广泛应用于建筑排水、地暖系统、区域供热管网等领域。通常, 通过有机过氧化物交联的聚乙烯被称为 PE-Xa, 通过硅烷化合物交联的聚乙烯被称为 PE-Xb, 通过电子束照射交联的聚乙烯被称为 PE-Xc。其中 PE-Xa 与 PE-Xb、PE-Xc 相比具有更优异的物理性质, 并且可生产柔性管产品, 但缺点是生产量低^[1]。高密度聚乙烯树脂 (HDPE) 是生产 PEX 的主要原料。近年来 PE-Xa 在建筑工程中被广泛应用, 主要应用于冷热水的上水管和低温热水地板辐射采暖系统, 其机械性能高, 使用寿命长。与普通聚乙烯管材相比, PEX 管材具有卓越的电绝缘性能、冲击强度及拉伸强度, 突出的耐磨性、耐热性、耐低温性、耐老化性、耐化学药品腐蚀性, 优良的耐环境应力开裂性、耐蠕变性及尺寸稳定性, 广泛应用于化工、建筑、汽车、机械、电力及农业等行业^[2]。

PE-Xa 管材的原料有 HDPE、交联剂、主抗氧剂和副抗氧剂等。其中, HDPE 为最关键的原料, 其具有较高的相对分子质量和窄的相对分子质量分布, 且粒径集中度高。生产管材时, HDPE 与适量过氧化物、抗氧剂混合均匀, 直接加入柱塞式挤出机, 管材挤出后即完成交联。

国际上 PEX 专用树脂的核心供应商主要集中在欧美国家, 北欧化工作为全球领先的 PEX 树脂供应商, 提供 HE1878E-C2 等高性能树脂产品, 具有出色的加工性能和长期性能; 利安德巴塞尔作为欧洲大型石化企业, 在 PE 管材树脂领域拥有深厚技术积累^[3]。国内中低端 PE-Xb 树脂基本实现国产化, 而高端 PE-Xa 树脂仍依赖进口, 其核心工艺装备需进一步突破。

HDPE 分子结构的调控是实现 PEX 管高性能化与国产化的关键所在。分子量的合理分布与支链结构的精确设计, 共同决定了材料的加工窗口、交联行为及最终使用性能。分子量的提高可显著增强材料的力学性能, 如拉伸强度、抗冲击性和耐环境应力开裂性; 窄分子量分布有利于获得更均匀

的熔体流动性和稳定的成型工艺窗口，特别适用于精密挤出和交联度一致性要求高的 PE-Xa 管材生产。此外，支链结构是 HDPE 分子链拓扑结构的重要组成部分，对结晶行为、交联动力学及最终产品性能具有决定性影响。短支链主要来源于共聚单体（如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯）的引入，短支链增加了分子链的活动性，有利于交联网络的形成和均匀化。因此，通过分子结构调控的精准设计，有望突破国外技术壁垒，实现高端 PEX 专用树脂的自主可控，推动我国 PEX 管材行业的可持续发展。兰州石化公司通过对 HDPE 的分子量分布、支化度、筛分等关键参数进行调控，试生产了能应用于 PE-Xa 管材的专用树脂 PE-HD 4924P。

1 实验部分

1.1 原料

乙烯，纯度 99.9%；1-丁烯，纯度 99.0%；氮气，纯度 99.9%；氢气 95.0%；正己烷；三乙基铝溶解在正己烷溶液中，浓度配比为 50 Kg：11000 L；Z-N 催化剂溶解在正己烷溶液中，浓度配比为 1 Kg：75 L。

1.2 仪器表征方法

聚合物的分子量分布使用凝胶渗透色谱（GPC）测试，支化度使用核磁共振波谱法（NMR）测试，粒径大小采用激光粒度仪（LDS）分析，熔体质量流动速率按照 GB/T 3682—2018 测试，密度按照 GB/T 1033.2—2010 测试，表观密度按照 GB/T1636—2008 测试。拉伸屈服应力和拉伸断裂标称应变采用万能材料试验机测试。粒径分布的测定使用筛分法，将筛孔直径为 63 目、75 目、100 目、180 目、250 目、425 目的标准筛，按照孔径从小到大由下至上依次摞起，最下面为底筛，最上面为筛盖，在第一层标准筛中加入 100 g 样品，盖上筛盖，然后固定在筛分仪上，自动振动 2 分钟，筛分完成后，通过称重的方式记录下每层标准筛中得到的颗粒质量，并由此求得以质量分数表示的颗粒粒度分布。

1.3 交联聚乙烯树脂专用料制备过程

兰州石化 17 万吨 / 年高密度聚乙烯装置采用日本三井油化淤浆法乙烯聚合工艺，该生产工艺采用双釜并联，并通过加入共聚单体调整产品密度。生产使用 Z-N 催化剂为主催化剂，三乙基铝为助催化剂。

2 结果与讨论

2.1 分子量及分布

此次 PE-HD 4924P 共生产了 7 个批次，不同批次的产品与乐天 8100、LG188 的分子量分布、支化度如表 1 所示。可以看出，从 04152AX 到 04172BH 的重均分子量在 26 ~ 28 万之间、黏均分子量在 20 ~ 23 万之间，与对标的产品乐天 8100、LG188 的相近，而 04152AX 到 04172BH 的数均分子量在 3.5 ~ 4.5 万之间，明显低于对标产品乐天 8100，但是与 LG188 相近。说明 04152AX 到 04172BH 批次产品与 LG188 的分子量比较相近，而 04182BH 这批产品取样时候靠近过度料，所以重均分子量和数均分子量均明显小于其他批次。04152BX、04162AH 与 04162BH 的分子量分布相对于其他批次更小，分别为 5.9、6.4 和 6.6，与 LG188 的 6.8 比较接近。04152AX 和 04152BX 的支化度分别为 5.5 和 6.2，大于 04162AH 到 04182BH。这是因为 04152AX 和 04152BX 的密度比较低，在生产过程中，1-丁烯的加入量远大于其他批号的产品。

综上所述可以看出，此次试生产过程的 PE-HD 4924P 在分子量分布方面达到了对标国外产品的

标准。

表 1 PE-HD 4924P 不同生产批号的分子量分布

生产批号	重均分子量	数均分子量	黏均分子量	分子量分布	支化度
04152AX	262170	37007	207932	7.1	5.5
04152BX	262908	44874	211944	5.9	6.2
04162AH	270410	42147	216149	6.4	3.9
04162BH	283527	42797	226764	6.6	3.9
04172AH	270184	34293	212756	7.9	3.7
04172BH	284410	35286	222511	8.1	3.7
04182BH	205887	26019	158824	7.9	3.8
乐天 8100	275655	54401	229327	5.1	/
LG188	260652	38266	205402	6.8	/

2.2 粒径分布

在生产过程中，不同批号 PE-HD 4924P 粉料的粒径分布图如图 1 所示。可以看出，04152AX 和 04152BX 的粒径分布的集中度最高，但是平均粒径很小，趋近于最低值（合格指标为 $140 \sim 240 \mu\text{m}$ ）。04162AH 到 04172BH 平均粒径稍微大一些，在 $160 \sim 180 \mu\text{m}$ 之间，但是粒径的集中度降低了。04182BH 的平均粒径达到了 $180 \mu\text{m}$ ，但是集中度变得更低了。说明 PE-HD 4924P 在试生产过程中，随着粒径的增大，粉料的集中度会下降。在以后的生产过程可以通过对催化剂形貌大小进行优化，使产品粒径更大。或者增大循环气的风量，促进聚合反应的进行，使原料气与催化剂充分接触，以提高粒径的集中度。

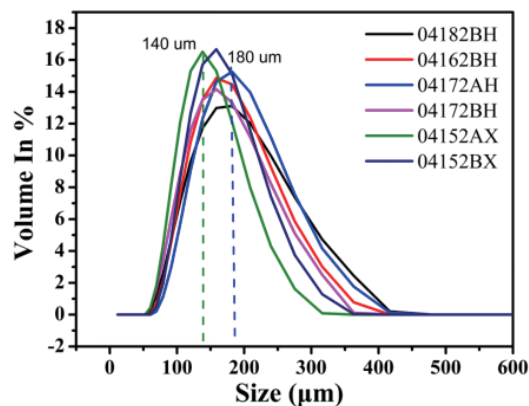


图 1 不同生产批号的 PE-HD 4924P 的粒径分析

2.3 成品分析数据

从表 2 可以看出，本次试生产的 PE-HD4924P 在前三个批次 04152AX 到 04162AX 的熔融指数和密度波动较大，未达到设定的标准值。但是在后续的生产批次中，产品的熔融指数、密度与 LG188

产品相当，但平均粒径较 LG188 细，拉伸屈服应力和拉伸断裂标称应变均低于乐天 8100 和 LG188 产品。说明 PE-HD4924P 的拉伸屈服应力和拉伸断裂标称应变还得再进行改进。

表 2 PE-HD4924P 成品分析数据

生产批号	熔 融 指 数 (g/10min)	密 度 (g/cm ³)	表观密度 (g/mL)	平均粒径 (μm)	拉伸屈服应 力 (MPa)	拉伸断裂标称 应变 (%)
04152AX	3.15	0.9395	0.45	141	22.1	644
04152BX	2.43	0.9385	0.46	143	22	650
04162AX	1.87	0.9424	0.41	146	23.9	657
04162AH	2.31	0.9470	0.42	150	23.9	662
04162BH	2.03	0.9468	0.41	153	22	652
04172AH	2.42	0.9478	0.42	162	24.1	669
04172BH	2.5	0.9469	0.41	158	24	665
04182BH	2.35	0.9473	0.41	175	23.8	660
乐天 8100	1.29	—	0.45	257	25.1	> 722
LG188	2.97	0.9480	0.46	212	25	> 722

3 生产调控计算公式的建立与验证

3.1 淤浆熔融指数和 H_2/C_2 之间的关系

本次试生产过程采用双釜并联的方式进行，聚合反应分别在 D-2201 与 D-2221 中进行。于是在试生产过程对样品的熔融指数、 H_2/C_2 进行了测试和记录，如图 2 所示。从图 2 (A、B) 可以看出，在测试第 11 个样品的时候，D-2201 与 D-2221 的 H_2/C_2 变高了，这是因为此时为了提高产品的密度，大量降低了 1-丁烯流量，导致淤浆的熔融指数从合格范围降低到了不合格的范围，因此提高了 H_2/C_2 。在后续反应中，随着 H_2/C_2 的逐渐稳定，熔融指数也趋于一个平稳值。那为什么 1-丁烯共聚单体的流量变低会导致熔融指数的下降呢？这是由于在低共聚单体浓度下，高分子量组分比例增加（聚合物分子的支链变少，高结晶部分优先增长），导致整体熔指下降。

所以在降低 1-丁烯流量的过程中，应当适当提高 H_2/C_2 ，以保证熔融指数的不变。因此在此时提高了 H_2/C_2 ，并且在后续的反应过程中，熔融指数与 H_2/C_2 经过不断的调试，逐渐达到了一个比较平稳的数值，D-2201 与 D-2221 的熔融指数均在 2.4 g/10min 上下波动， H_2/C_2 均在 0.33 上下波动。通过熔融指数与 H_2/C_2 的数据可以看出，它们不是呈简单的线性关系，熔融指数的大小同时与 H_2/C_2 、1-丁烯的浓度有关。所以通过对熔融指数 (MI)、 H_2/C_2 、丁烯 / 乙烯比 (C_4/C_2) 建立目标函数，温度稳定 ($T=80.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)。已知 MI 满足以下关系式 [4]：

$$\ln MI = A_0 + \frac{A_1}{T} + A_2 \ln [A_3 + A_4 \left(\frac{H_2}{C_2} \right) + A_5 \left(\frac{C_4}{C_2} \right)]$$

由于温度恒定，所以 $A_0 + A_1/T$ 为一个常数，令 $A_0 + A_1/T = A_1$ 。则公式可以改写为：

$$\ln MI = A_1 + A_2 \ln [A_3 + A_4 \left(\frac{H_2}{C_2} \right) + A_5 \left(\frac{C_4}{C_2} \right)]$$

利用编程工具，对该公式进行拟合，分别得到 D-2201 与 D-2221 的熔融指数稳态模型：

$$\text{D-2201: } \ln MI = 1.423 + 0.389 \ln [0.0156 + 1.12 \left(\frac{H_2}{C_2} \right) + 0.876 \left(\frac{C_4}{C_2} \right)]$$

$$\text{D-2221: } \ln MI = 1.723 + 0.399 \ln [0.0165 + 1.087 \left(\frac{H_2}{C_2} \right) + 0.912 \left(\frac{C_4}{C_2} \right)]$$

该熔融指数稳态模型适用于以三井油化 CX 新工艺淤浆法双釜并联工艺制备的高密度聚乙烯树脂，并对其在转产过程的熔融指数进行调节，也可以为下次转产 PE-HD 4924P 过程中对熔融指数的调节提供理论计算支撑。

将试生产过程中的 H_2/C_2 、 C_4/C_2 带入上述公式可以得到以下点线图（图 3）。由图 3（A）可以看出，除了第 6、7、8 样品的熔融指数与计算值差距较大之外，其余样品的熔融指数都与计算值相接近。图 3（B）的计算值与实际测试值相差比较大，这是因为在进行公式推算的时候，电脑无法提取 D-2221 的 C_4/C_2 值，所以代入的 C_4/C_2 值是 D-2201 的。这样拟合出来的熔融指数与实际测试值相差较大。但是随着后续生产过程中，熔融指数逐渐稳定，利用该公式推导出来的熔融指数也与实际测试值接近。

从 D-2201 淤浆熔融指数的实际测量值与公式预测值的比较可以看出，在初始调节阶段而这两数值比较接近。因此在下次进行 PE-HD 4924P 转产过程中，可以利用该公式对 H_2/C_2 、 C_4/C_2 进行调整，从而得到在合格范围内的熔融指数。D-2221 的熔融指数的调整也可以根据 D-2201 的调节方式进行。

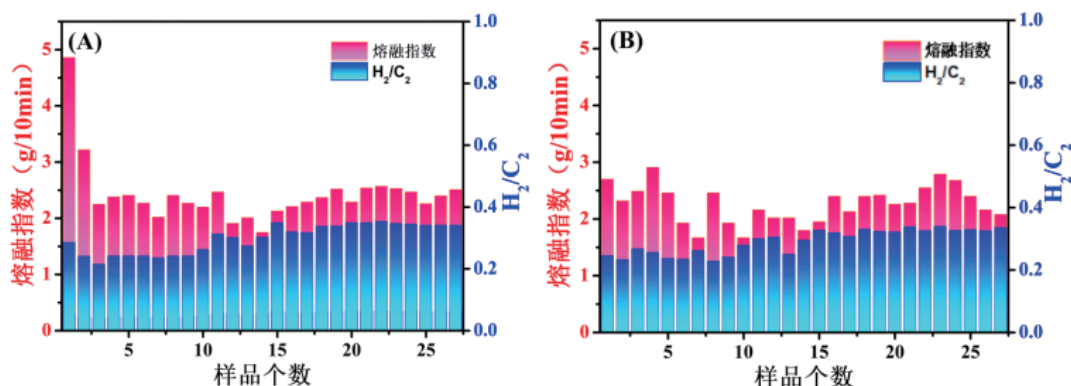


图 2（A、B）分别为 D-2201 与 D-2221 的淤浆熔融指数和 H_2/C_2

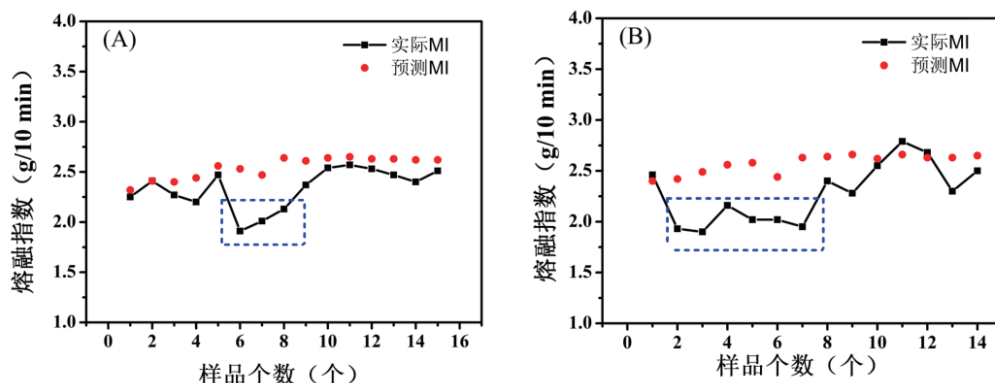


图 3（A、B）分别为 D-2201 与 D-2221 的淤浆熔融指数的实际测量值与公式预测值的比较

3.2 产品密度和 C_4/C_2 之间的关系

由图 4 (A) 可以看出, 测试样品个数在 3 ~ 21 的范围内, D-2201 的淤浆密度和丁烯 / 乙烯是成负相关的规律。并且这个规律在图 4 (B) 中也同样适用。说明在 PE-HD 4924P 生产过程中, 密度会随着共聚单体的增加而降低。因此, 可以将这些数据点进行线性拟合, 如图 5 所示。

通过对聚合釜内淤浆密度和 C_4/C_2 进行线性拟合, 可以计算出密度在标准范围内 ($0.946 \sim 0.952 \text{ g/cm}^3$) 所对应的 C_4/C_2 。D-2201 根据公式: $y=0.949-2.235x$, 可以计算出 C_4/C_2 比控制在 $0 \sim 0.00134$, 对应 1- 丁烯流量应该控制在 $0 \sim 6.03 \text{ kg/h}$ 。D-2221 根据公式: $y=0.948-1.945x$, 可以计算出丁烯 / 乙烯比控制在 $0 \sim 0.001$, 对应 1- 丁烯流量应该控制在 $0 \sim 5.0 \text{ kg/h}$ 。

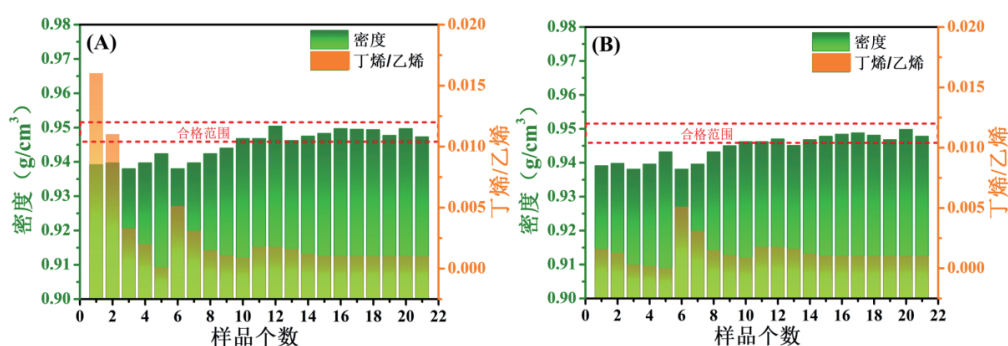


图 4 (A、B) 分别为 D-2201 与 D-2221 的淤浆密度和丁烯 / 乙烯

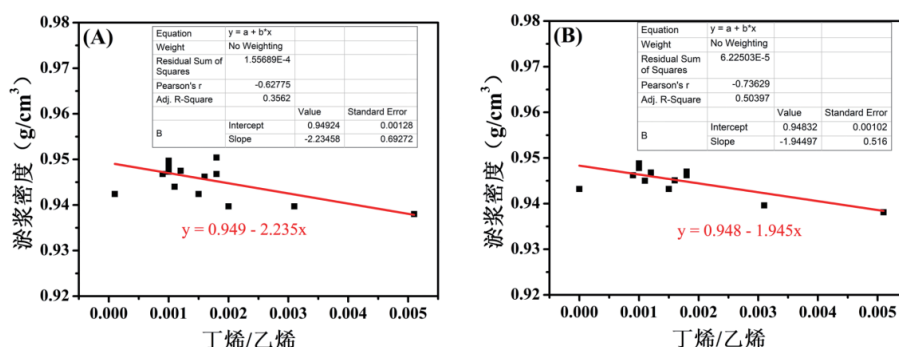


图 5 (A、B) 分别为 D-2201 与 D-2221 的淤浆密度和丁烯 / 乙烯的线性拟合

5 结 论

此次 PE-HD 4924P 的试生产过程圆满完成, 这为国内交联管材料的生产提供了一种新的技术路径与工艺方法。兰州石化公司采用双釜并联工艺所生产的高密度聚乙烯交联管材料专用树脂, 在分子量分布、熔融指数、密度以及下游厂家测试的交联度等关键性能指标上, 均已达到国外先进交联管材料专用树脂的同等水平, 目前下游厂家还在对 PE-HD 4924P 进行耐压性能测试。然而, 由于该树脂使用的是普通 Z-N 催化剂, 与国外采用茂金属催化剂的产品相比, 其拉伸屈服应力和拉伸断裂标称应变仍存在一定差距。这是我们在后续生产与工艺优化中需要重点攻克的问题。尽管如此, 该树脂的基本性能已能够满足下游客户生产交联管材的实际要求, 具备进一步推广和应用的基础。

参考文献

- [1] 李静辉. 交联聚乙烯开发应用与发展建议 [J]. 现代塑料加工应用. 2004;16(2):61-4.
- [2] 吕洁, 王健, 张利仁. 过氧化物交联 HDPE 管材专用树脂的研究 [J]. 合成树脂及塑料. 2010;27(4):9-11.
- [3] 龚方红, 李锦春, 俞强, 林明德. 交联方法对交联聚乙烯结晶行为的影响. 应用化学. 1998;15(5):31-4.
- [4] 李洁华, 朱群雄. 淤浆法高密度聚乙烯 (HDPE) 聚合过程质量模型的建立 [J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(2): 181-186.