

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.023

高分子量 PE-HD 的添加对双峰聚乙烯抗熔垂性能的影响

金裕程¹, 王璟璠², 赵世成²

(1. 中国石油天然气股份有限公司华东化工销售分公司, 上海 200122;

2. 华东理工大学化工学院, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要: 针对管材用双峰聚乙烯抗熔垂性能不足, 导致大口径厚壁管材壁厚尺寸不均的现象, 首先应用高温凝胶渗透色谱仪表征了双峰聚乙烯的平均分子量、分子量分布以及短支链分布, 对表征结果进行分析发现低分子量部分占比较大是影响双峰聚乙烯抗熔垂性能的重要原因。然后, 应用熔体流动速率(MFR)仪、微量混合流变仪、旋转流变仪等研究了高分子量高密度聚乙烯(PE-HD)添加量对双峰聚乙烯抗熔垂性能的影响, 同时研究了高分子量 PE-HD 的添加对双峰聚乙烯结晶熔融行为的影响。结果表明, 平均分子量为 80 万的 PE-HD 的少量添加就能够明显降低双峰聚乙烯的 MFR, 提高其挤出加工过程的扭矩和熔体黏度, 同时提高体系的零剪切黏度(η_0)和松弛时间(λ), 而 MFR 越低、 η_0 和 λ 越高说明双峰聚乙烯的抗熔垂性能越好, 因此实验结果表明高分子量 PE-HD 的添加能够有效改善双峰聚乙烯的抗熔垂性能。添加少量的平均分子量为 80 万的 PE-HD 会降低 PE-HD100S 的结晶峰值温度并提高其熔融峰值温度。上述研究结果能够对双峰聚乙烯的抗熔垂改性和管材应用起到一定的指导作用。

关键词: 双峰聚乙烯; 高温凝胶渗透色谱; 抗熔垂性能; 流变行为; 结晶行为

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0154-06

Effect of adding high molecular weight PE-HD on sag resistance of bimodal polyethylene

JIN Yucheng¹, WANG Jingfan², ZHAO Shicheng²

(1. PetroChina East China Chemicals Marketing Company, Shanghai 200122, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : According to the problems that the bimodal polyethylene for pipes exhibits insufficient sag resistance, leading to uneven wall thickness in large-diameter thick-walled pipes, firstly, the high-temperature gel permeation chromatography was employed to characterize average molecular weight, molecular weight distribution, and short-chain branch distribution of the bimodal polyethylene. By analyzing the characterization results, it was found that the significant proportion of low molecular weight fractions is a crucial factor affecting sag resistance of the bimodal polyethylene. Subsequently, a melt flow rate (MFR) tester, a micro compounder rheometer, and a rotational rheometer were used to investigate the effects of adding high molecular weight high density polyethylene (PE-HD) on sag resistance of the bimodal polyethylene, then the effects of the high molecular weight PE-HD on the crystallization and melting behaviors of the bimodal polyethylene were also examined. The results reveal that incorporating a small amount of PE-HD with an average molecular weight of 800 000 substantially reduces the MFR of the bimodal polyethylene. This addition increases the torque and melt viscosity during extrusion processing and enhances the zero shear viscosity (η_0) and relaxation time (λ) of the system. A lower MFR, coupled with higher η_0 and λ , indicates sag resistance of the bimodal polyethylene is improved. Consequently, the experimental results demonstrate that the addition of high molecular weight PE-HD can effectively enhance the sag resistance of the bimodal polyethylene. The incorporation of a small amount of PE-HD with an average molecular weight of 800 000 can lower the crystallization peak temperature of the bimodal polyethylene while increase its melting peak temperature. The results of above study provide valuable insights for sag resistance modification and pipe application of the bimodal polyethylene.

Keywords : bimodal polyethylene ; high-temperature gel permeation chromatography ; sag resistance ; rheological behavior ; crystallization behavior

通信作者: 赵世成, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高性能聚烯烃添加剂的设计制备及其机理和聚烯烃的反应挤出加工技术及专用料制备等
收稿日期: 2024-06-19

引用格式: 金裕程, 王璟璠, 赵世成. 高分子量 PE-HD 的添加对双峰聚乙烯抗熔垂性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 154–159.

JIN Yucheng, WANG Jingfan, ZHAO Shicheng. Effect of adding high molecular weight PE-HD on sag resistance of bimodal polyethylene [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 154–159.

双峰聚乙烯是一种由低分子量均聚物和高分子量共聚物组成的聚乙烯,具有双峰分子量分布^[1-3],其中高分子量部分可以改善其力学性能,低分子量部分改善其加工性能。因双峰聚乙烯具有良好的耐热性、耐寒性、化学稳定性、较高耐慢速裂纹增长和抗快速裂纹扩展性能以及良好的加工性能^[4-7],所以被广泛用于聚乙烯管材的生产。但由于双峰聚乙烯自身性能以及结构的原因,会导致在生产大口径聚乙烯管材时产生“熔垂效应”,即双峰聚乙烯熔体会出现在重力作用下向下流动的趋势,导致大口径管材出现壁厚不均匀的现象^[8]。“熔垂效应”严重影响了双峰聚乙烯在大口径管材方面的应用。为了深入研究“熔垂效应”,一些研究者对抗熔垂性能的表征方法进行了相关的探究,并提出了用熔体流动速率(MFR)、熔体强度、零剪切黏度以及分子间的缠结度来表征聚乙烯的抗熔垂性能^[9-11],指出MFR越小、熔体强度越大、零剪切黏度越大、分子间缠结度越高则聚乙烯的抗熔垂性能越好。同时,已经有研究通过辐照交联^[12]、超声处理^[13]等方法来提高聚乙烯的抗熔垂性能,但这些方法操作繁琐且成本较高,因此笔者通过挤出加工方式添加高分子量的高密度聚乙烯(PE-HD)来改善双峰聚乙烯的抗熔垂性能。

此外,国内对于大口径管材有较大的需求,而市场上具有良好抗熔垂性能的双峰聚乙烯多为国外公司的牌号,国内厂家生产的牌号较少。因此,基于双峰聚乙烯来制备抗熔垂聚乙烯,对于提高双峰聚乙烯的性能、拓展其应用领域、优化产业结构具有重要的意义。

笔者以吉林石化公司双峰聚乙烯(PE-HD100S)为例,首先分析了PE-HD100S的抗熔垂性能不足^[14]的原因,然后结合实验结果发现添加的高分子量PE-HD分子量过高则会导致其与PE-HD100S不能形成完全相容的均相体系^[15],因此选用分子量为80万的PE-HD(80wPE),通过双螺杆挤出机制备抗熔垂双峰聚乙烯,对改性样品的熔体强度、流变行为、结晶行为等性能进行了表征和分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD粉料:100S,分子量为双峰分布,中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司;

抗熔垂聚乙烯粒料:3490LS,分子量为双峰分

布,北欧化工公司;

80wPE粉料:LB1080,分子量为单峰分布,上海化工研究院有限公司。

1.2 主要仪器及设备

MFR仪:MI-4,德国高特福(Goettfert)公司;

旋转流变仪:MCR-302,安东帕(上海)商贸有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 3+,瑞士Mettler Toledo公司;

双螺杆挤出机:HT-32,南京橡胶机械厂有限公司;

微型注塑机:Mini+Jet+Pro,美国赛默飞世尔公司;

微量混合流变仪:Minilab,美国赛默飞世尔公司;

高温凝胶渗透色谱(GPC)仪:GPC-IR,西班牙Ploymer Char公司。

1.3 试样制备

将一定量的80wPE与PE-HD100S粉料均匀混合后加入双螺杆挤出机中,挤出机1区至8区温度分别设置为185, 190, 200, 205, 205, 205, 205, 195℃,挤出机机头温度为195℃,主机螺杆转速为300 r/min,挤出产物经水冷、切粒、烘干处理。之后将烘干后的粒料加入微型注塑机中进行注塑,选用的加热温度为230℃,注塑压力为55 MPa。其中,80wPE的质量分数分别为0.5%, 1%, 1.5%, 2%,对应样品的编号为PE-HD100S+0.5%80wPE, PE-HD100S+1%80wPE, PE-HD100S+1.5%80wPE, PE-HD100S+2%80wPE。

1.4 测试与表征

1.4.1 GPC测试

采用高温GPC仪测定样品重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)及其分子量分布(M_w/M_n),测试标准为GB/T 36214.1-2018。测试条件:采用溶剂1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB),在N₂吹扫条件下,溶解温度为150℃,测试温度为40~120℃,分析流速为1 mL/min。

1.4.2 MFR测试

按照GB/T 3682-2000进行MFR测试,测试温度为190℃,测试砝码质量为21.6 kg。

1.4.3 旋转流变仪测试

选用平行板模式,平行板的直径为25 mm,上下

平行板间距为1 mm。测试温度设定为200 °C,应变为0.1%,然后在线性黏弹区间内进行小振幅振荡剪切动态频率扫描,频率扫描范围为0.01~100 rad/s。所有测试都在氮气保护气氛中进行,以防止样品发生降解,记录复数黏度(η^*)、损耗因子($\tan\delta$)等黏弹性参数随角频率(ω)的变化。

1.4.4 DSC 测试

测试条件:30 °C开始,以20 °C/min升温到180 °C,保持5 min消除热历史;然后以20 °C/min降温到30 °C,保持5 min;再以20 °C/min升温到180 °C,保持5 min,并记录试验期间热焓变化。保护气氛为氮气,气体流量为50 mL/min。

1.4.5 微量混合流变仪测试

取样品质量4 g,在螺杆转速为150 r/min的条件下测试5 min,测量并记录扭矩随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 PE-HD100S的分子量及其短支链分布表征

应用GPC仪对PE-HD100S的平均分子量、分子量分布以及短支链分布进行了表征,结果如图1所示,其中 $\lg M$ 为重均分子量取对数, $dW/d(\lg M)$ 为各部分占总质量之比,获得的 M_n 、 M_w 及 M_w/M_n 见表1。

从图1可以看出,PE-HD100S的分子量为双峰

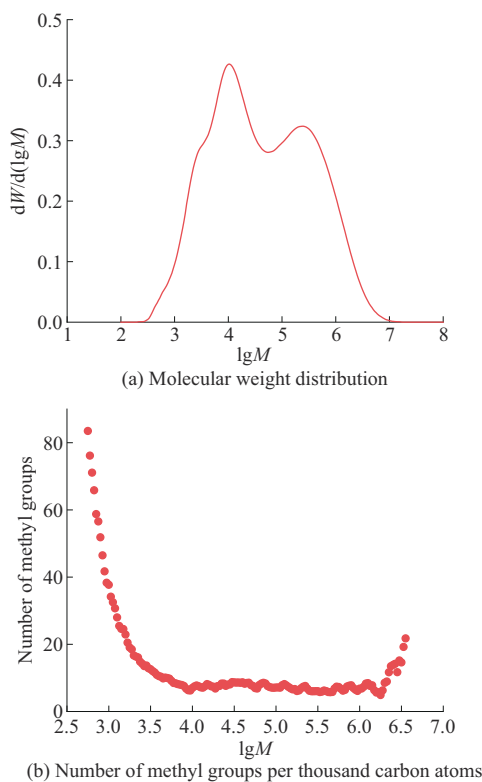


图1 PE-HD100S的GPC测试结果

Fig. 1 GPC test results of PE-HD100S

表1 PE-HD100S的平均分子量及其分布

Tab. 1 Average molecular weight and its distribution of PE-HD100S

Item	M_n	M_w	M_w/M_n
Values	7 287	273 951	37.59

分布(图1a),在较低分子量部分每千碳原子的甲基数量更多(图1b),即支链密度更大,随着分子量的增加,支链密度先下降而后基本保持不变,当分子量更大时,支链密度又有所增加。较低分子量的高支链密度对于聚乙烯的抗熔垂性能贡献较小。从表1可以看出,PE-HD100S的 M_n 和 M_w 分别为7 287和273 951, M_n 较低,说明低分子量部分所占比重较大,这可能是PE-HD100S的抗熔垂性能不足的主要原因。

2.2 PE-HD100S及其改性样品的MFR

基于前面的分析,考察了添加高分子量PE-HD(平均分子量为80万)对PE-HD100S抗熔垂性能的影响。聚合物的MFR能够在一定程度上反映出其抗熔垂性能^[16]。通过MFR仪对PE-HD100S原料以及高分子量PE-HD改性样品的MFR进行了测试表征,结果如图2所示。

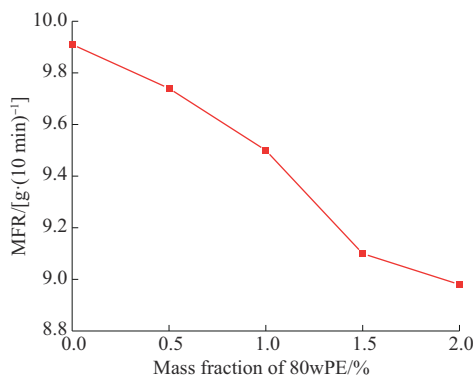


图2 80wPE添加量对PE-HD100S MFR的影响

Fig. 2 Effects of 80wPE additions on MFR of PE-HD100S

同时为了验证改性的结果,对国外的抗熔垂聚乙烯料3490LS也进行了同样的MFR测试,其结果为9.7 g/10 min。结合图2的测试结果可以看出,随着80wPE添加量的增加,PE-HD100S样品的MFR逐渐降低,当80wPE质量分数高于0.5%时,样品的MFR低于3490LS。说明添加高分子量PE-HD有助于提高PE-HD100S的抗熔垂性能。

2.3 PE-HD100S及其改性样品的挤出加工扭矩

挤出加工过程中的扭矩也能在一定程度上反映聚合物的抗熔垂性能。一般而言,聚乙烯的扭矩越高,其抗熔垂性能越好^[17]。应用微量混合流变仪考察了3490LS,PE-HD100S及其改性样品在挤出加

工过程中的扭矩变化,结果如图3所示。

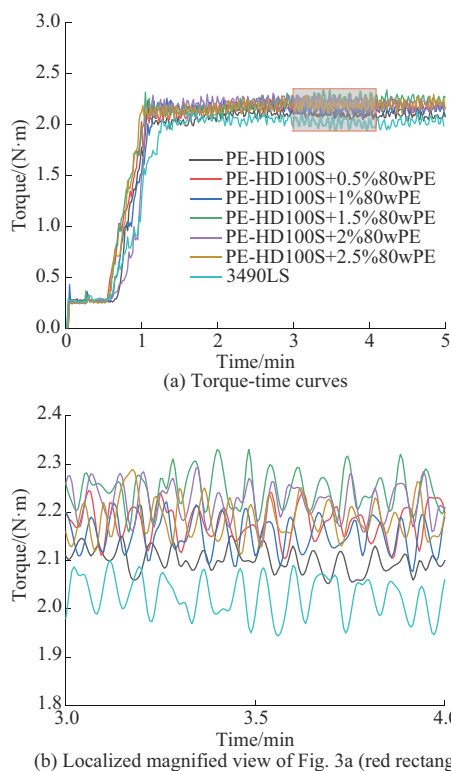


图3 3490LS,PE-HD100S 与其改性样品的挤出加工扭矩

Fig. 3 Extrusion processing torque of 3490LS,PE-HD100S and its modified samples

从图3可以看出,在添加高分子量PE-HD之后,PE-HD100S的扭矩有显著提升,并且高于3490LS的扭矩。表明在有外力剪切的作用下添加高分子量PE-HD可以提高PE-HD100S的熔体黏度,这可能是因为高分子量PE-HD的加入,提高了分子缠结程度,从而使加工扭矩增加。

2.4 PE-HD100S及其改性样品的流变行为

聚合物的流变行为能够比较精确地反映其加工性能。其中,零剪切黏度(η_0)和松弛时间(λ)能够比较精确反映聚合物的抗熔垂性能^[9-11]。应用旋转流变仪考察了3490LSH,PE-HD100S及其改性样品的流变行为,结果如图4所示。

从图4a的测试结果可以发现,在低角频率部分各实验组的 η^* 均高于PE-HD100S;从图4b的测试结果发现,在低角频率部分各实验组的 $\tan\delta$ 均低于PE-HD100S,表明相较于PE-HD100S,各组聚乙烯链中含有更多的支链。将旋转流变仪测试所得的复合黏度和角频率的数值,运用Cross方程^[18] [式(1)]进行拟合,可以计算样品的 η_0 , λ 和剪切变稀指数(n)。

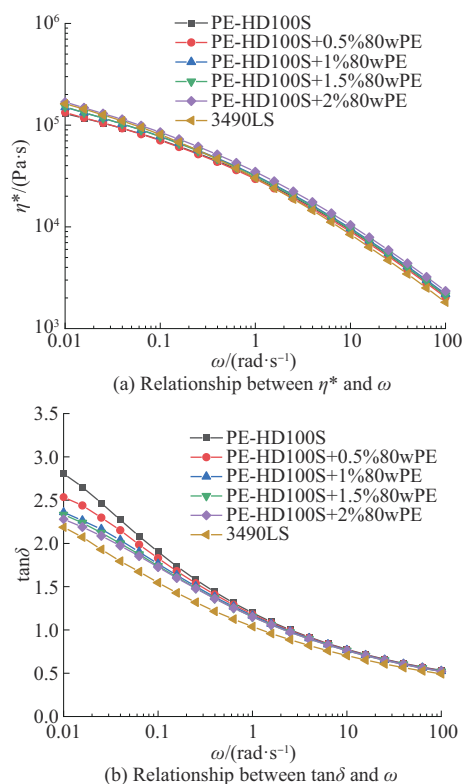


图4 3490LS,PE-HD100S 与其改性样品的流变测试结果

Fig. 4 Rheological test results of 3490LS,PE-HD100S and its modified samples

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\omega)^{1-n}]^n} \quad (1)$$

这些参数的拟合结果列于表2。

表2 3490LS,PE-HD100S 与其改性样品的流变学参数

Tab. 2 Rheological parameters of 3490LS,PE-HD100S and its modified samples

Samples	$\eta_0/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	λ/s	n
PE-HD100S	1.98×10^5	30.2	0.51
PE-HD100S+0.5%80wPE	2.13×10^5	40.0	0.50
PE-HD100S+1%80wPE	2.55×10^5	52.4	0.50
PE-HD100S+1.5%80wPE	2.62×10^5	58.1	0.50
PE-HD100S+2%80wPE	3.03×10^5	67.8	0.49
3490LS	2.69×10^5	48.4	0.51

从表2可以看出,随着高分子量PE-HD含量的增加,PE-HD100S的 η_0 和 λ 都有了显著提高。其中,当80wPE质量分数为2%时, η_0 从PE-HD100S的 $1.98 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 提高到 $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, λ 从30.2 s提高到67.8 s,并且样品的 η_0 和 λ 均高于3490LS。 n 值基本保持不变,表明在实验过程中降解反应对各组样品的性能影响基本相同,可以排除测试过程中降解反应对测试结果的影响。综上表明,添加高分子量PE-HD能够改善PE-HD100S的抗熔垂性能。

2.5 PE-HD100S及其改性样品的结晶熔融行为

添加高分子量PE-HD将对HDEP100S的结晶熔融行为产生影响。应用DSC对添加不同含量的高分子PE-HD的复合物的结晶熔融行为进行了表征,结果如图5所示。

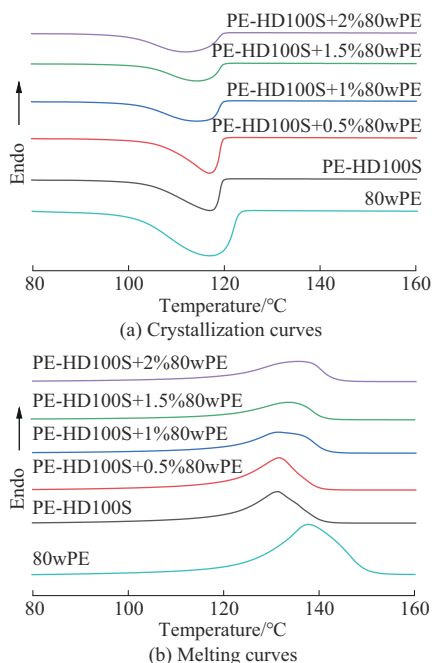


图5 PE-HD100S, 80wPE及两者共混后的DSC测试结果

Fig. 5 DSC test results of PE-HD100S, 80wPE and their blends

从图5a可以看出,高分子量PE-HD的结晶峰值温度与PE-HD100S相近,高分子量PE-HD的添加略微降低了PE-HD100S的结晶峰值温度,并且随着高分子量PE-HD含量的增加,降低幅度逐渐增大,说明高分子量PE-HD的添加阻碍了PE-HD100S的成核结晶。从图5b可以看出,高分子量PE-HD的添加略微提高了PE-HD100S的熔融峰值温度,并且随着高分子量PE-HD添加量的增加,PE-HD100S体系的熔融峰值温度也会逐渐提高。这可能是由于高分子量PE-HD拥有更厚的片晶结构,其熔融温度明显高于PE-HD100S的熔融温度所致。

3 结论

表征了吉林石化公司的PE-HD100S的平均分子量、分子量分布以及短支链分布,分析了其抗熔垂性能不足的原因。然后应用MFR仪、混合流变仪、旋转流变仪、DSC仪研究了高分子量PE-HD的添加对PE-HD100S抗熔垂性能以及熔融结晶行为的影响。得到的结论如下。

(1)具有双峰分布的PE-HD100S低分子量部分所占比重较大,这可能是PE-HD100S的抗熔垂性能

不足的主要原因。

(2)添加少量的高分子量PE-HD可以明显降低PE-HD100S的MFR,大幅提高PE-HD100S的扭矩,显著提高PE-HD100S的零剪切黏度和松弛时间。说明少量的高分子量PE-HD的添加可以改善PE-HD100S的抗熔垂性能,这可能是高分子量PE-HD的添加使得PE-HD100S体系的缠结程度提高所致。

(3)少量高分子量PE-HD的添加阻碍了PE-HD100S的成核结晶,导致体系结晶温度略有降低;同时由于高分子量PE-HD的熔融温度较高,导致其添加后PE-HD100S体系的熔融温度也相应提高。

参考文献

- [1] SONG S J, WU P Y, YE M X, et al. Effect of small amount of ultra-high molecular weight component on the crystallization behaviors of bimodal high density polyethylene[J]. Polymer, 2008, 49(12): 2 964–2 973.
- [2] ROLAND S. Critical review of the molecular topology of semi-crystalline polymers: The origin and assessment of inter-crystalline tie molecules and chain entanglements[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43: 1 729–1 748.
- [3] BOHM L L. The ethylene polymerization with ziegler catalysts: Fifty years after the discovery[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2003, 42: 5 010–5 030.
- [4] 李鹤延, 翟昌休, 党新茹, 等. 环管双峰聚乙烯工艺及其催化剂的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2023, 35(6): 56–59.
LI Heyan, ZHAI Changxiu, DANG Xinru, et al. Research progress of process and catalysts for bimodal polyethylene in ring pipe [J]. Modern Plastics Processing and Application, 2023, 35(6): 56–59.
- [5] 张强. 硬脂酸钙与硬脂酸锌对双峰HDPE MFR测试值的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2022, 39(6): 26–29.
ZHANG Qiang. Effect of CaSt and ZnSt on melt flow rate measurement of bimodal HDPE[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(6): 26–29.
- [6] 姜妞, 徐梓航, 胡跃鑫, 等. 相对分子量分布对双峰聚乙烯薄膜树脂性能的影响[J]. 中国塑料, 2019, 33(11): 12–17.
JIANG Niu, XU Zihang, HU Yuexin, et al. Effect of molecular weight distribution on properties of bimodal polyethylene resin for films[J]. China Plastics, 2019, 33(11): 12–17.
- [7] 屈晓峰, 王长全, 韩向艳. 相对分子量分布对双峰聚乙烯薄膜树脂等温结晶动力学的影响[J]. 中国塑料, 2018, 32(2): 44–48.
QU Xiaofeng, WANG Changquan, HAN Xiangyan. Effect of molecular weight distribution on isothermal crystallization kinetics of bimodal polyethylene resin for films[J]. China Plastics, 2018, 32(2): 44–48.
- [8] DESLAURIER P J, MCDANIE M P, ROHLFING D C, et al. A comparative study of multimodal vs. bimodal polyethylene pipe resins for PE-100 applications[J]. Polymer Engineering and

- Science, 2005, 45(9):1 203–1 213.
- [9] 郑先伟, 遵倩, 周平, 等. 大口径PE管道用材料结构与性能的研究[J]. 化工管理, 2020(16):90–91.
- ZHENG Xianwei, ZUN Qian, ZHOU Ping, et al. Research on the structure and properties of materials for large diameter PE pipes[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(16):90–91.
- [10] 徐兰芳. 核电厂用大口径高强度聚乙烯管材研制[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2021.
- XU Lanfang. Research of large-diameter polyethylene pipes with high-strength for nuclear power plants[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2021.
- [11] 周浩, 蒋斌波, 钟峰, 等. 一种具有抗熔垂性能的聚乙烯树脂及其制备和应用:CN114426718A[P]. 2022-05-03.
- ZHOU Hao, JIANG Binbo, ZHONG Feng, et al. A polyethylene resin with anti melt sag performance and its preparation and application:CN114426718A[P]. 2022-05-03.
- [12] SONG C, EDWARD P, LEWIS P. Improving processability of polyethylenes by radiation-induced long chain branching[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78:563–566.
- [13] 宋敏驹, 何雪莲, 刘柏平. 超声波与引发剂结合制备高熔体强度聚乙烯[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(1):32–36.
- SONG Minju, HE Xuelian, LIU Baiping. Preparation of high-melt-strength polyethylene through ultrasonic irradiation wave treatment plus radial initiator[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(1):32–36.
- [14] 石俊学. 大口径低熔垂管材专用料开发和加工应用[J]. 弹性体, 2014, 24(5):20–23.
- SHI Junxue. Development and processing application of the low sag large-diameter pipe special resin[J]. China Elastomerics, 2014, 24(5):20–23.
- [15] 林治涛, 林雪. 超高分子量聚乙烯与高密度聚乙烯共混板材制备工艺研究[J]. 山东化工, 2022, 51(24):33–35.
- LIN Zhitao, LIN Xue. Study on preparation process of ultra high molecular weight polyethylene and high-density polyethylene blend plate[J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(24):33–35.
- [16] 王跃平, 郭玉初, 高凌雁, 等. 双峰PE100级管材专用树脂的结构与性能[J]. 合成树脂及塑料, 2023, 40(5):46–50.
- WANG Yueping, GUO Yuchu, GAO Lingyan, et al. Structure and properties of bimodal PE100 pipe specialty[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2023, 40(5):46–50.
- [17] JOY J C, JOSÉ A A C, MARIA A P, et al. Chain entanglements and mechanical behavior of high density polyethylene[J]. Journal of Engineering Material and Technology, 2010, 132(1). DOI: 10.1115/1.4000220.
- [18] PANKAJ A, MILENA H A S, SHIRLEY N C, et al. Rheological properties of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene and high-density polyethylene/low-density polyethylene blends[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79:2 321–2 343.