

高密度聚乙烯反应影响因素及控制路径

刘佳伟

(中石化英力士(天津)石化有限公司, 天津 300450)

摘要 高密度聚乙烯(HDPE)具备结晶度高、力学性能优异、化学稳定性强等特性,在多个领域应用广泛。其聚合反应复杂,受多重因素影响,这些因素共同决定了产物的关键性能。本文深入剖析了各影响因素的作用机制,并结合理论研究提出了优化催化剂体系、精准调控反应条件、严格控制原料纯度、优化反应体系的控制路径,旨在为HDPE的工业化生产提供参考。

关键词 高密度聚乙烯; 聚合反应; 催化剂体系; 反应条件; 原料纯度

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.12.036

0 引言

高密度聚乙烯是通过乙烯单体在催化剂的作用之下完成聚合操作而形成的,它的分子结构当中所含有的支链数量是比较低的,其结晶度通常处于70%~90%的区间范围之内,而且它的密度则是在 $0.940 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 这个范围浮动。与低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)相比,HDPE在拉伸强度、刚性、耐热性还有耐化学腐蚀性等诸多方面都有着更为优异的表现,并且拥有不错的加工成型性能,在合成树脂这一行业当中,它无论是生产规模还是应用范围都稳稳地占据着靠前的位置。

HDPE的聚合反应包含单体活化、链引发、链增长、链转移以及链终止等诸多环节,反应的稳定性和可控性同产品的性能紧密相关。在工业化的生产进程中,淤浆法、溶液法以及气相法均属于常用聚合工艺,并且都需要对反应参数加以严格把控^[1]。近些年来,随着催化剂技术的更新换代以及聚合工艺的不断优化,HDPE朝着高性能、专用化的方向不断发展。本文针对影响HDPE聚合反应的各项因素展开系统梳理,对其作用机制展开深入剖析,并且提出具有针对性的控制策略,以此为聚合反应的精准调控提供相应依据,进而推动产业实现高质量的发展。

1 高密度聚乙烯聚合反应基本原理

HDPE的聚合反应主要存在配位聚合以及自由基聚合这两种方式。在工业生产的范畴当中,超过90%的情况都是采用配位聚合工艺。在配位聚合的具体过程中,催化剂与助催化剂相互之间产生作用,进而形成活性中心,乙烯单体所具有的双键会和这个活性中心进行

配位活化操作,接着依靠插入反应达成链的增长目的。典型的催化剂体系包含齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂、铬系催化剂等。Ziegler-Natta催化剂使用较为普遍,主要以钛系为主。铬系催化剂也是重要的配位聚合催化剂,常见的有硅胶负载的氧化铬催化剂等。在聚合反应中,铬系催化剂具有独特的活性中心结构,其活性中心能够在反应过程中保持相对稳定,对乙烯单体的插入具有较好的定向性,能有效控制产物分子链的线性结构,减少支链的生成,从而使HDPE具有较高的结晶度和密度。

自由基聚合得在高温高压条件下才能够开展,借助引发剂的分解来产生自由基,以此引发聚合反应的发生。不过因为其反应条件颇为苛刻,并且产物所含的支链含量相对较高,所以仅仅只是应用于部分特殊规格HDPE的生产环节当中^[2]。HDPE聚合反应最为关键之处就在于线性链结构的形成,而支链含量较低这一情况恰恰是其具备高密度以及高结晶度的本质原因所在。

2 高密度聚乙烯反应的主要影响因素及作用机制

2.1 催化剂体系

催化剂体系在HDPE聚合反应当中占据着极为关键的地位,其对反应活性、定向性、链增长以及终止速率均有决定性的影响,而这些因素又会进一步作用于产物的微观结构与宏观性能方面。具体来讲,其影响主要表现在主催化剂类型、助催化剂用量及其配比情况以及催化剂活性等诸多方面。

不同类型主催化剂的活性中心结构、催化活性以及定向性存在明显区别。Ziegler-Natta催化剂使用较为普遍,在以 TiCl_4 作为主催化剂的情况下,其活性不

作者简介:刘佳伟(1999-),男,本科,助理工程师,研究方向:材料化学。

算高, 所需助催化剂的量较多, 而负载型钛系催化剂活性有所提高, 而且可对支链含量加以控制。铬系催化剂活性中心稳定, 在高温下活性保持较好, 对乙烯单体插入定向性高, 能有效控制产物分子链结构, 减少支链, 使 HDPE 结晶度和密度较高。但其制备复杂, 对反应条件要求苛刻, 需精确控制温度、压力和助催化剂用量等。助催化剂的关键作用在于活化主催化剂, 进而形成稳定的活性中心, 还能对活性中心的数量以及活性加以调节。在工业领域, 烷基铝化合物常常被当作助催化剂来使用, 其具体的用量以及和主催化剂的配比情况, 会对催化效率以及产物性能产生颇为重要的影响^[3]。要是助催化剂的用量不够, 那么就会使得催化活性有所下降, 反应速率变缓, 产物分子量也会处于偏低的水平; 而倘若用量过多, 又会变成链转移剂, 致使产物分子量降低, 与此同时还会增加成本并且引入杂质。

催化剂活性对反应速率以及生产效率有着直接的影响, 它会受到制备工艺、载体性质、杂质含量等诸多因素的作用。就负载型催化剂而言, 其载体的比表面积越大, 那么该催化剂的分散性就会越好, 活性中心的数量也会更多, 进而其活性也就越高。然而, 在反应体系当中存在的杂质, 是会与活性中心相结合的, 如此一来便会导致催化剂出现失活的情况。

2.2 反应条件

反应条件, 如温度、压力以及反应时间这些方面, 会对反应动力学速率产生影响, 进而对产物性能起到调控作用, 并且不同的聚合工艺其最优条件也会存在差异。

反应温度属于一个颇为敏感的因素, 其对于催化活性、链反应速率以及链转移速率皆会产生相应的影响。在特定的一个温度区间范围当中(这个范围通常是在 60 ~ 110 °C 之间), 当温度出现升高的情况时, 催化活性便会得到一定程度的提升, 链引发以及增长的速率也会变得更快, 然而与此链转移以及终止的速率同样会加快, 如此一来便致使产物的分子量有所降低, 分布情况变得更为宽泛, 并且支链的含量也会增加, 结晶度也随之出现下降的情况^[4]。

反应压力这一因素会对乙烯单体的浓度以及活性中心的数量产生影响, 而这种影响又会进一步作用于反应速率以及产物性能方面。在某个特定的压力区间范围之内(一般而言这个范围是 0.1 ~ 5 MPa), 当压力出现升高的情况时, 乙烯单体的浓度就会有所增加, 与此链增长的速率也会变快, 产物的分子量则会有略微上升的情况; 然而, 要是压力过高的话, 就会使得反应速率变得过快, 放热的情况也会十分剧烈,

如此一来就很难对温度加以控制了, 这不仅会让设备的负荷增大, 还会导致成本有所增加, 除此之外, 还会致使产物的支链含量增多。不同的聚合工艺对应的压力范围各不相同, 其中淤浆法所对应的压力范围是 0.5 ~ 1.5 MPa, 气相法大约是 2 MPa 左右, 溶液法则处于 4 ~ 5 MPa 这个区间, 传统的自由基聚合法则需要较高的压力(其范围大概是 100 ~ 300 MPa)。

反应时间对乙烯单体的转化率以及产物分子量皆会产生影响。在反应刚开始的时候, 单体转化率还有产物分子量都会随着反应时间的不断延长而呈现出增长的态势。等到反应推进到某个特定阶段之后, 单体转化率便逐渐趋于稳定状态, 此时产物分子量也会达到其峰值水平。要是再继续把反应时间拉长, 那么产物分子量就会出现一定程度的下降情况, 甚至还有可能致使产物发生降解现象。在工业生产的实际操作当中, 反应时间一般都会被控制在 1 ~ 5 个小时的范围之内, 以此来保证单体转化率能够达到 90% 以上的程度。

2.3 原料纯度

原料主要是乙烯单体, 其中的水分、氧气、二氧化碳、乙炔、丙烯、甲烷等杂质都会对聚合反应产生不利影响。水分和氧气会破坏活性中心, 致使催化剂失去活性, 引发链终止反应; 二氧化碳会抑制链增长反应, 引入杂质; 乙炔会优先与活性中心结合, 形成支链结构, 使催化剂迅速失活; 丙烯等 α -烯烃杂质会改变产物分子结构, 降低 HDPE 的密度和结晶度。在工业生产中, 要求乙烯单体纯度不低于 99.9%, 水分含量不超过 10 ppm, 氧气含量不超过 5 ppm, 乙炔含量不超过 1 ppm。

2.4 反应体系环境

在淤浆法和溶液法聚合工艺中, 反应体系环境会对反应进程和产物性能产生影响。

溶剂以及分散剂在反应过程当中占据着极为关键的地位。就淤浆法而言, 其中所使用的溶剂能够促使催化剂还有产物实现均匀的分散状态; 而在溶液法中, 溶剂会将乙烯单体以及 HDPE 产物溶解掉, 进而形成一个均相的反应体系。溶剂自身的纯度、所具备的极性以及其沸点这些因素, 会对反应的稳定性以及产物的性能产生影响作用, 并且溶剂里存在的杂质还极有可能致使催化剂出现失活的情况。

链转移剂在产物分子量以及分布的调控方面有着重要作用, 在工业领域当中, 常常会选用氢气作为链转移剂。当氢气的用量有所增加的时候, 链转移反应的速率便会随之加快, 进而使得产物的分子量出现降低的情况; 而倘若氢气的用量减少, 那么产物的分子

量就会相应地增加。不仅如此,氢气还能够对催化活性起到提升的作用,然而要是用量过多的话,就会致使产物分子量的分布变得较为狭窄。除了氢气之外,有一些有机化合物同样是可以充当链转移剂的,不过其效果相较于氢气而言就没有那么明显了。在淤浆法的生产流程当中,只要加入少量的氢气,便可以对产物的分子量加以控制^[5]。

3 高密度聚乙烯反应的控制路径

3.1 优化催化剂体系,提升催化性能

要依据目标产品所具备的性能要求来挑选合适的主催化剂类型。就通用型HDPE产品而言,可以选择负载型Ziegler-Natta催化剂。对于一些对结晶度和密度要求较高,且需要在较高温度下进行聚合反应的产品,可考虑选用铬系催化剂。同时,要不断研发新型的铬系催化剂,改进其制备工艺,降低制备难度和成本,提高其催化性能的稳定性。除此之外,还可以借助对催化剂加以改性的途径,以此来促使它的性能得以进一步提升。

依据主催化剂所属类型来精准地对助催化剂与主催化剂的摩尔比加以调控,要使主催化剂得到充分的活化,同时要防止助催化剂出现过量的情况。例如:在Ziegler-Natta催化剂体系当中,需要将三乙基铝与TiCl₄的摩尔比控制在10~50的范围之内。除此之外,还可以通过添加催化剂调节剂的方式来对活性中心的数量以及活性实施调控。

为了降低催化剂出现失活的情况,需要对反应体系里的杂质含量加以严格把控,同时对催化剂的加入方式予以优化,并且挑选出适宜的反应温度以及压力,倘若有必要的话,还可以在反应体系当中适量地加入一些催化剂、稳定剂。

3.2 精准调控反应条件,优化反应动力学

采用分段控温的办法,依据反应的具体进程来对温度加以调控,并且配备上高效的换热设备,以便能够及时地将反应过程中所产生的热量移除掉,进而维持温度的稳定状态。不同的聚合工艺都必须严格依照与之相适宜的温度范围来操作。

采用恒压控制的策略,依照聚合工艺以及目标产品的性能来设定合适的压力,凭借对乙烯单体进料速率的调节来保持压力处于稳定状态,同时定期检查反应设备的密封性能。

依据反应温度、压力以及催化剂活性来确定最为适宜的反应时间,并且凭借在线监测乙烯单体转化率与产物分子量的方式对反应时间展开动态调节,在工业生产的实际操作当中可以运用在线检测技术。

3.3 严格控制原料纯度,保障反应稳定

对乙烯单体展开多级提纯方面的处理工作,要使其纯度能够契合相关要求,还需定期针对原料纯度予以检测,并且建立质量追溯体系。

采用密封式的储存以及输送设备,能够防止原料和空气、水分有所接触。并且要定期针对储存设备展开清洗与干燥工作,同时也要定期对输送管道进行吹扫操作,在整个输送的过程当中还需采用惰性气体来给予保护。

3.4 优化反应体系,提升反应可控性

选用高纯度且具备适宜极性与沸点的溶剂以及分散剂,对其用量予以严格把控,同时要对溶剂实施回收利用方面的相关操作。

采用氢气当作主要的链转移剂,依据目标产物所具有的分子量来对氢气的用量加以精准调控,构建相应的关联模型,对反应进程当中的氢气浓度予以监测,并且要动态地调整进料的速率,在有必要的时候还可以与少量的辅助链转移剂相互搭配使用。

定期对反应设备展开清洗工作,对于辅助原料要严格实施提纯操作,在反应进行的过程中采用惰性气体作为保护手段,并且强化在线监测举措。

4 结束语

高密度聚乙烯的聚合反应受到催化剂体系、反应条件、原料纯度以及反应体系环境四大类因素的协同影响,这些因素共同决定了产品的性能和生产效率。本文提出的控制路径,包括优化催化剂体系、精准调控反应条件、严格控制原料纯度以及优化反应体系环境,能够实现反应的稳定可控,提升产品质量的稳定性,并降低生产成本。未来,HDPE反应控制技术将朝着精准化、智能化、绿色化的方向发展。

参考文献:

- [1] 段钰.高密度聚乙烯聚合反应器外部冷却系统管道设计要点[J].上海塑料,2025,53(03):53-57.
- [2] 刘志强,朱维权,刘晓亮.高密度聚乙烯生产工艺对比[J].化工设计通讯,2025,51(03):27-29.
- [3] 曾少敏,田奇超,解利军,等.高密度聚乙烯装置系统结块的原因分析及优化措施[J].石化技术与应用,2024,42(04):279-282.
- [4] 范殿钊.负载金属催化剂催化共热解微藻与高密度聚乙烯制备富烃生物油的研究[D].南宁:广西大学,2023.
- [5] 邢国伟.三峰高密度聚乙烯的合成及其管材料的制备与工艺研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2023.