

线性低密度聚乙烯加工与应用

专 集

河北省塑料工业科技情报站翻印

一九八六年十一月

目 录

1. LLDPE树脂的合成及其性能 **李保华** (1)
2. LLDPE的加工及其应用 **徐晓和** (1)
3. 加入专用母料吹塑纯LLDPE薄膜的研究
夏肇枫、王荣和 (56)
4. LLDPE应用于塑料编织利弊概述 杜方朝 (73)
5. 用得力'(DOWLEX) LLDPE树脂生产扁
丝、撕裂捆扎绳、网眼袋等产品情况总
结 福州三塑 (76)
6. LLDPE吹膜试验小结 上海楚膜厂 (90)
7. LLDPE在交联发皂方面的初步试验情况
..... 天津三塑、天津塑料公司 (97)
8. LLDPE在吹塑中空器皿上的应用 广州永前
塑料厂 (109)
9. 用LLDPE挤管的试验 广州冠华塑料厂 (116)
10. 用LLDPE与HDPE共混生产洗衣机内桶
的试验 广州冠华塑料厂 (123)
- 附: 部份国外LLDPE树脂牌号选 (130)

LLDPE树脂的合成及其性能

李铁红(上海石化总厂塑料厂)

一.前言

LLDPE树脂由于生产工艺采用高效催化剂。在低温低压下，乙烯与 α -烯烃进行共聚而制得。其物理机械性能同共聚单体的种类有着密切的关系。由于共聚单体的不同，其冲击强度、撕裂强度、抗张强度、刺穿强度和耐环境应力性也有较大的不同，但一般都优于高压聚乙烯，所以近几年来得到迅速地发展。详见表一。

表一 LLDPE和LDPE树脂的发展趋势

	1981年		1983年		1985年		1990年	
	1000吨	%	1000吨	%	1000吨	%	1000吨	%
西欧								
LLDPE	150	4	220	6	450	12	1000	24
LDPE	3490	96	3750	94	3430	88	3200	76
合计	3640		3970		3880		4200	
日本								
LLDPE	21	2	60	6	240	24	410	37
LDPE	948	98	900	94	775	76	705	63
合计	969		960		1015			
美国:								
LLDPE	660	22	845	26	1015	30	1875	47
LDPE	2315	78	2395	24	2340	70	2135	53
合计	2975		3240		3355		4110	

LLDPE树脂的生产工艺主要有气相法、淤浆法和溶液法三种。气相法以美国联合碳化物公司的流化床反应田为代表。采用丁烯-1和乙烯-1作为共聚单体，熔融指数的范围为0.05~100克/10分，密度为0.915~0.970克/厘米³。在牌号中的最后一个字母有"H"，说明已烯-1作为共聚单体。采用此工艺的还有BP化学公司、Exxon公司和日本三菱油化公司等。

淤浆法以美国菲利普公司的环管式反应田为代表。溶剂为异丁烷，乙烯-1为共聚单体，主要生产中等、高密度的聚乙烯，共密度为0.930~0.970克/厘米³，如已烯-1加入另增加可生产LLDPE树脂。但由于生产工艺所致，密度在0.930克/厘米³以下的牌号不多。采用此工艺还有三井东压公司等。

溶液法以加拿大杜邦公司的釜式反应田的代表。溶剂为环己烷，丁烯-1~辛烯-1为共聚单体。共熔融指数为0.15~200克/10分，密度为0.918~0.970克/厘米³。由于有溶剂回收系统，所以工艺流程较长。采用此工艺还有美国杜邦公司、道化等公司和荷兰DSM公司等。

中高压法以法国旭化等公司的釜式反应田为代表。共共聚单体为丁烯-1。采用此工艺的还有USI(釜式)、Exxon/Dait公司(管式)和日本住友化学公司等。

LLDPE树脂由于生产工艺和共聚单体的不同，其性能也有较大的差异，详见表二。

表二 三树脂的机械性能

	美国 道化学公司 Dowlex 2045	美国 西奥公司 IET ZEX 2021K	法国 石化公司 CDF 290	加拿大 杜邦公司 Du Pont 11P	英国 壳牌公司 Shell
生产工艺	溶液法	溶液法	中高压法	溶液法	溶液法
共聚单体	辛烯 —1	4-甲基戊烯-1	丁烯 —1	丁烯 —1	丁烯 —1
熔融指数(克/10分)	1.0	2.1	1.0	0.7	—
密度(克/厘米 ³)	0.92	0.92	0.919	0.919	—
加工温度(°C)	180~190	165~175	180~190	200~210	170~180
驱动马力(匹)	13.5	13	12.4	12	15
挤出压力(公斤/厘米 ²)	24.0	20.0	22.7	22.0	28.5
挤出产量(公斤/时)	5.9	5.5	5.4	5.6	5.3
撕裂强度纵向(克)	2.5	2.0	1.24	1.52	1.53
纵向	1.8	1.7	0.54	0.23	0.5
落镖冲击(克)	128	139	69	50	51.5

续

4.

	美国 道化学公司 DOWLEX 2045	美国 尤西埃公司 ULTZEX 2021L	英国 化化学公司 CDF 1290	加舒大 杜邦公司 Du Pont 11P	美国 石油化学公司 Exxon
屈服强度 横向 (PSI)	1681	1453	1261	1486	1523
屈服强度 纵向	1611	1206	1153	1453	1285
抗张强度 横向 (PSI)	5492	3470	3552	3140	4682
抗张强度 纵向	6168	3438	4121	6491	4374
延伸率 (%)	737	620	683	625	662
45° 冲击	43	52	67	62	53
热膨胀 (%)	15.3	12.8	7.2	7.9	11.7

注：薄膜加工吹胀比2.3 薄膜厚度30μ

螺杆转速30~34rpm

从上表中可以看出，当产量基本接近的情况下，溶液法的加工温度较高，但气相法的加工压力和螺杆驱动马力较高，其加工温度较低。

采用辛烯-1作为共聚单体的LLDPE树脂，其撕裂强度、冲击强度、抗张强度、屈服强度和延伸率较好，而透明度较差。采用4-甲基戊烯-1作为共聚单体的LLDPE树脂，其撕裂强度、冲击强度和抗张强度和屈服强度较好。而采用丁烯-1作为共聚单体的LLDPE树脂其抗张强度较好，而撕裂强度和冲击强度较差。

由于LLDPE树脂的性能优异，其产量也不断增加，应用范围也在不断扩大，详见表三。

表三 美国和加拿大在1983年
LDPE和LLDPE的消耗量(1000吨)

用	LDPE	LLDPE
挤出:		
涂层	230	—
薄膜(0.3mm以下)	1204	591(73.6%)
管材	13	23(2.9%)
线材	9	2(0.2%)
电线电缆	35	75(9.3%)
其他挤出材料	23	—
注塑模塑	202	68(8.5%)
中空成型	17	3(0.4%)
回转成型	2	41(5.1%)
合计	1735	803(100%)

LLDPE 树脂由于分子量分布狭窄，对多层复合材料应用方面的研究还未突破，同 LDPE 树脂一样，大量地使用在薄膜和注塑模塑产品方面，不同的方面是电线电缆和回转成型产品得到迅速发展。

LLDPE 树脂由于共聚单体的不同，其价格也不一样，辛烯-1 要比丁烯-1 贵，但由于辛烯-1 作共聚单体的 LLDPE 产品强度大，加工薄膜的厚度比丁烯-1 作为共聚单体的 LLDPE 来得薄，制成薄膜袋的数目多，所以出厂价格几乎相同，详见表四。

从表四 中可以看出，辛烯-1 作为共聚单体的 LLDPE 树脂比丁烯-1 要贵 US\$132，但加工过程中可生产微薄薄膜，所以使用面积大，制袋只收多，价格接近。

表四

辛烯-1和丁烯-1作共聚单体的LLDPE价格比较

项	目	辛烯-1作共聚单体的LLDPE树脂	丁烯-1作共聚单体的LLDPE树脂
产量	kg/h	250	227
树脂价格	US\$/kg		
A 20% LDP	\$0.893		
B 80% LDP	\$0.959	0.9458	0.8402
每小时成本		\$236	\$191
单位产量			
每15,88kg制袋	100只	15.74m	14.29m
密封价格	\$23.74/1000只	\$373.67/h	\$328.67/h
总金额	\$/h	\$37.67	\$137.67

二. 不同共聚单体的LLDPE与LDPE性能比较

LLDPE树脂与LDPE树脂性能对比中值得注意的是丁烯-1作为共聚单体的

. 8 .

LLDPE 树脂制成同样厚度的薄膜其落镖冲击强度还低于 LDPE 树脂, 这是用户值得注意的问题, 详见表五。

表五 不同共聚单体的 LLDPE 与 LDPE 性能比较

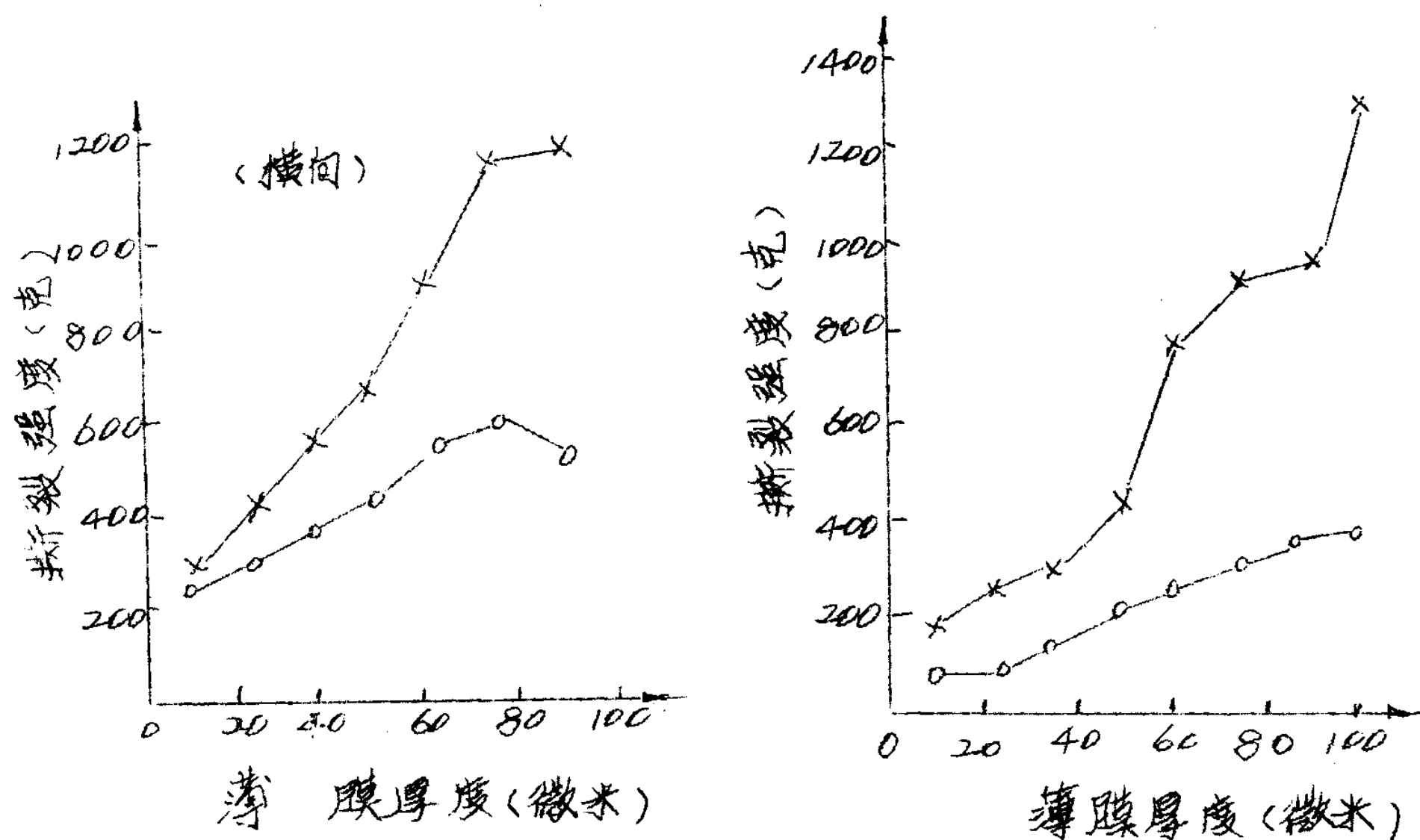
项 目	辛烯-1 作为共聚单体的 LLDPE	丁烯-1 作为共聚单体的 LLDPE	LDPE
熔融指数 (克/10分)	1.0	1.0	0.25
密度 (克/厘米 ³)	0.920	0.919	0.920
落镖冲击强度 (克)	260	155	190
埃尔门多夫撕裂强度 (克)			
纵向	340	122	150
横向	630	288	190
抗张强度 (牛顿/毫米 ²)			
纵向	50.0	41.6	27
横向	38.5	28.6	24

注: 薄膜厚度为 30μ

三. 不同共聚单体的 LLDPE 性能比较

1. 不同共聚单体生产的 LLDPE 薄膜厚度与撕裂强度的关系。

随着薄膜厚度的增加, 以辛烯-1 作为共聚单体的 LLDPE 树脂强度增长快, 而丁烯-1 强度增长较慢, 详见图一。

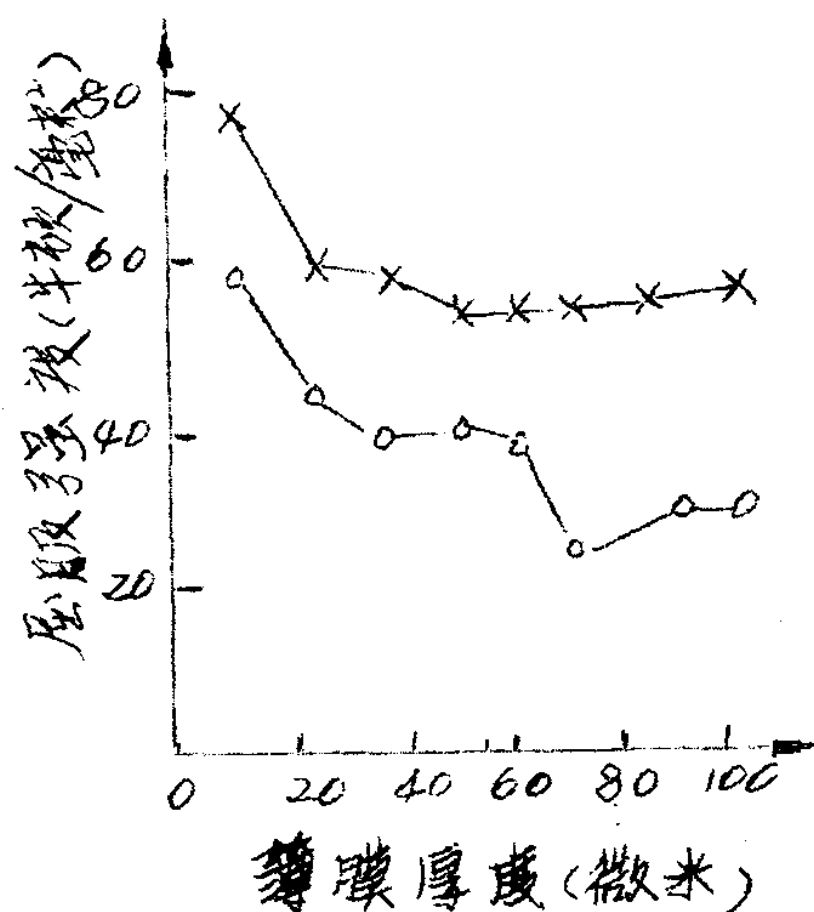
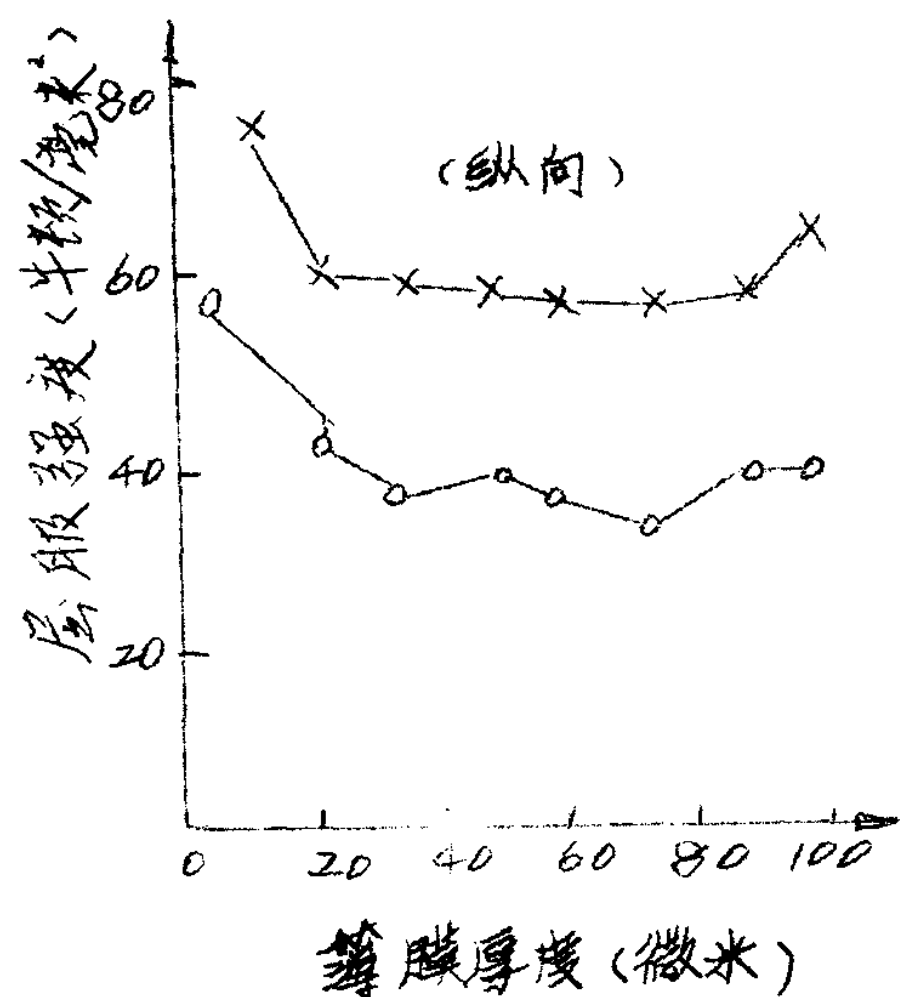


注: x—辛烯—1为共聚单体的LLDPE
o—戊烯—1为共聚单体的LLDPE

注: x—辛烯—1为共聚单体的LLDPE
o—戊烯—1为共聚单体的LLDPE

图一 薄膜厚度与撕裂强度的关系

2. 不同共聚单体生产的LLDPE薄膜厚度与屈服强度的关系。
随着薄膜厚度的增加,屈服强度下降,详见图二。



注: x — 辛烯-1 为共聚单体的LLDPE
o — 丁烯-1 为共聚单体的LLDPE

注: x — 辛烯-1 为共聚单体的LLDPE
o — 丁烯-1 为共聚单体的LLDPE

图二 薄膜厚度与屈服强度的关系

3. 不同共聚单体的LLDPE薄膜袋在0℃时的性能关系。

在低温下, 辛烯-1 作为共聚单体的LLDPE性能优于加入5% EVA的丁烯-1 共聚的LLDPE。所以在低温下选用辛烯-1 作为共聚单体的LLDPE树脂较好, 详见表六。

表六 不同共聚单体的LLDPE在0℃的性能比较

项 目	辛烯-1作为共聚单体的LLDPE	丁烯-1作为共聚单体的LLDPE
熔指指数(克/10分)	1.0	0.3
密度(克/厘米 ³)	0.920	0.922
EVA(%)		5.0
厚度(μ)	44	50
屈服强度(psi)纵向	3043	2675
横向	3693	2644
抗张强度(psi)纵向	6729	5194
横向	5885	5635
伸率(%)纵向	1219	751
横向	1219	990
落镖冲击强度(克)	475	425
实物落下试验 在破袋之前的次数	10	2

4. 不同共聚单体的LLDPE的回转成型产品的物性比较。

美国道化学公司生产的LLDPE共弯曲模鼻(2%正割)、低温落镖冲击和耐环境应力方面都优于其他工艺生产的LLDPE, 详见表八。

表八

圆转成型产品的物性比较

性能	ASTM 测试方式	道化学公司 LLDPE	气相法 LLDPE	溶液法 LLDPE	橡胶改性 LDPE
熔融指数(克/10分) D-1238		2.5	5.0	3.0	1.5
密度(克/厘米 ³) D-792		0.935	0.934	0.932	0.933
弯曲模量 20/0正割					
牛顿/毫米 ² D-790		524	427	420	351
低温落镖冲击毫焦耳/毫米 ²		134	—	109	105
耐环境应力F。小时 D-1693B		>1000	540	605	64

注：试验是在-40℃，厚度为3.2毫米的圆转槽及直径为25毫米的落锤。

四：LLDPE与聚乙烯的拉伸性能比较

1. LLDPE与LDPE的拉伸

以辛烯-1作为共聚单体的LLDPE为例，与LDPE拉伸，其含另增加时，螺杆马力、

挤出压力、落镖强度、撕裂强度等都有明显地提高，但产量、光亮度有所减少或变差，详见表九。

表九	LLDPE		VPE 性能比较			
	Dow Lex 2045 (LLDPE)	100%	50%	70%	90%	100%
Dow LDP E 586		100%	50%	30%	10%	—
吹胀比	3	3	3	3	3	3
厚度 (mm)	30	30	30	30	30	30
挤出温度 (°C)	10/165/170	170/175/180	170/175/180	170/175/180	170/175/180	170/175/180
冷却线高度 (cm)	170	180/180	180/180	180/180	180/180	180/180
螺杆转速 (rpm)	15	10	10	10	10	30
卷取速度	81	81	74	74	77	67
螺杆身力 (匹)	2	2	2	2	2	2
挤出压力 (kg/cm ²)	11.8	13.7	14.9	14.9	17.5	17.0
产量 (kg/h)	193	260	295	295	330	330
落镖强度 (g)	14.8	14.36	13.17	13.17	13.4	11.16
撕裂强度 (g)	0.59	0.57	0.52	0.52	0.53	0.44
埃尔夫多夫撕裂强度 (g)	108.2	116.8	128.2	128.2	150	178
45° 亮度	0.67	1.86	2.24	2.24	3.4	3.3
独度	0.24	0.50	0.77	0.77	1.45	1.85
	70	70	68	68	58.4	26.0
	6.2	6.5	6.43	6.43	9.8	98.7

2. LLDPE与HDPE的掺混:

以辛烯-1作为共聚单体的LLDPE, 随着辛烯-1含量的增加, 其拉伸强度、撕裂强度和产量有一定的提高, 而挤出压力有降低, 光泽度和密度均变差, 其螺杆驱动马力相差无几, 说明高密度聚乙烯加工的设备能较顺利地加工LLDPE树脂。详见表十。

表十

LLDPE与HDPE挤塑物性比较

DOWLEX 2045 (LLDPE) Nissoren HDPE 3001	LLDPE与HDPE挤塑物性比较			
	100%	20%	50%	70%
吹胀比	4	4	4	4
厚度 (mm)	20	20	20	20
加工温度 (°C)	190/200/215	190/200/215	190/200/215	170/180/190
冷却线高度 (cm)	215/215	215/215	215/215	190/190
螺杆转速 (rpm)	60	60	60	60
卷取速度	63	65	60	60
螺杆马力 (匹)	1.0	1.0	1.0	1.0
压力 (kgf/cm ²)	14.5	14.5	14.5	15.5
产量 (kg/h)	350	345	305	290
产量 (kg/h/cm)	9.16	9.68	9.56	10.26
落线强度 (g)	0.36	0.39	0.38	0.41
埃尔门多夫撕裂强度 (g)	89.0	108.5	116.0	107
纵向	1.22	1.69	1.79	2.09
横向	0.10	0.20	0.51	0.94
45°光透	93.0	87.0	66.7	36.2
浊度	4.5	5.8	7.6	19.2

15.