

# 茂金属聚烯烃加工技术的研究

周南桥 占国荣

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心,广州 510641)

**摘要** 分析了茂金属聚烯烃材料在成型加工中存在的问题,从材料聚合、加工工艺及设备等方面介绍了解决这个问题的途径,探讨了动态成型加工新技术、新设备加工茂金属聚烯烃存在的优势,如增大熔体流动速率、降低加工温度、提高熔体强度和膜泡的稳定性等,并提出了应用动态成型加工新技术新设备解决这一问题的方法。

**关键词** 茂金属聚烯烃 加工 动态成型

茂金属是指有过渡金属(如锆、钛、钨等)与环戊二烯( $C_p$ )相连所形成的有机金属配位化合物,以这类有机金属配位化合物为催化剂合成的高分子材料称为茂金属聚合物。与传统催化剂相比,茂金属催化剂活性高,最高催化聚合产率已达  $7\,700\text{ kg/g Ti}$ ,此外,它还具有单活性中心反应优势、单体选择优势、立体选择优势,并可以控制聚合物中乙烯基的不饱和度等突出优点。

茂金属聚烯烃分子量高、分子量分布窄,支链少、密度低、纯度高,所以其强度高、韧性好;用这种材料制得的薄膜强度、纵横向强度均衡性、韧性、抗穿刺性、冲击性能等非常好;茂金属聚乙烯( $mPE$ )薄膜还具有封口温度低,热封温度范围宽,热封时间短,抗污染、密封性好,可大大减少渗漏断裂现象等特点。另外,茂金属聚烯烃还具有优良的光学性能,其透明度高、耐辐射性好,具有热塑性弹性体行为等<sup>[1,2]</sup>。由于茂金属聚烯烃这些突出的性能,引起了材料学界和产业界的极大关注并迅速形成了茂金属聚合物研究的热潮<sup>[3,4]</sup>。经过近 20 年的大力发展,一些公司已经实现了茂金属烯烃聚合物的工业化。

## 1 成型加工存在的问题

茂金属聚烯烃力学性能优良,但成型加工存在一定困难。如  $mPE$  在挤出成型中,物料的熔点低,熔融速度快,易在加料段产生堵塞;熔体强度差,膜泡稳定性差;熔体粘度高,剪切强度高,导致能耗高,生产率较低等。由于茂金属聚烯烃加工性能差,影响了其推广应用。

## 2 解决加工问题的途径

为了改善茂金属聚烯烃的加工性能,材料生产商和制品生产商分别从材料聚合、工艺、设备等多方面进行研究,以解决茂金属聚烯烃因加工性能差而影响推广使用的难题。

### 2.1 改进聚合工艺

#### (1) 合成分子量呈双峰分布的树脂<sup>[5]</sup>

选用不同茂金属催化剂或混合催化剂,拓宽茂金属聚烯烃的分子量分布。或采用复合型催化剂或多个反应器串联聚合合成分子量呈双峰分布的树脂——双峰聚合物。利用双峰聚合物分子量分布范围更宽的特点,改善加工性能。

#### (2) 引进长支链<sup>[6]</sup>

在茂金属聚烯烃中引入长支链结构。少量长支链对聚合物熔体粘度随剪切速率的变化会产生明显影响。支链越多,粘度对剪切速率的影响越显著。加工过程中,可通过提高剪切速率来降低粘度,提高流动性,从而改善加工性。

#### (3) 合成三元共聚物<sup>[7]</sup>

在茂金属聚烯烃合成中,引入第三单元,生成三元共聚物,从而改善加工性能。通过改变茂金属催化剂与 Ziegler-Natta 催化剂的混合比,可得到能满足成型加工和产品性能要求的具有不同分子量分布的树脂产物。

### 2.2 改进加工工艺

#### (1) 利用加工助剂改善加工性能

选择效果好、用量少且能突出茂金属聚烯烃优异性能的助剂,并要注意各种助剂的协同效应,可显著改善茂金属聚烯烃的加工性能和物理力学性能。采用加工助剂 Viton Freeflow RC<sup>[8]</sup>(氟橡胶和乙烯共聚物及少量聚乙烯醇的混合物)在改善窄分子量分布的茂金属聚烯烃加工方面已取得了很好的效果。它不仅能提高材料的光学性能,而且能提高其力学性能,能较好地减少熔体破裂,且在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下不裂解,使材料能够抵制一定程度的化学作用。另外它还具有润滑作用,能够在标准的挤出条件下

得到所需的螺杆转速。

## (2) 采用共混方法改善加工性能

茂金属聚烯烃与少量其它树脂混合, 其加工性能可得到很好的改善。如在 mPE 中加入少量的聚丁烯-1, 即可增加熔体流动性, 降低挤出压力, 提高生产率, 使其加工性能得到很大的改善。mLLDPE 与 LDPE 共混后, 由于 LDPE 存在长支链, 使 LDPE 与 mLLDPE 分子间缠结增强, 从而使 mLLDPE/LDPE 共混物的熔体强度提高。

## 2.3 改进加工设备<sup>[9~14]</sup>

通过成型加工新技术的研究, 改进现有通用设备或开发适合茂金属聚烯烃加工的新设备、新工艺和新方法。从开展茂金属聚烯烃产品加工研究的现状来看, 对适合茂金属聚烯烃加工的新设备和新方法还少有报道, 目前主要侧重改进现有通用设备, 以适应茂金属聚烯烃的加工要求。设备的改进一般需要考虑以下因素: ①茂金属聚烯烃熔体粘度高, 扭矩大。②茂金属聚烯烃熔点低、熔化速度快, 在加料段易产生堵塞, 挤出不稳定。③茂金属聚烯烃熔体强度低, 熔体挤出时易产生熔体破裂, 如吹塑薄膜时熔体强度低, 会造成起膜难, 膜泡稳定性差。

对于设备的改进, 存在一些观点分歧, 主要集中在两个方面: 一是物料输送时, 是否采用开槽进料; 二是螺杆设计时是否采用大长径比。

### (1) 物料输送

挤出机加料段机筒和螺杆结构对固体物料能否高效稳定输送起决定性作用, 它影响整个挤出过程能否稳定进行。

Exxon 及 Bettenfeld Gloucester 等认为用机筒开槽的挤出机挤出茂金属聚烯烃(如 Exxon 公司称之为塑性弹性体的 mLLDPE) 时易发生堵塞, 产量比加工 LLDPE 低 50%, 不赞成机筒开槽。而 W&H 和 Reinfenhausen 不同意这种观点, 他们认为开槽进料挤出机在形成剪切热、控制熔体温度和口模压力敏感方面存在优势, 并称在开槽进料挤出机上挤出塑性弹性体的生产能力比不开槽的挤出机高出 20%~25%。

笔者认为, 在机筒加料口区域开纵向沟槽, 不仅可以显著提高加料段固体输送效率, 提高挤出稳定性, 而且也可提高螺杆对机头的适应性。在机筒加料段起始处开一段纵向沟槽, 增加了物料与机筒之间的摩擦系数  $f_0$ 。由固体输送机理可知, 增加  $f_0$  可极大提高固体的输送效率, 提高挤出机的产量, 同时

也可改变机筒里物料压力的分布状况。图 1 是笔者从事高速高效挤出机研究实测的物料在螺杆轴向位置的分布。由图 1 可见, 有套筒的机筒(套筒开槽), 物料形成的压力较高, 且最高压力是建立在加料末端附近。其高压一直传至螺杆末端, 因而挤出很稳定, 机头压力对挤出机的生产能力影响较小。开槽后功率提高, 但挤出机总产量增加, 挤出机的单耗降低。

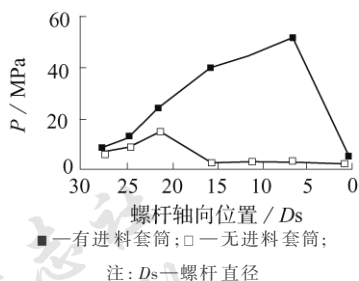


图1 物料在螺杆轴向位置的分布

无论加工一般聚合物还是加工茂金属聚合物, 机筒开槽的区域必须充分冷却, 防止固体物料过早产生“机熔”。固体物料进入挤出机加料段后, 由于固体粒料之间的摩擦、固体粒料与机筒之间的摩擦所产生的热量, 以及加热机筒的传热, 使得靠近机筒内表面的物料很快升温。由于塑料是热的不良导体, 使得物料与机筒内表面接触的局部区域的温度超过熔点而熔化, 称之为“机熔”。一旦产生“机熔”, 物料与机筒之间的摩擦系数急剧下降, 物料产生堵塞, 甚至物料紧抱住螺杆只作周向运动, 而无轴向位移, 出现挤出机螺杆转动而无物料挤出的现象。图2示出挤出 PP、HDPE 时螺杆表面的摩擦系数与温度的关系。机筒开槽增加了固体物料与开槽机筒之间的摩擦系数, 摩擦产生的热量更大。对于熔点低的 mLLDPE 来说, 机筒开槽更需要充分冷却, 避免过早产生“机熔”。

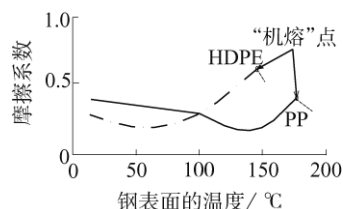


图2 挤出 PP、HDPE 时螺杆表面的摩擦系数与温度的关系

### (2) 螺杆设计

由于茂金属聚烯烃熔体粘度很大, 而且熔体的剪切变稀效应不明显, 因此螺杆设计不宜采用高剪切手段。屏障型螺杆(国内常称之为分离型螺杆)

与普通螺杆相比具有很多优点,是加工茂金属聚烯烃螺杆的优先选择。但对加工茂金属聚烯烃来讲,分离间隙(主附螺纹半径之差)不能太小,要比加工一般物料的分离间隙大,以避免高剪切。中小型螺杆分离间隙可取 0.40 ~0.70 mm。为了达到进一步混合、均化的目的,可在屏障段之后的计量段设置剪切作用小而混合作用好的销钉混炼段。对于挤出吹塑茂金属聚烯烃薄膜,螺杆长径比  $L/D$  宜取大一点,可取 25 ~30。为了提高固体输送效率,加料段槽深不可太深,实际上不同直径的螺杆有一个最佳的加料段螺槽深度。笔者曾对直径 45 mm 的螺杆作过试验,其加料段螺槽深度不能超过 7 mm,否则固体输送效率将显著降低,挤出产量下降。对于开槽的机筒,其螺杆压缩比可取 2 左右,因为茂金属聚烯烃同时具有弹性和热塑性。对于普通螺杆,压缩段采用渐变式的,长度取螺杆直径的 5 ~7 倍,而计量段的螺槽深度可比一般螺杆深一些,直径 45 mm 的螺杆,计量段螺槽深度可取 3.5 mm 左右。

### (3) 模头设计

由于茂金属聚烯烃熔体粘度高,需要较高的模头压力才能将茂金属聚烯烃熔体挤出模头。对于吹塑薄膜模头形式的选择,建议采用螺旋芯棒模头,以避免侧进料模头产生熔接痕的弊病,因为茂金属聚烯烃的熔体粘度很高,流动性不好,产生的熔接痕难以消除。图 3 示出螺旋芯棒模头螺槽结构示意图。

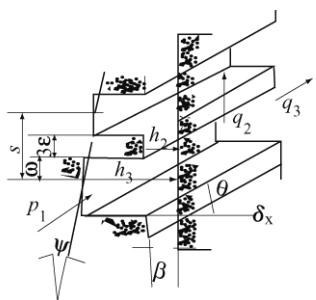


图3 螺旋芯棒式模头螺槽的结构示意图

用于加工茂金属聚烯烃的螺旋芯棒模头需作一些改进设计,对模头的改进包括以下几个方面:①加大口模间隙;②增大螺旋角  $\theta$  ③增大楔角  $\beta$  使螺旋棱背和机头之间的间隙增大);④增大初始截面积  $A$ 。所有这些都是为了增加流道流通面积,降低模头阻力,使模头压力控制在中低压范围,即 25 MPa 左右;⑤增大螺旋消退角  $\psi$  (缩短螺旋芯轴分流器的轴向长度,有助于降低模头阻力);⑥口模定型段不能太长;⑦为了增加流动性,防止模头挂料,建议对模头流道镀镍或镀铬。

### (4) 风环设计

由于茂金属聚烯烃熔体强度差,在模口易引起熔体破裂,管坯强度低,因此膜泡冷凝线应尽可能低一些,这就要求风环的冷却效果要好。采用可调节的双唇风环是比较合适的,但最好采用内冷膜泡,双面冷却薄膜,这样可以达到更好的冷却效果。

### 3 合理的成型工艺条件

由于茂金属聚烯烃熔点低,熔化速度快,所以如何设置加料段的温度是很重要的。为了防止物料过早产生“机熔”而产生堵塞现象,对加料段起始处必须充分冷却,以便形成有一定长度的实际固体输送段。整个系统的温度设置应由低到高再到低,呈马鞍形分布。模头温度宜低一些,以防熔体温度过高,而使管坯强度降低造成成膜困难。为了防止高剪切、超载,螺杆转速应采用中低速。

### 4 电磁动态塑化挤出机加工茂金属聚烯烃的优势

由华南理工大学研制的电磁动态塑化挤出机将振动力场引入高分子塑化挤出全过程,产生了许多令人想象不到的优点,在加工茂金属聚烯烃时也表现出其独特的优势。

电磁动态塑化挤出机所引入的振动力场方式与一般挤出过程引入超声波振动和旋转振动不同。后者是在模头对熔体施加振动,而前者是在料筒里对物料施加振动。通过螺杆既引入周向脉动又引入轴向振动,物料在固体输送、熔融、熔体输送的整个挤出过程中处于振动力场作用下,实际上物料是在一个封闭的压力容器中受到一个复杂的往复剪切力作用,如图 4 所示。



图4 螺杆作周向脉动和轴向振动示意图

振动力场的主要参数是振动频率和振幅。频率和振幅的确定和加工物料的分子结构有关。笔者选取的频率是 0 ~50 Hz。振幅大小的确定与分子量大小有关,振幅值应大于分子主链长度。大家知道,聚合物分子链很长,呈无规线团状,一条孤立的大分子链在常态下可能有多种运动模式,如图 5 所示<sup>[15]</sup>。这些运动模式是:重心的位移、围绕重心的转动和振动、长链段的运动、短链段的运动、链尾运动和侧基的转动或振动等。由此可见,大分子运动可以是整个分子链运动,也可以是整个分子链中的一部分——“链段”运动。若要使大分子沿主链伸直产生整条大分子滑移运动,那么外力作用点移动

最小距离要大于主链的伸展长度为好。聚烯烃的主链为 C—C 键, C—C 键长为 0.154 nm, 键角为 109.5°。只要知道分子量, 就可以计算出链的长度。如分子量为 100 万的 PE, 其链长约为 9 μm。笔者选取的振幅为 0~1 mm, 这样的振幅值对大多数的聚合物都是适用的。

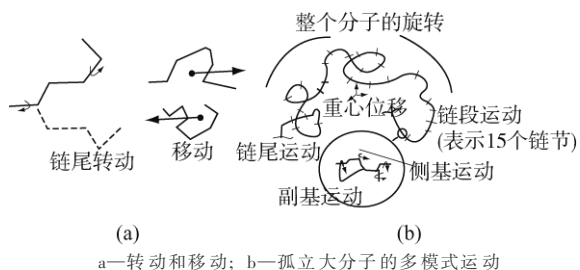


图 5 大分子运动的基本模式示意图

通过初步试验, 电磁动态塑化挤出机在加工茂金属聚烯烃时的优势可以归纳为以下几个方面: ①振动力场产生的周向脉动和轴向振动有利于高分子大分子链解缠, 有利于分子流动, 而熔体的流动性增加, 又可降低螺杆扭矩, 防止过载; ②振动力场作用下, 熔体的流动性增加, 可降低加工温度, 而熔体温度降低, 既可提高挤出的熔体强度, 有利于提高吹塑薄膜的管坯强度, 提高膜泡的稳定性, 又可减小冷却负载; ③茂金属聚烯烃在熔化、熔体输送过程中都处于振动力场作用下, 作用时间长, 效果好。周向、轴向往复剪切产生多向取向作用, 使分子链产生拟网状结构, 这种拟网状结构的熔体周向强度得到显著提高, 从而有助于解决茂金属聚烯烃熔体强度差而

导致管坯易破裂的问题, 提高了膜泡的稳定性。

## 参考文献

- Jordan R F. Scope and regiochemistry of ligand C—H activation reactions of  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})^+$ . *Organometallics*, 1990, 9(1): 539
- Schaefer B. Extrusion of flat films and sheets. *Kunststoffe*, 1997, 87(11): 32
- 武众. 茂金属聚烯烃开发现状与展望. *石油化工动态*, 1996, 4(4): 22
- Michael P. Emerging technologies in polymers science & engineering. *Plastics Engineering*, 1997, 53(5): 25
- 陈伟, 郭子方, 王如恩, 等. 我国茂金属催化剂及其聚烯烃研究开发进展. *高分子通报*, 1999, 9(3): 14
- Yan D. Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene. *Polymer*, 1999, 40: 1737
- 可知博. 茂金属革命使市场发生变化. *塑料(日)*, 1995, 46(1): 10
- Anon. Fluoroelastomer process aids meet extrusion needs. *Plastics Additives&Compounding* January, 2002: 23
- Mikell K. Close up on processing metallocene resins. *Plastics Technology*, 1996(6): 49
- Lew C. USP 5364634, 1994
- Friend P R. Proc Int Sympo Contraled Release Bioact Mater, 19<sup>th</sup>. 1992. 289
- Mathiowitz E, Cohen M D. Polyamide microcapsules for controlled release v photochemical release. *Journal of Membrane Science*, 1989, 40: 67
- Willian H. Blown and cast film processing of metallocene LLDPE. *MetCon'96*, Houston, 1996.
- Tom Butler. How to extrude plastomer blown film. *Plastics Technology*, 1995(2): 50
- 成都科技大学. 高分子化学及物理学. 北京: 中国轻工业出版社, 1984.

## RESEARCH OF THE PROCESSING TECHNOLOGY OF METALLOCENE POLYOLEFINS

Zhou Nanqiao, Zhan Guorong

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**ABSTRACT** The problems in the processing of metallocene polyolefins are analyzed. The methods to solve these problems in many aspects such as material polymerization, processing technics and equipments are introduced. Meanwhile, many advantages come out when the novel method and equipment using the vibromolding technology is applied, including increasing melt fluidity, decreasing processing temperature, increasing melt strength and flim stability etc. The novel method and equipment using the vibromolding technology of polymer to solve the problems are suggested.

**KEYWORDS** metallocene polyolefines, processing, vibromolding

## 中国塑协工程塑料专业委员会关于召开 2003 年年会征集论文的通知

中国塑协工程塑料专业委员会将于 2003 年 8 月召开“2003 年年会暨 2003 年塑料高新科技成果交流会”。为了开好会议, 现向全国从事塑料研究、生产、加工、应用等领域的专家、学者、工程技术人员及企业技术人员征集论文, 内容包括综述、专题研究、应用技术研究、新材料、新技术、新设备、新成果等。论文可用软盘或通过 E-mail 投稿(请附打印稿一份)。

征稿截止日期: 2003 年 6 月 15 日 征稿请寄: 工程塑料专委会秘书处

通讯地址: 北京市海淀区中关村北二条甲 5 号科峰公寓 416 室 邮编: 100080 联系人: 高坤光 手机: 13910205652

电话: (010) 62647784 自动传真: (010) 82625965 E-mail: pinghuichina@163.com