

聚双环戊二烯化工管材的制备及性能

王晓琴¹ 庞宝琳² 覃事永¹ 汪文虎¹ 郭强¹

(1. 蓝星环境工程有限公司, 北京 101318; 2. 中国化工橡胶总公司, 北京 100080)

摘要 以双环戊二烯为原料, 采用反应注射成型工艺制得主管为圆柱形的聚双环戊二烯 (PDCPD) 长管和外形较复杂、内孔为圆柱形的 PDCPD 长管, 并测试了管材性能。制得的 PDCPD 化工长管性能优异, 可广泛应用于氯碱行业或其它对耐腐蚀性要求较高的石油化工行业。

关键词 双环戊二烯 反应注射成型 管材

双环戊二烯 (DCPD) 可经石油蒸汽裂解后得到。其结构式如图 1 所示。DCPD 的沸点为 170℃, 熔点为 31.5℃, 相对密度为 0.979。在高度提纯的情况下, DCPD 可通过复分解化学反应进行聚合, 生成具有交联三维结构的聚双环戊二烯 (PDCPD)。

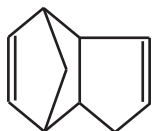


图 1 DCPD 的结构式

PDCPD 除具有优异的物理力学性能外, 更重要的是具有优越的耐腐蚀性能, 特别是耐酸碱性极佳, 适用温度范围广 (−40 ~110℃), 耐热性好, 具有极佳的电绝缘性, 同时其相对密度仅为 1.03。

PDCPD 一般通过反应注射成型 (RIM) 工艺进行加工, 即以双组分 DCPD 为原料, 由反应注塑机通过高压喷射混合后注射到成型模具 (可采用多型腔模具) 中, 然后在模具中进行开环移位聚合, 从而得到三维网状 PDCPD 制品^[1]。由于 PDCPD 具有优良的物理力学性能和耐腐蚀性能, 特别是优异的刚性与韧性平衡性, 使其成为新型的抗冲击塑料, 并得到充分的重视和快速的发展^[2]。

PDCPD 的成本大大低于某些金属, 可以广泛地应用于耐腐蚀性行业, 比如氯碱行业。目前的氯碱设备部件, 如离子膜电解槽总管 (许多需要在耐腐蚀环境下工作) 多采用贵金属合金制造, 成本很高, 且容易被腐蚀。而以 DCPD 为原料, 采用 RIM 工艺制备 PDCPD 化工管材, 具有加工过程一次成型的特点, 可较大幅度缩短加工流程, 提高加工速度, 降低生产成本^[3]。因此将 PDCPD 用于氯碱设备部件的制造已成为氯碱设备制造商的重点发展方向。

现有的管材制造方法通常采用挤出、滚塑、缠绕等方法, 而 DCPD 由于其自身的性质如粘度低等原因, 无法采用传统管材制造方法来加工。为此, 笔者

采用 RIM 工艺加工成型 PDCPD 长管材, 讨论了加工过程中的几个关键要素, 并对 PDCPD 管材的性能进行了测试。

1 RIM 工艺制备 PDCPD 管材

采用双组分 RIM 工艺加工成型 PDCPD^[4], 包括混料、注模、聚合和脱模等几个过程。

1.1 混料

首先将 DCPD 的两组分 A 和 B 分别加入到 RIM 机供应罐中, 启动 RIM 机将储罐中的两组分 A 和 B 按比例输送到高压喷射混合器中, 通过该混合器的混合头将 A、B 两组分混合均匀。其中, 组分 A 和 B 的质量比为 1:1.5~1:3, 参与聚合反应的 A 组分为 DCPD 和主催化剂, B 组分为 DCPD 和助催化剂。组分 A 和 B 的粘度为 400 mPa·s, 供应罐的温度为 20~35℃, 压力为 0.1 MPa, 混合头压力为 3~20 MPa。

1.2 注模

将两组分混合均匀后立即以 60~100 g/s 的速度注入到模具的型腔中, 使两组分在模具型腔中开始发生聚合反应。在将组分 A 和 B 注入型腔之前, 将模具倾斜一定角度 (30~60°)。倾斜的目的是使进入模腔后的 DCPD 料流尽量有规律分布, 并避免排气不良。由于 DCPD 液体粘度较低, 如果平直注射则会在模腔内形成无规则流动, 在注射 DCPD 过程中有排气不良现象。如果在注射之前将整个模架系统升起来, 这样在注射 DCPD 液体时, DCPD 将沿着模腔向较低的方向流动, 从而减少无规则流动和气泡的产生, 而在较高方向处的残留气泡, 可用真空法处理掉。

1.3 聚合

DCPD 聚合反应适宜的温度为 60~80℃, 由于

聚合反应为放热反应, 聚合产生的热量可以使制品达到 200℃, 故需要用恒温装置调节模具的温度, 将模具温度控制在 50 ~100℃。其中型腔温度为 50 ~75℃, 型芯温度为 55 ~90℃。聚合后管材定型时间为 2 ~3 min。

1.4 脱模

PDCPD 管材的脱模必须依靠外力来克服管材对模具的粘附力和吸附力。待管材定型后, 使用卷扬机等机械设备的牵引力来拉动模具, 将管材型芯从模腔中抽出。由于脱模过程中管材对型芯的包覆力较大, 使得型芯与管材的摩擦力较大, 而管材一般壁厚都很小, 强制脱模容易对管材造成损害。笔者采用了一种特制表面涂层, 克服了 PDCPD 长管材脱模困难的难题, 操作过程中保证了管材和模具不受损伤, 也保证了管材的质量和生产效率^[5-6]。

2 PDCPD 化工管材的性能及应用

在 RIM 加工过程中, 通过改变两种组分的温度和模具的温度, 配方的凝胶时间可以轻松掌握, 从而优化模具的填充和压紧, 因而可以制造出不同长度的管材。目前已经制得主管为圆柱形的长管和外形较复杂、内孔为圆柱形的长管, 管道长度可以达到 6 ~8 m。制得的 PDCPD 化工管材的性能及与聚丙烯 (PP) 和(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (ABS) 管材的性能比较如表 1 所示。

表 1 PDCPD 化工管材与 PP、ABS 管材的性能比较

项 目	测试标准	PDCPD	PP	ABS
相对密度	JIS K7112	1.03	0.90	1.04
弯曲弹性模量/GPa	JIS K7171	1.9	1.2	1.6
弯曲强度/MPa	JIS K7171	76	33	52
拉伸屈服强度/MPa	JIS K7161	49	23	36
冲击强度 / 23℃ kJ · m ⁻² -30℃	JIS K7110	29 17	7	20
表面洛氏硬度	JIS K7202	R-115	R-80	R-90
热变形温度/℃	JIS K7191	110	69	78
线胀系数 ×10 ⁻⁵ / cm · (cm · K) ⁻¹	石英管膨胀 计法	8	10	10
成型收缩率		0.01	0.01	0.009

由表 1 可以看出, 由 PDCPD 制备的管材具有较好的物理力学性能, 其中拉伸性能、弯曲性能、常温冲击强度、表面硬度、热变形温度、热膨胀性能均优

于 PP 和 ABS。

在一些特殊领域比如对耐腐蚀性能要求特别高的行业, 使用的化工管材一般都是用普通贵金属合金如钛、镍等制造, 使用寿命一般较短, 若被间隙腐蚀, 需更换或修理, 这不但会增加成本, 而且要停车更换, 影响到用户的正常使用。而使用 DCPD 经 RIM 工艺制得的管材可长时间应用于超过 90℃ 的一些介质比如湿氯气、湿氢气、高达 50% 的 NaOH/KOH、饱和盐水等中, 使用寿命大于普通管材, 一般可达 8 ~10 a, 从而减少用户的运行使用成本。另外, 由于 DCPD 的成本大大低于特殊领域内的金属 (如钛、镍、不锈钢等), 使管材的材料成本大幅减低, 市场竞争能力大幅增强。

笔者利用 RIM 工艺法生产的 PDCPD 管材在离子膜电解槽总管替换上已经得到了很好的应用。它不仅降低了离子膜电解槽的生产成本, 而且耐腐蚀性能比原有的金属管材好。另外, PDCPD 作为性能优异和易于加工的新型塑料, 其管材等制品不仅仅局限于氯碱行业, 更适用于传统塑料不能应用的众多领域。

3 结语

笔者采用 RIM 工艺制备了 PDCPD 长化工管材, 大大缩短了加工流程, 提高了加工速度, 降低了生产成本。所得的 PDCPD 化工管材可广泛应用于耐腐蚀性要求比较高的化工行业, 其应用前景非常可观。

参 考 文 献

[1] 郭宇. 反应注射成型制备聚双环戊二烯的研究[J]. 佛山科学技术学院学报: 自然科学版, 2003(3): 43-45.

[2] 查芷琦, 白云龙. 反应注塑成型聚双环戊二烯的合成与应用[J]. 合成树脂及塑料, 1996(1): 58-61.

[3] 宣美福. 聚双环戊二烯 RIM 制品的加工与应用[J]. 黎明化工, 1995(3): 37-40.

[4] 黎华明, 陈红飘. 新一代反应注射模塑料——聚双环戊二烯[J]. 高分子材料, 1992(4): 51-53.

[5] 翟文, 张澳. 反应注射成型及其制品性能和应用[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(11): 31-33.

[6] 应圣康, 罗宁. 我国反应注射成型研究新进展[J]. 中国科学基金, 1998(1): 38-41.

PREPARATION AND PROPERTY OF PDCPD CHEMICAL PIPELINE

Wang Xiaoqin¹, Pang Baolin², Qin Shiyong¹, Wang Wenhui¹, Guo Qiang¹

(1. Bluestar Environmental Engineering Co. Ltd., Beijing 101318, China; 2. China National Tire & Rubber Co., Beijing 100080, China)

ABSTRACT The polydicyclopentadiene (PDCPD) long pipeline with cylindrical-shape main tube and long pipeline with cylindrical-shape inner-hole and complex outer-shape were prepared by using dual-component reaction injection molding process with dicy-

cllopentadiene(DCPD) as the raw material. The properties of PDCPD pipeline were tested. The PDCPD pipeline had excellent properties and it could be used in chlor-alkali industry or other petrochemical industry demanding excellent corrosion resistance.

KEYWORDS dicyclopentadiene, reaction injection molding, pipeline

我国塑机产量连续 9 年世界第一

进入 21 世纪以来,我国塑料机械工业得到了持续快速的发展,是全国增长最快的产业之一,主要经济指标位居全国机械工业的前列。截至 2009 年,我国塑料机械生产产量已连续 9 年位居世界第一,成为世界塑料机械生产大国、消费大国和出口大国。

塑料在国民经济的各行业及人民生活的各领域得到了广泛应用,成为与金属、木材、水泥并列的一种新型结构材料,并起到其余三大材料不可替代的作用。由于所有塑料原料均需经过塑料机械和模具的加工制作,才能成型为产品,因此,塑料机械不仅是塑料工业的主要技术装备,也是航空航天、国防、石化、电子、光电通讯、生物医疗、新能源、建筑材料、包装、电器、汽车及交通、农业、轻工业等各行业不可或缺的装备。随着科学技术的快速发展,以及循环经济与新型工业化的大趋势,塑料这种节约资源的重要材料,在国民经济各行业的应用范围将会进一步拓展,令塑料机械产业的发展空间更加广阔。

进入 21 世纪以来,我国塑料机械工业实现了跨越式发展,2001 年工业总产值为 81.6 亿元,至 2005 年底已达到 188.73 亿元,是 2001 年的 2.3 倍。“十一五”期间,行业经济保持了迅猛发展的势头,至 2009 年工业总产值已上升到 258.48 亿元,约为 2001 年的 3.2 倍。与此同时,行业销售总额、出口总额、利润总额、资产总额等经济指标均得到了大幅提升。

我国塑料机械行业经过 50 多年的发展,初步形成了相对集中的生产集群。主要分布在环渤海、长江三角和珠三角三大区域。

环渤海区域以天津、北京、辽宁、山东等地区为主,根据地区经济特点形成了以塑料挤出类和橡塑制品为主产品的多个产业集群,因此塑料挤出机械类及其相关配套产品较为发达。

长三角区域以上海、南京、张家港、昆山、宁波、舟山、温州等地为主,塑料制品产业较发达,对塑料机械需求量大、品种全。同时形成相对特色产业集群,如南京、张家港、上海等以塑料挤出机类为主;宁波地区以塑料注塑机为主,被誉为“中国塑机之都”,舟山被誉为“中国螺杆之都”,长三角地区的塑料注塑、挤出、中空、滚塑机械等产品在国内外均有一定优势。

珠江三角洲现已形成了多个规模以上具有自主研发能力和生产规模的注塑、挤出、压铸类生产基地,并带动区域内相关基础零部件加工配套市场迅速发展,在国内已形成配套比较完备的现代塑料机械装备制造业产业集群。

值得一提的是,随着行业科技实力的增强,我国塑料机

械行业的技术水平与发达国家相比,差距越来越小,部分产品已达到世界先进水平,某些技术和产品位居世界前列。

如华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心发明的高分子材料动态塑化加工方法及设备,在世界塑料塑化理论和实践上具有革命性的突破,获得了十多个西方发达国家的发明专利。最近该中心又发明了基于拉伸流变的高分子材料塑化加工技术与装备,是国内外高分子材料塑化加工和塑料机械领域又一项重大创新成果。

北京化工大学与大连橡塑机械有限公司等联合研发的 20 万 t/a 级的大型挤压造粒机组,打破了发达国家对我国数十年的技术封锁,使得我国该类装备的设计和制造水平跻身世界前列;北京化工大学、浙江大学与宁波海天集团联合研发的精密注塑机极大地提高了国产精密注塑机的市场占有率和我国注塑机在国际市场上的竞争力;北京化工大学研发的精密挤出成型装备在汽车燃油管、汽车液压管、医用导管等产品的生产中得到成功应用,达到国际同类装备的先进水平。

“十一五”期间,全行业产品结构不断优化,自主开发了一批大型、精密、复杂、具有高科技含量的新产品,如同服驱动注塑成型机、大型中空成型机、木塑专用锥形双螺杆挤出设备、矿用双拉双抗塑料格栅生产线、35kV 干法交联电缆生产线、双向拉伸电池膜生产线、多层复合膜生产线、大口径双壁波纹管生产线及大口径钢质防腐(3PE)减阻(树脂)内外复合管生产装备等均达到了同期国际先进水平。

我国塑机行业还培育了一批享誉国内外的名牌产品,目前,全行业拥有中国名牌产品 3 个,中国驰名商标 1 个。

(工程塑料网)

德国斥 450 万欧元启动二氧化碳基塑料生产项目

德国联邦教育与研究部(BMBF)计划在未来三年启动一项用二氧化碳来生产聚合物的试点项目,投资额将超过 450 万欧元。

该项目由德国航空航天中心(DLR)负责监管,包括在 ChemparkLeverkusen 新建一座试验工厂,来自拜耳材料科学公司和拜耳技术服务公司的研究人员已在此从事利用二氧化碳生产聚醚多元醇聚碳酸酯(PPP)的开发。PPP 经过进一步加工后可用来生产聚氨酯。

作为该工艺核心的催化技术是由拜耳技术服务公司开发的。拜耳材料科学公司称,在过去,由于能源密度低,难以采用二氧化碳来生产化学品和单体。该公司称,但近来的试验已带来了“可喜的成果”。拜耳材料科学公司 CEO Patrick-Thomas 说:“采用作为副产物的二氧化碳来生产多用途材料是催化技术带来的了不起的成就,这令我们和项目合作伙伴都深感自豪。”

(塑料新闻)