

超高分子量聚乙烯管材的制备及应用

王丽红 郝春波 刘福德

[辽宁华锦化工(集团) 有限责任公司, 盘锦 124021]

摘要 介绍几种可用普通挤出设备生产管材的改性超高分子量聚乙烯(UHMWPE), 包括液晶聚合物改性、有机硅树脂改性和层状硅酸盐改性等; 并阐述了通过改进挤出工艺和复合增强制备增强 UHMWPE 管材的工艺方法; 以应用实例说明了 UHMWPE 管材广泛的用途, 充分肯定了 UHMWPE 管材的应用与发展前景。

关键词 超高分子量聚乙烯管材 改性 制备 应用

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)一般指相对分子质量超过150万的聚乙烯(PE), 而普通PE的相对分子质量一般仅为2万~30万, 国产UHMWPE的相对分子质量可达400万~500万, 而德国生产的UHMWPE的相对分子质量高达1000万。UHMWPE极高的相对分子质量赋予它极其优异的性能: ①极好的耐环境应力开裂性, 是普通高密度聚乙烯(HDPE)的200倍、普通塑料的5~10倍; ②极强的耐磨性, 居塑料首位, 是普通塑料的5~7倍、钢管的7~10倍; ③极高的耐冲击性, 冲击强度在现有塑料中最高, 即使在-70℃条件下仍保持相当高的冲击强度; ④优异的自润滑性, 与聚四氟乙烯(PTFE)相当; ⑤优良的化学稳定性、电绝缘性、耐疲劳性和耐候性; ⑥无毒、不吸水、密度小、不粘附、抗静电、吸噪音, 并且易于机械加工, 可着色。因此可以说UHMWPE是现有的最优质的工程塑料。用其制成的管材与其它塑料管材和金属管材相比, 在许多方面都具有明显的优势。现主要介绍UHMWPE管材的制备及应用。

1 改性 UHMWPE 管材的制备

虽然UHMWPE具有上述优异的性能, 但正是由于其超高的相对分子质量导致了其熔体粘度极高(达 $1 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), 流动性极差, 临界剪切速率极低, 加工时极易产生熔体破裂, 很难用常规的塑料成型设备和工艺加工。因此要想用普通挤出设备挤出UHMWPE管材, 必须对其进行改性, 即通过各种手段改善UHMWPE的流动性, 或者对成型设备进行改进, 或者采用新的成型加工技术。

(1) 液晶聚合物改性

液晶聚合物具有优异的力学性能、耐磨性和流动性, 将液晶聚合物与UHMWPE进行原位复合, 可使UHMWPE的加工性能得到明显的改善, 并使其力学性能和耐磨性能得到提高。利用该技术生产

的大型耐磨UHMWPE管材, 管径一般在200 mm以上, 最大挤出管径可达710 mm, 其性能指标如表1所示^[1-2]。

表 1 大型耐磨 UHMWPE 管材的性能指标

项 目	测试方法	指 标
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	GB/T 1033 - 1986	0.95
拉伸强度 / MPa	GB/T 1040 - 1992	≥ 35
弯曲强度 / MPa	GB/T 9341 - 2000	≥ 30
悬臂梁缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (23℃)	GB/T 1843 - 1996	不断
摩擦系数	GB/T 3960 - 1989	0.20
磨损率 / %	GB/T 3960 - 1989	0.10

(2) 有机硅改性

有机硅树脂最突出的性能是具有优良的耐温性、优异的耐候性、良好的电绝缘性及成型加工性。经有机硅树脂改性的UHMWPE的加工流动性得到极大的提高, 可用普通的挤出设备进行加工。所制备的UHMWPE管材具有极好的耐磨性、耐腐蚀性和耐低温性, 不会发生电化学反应, 特别适用于解决当前火力发电厂输灰管道的结垢问题。

(3) 层状硅酸盐改性

采用层状硅酸盐改性UHMWPE是利用层状硅酸盐片层之间结合力较弱、片层间的摩擦系数小的特性。当进行熔体加工时, 硅酸盐片层之间相对滑移, 从而可减少UHMWPE大分子之间的无序缠结, 提高其熔体的流动性, 改善其加工性能。用层状硅酸盐改性可以在UHMWPE的聚合过程中进行, 经其改性的UHMWPE的熔体流动速率(MFR)为0.02~4 g/10 min, 可以用常规的挤出加工设备进行挤出, 其管材的挤出速度比普通UHMWPE的挤出速度快10倍, 从而大大降低了UHMWPE管材的生产成本。

另外, 可将层状硅酸盐与UHMWPE共混制备

UHMWPE/层状硅酸盐复合材料。其方法是先将层状硅酸盐进行有机化处理,然后使其均匀地混合在UHMWPE中,用双螺杆挤出机挤出造粒。这种UHMWPE/层状硅酸盐复合材料的性能如表2所示。

表2 UHMWPE/层状硅酸盐复合材料的性能^[1]

项 目	数 值
MFR/g·(10 min) ⁻¹	0.2 ~2.4
拉伸屈服强度/MPa	26 ~32
缺口冲击强度/kJ·m ⁻² (23℃)	100 ~120
弯曲强度/MPa	20 ~22
弯曲弹性模量/GPa	0.6 ~0.8
热变形温度/℃	80
磨损率/%	0.019 ~0.020

从表2可看出,共混法制得的UHMWPE/层状硅酸盐复合材料基本上保持了原UHMWPE的优良特性,特别是其熔体流动性得到了很大的改善,可用普通的塑料加工设备生产。同时层状硅酸盐的补强作用使UHMWPE的耐磨性和耐温性得到了提高。目前用层状硅酸盐熔融共混改性的纳米UHMWPE管材专用料已经推向市场。

2 增强UHMWPE管材的制备

2.1 改进挤出工艺

采用新颖的双向拉伸工艺制备增强UHMWPE管材,其具体制造方法是,在UHMWPE中填充炭黑、聚乙烯蜡等,将物料置于挤出机中进行塑化并高压挤出,挤出的原料进入非中心进料分流模具中,再通过分流模具经过塑化、固化及脱模后得到管材型坯,然后在强力牵引机牵引下使型坯通过双向拉伸模具在加热状态下拉伸,冷却定型后,切割成管材。该工艺生产的管材壁薄,成本比普通UHMWPE管材降低35%。

济南先河科技开发有限公司通过对相对分子质量为250万的UHMWPE型坯进行双向拉伸2×2倍,用来生产增强UHMWPE管材^[3]。该公司所在的华夏管业集团有限公司是目前国内最大万吨级UHMWPE管材的生产基地,拥有100多条最新型的增强UHMWPE管材生产线,年生产能力2万t,可生产和配套从168~1500mm各种规格的增强UHMWPE管材、管件。

2.2 复合增强

(1) 钢管/UHMWPE复合工艺

第一种方法为“缩径法”。首先选用外径比所选用钢管内径大2%~5%、相对分子质量为100万~300万的UHMWPE管材,使其通过缩径机缩径,

使得UHMWPE管材的外径比钢管的内径略小些,在牵引机的作用下,UHMWPE管材通过定径导向套进入到钢管中,经过一段时间后,因UHMWPE管材具有记忆功能,它就会与钢管紧密地复合在一起。

第二种方法是,首先对钢管进行法兰焊接,然后截取UHMWPE管材,将其内衬于钢管,再对UHMWPE管材进行加热、保温、翻边、冷却定型。内层UHMWPE管材与外层带法兰的钢管之间采用间隙配合,复合管材两端处UHMWPE管外翻与钢管法兰贴合构成连接密封面,形成整体的结构。内衬的UHMWPE翻直角边,能保证管道工程的严密性,承受压力可达6MPa。用此法可生产大口径薄壁UHMWPE管材,最大口径达530mm^[4]。

(2) 金属网骨架增强

金属网骨架增强UHMWPE管材采用双层钢丝缠绕并以高分子粘结层融合,以UHMWPE作管材内壁,管材外壁为HDPE层,在管材内壁与管材外壁之间设置浸有高强度粘结剂的高强度过塑钢丝网,三者以融合的方式形成整体结构。这样不仅使增强的钢丝处于无缝的有效保护之中,而且可使加强结构层与内、外管壁完全融合而不会出现缝隙界面,由此可防止管内的压力或腐蚀性介质可能对管材造成的侵蚀或损坏,使管材质量和使用可靠性大大提高。该种管材具有类似钢管的低线性膨胀系数、抗蠕变性和防紫外线照射性,且双面防腐,导热系数低,冬季使用外壁不需保温,夏季使用亦不结露,节能性好;与其它管材相比,相同口径管材壁厚减薄,压力等级提高,最高压力可达16MPa;管材联接采用电热熔联接,联接处的性能与管材性能相同,可以用作耐温耐压管材。

3 UHMWPE管材新的加工技术

中国科学院与江苏联冠科技发展有限公司合作,提出了一种新的加工理念——近熔点挤出理念^[5]。该理念把粉料推进压实和采用低温加工结合起来,并结合低温挤压、控制塑化等技术将加热和冷却均在同一模具中进行,设计出适用于UHMWPE粉料和粒料挤出成型的单螺杆挤出装置。将物料在挤出机中的输送过程看作为输送、压实、预热的固相流动过程,当UHMWPE熔体到达出口端时已初步定型。这种工艺操作简化了通常挤出管材的定型工序,避免了大量蓄热导致UHMWPE的受热分解。

中科院宁波材料技术和工程研究所采用近熔点挤出模头设计、优化的挤出工艺及大口径薄壁管材

的冷轧技术,在 UHMWPE 的屈服应力下,不但使之顺利成型,而且凭借 UHMWPE 管材的形状记忆功能,解决了无粘结剂的钢管/塑料管材的复合问题,最大限度地保持了 UHMWPE 优异的物理、力学性能。

4 UHMWPE 管材的应用

大多数塑料管材或金属管材在输送介质时,主要以水作为输送物质的载体,而各种固体颗粒、粉体、浆体的输送因输送量大、各种固体粉料与管壁的接触面积大,其磨损和腐蚀比水作为载体时更为严重,传统的金属管道难以满足使用要求,普通塑料管道更无法胜任和承受^[6]。表 3 给出了 UHMWPE 管材的应用领域。

表 3 UHMWPE 管材的应用领域	
输送介质类别	应 用 领 域
固体、粉体	粮食加工、饲料、油脂、酿酒、农药、卷烟、纺织、化纤、玻璃、机械、建筑材料、散装运输、化工、合成树脂、矿粉、粉煤灰、原盐
浆体	煤炭、矿业、水煤浆、冶金、热电、盐业、盐湖清淤、疏浚、市政排污、水处理
流体、气体	酸、碱、盐、石油、船舶、海水利用、水井工程、市政排水、燃气工业

从表 3 可看出,UHMWPE 管材作为一种高耐磨、耐冲击、耐腐蚀、耐低温、自润滑、不结垢、内压强度高、噪音小、无毒、轻便的新型塑料管材,是固体、液体、气体三态物质均可输送的高性能工程塑料管材。

山东龙口电厂安装了一段层状硅酸盐改性 UHMWPE 管道用于输送灰渣,经 1 年多的使用,该段管道无结垢,其磨损量不超过 10%,使用效果很好。

利用钢管/UHMWPE 复合管材来替代现行的纯钢制成的油井抽油管,可提高使用寿命 4 倍以上,并且可以充分利用一些旧钢管来制备这种复合管,可节约资源,降低成本。

鲁南矿业公司选矿厂采用山东东方管业公司生产的钢管/UHMWPE 复合管材解决了生产中磨损、腐蚀、堵矿等问题。莱芜矿业有限公司业庄铁矿和谷家台铁矿、广西维尼纶厂^[7]、郑州新力电力有限公司在选用 UHMWPE 管材改造旧管道后,解决了易结垢、腐蚀严重、清洗困难、工人劳动强度高等问题。由于 UHMWPE 管材安装方便、使用寿命长,不仅节约了大量的人力,而且节约了大量的资金,经济效益明显。表 4 列出了郑州新力电力有限公司在回

水系统使用 UHMWPE 管材改造前后的效果对比。由表 4 可见,UHMWPE 管材的优势明显。

表 4 郑州新力电力公司回水系统改造效果		
项 目	改造前	改造后
管道水量	严重偏离设计值	满足设计要求
管道内壁结垢状况	很厚	轻微
管道中阀门损坏	1 年 2 次进行更换	正常操作
管道酸洗	1 年耗资 10 万元以上	无须酸洗
工人劳动强度	1 年 20 个工作日	1 年 2 个工作日

5 结语

以上仅列举了几种改性 UHMWPE 管材和增强 UHMWPE 管材的制备,人们对 UHMWPE 管材的开发和研究远远不限于此。

在材料改性方面,还有中低相对分子质量 PE 改性、流动改性剂改性、无机粘土改性、纳米材料改性等。在加工技术方面,刘鹏波等采用辐照技术提高 UHMWPE 的加工流动性;北京化工大学研制出新型高效的单螺杆挤出机;青岛远东塑料工程有限公司利用自行设计制造的立式推压烧结加工设备成功开发 UHMWPE 薄壁管材等。特别是上海联海橡塑科技有限公司研发了高性能的 UHMWPE 管材制造及其管材连接技术顺利实现了产业化,该技术的研发成功标志着我国的 UHMWPE 管材制造业已达到了该领域的国际先进水平。

可以肯定,随着对 UHMWPE 改性研究的不断深入,新的成型加工技术及工艺的不断开发,UHMWPE 的优异性能将会得到最大的发挥,UHMWPE 管材的实际应用将得到进一步的推广,其应用领域必将越来越广泛。

参 考 文 献

[1] 刘萍,王德禧.超高分子量聚乙烯的改性及其应用[J].工程塑料应用,2001,5(3):7-9.

[2] 佚名.大型超高分子量聚乙烯耐磨工业管[J].塑料挤出,2002,2(2):30-31.

[3] 肖睿书,刘宗秋.增强超高分子量聚乙烯管在市政给水工程中的推广应用[J].水务世界,2006(1):31-37.

[4] 王贵德,杨军.超高分子量聚乙烯复合管及其制造方法:中国,2006010070158.1[P].2006-11-20.

[5] 黄学祥,韩勇,严为群,等.UHMWPE 的近熔点挤出技术及制品性能与应用[J].工程塑料应用,2006,11(5):45-49.

[6] 刘广建.超高分子量聚乙烯[M].北京:化学工业出版社,2001.

[7] 王殿亮,于新立,王贵德,等.超高分子量聚乙烯塑料管在工程中的应用[J].矿业快报,2004,5(3):53-55.

PREPARATION OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE
PIPES AND ITS APPLICATION

Wang Lihong, Hao Chunbo, Liu Fude

(Liaoning Huajin Chemical Industry Group Co. Ltd, Panjin 124021, China)

ABSTRACT Several modified UHMWPE including liquid crystalline polymer, organ silicon materials, layered silicate that can be processed by common extrusion equipment were introduced. The manufacturing technology of reinforced-UHMWPE pipe by developing extrusion process and composite reinforcement were expatiated . The extensive uses of UHMWPE pipe were showed with a practical application, and the application and develop prospect of UHMWPE pipe were affirmed sufficiently.

KEYWORDS UHMWPE pipe, modification, manufacture, application

欢迎订阅 2008 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明
订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等21项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2008年定价10.0元/期,全年120元。1986年以来的期刊价目见表1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊荣获3项省部级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2008年定价10.0元/期,全年60元。创刊号以来的期刊价目见表2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2006年底共34卷206期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2006年底共15卷53期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价500元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价150元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
合计	189		800(优惠)	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
2008	6	10	60	
合计	65		350(优惠)	350(优惠)