

UHMWPE 的近熔点挤出技术及制品性能与应用

黄学祥 韩 勇 严为群

王德禧

(江苏联冠科技发展有限公司, 张家港 215624) (中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 概述超高分子量聚乙烯(UHMWPE)材料改性和加工技术的进展,提出了近熔点挤出的理念,着重介绍了江苏联冠科技发展有限公司推出的分子量在250万以上的UHMWPE挤出制品的生产新技术及其制品性能检测结果,展望了UHMWPE管材的应用领域。

关键词 超高分子量聚乙烯 近熔点挤出 分子量 管材 板材 加工技术

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)于1957年由美国联合化学公司用齐格勒催化剂首先研制成功。这是一种线性聚合物,分子量通常在100万~500万,结晶度为65%~85%,密度为0.92~0.96 g/cm³。同众多的其它聚合物材料相比,UHMWPE具有摩擦系数小,磨耗低,耐化学药品性、耐冲击性、耐压缩性、抗冻性、保温性、自润滑性、抗结垢性、耐应力开裂性、卫生性等优良。其中摩擦系数小、磨耗低、抗应力开裂性能好在UHMWPE的应用中尤为重要。UHMWPE的摩擦系数相当于冰-冰之间的摩擦系数;耐磨损性居塑料之首,是普通塑料的5~7倍、钢管的7~10倍、黄铜管的27倍;耐应力开裂性为普通高密度聚乙烯的200倍、交联聚乙烯的4倍,能满足管材长寿命的要求。再加上化学惰性,使得它作为输送管材具有能耗低、不结垢、寿命长等特点,这是其它类管材所望尘莫及的。因此被誉为“正在迅速崛起的新型热塑性工程材料”,在众多领域中具有重要的实用价值。

UHMWPE的分子量高达数百万,分子链间的超常无序缠结使其分子链段对热运动反应迟缓,表现为熔体粘度高达 1×10^8 Pa·s,流动性极差,加之临界剪切速率极低、易产生熔体破裂等缺点,使其难以用常规塑料的加工技术进行加工,严重制约了UHMWPE的应用,成为自20世纪80年代以来材料学界和产业界共同探索的热点课题。

1 近熔点挤出理念的提出

UHMWPE的种种优良特性与它具有极高的分子量有着密切的关系。图1、图2分别示出UHMWPE的分子量与其磨耗性能、冲击性能的相关性,图3示出UHMWPE的冲击性能与温度的相关性。由图1、图2可以看出,UHMWPE的耐磨损性、冲击韧性与其超高分子量特性有着密切的关系。不论采用何种改性手段和使用什么类型的加工设备,只要

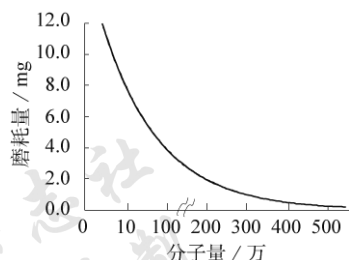


图1 UHMWPE 分子量与磨耗性能的关系

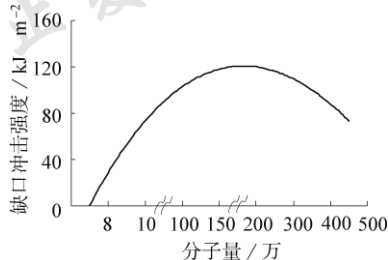


图2 UHMWPE 分子量和与冲击性能的关系

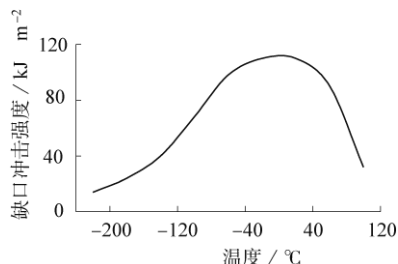


图3 UHMWPE 冲击性能与测试温度的关系

保住了UHMWPE的超高分子量,就保住了其全部优良特性。由图3可知,一个品质优良的UHMWPE制品应该在-40~80℃范围内能保持100 kJ/m²的缺口冲击强度。

多年来UHMWPE的成型加工都围绕着两方面进行工作:一是增加物料的流动性,这方面的工作很多,添加的材料也较丰富,包括各种内外润滑剂、成核剂、流动性加工助剂甚至相对低分子量的HDPE等。但是这些物质的加入会大大降低UHMWPE固

有的优良特性,而且这些物质在挤出过程中由于“溶剂化”作用会导致 UHMWPE 超大分子沿挤出方向的流动取向,其结果会造成管材制品在轴向和环向的应力差非常明显。二是采用新的成型加工技术,目前主要有推压烧结、平板烧结、挤出成型等加工技术。其中推压烧结、平板烧结方法的生产效率十分低,制品质量存在缺陷,且不宜制作厚壁制品;熔融挤出法由于 UHMWPE 分子量很高,几乎没有流动性,容易产生熔体破裂,挤出过程中的放热及蓄热很难控制,导致其大分子降解,制品分子量不足百万,UHMWPE 的种种优良性能也随之减弱或消失。近 50 年来 UHMWPE 的加工技术没有实质性的突破,这个问题一直是产业界、材料界共同关注的热点。

受上述两点的启迪,我们提出近熔点挤出理念,巧妙地把粉料推进压实和采用低温加工结合起来,从而避免了大量蓄热导致 UHMWPE 受热分解的弊端。经中国科学院文献情报中心查新检索,发现国内外均未见有关近熔点挤出理论的研究文献报道。

在近熔点挤出理念的基础上,结合低温挤压、控制塑化等理念,将加热和冷却在同一模具中进行,从而设计出适用于 UHMWPE 粉料和粒料挤出成型的单螺杆挤出装置。

在新概念的指引下,将 UHMWPE 管材配方中加工助剂的总量控制在很低的水平,在高速混合机中使之充分混合,使其在挤出过程中的“溶剂化”作用得以发挥,但又不至于产生明显的流动取向。

传统 UHMWPE 的加工在挤出机中经历了输送、压实、塑化、凝固定型的过程。新理念把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。低分子的“溶剂化”作用有助于减小固相树脂与螺杆及螺筒的摩擦,有利于树脂粒子或树脂团粒子在移动中的相互摩擦。通过温度及速度的调节控制树脂处于高弹态的回弹效应区,实现物料在一定的挤出压力下在机头部分熔融,通过熔程控制使树脂快速进入凝固状态,当树脂到达出口端时已经初步定型。

这种工艺操作的优点是避免了 UHMWPE 全熔状态的放热及蓄热,也就避免了 UHMWPE 的降解和全熔状态下其大分子的机械剪切,简化了通常挤出管材的定型工序,可使 UHMWPE 的塑化及制品定型在同一副模具中完成,得到分子量接近纯 UHMWPE 分子量的制品。

2 UHMWPE 板材挤出的集成化研究

目前在 UHMWPE 制品中板材制品占 1/2 以上,迄今市面上的 UHMWPE 板材制品仍采用粉料生产工艺,板材的尺寸多大,压机台面的尺寸就要多大。UHMWPE 板材的质量取决于热量自表面向内的传导、熔融烧结的熟化程度,采用粉料生产时为了获得质量均匀的优质板材,必须保持很慢的加热速率和很高的压力,为了避免板材速冷产生内应力,生产周期往往长达 24 h 以上。由于板面各点的温差难于协调一致,冷却速率难于一致,板材存在表面平整度较差、生产效率低、尺寸受限制等缺点。

在应用新工艺生产 UHMWPE 管材取得成功之后,立即把研制工作的重点转向了应用更广的板材领域,把 UHMWPE 管材挤出的经验应用于板材挤出的模头设计、塑化控制及熔固定型,顺利地由粉料直接挤出分子量达 250 万以上的 UHMWPE 板材,在国内外首次开发出 UHMWPE 板材、异型材生产新工艺、新设备。

3 UHMWPE 挤出制品的检测结果

3.1 管材分子量及磨耗试验

联冠 UHMWPE 管材 (PH1、PH2、PH3) 经上海化工研究院分别按 GB 1841 - 1980 和 GB 3960 - 1983 测定了分子量和磨耗量,其检测结果见表 1。

表 1 联冠 UHMWPE 管材与纯 UHMWPE 压制样品的分子量、磨耗量对比

项 目	纯 UHMWPE 样品			PH1	PH2	PH3
分子量/万	250	330	500	217	355	375
磨耗量 / mg	17.2	14.6	13.9	16.6	16.9	14.1

将联冠直径 200 mm 的 UHMWPE 管材与某企业的直径 89 mm 的 UHMWPE 管材的分子量、磨耗量对比结果列于表 2。

表 2 联冠 UHMWPE 管材与国内同类产品的分子量、磨耗量对比

项 目	直径 89 mm	直径 200 mm
分子量/万	58.1	282.9
磨耗量 / mg	50.3	16.9

3.2 管材理化性能

联冠 UHMWPE 管材经中科院理化技术研究所抗菌材料检测中心在环境温度 (23 ±2℃)、相对湿度 (50 ±10)%、状态调节 48 h 条件下检测,其理化性能见表 3。

3.3 管材静液压强度

联冠 UHMWPE 管材经亚大塑料管道测试中心按 GB 15558.1 - 1995 在环境温度 (23 ±2)℃、相对湿度 (50 ±10)% 检测,其静液压强度、外观及耐慢

速裂纹增长性能见表 4。

表 3 联冠 UHMWPE 管材的理化性能检测结果

项 目	测试标准	测试结果
悬臂梁缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	GB/T 1843 - 1996	100
简支梁缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	GB/T 1043 - 1993	160
拉伸强度 / MPa	GB/T 1040 - 1992	26.4
断裂伸长率 / %	GB/T 1040 - 1992	238
弯曲强度 / MPa	GB/T 9341 - 2000	23.0
弯曲弹性模量 / MPa	GB/T 9341 - 2000	518
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	GB 1634 - 1979	81

注: 样品编号为 LHLX - 0404 - 01。

表 4 联冠 UHMWPE 管材的静液压强度、外观及耐慢裂纹检测结果

项 目	技术要求	测试结果
静液压强度	80 $^{\circ}\text{C}$ 下环向应力 4.0 MPa, 破坏时间大于 1000 h	通过
外 观	管材内外表面应清洁、平滑, 不允许有气泡、无明显划痕、凹陷、杂质、颜色不均等缺陷, 管材两端切割平整, 并与管材轴线垂直	通过
耐慢速裂纹增长	80 $^{\circ}\text{C}$, 试验压力 0.268 MPa, 破坏时间大于等于 165 h	通过

3.4 管材热稳定性

联冠 UHMWPE 管材经亚大塑料管道测试中心按 GB 15558.1 - 1995 检测, 其热稳定性见表 5。

表 5 联冠 UHMWPE 管材的热稳定性检测结果

管材编号	加热时间 / min	
	技术要求	测试结果
1 #	> 20	33.9
4 #	> 20	33.1

3.5 板材理化性能

联冠 UHMWPE 板材经中国科学院理化技术研究所抗菌材料加测中心在环境温度 (23 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 (50 $\pm$ 10) %、状态调节 48 h 下检测, 其理化性能见表 6。

表 6 UHMWPE 板材的理化性能检测结果¹⁾

项 目	测试方法	测试结果
悬臂梁缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	GB/T 1843 - 1996	100
拉伸强度 / MPa	GB/T 1040 - 1992	21.6
弯曲强度 / MPa	GB/T 9341 - 2000	24.2
弯曲弹性模量 / MPa	GB/T 9341 - 2000	817
熔体流动速率 ²⁾ / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	GB/T 3682 - 2000	0.0046

注: 1) 样品编号 LHLX - 0404 - 01; 2) 条件为 190 $^{\circ}\text{C}$, 2.16 kg。

3.6 管材的连接试验

管材的连接是其应用中的一个重要环节。UHMWPE 本身自粘性很差, 这给其管材、管件的连接带来了一定的困难。我们对 UHMWPE 管材的对接焊、金属机械式密封连接、电热熔套袖连接经多种方案尝试, 最终取得了较好的效果。

(1) 对接焊

将直径 173 mm 的 UHMWPE 管材按图 4 进行

对接焊。通过对熔融温度、熔层厚度、熔融压力的控制很好地实现了 UHMWPE 管材的对接焊。实践证明, 这种管材的对接焊强度可以经受住 80 $^{\circ}\text{C}$ 、4.6 MPa、165 h 的考核。

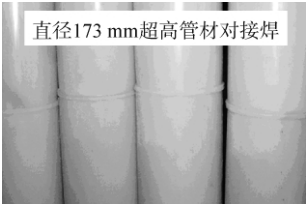


图 4 UHMWPE 管材对接焊样品

(2) 金属机械式密封连接

把长 1 m 的 UHMWPE 管材截成两段, 与一个带台阶的金属套袖按图 5 进行密封连接试验。UHMWPE 管材端面与金属台阶之间有一个耐高温的橡胶密封圈, 金属套与 UHMWPE 管材之间装有止退片, 靠小螺栓把金属套与管材、密封圈紧固、密封, 止退片防止管材与金属套之间的相对位移。按照 PE80 燃气管的检测标准, 通过了室温和高温的恒静压试验。



图 5 UHMWPE 管材机械式密封连接试验

(3) 电热熔套袖连接

将直径 173 mm 的 UHMWPE 管材与 PE80 电热套袖按图 6 进行连接试验。通过对熔融温度、熔层厚度、熔融压力的控制很好地实现了 UHMWPE 管材与 PE80 电热熔套袖的对接焊, 按照 PE80 燃气管的检测标准, 通过了室温和高温的恒静压试验。

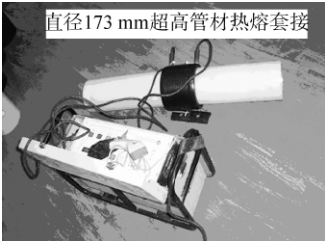


图 6 UHMWPE 管材电热套袖连接试验

4 UHMWPE 管材推广应用领域

(1) 用作电厂粉煤灰输送管材

随着全球石油资源的日益减少, 煤电的重要性已勿需多言。我国火力发电在整个发电系统中的比

例要占 70% 左右。

火力发电厂主要靠燃煤发电, 煤燃烧后产生大量的粉煤灰, 这些灰大部要通过拌浆用管道输送至 10 ~20 km 外的堆灰厂。2000 年我国粉煤灰排放量已达 1.6 亿 t, 预计到 2020 年平均每年要多增加粉煤灰 3 000 万 t 以上。传统的粉煤灰输送管道使用钢管, 由于在一定温度(40℃)下粉煤灰中的活性元素可与钢起电化学反应而产生结垢, 大大降低了输灰效率。为此电厂每年要用盐酸清垢, 每次耗资数十万元, 且造成严重的环境污染, 解决以塑代钢的问题已经迫在眉睫。

高强、耐磨 UHMWPE 管材的出现有望解决上述问题。按输送压力 3 MPa、管径 350 mm(内径)设计, 管材重约 10 kg/m, 10 km 管线约需 100 t 管材, 其应用前景十分广阔。

(2) 用作清淤输沙、水泥输送管材

我国疏浚力量居世界第五位。今后无论是港航疏浚还是水利、环保方面的疏浚都面临着大量的任务。疏浚船需要轻质、高强的输沙管材。每条船约需要直径 400 mm 的输沙管 2 km。现在使用的是钢管和橡胶管, 耐磨性差、寿命短, 急需高强、耐磨的轻质管材取而代之。

我国约有 6 000 家水泥厂, 2005 年我国水泥产量达 9.3 亿 t。水泥粉体的输送使用钢管耐磨性差、寿命短, 也需高强、耐磨的管材取而代之。

(3) 用作水煤浆与煤泥的输送管材

水煤浆是 20 世纪 70 年代发展起来的可代油的新型燃料, 通过管道输送给用户。到 2004 年底我国共有水煤浆厂 20 余家, 目前总设计能力约为 500 万 t/a。此外每年还有 1 000 万 t 的洗煤厂副产品——煤泥需要通过管道输送。

我国长期存在北煤南运、西煤东调的格局。煤炭的管道运输具有投资少、建设周期短、营运费用低等优点, 加之全密封输送, 不污染环境, 是当前解决我国煤炭运力不足的重要方式。据了解, 中美合作的直径 515 mm、长 713 km 的孟—淮—青粉煤浆输

送管线目前采用钢管涂塑方案。如果我国 UHMWPE 管材的质量达到了输送水煤浆的要求, 那么, 它的应用市场极其广阔。

(4) 油井抽油管

油井抽油杆长期的往复运动会造成抽油管及抽油杆的磨损、含硫原油等杂质会对井管造成腐蚀、原油中的蜡不断地粘结在管壁造成了抽油管有效通径减小, 这些都给抽油管和抽油杆的使用寿命带来严重的影响。常规使用的钢管内衬 UHMWPE 可使 UHMWPE 高耐磨的特性得到充分的发挥, 原油中存在的腐蚀性介质由于 UHMWPE 的隔绝, 避免了使钢管因发生腐蚀而报废的情况; UHMWPE 的低摩擦性使得原油的输送阻力减小, 提高了出油量, 降低了能耗; UHMWPE 的高自洁作用使得原油中蜡质粘结在管壁的机遇大大减少, 从而缩短了油井冲井洗蜡的时间, 提高了采油率。

钢塑复合衬管完全可以在旧管中使用, 这样使得资源得到充分的利用, 而复合管的使用寿命比纯钢管要长 5 倍以上, 因此说, 本项目的社会效应和经济效益都是十分明显的。

目前在役油井 10 多万口, 井的深度一般在 500 ~3 000 m, 平均深度在 1 500 m, 那么每口井需要高耐磨、高耐腐钢塑复合衬管 1.03 t 左右, 如果 10% 的油井采用这种复合衬管, 那么每年的需求量为 1.03 万 t。

此外, UHMWPE 制品以其特有性能优势也将在纺织、造纸、包装、运输、机械、化工、采矿、石油、农业、建筑、电气、食品、医疗、体育及制冷等诸多领域有广阔的应用前景。

5 结语

保住了 UHMWPE 制品的超高分子量, 就保住了其一切优良性能。尽管近熔点挤出理念的理论研究还有待进一步的深化, 但是不容忽视的是在这全新加工理念的指导下, UHMWPE 的加工技术和产品品质有了质的飞跃, 这无疑会对 UHMWPE 的发展起到极大的推动作用。

EXTRUSION PROCESSING OF UHMWPE NEARBY MELTING POINT AND PERFORMANCE AND APPLICATION OF THE PRODUCTS

Huang Xuexiang, Han Yong, Yan Weiqun

(Jiansu Lianguan Science and Technology Development Co. Ltd., Zhangjiagang 215624, China)

Wang Dexi

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

ABSTRACT The advancement of modification and processing of ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) materials is reviewed. The conception of extrusion nearby melting point is put forward. The processing technology of UHMWPE products with molecular weight over 2 500 000 by Jiansu Lianguan Science and Technology Development Co. Ltd and the test results of the products are emphasized. The application fields of UHMWPE pipes are forecasted.

KEYWORDS ultra-high molecular weight polyethylene, extrusion nearby melting point, molecular weight, pipe, plate, processing technology

LG 化学公司宁波 ABS 厂完成扩能

据报道, LG 化学公司在宁波的功能性合成树脂(ABS)原料生产厂通过投资 9000 万美元扩充设备后,目前年生产能力由原来的 30 万 t 增长为 45 万 t。由此, LG 化学公司的 ABS 年生产能力增至 100 万 t,居全球第一位。

据了解, LG 化学公司看好中国的 ABS 市场前景,除向中国出口 ABS 外,还投资在中国建厂及追加投资扩充生产设备。此外, LG 化学公司在宁波还投资建设了薄膜和纤维粘合剂原料(SBL)生产厂,年生产能力为 7 万 t。

LG 化学公司称,中国每年对 ABS 的需求量达 310 万 t,平均年消费增长率达 8%。中国因国内生产量不足,对 ABS 的进口依赖度高达 60% 以上。另外,中国 SBL 的产量也跟不上消费的需求增长,其年消费增长率在 10% 以上,因此 LG 化学公司在中国生产厂生产的 ABS 和 SBL 全部供中国内需市场消费。(慧聪网)

我国 PP 产业需求强劲世界瞩目

我国聚丙烯(PP) 工业强劲的增长势头、巨大的需求潜力成为世界 PP 巨头竞争的焦点。

为了填补中国 40% 左右的供需缺口,分食这块特大“蛋糕”,巴塞尔、BP 及埃克森美孚三大世界 PP 巨头纷纷登陆中国,与中国企业合资建设世界级石化一体化工程,配套建设三套总生产能力为 89 万 t/a 的 PP 装置;香港中旅(集团)有限公司早在 10 多年前就与原兰州炼油化工总厂投资兴建 PP 装置;我国台湾省企业也积极进军祖国大陆投资办厂,台塑目前正在宁波建设 45 万 t/a PP 装置,预计 2007 年初可投产。

一向在石化下游材料加工行业打拼的民营企业,近年来随着资金实力的迅速发展壮大,正在向上游产业拓展。大连实德集团与沙特 Sabic 公司合资欲建世界级石化一体化工程,配套建设 66 万 t/a PP 装置。据报道,浙江和福建一些民营企业眼下正在利用进口丙烯原料筹建 PP 装置。

外资的进入,港商和台商的涉足,民营企业的加盟,打破了国有资本一统天下的格局,投资主体正朝着多元化方向发展,而且明显与以前小规模的一窝蜂投资不同,各投资主体都选择了规模化、技术化的投资策略。在新建 PP 装置中,无论是国有资本、民营资本还是外来资本,年产规模大多在 30 万 t 以上,这表明各方都已经意识到规模化在未来市场竞争中的重要作用。同时,传统的丙烯生产路线已不能满足 PP 等下游产品需求增长的要求,作为丙烯资源的补充,其它丙烯生产技术应运而生,原料路线也正在向多元化方向发展。

近年来,国内多家企业正在进行可行性论证,引进丙烯新生产技术,建设丙烯新工艺装置,配套建设 PP 装置。甲醇制烯烃是目前的热点项目,凡是大型煤炭基地几乎都在规划建设几百万吨级以上煤液化及甲醇制烯烃项目。据悉,某大型企业采用德国鲁奇公司推出的 GTC - MTP 甲醇/甲醇制丙烯/PP 复合工艺流程,建设大型 PP 装置,计划 2008 年建成投产。丙烯新工艺路线的崛起,为中国 PP 原料路线朝多元化方向发展奠定了坚实基础,相信最终会形成多种原料路线并举、相互竞争的格局。

总体来说,中国 PP 本轮扩大生产能力高峰期将集中在 2008 年和 2009 年。由于新增生产能力过于集中,市场要重点消化高峰期形成的生产能力需承受的压力将十分巨大。在此期间,中东几套大型出口型装置投产后,产品将大批涌入中国市场,以更低的成本优势与传统出口列强展开空前激烈的竞争,中国 PP 市场竞争将大大加剧。同时,中国的生产企业也将遭遇强烈的冲击,尤其是中小装置难以与之抗衡,从而将陷入内外夹击、腹背受敌的境地,整个产业重新洗牌已不可避免。

可以预料,2010 年前后,经过产业大规模整合和产品结构调整,国内中小型装置将逐渐淡出市场,而中石化和中石油两大巨头通过扩大生产能力和技术手段将使竞争力陡升,仍将主导国内 PP 市场。作为市场补充的其它资本,将以其独特的工艺路线、较大的生产规模参与中国 PP 市场的竞争。但不可否认的是,中国 PP 产业正在迎来两强争霸的时代。

(聚合物网)

北京化工研究院成功开发高品质均聚 BOPP 专用料

北京化工研究院与镇海炼化公司合作,成功开发了牌号为 F280Z 的均聚双向拉伸聚丙烯(BOPP)。在此种 BOPP 开发过程中,北京化工研究院采用自主开发的给电子体调控技术,研究开发了一种独特的均聚 BOPP 生产工艺,在镇海炼化公司的 20 万 t/a PP 装置上试产出高品质的 BOPP 专用料,产品增值约 300 元/t,7 月份开始批量生产,月产 5000 t 以上,为炼厂 PP 装置开发新产品探索出一条新路子。

试产的产品首先在浙江华滨包装材料有限公司进行了试应用。拉膜速度 420 m/min,试用了 700 t 无破膜,且制品挺度高,雾度只有 0.5%;原料中灰分低,过滤网更换周期延长到 30 d 左右;还实现了在芯层与表层的使用,做表层的效果非常理想。随后在江苏双良集团恒创包装材料有限公司、杭州萧山山益塑料有限公司等近 10 家企业的应用也表明,该产品具有同样的优势。(塑助网)