

大型超高分子量聚乙烯制件的注射成型研究

孙立鸿

(山东华宏化工有限公司,德州 253421)

摘要 介绍超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的特性及熔体流动特点,分析了大型 UHMWPE 注塑机的构造原理及应用。阐述了大型 UHMWPE 制件的注射成型工艺,以及大型 UHMWPE 注塑机在生产效率和原料利用率上的优势。其生产效率可比传统加工方法提高 6~7 倍,原料利用率由原来的 55% 左右提高到 80%~90%。

关键词 超高分子量聚乙烯 分子量 注射成型 工作原理 应用领域

按照美国飞利浦石油公司的划分,重均分子量在 150 万以上的聚乙烯(PE)被称为超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。而普通 PE 的分子量仅为 2 万~30 万,因而 UHMWPE 具有普通 PE 所无法比拟的优异特性。但是 UHMWPE 的熔体流动速率(MFR)极低(几乎为零)、临界剪切速率低等熔体特性给成型加工带来了极大困难。虽然目前国内外已有了一些挤出、注射 UHMWPE 的机械出现,但对于大型(2~20 kg)的 UHMWPE 制件仍然采用烧结-模压的方法生产。但烧结-模压 UHMWPE 的成型方法有诸多不足之处,例如生产周期长、工效低、制品有降解现象、工艺过程不稳定等。大型多联柱塞式注塑机的研发成功,使大型 UHMWPE 制件的连续性生产得以实现。大型多联柱塞式注塑机可以加工分子量 300 万以上的 UHMWPE 制件,件重为 2~20 kg。

1 UHMWPE 的突出性能

UHMWPE 具有极高的分子量(150 万~1000 万),赋予了其优异的性能,如耐磨、摩擦系数低、耐冲击、自润滑、耐化学药品、耐低温、无毒、不粘附、密度小等。其中耐磨性、自润滑性、耐冲击性、耐化学药品性是 UHMWPE 能够应用于工业领域的几个重要特性^[1]。①耐磨性。采用 M-2000 型磨损试验机进行试验,在与 45° 钢轮对磨时,其磨损量很小,在 100 N、20 min 的条件下只有 0.5 mg。这种优良的耐磨性是其他工程塑料无法比拟的,甚至超过某些金属^[2]。②自润滑性。在干磨状态下这一性能尤为突出,在有水或结冰的情况下并不影响 UHMWPE 的自润滑性能。其自润滑性能和素有“塑料王”之称的聚四氟乙烯(PTFE)相当。③耐冲击性。UHMWPE 的耐冲击性位于工程塑料之首,是(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的 5 倍、聚碳酸酯(PC)的 2 倍、聚甲醛(POM)的 10 余倍,而且在液氮(-196℃)中也能保持。④耐化学药品性。实验表

明,UHMWPE 的耐化学药品性能非常优异,除强氧化性酸液(浓硫酸、浓硝酸、氢氟酸、王水等)和部分有机溶剂(萘溶剂)外,与其他腐蚀性介质均不发生反应而变化。将 UHMWPE 试样置于 20℃ 和 80℃ 的 80 种溶液中浸渍 30 d,外表无任何腐蚀现象,其他物理性能也无明显变化^[3]。

2 UHMWPE 的熔体特性

由于 UHMWPE 的分子量极高,而且其分子链呈线性乱缠型分布,它的熔体特性与其他热塑性塑料有很大的不同,这给成型加工带来很大困难。

(1) MFR 极低,接近于零,其在熔融状态下呈高弹态。普通 PE 在负荷 2.16 kg 下的 MFR 为 0.03~30 g/10min,而 UHMWPE 在负荷 21.6 kg 下,熔体也很难从仪器口模中流出。由此可见 UHMWPE 的熔体流动性极差。

(2) UHMWPE 的剪切速率较低。图 1 为 UHMWPE 的流动曲线模型。由图 1 可以看出,UHMWPE 的剪切速率为 10^{-3} ~ 10 (s^{-1}) 数量级。可将 UHMWPE 的流动曲线分为 4 种状态(见图 2):A 流层态。在剪切速率较低的情况下出现,产生离模膨胀现象。B 熔体破裂流态。熔体开始破裂,离模时出现表面缺陷。C 滑流态。熔体各层间不产生相对位移,同

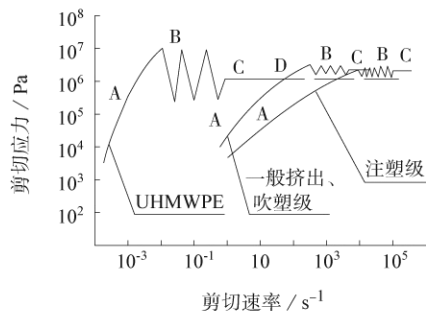


图 1 UHMWPE 的流动曲线模型

时又不产生离模膨胀现象。D 喷流态。在高速剪切下熔体被剪切成粉末状喷出,通常认为这是 UHM-WPE 所独有的现象^[4]。

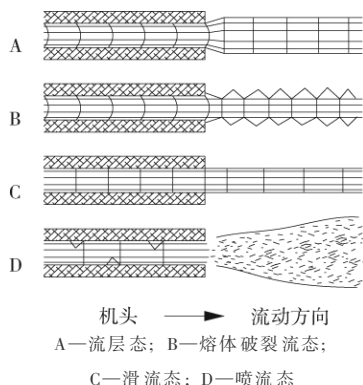


图2 UHMWPE 的流动状态模型

3 大型 UHMWPE 制件的注射成型

早在 20 世纪 70 年代国外就开始了 UHM-WPE 注射成型工艺的研究。日本三井石油化学公司于 1976 年开发了 UHMWPE 的注射成型工艺。德国鲁尔化学公司于 20 世纪 80 年代初用改进型注塑机注射成型了 10 ~300 g 的制件。美国 Hoechst 公司于 1985 年也研究出 UHMWPE 的注塑工艺,实现了 UHMWPE 的注射成型。我国在同一时期也开始 UHMWPE 注射成型工艺研究。如北京市塑料研究所 1985 年成功注射出医用人工关节等,但成型周期较长;该所于 1990 年采用德国 Battenfeld 公司的注塑机,实现了注射量 400 g,如托辊、轴套、人工关节等制件的注射成型^[4]。

上述研究的仅是 500 g 以下的 UHMWPE 注射技术。而在矿山、冶金、化工、起重运输等大型重型设备上使用的 UHMWPE 制件大都是 2 ~15 kg 的大型制件。有关大型 UHMWPE 制件的注射成型尚未见国内外报道。

与普通塑料相比,UHMWPE 的注射成型加工有塑化易堵塞、充模难压实、冷却易变形等难点,而注射大型制件还有易产生熔合裂纹、冷却周期长、内部有微小气泡等问题。

3.1 多联柱塞式注塑机及其成型工艺

多联柱塞式注塑机是在柱塞式 UHMWPE 专用挤出机的基础上经技术创新而研制的 UHMWPE 专用注塑机。该机可以实现 2 ~20 kg 大型 UHMWPE 制件的成型加工,能够替代目前加工大型 UHMWPE 制件采用的烧结—模压成型方法。

多联柱塞式注塑机是由主压力机、熔融推注机、

快速加温装置、储料缸、模具夹持机构、模具保温冷却机构、模具升温保温系统等组成。如图 3 所示。

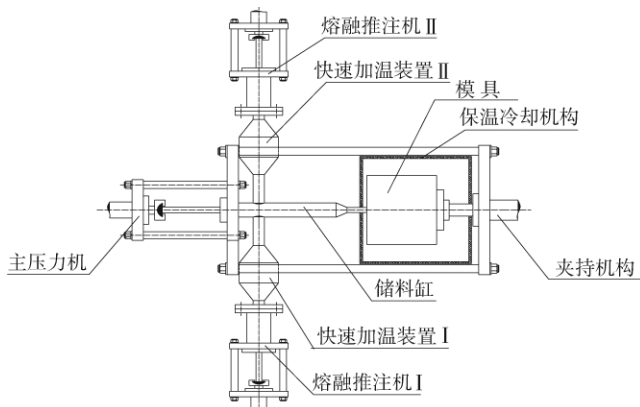


图3 多联柱塞式注塑机结构原理图

众所周知,柱塞式挤出机存在效率低、有脉动现象、无混炼过程等缺点。而多联柱塞式注塑机克服了以上部分缺点,利用多个柱塞联动提高了生产效率,减轻脉动现象;采用纺锤型快速加温装置对物料实现了快速加温;设计了新型的储料缸,加大了注射量;利用保温冷却结构最大程度地减少了制件产生熔合裂纹的几率。同时该注塑机还克服了 UHM-WPE 本身所固有的难流动、摩擦系数低等不利于加工的因素,在不加入辅料、对原料不改性的前提下,使用国产料(北京助剂二厂产牌号 MIV)可以注射分子量 440 万 ~490 万的 UHMWPE 制件。其主要生产工艺流程见图 4。

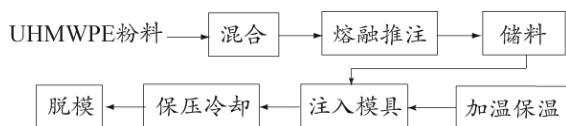


图4 多联柱塞式注塑机生产工艺流程

3.2 多联柱塞式注塑机的工作原理及特点

多联柱塞式注塑机设有熔融推注机和主压力机两级推注装置。熔融推注机主要是把粉状原料压实排气,经过快速加温装置送达主压力机的储料缸。当储料缸的原料达到设定数量时,主压力机启动,将原料注射入模具内,经保压冷却后将制件出模。此时一个工作循环完成。

柱塞式的成型方法克服了 UHMWPE 在熔融状态下呈现为粘弹态而不流动的缺点,使 UHMWPE 的连续加工成为现实;而普通螺杆式挤出机根本无法挤出分子量极高的 UHMWPE。现代螺杆式 UHMWPE 挤出技术是以降低 UHMWPE 的分子量、提高其流动性为代价的,而柱塞式加工方法基本不受分子量大小的影响。多联形式的柱塞式加工同时还

克服了单柱塞式加工熔体有脉动现象、效率较低等缺点, 其独特的纺锤型快速加温装置保证了原料以较高的速度进入储料缸。

但是无论单柱塞式或多联柱塞式的加工方法都存在无法对物料实现混炼的缺点。在现阶段利用多联柱塞式注射加工, 其物料的混炼只能是在加工前期进行。利用密炼机或高混机可实现 UHMWPE 与其他材料的混合。

多联柱塞式注塑机的研发成功从根本上改变了现在大型 UHMWPE 制件的成型加工方式。山东华宏化工有限公司曾加工过 27 kg 的 UHMWPE 制件, 最薄处厚度为 120 mm, 若用烧结-模压成型方法, 其成型周期为 40 h 左右, 而利用多联柱塞式注塑机加工成型周期为 4~5 h, 件重可由 27 kg 减为 18 kg。其生产效率较传统方法可以提高 9 倍左右, 原料利用率由原来的 57% 提高到 85%。经检测, 采用多联柱塞式注塑机加工的制件, 其分子量等指标基本没有降低, 物理力学性能指标也没有明显的改变; 而采用传统方法加工时由于其加温时间长、温度高等因素, 使 UHMWPE 分子量降解得非常厉害, 以至于有时需降低使用等级。

图 5 是某造纸厂使用的吸水箱盖板。用传统方法加工需先制作出 UHMWPE 板材, 再经过机械加工而成。板材毛坯约为 25 kg, 加工后件重为 10 kg 左右, 原料利用率仅为 40%; 整个加工周期约为 8 h。而采用多联柱塞式注射成型方法可以一次注射成型, 制品只经简单的修饰即可使用(吸水箱盖板尺寸精度不高), 成型周期仅为 1h 左右(包括后期

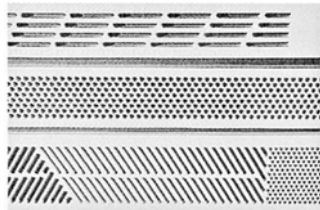


图 5 吸水箱盖板

处理), 生产效率提高 8 倍, 原料利用率接近 100%。

图 6 是一对薄钢板成型用滚轴。若用传统方法成型原料利用率仅为 30% (凹形轮), 而用多联柱塞式注射方法成型, 其原料利用率可以提高到 90% 以上, 生产效率可提高约 10 倍。

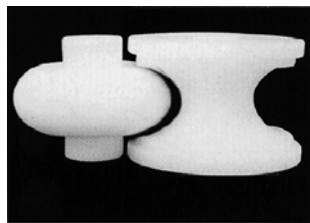


图 6 薄钢板成型用滚轴

综合实际生产情况表明, 利用多联柱塞式生产方法较传统加工方法可以提高生产效率 6~7 倍, 原料利用率由原来的 55% 左右提高到 80%~90%。由此可见利用多联柱塞式注射成型方法在加工件重较大、外形较复杂的制件时具有较明显的优势, 能够节省大量的原料并提高了生产效率。

4 结语

由于 UHMWPE 本身所具有的独特性质, 对其加工成型一直是世界性的难题。尽管当前有众多的加工成型方法, 但都存在一些问题。多联柱塞式注塑机的研制成功, 使加工较大型 UHMWPE 制件上了一个新的层次。使用多联柱塞式注塑机可以最大限度地保持 UHMWPE 的各项性能指标, 同时可以提高生产效率 6~7 倍, 原料利用率由原来的 55% 左右提高到 80%~90%, 降低了制件的加工成本。

参考文献

- 1 李其正. 超高分子量聚乙烯板材的性能及加工应用. 塑料加工及应用, 1988(3): 33
- 2 何春霞. 超高分子量聚乙烯摩擦磨损特性. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 42
- 3 何继敏, 薛平, 何亚东. 超高分子量聚乙烯性能及应用. 工程塑料应用, 1996, 24(5): 55
- 4 何继敏, 陈红卫, 丁玉梅. 超高分子量聚乙烯注射成型技术的研制及应用. 塑料, 2000(6): 18

RESEARCH ON INJECTION MOULDING OF UHMWPE LARGE PARTS

Sun Lihong

(Shandong Huahong Chemical Industry Co. Ltd., Dezhou 253421, China)

ABSTRACT The characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and its melt flow was introduced. The large injection machine for UHMWPE and its application was analysed. The injection moulding of UHMWPE large parts and the advantages of using large injection machine on improving production efficiency and utilization ratio of raw material was stated. The production efficiency by using large injection machine was 6~7 times high than that by using traditional moulding method, and the utilization ratio could raise from 55% to 80%~90%.

KEYWORDS UHMWPE, molecular weight, injection moulding, working principles, application spectrum