

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.025

超高分子量聚乙烯加工改性研究进展

赵志鸿¹, 张廷友¹, 吕召胜¹, 张辉¹, 李运波²

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 综述了近几年超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 加工改性的研究进展, 从流动改性、加工工艺和机械模具改进等方面详细论述了改善 PE-UHMW 加工性能、实现 PE-UHMW 顺利加工的方法, 并对未来 PE-UHMW 的加工改性研究方向进行了展望。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 加工改性; 研究进展

中图分类号: TQ325.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0099-04

Processing Modification Research Development of PE-UHMW

Zhao Zhihong¹, Zhang Tingyou¹, Lü Zhaosheng¹, Zhang Hui¹, Li Yunbo²

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Processing modification research development of polyethylene, ultra high molecular weight (PE-UHMW) in recent years was summarized. The methods of improving the processing performance and realizing the processing of PE-UHMW smoothly were discussed from the aspects of flowing modification, processing technics, machine and mold. Then the processing modification research direction of PE-UHMW in future was forecasted.

Keywords: polyethylene, ultra high molecular weight; processing modification; research development

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 是一种具有线型结构的分子量极高的热塑性工程塑料, 其分子量一般在 150 万以上。由于 PE-UHMW 的分子量非常高, 因而具有优异的耐磨损、耐冲击、耐化学药品、耐低温、耐应力开裂、自润滑及无毒等性能^[1], 广泛应用于各种机械零件、管材、医疗设备、人造关节等领域。

PE-UHMW 具有极高的分子量, 其分子链很长, 极长的分子链相互缠结会导致其熔体为橡胶状的高黏度弹性体, 流动性很差, 并且容易发生剪切断裂现象, 从而使 PE-UHMW 的成型加工变得非常困难, 严重妨碍了其应用^[2-3]。因此, 对 PE-UHMW 加工性能改善的研究成为了高分子材料领域的一个研究热点。

目前, 对 PE-UHMW 的加工改性主要集中在以下几个方面: ①流动改性, 即通过添加填料、润滑剂等流动改性剂或具有高流动性树脂共混、共聚等方法改善 PE-UHMW 的流动性能; ②加工工艺改进, 即通过对烧结压制、柱塞挤出等 PE-UHMW 传统加工工艺参数的改进或采用新型的挤出、注射等成型工艺来改善 PE-UHMW 的加工性能; ③机械及模具设计改进, 即对柱塞挤出机或常规挤出机、注塑机及其模具进行改进设计, 以便能够顺利实现 PE-UHMW 的成型加工。现从这三个方面对近几年的 PE-UHMW 的加工改性研究进展进行简要的综述。

1 流动改性

1.1 添加流动改性剂

刘罡等^[4]采用流动改性剂、偶联剂、无机填料等对 PE-UHMW 进行改性, 旨在保持 PE-UHMW 良好的耐磨、耐冲击等性能的基础上, 提高材料的熔体流动性, 以期能通过注塑机注射成型。结果表明, 改性 PE-UHMW 的熔体流动性有明显提高, 但耐磨损性降低 (摩擦系数增大)。改性的 PE-UHMW 可注塑成机械密封垫, 经使用证明材料具有良好的加工性能。

王立等^[5]在双螺杆挤出机上制备了 PE-UHMW/高密度聚乙烯 (PE-HD) 合金材料, 选择蒙脱土 (MMT) 及粉煤灰玻璃微珠对 PE-UHMW/PE-HD 合金材料进行流动改性。结果表明, 在低填充量下, MMT 及粉煤灰玻璃微珠协同改性可以提高 PE-UHMW/PE-HD 合金材料的流动性能。

张玉梅等^[6]采用复配阳离子交换剂对 MMT 进行有机化处理, 通过固相接枝技术对 PE-UHMW 进行表面改性, 然后采用熔融插层法制备 PE-UHMW/MMT 纳米复合材料。分析表明, MMT 在 PE-UHMW 基体中达到了纳米级分散, 同时有机 MMT 能较大幅度改善 PE-UHMW 的流动性能, 少量有机 MMT 就可使 PE-UHMW 的力学性能有所提高。

联系人: 赵志鸿

收稿日期: 2011-12-09

1.2 与高流动性树脂共混

司小娟等^[7]研究了超高分子量聚丙烯(PP-UHMW)对PE-UHMW冻胶体系黏性行为、非牛顿指数、结构黏度指数的影响。结果表明,PP-UHMW在PE-UHMW/PP-UHMW共混体系中起到了润滑剂的作用,使体系的表现黏度降低,非牛顿指数升高,结构黏度指数下降。其中,PP-UHMW添加量为5%时,冻胶体系的可纺性最佳。

李晓梅等^[8]利用熔融共混法制备了PE-UHMW/聚乳酸(PLA)共混体系,研究了PLA含量对共混体系熔体流动性能和其他性能的影响。结果表明,随着PLA含量的增加,PE-UHMW/PLA共混体系的熔体流动性显著增强,但拉伸强度和缺口冲击强度下降,断裂由韧性断裂逐渐转变为脆性断裂。当PLA质量分数为10%时,所制备的共混体系既能保证PE-UHMW原有的缺口冲击强度和韧性断裂,又具有较好的熔体流动性能。

张炜等^[9]制备了PE-UHMW/聚丙烯(PP)共混体系,研究了PE-UHMW/PP共混体系的流动性和力学性能及增容剂对共混体系的增容作用。结果表明,PP能有效地改善PE-UHMW的流动性,但与PE-UHMW为不相容体系,增容剂能够有效提高PE-UHMW/PP体系的相容性,提高材料的拉伸强度和冲击强度,达到一定的增强和增韧效果。

左源等^[10]研究了不同种类共聚聚丙烯对PE-UHMW/均聚聚丙烯(PP-H)体系的增容作用。结果表明,加入分子量较大的嵌段共聚PP能在不影响PE-UHMW/PP-H体系流动性能的情况下提高其力学性能。

1.3 共聚

W. Eva等^[11]采用先共聚后成型交联的方法成型加工PE-UHMW医疗类制品。先利用悬浮聚合等方法将乙烯、多烯烃及 α -烯烃类单体共聚,合成熔体流动速率(MFR)在0.05 g/10 min左右的PE-UHMW共聚物,然后利用常用的热塑性塑料成型加工方法成型PE-UHMW,在成型过程中或成型后再对其进行辐射交联,最后利用高能辐射对其进行杀菌消毒,从而制备出可应用于人造植入体等医疗器械的PE-UHMW制品。该方法的优点是可一次性成型具有复杂形状的制品,省去了先将PE-UHMW压缩成模胚、再将模胚进行交联并二次加工成所需的形状等环节;且辐射交联所需要的辐射剂量小于40 kGy,辐射后剩余的自由基数量也大大减少,从而提高了制品的抗氧化能力。

1.4 其他

刘鹏波等^[12]采用 γ 射线在室温、空气条件下对PE-UHMW进行辐照,研究了 γ 射线辐照对PE-UHMW结构、流动性能及力学性能的影响。结果表明,通过 γ 射线辐照可在PE-UHMW分子链上引入含氧极性基团;PE-UHMW经 γ 射

线辐照后分子链发生降解,MFR增大,流动性得到改善;在一定辐照剂量范围内, γ 射线辐照使PE-UHMW的拉伸强度及断裂伸长率增加,缺口冲击强度下降。

郭建良等^[13]分析了影响PE-UHMW熔体流动性的主要因素,这些因素包括添加剂(填料、增塑剂、润滑剂等)、流场参数(温度、剪切速率、静压力、流道形状等)和分子结构(分子质量及其分布、支化程度等)。指出为保证PE-UHMW在成型加工过程中具有一定的流动性,必须提供一定的压力和足够的热量,选择适当的剪切速率,并以合适的添加剂相配合。

2 加工工艺改进

2.1 烧结压制工艺

杨军等^[14]用PE-UHMW制作瓷机滤板,并针对PE-UHMW的成型加工性能及瓷机滤板的结构特点,确定了压制、烧结成型的工艺方案。

周诗彪等^[15]采用烧结压制工艺研制了用于白酒过滤的LZ型PE-UHMW微孔膜空心过滤板,对其配方和成型工艺条件进行了探讨。结果表明,当助粘树脂用量为3~8份,填料、抗氧化剂及热稳定剂质量分数分别为15%~25%,0.10%~0.15%,1.5%,烧结压制温度为 $(195 \pm 5)^\circ\text{C}$,成型压力为2.0~2.5 MPa,保温时间为0.5~1 h条件下,制得的微孔膜空心过滤板是白酒生产的理想过滤用品。

2.2 柱塞挤出工艺

毛旭琳等^[16]用柱塞式挤出机进行PE-UHMW的固态挤出,所得制品光滑、透明、密度较大,拉伸强度超过110 MPa,拉伸弹性模量高达85 GPa。差示扫描量热分析和扫描电子显微镜观察表明,制品内部产生大量的微纤结构,坯料固态挤出前的退火处理和固态挤出的强变形致使制品结晶度提高,分子链取向增强,其拉伸强度和拉伸弹性模量得到极大提高,熔点、熔融焓、熔融熵也有所提高。

2.3 近熔点挤出工艺

黄学祥等^[17]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PE-UHMW挤出制品的生产新技术及其制品性能检测结果。

朱兰瑾等^[18]将一定比例的内润滑剂、外润滑剂、成核剂、流动性加工助剂等辅助材料添加到PE-UHMW中,然后运用近熔点挤出原理和特殊工艺控制,通过管材挤出生产线生产出高耐磨耐腐蚀的特种塑料管材,该管材具有众多塑料管材所无法比拟的优异物理化学性能。

严为群等^[19]以分子量380万的PE-UHMW为基体树脂,加入高含量导电炭黑/聚乙烯蜡复合导电剂、溴-锑系与膨胀型阻燃剂组成的复配阻燃剂及常规挤出加工助剂,利用近熔点挤出理念及其加工设备,实现了分子量200万以上

PE-UHMW 管材、板材制品的连续挤出,制品综合性能超过了 2005 年国家煤炭行业的技术标准。

陈勇等^[20]介绍了江苏联冠新材料有限公司采用近熔点挤出理念挤出的分子量高达 1 050 万的 PE-UHMW 管材,以及 Ticona 公司、美国十方国际公司对联冠 PE-UHMW 管材的检测 results,其结果预示着随着 PE-UHMW 管材加工技术的进步必将促进 PE-UHMW 上下游产业的发展。

2.4 超临界 CO₂ 辅助挤出工艺

张艳君等^[21]研究了超临界 CO₂ 对 PE-UHMW 挤出成型的影响规律。结果表明,超临界 CO₂ 能有效改善 PE-UHMW 的加工性能,有利于 PE-UHMW 成型加工;在超临界 CO₂ 通入量达到一定条件时,加入 PP 对 PE-UHMW 的加工性能和力学性能都有一定的提高。

谢江波等^[22]对超临界 CO₂ 辅助 PE-UHMW/PP 共混体系的挤出成型进行了研究。结果表明,在挤出成型过程中,超临界 CO₂ 对 PE-UHMW/PP 体系起到一定的增韧作用,使其力学性能有所改善。同时超临界 CO₂ 作为一种增塑剂,降低了 PE-UHMW/PP 体系的黏度,改善了体系的流动性和加工性能。

2.5 电磁振动挤出工艺

左建东等^[23]利用电磁振动挤出机制备 PE-HD/PE-UHMW 共混物,对比了静态和动态下共混物吹塑薄膜的力学性能及薄膜的表现,研究了静态和动态下共混物的流变行为及结晶行为。结果表明,电磁振动挤出机制备的共混物吹制薄膜的力学性能均比稳态下的高;振动态时共混物的结晶度高,结晶峰型更为尖锐;振动力场中的共混物的表现黏度低于稳态的共混物,振动力场改善了 PE-HD/PE-UHMW 共混物的成型加工性能。

2.6 超声波挤出工艺

罗佳等^[24]研究了 PE-UHMW/PP 共混体系在超声波作用下的挤出加工特性和力学性能。实验发现,在施加超声波后,共混体系表现黏度有所降低,且超声波功率越大,作用时间越长,降低的幅度越大。同时,其表现质量有所改善。在适当的超声波功率作用下,挤出物的拉伸强度提高幅度最大为 3.32%,冲击强度提高幅度达 12.72%。而当超声波功率过大时,会出现大分子降解现象,其力学性能反而下降。X 射线衍射分析显示,超声波的加入使其结晶度下降,晶粒尺寸变小。

2.7 其他工艺

秦建华等^[25]介绍了一种能够实现 PE-UHMW 管材连续挤出成型的新技术,即机筒成型法。该技术解决了纯 PE-UHMW 管材难以成型的问题。

张小霞等^[26]论述了 PE-UHMW 气辅挤出新工艺及其

装置,分析了 PE-UHMW 气辅挤出成型的性能特点。

吴丹等^[27]采用高压毛细管流变仪加工 PE-UHMW,研究发现加工温度在约高于理论结晶熔融点 10℃附近的狭窄温度范围内,PE-UHMW 熔体流动出现亚稳性现象,即挤出压力突降,熔体黏度出现极小值,且流动稳定,加工的样品光滑,熔体破裂现象明显减弱。探讨了利用此种亚稳性现象加工 PE-UHMW 的工艺条件,研究了不同温度下柱塞速率及载荷对产生亚稳性现象的影响。结果表明,对于黏均分子量为 3.5×10^6 的 PE-UHMW,加工温度在 154~157℃可观察到亚稳性现象。利用该现象,可为解决 PE-UHMW 加工困难的问题提供一种新颖可行的方法。

张强等^[28]介绍了聚合物颗粒烧结法、热致相分离法、无机物颗粒填充法、熔融挤压拉伸法等制备 PE-UHMW 微孔材料的成型方法。通过分析各种制备方法的成孔机理和加工工艺,阐述了其各自的适用范围,并提出了今后制备 PE-UHMW 微孔材料的工艺发展方向。

3 机械及模具改进

3.1 柱塞挤出机

熊淑云等^[29]针对 PE-UHMW 的难加工性,提出了立式四柱塞 PE-UHMW 挤出成型。立式四柱塞挤出通过四个柱塞依次交替进行,挤出过程较为连续,制品表面的脉动现象较小,从而提高制品表面质量。

J. V. Gregg 等^[30]利用柱塞挤出机挤出宽度在 0.4 m 以上、长宽比在 20 以上的 PE-UHMW 大型薄壁板材,发现 PE-UHMW 板材在结晶熔融温度以下脱离狭缝口模时,由于存在中心与表面的速度差、口模宽度上的温度无法控制等原因,会造成板材与口模接触不充分,由此造成翘曲、厚度不均等问题。为此,他们设计了一种背压装置,该背压装置位于挤出口模出口附近,由一对位于板材上下表面的可独立调整的压力元件组成。该背压装置可以对板材施加一定的压力,保证板材与口模充分接触,确保挤出过程稳定,提高板材质量。

3.2 单螺杆挤出机

秦建华等^[31]利用传热学理论结合 PE-UHMW 单螺杆挤出管材的成型规律,采用数值算法(有限差分法)建立起基于 PE-UHMW 单螺杆挤出机的熔融数学模型,并开发出相应 CAD 软件,采用该软件能比较客观准确地对原料的熔融过程进行数值模拟,对正确设计 PE-UHMW 单螺杆挤出机的结构参数提供了理论基础。

秦建华等^[32]还详细分析了带开螺旋型沟槽机筒单螺杆挤出机在各段所产生压力的数学模型以及压力趋势图,以此为基础,已成功开发出分析和计算 PE-UHMW 单螺杆挤出压力的软件,丰富和完善建立了高黏度材料单螺杆挤出成型

理论,为PE-UHMW单螺杆挤出机设计开发提供了理论基础。

3.3 注塑机

孙立鸿^[33]分析了大型PE-UHMW注塑机的构造原理及应用。阐述了大型PE-UHMW制件的注射成型工艺,以及大型PE-UHMW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%。

3.4 模具

蒋炳炎等^[34]针对压制烧结成型PE-UHMW微孔滤板的成型难点,设计了模内加热系统,给出了模具设计分析及详细计算过程,该模具既达到制备PE-UHMW滤板的要求,又符合微孔开孔成型标准。

张家港联冠新材料有限公司^[35]为了解决常规模具无法生产幅宽500~5000 mm PE-UHMW板材的问题,设计了一种生产PE-UHMW宽幅板材的挤出模具。该模具主要的特点是在进料处有多个导引送料流道,导引送料流道与模具组相连,在模具组则有若干树枝状分流道,分流道出料处与合流体接通,且各个流道均设有调节阀。通过设计该模具,并采用一台或多台挤出机同时供料,可以保证足够的送料量和模具的前端压力,降低因系统过于庞大造成的压力损失,克服了PE-UHMW熔体流动性差的缺陷。并且各树枝状分流道避免了物料之间的相互作用,降低了物料推进时的内部结构阻力。利用该模具可以连续挤出幅宽500~2000 mm,厚度4~300 mm的PE-UHMW板材。

4 结语

PE-UHMW具有极为优异的力学、摩擦性能且卫生无毒,在机械、医疗设备等方面具有广泛的应用,但是其难加工性一直是PE-UHMW生产及应用中的难题。由于单纯添加流动改性剂或与高流动性树脂共混一般会降低PE-UHMW的其他性能,因而未来对PE-UHMW加工改性的研究应该在开发高效流动改性剂基础上,将流动改性、成型加工工艺及相应的机械或模具的改进与创新结合起来,在保证PE-UHMW优异力学、摩擦性能的同时又能大幅改善PE-UHMW的加工性能,从而开发出高性能的PE-UHMW制品,进一步拓宽PE-UHMW的应用范围。

参考文献

- [1] 袁俊霞. 化工新型材料, 2003, 31(3): 19-21.
- [2] 周晓谦. 齐鲁石油化工, 2004, 32(4): 289-293.
- [3] 刘法谦, 等. 塑料, 2002, 31(6): 17-21.
- [4] 刘罡, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(4): 23-26.
- [5] 王立, 等. 塑料, 2008, 37(4): 21-23.
- [6] 张玉梅, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(12): 10-12.
- [7] 司小娟, 等. 合成技术及应用, 2009(1): 49-51.
- [8] 李晓梅, 等. 合成树脂及塑料, 2008, 25(2): 11-15.
- [9] 张伟, 等. 塑料, 2008, 37(6): 20-22.
- [10] 左源, 等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12): 73-76.
- [11] Eva W, et al. Process for the production of an UHMWPE article: WO, 2011107593A1[P]. 2011-09-09.
- [12] 刘鹏波, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(4): 207-210.
- [13] 郭建良, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(6): 68-70.
- [14] 杨军, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 40-42.
- [15] 周诗彪, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 45-49.
- [16] 毛旭琳, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(3): 28-31.
- [17] 黄学祥, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 45-49.
- [18] 朱兰瑾, 等. 国外塑料, 2010(8): 44-47.
- [19] 严为群, 等. 塑料, 2010(2): 51-54, 77.
- [20] 陈勇, 等. 国外塑料, 2010(2): 42-45.
- [21] 张艳君, 等. 塑料工业, 2006, 34(11): 24-26.
- [22] 谢江波, 等. 塑料科技, 2009, 37(2): 43-45.
- [23] 左建东, 等. 现代塑料加工应用, 2010(1): 29-32.
- [24] 罗佳, 等. 合成树脂及塑料, 2009, 26(1): 57-59, 67.
- [25] 秦建华, 等. 塑料科技, 2009(5): 56-58.
- [26] 张小霞, 等. 塑料科技, 2008(1): 62-65.
- [27] 吴丹, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(2): 32-36.
- [28] 张强, 等. 当代化工, 2011, 40(4): 392-395.
- [29] 熊淑云, 等. 工程塑料应用, 2010, 38(4): 75-77.
- [30] Gregg J V, et al. Production of UHMWPE sheet materials: US 7981349B2[P]. 2011-07-19.
- [31] 秦建华, 等. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(10): 9-11, 16.
- [32] 秦建华, 等. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 33-35, 40.
- [33] 孙立鸿. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 28-31.
- [34] 蒋炳炎, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 60-63.
- [35] 黄学祥, 等. 一种生产超高分子量聚乙烯500-2000 mm幅宽板材的挤出模具: 中国, 201702922U[P]. 2011-01-12.

博禄推出管道新材料

日前在北京举行的中国水博览会上,全球塑料化工巨头博禄私人有限公司展出了聚丙烯系列材料。

新材料专门用于生产基础设施和工业上的重力排污系统软性轻质管道。与坚硬的混凝土和石棉水泥管道不同,这种管道更抗腐蚀和开裂,可长期免维护。目前上海公元建材

公司已采用这种新材料生产大口径双壁无压管道。

此外,博禄还推出了新型高抗应力开裂PE100级材料,这种聚乙烯压力管道级材料是专门针对复杂安装条件设计的。两种新材料和技术解决方案均可满足公共事业企业采用“非开挖”铺设管道需要,以节约成本和减少对社区干扰。

(中化报)