

# 超高分子量聚乙烯

## 基本性能、应用及加工进展

曾邦禄 刘明清 唐 萍

(四川联合大学塑料大程系 610065)

### 一、前言

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)于1958年原西德Hoechst公司最早开发生产以来,先后有美国、日本、英国、法国和比利时等国相继投产,但全世界UHMWPE的生产和消费主要集中在美国、德国和日本少数工业发达国家,其消费量约占世界消费量的90%以上。1965—1990年世界UHMWPE消费的增长情况如图1所示。表1为世界上主要生产厂及树脂牌号。我国生产UHMWPE的厂家主要是北京助剂二厂。生产树脂的牌号为M<sub>1</sub>—M<sub>4</sub>,其分子量分别为150—400万。

“七五”期间国家组织北京塑料研究所、北京化工研究院和北京助剂二厂等单位联合攻关,使我国UHMWPE树脂的生产、加工技术达到国外80年代水平。1990年已达到年产3千吨的生产能力。上海高桥石化公司化工厂具有年产4千吨的生产装置。目前我国UHMWPE的年平均增长率在30%以上。

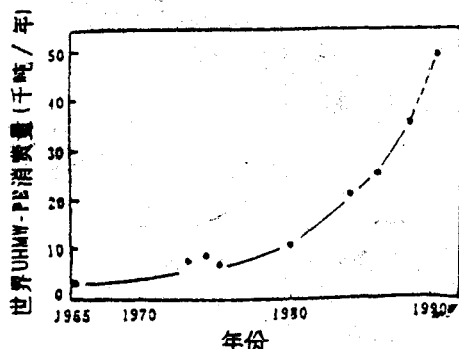


图1 世界UHMWPE市场消费需求变化

表1 UHMWPE的主要生产厂家及树脂牌号

| 制造公司(生产国)                 | 树脂牌号             |
|---------------------------|------------------|
| Hoechst(德国)               | HOSTALEN GUR     |
| 三井石化公司(日本)                | HI-ZEX MILLIOP   |
| 旭化成工业公司(日本)               | SUNFINE-U        |
| 昭和油化(日本)                  | SHOREKSPA-5SSIH  |
| Allied(美国)                | A-C1200-1232     |
| USI(美国)                   | LS501            |
| Phillips(美国)              | Marlex 6002 5003 |
| Himont(美国)<br>(原Hercules) | HI-FAX1900       |

### 二、超高分子量聚乙烯的主要性能

国内外UHMWPE产量增长速度如此之快的主要原因是由于它具有优异的综合性能。北京助剂二厂生产的UHMWPE基本性能见表2, UHMWPE的分子结构和普通高密度聚乙烯基本相同,主要区别在于后者的分子量较低,而前者的分子量较高,因此具有普通高密度聚乙烯和其它工程塑料及无机材料所没有的独特性能。例如优异的冲击性能、耐磨性能、自润滑性、耐低温等性能。

UHMWPE的冲击强度在工程塑料中名列前茅,比冲击性能优异的聚碳酸酯工程塑料还高二倍。UHMWPE与其它塑料的冲击强度比较如图2所示。UHMWPE的耐磨性优于所有其它塑料和许多金属材料,即使在

表2 UHMW-PE质量指标

| 指 标                          | 单 位                 | UHMW-PE树脂型号 |         |         |        |
|------------------------------|---------------------|-------------|---------|---------|--------|
|                              |                     | M-0         | M-I     | M-II    | M-III  |
| 分子量                          | 万                   | 150—200     | 200—250 | 250—300 | >300   |
| 密 度                          | g/cm <sup>3</sup>   | ≥0.930      | ≥0.930  | ≥0.930  | ≥0.930 |
| 表观密度                         | g/cm <sup>3</sup>   | ≥0.38       | ≥0.38   | ≥0.38   | ≥0.38  |
| 断裂强度                         | MPa/cm <sup>2</sup> | ≥29         | ≥29     | ≥29     | ≥29    |
| 断裂伸长率                        | %                   | ≥300        | ≥300    | ≥300    | ≥300   |
| 磨 损 率                        | %                   | ≥0.15       | ≥0.15   | ≥0.15   | ≥0.10  |
| 悬臂梁冲击                        | J/m                 | 不断裂         | 不断裂     | 不断裂     | 不断裂    |
| 熔 点                          | ℃                   | ≥135        | ≥135    | ≥135    | ≥135   |
| 变形温度(4.6kg/cm <sup>2</sup> ) | ℃                   | ≥80         | ≥80     | ≥80     | ≥80    |
| 脆化温度                         | ℃                   | ≤-80        | ≤-80    | ≤-80    | ≤-80   |
| 硬 度                          | 洛氏B                 | ≤65         | ≤65     | ≤65     | ≤65    |

注：分子量测定采用美国ASTMD4020—81标准。

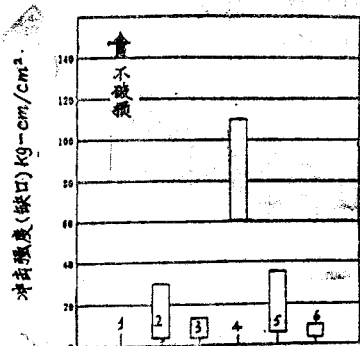


图2 UHMWPE与其它塑料冲击强度的比较

1—UHMWPE 2—尼龙-66 3—PET  
4—PC 5—ABS 6—PBT

无润滑剂存在下，与钢和黄铜的表面滑动也不会引起发热粘着现象，而且不损坏磨合对偶材料。UHMWPE的耐磨系数可以和聚四氟乙烯（PTFE）相比美，自润滑性极佳，UHMWPE与其它材料的磨擦系数列于表3。UHMWPE的分子链仅由碳氢元素组成，分子中无极性基团，所以吸水性极低，制件在潮湿环境中不会因吸湿而发生尺寸变化，其吸水率与其它工程塑料的比较见表4。UHMWPE的耐低温性能特别优异，在液氮温度下仍具有延展性，这是十分难得

的。用UHMWPE制作的零部件用于核工业方面，已有在-269℃下获得成功的例子。

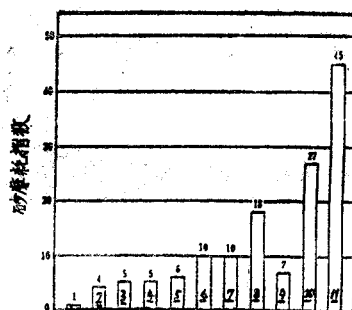


图3 UHMWPE和其它一些材料的砂磨耗指数的比较

1—UHMWPE 2—MC尼龙 3—尼龙-66  
4—氟树脂 5—聚对苯二甲酸乙二醇酯  
6—高密度聚乙烯 7—硬质聚氯乙烯  
8—苯酚类树脂层压板（棉基材） 9—碳素铜  
10—黄铜 11—枫树木材

表3 UHMWPE与其它材料的摩擦系数

| 材 料      | 摩擦系数      | 材 料   | 摩擦系数     |
|----------|-----------|-------|----------|
| 超高分子量聚乙烯 | 0.07—0.11 | 石墨—石墨 | 0.1      |
| 聚四氟乙烯    | 0.04—0.1  | 玻璃—玻璃 | 0.9—1    |
| 尼龙-66    | 0.37      | 钢—钢   | 0.58     |
| ABS      | 0.38      | 玻璃—金属 | 0.5—0.7  |
| 聚碳酸酯     | 0.36      | 冰—冰   | 0.05—0.1 |
| 橡皮—固体    | 1—4       | /     | /        |

表 4 UHMWPE和其它工程塑料的吸水率比较

| 材 料  | 超高分子量聚乙烯 | 尼龙-66 | 聚碳酸酯 | 聚甲醛  | ABS       | 聚四氟乙烯 |
|------|----------|-------|------|------|-----------|-------|
| 吸水率% | <0.01    | 1.5   | 0.15 | 0.25 | 0.20—0.45 | <0.01 |

UHMWPE具有上述突出的特性是与其极高的分子量分不开的,但是分子量高到什么程度才显示出UHMWPE的优异性能,这是人们十分关注的问题。

H.F.Margolies对重均分子量在10万—450万范围内的线型 HDPE 的密度、力学性

能、硬度、维卡软化点与分子量的关系作了系统的研究,其变化关系分别如图4、图5、图6、图7、图8和图9所示。

超高分子量聚乙烯的耐磨性系采用一种专门的砂浆磨耗装置进行测试的。其耐磨性与分子量的关系如图10所示。

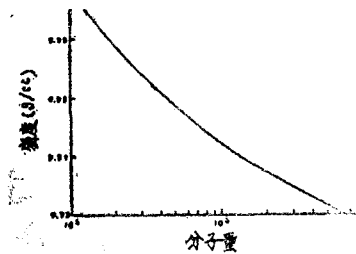


图4 密度 (g/cc) 与分子量

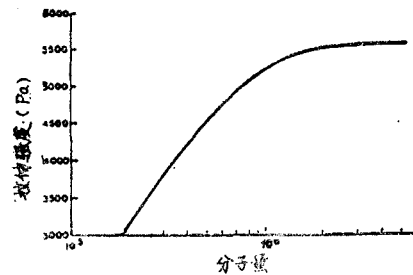


图5 拉伸强度 (Pa) 与分子量

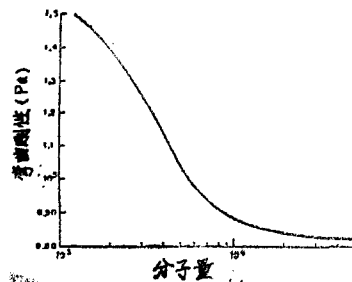


图6 弯曲强度 (Pa) 与分子量

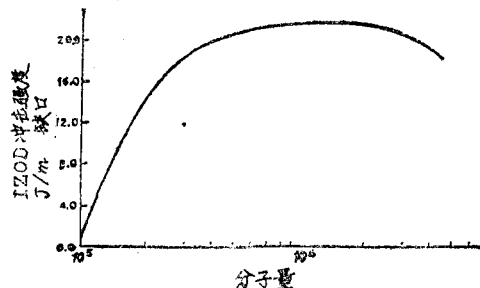


图7 IZOD冲击强度 (ft.l/m) 与分子量

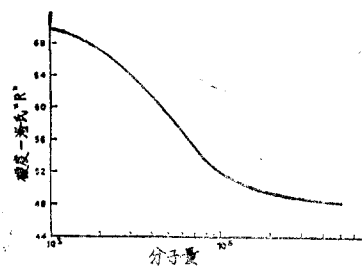


图8 洛氏硬度 (R) 与分子量

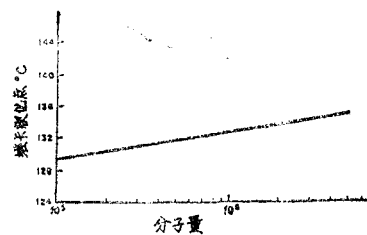


图9 维卡软化点与分子量

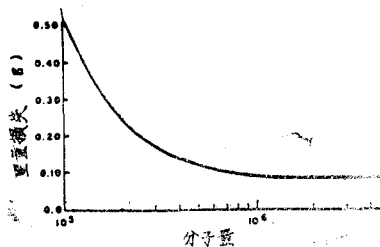


图10 砂浆中耐磨性与与分子量

从以上各图可以看出,除密度和维卡软化点分别随分子量的增加而降低和增加外,其它各性能随分子量的变化有一个共同的特点,即分子量大约增加到 $1 \times 10^6$ 时,性能变化均有一转折点,在更高分子量区域内,性能增加或降低趋于平缓,因此选用UHMW-PE加工制品时,应根据使用性能的要求选

择合适的分子量范围,而不是分子量越高越好。

### 三、超高分子量聚乙烯的应用

由于UHMWPE具有如上所述的突出特性,因而能满足许多产业部门对材料的特殊要求,应用领域不断扩大,充分显示出这种材料的巨大优越性。

1. 化学工业 UHMWPE的耐磨性和耐药品性使其在化工机械中独领风骚。例如耐酸泵、传动机械、水泵、轴套、密封垫板、金属筛网垫板、齿轮等,采用UHMWPE代替原用的金属材料,其使用寿命大大延长,而且成本大为降低。

2. 纺织工业 UHMWPE最早应用于纺织工业,用它制作纺织机中受力部件。如皮结、缓冲器挡板、屏蔽板、皮结杆、滚轮、皮结盖板、联结器、轴承轴瓦等。

3. 食品饮料工业 由于UHMWPE无毒、无味、无腐蚀性,广泛应用于食品饮料工业。制造食品机械的关联部件,如托轮、导轨、滑块座,可以减轻设备重量、防止瓶子破损、降低噪音和磨损。如果采用UHMWPE取代原来的氨基塑料,可使用于运送食品机械的凸轮,寿命延长二十倍。

4. 医用材料 UHMWPE是理想的医用高分子材料。用UHMWPE制作的人工髌臼,再与钴铬钼合金股骨配用组成的人工髋关节,完全符合软材降低磨损的要求。现在UHMWPE的应用已扩大到人工关节、心脏瓣膜、矫形外科零件、节育环等。

5. 造纸工业 UHMWPE的吸水率低,耐磨性好,故可制作造纸机上的吸水箱盖板、导流板水翼、刮刀片、辊道滚动衬里、纸浆定型制模衬垫等。

6. 体育运动器材 UHMWPE具有自润滑性,耐低温性好。用它制作溜冰、滑雪及冰上运动器材的滑动平面,是其它材料无法比拟的。此外还可用于制造滑雪具衬板、

履带式滑雪专用汽车部件、滑翔机接地板、保龄球的球道、旱冰滑轮。

7. 机械运输工业 农业机械、交通运输工业使用的传送装置滑块座、固定板、导轨等如用UHMWPE取代金属材料,使用寿命可提高10—50倍。此外,UHMWPE还可大量用作农用机械挡土板的覆盖面、联合收割机的滑动板、犁用模压板、挖土机铲斗的内衬、翻斗车的内衬等。因泥土等不会粘附在UHMWPE表面,易于滑动,又耐磨具抗冲击性,从而可提高工作效率。UHMWPE还可作为粉状物料的料斗、滑动面的衬里,利于装料和卸料。例如用于水泥、石灰、矿石、盐、砂、小麦、砂糖等的运输。

8. 多孔材料 UHMWPE原料一般是以粉料供货,因而它也是一种适于生产烧结多孔结构的常规材料。通过筛选和控制模成型条件,可以制备所需孔径的多孔材料以满足预定产品性能的要求。UHMWPE多孔板具有柔性,适用于制造化妆品扑数器以及液化床空气分配器板,用于截留微生物诊断医用产品。

9. 其它 近年来,通过凝胶纺丝工艺或热拉伸工艺制造超高强度、超高模量UHMWPE纤维的发展引人注目。陶瓷工业上,采用UHMWPE代替原来的钢材和聚四氟乙烯制造滚动头,使用寿命增加了五倍,而价格仅为原来的五分之一。现在,UHMWPE的应用正扩大到采矿、电气、粮食加工以及海洋、宇航、原子能工业等尖端技术领域。

以上所述仅是UHMWE的部分应用,积极开拓新的用途潜力很大。目前世界UHMWPE在各应用领域中的发展趋势列于表5。

### 四、超高分子量聚乙烯的加工进展

采用通用的螺杆式挤出或注射设备加工UHMWPE时,遇到的困难主要有三方面:

1. UHMWPE的磨擦系数很低,在螺

表 5 UHMWPE在各应用领域的消费趋势

| 应用领域   | 消费趋势 |
|--------|------|
| 化学工业   | ↗    |
| 体育运动器械 | ↗    |
| 机械运输工业 | ↗    |
| 纤维工业   | ↗    |
| 造纸工业   | →    |
| 纺织工业   | →    |
| 医用材料   | ↗    |
| 多孔材料   | ↗    |
| 衬里系统   | →    |
| 电解槽隔离板 | →    |

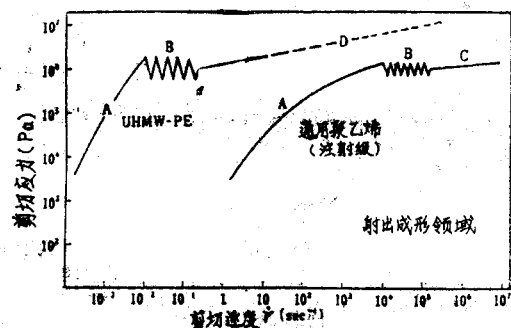


图11 UHMWPE的流动曲线

杆输送过程中打滑,不易进料。2. 在熔点以上, UHMWPE并不熔融形成粘流态,而是成高粘弹态,物料很难沿螺槽推进,即易形成料塞。3. 熔融的 UHMWPE 具有很低的临界剪切速率,当临界剪切速率低于 $10^{-2}$ 秒,就会发生熔体破碎现象。UHMWPE和常用的剪切速率的关系如图11所示。表6列出UHMWPE相应的流动特征。大家知道,一般塑料挤出和注射时的剪切速率范围分别为 $10^2-10^3$ 秒和 $10-10^4$ 秒,而UHMWPE在这一剪切速率范围时早已不是层流状态,因此它的挤出成型常会遇到由于熔体破碎而使制品出现裂纹,注射成型时,由于出现喷射流动状态而引起气孔和脱层现象,所以UHMWPE虽然是热塑性塑料,但很难采用常用的加工热塑性塑料设备进行加工。自

从UHMWPE生产以来,相当长一段时间内只能用模压烧结或柱塞挤出成型的方法进行加工。由于这两种方法生产效率不高,生产量远远不能满足应用领域的需求,因此寻求高效的加工技术和成型设备引起人们关注。

表 6 UHMWPE的流动特征

| 图11中的流动区 | 流动状态 | 剪切速率范围( $s^{-1}$ )                  | 流动特征                     |
|----------|------|-------------------------------------|--------------------------|
| A区       | 层流   | $2 \times 10^{-2}$ 以下               | 在机头中低速流动时或喷嘴出口处,出现离模膨胀现象 |
| B区       | 熔体破碎 | $2 \times 10^{-2}-8 \times 10^{-1}$ | 挤出熔体粗糙呈鲨鱼皮状              |
| C区       | 滑流   | $8 \times 10^{-1}$                  | 产生所谓柱塞流且无挤出膨胀现象          |
| D区       | 喷射流  | $>10$                               | 熔体碎断呈粉末状                 |

随着成型技术的发展和UHMWPE加工过程的深入认识,在成型加工方面近年来已有很大发展。在继续使用压制烧结和柱塞挤出成型的同时,美国、日本、德国等国家已研究出适于加工特性的挤出和注射设备加工UHMWPE,或对压制成型改进以提高生产效率。现在已能用挤出设备生产UHMWPE板、棒材、中空制品、薄膜等制品,用注射装置生产各种UHMWPE制件。

1. 混合熔融/压制成型 1982年西德Werner and Pfleiderer公司公布于一种新型加工UHMWPE的方法,即采用高速混合机作为熔融装置,然后送入压机或柱塞成型机械。这种混合机主要是由于叶片的高速旋转使粉料在混合室中充分碰撞,通过碰撞产生的热能使UHMWPE熔化。这种混合机的熔融效率非常高,在几秒钟之内就可使物料达到 $179-234^{\circ}\text{C}$ ,并配有先进的温度检测系统,只要熔融温度达到就可自动进料。混合时由于无剪切作用,所以也无剪切破碎。

2. 人们对UHMWPE的挤出成型进行了多年研究,现已有所突破,并已达到工业化阶段。

(1) 单螺杆挤出机 日本三井石油化学公司于1971年开始研究UHMWPE棒材的挤出, 1974年投入生产。日本三岛播磨重工业公司、住友重机械工业公司和日本制钢公司生产UHMWPE大型中空吹塑成型机。美国菲利普化学公司制造出美国最大的塑料管一直径达48英寸的UHMWPE管道。西德塑料机械公司挤出尺寸为8000×500×25—60的板材; 日本除了能生产不同型号的棒材, 还能用Φ20—50mm的单螺杆挤出机成型外径2—50mm、外径与壁厚之比为3—12的UHMWPE管材。国内北京塑料研究所自1979年开始, 摸索了UHMWPE棒材的挤出成型工艺, 该项目已研制成功, 于1982年通过了技术鉴定, 填补了国内挤出加工UHMWPE树脂的空白。

(2) 双螺杆挤出机 目前, 世界上已有许多使用同向旋转双螺杆挤出机加工UHMWPE。例如德国的Ruhr—chemie公司, 将他们生产的UHMWPE加工成最大直径为150mm的棒材。瑞士的一家公司用这类挤出机为他们的洗棉机生产了五十多种异型材。美国也用这类挤出机加工Phimips公司生产的UHMWPH, 目前已用同向旋转双螺杆挤

出机成功地继续挤出了1.5×50mm的带条, 直径为19×150mm的圆棒以及各种形状的异形材。

3. 注射成型 国外早在七十年代后期到八十年代初期就出现了UHMWPE的注射成型技术。日本三井石油化学公司从1974年开始研究UHMWPE的注射成型工艺, 并于1976年实现商业化。根据专利文献报导, 该注射机实际上是柱塞注射和压缩模塑的结合。之后, 他们又研制成功往复螺杆注射成型UHMWPE技术。德国鲁尔化学公司在1981年进行UHMWPE注射成型工艺研究, 试验是在Demag公司的D170型往复螺杆高速注射机上进行的, 成功地加工出制品。1985年初, 美国的Hoechst公司实现了UHMWPE的螺杆注射成型。国内, 北京塑料研究所从1982年开始研究UHMWPE的注射成型工艺, 最初是在一台改进的国产125克往复螺杆注射机上进行试验, 1983年成功地注射出啤酒生产线用的UHMWPE托轮、水泵的轴套以及对制品要求极高的UHMWPE人工髌臼产品。

#### 参考文献 (略)

(上接第51页)

员的努力下, 聚酯增塑剂的生产, 经小试、中试后, 终于形成目前年产500吨规模的生产能力。经过半年多开车运转, 生产能力基本达到了设计要求, 产品经用户使用, 反映良好。

| 配 方                 | 性 能 | 比 重               | 邵氏 A 硬度 | 拉伸强度 | 断裂伸率 | 100℃72小时失重 | 低温脆化      | ASTM 2 油70℃48小时失重 | 20℃体积电阻             |
|---------------------|-----|-------------------|---------|------|------|------------|-----------|-------------------|---------------------|
|                     |     | g/cm <sup>3</sup> | 0℃      | MPa  | %    | △W%        | -45℃      | △W%               | Pv                  |
| PVC100、DOP70<br>+其它 |     | 1.25              | 81      | 15.9 | 224  | 3.43       | -10<br>全坏 | -13.32            | 2.3×10 <sup>9</sup> |
| PVC100、聚酯70<br>+其它  |     | 1.30              | 86      | 17.1 | 380  | 2.88       | +10<br>全好 | -9.10             | 1.4×10 <sup>9</sup> |

聚酯系列增塑剂已通过市级鉴定, 产品已被国内多家塑料制品厂用于制造人造革、特殊性能薄膜、汽车门封条、小轿车输油管、冰箱耐寒厚壁管和薄壁管等, 都获得较好的效果。目前正进行进一步开发、推广。