



(10) 申请公布号 CN 117677481 A

(43) 申请公布日 2024.03.08

(21) 申请号 202280050085.7

(22) 申请日 2022.07.11

(30) 优先权数据

21191803.2 2021.08.17 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/069217 2022.07.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/020745 EN 2023.02.23

(71) 申请人 SABIC环球技术有限责任公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 Z·巴什尔 F·A·阿尔法耶兹

Y·M·加扎维

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 赵方鲜

(51) Int.Cl.

B29C 43/00 (2006.01)

B29C 43/02 (2006.01)

B29C 33/02 (2006.01)

B29K 105/00 (2006.01)

B29L 15/00 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

生产超高分子量聚乙烯的成形物体的方法

(57) 摘要

本发明涉及生产成形物体的方法,其中所述方法包括按以下顺序的步骤:(a)提供包含腔体的模具,所述腔体经成型以产生具有所需形状的物体;(b)将所述模具加热至 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 的温度;(c)将一定量的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)材料供应至所述模具中;(d)用具有与所述模具腔体相配合的形状的对应冲头闭合所述模具,以形成所需物体的形状;(e)通过所述冲头向所述模具中存在的材料施加压实压力,同时保持模具温度,持续使所述材料熔合以形成所需形状的压实时间;(f)释放所述压实压力,并在 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 的温度下从所述模具中移除成形物体;和(g)使所述成形物体冷却至低于UHMWPE材料的熔融温度的温度。此方法允许以经济且快速的方式由UHMWPE材料制造复杂形状的物体。

1. 生产成形物体的方法,其中所述方法包括按以下顺序的步骤:
 - (a) 提供包含腔体的模具,所述腔体经成型以产生具有所需形状的物体;
 - (b) 将所述模具加热至 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 的温度;
 - (c) 将一定量的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)材料供应至所述模具中;
 - (d) 用具有与所述模具腔体相配合的形状的对应冲头闭合所述模具,以形成所需物体的形状;
 - (e) 通过所述冲头向所述模具中存在的材料施加压实压力,同时保持模具温度,持续使所述材料熔合以形成所需形状的压实时间;
 - (f) 释放所述压实压力,并在 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 的温度下从所述模具中移除成形物体;和
 - (g) 使所述成形物体冷却至低于UHMWPE材料的熔融温度的温度。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述UHMWPE材料是具有 $\geq 500,000\text{g/mol}$ 、优选 $\geq 1,000,000\text{g/mol}$ 、更优选 $\geq 1,000,000$ 且 $\leq 10,000,000\text{g/mol}$ 、甚至更优选 $\geq 2,000,000$ 且 $\leq 10,000,000\text{g/mol}$ 、又甚至更优选 $\geq 5,000,000$ 且 $\leq 10,000,000\text{g/mol}$ 的分子量的聚乙烯材料。
3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中所述UHMWPE材料具有根据ISO 11542:1998测量的 $<0.5\text{MPa}$ 、优选 $<0.4\text{MPa}$ 、更优选 $<0.3\text{MPa}$ 、甚至更优选 $<0.2\text{MPa}$ 的伸长应力。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述UHMWPE材料以粉末形式供应至所述模具。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述UHMWPE粉末具有根据ISO-13320:2009测量的 $<250\mu\text{m}$ 、优选 $<200\mu\text{m}$ 、更优选 $<175\mu\text{m}$ 的平均粒度 D_{50} 。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述压实压力为 $>1.0\text{MPa}$,优选 >10.0 且 $<40.0\text{MPa}$ 。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中将所述模具加热至 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 的温度。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中在 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行所述压实。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述压实时间 ≥ 1.0 且 ≤ 15.0 分钟。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中在室温下将所述UHMWPE粉末供应至所述模具。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中在 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 190^{\circ}\text{C}$ 的温度下将所述UHMWPE粉末供应至所述模具。
12. 成形物体,其根据权利要求1-11中任一项所述的方法生产。
13. 根据权利要求12所述的成形物体,其中所述成形物体是齿轮或在平行于所述模具的压制冲头的平面中具有不受限复杂度的物体。
14. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)材料在压实模塑方法中用于减少所述方法的循环时间的用途。
15. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)材料在压实模塑方法中用于减少所述方法的能耗的用途。

生产超高分子量聚乙烯的成形物体的方法

[0001] 本发明涉及生产超高分子量聚乙烯的成形物体诸如具有复杂形状结构的成形物体的方法。本发明还涉及根据本发明的方法生产的成形物体。

[0002] 超高分子量聚乙烯通常也称为UHMWPE,是具有特定性质而使其适合于某些高要求应用的一类材料。具体而言,UHMWPE的成形物体通常展现极高的磨损和摩擦特性。另外,UHMWPE具有远低于许多材料的密度,使其在需要轻质解决方案时是合适的材料。此外,UHMWPE的成形物体具有高度的耐化学性。

[0003] 由于这些原因,UHMWPE是制造要求一种或多种上述特性的物体的所需材料,物体为诸如某些移动部件像嵌齿轮、齿轮、车轮,以及某些滑动面物体诸如导轨。然而,还存在许多其它应用适合于基于UHMWPE的成形物体。

[0004] 为了制造这类物体,UHMWPE材料需要成型为物体需要的期望形状。通常,UHMWPE可以来自其生产的粉末形式材料获得,这通常涉及基于乙烯气体的聚合法。与具有较低分子量的其它聚乙烯材料对比,UHMWPE不适合通过加热甚至熔融状态并随后施力使熔融形式的材料成为所需的某些形状来使它本身加工成形。这是由于UHMWPE通常不形成受力时展现足够流动的物质的事实。因此,UHMWPE通常不能通过常规模塑技术诸如熔体挤出模塑或注塑来转化为成形部件。

[0005] 为了能够使用UHMWPE材料制造物体,特别是在这类物体具有某些复杂形状的情况下,通常采用诸如基于UHMWPE材料的实心块或杆的机加工的制造方法。然而,这类方法具有其缺点。例如,物体的机加工往往产生大量从原始块上切削下来的削屑形式的废料以实现所需形状。此外,通过机加工加工生产物体是相当费时的方法。

[0006] 因此,仍期望能够以经济且快速的方式由UHMWPE材料制造复杂形状的物体。这现在已根据本发明通过包括按以下顺序的步骤的方法来提供:

[0007] (a) 提供包含腔体的模具,所述腔体经成型以产生具有所需形状的物体;

[0008] (b) 将模具加热至 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 的温度;

[0009] (c) 将一定量的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)材料供应至模具中;

[0010] (d) 用具有与模具腔体相配合的形状的对应冲头闭合模具以形成所需物体的形状;

[0011] (e) 通过冲头向模具中存在的材料施加压实压力,同时保持模具温度,持续使材料熔合以形成所需形状的压实时间;

[0012] (f) 释放压实压力,并在 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 的温度下从模具中移除成形物体;和

[0013] (g) 使成形物体冷却至低于UHMWPE材料的熔融温度的温度。

[0014] 这种方法允许以快速且经济的方式由UHMWPE生产具有高强度和韧性的可具有复杂形状的物体,而不产生大量的废UHMWPE材料(诸如通过机加工形成物体将有的情况)。

[0015] 本发明的方法具有相对于常规压实模塑方法的某些益处,在后者中使用当经受高于其熔点的温度时形成液态流动物质的材料。即使当加热至高于其熔点时,UHMWPE也不形成液态流动物质。这允许根据本发明的方法生产的UHMWPE产品在诸如模塑温度的高温下脱模。其优点是模具的温度可保持在模塑步骤所需的高温下;不需要将形成物体的材料冷却

至低于其熔融温度的某温度的冷却循环(这通常是使得所形成物体能够脱模而不变形必需的)。因此,模具可保持在恒定运行温度下的事实具有的优点是循环时间显著减少,因为在释放压力后可立即进行所形成物体的脱模,在这之后可立即用材料填充模具以进行新的成形循环。另一个优点是,由于不需要冷却和再加热的的事实,成形过程期间的能耗降低。

[0016] 在本方法中能够在高于熔融温度的高温下脱模成形物体的另一个优点是,可在模塑后立即以使所形成物体相互接触的方式(诸如通过堆叠或堆积)来存储它们。按照本发明使用UHMWPE的热压实法产生了在脱模温度下不相互粘结的成形物体。

[0017] 在本发明的方法中,在压实前加热模具的温度为 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 。这种预热温度有助于形成具有良好的形状保持性、高强度的成形物体,而不形成缺陷。

[0018] 在本发明的方法中,进行压实的温度为 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 。这种压实温度有助于形成具有良好的形状保持性、高强度的成形物体,而不形成缺陷。

[0019] 优选地,在压实前加热模具的温度为 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$;和进行压实的温度为 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] 特别优选地,在压实前加热模具的温度为 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$;和进行压实的温度为 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 145^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选 $\geq 165^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$;和在压实前加热模具的温度等于压实温度。

[0021] 由于UHMWPE的非常高的分子量,难以通过例如凝胶渗透色谱法(GPC)或尺寸排阻色谱法(SEC)分析其摩尔质量。可替代地,可根据ISO-11542-2:1998测定所谓的伸长应力。此伸长应力有时也称为“流值”,随后可将其转化为分子量,例如由J. Berzen等人在The British Polymer Journal,第10卷,1978年12月,第281-287页中公开的。

[0022] 优选UHMWPE材料是具有 $\geq 500,000\text{g/mol}$ 、优选 $\geq 1,000,000\text{g/mol}$ 、更优选 $\geq 1,000,000$ 且 $\leq 10,000,000\text{g/mol}$ 、甚至更优选 $\geq 2,000,000$ 且 $\leq 10,000,000\text{g/mol}$ 、又甚至更优选 $\geq 5,000,000$ 且 $\leq 10,000,000\text{g/mol}$ 的分子量的聚乙烯材料。

[0023] 例如,UHMWPE材料可具有根据ISO 11542:1998测量的 $<0.5\text{MPa}$ 、优选 $<0.4\text{MPa}$ 、更优选 $<0.3\text{MPa}$ 、甚至更优选 $<0.2\text{MPa}$ 的伸长应力。

[0024] UHMWPE材料可例如以粉末形式供应至模具。优选这种UHMWPE粉末具有根据ISO-13320:2009测量的 $<250\mu\text{m}$ 、优选 $<200\mu\text{m}$ 、更优选 $<175\mu\text{m}$ 的平均粒度 D_{50} 。

[0025] 可在室温下将UHMWPE粉末供应至模具,或可在 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 190^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 的温度下供应至模具。

[0026] 可在 $>1.0\text{MPa}$ 、优选 $>5.0\text{MPa}$ 、更优选 $>10.0\text{MPa}$ 、甚至更优选 $>20.0\text{MPa}$ 的压实压力下进行该方法。例如,可在 $>1.0\text{MPa}$ 且 $<100.0\text{MPa}$ 、优选 $>5.0\text{MPa}$ 且 $<50.0\text{MPa}$ 、更优选 $>10.0\text{MPa}$ 且 $<40.0\text{MPa}$ 、甚至更优选 $>20.0\text{MPa}$ 且 $<40.0\text{MPa}$ 的压实压力下进行该方法。

[0027] 该方法的压实时间可例如为 ≥ 1.0 且 ≤ 15.0 分钟、优选 ≥ 2.0 且 ≤ 10.0 分钟、更优选 ≥ 3.0 且 ≤ 7.0 分钟。

[0028] 本发明还涉及根据本发明的方法生产的成形物体。具体而言,该物体可为齿轮或

在平行于模具的压制冲头的平面中具有不受限复杂度的物体。

[0029] 现将通过以下非限制性实施例例示本发明。

[0030] 使用具有 8.7×10^6 g/mol的分子量的UHMWPE材料GUR 4150,如下文进一步描述地进行了多个压实实施例。

[0031] 作为压实口模,使用了直径为15mm和深度为5cm的腔体的隔热圆柱形口模。口模可用圆柱形冲头闭合以在模具中形成圆柱形式。在本发明的压实实验中,用UHMWPE填充口模至其深度的60%。

[0032] 实施例1:在145°C下压实

[0033] 将口模和冲头预热至145°C,在这之后用UHMWPE填充口模至其深度的60%。将冲头置于口模腔体的对应开口中,并在冲头上施加25MPa的力。保持压力和温度5分钟的时段,在这之后释放压力,并从模具中移除形成的圆柱形物体,不进行冷却。当在145°C的模塑温度下从模具中移除时,物体不变形,也不展现口模胀大。在冷却至室温后,物体结晶并变白。未发生翘曲。随后,用力使物体断裂,并研究断裂的表面,显示出具有可辨别粉末边界的粒状表面。表面的图像呈现于图1中。

[0034] 实施例2:在160°C下压实

[0035] 在类似于实施例1的条件下进行实施例2的实验,差别仅在于模具的预热温度为160°C,并且在压实期间保持该温度。通过这种压实形成的物体也可在模塑温度下从模具中移除而不变形。在冷却和施力断裂后,断裂的表面也显示出具有可辨别粉末边界的粒状表面,但还显示出粉末颗粒似乎熔合的某些部分。表面的图像呈现于图2中。

[0036] 实施例3:在165°C下压实

[0037] 在类似于实施例1的条件下进行实施例3的实验,差别仅在于模具的预热温度为165°C,并且在压实期间保持该温度。通过这种压实形成的物体也可在模塑温度下从模具中移除而不变形。在冷却和切割后,切口的表面显示出很大程度熔合的表面。表面的图像呈现于图3中。

[0038] 实施例4:在170°C下压实

[0039] 在类似于实施例1的条件下进行实施例4的实验,差别仅在于模具的预热温度为170°C,并且在压实期间保持该温度。通过此压实形成的物体也可在模塑温度下从模具中移除而不变形,其中卸出时物体是粘的,指示其为熔融状态。在冷却和切割后,切口的表面显示出熔合表面。切割极其困难。表面的图像呈现于图4中。

[0040] 实施例5:在175°C下压实

[0041] 在类似于实施例1的条件下进行实施例5的实验,差别仅在于模具的预热温度为175°C,并且在压实期间保持该温度。通过此压实形成的物体也可在模塑温度下从模具中移除而不变形,其中卸出时物体是粘的,指示其为熔融状态。在冷却和切割后,切口的表面显示出熔合表面。切割极其困难。表面的图像呈现于图5中。

[0042] 实施例6:在180°C下压实

[0043] 在类似于实施例1的条件下进行实施例6的实验,差别仅在于模具的预热温度为180°C,并且在压实期间保持该温度。通过此压实形成的物体也可在模塑温度下从模具中移除而不变形,其中卸出时物体是粘的,指示其为熔融状态。在冷却和切割后,切口的表面显示出熔合表面。切割极其困难。表面的图像呈现于图6中。

[0044] 实施例7:在185℃下压实

[0045] 在类似于实施例1的条件下进行实施例7的实验,差别仅在于模具的预热温度为185℃,并且在压实期间保持该温度。通过此压实形成的物体也可在模塑温度下从模具中移除而不变形,其中卸出时物体是粘的,指示其为熔融状态。在冷却和切割后,切口的表面显示出熔合表面,但显示出因空隙的某些表面缺陷。表面的图像呈现于图7中。

[0046] 实施例8:在190℃下压实

[0047] 在类似于实施例1的条件下进行实施例8的实验,差别仅在于模具的预热温度为190℃,并且在压实期间保持该温度。通过此压实形成的物体也可在模塑温度下从模具中移除而不变形,其中卸出时物体是粘的,指示其为熔融状态。在冷却和切割后,切口的表面显示出熔合表面,但显示出比实施例7中的情况更多的因空隙的某些表面缺陷。表面的图像呈现于图8中。

[0048] 实施例9 (比较):在50℃下压实

[0049] 通过以下步骤进行实施例9的实验:将也在实施例1-8中使用的模具预热至50℃的温度,填充口模至60%深度,并使模具经受25MPa的压实压力持续5分钟的时段,在这之后释放压力。形成的物体不具有机械强度并且是粉末状的。为了形成固结物体,在口模外将圆柱体加热至180℃持续30分钟的时段。在此过程中,发生了一定程度的烧结,并且物体因所谓的轴向回弹而长度增加。将物体切割,并且切口的表面显示出一定程度的熔合;然而,这种方法遭受在无压烧结步骤中物体变形的缺点,并且总成形时间大于实施例1-8的热压实的时间。物体的切口表面呈现于图9中。

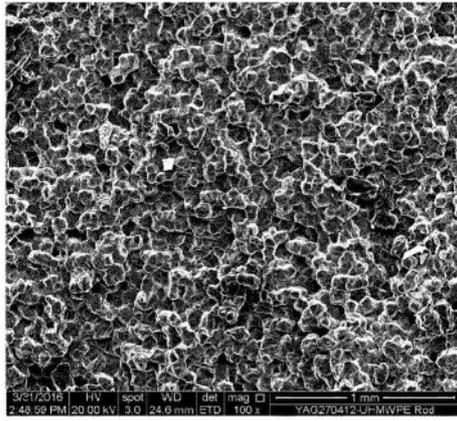


图1

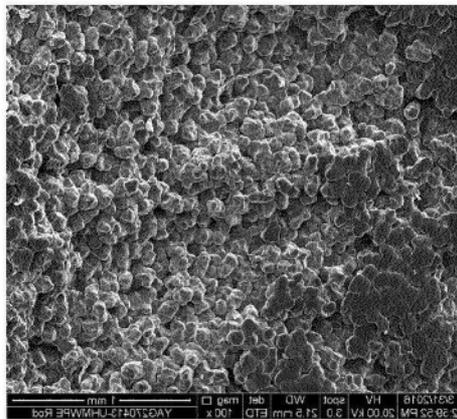


图2

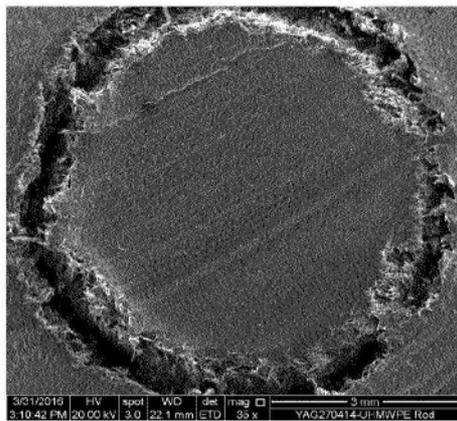


图3

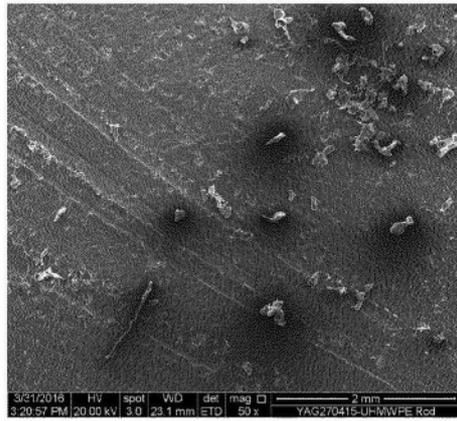


图4

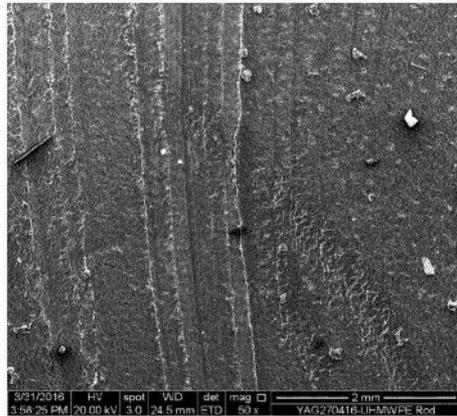


图5

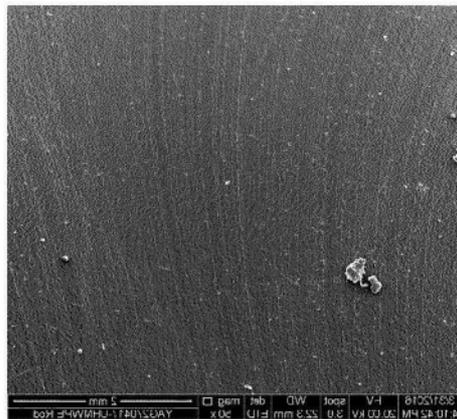


图6

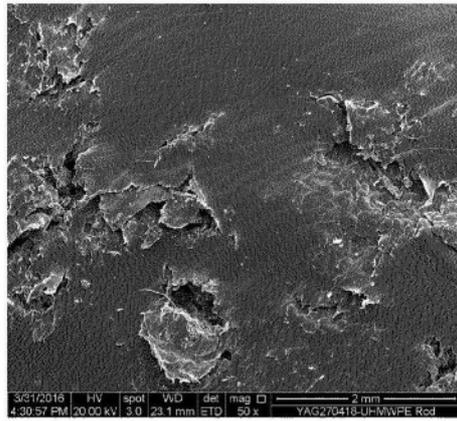


图7

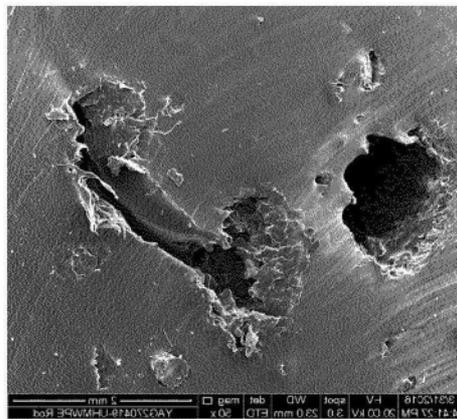


图8

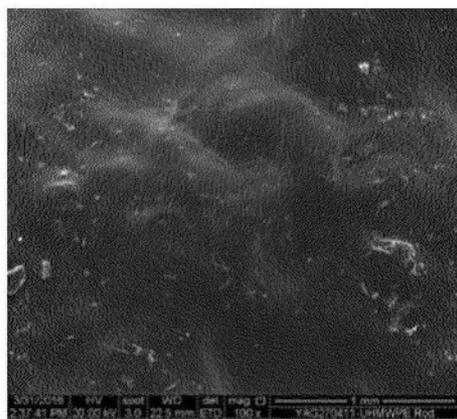


图9