

综 述

耐热聚乙烯管专用料的结构特点和研究进展

谭魁龙¹, 刘 杰², 王仪森¹, 毛 静¹, 义建军¹

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100083;

2. 中国石油天然气股份有限公司炼油与化工分公司, 北京 100007)

摘要: 介绍了耐热聚乙烯管的应用和耐热聚乙烯管专用料的结构特点和基本参数, 同时综述了国内外在耐热聚乙烯管和耐热聚乙烯管专用料的研究状况, 并对市场上 PE-RT 专用料的性能进行了总结。

关键词: 耐热聚乙烯; 管材; 专用料; 结构特点

1 耐热聚乙烯管

耐热聚乙烯(polyethylene of raised temperature resistance, PE-RT)管是一种可以用于运输热水的非交联的聚乙烯管^[1,2]。为了突出其非交联的特性, 人们又称之为“耐高温非交联聚乙烯管”。PE-RT 管是目前唯一不需交联, 便能在高温高压下呈现优异的耐长期静液压性能的塑料管。由于 PE-RT 管具有非交联、易加工、可回收、可焊接、柔韧性好、热传导性优良等特点, 而逐渐成为理想的地板采暖热水管材料^[3~6]。

2 PE-RT 专用料的结构特点和基本参数

用于生产耐热聚乙烯管的基础树脂, 我们称之为耐热聚乙烯专用料, 即 PE-RT 专用料。PE-RT 专用料在生产性能优异的 PE-RT 管中起着决定性的作用, 因此, 有必要对 PE-RT 专用料的结构特点和基本参数进行介绍。

我们知道, PE-RT 专用料的突出特点是其优良的耐热耐长期静液压性等。其优良的性能, 在微观上, 主要由分子结构决定(如分子量分布、系带分子和系带链等), 在宏观上, 则由熔体流动速率(MFR)、密度等基本参数控制^[7,8]。就目前市场可以得到的 PE-RT 专用料来看, PE-RT 专用料在分子量分布、密度、共聚单体分布等参数上通常具有如下特征。

2.1 分子量分布

为了平衡 PE-RT 管的加工性能和机械性能(包括抗蠕变性能、力学性能、耐长期静液压性能等), PE-RT 专用料的分子量通常呈双峰或多峰分布, 大致分为高分子量(HMW)部分和低分子量(LMW)部分, 其中 HMW 部分可以提高材料的物理机械性能, LMW 部分可以改善材料的加工性能。只有当 HMW 部分与 LMW 部分达到一定的比例时, 制备的树脂才能既有优良的机械性能, 又有出色的加工性能。例如, Dow 化学公司指出, 对于 PE-RT 专用料, 当 HMW/LMW 为 40/60 时, 制备的树脂有优良的机械性能和出色的加工性能^[9]。

2.2 系带分子和系带链

聚乙烯链结构中的系带分子数量的多少和系带链的长短对聚乙烯管的长期高温蠕变性能起着关键

收稿: 2011-01-17; 修回: 2011-03-14;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20834004 项目资助);

作者简介: 谭魁龙(1982-), 男, 博士/工程师, 主要从事聚烯烃催化剂和聚合工艺的研究;

*通讯联系人: E-mail: yijianjun@petrochina.com.cn.

的作用^[10]。大量的系带分子形成系带链,而系带链实际上是连接聚合物中片状晶体和无定形区的纽带。在 PE-RT 结构中,系带分子越多,聚合物链越长,越容易形成系带链。形成的系带链像锁链一样将多个晶体连接在一起,从而提高材料的长期高温蠕变性能。另外,系带链还可以伸展和移动,同时吸收和释放能量,从而阻止小的裂纹向银纹发展,进一步提高材料的韧性和长期高温蠕变性能。

2.3 密度

密度是影响材料性能的重要指标之一。我们知道,提高密度意味着提高材料的弹性模量,亦即减小材料的蠕变趋势,进而提高材料的力学强度。然而,随着密度的进一步提高,会导致材料的韧性急剧降低,使管材的长期静液压强度和耐慢速裂纹扩展能力降低^[4]。因此,对于 PE-RT 管,其基础树脂(即 PE-RT 原料)的密度必须控制在一定范围,以保证管材的力学强度和耐慢速裂纹扩展能力之间的平衡。通常,PE-RT 原料的密度控制在 $0.930 \sim 0.950 \text{ g/cm}^3$,因此,PE-RT 原料一般属于中密度聚乙烯(MDPE)或高密度聚乙烯(HDPE)范畴。例如,韩国 SK 能源公司 Yuclair DX800 的密度为 0.933 g/cm^3 ,LyondellBasell 工业公司 Hostalen 4731B 的密度为 0.947 g/cm^3 。

2.4 共聚单体的类型和分布

共聚单体的类型(通常为丁烯-1、己烯-1 和辛烯-1)对生成系带链的概率有较大影响。一方面,对于给定的共聚单体浓度,由于辛烯-1 比己烯-1 和丁烯-1 形成的侧链长,因而更容易形成系带链,因此,采用辛烯-1 为共聚单体生产 PE-RT 专用料对于提高材料的蠕变性能非常有益。然而,另一方面,也正是因为辛烯-1 链段较长,因而更难进入聚合物主链,减少了辛烯-1 在主链的接入量,从而降低了材料耐长期静液压等性能。为了提高辛烯-1 在聚乙烯主链上的分布数量,就需要有共聚性能更好催化剂和更先进的聚合工艺技术。

共聚单体的分布对 PE-RT 管的耐热性和耐长期静液压性等也具有重要影响。一方面,共聚单体的量在聚合物主链上越多,越容易形成系带分子,从而越容易提高材料的长期静液压性能,另一方面,共聚单体在聚合物主链上分布越均匀,聚合物的性能也越稳定。

总之,共聚单体的类型和分布是决定材料性能的两个主要方面。共聚单体形成的侧链越长,数量越多且在聚乙烯主链上的分布越均匀,材料的耐热性能和耐长期静液压性能越好。从目前来看,只有改进催化剂技术和聚合工艺,对共聚单体和聚合物主链的结合和布置进行控制,才能生产出综合性能优良的 PE-RT 专用料,进而制造出具有优异长期高温蠕变性能的 PE-RT 管材。

3 国外研究进展

PE-RT 管因其特有的耐热耐压性能而受到市场的热捧,国外大的石化公司投入了大量资源进行 PE-RT 专用料的开发。首先进行 PE-RT 专用料开发的是美国陶氏化学公司(Dow),该公司于 20 世纪 90 年代便在市场上投放其第一个 PE-RT 专用料,牌号为 Dowlex 2344E。由于市场对产品的综合性能提出了更高要求,在 2002 年,陶氏化学公司推出了其第二个 PE-RT 专用料 Dowlex 2388。Dowlex 2388 较 Dowlex 2344E 的综合性能更为优良,具有更好的耐热耐长期静液压等性能。随着 PE-RT 市场的不断扩大,国际上众多知名石化公司也相继开发出了各自牌号的 PE-RT 专用料。例如,2003 年,韩国 SK 能源公司开发了牌号为 Yuclair DX800 的 PE-RT 管专用料,2007 年后,韩国 LG 化学公司推出了牌号为 SP980 的 PE-RT 管专用料,随后,韩国大林产业公司(Daelim)也研究开发出牌号为 XP9000 的 PE-RT 专用料,并进入中国市场。最近,有报道称,总部位于荷兰的利安德巴塞尔工业公司(LyondellBasell Industries)开发了牌号为 Hostalen 4731B 的一款新型耐热聚乙烯树脂(PE-RT),用以完善其用于铅管制造和地板采暖材料的产品线。目前,国内生产 PE-RT 管的专用料主要为美国 Dow 化学的 Dowlex 2344E 和 2388 和韩国企业的牌号,具体见表 1。

3.1 Dow 化学公司

Dow 化学公司^[9, 11, 12]在 Dowlex 溶液法装置上,采用 Dow 化学公司自制的限定几何构型催化剂(constrained geometry catalyst)在第一个反应器内生产高分子量部分的聚乙烯(HMW),然后在第二个

表 1 PE-RT 专用料牌号

Table 1 Trademark of obtainable PE-RT resin in market

公司	牌号	峰型	共聚单体
Dow	Dowlex 2344E	双峰	辛烯-1
	Dowlex 2388	双峰	辛烯-1
SK	Yuclair DX800	双峰	辛烯-1
LG	SP980	双峰	己烯-1
Daelim	XP9000	双峰	己烯-1
LyondellBasell	Hostalen 4731B	双峰	丁烯-1

反应器中用具有多活性中心的 Z-N 催化剂生产低分子量部分的聚乙烯(LMW)。一般地, HMW 部分是乙烯与辛烯-1 的共聚物, 如表 2 所示, HMW 部分的熔体流动速率(MFR)和密度分别为 0.034g/10min (190℃, 2.16kg), 0.921g/cm³。平均分子量和多分散性为 228000 和 2.1。LMW 部分也是乙烯与辛烯-1 的共聚物, LMW 部分的 MFR 和密度分别为 20g/10min (190℃, 10kg), 0.953g/cm³。平均分子量和多分散性为 52100 和 3.0。随后, Dow 化学公司还申请了制备 PE-RT 管的专利^[13]。专利中声称采用 PE-RT 原料制备的管在高温下具有优秀的环向应力, 非常容易通过 DIN 16883 标准的测试指标, 即在 110℃, 1.9MPa 的条件下, PE-RT 管在长达 8760h 之久后仍不破裂。

表 2 Dow 化学公司 PE-RT 专用料性质

Table 2 Characteristics of PE-RT resin in Dow chemical company

性质	HMW	LMW	PE-RT
MFR(g/10min)	0.034	20	0.85
密度(g/cm ³)	0.921	0.953	0.940
平均分子量	228000	52100	—
多分散性	2.1	3	—
HMW/LMW		40/60	

3.2 SK 能源公司

随着 PE-RT 市场需求量的不断扩大, 2003 年, 韩国 SK 能源公司在 Sclairtech 工艺装置上, 采用茂金属催化剂, 也开发出不需交联的牌号为 Yuclair DX800 的 PE-RT 管专用料。DX800 是专门为采暖系统而设计的中密度乙烯-辛烯共聚物, 具有分子量分布狭窄, 辛烯在聚合物主链上分布均匀的特殊分子结构, 能在高温高压下呈现优异的长期静液压性能, 并能满足德国 DIN 16833 规范中对耐热聚乙烯原料的相关要求。

DX800 管具有优异的长期静液压强度、冲击强度、表面光滑、常温及低温下的柔软性、可熔接性及热传导性, 同时, 具有施工方便, 连接方式灵活(承插熔接、电熔连接、机械连接)等优点。

在 SK 能源公司提供的生产 PE-RT 管的指南中指出, 熔体温度控制在 250℃, 挤出机温度设定为 180~230℃, 口模到定径段间隔设定为 2~10cm。在指南中还指出, 为了防止粘附, 管在经过定径段时, 需要在管上洒水。另外, 在控制压缩比为 2.2~2.5, 口模间隔为管厚度×1.7 时, 可达到最佳的生产效果。

3.3 LG 化学公司

为了获得市场, 韩国 LG 化学公司利用先进的催化剂技术和科学的分子结构设计理念在合理优化聚合工艺的基础上于 2007 年成功推出了牌号为 SP980 的 PE-RT 专用料, SP980 是一种用于生产冷热水管和地暖管的高性能中密度聚乙烯材料。区别于 Dow 化学公司和 SK 能源公司采用的乙烯与辛烯-1 共聚, LG 化学公司的 SP980 是由乙烯与己烯-1 共聚得到的具有双峰结构的共聚物。由于己烯-1 较辛烯-1 链短, 因而更容易进入聚乙烯主链, 在主链上生成更高的共聚单体接入量, 同时获得更好的共聚单体分布。采用 SP980 专用料生产的 PE-RT 管具有优异的加工性能和优异的长期静液压强度, 符合美国食物

及药品管理标准(FDA)的 21CFR 177. 1520 卫生标准。

3 4 Daelim 产业公司

韩国大林产业公司(Daelim)PE-RT 专用料 XP9000 是利用大林产业公司自制的茂金属催化剂生产的^[14]。由于采用先进的茂金属催化剂,因此 XP9000 产品的分子量分布比传统的 Z-N 催化剂生产的产品分子量分布窄,同时 XP9000 具有可溶物含量低等特点。同 LG 化学公司的 SP980 一样,大林产业公司的 XP9000 也是采用乙烯与己烯-1 共聚制备,因此也具有高的共聚单体接入量和更均匀的共聚单体分布。根据大林产业公司介绍,使用 XP9000 专用料生产的管具有优秀的长期静液压强度、优秀的抗腐蚀性、优秀的耐冲击性及耐久性和优秀的加工性能,可应用于地暖管和冷热水管,建议的加工温度为 190~230℃。产品质量符合美国食物及药品管理标准,并通过瑞典 Bodycote 和我国国家化学建材测试中心 8760 小时检测。

3 5 LyondellBasell 工业公司

利安德巴塞尔工业公司(LyondellBasell Industries)一直是全球冷热水管原料的主要供应商。LyondellBasell 工业公司利用 Hostalen 先进的串联工艺(三个反应器串联)和先进的催化剂技术,由乙烯与丁烯-1 共聚开发了一款新型 PE-RT 专用料,牌号为 Hostalen 4731B,用来完善该公司用于铅管制造和地板采暖材料的系列产品线。

不同于其它中密度 PE-RT 专用料,Hostalen 4731B 属于高密度聚乙烯(HDPE)树脂,因此,Hostalen 4731B 原料具有更好的力学性能,可提高管材的强度和安全性。报道称,利用 Hostalen 先进串联工艺生产的多峰树脂结合了机械特性和加工特性的双重优点,同时采用 Hostalen 4731B 原料生产的管展现了卓越的长期抗蠕变性能和热稳定性。

Hostalen 4731B 管具有杰出的流体静力学性能,在 70℃的条件下,拥有 50 年的使用寿命,并顺利通过瑞典 Bodycote 材料测试实验室的验证。例如,在 ISO 10508 和 ISO 24033 的标准下,Hostalen 4731B 超出了标准规定的在最重要的应用领域中的最低性能要求至少 10 个百分点,因此,采用 Hostalen 4731B 制备的管很容易通过标准的压力测试。此外,Hostalen 4731B 在环应力测试中也表现出优异的成绩,在 110℃的测试温度下,管的寿命达 20 000hr 以上,超出标准规定的最小值 100 个百分点以上,这也证明了 Hostalen 4731B 具有非常优异的综合性能。

Hostalen 4731B 树脂还具有良好的加工性能。因其管体表面平滑,制造商从而可以获得较高的生产线加工速度。树脂的高熔体强度可使挤出成型的管具有极佳的尺寸稳定性,使薄壁管只存在极小的容差,并且可以像 PE80 和 PE100 一样方便加工,即使在现有的生产线上,也可以加工 Hostalen 4731B 原料。

为了便于比较不同 PE-RT 专用料的性能和特点,将国内市场上常用 PE-RT 专用料的性能列于表 3。

表 3 PE-RT 专用料性能对比

Table 3 Pyoperties comparision of different PE-RT resins

性能	牌号	Dow lex 2344E	Dow lex 2388	Yuclair DX 800	SP980	XP9000	Hostalen 4731B
熔融指数(190℃, g/10min)	2 16kg	0 70	0 55	0 63	0 6	0 6	—
	5 0kg	2 2	1 9	—	—	—	0 45
密度(g/cm ³)		0 933	0 941	0 933	0 937	0 935	0 947
拉伸强度(MPa)		16 5	20 3	15 4	19 0	20 0	22 0
断裂强度(MPa)		34 0	37 0	41 9	35 0	40 0	—
断裂伸长率(%)		> 800	780	730	700	850	> 350
拉伸模量(MPa)		580	645	—	—	—	850
弯曲模量(MPa)		550	660	474	560	550	—
断口冲击强度(kJ/m ²)	23℃	—	23	—	—	—	24
	-30℃	—	—	—	—	—	8
耐环境开裂(h)	> 8760	> 8760	—	> 12000	> 10000	> 10000	—
邵氏硬度		53	61	53	56	55	59
维卡软化温度(℃)		122	125	119 2	123	—	120

4 国内研究进展

由于 PE-RT 管具有柔韧性好, 强度高, 抗冲击性强和耐热性能好等优点, 加之国内地面采暖产业的大规模发展, 近年来, PE-RT 管在国内的发展势头强劲。据不完全统计, 国内地面辐射采暖管道材料中, PE-RT 管道约占 30%, 生产企业达 100 多家, 主要的知名企业有沈阳金德管业集团有限公司、浙江伟星新型建材股份有限公司、武汉金牛经济发展有限公司等。

在 PE-RT 专用料的开发上, 国内科技人员进行了大量的研究工作。目前, 扬子石化的 PE1802 在性能上已经可以替代进口料, 并已在一些 PE-RT 管生产厂家使用, 市场反馈较好, 但在综合性能上, 与进口料仍有差距。

此外, 关于 PE-RT 专用料的应用, 已有大量报道。例如, 张建均等^[15] 根据 PE-RT 原料的特点, 发明了耐热聚乙烯管件的制备方法。在克服现有技术的缺点上, 提出了一种避免管件与管件在焊接处因焊花而影响美观的方法, 采用该方法, 可用于明管安装。此外, 叶纶^[16] 也提出了一种耐热聚乙烯管的生产方法。首先用吸料系统把 PE-RT 原料吸入真空料筒, 开启料筒温度调节仪, 把料筒内物料的温度控制在 $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 然后将烘干后的物料送入聚烯烃挤出机的螺杆机筒, 调整挤出机机筒各加热区的温度, 调整挤出机模头各加热区的温度, 调整挤出机机头压力, 把机筒内已加热的物料熔融, 在规定的压力下, 从模头口模和芯棒中挤出管坯, 模头口模和芯棒采用短体结构, 挤出管坯的定径冷却, 这样既能在现有一般的聚烯烃挤出机上生产 PE-RT 管, 又能解决 PE-RT 管专用料因粘性强、流动性差而导致管发黄、壁厚不均匀、内外表面不光滑等现象。该发明的突出特点是解决了如何在一般聚烯烃单螺杆挤出机上生产符合标准要求的 PE-RT 管。

为了克服 PE-RT 管的固有缺点, 提高 PE-RT 管的性能, 扩大 PE-RT 管的使用范围, 研究人员通过改进配方, 优化工艺, 开发了具有特殊功能的 PE-RT 管。例如, 包海初^[17] 公开了一种用于船舶行业给排水管系中管件的改性耐热聚乙烯材料的生产方法, 它的主体成分为耐热聚乙烯(PE-RT)78%~98%, 环境友好型阻燃剂 0~15%, 加工助剂 0~5%, 其余为色母料。采用该方法制备的改性 PE-RT 管主要应用于船舶上卫生饮用水和服务场所和控制站等给排水管道系统, 与现有技术相比, 本发明可以延长船舶给排水系统的使用寿命, 降低使用和维护成本, 同时简化给排水管道系统的安装和维修。陈鹊等^[18] 采用 PE-RT 为原料, 发明了隔氧的耐热聚乙烯管。该管由聚乙烯内层(PE-RT)、隔氧胶层和聚乙烯外层(PE-RT)三层结构组成, 隔氧胶层材料为 EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)、EVOH(乙烯-乙烯醇共聚物)或丙烯酸酯及其衍生物。该发明的突出优点是在耐热的基础上提高了管的隔氧性能。另外, 陆伟华等^[19] 为了改善 PE-RT 管的刚性和热膨胀系数以便满足建筑领域所需的力学强度, 提出了一种纤维/非交联耐热聚乙烯三层复合管。该复合管包括非交联耐热聚乙烯(PE-RT)的管壁外层和管壁内层, 其特征是在非交联耐热聚乙烯管壁外层和管壁内层中间有一个包括玻璃纤维及硅石灰纤维与非交联耐热聚乙烯复合材料中间层, 其优点是提高了管的强度和耐热性, 而膨胀系数可降到一般 PE-RT 管的膨胀系数的 1/3, 同时, 耐低温性能也有提高, 即使在 -20°C 的低温下, 管材也不会因脆性而发生破坏。周兆卿^[20] 为了改善在建筑、化工行业中管道易腐蚀、变形和耐耐热性差等缺点, 公开了一种耐热聚乙烯夹铝复合压力管的制备方法, 它的管内、外层均由 PE-RT 原料制作, 在中间是铝质骨架层, 骨架层与管内层、管外层之间均用专用热熔胶填充。该实用新型管的优点在于其使用时可长期耐压、耐热、耐酸碱、柔韧性好, 可弯曲不变形, 不渗漏, 具有较高的保温性能, 可用于冷、热水及部分酸碱盐等流体的输送。

此外, 国内的塑料管厂家也加大了对 PE-RT 管的研发投入, 例如, 设备厂家开发出了与 PE-RT 管相配套的挤出专用线。

5 结语

PE-RT 管因具有优异的长期耐高温蠕变性能、优良的耐低温性能和高的柔韧性、好的耐应力开裂

性、可熔融焊接的特点,而成为国内地暖和建筑内冷热水系统的首选管材,国内市场需求量日趋增多。

为了应对市场对 PE-RT 管的巨大需求,一方面,国内相关制管企业应及早做好管材产品的研发工作以满足国家建设部颁布的 PE-RT 行业标准 CJ/T 175—2002《冷热水用耐热聚乙烯(PE-RT)管道系统》,同时深入挖掘和充分利用好 PE-RT 管件的优异综合性能,不断扩大 PE-RT 的应用领域,如地面采暖系统、民用住宅集中供暖、建筑用冷热水管道,家用热水器系统配管及各类连接管等。另一方面,国内大型石化企业应加大 PE-RT 管专用料的研发投入,充分利用现有的反应装置和技术水平,加快对先进催化剂制备技术的攻关,不断优化聚合反应工艺,最终生产出性能优越的 PE-RT 专用料,打破国外石化企业的垄断局面。

参考文献:

- [1] 刘伯元, 张伟. 上海塑料, 2004, 6(2): 24~27
- [2] 王益龙, 水恒毅, 罗丽美, 等. 现代塑料加工应用, 2010, 22(4): 52~56
- [3] 马良海, 肖静. 现代塑料加工应用, 2005, 17(3): 51~54
- [4] 傅勇, 徐振明. 现代塑料加工应用, 2010, 22(3): 57~61
- [5] 蒋勤逸, 王静. 化学建材, 2007, 23(5): 31~32
- [6] 陈卓. 中国新技术新产品精选, 2010, (11): 191
- [7] 周军义. 国外塑料, 2009, 27(1): 36~39
- [8] 张成武. 塑料, 2003, 32(3): 78~83
- [9] Schramm D, Quack W, Damen J, et al. USP 2007/0112160 A1 2007.
- [10] 桂祖桐, 谢建玲. 聚乙烯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 52~53.
- [11] Michie W J, Chang D, Hazlitt L G, et al. USP 2010/0003439 A1 2010
- [12] Schramm D, Quack W, Damen J, et al. WOP 03/020821 A1 2003
- [13] Schramm D, Quack W, Damen J, et al. USP 7250473 B2 2007
- [14] Daeho S, Choonsik S, Jisu J, et al. USP 2010/0120981 A1 2010
- [15] 张建均, 黄剑, 张荣伟, 等. 中国专利, ZL 200720107145.7 2008
- [16] 叶纶. 中国专利, CN 101352916A. 2009
- [17] 包海初. 中国专利, CN 1858100A. 2006
- [18] 陈鹊, 吴林江, 陈建福, 等. 中国专利, ZL 200820229207.6 2009
- [19] 陆伟华, 李大治, 顾彬. 中国专利, ZL 200620047754.3 2007
- [20] 周兆卿. 中国专利, ZL 200620073952.7 2007

Structural Characteristics and Progress for Polyethylene of Raised Temperature Resistance Pipe and Resin

TAN Kui-long¹, LIU Jie², WANG Yi-sen¹, MAO Jing¹, YI Jian-jun^{1*}

(1 PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 100083, China;

2 PetroChina Refining and Chemicals Company Beijing 100007, China)

Abstract: Structural characteristics of the basic resin for polyethylene of raised temperature resistance (PE-RT) pipe were introduced. The recent development of PE-RT pipe and basic resin at home and abroad were also reviewed detailedly. Moreover, properties of all obtainable PE-RT resins in market were summarized.

Key words: Polyethylene of raised temperature resistance; Pipe; Basic resin; Structural characteristic