

交联聚乙烯 (PE-X) 管道研究现状浅析

张梦云 (安徽省产品质量监督检验研究院, 安徽 合肥 230000)

摘要: 交联聚乙烯管道是在其聚乙烯分子链之间形成化学交联键, 构成立体三维交联网状结构, 从而极大地改变了材料的特性, 使其具有长期耐热、衬压、耐磨、抗蠕变等优良性能, 有着广阔的应用前景。本文就交联聚乙烯管道研究现状以及相关国内外检验标准进行探讨和分析, 以供参考。

关键词: 交联聚乙烯管道; 研究现状; 检验标准

聚乙烯 (PE) 是五大通用塑料之一, 可通过挤出、注塑、吹塑、滚塑等加工方式, 生产出薄膜、容器、管道、单丝、电线电缆、日用品等制品, 并可作为电视、雷达等的高频绝缘材料, 广泛应用于工业、农业和日常生活中, 其产量和消费量位居各种合成树脂之首, 但聚乙烯耐高温性能较差, 力学性能及耐化学性能有时也不能满足实际使用的要求, 因此对其进行改性对促进聚乙烯产品行业发展具有重要意义^[1]。交联技术就是其中一项重要技术, 经过交联改性, 可使聚乙烯的性能得到大幅度的改善, 不仅显著提高了聚乙烯的力学性能、耐环境应力开裂性能、耐化学药品腐蚀性能、抗蠕变性和电性能等综合性能, 还能使聚乙烯的耐热温度从 70℃ 提高到 100℃ 以上, 从而大大拓宽了聚乙烯的应用范围^[2]。

目前, 交联聚乙烯 (PE-X) 已经被广泛应用于管材、薄膜、电缆料以及泡沫制品等方面, 对其深入研究具有广阔前景。

1 概述

交联聚乙烯 (PE-X) 管是一种新型的绿色塑料管道, 具有良好的卫生和物理力学性能。它是以高密度聚乙烯 (HDPE) 为主要原料, 通过高能射线或化学引发剂的作用, 将线形大分子结构转变为空间网状结构, 其耐热性及热强度、耐热老化性、耐环境应力开裂性、电绝缘性、阻隔性、耐汽油和芳烃性、抗蠕变性等都得到较大提高; 尤其是适用温度范围宽, 可以在 -70~95℃ 下长期使用; 质地坚实而有韧性, 抗内压强度较高, 95℃ 时爆破压力大于 2MPa, 使用寿命长达 50 年。该管材具有优异化学性能和耐腐蚀性能, 不仅可用于输送水, 还可用于输送煤气、食品、酒类以及化工介质等。早在 20 世纪 80 年代初, 德国、英国、韩国、日本等国就开始将其用于饮用水、热水以及其他流体的输送。在我国北方地区, 该管材广泛应用于输送热水和地板采暖方面^[3]。

2 生产技术

所谓交联, 是指在聚合物大分子链间形成了化学共价键以取代原来的范德华力, 使分子形成网状结构, 从而显著地改善了耐热、耐磨、耐化学品性及耐环境应力开裂等一系列物理化学性能。交联聚乙烯的工业生产始于 20 世纪 50 年代。1954 年, 美国通用电气公司辐射交联法制得的交联聚乙烯实现了工业化, 1960 年该公司的化学交联法投产; 20 世纪 70 年代后期, 美国道康宁公司、瑞士 MAILE-FER 公司、日本三菱油化公司相继开发了硅烷交联聚乙烯的生产技术。到目前为止, 国际上成功地用于聚乙烯交联的工业方法有辐照交联、紫外光交联、过氧化物交联、硅烷交联四种。用不同方法制得的交联聚乙烯, 都要在交联前采用通用的注射、挤出、吹塑成型等方法制成型材, 然后使其交联, 得到交联聚乙烯制品。

2.1 辐射交联

辐射交联是由 M·Dole 于 1948 年首先发现的, 他当时在进行重水反应堆实验时发现用辐射能将聚乙烯交联。随后 E·J·Lawton 等通过电子加速器使聚乙烯发生交联。几十年来随着聚乙烯的辐射交联技术的不断发展, 辐射交联聚乙烯现已成功的应用于电线电缆、热收缩管等材料的工业化生产。

在辐射交联过程中, 聚合物自由基是通过高能射线照射所产生的。实验室试验时, 辐射源一般为 β 射线或 γ 射线。在工业上, 常用大型电子加速器产生的电子束来使聚合物发生交联。辐射交联主要是使用高能射线打断聚乙烯中 C-C 键和 C-H 键所产生的自由基来引发交联的。

辐射技术在不使用引发剂、催化剂的前提下, 通过高能射线直接对聚乙烯改性, 改善聚乙烯的耐热性、提高聚乙烯的表面能, 使产品具有质量好, 性能稳定, 不会产生二次污染等特点, 在聚乙烯加工改性中应用越来越广泛。目前, 辐射技术在国内外已实现了在聚

乙烯改性的应用和工业化生产,产品广泛应用于耐热管材、热收缩套管、热收缩膜、电池隔膜、离子交换膜、发泡材料等方面,已成为经济高效、绿色环保的技术力量。

辐射交联是一种无任何化学反应副产品,绝缘性能极为优良,但也存在一些缺点,如对厚的材料进行交联时需要提高电子束的加速电压,对于像电线电缆这样的圆形物体的交联需将其旋转或使用几束电子束,以使辐照均匀,操作和维护技术复杂,且运行中安全防护措施也较为苛刻等。

2.2 紫外光交联

G.Oster 于 1958 年首次提出了光敏化交联方法,即通过光引发剂吸收紫外光能量后转变为激发态,然后在聚乙烯链上夺氢产生自由基热引发聚乙烯交联。20 世纪 80 年代以后, B.Ranby 及其合作者在聚乙烯的紫外光交联研究方面取得了一些突破性进展。中国科技大学将光交联技术应用于制造电线电缆绝缘材料,创建了第一条光交联聚乙烯电线电缆试生产线并申请了专利。

紫外光交联是通过光引发剂吸收紫外光能量后转变为激发态,然后在聚乙烯链上夺氢产生自由基而引发聚乙烯交联的。与另外几种方法相比较,紫外光交联技术有其独特的优点。光交联在技术原理上类似于高能电子束辐射法,但是它用低能的紫外光作为辐射源。设备易得,投资费用低,操作简单,防护容易。因此,聚乙烯的紫外光交联技术越来越受到人们的重视,特别是在发展交联电线电缆方面具有一定的市场潜力。

2.3 过氧化物交联

过氧化物交联又名化学交联,是通过过氧化物高温分解而引发一系列自由基反应,从而使聚乙烯发生交联。过氧化物交联使用的交联剂主要有过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰等。聚乙烯过氧化物交联近年来的主要发展方向是将极性单体接枝到聚乙烯链上。极性单体包括马来酸酐、丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯等。接枝后的聚乙烯与金属、填料或其他聚合物之间的相容性得到改善。

过氧化物交联可生产优质的交联制品,但在制品的加工过程中,挤出温度必须保持很低,否则早期交联可能出现焦化,影响制品的质量甚至损坏设备,该温度极限严格,限制挤出速度。而且过氧化物交联需要在高温高压和几十米长甚至上百米的专用管道进行

连续加热,设备占据空间大,能量消耗大,生产效率低,不适合中小生产线生产。

由于过氧化物交联法在应用上的限制,导致人们对它的研究不如辐射交联法和硅烷交联法多。近年来,人们在用过氧化物交联聚乙烯时发现,采用交联剂与助交联剂并用可以显著地提高交联效果。助交联剂可以提高交联度,降低降解概率,并可适当降低交联剂的用量。助交联剂为分子中含有硫、肟及 $-C-C-$ 类结构的单体或聚合物,常用的品种有肟类和甲基丙烯酸甲酯类。近年来聚乙烯过氧化物交联的主要发展方向是将极性单体接枝到聚乙烯链上。极性单体包括马来酸酐、丙烯酸、丙烯酰胺和丙烯酸酯等。接枝后的聚乙烯与金属、填料或其他聚合物之间的相容性得到改善。

2.4 硅烷交联

硅烷交联法又名温水交联法,是采用将硅烷接枝到聚乙烯主链上,在水和催化剂的作用下,引发硅烷键交联而获得交联聚乙烯的一种方法。硅烷交联聚乙烯的成型过程首先是使过氧化物引发剂受热分解,使之成为化学活性很高的游离基。这些游离基夺取聚合物分子中的氢原子使聚合物主链变为活性游离基,然后再与硅烷交联剂产生接枝反应,接枝后的聚乙烯在有机锡的催化作用下,发生水解缩合形成 $-Si-O-Si-$ 交联键即得到硅烷交联聚乙烯。与其他方法相比,硅烷交联法所得的聚乙烯产品具有如下优点:①设备投资少,生产效率高,成本低;②工艺通用性强,适用于所有密度的聚乙烯,亦适用于大部分有填充料的聚乙烯;③不受厚度限制;④过氧化物用量少(仅为单独用过氧化物交联时的 10%),因此在聚乙烯绝缘层生成微孔较少,有利于保持聚乙烯的高绝缘性;⑤耐老化性能好,使用寿命长。

硅烷交联聚乙烯按其生产工艺分有三种不同的方法。

第一种是 1968 年 Midland Silicones 公司获得专利的 Sioplas 法,即两步法。两步法就是第一步先生产出接枝料和催化母料,第二步把两种料混合挤出交联制品的工艺。这种方法投资小,工艺简单,可以用通用的塑料加工设备生产交联制品,具有非常可观的实用价值。

第二种是 1974 年 Maillefer 与 BICC (英国绝缘电缆公司)取得专利的 Monosil 法,即一步法。一步法是指 PE 的接枝反应与产品的形成在同一台特制的挤

出机上一次完成。一步法减少了材料的污染,只是其工艺技术难度大,设备投资相对较大。

第三种是1986年日本三菱油化公司推出的Visico也就是PE与硅烷共聚法。共聚法是在传统的高压PE反应釜中乙烯与乙烯基硅烷在高压下发生共聚。由于共聚法的合成工艺先进独特,所制备的硅烷交联聚乙烯具有下列优点:制备的乙烯-硅烷共聚物的储存稳定性大大提高;共聚法杂质极少,因此可改善交联料的电气性能,并且耐热性能、化学性能和力学性能也有相应的提高;成型加工稳定性提高及加工时产生的气体较少等。

近年来,国外一些大公司如:英国BP公司、美国联合碳化公司(UCC)等先后推出了乙烯-硅烷共聚物电缆料,而我国在乙烯-硅烷共聚物电缆料的生产方面还处于空白。硅烷交联聚乙烯管可以广泛用于各种冷热水工程,其典型应用包括:建筑用冷热给水管;采暖用热水管;地板低温辐射采暖系统配管;机场跑道等室外场地的融雪系统。

3 国内外检验标准对比

当前国内针对交联聚乙烯(PE-X)管道的标准主要为GB/T 18992《冷热水用交联聚乙烯(PE-X)管道系统》,国外标准主要为对澳大利亚标准AS/NZS 2537《Mechanical jointing fittings for use with crosslinked polyethylene (PE-X) for pressure applications》和国际标准ISO 15875《Plastics piping systems for hot and cold water installations - Crosslinked polyethylene (PE-X)》,均为系列标准,下文对这三个标准进行对比分析。

国际标准ISO 15875分为五个部分,对总则、管件、管道、系统的适用性、合格评定指南等方面提出了要求。澳大利亚标准AS/NZS 2537基本源于ISO 15875,分为五个部分,对总则、管件、管道系统的适用性、合格评定指南、机械连接配件等方面作出了相应规定。国标GB/T 18992分为两个部分,GB/T 18992.1《冷热水用交联聚乙烯(PE-X)管道系统第1部分:总则》主要规定了与管材几何尺寸、使用条件、材料性能相关的定义与符号,以及使用条件级别、材料、卫生要求。此标准是由ISO 15875.1改进而来,起草时结合了我国交联聚乙烯管材生产的情况,技术条件基本一致,与ISO 15875.1相比较,主要差异如下:①取消“公称尺寸DN/OD”的定义;②交联聚乙烯管道系统卫生要求按GB/T 17219规定;③对回用料规定了限制条件;④将预测PE-X静液压强度参照曲线由标准第

2部分移至第1部分,作为附录A。GB/T 18992.2《冷热水用交联聚乙烯(PE-X)管道系统第2部分:管材》则是对管材的产品分类、技术要求及试验方法作出了具体规定。

结合日常检验工作,交联聚乙烯管道的系统适用性试验较为关键,与产品的实际使用状况较为密切,对应的标准分别为ISO 15875-5、AS/NZS 2537.3和GB/T 18992.2,通过研究发现,后两本标准都起源于国际标准ISO 15875-5《冷热水用交联聚乙烯管道系统第五部分系统的适宜性》,有很大的相似性。ISO 15875-5和AS/NZS 2537.3中,规定了六种系统适用性试验,分别为静液压、热循环、循环压力冲击、耐拉拔、弯曲、真空试验,且试验参数一致,而在GB/T 18992.2中,系统适用性试验种类也是一致的,但试验参数略有不同,静液压和循环压力冲击试验主要技术内容等效于ISO 10508,其余与ISO 15875-5一致。整体而言,检验指标整体较为严格,可满足日常使用的质量需求,但随着科技进步,聚乙烯管道交联技术的飞速发展,对产品也将提出更高的要求。

4 结束语

近年来,我国在交联聚乙烯的研究和生产方面取得了很大的进展,但是与国外先进水平相比还存在很大的差距。主要表现在生产设备落后,国产专用料开发的太慢,生产的交联聚乙烯性能不够稳定,加工流动性差,不能满足国内实际生产的需要。为此,建议国内有关单位加快专用料的研制开发力度,在提高塑料加工设备的精度和水平上多做工作。密切关注交联聚乙烯技术前沿的动向,重视交联反应的基础研究,如硅烷交联聚乙烯反应过程中的接枝反应动力学,水解缩合交联反应动力学以及树脂分子结构在硅烷接枝交联中的作用等,从而更好地为产品开发服务;充分利用聚乙烯的合成装置,生产硅烷交联聚乙烯绝缘料树脂,并加大交联聚乙烯新用途的开发,如开发地板辐射采暖用交联聚乙烯管等,使之能更好地为我国的国民经济建设服务。

参考文献:

- [1] 段凯歌,等.热塑性交联聚乙烯(TPEXa)管材的制备及性能研究[J].中国塑料,2022,37(1):8-12.
- [2] 郑乃祥,薛平,冯靖.过氧化物交联聚乙烯挤出成型研究进展[J].工程塑料应用,2021,49(4):141-146.
- [3] 张忠峰,等.过氧化物交联增韧改性PE-HD/POE共混物[J].中国塑料,2020,34(10):1-5.