

塑料管材用原料及模具设计和成型技术进展

苑会林

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

随着国民经济建设的迅速发展,塑料管道的应用越来越广泛,使用量也越来越多,特别是在城市供水、排水、建筑给排水、热水供应、供热采暖、城市燃气、化工流体输送以及电线电缆护套管的应用日益剧增。其中聚烯烃塑料管在最近 10 年来增长最快,年增长率在 10% 以上,相当一批新型塑料管,如 PP-R 管、PE 管、PE-X 管、铝塑复合管、钢塑复合管、粉末喷涂钢管、邮电通信多孔管、大口径缠绕管的增长速度更为明显。管道的应用广泛性也对管材应用的安全性提出了更高的要求,合理地采用塑料原料和加工成型方法才能保证管道系统工程的安全和使用寿命。笔者就上述应用的塑料管材用原料及其加工成型的模具设计和成型技术的进展作一介绍。

1 塑料管道的管道级原材料的等级分类

热塑性塑料管材原料虽然有一系列物理性能指标进行评价,但这些常规指标不能反映热塑性塑料管材的本质性能。管材级塑料有自己的科学而系统的分类方法。使用最广泛的是近年来由 ISO/TC 138 开发的确定管材料等级的 ISO 体系。ISO 管材料等级体系已成为除北美部分国家外,世界各国广泛采纳和应用的管材料等级划分标准。欧洲全部著名的树脂生产商都按照 ISO 方法,提供其生产的塑料管材树脂的等级和相关证明。我国塑料管材的标准化的基础和方向也是 ISO 标准。

热塑性塑料管材料的 ISO 等级划分是利用挤出成型的管材,做塑料管材的长期耐内压蠕变试验(水为介质),按照 ISO 9080 的方法来获取在 20℃、50 a 时间、97.5% 置信下限(LCL)的预测下限(LPL)。根据 LPL 或 LCL 确定材料的最小要求的静液压强度(MRS)。MRS 以 MPa 为单位,将其数值乘以 10 则可得到材料的等级数,见表 1。

具体类型的管材料的 ISO 等级命名体现在相应的管材标准中,如表 2。

表中所列的命名为已经商品化的管材料的等级水平,随着高分子聚合技术的发展,材料的等级水平必然会继续提高。

表 1 LCL 与 MRS 及材料等级数之间的关系(ISO 12162)

LCL 范围/MPa	MRS/MPa	材料等级数
1.00 ~ 1.24	1.0	10
1.25 ~ 1.59	1.25	12.5
1.60 ~ 1.99	1.6	16
2.00 ~ 2.49	2.0	20
2.50 ~ 3.14	2.5	25
3.15 ~ 3.99	3.15	31.5
4.00 ~ 4.99	4.0	40
5.00 ~ 6.29	5.0	50
6.30 ~ 7.99	6.3	63
8.00 ~ 9.99	8.0	80
10.00 ~ 11.19	10.0	100
11.20 ~ 12.49	11.2	112
12.50 ~ 13.99	12.5	125
14.00 ~ 15.99	14.0	140
16.00 ~ 17.99	16.0	160

表 2 几种管材料的等级命名

管材料	等级命名		标准
	命名	MRS/MPa	
PE	PE 32	3.2	ISO 4427
	PE 40	4	
	PE 63	6.3	
	PE 80	8	
	PE 100	10	
PVC-U	UPVC 250	25	ISO 4422
PVC-C	CPVC 125	12.5	DIN 8079
PP	PP-H 100	10	DIN 8077
	PP-B 80	8	
	PP-R 80	8	

2 塑料管道用材料

2.1 PE 管材的类型与发展

(1) PE 管材的类型

PE 管的应用已有半个世纪,最初使用低密度 PE(LDPE),后来是高密度 PE(HDPE)、线性低密度 PE(LLDPE)和中密度 PE(MDPE)。

LDPE 管材料在等级分类中分为 PE 32 和 PE 40,由于强度较低,只能用于低压供水和灌溉管线等。HDPE、MDPE 较 LDPE 增强了刚度和承压能力,因此是 PE 压力管的主导材料,到目前为止,已商品化的材料有三代产品。第一代产品是 50 ~ 70 年代用齐格勒纳塔催化剂生产的均聚产品。这类树脂在 20℃ 的脆性破坏发生点约在 10 万 h,而在 80℃

的脆性破坏发生点通常在几百小时到几千小时之间,按照 ISO 的等级分类定为 PE 63 级材料。第二代产品是目前大量使用的由丁烯-1 或己烯-1 与乙烯共聚得到的乙烯共聚物,按照 ISO 的等级分类定为 PE 80 级材料。通过共聚,极大地提高了 PE 管材级树脂的耐环境应力开裂 (ESCR) 性能。第二代树脂包括 MDPE 和 HDPE,虽然获得了良好的耐环境应力开裂性,但是却在一定程度上损失了材料的耐压强度,即韧性提高、强度下降。第三代产品即为 PE 100 树脂,PE 100 树脂未采用共聚聚合的方法来提高 ESCR 性能,而是通过提高 PE 的聚合度和共聚合来获得优秀的 ESCR 性能和更高的耐压强度,即韧性提高、强度也提高。聚合度的提高带来的问题是加工性能差,但是通过双峰聚合聚入了一定比例的低分子改善了加工性能。PE 100 管材料的出现,可以满足更高压力管材的要求并能制造口径较大的管材。PE 100 和 PE 80 长期静液压强度比较见图 1。

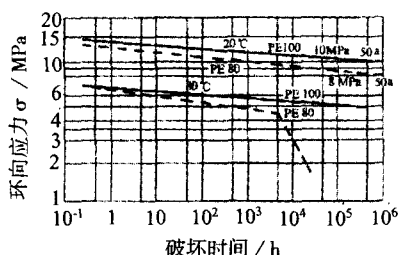


图 1 PE 100 和 PE 80 长期静液压强度比较

未来的 PE 将会向着 PE 112 和 PE 140 的目标接近。通过交联可以获得 PE 125 的管材级材料,经过双轴取向也可以获得 PE 250 的管材料等级。

(2) PE 管材原材料的性能要求

针对不同用途的管道,由于使用的压力等级和寿命不同,所以对于 PE 原料的要求也有不同。一般来说,管材原料都应有较好的耐环境应力开裂性能(测试方法为 ASTM D 1693 或 GB/T 1842)和较好的耐长期静液压强度(测试方法为 GB/T 6111-85)。管材用原料还需有良好的焊接性和卫生性。不同用途的管材料由管材的具体规定而确定。表 3 列出各种标准对 PE 材料等级的要求。表 4 列出我国生产的 PE 管材料。表 5 列出国外的特殊 PE 管材料。

2.2 聚丙烯(PP)管材料的类型与发展

丙烯聚合物分为三种类型:

PP-H(均聚 PP),分子序列结构为 ~PPPPPP

表 3 标准对 PE 材料等级的要求

项目	燃气管		给水管		灌溉管	波纹管
标准	ISO 4437 - 1997	GB 15558.1 - 1995	ISO 4427 - 1996	GB/T 13663 - 2000	ISO/DIS 8770 - 1999	PrEN 13476.1 - 1999
材料	PE 80 PE 100	PE 80	PE 32 PE 40 PE 63 PE 80 PE 100	PE 63 PE 80 PE 100	PE 32 PE 40 PE 63 PE 80	PE 63

表 4 我国生产的适用于管材的 PE 管材料

牌号	等级	主要用途	共聚单体	生产厂家
DGDB 2480	PE 80	水管、燃气管	丁烯-1	齐鲁石化公司
6100M	PE 80	土建、管道	丁烯-1	大庆石化公司
PEYZ-2300E	PE 80	管材	丁烯-1	扬子石化公司
6000M	PE 80	管材	丁烯-1	燕山石化公司
TR400	PE 80	管材、燃气管、内衬	己烯-1	上海金山石化公司
TR480FS	PE 80	燃气管、供水管	己烯-1	上海金山石化公司
DGDA2401	PE 80	管材	丁烯-1	茂名石化公司
DGDA2483BK	PE 80	小口径管材	己烯-1	天津联合化工公司
51-35B	PE 80	燃气管、波纹管	丁烯-1	抚顺石化公司
P703	PE 80	大口径管材	丁烯-1	抚顺石化公司
P803	PE 80	大口径管材	丁烯-1	抚顺石化公司
YGH051T	PE 80	压力管、气管、大口径管	双峰	上海石化
YGH041T	PE 100	压力管、气管、大口径管	双峰	上海石化
YGM091T	PE 80	压力管、气管、大口径管	双峰	上海石化

表 5 国外生产的几种特殊的 PE 管材料

牌 号	相对密度	主要用途	共聚单体	生产厂家
DGDA2480	0.950	水管、燃气管	己烯-1	DOW
DOWLEW2344E	0.930	铝塑管、采暖管道	辛烯-1	
LLDPE GD1588	0.925	管材、波纹管	己烯-1	

PPPPPPPPPPPPPPPPPPPPPP ~

PP-B(嵌段共聚 PP),分子序列结构为 ~PPP-PPPPPPPEEEEEPPPPPPPPPP ~

PP-R(无规共聚 PP),分子序列结构为 ~PPP-PEPPPEPPPPPPPPPEPPPPPEPPPPPPPP ~

PP-H,刚性较好,耐热性好,但耐冲击性能、抗长期蠕变性能较差;

PP-B,耐冲击性能较好,但耐长期蠕变性能比 PP-H 略好。

PPH、PP-B、PP-R 管材料的刚性和冲击韧性比较见图 2。

PP-R,刚性较低,热变形温度低,但耐冲击性能较好,耐长期蠕变性能优秀。

PP-R 有较大的分子量,重均分子量(M_w)大约为 60 万~100 万,其分子量分布(MWD)大约为

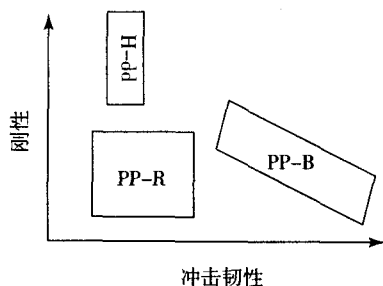


图2 PPH、PP-B、PP-R 管材料的刚性和冲击韧性比较

5,相应的流动比 $FRR (= MFR_{10}/MFR_2)$ 大约为 13 ~ 17。 MFR_2 值为 0.1 ~ 0.4 g/10 min,材料这么高的分子量和如此窄的分子量分布直接导致的问题是共混和挤出加工困难。

在聚合物工业上,采用高产率的催化剂在不同的反应条件下,用两个或几个反应器促进共聚单体的分散,生产出宽分子量分布、高分子量的无规共聚 PP (PP-R)。共聚单体进一步合并成长链时破坏了整个链的规整性,使得必要的支链或链障碍物的同类型分布更多,这能很好的提高管材料的抗蠕变性能和韧性。低分子量部分和高分子量无规共聚物部分一起改善了材料的加工性。不含或微含乙烯的部分使材料较硬,赋予管材以刚性。

关于 PP 管道的国外标准有:

DIN 8077 PP 管尺寸标准;

DIN 8078 PP 管质量要求和测试;

ISO/DIS 15874-2.2 PP 管质量要求和测试;

欧洲标准 prEN12204 冷热水设施用塑料管道系统—PP 第二部分:管材。

2.3 氯化聚氯乙烯(PVC-C)管材料

PVC-C 是将普通的聚氯乙烯树脂再经氯化后得到的。与普通的 PVC 树脂(含氯量为 56.8%)相比,经氯化后(含氯量为 61% ~ 68%),树脂的耐热性和耐化学药品性明显提高,热变形温度提高 20 ~ 40℃,随着氯含量的增加,制品的拉伸强度和弯曲强度提高。例如一种聚合度为 565 ~ 740、含氯量 64.6% ~ 67.8%、表观密度 0.55 ~ 0.61 g/cm³,密度为 1.54 ~ 1.59 g/cm³ 的树脂,制品的洛氏硬度 R117 ~ 125、热变形温度 94 ~ 113℃、拉伸强度 58.8 ~ 73.5 MPa,弯曲强度 78.4 ~ 117.4 MPa。与之相对应的普通 PVC 树脂制品的性能分别为:洛氏硬度 R105 ~ 115、热变形温度 55 ~ 80℃、拉伸强度 49 ~ 51 MPa,弯曲强度 68.6 ~ 107.8 MPa。

PVC-C 可单独加工也可掺入 PE-C、E/VAC ABS 等共混,以改进 PVC-C 的加工性和脆性。PVC-

C 主要用于制造耐热、耐化学药品的容器和设备,例如电解槽,电镀槽,污水处理净化槽,高温气体洗涤塔,热水、温泉引水管,还可用于制造食品包装膜、管件、电器开关和保险盖等。

关于 PVC-C 管道的国外标准有

DIN 8079 PVC-C 管尺寸标准;

DIN 8080 PVC-C 管质量要求和测试;

ISO/DIS 15876-2.2 PVC-C 管质量要求和测试。

2.4 聚丁烯(PB)管材料

PB 是以丁烯-1 为原料,在齐格勒-纳塔催化剂存在下用低压淤浆法聚合制成的。它是一种半结晶的聚烯烃热塑性树脂,具有良好的力学性能、突出的耐环境应力开裂性能、低温流动性和耐蠕变性能,耐热性、耐化学药品性能良好,具有耐磨性、可挠曲性和高填料填充性。可以认为是一种聚烯烃类的工程塑料。

PB 的分子结构与 PP 相类似,不同之处在于丁烯-1 聚合后的侧链为乙基,丙烯聚合后的侧链为甲基。

PB 与 PP 一样,只有等规度高的聚合物才具有实用性。与 PP 相比,等规度稍低一些的 PB 聚合物也具有实用性。此外,PB-1 结晶度较低,质地柔软,与其它聚烯烃相比稍带有橡胶的特性。

管材级的 PB 树脂熔点为 124 ~ 130℃,结晶度为 48% ~ 55%,密度为 0.93 ~ 0.94 g/cm³。

PB-1 最突出的性能是耐热蠕变性能优良,并具有良好的耐环境应力开裂性能。PB-1 可在 -30 ~ 100℃ 范围内长期使用。由于 PB 具有良好的物理化学性能,可用于生产管道、薄膜、板材和各种容器等。PB 是低温热水地板采暖的优异管道材料,广泛用于住宅热水管路、太阳能热水管、温泉引水管、热泵管、消防水龙头和各种特殊软管。大口径管可用于采矿、化工和发电等工业部门输送有磨损性和腐蚀性的热物料。PB 4137 管材的长期静液压强度曲线见图 3。

由于原料单体生产和聚合技术的难度,PB 管材料的生产厂家较少,产量尚不能满足市场需求。壳牌公司生产的 PB 管材料是配混料,已加入各种助剂和颜色,牌号为 PB 4137 的性能见表 6。牌号为 PB 4135 的性能见表 7。

关于 PB 管的国外标准有:

DIN 16968 PB 管质量标准和测试;

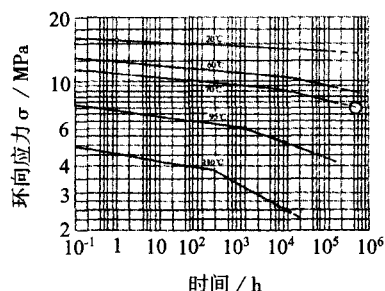


图3 PB 4137 管材的长期静液压强度曲线

表6 PB 4137(灰色)管材料的性能指标

特 性	数 值	标 准
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.93	DIN 53479
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	122 ~ 128	DTA
维卡软化温度/ $^{\circ}\text{C}$	113	DIN 53735
玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$	-18	ASTM D-746
熔化热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	~100	DSC
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$	0.22	DIN 52612
热膨胀系数/ K^{-1}	0.13	DIN 53752
弹性模量/MPa	350	DIN 53457
邵氏硬度	53	ISO 8608
冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	40	DIN 53453
断裂伸长率/%	>125	DIN 53457
拉伸强度/MPa	33	DIN 53455
屈服应力/MPa	17	DIN 53455

表7 PB 4135(象牙白色)管材料的性能指标

特 性	数 值	标 准
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.937	ASTM D1505
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	124 ~ 126	DSC
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)	19	ASTM C177
热膨胀系数/ K^{-1}	0.13	ASTM D696
断裂伸长率/%	340	ISO 1184 - 1983E
拉伸强度/MPa	36.5	ISO 1184 - 1983E
屈服应力/MPa	17.7	ISO 1184 - 1983E

DIN 16969 PB 管尺寸标准;

prEN 12319 用于冷热水设施的塑料管道系统 PB;

ISO 12230 - PB 管: 时间和温度对预期强度的影响。

2.5 交联聚乙烯(PE-X)管材料

PE 交联的方法有过氧化物交联法、电子辐射法、硅烷交联法, 三种方法各有其特点。

硅烷交联 PE 料的制造方法主要有三种:

共聚法, 在乙烯聚合时将乙烯与可交联硅烷单体共聚, 合成出接枝料。这一方法的产品储存期长, 引发剂含量低, 加工性能优良, 但由于采用聚合法生产的最小经济产量在每次 1000 t 以上, 故生产较少。

两步法, 将 PE 与引发剂硅烷等助剂在挤出机中通过熔融混合, 反应接枝生成 PE-X。这种方法容

易控制, 产品交联度稳定。

一步法, 将 PE 与引发剂、抗氧化剂和硅烷按比例计量加入挤出机中, 接枝和管材成型同时进行。这种方法技术难度大, 对挤出设备要求较高, 产品交联度易波动, 但成本较低。

关于 PE-X 管道的国外标准有:

DIN 16892 PE-X 管的质量要求和测试;

DIN 16893 PE-X 管的尺寸标准;

prEN 12318 用于冷热水设施的塑料管道系统 PE-X。

3 管材加工技术进展

3.1 挤出机挤出能力的发展

在塑料管材挤出加工生产中, 除 PVC-U 管材生产时采用双螺杆挤出机由粉料直接挤出管材以外, 大多数管材均采用单螺杆挤出机由粒料挤出成型。根据不同的原料设计不同的挤出机和挤出工艺。近来, 管材挤出的特点在于生产线速度高速化和高效率。由于机械加工技术的进步, 单螺杆的长径比由以前的 25 发展到现在的 30、33、34、36。通过在机筒进料段开设纵向沟槽, 增加强制喂料系统, 使挤出机的产量大大增加, 沟槽的形状有矩形、半圆形、月牙形、三角形。沟槽的走向由原来的轴向开槽改为螺旋形沟槽和非对称性开槽, 使输送效率提高, 并降低磨损 20% 以上。例如, $\varnothing 65$ 挤出机的挤出生产量由原来的 25 ~ 50 kg/h 现在发展到 100 ~ 300 kg/h。KRAUSS MAFFEI 公司强制喂料型聚烯烃单螺杆挤出机的产量见表 8。

表8 KRAUSS MAFFEI 公司强制喂料型

聚烯烃单螺杆挤出机的产量

原 料	$\varnothing 45 \sim 30\text{B}$	$\varnothing 60 \sim 30\text{B}$	$\varnothing 75 \sim 30\text{B}$	$\varnothing 90 \sim 30\text{B}$	$\varnothing 125 \sim 30\text{B}$
HDPE/MDPE	190	300	430	570	950
LDPE	180	285	400	540	
PP	140	220	320	420	700
PB	70	100	150	215	

挤出机产量的增加, 需要设计制造高耐磨和高强度的机筒和螺杆, 高扭矩的传动系统和更大的电机功率。在螺杆设计中加强了螺杆的混合作用, 经常采用销钉型混合头螺杆和屏障型(BM)螺杆。

3.2 管材挤出成型模具的最新进展

随着近年来许多新型原料的出现, 为适应这些原料, 挤出机挤出模具在不断地改进。这些模具适应生产直径为 9 mm ~ 1.6 m、生产线速度 0.3 ~ 22 m/min. 的管材。目前应用于管材挤出的机头可归结为三种: 支架形机头、篮式机头和螺旋机头。

支架形机头(见图4)的熔体流动是由中间进入机头,通过一个支架分流成多股流体,通过支架后再汇合在一起,通过平行口模成型区挤出管坯。为了使通过支架的流体熔合在一起,支架处和管坯出口处横截面的比值(机头压缩比)要加大。尽管如此,在有些原料的管材挤出中,仍然发现有支架的痕迹,尽管有时不太明显,但是在结构上总是存在密度和力学上的薄弱部分,在管材的爆破压力试验和低温冲击试验中大多是首先破坏的地方。为减轻流痕的影响,在这种机头的结构上采取了一些特殊的设计,如在芯棒上附装限流珠缘和采用多孔板(筛板)式分流板。这两种方式在聚烯烃管材加工中都有应用。但是,对于粘度较高的物料,这些方法仍然存在问題。图5、图6分别是多孔板(筛板)式分流板的实物图和挤出物流痕的照片。

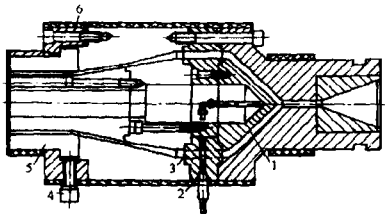


图4 支架形机头

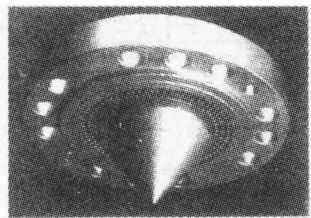


图5 筛板式机头

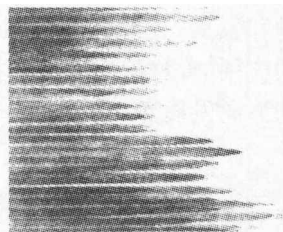


图6 由筛板式机头挤出的熔体流纹

为了改进挤出管材的质量,在熔体强度较高的管材料挤出中,现在大多使用篮式机头和螺旋机头,如图7和图8。在PP-R管材挤出中,这两种管材机头都有应用。

3.3 管材定径的最新发展

管材定径方法有两种,内径定径法和外径定径法。内径定径法(见图9)的定径套直接与机头模芯连接,定径套内通入循环冷却水,熔体出口模后直接

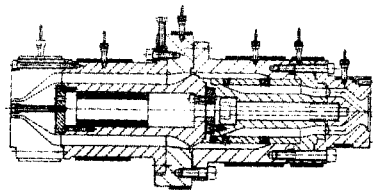


图7 篮式机头组装图

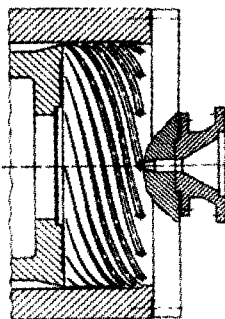


图8 螺旋机头结构示意图

在定径套上冷却,管材内径尺寸与定径棒尺寸一致,但是,由于管材外径是自由冷却,因而外径尺寸难以控制。因此,这种方法适用于对内径有特殊要求的管材。由于我国的国家标准、欧洲标准和ISO标准对管材的系列依据均以外径为准,因此,一般情况下,管材生产均采用外径定径。

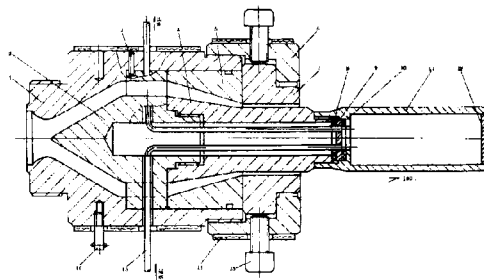


图9 内径定径机头结构示意图

外径定径有两种方法,内压定径和真空定径。

外径内压定径如图10所示,它是由压缩空气经由机头的芯棒导入到管内,挤出可盘的软管时,靠管材端部的封闭,使管材贴在定型套上;当挤出大管材时,靠圆形橡胶密封圈封闭,一般用于生产大口径塑料管材。

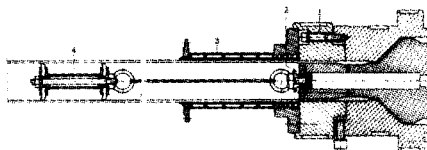
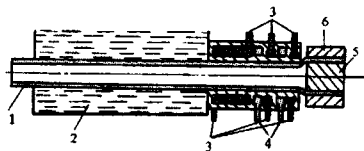


图10 外径压力定径

真空定径如图11所示,定径套靠真空将管坯吸附到管材定径套上,在冷却的作用下成型。真空定径的管材外径可以根据管材原料的尺寸收缩率得到

精确控制,PE 的直径收缩率是 2%~4%,双峰 PE 的直径收缩率是 4%~4.6%,PP-R 的直径收缩率是 3%~6%。所以近年来,聚烯烃管材已基本上采用真空定径方法。以前仅适用于直径 160 mm 以下的管材,目前,已开发出直径 2000 mm 的真空定径成型工艺。真空定径引管简单快速,废料少,便于操作。一般的真空定径结构是由三部分组成,即冷却、真空吸附、冷却。真空定型套的长度一般在 200~600 mm,为了适应高速挤出,定型套的长度越来越短。而在管坯进入定型套前加以水膜冷却,水膜在管坯环向上完全包覆管材,并与管材一起进入定型套。即使在高速挤出的条件下也能获得高质量的管材。最常见的方法是在定径入口处设置冷却水入口,通过特殊的喷嘴或在定径套上开缝,让水直接包覆在管坯外圈。如图 12 和图 13。



1—管材; 2—水水槽; 3—冷却水; 4—真空; 5—模芯; 6—模套

图 11 真空定径原理图

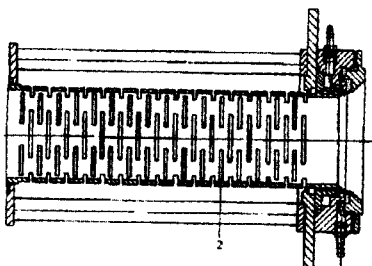


图 12 带水环的定径套

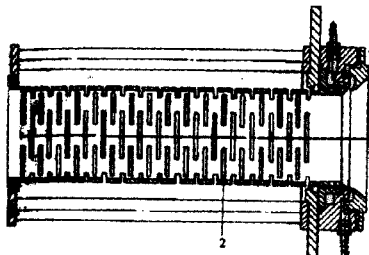
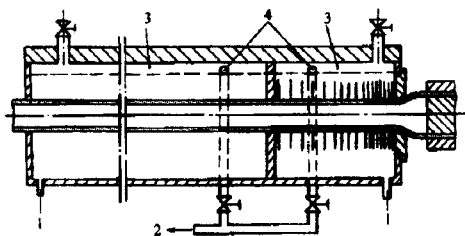


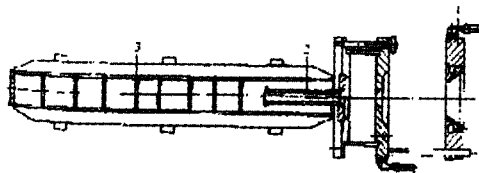
图 13 带冷却装置的定径套

管径较小和挤出速度较快的时候,为了加强冷却效果,也有采用定径环组方式和带预冷装置的定径套定径方式。图 14 为定径环组外定径组装机,定径环厚 2.0~3.5 mm,定径环排布为前紧后松,不等距。定型环之间有足够的空间让喷淋水和管材接触,使冷却效果更好。有的生产线设计也采用定径套和定径环组合使用,使生产线速度更高。图 15 为带预冷装置的定径套组装机,预冷却装置是可调整的,根据位置的变化可以符合不同膨胀比和不同挤出速度的生产,特别适用于高速挤出 PP-R 小口径管材。



1—冷却水入口; 2—至真空泵; 3—真空; 4—冷却水出口

图 14 定径环组外定径



1—可调预冷却装置; 2—定径套; 3—定径环

图 15 带可调预冷却装置的定径元件

4 结语

随着新材料的不断出现,塑料管材的加工技术也在不断地改进和发展,伴随着计算机控制和高精度的检测设备的应用,管材挤出的技术将朝着高速、高效和高质量的方向发展。

参考文献

- 1 中国石化总公司生产部. 合成树脂服务指南. 北京:中国石化出版社,1997.
- 2 孙逊. 聚烯烃管道. 北京:化学工业出版社,2002.
- 3 曾家华. 塑料建材技术手册. 北京:化学工业出版社,1999.