

城镇燃气聚乙烯(PE) 输配系统

中国城市燃气协会

中国建筑工业出版社

城镇燃气聚乙烯(PE)输配系统

中国城市燃气协会
马长城 李长缨 主编

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

城镇燃气聚乙烯(PE)输配系统/中国城市燃气协会,马长城,李长缨主编. —北京:中国建筑工业出版社,2006

ISBN 7-112-08747-3

I. 城... II. ①中... ②马... ③李... III. 城镇-燃料气-聚乙烯塑料-煤气管道-煤气输配 IV. TU996.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 088295 号

本书从科普的角度,介绍了有关聚乙烯材料的基本知识和聚乙烯压力管道制品的生产工艺及设备。根据工程应用的实际需要,详细讲解了聚乙烯的力学物理性质,燃气用聚乙烯管材、管件、阀门等的质量要求及检验、识别方法,聚乙烯燃气输配系统不同于其他管材的设计理念及设计中一些具体问题的处理方法,聚乙烯燃气管网的施工机具、工艺、质量控制及试验、验收,聚乙烯燃气输配系统的运行管理及抢修技术。并简单介绍了利用聚乙烯管材在旧管道修复与更新中的应用。本书是燃气公司、设计、施工、监理等单位工程技术人员继续教育的教材,也可供给给排水行业和有关高校教学参考。

* * *

责任编辑:魏秉华

责任设计:赵明霞

责任校对:邵鸣军 张 虹

城镇燃气聚乙烯 (PE) 输配系统

中国城市燃气协会

马长城 李长缨 主编

*

中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

新华书店经销

北京密云红光制版公司制版

北京云浩印刷有限责任公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 17½ 插页: 2 字数: 427 千字

2006 年 9 月第一版 2006 年 9 月第一次印刷

印数: 1—4500 册 定价: 30.00 元

ISBN 7-112-08747-3

(15411)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题,可寄本社退换

(邮政编码 100037)

本社网址: <http://www.cabp.com.cn>

网上书店: <http://www.china-building.com.cn>

前 言

自 20 世纪 70 年代以来,聚乙烯(PE)材料以其优越的性价比,从众多的非金属管道材料中脱颖而出,受到世界各国燃气界的青睐,很快占领了城市燃气中压输配系统的市场,并形成了原料、加工、设计、施工、运行、维护完整的产品体系。同时,还陆续制订了相关的标准、规范、试验方法,开发了专用的机具、设备,构成了完整的聚乙烯(PE)燃气输配系统的技术标准体系。近年来,随共聚技术及双峰工艺的开发,聚乙烯(PE)材料性能得到明显提高,已成功进入城市次高压燃气输配系统。

我国近年来随着陕京管线、靖西管线、涩宁兰管线、忠武管线,尤其是“西气东输”管线等工程的相继投产,进一步带动了聚乙烯(PE)燃气管道的发展。

目前,全国生产燃气用聚乙烯(PE)管材、管件、阀门等的厂家已由最初的十几家迅速发展到 300 余家,为各地燃气公司的选购提供了更大的空间。但蜂拥而上的燃气用聚乙烯(PE)制品生产厂良莠不齐,有的工艺技术设备能力还不能满足生产燃气用制品要求,更有的缺乏诚信,以非燃气专用料生产燃气用制品,以不正当的销售手段扰乱市场秩序,致使在招标采购中“优汰劣胜”的不正常现象时有发生,给城市燃气安全留下了严重隐患。另一方面,目前从事城市燃气行业的技术、管理和决策人员对聚乙烯(PE)特性知之不多,对制品的识别能力不强,在聚乙烯(PE)燃气系统设计、运行、维护和管理等方面缺乏经验,只能参照和沿用过去所熟悉的钢管、铸铁管网的技术和管理方式,这在很大程度上限制了聚乙烯(PE)管材优势的发挥,甚至在应用中还出现了一些问题。在这种形势下,中国城市燃气协会组织有关专家、工程技术人员进行了大量的调研,在国内、外行业专家和有关单位的帮助支持下,历时一年多编写了此书。

中国城市燃气协会认为,应尽快提高全行业对聚乙烯(PE)材料的认知水平,扬长避短,并规范聚乙烯(PE)生产、加工、设计、施工、运行、维护和管理等各环节的行为。希望本书的出版能为提高我国聚乙烯(PE)材料的应用水平,保障聚乙烯(PE)燃气输配系统在我国的健康发展起到积极的促进作用。

谨向为此书的编写提供支持和帮助的单位、个人及国外行业机构表示谢意!

中国城市燃气协会理事长

周昌熙

2006.8

编 者 的 话

为促进我国城镇燃气事业的技术进步,保障聚乙烯(PE)燃气输配系统在我国健康顺利的发展,中国城市燃气协会组织有关专家、工程技术人员用时一年多编写了《城镇燃气聚乙烯(PE)输配系统》一书。本书系统论述了从聚乙烯(PE)特性、生产、系统设计、施工及验收、运行管理到旧管更新与修复等聚乙烯(PE)系统整个环节中的关键技术和难点,并列举一些实例,进行解释与说明,增强了此书的可读性与实用性。本书是从从事城市燃气行业人员系统学习和掌握燃气聚乙烯(PE)输配系统的培训教材,是城市燃气设计单位、施工单位和监理单位工程技术人员的实用工作指导书和继续教育材料,也可作为有关大、专院校师生的学习参考用书。

本书由马长城、李长缨主编。绪论由谢延石编写;第一章由邹丽君、施迎春编写;第二章由赵海深、田沛、吴源编写;第四章由贡爱国编写;第三章、第五章由何健文、梁志刚编写;第六章由冯伟章、何健文编写。

在本书的整个编写过程中,姜正侯、刘诚、陈排惠、汪隆毓4位燃气界的前辈,用他们广博的学识和经验,以科学严谨的态度对本书逐章逐节地进行了指导、建议和修改。汪隆毓专家更是对本书倾注了大量心血,亲自查阅了大量国内外资料,并利用各种途径走访了相关的专家和单位,解决了本书的很多难点问题。在此对这4位燃气界专家的辛勤工作表示敬意和感谢!

亚大塑料制品有限公司、香港中华煤气有限公司为本书编写在人力、财力上给予了鼎力支持,再次表示衷心的感谢!

法国华气能联合体 Natalie Delande-Liu 女士, Michel Paty 先生,日本燃气协会河井胜贵先生,德国水燃气协会和英国燃气专业学会(IGEM)对本书的编写给予了很大的帮助,在此表示感谢!

北京市燃气集团有限责任公司,北京市煤气热力工程设计院有限责任公司,北京天环燃气有限公司,中国市政工程华北设计研究院建设部城镇燃气标准技术归口单位,上海燃气集团,上海燃气管理处,哈尔滨市燃气化工总公司,石家庄市燃气集团有限责任公司,南京港华燃气有限公司,四川大学高分子研究所董孝理教授等对本书编写给予了大力帮助,在此一并表示感谢!

本书的错误不妥之处,请广大读者予以指正。

中国城市燃气协会

2006.8

目 录

绪论	1
第一章 燃气用聚乙烯 (PE) 混配料的物理化学和力学性能	4
第一节 聚乙烯 (PE) 原料的合成	4
第二节 燃气用聚乙烯 (PE) 混配料	14
第三节 聚乙烯 (PE) 的力学特性	20
第四节 长期静液压强度	23
第五节 耐快速裂纹扩展	30
第六节 耐慢速裂纹增长	35
第七节 其他性能	37
第二章 燃气用聚乙烯 (PE) 管材、管件和阀门的生产	52
第一节 管材生产	52
第二节 管材质量标准及检验	58
第三节 管件制造	62
第四节 管件质量标准及检验	68
第五节 阀门生产	76
第六节 阀门质量标准及检验	80
第三章 聚乙烯 (PE) 燃气输配系统的设计	87
第一节 概述	87
第二节 材质与规格	89
第三节 结构计算	92
第四节 寿命设计	103
第五节 水力计算	104
第六节 在不同种类燃气中的应用	111
第七节 管道布置	112
第八节 管道保护设计	115
第九节 阀门选择及设置	119
第十节 不同材质与规格的兼容性	120
第十一节 应注意的若干具体问题	121
第十二节 某小区按使用聚乙烯 (PE) 管与使用钢管分别进行设计的示例	125
第四章 聚乙烯 (PE) 燃气输配系统的施工及验收	134
第一节 材料采购与保管	134
第二节 人员培训	137
第三节 施工组织设计与质量管理	139

第四节	热熔连接	148
第五节	电熔连接	168
第六节	施工工具	176
第七节	直埋敷设	183
第八节	非开挖敷设	192
第九节	试验与验收	197
第十节	北京燃气集团聚乙烯 (PE) 管质量管理体系介绍	207
第五章	聚乙烯 (PE) 燃气输配系统的运行管理	215
第一节	置换与投产	215
第二节	日常维护管理	217
第三节	带气作业	226
第四节	抢修	237
第六章	聚乙烯 (PE) 管在旧管道更新与修复中的应用	242
第一节	聚乙烯 (PE) 管道与非开挖敷设管道技术	242
第二节	插入管法更新旧管道	244
第三节	缩径内衬修复旧管道	249
第四节	U 型内衬修复旧管道	257
第五节	爆管法更新旧管道	261
参考文献		270

绪 论

材料是人类生产和生活所必须的物质基础，材料、信息、能源并列为现代技术的三大支柱。当今社会生产、生活已进入金属、高分子、陶瓷和复合材料共存的大材料时代，高分子科学作为材料科学的重要基础将人类社会文明推进到了当今以合成材料包括高分子材料为特征的新阶段。科学研究证明，所有的固体材料都是由质点（原子、离子、原子团、分子等）结合而成，并因其排列方式（有序为晶体，无序为非晶体）和结合键（金属键、离子键、共价键、分子键）不同，其诸多特性也各异。燃气用聚乙烯（PE）专用料就是以碳原子为主的共价键结合且有序排列居多的高分子化合物材料；而常用的金属材料是以金属原子为基本质点，以金属键相结合，以有序排列的金属晶体所构成的材料；两者由于质点间结合键组成不同，因而表现出理化、力学、加工工艺性能有很大差异，特别是熔点、弹性模量、强度模量和耐热性等。鉴于燃气输配工程的使用特性，高分子合成材料聚乙烯（PE）经过多年的实践，特别是“双峰”聚合工艺提高了聚乙烯（PE）的相关性能，在一些领域逐步替代了传统的金属材料，并随着燃气事业的发展，形成了比较完善的燃气用聚乙烯（PE）输配系统。

从 20 世纪 20 年代法国科学家斯陶丁格揭示了聚合物的奥秘为高分子材料科学奠定了基础以来，随着经济的发展，特别是天然气产业的发展，在聚乙烯（PE）管道的原料特性、管材和管件制造工艺、连接方法、机具等诸多方面都取得了很大的进步。特别是近年来采用双峰共聚合成工艺，使聚乙烯（PE）原料在机械性能等方面有了显著提高，开创了聚乙烯（PE）燃气输配系统的新纪元。

二次大战结束后，经济亟待恢复和发展，能源和材料又极度缺乏，天然气产业和高分子材料得到了较快的发展，燃气用聚乙烯（PE）的发展大致经历了三个阶段：

第一阶段：1933 年英国 ICI 公司发明聚乙烯（PE）。1940 年后一些公司批量使用了塑料管道，由于其具有的独特特性很快在城市市政管网中受到青睐。战后，欧洲和前苏联的天然气产业得到了很快的发展，经过多年的实践，由于燃气输配管道的特殊要求，聚乙烯（PE）管材得以从众多的塑料（CAB、ABS、PVC、PA 等）管材中脱颖而出。从 20 世纪 50 年代到 70 年代，PE63 开始用作压力管道的材料，并用于较大口径的管道工程，称为第一代聚乙烯（PE）。在这阶段中聚乙烯（PE）仅仅考虑了 50a 寿命，对快速开裂性能等还没有形成概念。

第二阶段：自 20 世纪 80 年代初到 90 年代。由于英国北海油气田的开发和阿尔及利亚等天然气田的开采，进入国际天然气产业快速发展的年代，对输气管材需求旺盛，推动了技术和工艺的进步。在 PE63 的基础上成功研发了 PE80，称为第二代聚乙烯（PE）。由于 PE80 考虑到了 50a 寿命期内应不出现脆性破坏，较好地满足了输气管道特性的要求，因此它较快占领了燃气管道市场：如法国自 1970 年使用聚乙烯（PE）管，从 1980 年以后除 2MPa 城市干线外，聚乙烯（PE）管在燃气输配管网的建设中完全取代了钢管。英国从

1969 年开始使用聚乙烯（PE）燃气管，到 1991 年英国已铺设 16 ~ 500mm 的燃气聚乙烯（PE）管 18.5 万 km。

第三阶段：自 20 世纪 90 年代初至今。由于两伊战争和两次美伊战争等因素，近十几年来石油价格节节攀升，使天然气产业出现了空前的繁荣景象。对输配管线不仅需求量大，而且根据输配工艺提出新的要求。在 20 世纪 80 年代末研制出用双峰共聚工艺生产的 PE100 材料，称为第三代聚乙烯（PE）。在 50a 寿命、承压能力、耐快速开裂、耐慢速开裂等方面适时满足了市场的需求，而且大大推进了聚乙烯（PE）管材在燃气输配领域的应用，使聚乙烯（PE）管材在燃气输配系统的应用迈上一个新的台阶。

回顾近半个世纪以来，人们对聚乙烯（PE）管材的认识、实践、再认识的过程，也就是在天然气产业发展的推动下，以聚乙烯原料研发为核心，管材管件制造工艺、连接形式和聚乙烯（PE）输配系统的设计、施工、运行的不断发展和完善的过程。

在国际上，自 1965 年敷设第一条聚乙烯（PE）燃气管道以来，聚乙烯（PE）燃气管道得到了广泛的应用。美、英、法敷设的聚乙烯（PE）管道达到几十万 km。德国、荷兰、丹麦、加拿大、日本等国也都大量使用聚乙烯（PE）燃气管。详见下表：

全球聚乙烯（PE）管道消费量的统计及预测（年消费量）

地区或国家 名称	1990 年	年增长率	2000 年	年增长率	2010 年
	(kt)	(%)	(kt)	(%)	(kt)
西欧	395	6.6	750	5.9	1330
东欧	80	8.4	180	6.7	345
非洲	20	11.6	60	5.8	105
中东	25	13.7	90	7.8	190
日本	70	1.8	84	1.8	100
亚洲	95	14.3	360	12.3	1150
北美	335	16.4	900	5.9	1600
南非	25	16.8	70	8.6	160
合计	1045	9.1	2494	7.2	4980

我国燃气用聚乙烯（PE）管起步于 20 世纪 80 年代初。国家科委下达的“75—35—02—09”高密度聚乙烯燃气管道专用料研制和加工应用技术开发科技攻关项目，为我国开发应用聚乙烯（PE）燃气管拉开了序幕。这个研究开发阶段大致经历了十余年。在这阶段中，1982 年美国菲利普公司在上海曹阳三村试铺了 440m 用于低压人工煤气管道；1987 年香港中华煤气开始使用聚乙烯（PE）管；1988 年英国和 1989 年法国在北京分别建设了聚乙烯（PE）工程示范小区；与此同时，国家建设部也在成都、深圳对天然气、液化石油气工程布点试验。直至 1992 年，上海把 1982 年敷设的输送人工煤气的聚乙烯（PE）管挖出重新测试，结果发现使用了 11a 的管材，其力学性能、短期静液压性能都变化不大，取得了聚乙烯（PE）管道输送人工煤气的宝贵经验，并大大推动了我国聚乙烯（PE）燃气管道的应用。1994 年前后聚乙烯（PE）管市场基本形成，并促进了国家标准的编制工作。1995 年国家标准 GB 15558.1、GB 15558.2 和行业标准 CJJ 63—95 发布实施，聚乙烯（PE）燃气管在我国进入推广实用阶段。随着陕气进京、西气东输、川气出川等重大天然

气工程的建成投产，自 20 世纪 90 年代中期至今，聚乙烯（PE）燃气管在我国得到很大发展，据中国城市燃气协会对国内 47 家燃气公司，包括北京、上海、香港中华煤气、港华煤气等公司的调查，截止 2003 年底共铺设聚乙烯（PE）燃气管 6426km，占全部燃气管网的 20%，2000~2003 年每年铺设燃气管道的统计见下表：

2000~2003 年每年铺设燃气管道的统计

年 份 (年)	聚乙烯 (PE) 管		钢 管	
	长度 (km)	占当年管网比例 (%)	长度 (km)	占当年管网比例 (%)
2000	556	18	2505	82
2001	1189	35	2184	65
2002	1063	31	2315	69
2003	1623	47	1928	53

聚乙烯（PE）管在城市燃气工程中使用量逐步增加，2003 年工程用量达到 10 万 t。输气介质包括天然气、液化石油气、人工煤气（油制气）。管径从 $dn40$ 至 $dn315$ 。为进一步推动我国聚乙烯（PE）燃气管的应用，2003 年完成了 GB 15558.1，2005 年完成了 GB 15558.2 的修编工作，并正着手修订行规。

我国聚乙烯（PE）燃气管道的标准体系以国际标准为依据，它体现了欧洲生产工艺路线和质量保证体系的基本精神及技术要求。我国聚乙烯（PE）管的生产线、检测和质量控制装备都是沿用欧洲的技术路线。标准和生产工艺、装备、检测和质量控制系统是一致的，其中要求生产聚乙烯（PE）燃气管材和管件的原料必须是混配料。但是，有个别生产厂忽视了上述的一致性，简单地模仿以美、日为代表的用基础树脂和含有多种助剂的色母粒（简称白+黑）生产管道方式，由于缺乏达到高效混合的特殊混合设备及其相应的技术支持，其制品的质量很难得到保证。

经国内外长期反复实践表明，聚乙烯（PE）燃气管确具有其独特的优越性：使用寿命长，可达 50a 以上；耐腐蚀性能强，具有非常优异的耐化学性；柔韧性好，能适应较大的管基不均匀沉降和优良的抗震性能；重量轻，连接方便，有利施工；低摩阻，降低运行能耗等等。当然，聚乙烯（PE）燃气管与金属管相比较还存在强度小，抗冲击性能差等缺点，工程设计应从高分子材料系统理念的高度，扬长避短，使聚乙烯（PE）管独特的优越性在工程中得以充分发挥，而对目前还存在的缺点采取相应的技术措施予以回避，是保证工程质量和聚乙烯（PE）管应用的关键所在。

总览聚乙烯（PE）管的发展历程，人们不难发现，它也符合一般事物的发展规律性，当前，它又面临新的机遇，随着我国加大能源结构调整力度，我国天然气产业将会有更快的发展，同时由于石油化工的兴起，给高分子材料工业提供了丰富的原料，促进了高分子工业向大型化、高效化方向发展。由于主构规整性高分子配位整合技术的发展，使合成的高聚物具有更佳的性能，促进了高分子科学成为一门多学科交叉的新体系科学。我国的 863 规划和 973 计划都将此列为重点研究项目，以期在多门学科协作下从聚合技术、结构性能和成型加工等方面研发智能高分子材料、环保高分子材料和纳米结构材料等。总之，有理由相信，随着我国天然气产业的快速发展，燃气用聚乙烯（PE）输配系统将会迈上新的台阶。

第一章 燃气用聚乙烯 (PE) 混配料的物理化学和力学性能

第一节 聚乙烯 (PE) 原料的合成

1 聚乙烯 (PE) 的合成

乙烯 (C_2H_4) 在特定温度、压力、引发剂或催化剂的共同作用下, 原子间不饱和的双键被打开, 而数万数十万个乙烯的碳原子间连接成一个长长的、新的大分子, 这个过程称为聚合反应; 作为原料的乙烯, 称为单体; 新的大分子就是聚乙烯 (PE) (统称高分子聚合物或基础树脂), 如图 1-1 所示。

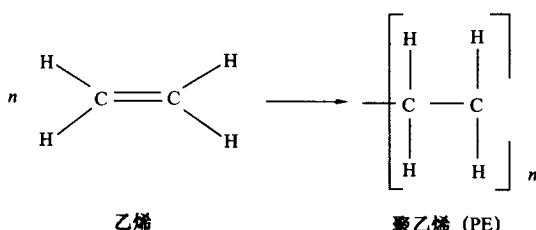


图 1-1 乙烯聚合反应示意

注: n 为聚合度。

为改进聚乙烯 (PE) 的性能, 聚合反应中也可以加入另外的烯烃单体, 称为共聚单体。若该共聚单体的不饱和共价键位于第一个碳原子上, 则称为 α -共聚单体, 如 1-丁烯、1-己烯等, 这时得到的产品称为共聚物 (不含共聚单体的, 称为均聚物)。

它与在碳钢中加入少量合金元素以冶炼出性能更好的合金钢的技术路线非常相似。

聚合反应中, 下一个参与聚合的单体连接到分子链上的方式, 决定了分子链的形状。由乙烯聚合而得到的、最长的那条分子链常称为主链, 当单体总是加在主链的末端即得到线型分子; 当单体加在主链的中部即得到支化或支链型分子。

聚乙烯 (PE) 分子链的结构单元可以是同一的, 也可以是由几种结构单元组成。前者形成均聚物, 后者形成共聚物。两者的结构单元通过共价键连接而形成不同的结构, 如线形、支化、网状等。通常, 以高分子链上支化点的密度 (每 1000 个主链碳原子中, 短支链的个数) 或相邻支化点间的分子量来表示支化的程度。后者称为支化度。

乙烯作为聚乙烯 (PE) 的单体, 主要来自石油和煤炭。20 世纪 50 年代以前主要是煤炭, 后来逐渐转变为石油, 当前石油化工是最重要的乙烯合成原料来源。

乙烯的聚合有以下三种技术路线:

1.1 高压聚合法

在压力 15 ~ 30MPa 和温度 180 ~ 200℃ 下, 使用氧气、有机氧化物为引发剂, 使乙烯聚合得到高压聚乙烯 (PE)。通过改变温度、压力、催化剂的种类和用量, 可不同程度地改变聚乙烯 (PE) 的分子量及其分布。

1.2 中压聚合法

在压力 2 ~ 8MPa 和温度 130 ~ 270℃ 下, 使用过渡金属氧化物为催化剂, 将乙烯溶于

有机溶剂中，进行溶液聚合得到中压聚乙烯（PE），合成过程中以 α -烯烃共聚来控制密度。

工业上按催化剂、载体种类的不同和聚合条件控制上的差异，又有两种方法，即菲利普（Phillips）法和标准油脂（Indiana）公司法。但以前者居多。

1.3 低压聚合法

在压力 $0.1 \sim 0.5\text{MPa}$ 和温度 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ 下，使用齐格勒—纳塔催化剂，使乙烯聚合得到低压聚乙烯（PE）。在低压法下制得的是高密度聚乙烯（HDPE）。

采用不同种类和浓度的催化剂，改变催化剂组份的配比和聚合温度，可制得不同性能的高密度聚乙烯（PE）树脂。还可根据用户的需要，在后处理过程中加入不同的塑料助剂，制得不同用途的粒料。

2 聚乙烯（PE）结构的多层次性

聚乙烯（PE）的性能主要取决于其高分子的组成、构型、构象和聚集态。

高分子的化学组成，可以以碳元素为主组成，也可以由碳元素以外的元素组成。组成高分子的元素不同，其性能也不同。聚乙烯（PE）是以碳、氢两种元素组成，其性能反映了这两种元素的特性。高分子组成时，由化学键所固定的原子或原子团在空间的排列方式称为高分子的构型。由于化学键连接固定，性能稳定，要改变它，须经过化学键的断裂重组。高分子的构型分为旋光异构与几何异构两种，构型不同，性能差别较大。聚乙烯（PE）属旋光异构型。

高分子链的主链在空间位置上的形态，称为高分子链的构象。构象的形态是多种多样的。产生原因是由于每个高分子链中都会有许多单键（或者说高分子链是由许多单键连接而成的），这些单键在分子运动时都能内旋转，从而产生其空间位置的不同形态。高分子链越长，可内旋转的单键数目越多，高分子的形态变化就越大。

对燃气用聚乙烯（PE）而言，不论何种聚合工艺，均可用 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 结构简式表示。其中 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 是结构单元（或链节）， n 为聚合度（或链节数）。可见聚乙烯（PE）分子是由数量众多的一 CH_2-CH_2- 链节在空间上连接在一起所构成的长链高分子。

聚乙烯（PE）分子结构呈现多层次性。有由单体不同的连接方式及其空间排列所确定的一级结构；由聚乙烯（PE）高分子链的大小和形状所决定的二级结构和由大量的聚乙烯（PE）高分子链聚集在一起后的三级结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构等，又称聚集态结构。一、二级结构决定聚乙烯（PE）高聚物的基本性质。聚集态结构决定制品的性能，温度是影响聚集态的主要外界条件，聚乙烯（PE）的聚集态基本为晶态结构。

在高聚物各层次结构的基础上，会产生各种不同的运动单元。它们发生运动的能力和显现出的效果与温度、时间、外载荷等条件有关。一般来说，各种运动单元要在必要的温度以上才能被激活。图 1-2 是一种低结晶高分子材料在小的恒应力下的形变—温度曲线。这种高分子材料的无定形相（非晶相）为连续相，少量结晶对无定形相的运动单元没有大的影响。 T_g 是它的无定形相的玻璃化温度。 T_m 是结晶相的熔融温度。温度在 T_g 以下时，无定形相为固态，该材料可作为固体材料应用。当温度低至脆化温度 T_x 时，材料变脆失去使用价值。对于具体的应用目的，在 T_x 至 T_g 之间的某一温度范围为该材料适用的使用

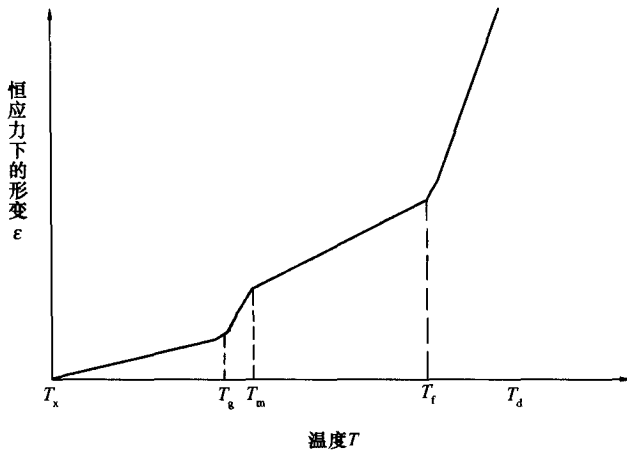


图 1-2 聚烯烃在恒应力下的形变—温度曲线

T_x —脆化温度； T_g —玻璃化温度； T_m —熔融温度；

T_f —黏流温度； T_d —分解温度

范围。 T_g 时，高分子链段的运动被激活。链段由几十个链节构成。没有载荷时，依靠链段内各链节的单键的内旋转运动，链段处于无规线团状态，有载荷时，线团被拉长，有一定取向，这种机理的形变为高弹形变。如果该种高分子材料的分子量足够高，长链高分子间产生链缠结，就会起到类似于交联网的作用。在 T_g 附近时，整条分子链的质量中心的运行尚未激活，当温度提高到黏流温度 T_f 时，热运动使链缠结作用得以解除，整条分子链的质量中心的运动被激活，受载荷时分子链彼此间出现滑移现象，这时高分子材料处于黏流态。温度进一步升高到 T_d 时，高分子材料发生分解。对于具体的成型加工过程，在 T_f 至 T_d 之间的某一温度范围为适用的加工温度。聚乙烯 (PE) 的 T_f 范围为 $165 \sim 260^\circ\text{C}$ ， T_d 约在 350°C 。

温度低于 T_m 时，结晶也可能维持材料处于固态而具有使用价值。当高聚物的结晶度较高时，玻璃化转化所产生的效应相对减小。在中密度聚乙烯 (PE) 和高密度聚乙烯 (PE) 这类高结晶度聚合物中，没有连续的无定形相，也很难确认玻璃化转化现象的存在，也没有实测的玻璃化温度 T_g 。聚乙烯 (PE) 的 T_m 约为 130°C ， T_x 很低（低于 -70°C ）。根据具体的应用目的，在 T_x 至 T_m 之间的某一温度范围为适用范围。对于聚乙烯 (PE) 燃气管，要求在快速开裂条件下具有止裂能力，这就限制了聚乙烯 (PE) 的下限使用温度为 -20°C ；同时还要求其在长期静液压载荷下保持足够的强度，这就限制了聚乙烯 (PE) 燃气管的上限使用温度为 40°C 。因此，当前聚乙烯 (PE) 燃气管的实际可使用温度范围为 $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

温度低于 T_m 时，结晶也可能维持材料处于固态而具有使用价值。当高聚物的结晶度较高时，玻璃化转化所产生的效应相对减小。在中密度聚乙烯 (PE) 和高密度聚乙烯 (PE) 这类高结晶度聚合物中，没有连续的无定形相，也很难确认玻璃化转化现象的存在，也没有实测的玻璃化温度 T_g 。聚乙烯 (PE) 的 T_m 约为 130°C ， T_x 很低（低于 -70°C ）。根据具体的应用目的，在 T_x 至 T_m 之间的某一温度范围为适用范围。对于聚乙烯 (PE) 燃气管，要求在快速开裂条件下具有止裂能力，这就限制了聚乙烯 (PE) 的下限使用温度为 -20°C ；同时还要求其在长期静液压载荷下保持足够的强度，这就限制了聚乙烯 (PE) 燃气管的上限使用温度为 40°C 。因此，当前聚乙烯 (PE) 燃气管的实际可使用温度范围为 $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

3 表征聚乙烯 (PE) 结构性能的主要参数

3.1 分子量及其分布

聚乙烯 (PE) 分子是由成千上万个 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 结构单元连接而成的长链高分子，且长短不一，分子量大小不等，因此，聚乙烯 (PE) 是一个具有多分散性体系的高分子材料。通常以平均分子量或平均聚合度来表征高分子的大小，也可用平均聚合度、重均分子量 (M_w) 或数均分子量 (M_n) 来表示，它们均具有统计平均的概念。平均聚合度，是每个大分子所包含的结构单元数。数均分子量 (M_n) 是构成树脂所有分子分子量之和与其分子总数的商。重均分子量 (M_w) 是各组分的分子量乘以该组分质量的总和，除以各组分质量总和的商。

分子量分布反映了聚合物中各组分相对含量与其分子量间的对应关系，通常用分布曲线图及分布宽度指数 M_w/M_n 表示。聚乙烯 (PE) M_w/M_n 的值在 $2.0 \sim 30$ 之间，该值越

大，分子量分布越宽。

聚乙烯（PE）的分子量可以在很宽的范围内变化，如从临界分子量一万开始，直到几万、几十万，甚至上百万。聚乙烯（PE）分子量及其分布对其性能和功能有直接影响，见表 1-1。一般随着分子量增高，强度、硬度、耐磨性、耐化学药品和耐老化等性能都在增强，而断裂伸长率降低。这一点又很类似于钢铁中的碳含量对钢材性能的影响。

低分子量部分排列松散、分子运动具有较大的自由度，可起到加工助剂（或增塑剂）的作用，从而改进其加工性能。而高分子量部分则因其结构规整、排列紧密，结晶度高而使材料具有较好的强度。但过低的分子量会使材料易于产生慢速开裂；而过高的分子量又会使加工困难，并使内应力冻结在模塑件中，导致制品性能变劣。

分子量分布窄，则韧性和低温脆折性有所提高，而耐长期载荷变形、耐慢速开裂性能下降。所以，分子量分布的宽窄对聚乙烯（PE）制品的种类与使用性能也有密切关系。

分子量及其分布变化对聚乙烯（PE）物性的影响趋势 表 1-1

材料性能	聚乙烯(PE)特性变化趋势			材料性能	聚乙烯(PE)特性变化趋势		
	(结晶度) 密度增加	MFR 值 增加	分子量 分布变宽		(结晶度) 密度增加	MFR 值 增加	分子量 分布变宽
耐磨性	增加	下降	下降	熔融黏度		下降	
耐脆性	下降	下降	下降	成型后收缩率	下降	下降	
脆化温度	下降	增加	下降	软化温度	增加		增加
耐化学性	增加	下降		刚度	增加	下降(稍)	
硬度	增加	下降(稍)		耐环境应力开裂性	下降	下降	下降
冲击强度	下降	下降	下降	断裂伸长率	下降	下降	
长期载荷能力	增加	下降	增加	断裂拉伸强度	增加	下降	
熔融强度		下降	增加	拉伸屈服应力	增加	下降(稍)	
渗透性	降低	—	—	熔体流动/可加工性	—	增加	增加

注：MFR 表示材料的熔体流动速率，详见本章第七节 10。

在工业上，为简化分子量的测定，常用熔体流动速率（MFR）的大小来相对表示分子量大小。在分子量分布一定的条件下，MFR 越大，表示聚乙烯（PE）的分子量越小；反之越大。

通常用材料在不同载荷下 MFR 间的比值来表示分子量分布。由于分子量分布对材料流动性的影响很大，因此，可用 MFR 来间接表示聚乙烯（PE）的分子量分布。在平均分子量相同的情况下，随着分子量分布的加宽，熔体流动性增大，其 MFR 的数值则大。但 MFR 不宜用来评价密度不同的聚乙烯（PE）的分子量分布，此时应用分布宽度指数和实测分子量分布曲线来比较分子量分布的宽窄。一般指数在 10~20 时，属于分布较宽的范畴；在 5 以下即视为分布较窄。

3.2 结晶度

聚乙烯（PE）是由结晶区和无定形区组成的部分结晶性聚合物。虽然其结晶度较高，但在聚合物内部的片晶之间，仍始终有非结晶部分（无定形）存在，在分子链折叠有序排列的片晶之间，存在三种无定形的分子链形态。第一种是从片晶中伸出的悬浮分子链；第

二种是分子链二端均在同一片晶中伸出的悬浮分子链环；第三种是系带分子链，它从一个片晶穿过无定形区进入另一个片晶从而把片晶相互连接起来，其两端纠缠在相邻的两块片晶中，在 PE 韧性变形中起着相当重要的作用。图 1-3 示出了以上三种分子链形态。

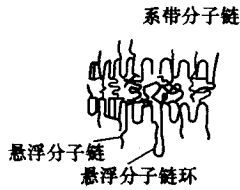


图 1-3 聚乙烯分子的晶态结构

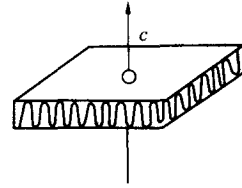


图 1-4 聚乙烯的片晶示意

结晶区分子链有序排列成薄片；最小的结晶单元是层晶，呈平面状（通常也称“薄片”、“片晶”等），是由垂直于晶面反复折迭的 5~15nm 的分子链所组成，如图 1-4 所示；聚乙烯 (PE) 的微观结晶结构如图 1-5 所示。聚乙烯 (PE) 的韧性及强度很大程度上取决于它的部分结晶结构。

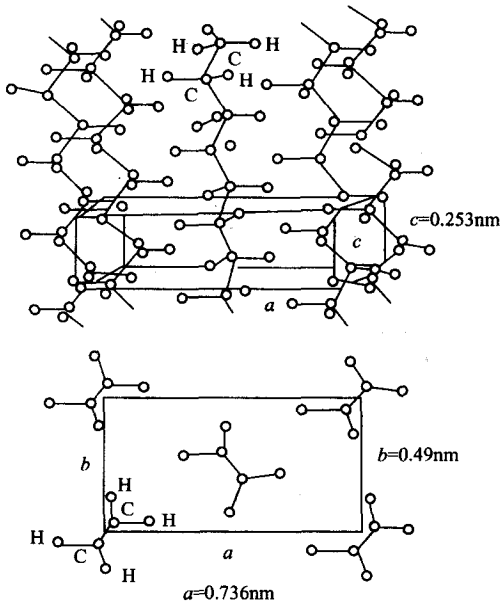


图 1-5 聚乙烯的微观结晶结构

常用结晶度来表明聚乙烯 (PE) 结晶区在聚合物中所占的份额。结晶度是聚乙烯 (PE) 最重要的结构参数，它取决于聚合物的组成及结晶条件，是影响所有热力学性能和机械性能的重要因素。由于聚合方法的不同，聚乙烯 (PE) 分子线型的差异，导致所得聚乙烯 (PE) 的结晶度不同。当晶相含量增加，规则有序排列的部分增多，密度增加，硬度和强度也随之而增大，耐化学性能也越好。

聚乙烯 (PE) 的结晶过程即是聚乙烯 (PE) 分子链通过其整体的运动，规整地排列成三维有序的晶态结构的过程。聚乙烯 (PE) 的晶体结构为平面锯齿形（如图 1-4、图 1-5 所示），晶体结构会进一步堆砌起来形成晶体外形即结晶形态，其稳定晶型是正交晶系。

线型结构的聚乙烯 (PE)，结晶度高，密度大，熔融温度、硬度、屈服强度、弹性模量也高，尽管聚乙烯 (PE) 分子间相互作用力不算大，但因其高结晶度，分子堆砌紧密仍使其具有一定的强度。相反，支化度大的聚乙烯 (PE)，结晶度较小，密度较低，可延伸性与韧性较大，为柔韧性材料。

4 合成工艺对树脂结构性能参数的影响

4.1 催化剂

催化剂是对乙烯聚合影响最大的因素，催化剂的活性中心是催化剂中发挥作用的有效

部位。现代催化剂不仅要具有高活性，而且还要易于调节聚乙烯（PE）的分子量及其分布；当用于有共聚单体的聚合过程时，还要有良好的结合能力，以及易于处理等等。高密度聚乙烯（PE）的生产常用负载型齐格勒—纳达催化剂，烷基铝是其助催化剂，也是催化体系的重要组成部分。负载型齐格勒—纳达催化剂作为高效率的催化剂，用于乙烯聚合，能够确保得到低残留的催化剂灰分，免去一些后处理工艺。

作为聚烯烃催化剂发展的一个热点，当前人们正在开发茂金属催化剂和齐格勒—纳塔催化剂相混合的复合催化剂，以便在单反应器中生产双峰和宽相对分子质量分布的高密度聚乙烯（PE）产品。

4.2 原料纯度和单体浓度

水、氧、一氧化碳、二氧化碳等类杂质的存在，将破坏催化剂的催化作用和效率。当原料中乙烷和丙烷含量较多，因降低了乙烯单体的分压，会影响聚合速率，降低产物的平均聚合度，得到较低分子量的聚乙烯（PE）树脂。因此，为使聚合过程获得最佳效果，必须将聚合用的原料和化学助剂中的杂质含量减少到最低限度。用于聚合的乙烯，要求其乙烯含量（质量分数）必须在 99.9% 以上。

4.3 链转移剂的种类

在聚合反应中，因分子链上的聚合活性中心转移到其他部位，而使得原活性中心部位停止聚合反应的过程，称为链转移。聚合反应中的链转移，也形成了聚乙烯（PE）的支链结构；同时因分子链的增长和终止的几率不同以及可能存在的杂质的影响，使得聚乙烯（PE）各分子链的结构单元数不同，即分子量不同。

在乙烯聚合反应中，对聚乙烯（PE）分子量影响最大的是链转移反应，尤其是外加链转移剂所引起的链转移反应。齐格勒—纳塔催化剂中的烷基铝助催化剂本身也是链转移剂，能起调节分子量的作用。但目前乙烯聚合中，使用最多的链转移剂，也是较有效的分子量调节剂是氢气。当体系中加入的氢分压越高，分子量越小，且生产效率也会相应降低。

4.4 聚合反应温度

通常温度对反应速度和聚合物的分子量有很大的影响。聚合温度高、反应速度快，分子量则随温度的升高而降低。

4.5 聚合反应压力

聚合反应的压力对聚合物的分子量及其分布与合成效率有影响，并随催化剂类型的不同而不同。在高压下（10.0MPa 以上）所得聚乙烯（PE）含有许多支链，包括长支链和短支链，所得聚合物非常适于吹膜工艺。而在低压下（常压或略高于 0.1MPa）聚合得到近乎线型分子组成的高密度聚乙烯（PE），它在所有各类聚乙烯（PE）中渗透性最小，耐腐蚀，并具有良好的刚度，适于作管材等。

4.6 聚合反应时间

聚合反应时间对分子量的大小有影响。适当延长聚合时间，可改进聚合反应，提高催化效率。但在工业生产中，还要综合考虑聚合物中的催化剂灰分、生产能力和装置大小等方面的因素。

5 不同密度聚乙烯（PE）树脂的生产工艺、性能及用途

传统上按聚乙烯（PE）密度将其分为高密度、中密度、低密度三类。如前所述，密

度不同决定其性能间存在着较大差异，见表 1-2。因而不同结构性能的聚乙烯（PE），具有不同的应用领域。

LDPE、MDPE 和 HDPE 的性能对比 表 1-2

性 能	LDPE	MDPE	HDPE
密度 (g/cm ³)	0.910 ~ 0.925	0.926 ~ 0.940	0.940 ~ 0.965
平均分子量 × 10 ⁴	2.5 ~ 15	~ 20	7 ~ 30
熔体流动速率 (190℃, 2.16kg) (g/10min)	0.20 ~ 50	0.1 ~ 4.0	0.1 ~ 8.0
结晶度 (%)	55 ~ 65	70 ~ 80	80 ~ 95
结晶熔点 (℃)	108 ~ 126	126 ~ 135	126 ~ 136
抗拉强度 (MPa)	12 ~ 16	8.3 ~ 24	22 ~ 45
断裂伸长率 (%)	150 ~ 600	50 ~ 600	200 ~ 900
弹性模量 (MPa)	125 ~ 250		420 ~ 1060
邵氏硬度 (D)	45 ~ 55	50 ~ 60	62 ~ 72
热变形温度 (0.45MPa) (℃)	38 ~ 50	49 ~ 74	60 ~ 82
热变形温度 (1.82MPa) (℃)	—	—	40 ~ 50
脆化温度 (℃)	- 55 ~ - 80	—	- 70 ~ - 100
线膨胀系数 (0 ~ 40℃) (10 ⁻⁴ /℃)	1.6 ~ 1.8	1.4 ~ 1.6	1.1 ~ 1.3

5.1 低密度聚乙烯 (LDPE)

低密度聚乙烯 (LDPE) 一般用高压聚合工艺生产，密度为 0.910 ~ 0.925g/cm³。低密度聚乙烯 (LDPE) 的分子结构是具有较多支链的线型大分子，因其主链上长短不一的支链影响了大分子链排列的规整性，堆砌不紧密，阻碍了聚乙烯 (PE) 的结晶化，结晶度仅为 55% ~ 65%。

低密度聚乙烯 (LDPE) 的熔点低，质地柔软，长支链赋予其在加工过程中高剪切速率下的低黏度和牵伸时的高熔体强度，因此非常适于吹膜工艺，主要用于农膜、重包装膜等的生产。

5.2 中密度聚乙烯 (MDPE)

中密度聚乙烯 (MDPE) 是利用高效催化剂，在中低压下，用 α -烯烃共聚来控制其密度 (0.926 ~ 0.940g/cm³)，结晶度为 70% ~ 80%，因其支链多而长，密度和结晶度下降，因而中密度聚乙烯 (MDPE) 具有较好的柔性和低温特性，拉伸强度、硬度、耐热性等不如高密度聚乙烯 (HDPE)。因为共聚烯烃可使中密度聚乙烯 (MDPE) 晶体的片晶间联结链增多，其耐慢速裂纹开裂性能和机械强度的长期保持性有很大改善。

中密度聚乙烯 (MDPE) 可用于压力管、输送管、各种容器和包装薄膜的生产。

5.3 高密度聚乙烯 HDPE

高密度聚乙烯 (HDPE) 是用低压聚合工艺生产，呈线型，密度为 0.940 ~ 0.965g/cm³，结晶度为 80% ~ 95%。高密度聚乙烯 (HDPE) 为白色粉末或颗粒，与低密度聚乙烯 (LDPE) 相比，因其分子上支链少，近乎成线型结构，分子排列规整，堆砌紧密。因而结晶度高，密度大，分子量常为十几万到几十万，熔体流动速率范围较窄。它具有较高的刚性和韧性，优良的机械强度和耐热性，还有较好的耐溶剂性、耐蒸汽渗透性。高密度聚乙