

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.013

电晕处理在聚乙烯外护保温管预制中的应用

蒋林林^{1,2}, 潘丽红³, 韩文礼^{1,2}, 张红磊^{1,2}

(1. 中国石油集团工程技术研究院, 天津 300451; 2. CNPC 石油管工程重点实验室-涂层材料与保温结构研究室, 天津 300451;
3. 华北油田公司基建工程部, 河北任丘 062552)

摘要: 从原理、工艺控制要点、处理效果判别、时效性影响因素等方面, 对电晕处理进行了介绍, 并对电晕处理后高密度聚乙烯管材内表面的表面张力进行了测试, 内表面及其与聚氨酯泡沫塑料结合界面的微观形貌进行了表征。选用电晕处理效果消退慢的树脂作原料, 控制好电晕处理程度, 储存中注意防尘降温, 使用日期距生产日期不超过 3 个月, 可保证电晕处理在聚乙烯外护保温管预制中发挥预期作用。电晕处理后, 高密度聚乙烯管材内表面的表面张力达到 50.0 mN/m, 表面变得更加粗糙, 有效改善了与聚氨酯泡沫塑料的粘接, 提高了预制直埋保温管的整体质量。

关键词: 电晕处理; 聚乙烯外护管; 聚氨酯泡沫塑料; 保温管; 粘接强度

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0053-04

Application of Corona Treatment in Prefabrication of Insulated Pipes Outer Casing of Polyethylene

Jiang Linlin^{1,2}, Pan Lihong³, Han Wenli^{1,2}, Zhang Honglei^{1,2}

(1. CNPC Research Institute of Engineering Technology, Tianjin 300451, China; 2. The Key Laboratory of Tubular Goods Engineering, CNPC—Research Division of Anti-Corrosion Coating and Thermal Insulation Structure, Tianjin 300451, China; 3. Petrochina Huabei Oilfield Company Construction Engineering Department, Renqiu 062552, China)

Abstract: The corona treatment was introduced from the aspects of principle, process control points, distinguish of treatment effect and influencing factors of time-sensitive. The inner surface tension of PE-HD pipe after corona treatment was also tested. The microstructure of inner surface and its adhesion interface with polyurethane foaming plastic were also characterized. The following measures can ensure corona treatment play its expected role in prefabricating of insulation pipes outer casing of polyethylene: choose resin with low fading rate of corona treatment as raw material, control treatment in the right degree, storage in dust proof and low temperature, the time between use and production no more than three months. The inner surface tension of PE-HD pipe can reach 50.0 mN/m after corona treatment and its roughness increase. Corona treatment can improve the adhesion of PE-HD outer casing pipes and polyurethane foaming plastic, enhance the whole quality of prefabricated directly buried insulated pipes.

Keywords: corona treatment; polyethylene outer casing pipe; polyurethane foaming plastic; insulated pipe; adhesion strength

随着油田集输管道、原油长输管道和城镇热力管网的大力发展, 由聚乙烯外护管、硬质聚氨酯泡沫塑料和钢管组成的预制直埋保温管得到了大力推广。该类保温管在减少热损失、降低能耗方面效果显著。预制直埋保温管作为一种产品, 其质量的好坏直接影响到管网的运行效果和使用寿命。硬质聚氨酯泡沫塑料与聚乙烯外护管的粘接状况, 是影响预制直埋保温管质量的关键因素之一。

采用电晕处理技术对聚乙烯外护管内表面进行表面处理, 可以提高硬质聚氨酯泡沫塑料与聚乙烯外护管的粘接强度, 保证预制直埋保温管的质量。电晕处理是等离子体处理的一种, 因其具有可连续生产、可控制、无污染等优点, 而被用于聚乙烯、聚丙烯

烯等材料的表面处理^[1]。

1 电晕处理的原理

电晕处理的基本原理是处理装置在高压电场作用下放电, 使处理装置处的空气发生电离。电离产生的各种等离子在强电场作用下高速冲击待处理塑料制品表面, 对塑料表面进行刻蚀。电离产生的等离子粒子的能量与塑料分子中 C—H 键的键能相接近, 可诱发 C—H 键断裂而降解, 增大表面粗糙度。空气电离的同时, 还会生成大量的臭氧。臭氧具有很强的氧化性, 可对塑料制品分子中的 α -碳

联系人: 蒋林林, 工程师, 主要从事石油储罐及管道保温材料研究工作

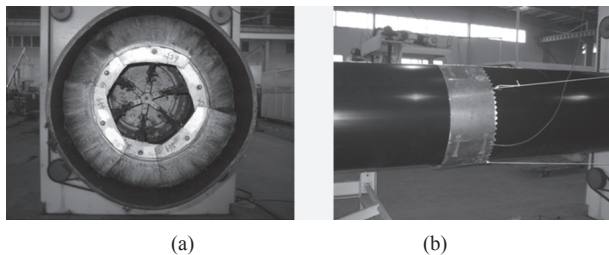
收稿日期: 2014-01-03

原子进行氧化,形成 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{OH}$ 等极性基团。经过上述物理和化学改性后,塑料制品表面的润湿性和附着性得到明显改善^[2]。

2 电晕处理工艺的控制要点

2.1 处理间隙

处理间隙即电极间隙,是指放电电极到接地电极边缘的空间距离。一般一个电极置于管材的内表面(如图1a所示),一个电极贴附在待处理管材的外表面(如图1b所示)。



a—内表面的电极; b—外表面的电极

图1 管材内、外表面的电极

处理间隙对电晕处理效果的影响表现在两个方面:一方面处理间隙增大,导致处理范围变宽,待处理材料的处理时间相对变长,处理效果得到改善;另一方面间隙增大使能量分散到更大的空间,导致单位面积管材表面的处理强度下降,处理效果变差。两方面综合作用的结果是:进行电晕处理时,只有选择适当的电极间隙,才能得到最佳的处理效果。通常待处理材料表面与放电电极边缘之间的间隙宜控制在 $1 \sim 2 \text{ mm}$ ^[2]。

2.2 处理电压

电晕处理时,处理电压的稳定性会对电晕处理效果产生影响。当处理电压升高时,处理效果会明显增强,但两者不成比例关系,当处理电压升高到某个值后,处理效果增加不再明显,表明存在一个最佳处理电压值。处理电压的选择要根据管材的厚度和处理要求来确定。当管材越厚、处理要求越高时,应选择较高的处理电压进行处理^[2]。稳定的处理电压才能保证均匀的电晕处理效果。通常用于薄膜的处理电压宜控制在 $5 \sim 15 \text{ kV}$,聚乙烯管材内表面的处理电压可参照薄膜的处理电压。

2.3 处理电流

电晕处理时输出电流大小对处理效果的影响很大。当输出电流过低时,电晕处理效果差;当输出电流增大到某临界值后,电晕处理的效果增加不明显,即对某种塑料材料进行电晕处理时,有一最佳输出电流。

2.4 处理程度

处理程度决定着处理效果的好坏。如果处理程度不够,聚乙烯管材内表面的浸润性和附着性得不到明显改善,如果处理过度,聚乙烯管材内表面会产生异味,并导致助剂向管材表面迁移,影响管材的质量。有研究表明,电晕处理会导致聚乙烯纤维力学性能的降低^[3]。通过调节处理电压和处理电流来调节处理程度,在满足处理要求的情况下,尽可能降低处理程度,避免造成材料的过度处理。表1列出了不同薄膜的处理功率^[2],聚乙烯管材内表面的处理功率可参照复合用薄膜的处理功率。

表1 薄膜的处理功率

处理功率 / W	薄膜类型					
	PE-LD	PE-HD	PP	PVC	PET	PA6
印刷用	150	200	200	0	50	0
复合用	300	400	400	150	150	220

2.5 环境温度、湿度

环境温度、湿度对电晕处理效果有较大的影响。环境温度高时,电晕处理的效果好。原因是温度高时,化学反应速度快,反应程度也大。但处理后的产品如果在较高的环境温度下存放,电晕处理效果的消退也快。环境湿度大,电晕处理的效果会变差,这可能是空气中的水分子捕捉了电晕时空气电离产生的部分粒子,使对塑料制品表面进行电晕处理的粒子减少,从而影响了处理效果^[4]。

3 电晕处理效果的评价方法

3.1 定性评价电晕处理效果

电晕处理效果的定性评价主要通过经验实现。如:看胶纸和处理材料表面粘接的牢固程度;通过触摸的方式感知处理表面粗糙程度;用钢笔或圆珠笔在处理过的材料表面划线,看笔迹是否连续等^[5]。

3.2 定量测试电晕处理效果

检验电晕处理效果,通常采用润湿张力测试方法。

(1) 用表面张力测试剂进行测定。依据 GB/T 14216-2008《塑料 膜和片润湿张力的测定》的规定进行测试。将乙二醇乙醚(润湿张力 30.0 mN/m)和甲酰胺(润湿张力 58.0 mN/m)按照不同体积比例混合,可得到润湿张力为 $30.0 \sim 58.0 \text{ mN/m}$ 的一系列测试剂。按照 GB/T 14216-2008 中规定的试验步骤进行试验,通过观察测试剂液膜在聚乙烯管材表面上的变化情况,得出聚乙烯管材电晕处理后的表面张力值。

(2) 采用达因笔进行测试。用测试笔在待测表

面划一划,观察笔划过的地方液痕是否均匀,有无断裂收缩现象,即可测试出材料的表面张力。如果一部分收缩,一部分不收缩,说明处理程度还不够。该方法测量的精确性是 $\pm 1 \text{ mN/m}$ 。该测试方法具有测量精确、快而准、测试仪器携带方便等优点。

4 电晕处理时效性的影响因素

电晕处理后的高密度聚乙烯外护管,不可能及时进行聚氨酯发泡生产,大多需要存放一段时间。电晕处理效果在存放过程中会受到外界环境以及管材自身性质的影响,并随时间的延长呈指数规律消退。

管材在自然存放状态下,可能会受到雨淋、尘土、环境温度等外界环境因素以及存放时间的影响。有研究表明^[6],水对表面张力的影响较小;尘土对表面张力数值的影响不大,但在生产过程中材料表面的尘土会影响泡沫与管材的粘接效果;温度与存放时间对表面张力的影响较大,温度升高和长时间存放,会导致电晕处理效果明显降低。

管材自身的性质包括原料的树脂牌号、管材的厚度、添加剂的使用。通常厚的管材消退速度比薄的管材要快。添加剂这类低分子量物质极易析出,会覆盖在处理后的表面,降低材料表面粘附性能^[2],进而导致含添加剂的原料加工的管材消退速度比不含添加剂的要快。

从电晕处理时效性的影响因素可知,要保证管材的电晕处理效果,需要选用电晕处理消退慢的树脂作原料,控制好处理程度,在储存过程中注意防尘降温,管材的生产日期到使用日期最好不要超过3个月的时间,以保证电晕处理效果在保温管预制中起到应有的作用。

5 电晕处理效果的测试评价

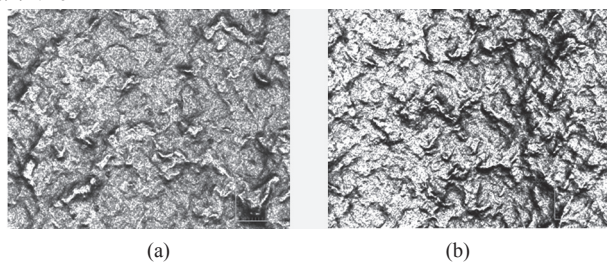
5.1 电晕处理前后聚乙烯管材内表面的表面张力测试

依据 GB/T 14216-2008《塑料膜和片润湿张力的测定》的规定,对电晕处理前后高密度聚乙烯管材内表面的表面张力进行测试。试样取自 $\text{Ø}452 \times 7$ 的高密度聚乙烯管材,处理电压为 10 kV。电晕处理前,高密度聚乙烯管材内表面的表面张力测试值为 33.0 mN/m ;电晕处理后,高密度聚乙烯管材内表面的表面张力测试值为 50.0 mN/m 。

5.2 电晕处理前后聚乙烯管材内表面的形貌变化

采用日本奥利巴斯 LEXT4000 全自动三维激光形貌仪对电晕处理前后高密度聚乙烯管材内表面

的微观形貌进行表征,放大倍数为 200 倍。电晕处理前后高密度聚乙烯管材内表面的微观形貌如图 2 所示。



(a) 电晕处理前; (b) 电晕处理后

图2 高密度聚乙烯管材内表面电晕处理前后微观形貌

从图 2a 可以看出,电晕处理前高密度聚乙烯管材内表面凹凸不平,有许多形状不规则的突起。从图 2b 可以看出,电晕处理合格后,高密度聚乙烯管材内表面变得更为粗糙,表面凹凸不平,突起部位明显增多。通过对比可知,电晕处理可以改变高密度聚乙烯管材内表面的微观形貌,提高粗糙度,进而提高其与硬质聚氨酯泡沫塑料的粘接性能。

5.3 电晕处理前后聚乙烯外护管与聚氨酯泡沫塑料的粘结情况

采用日本奥利巴斯 LEXT4000 全自动三维激光形貌仪,对电晕处理合格后高密度聚乙烯管材与硬质聚氨酯泡沫塑料结合界面的微观形貌进行表征,放大倍数为 200 倍,微观形貌如图 3 所示。电晕处理后高密度聚乙烯外护管与聚氨酯泡沫塑料的剥离效果,如图 4 所示。

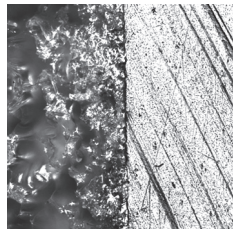


图3 高密度聚乙烯管材与聚氨酯泡沫塑料结合界面的微观形貌

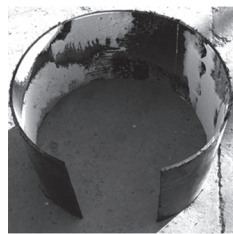


图4 高密度聚乙烯外护管与聚氨酯泡沫塑料的剥离效果

从图 3 可以看出,高密度聚乙烯管材与硬质聚氨酯泡沫塑料的结合界面凹凸不平,呈小的锯齿状,两者紧密贴合在一起。从图 4 可以看出,高密度聚乙烯管材内表面粘附了一层聚氨酯泡沫,泡沫本身

发生了破坏,两者的粘接强度超过了泡沫本身的强度。

6 结语

电晕处理有效改善了高密度聚乙烯外护管与聚氨酯泡沫塑料的粘接性能。电晕处理使高密度聚乙烯管材内表面产生极性基团、表面变得更为粗糙,以及“管中管”成型密闭发泡工艺三方面的作用,大大提高了高密度聚乙烯外护管与聚氨酯泡沫塑料的粘接强度,进而提高保温管的整体质量。该技术在中俄原油管道漠河—大庆段工程中得到成功应用,有效提高了埋地保温管道的质量。

参考文献

- [1] 戚东涛,陶继志,王秀云.电晕处理对超高分子量聚乙烯纤维表面性能的影响[J].材料科学与工艺,2006,14(5):535-542.
Qi Dongtao, Tao Jizhi, Wang Xiuyun. Effect of corona discharge treatment on the surface properties of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. Materials Science & Technology, 2006, 14(5):535-542.
- [2] 何炜德.浅谈电晕处理工艺[J].塑料,2000,29(2):42-44.
He Weide. Corona Treatment[J]. Plastics, 2000, 29(2):42-44.
- [3] 李焱,李常胜,黄献聪.电晕处理对 UHMWPE 纤维的性能影响[J].合成纤维工业,2010,33(3):36-38.
Li Yan, Li Changsheng, Huang Xiancong. Effect of corona treatment on properties of UHMWPE fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2010, 33(3):36-38.
- [4] 杨中文,刘西文.塑料包装材料表面的电晕处理与火焰处理[J].塑料开发,1998,24(3):986-988.
Yang Zhongwen, Liu Xiwen. Corona treatment and flame treatment on the surface of plastics packaging material[J]. Plastic Development, 1998, 24(3):986-988.
- [5] 张学军,王瑞生,宋文秋.电晕处理技术在泡沫夹克管“一步法”作业线上的应用[J].石油工程建设,1996(3):43-45.
Zhang Xuejun, Wang Ruisheng, Song Wenqiu. The application of corona treatment technology in one step operating line of foam jacket pipes[J]. Petroleum Engineering Construction, 1996(3):43-45.
- [6] 杨帆,叶勇.电晕工艺在生产预制直埋保温管中的应用[J].区域供热,2000(6):6-9.
Yang Yong, Ye Yong. The application of corona treatment in the production of prefabrication of direct buried insulated pipes[J]. District Heating, 2000(6):6-9.

2014 年全球 PET 市场供需预测

去年第 4 季度以来,全球 PET 市场供应量源源不断地增加。业内人士表示,为控制供应严重过剩,预计今年全球 PET 装置负荷率将维持在 60%~70%。亚洲多家 PET 生产商表示,今年亚洲 PET 行业将与去年一样,可能继续维持弱利润,甚至亏损。据 Chem Orbis 监测,受上游成本和需求减弱影响,1 月底,东南亚市场 PET 价格出现下跌。

从全球范围看,2014 年还将有一批项目陆续投产。例如,埃及 PET 生产商 EIPET 已宣布,其位于埃因苏赫纳地区的新建 22.5 万 t/a 生产线正式投产运营。土耳其 Ko Ksan 的 2 条 21.6 万 t/a 的 PET 生产线的第 1 条也于去年 11 月初开车,按计划,2014 年的最低负荷率为生产能力的 90%。英国乐天公司 Teeside 地区的新建 20 万 t/a 的 PET 工厂也正加快建设,预计 2014 年第 1 季度完工。

据 Chem Orbis 首席分析师指出,当前全球 PET 市场供给本已过剩,而各地生产商却乐此不疲地不断扩大产能,最终会导致 PET 市场需求疲软,库存高企,价格下跌而盈利能力减弱。

一家韩国生产商表示,基于目前全球 PET 市场供应状况,今年亚洲 PET 厂商还会继续苦熬,像 2013 年一样,2014 年日子不会好过。韩国一家生产商表示,韩国是欧洲最大 PET 进口来源国。欧洲和中东大量 PET 新能力投产,必将给韩国生产商带来威胁。另外,一些韩国生产商对 2014 年 1 月起欧洲取消原产印度货物的进口税也表示担心,因为这会直接与韩国货源形成竞争。

我国已成为世界上最大瓶级 PET 切片生产国,预计

2014 年产能将达 900 万 t。供应过剩情况会在 2014 年持续,或将造成 PET 价格走低。据市场消息,我国逸盛海南石化公司 2013 年 9 月投用了新建的一条 50 万 t/a PET 生产线,另一条 50 万 t/a PET 生产线也计划近期开车。但由于生意清淡,市场人士对该公司新建装置创收的可持续性表示怀疑。不过,也有一家生产商表示,宏观经济形势转好或将提振下游用户的消费信心。据预测,美国和日本的经济在 2014 年将会好转,将有助于提高下游行业的购买兴趣。

市场人士分析,2014 年 PET 需求增长率可能不到 5%,而全球瓶级 PET 切片的产能还将增加 15% 以上。2014 年全球瓶级 PET 切片产能将增至约 2900 万 t,而需求量估计只有 2000 万 t。
(中国聚合物网)

印度修订食品用塑料着色剂标准

据印度媒体近日报道,印度标准局已对旧版食品用塑料着色剂标准进行修改,预计新标准很快将正式亮相。

印度标准局秘书长 Gupta 表示,与老版 IS 9833 标准相比,修订后的食品用塑料着色剂标准对食品包装商提出了更加严格的要求。新标准在基于印度国情的同时还借鉴了美国 FDA 以及欧盟 EC 指令。

研究表明,食品类包装在采用着色剂后存在对人体健康产生负迁移的可能性。为保障消费者利益,确保食品包装商在使用着色剂时操作规范,印度标准局早在 1981 就出台了 IS 9833 标准(即现行食品塑料着色剂标准前身)。在随后的 30 多年,印度标准局一直致力于这一标准的修订工作。为更好地适应环境及行业的变化发展,该局在历经两年的彻底整改之后,已初步完成新标准的制订。
(中国聚合物网)