

国内外 EPR 的技术进展及发展趋势

朱景芬

(中国石油天然气集团公司 合成橡胶技术开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 详细论述了国外在有关 EPR 气相聚合、第三单体、催化剂体系、新品种开发、化学改性、共混改性和加工应用领域方面以及国内在化学改性、共混改性和加工应用领域方面的研究进展, 并预测茂金属催化工艺和气相聚合将是 EPR 工业技术的发展方向。

关键词: EPR; 气相聚合; 催化剂; 化学改性; 共混改性

中图分类号: TQ333.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)06-0366-08

EPR 分子链为饱和结构, 具有优异的耐臭氧和天候老化性及耐热性, 良好的低温抗屈挠性和电绝缘性, 易于与聚烯烃塑料共混改性, 主要用于汽车工业、电线电缆、建筑与防水材料、橡胶制品和添加剂等领域, 是国外七大通用合成橡胶中发展最快的品种之一。在发达国家, 其生产能力、产量和消费量均居第 3 位, 仅次于 SBR 和 BR。

1 国外技术进展

1.1 气相聚合技术

EPR 气相聚合技术是 Himont 公司于 20 世纪 80 年代后期开始工业化生产的。美国 UCC 公司于 90 年代初宣布气相法 EPR 中试装置投入试生产, 其生产能力为 $9.1 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 的气相法 EPR 工业装置于 1999 年正式投产^[1]。UCC 公司 EPR 气相聚合工艺分为聚合、分离净化和包装 3 个工序。乙烯、丙烯、亚乙基降冰片烯 (ENB) 同催化剂、氢气、氮气和炭黑一起加入流化床反应器进行气相聚合反应。来自反应器的未反应单体经循环气压缩机压缩后进入循环气冷却器除去反应热, 与新鲜原料气一起循环回反应器。来自净化塔顶部的气体经冷凝回收 ENB 后用泵送回流化床反应器。从反应器排出的 EPR 粉末经脱气降压后进入净化塔, 用氮气脱除残留的烃类物质。生成的微粒状产品进入包装工序。

与溶液聚合、悬浮聚合工艺相比, EPR 的气相聚合工艺有其突出的优点: 工艺流程简短, 仅为 3 道工序, 而传统工艺为 7 道工序; 不需要溶剂或稀释剂, 毋需溶剂回收和精制工序; 几乎无三废排放, 有利于生态环境保护。这些特点使装置的投资和总生产成本比溶液聚合工艺分别降低 58% 和 30%。但气相聚合的 EPR 通用性能较差, 且所有的产品皆为黑色, 这是为了避免聚合物过粘采用炭黑为流态化助剂造成的, 虽然已开发出采用硅烷粘土和云母替代炭黑的白色和有色产品, 但第一个工业化生产装置仍然只能生产黑色 EPR。

为了改进和完善 EPR 气相聚合技术, UCC 公司向反应器中加入乙醇磷酸盐-季铵盐混合物, 该混合物可消除引发挂胶的静电作用, 向循环管线中加入异丙醇的异戊烷溶液可减少管线结垢^[2]。Enichem 公司向反应器中加入高耐磨炭黑, 使聚合物呈自由流动的颗粒状以消除挂胶现象^[3]。拜耳公司采用 2 台流化床反应器工艺, 第 1 台用于制备催化剂-丙烯预降物, 将该预降物加入第 2 台反应器中催化乙烯与丙烯共聚, 生成柔韧性和光学性能优良的 EPR^[4]。

1.2 第三单体

EPR 的第三单体除了采用 ENB、双环戊二烯、1,4-己二烯外, 各公司还在开发其它种类的第三单体。日本三井石化公司^[5,6]以 6,10-二甲基-1,5,9-十一碳三烯为第三单体, 可使 EPR 硫化速度更快, 硫化胶拉伸强度为 14 MPa, 扯断伸长率

作者简介: 朱景芬(1967-), 女, 山东烟台人, 中国石油天然气集团公司合成橡胶技术开发中心工程师, 学士, 主要从事合成橡胶技术开发工作。

为 520%; 用 5-(2-亚乙基-6-甲基-5-庚烯基)-2-降冰片烯为第三单体, EPR 硫化胶的 100%, 200% 和 300% 定伸应力分别为 3, 8 和 12 MPa, 拉伸强度为 19 MPa, 扯断伸长率为 460%; 以 ENB 和 5-乙炔-2-降冰片烯的混合物为第三单体, 可提高单体转化率和无规共聚程度, 而且 EPR 的加工性、低温柔顺性、耐老化性优良, 硫化速率快; 以 ENB 和 4-亚乙基-8-甲基-1, 7-壬二烯的混合物为第三单体, EPR 硫化胶的 100% 定伸应力为 4 MPa, 硫化速度比第三单体为 ENB 的 EPR 提高了 1 倍。此外, 该公司还研究了第三单体在反应介质中的浓度对催化剂活性、共聚物组成和微观结构的影响。

1.3 新型催化剂体系

EPR 催化剂体系从最初的钒系、钛系发展到目前的茂金属系列, 使得 EPR 的物理性能和加工性能均得到了明显改善。有关国内外 EPR 催化剂体系研究进展、不同催化体系 EPR 产品性能比较等内容详见参考文献[7]。

1.4 新品种牌号

开发 EPR 新品种是拓展市场和增强应变能力的重要途径。60 年代初 EPR 只有 10 个牌号, 90 年代已发展到 200 多个, DSM 公司、埃克森公司、日本三井石化公司等各有 20 多个基本牌号。

1.4.1 超低粘度 EPR

DSM 公司^[8]开发成功了牌号为 Keltan 1446 A, Keltan DE 291 和 Keltan DE 298 的超低粘度 EPR, 这类产品为可自由流动的粉状物, 其粒径为 2 mm, 门尼粘度[ML(1+4)125 °C]为 6~14, 数均相对分子质量为 30 000~40 000, 重均相对分子质量为 80 000~120 000, 多分散指数为 2.7~3.0, 相对分子质量分布窄, 耐热性、耐臭氧性、低温柔韧性和贮存稳定性优良。Keltan 1446 A 主要用作硫化 EPR 的增塑剂, Keltan DE 291 和 Keltan DE 298 则为非硫化 EPR 的增塑剂, 可与传统橡胶掺混或单独使用, 降低胶料的门尼粘度, 减小操作油用量, 改进胶料的加工性、流动性、耐热老化性、可萃取性和挥发性。超低粘度 EPR 与其它品种 EPR(例如低门尼粘度、高结晶度的 Keltan 2308)掺混, 可用于制造超高硬度(邵尔 D 型硬度为 50 度)、高耐热性、超高流动性制品。此

外, 还可用作润滑油粘度调节剂、粘合剂、密封剂、橡胶耐臭氧性改性剂或用于改进塑料的加工性和流动性等。

1.4.2 长链支化 EPR

DSM 公司^[9]的长链支化 EPR(牌号为 Keltan 2340 A)采用该公司专有的催化剂体系和生产技术, 通过分子设计有效地控制其长链支化度而开发的新品种, 同时具备相对分子质量分布窄和支化度高的特点, 精细的分子结构设计和组成赋予其较高的门尼粘度, 且物理性能优良, 加工性能稳定, 适当的 ENB 含量决定了产品的焦烧安全性。Keltan 2340 A 可以采用连续挤出、注射、模压成型工艺进行加工。

1.4.3 钛茂金属催化系列 Nordel IP EPR

杜邦陶氏弹性体公司^[10]根据计算机模型对其钛茂金属催化系列 Nordel IP EPR 的分子结构特征、门尼粘度、乙烯和 ENB 含量以及相对分子质量分布进行了设计, 并对其流变性能和硫化性能进行了预测。与传统 Ziegler-Natta 催化剂相比, 采用钛茂金属催化剂合成的 Nordel IP EPR 几乎不含残留催化剂, 属于高度清洁型产品, 黄色指数较低, 无特殊气味。Nordel IP EPR 有 13 个牌号, 门尼粘度[ML(1+4)125 °C]为 20~70, 相对分子质量分布由窄到宽, 可模塑、压延和挤出加工成型, 填模性能好, 废品率低, 制品外观和光滑度优良, 主要用于冷却胶管、电线电缆、建筑材料、塑料改性等领域, 不久将在该公司 9.1 万 t·a⁻¹ 的装置上进行工业化生产。

1.4.4 液体 EPR

尤尼罗伊尔公司^[11]采用茂金属催化剂合成的液体 EPR(商品名为 Trilene)已投入工业化生产, 生产能力为 0.5 万 t·a⁻¹, 其市场价格是普通 EPR 的 2~3 倍。Trilene 具有一般液体橡胶所不具备的快速硫化性和耐老化性, 是一种可交联的增塑剂或加工助剂, 也是一种预分散体的软膏状或蜡状载体, 与 NR, CR 或 NBR 等并用, 可改善其屈挠龟裂性和抗臭氧性, 降低胶料的混炼温度, 主要用于橡胶制品、密封材料、润滑剂、涂料和屋面防水材料等。

1.4.5 Dutral EPR

在 Enichem 公司^[12]的 Dutral EPR 系列产品

中, Dutral TS 6040 的相对分子质量很大且分布窄, 弯曲性、快速硫化性和挤出性能良好, 特别适用于制造设计复杂的汽车部件等; Dutral CS 033 为粒状产品, 与 PP 共混制备具有高抗冲击性的热塑性聚烯烃弹性体, 可明显改善其涂装性, 用其制作的汽车保险杠和仪表盘等可涂成与车体相同的颜色。

此外, DSM 公司^[13]还开发了牌号为 Keltan 8340 A 的 EPR, 其分子结构均一, 加工性和硫化性良好, 可注射成型或在硫化状态下压模成型。尤尼罗伊尔公司^[14]的商品名为 Royal Edge X-4097 的 EPR, 将不同品种 EPR 的性能集于一体, 具有优异的生胶强度、耐磨性、尺寸稳定性、耐热性及外观性能, 同时降低了门尼粘度; 商品名为 Royal Edge X-4191 的 EPR 已投放电线电缆市场, 具有相对分子质量分布宽、门尼粘度小、电稳定性优异、加工性能良好的特点, 可制成直径为 3 mm 的颗粒, 在不加操作油的情况下可使挤出制品表面光滑。

1.5 化学改性

1.5.1 卤化改性

卤化改性可提高或改善 EPR 的粘合强度、硫化性能以及与其它高分子材料的相容性。氯化乙丙橡胶已在美、英、日等国家工业化生产, 是以 EPR 和氯气为原料, 氯苯或四氯化碳为溶剂, 在偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰引发剂作用下氯化而成。最适用于氯化改性的是以双环戊二烯为第三单体的 EPR, 氯化反应速率均匀, 产品加工性能优良, 生胶和硫化胶具有较好的弹性。国外工业化生产的氯化乙丙橡胶中氯的质量分数为 0.10~0.35, 门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}C]$ 为 50~100, 挥发分质量分数小于 0.01。氯化乙丙橡胶具有较好的耐热性、耐寒性、阻燃性、弹性及硫化性, 且压缩永久变形小, 抗屈挠性好, 主要用作粘合剂和改性剂。

溴化乙丙橡胶的制备方法与氯化乙丙橡胶相似, EPR 和溴气在四氯化碳溶剂中于室温下反应, 凝聚时为防止橡胶颗粒粘结, 加入甲醇分散剂, 再用甲苯沉淀溴化物, 即得溴化乙丙橡胶, 其力学性能优于氯化乙丙橡胶, 主要用作聚合物材料改性剂、EPDM 与 NR 的相容剂。

1.5.2 离子化改性

离子化改性是通过磺化中和向 EPR 中引入摩尔分数为 0.1 的离子基团, 可大幅度提高其强度、模量和耐热性能。磺化 EPR 离聚体的制备方法有 2 种: 一种方法是就地形成法, 即将乙酸酐直接加入 EPR 溶液中, 再加入浓硫酸进行磺化反应, 最后用金属盐中和, 这种方法操作简便, 应用较广; 另一方法是预混法, 即将乙酸酐同浓硫酸反应制得的乙酰磺酸加入到 EPR 溶液中。尤尼罗伊尔公司生产的磺化 EPR 离聚体的商品名为 IE, 有 10 个品级; 埃克森公司产品的商品名为 Thionic。磺化 EPR 离聚体具有与硫化 EPR 相近的力学性能和高弹性, 可热塑加工成型, 除作为热塑性弹性体使用外, 还可作为聚合物改性剂、涂料、粘合剂以及精细化工产品应用, 例如作为钻井泥浆增稠剂和润滑油粘度指数调节剂。

1.5.3 多元共聚改性

在 EPR 聚合体系中加入第四单体进行共聚, 可改善 EPR 的力学性能和硫化性能。日本住友化学公司使乙烯、丙烯、ENB 和苯乙烯在叔丁基酰胺基-二甲基硅(四甲基环戊二烯)二氯化钛、三苯基碳正四(五氟苯基)硼酸盐和三异丁基铝催化体系存在下进行四元共聚反应, 反应产物结晶度低, 力学性能好, 耐磨性和耐疲劳性优良。日本合成橡胶公司^[15, 16]使乙烯、丙烯、ENB 和 1-己烯在环戊二烯-甲基铝-噻烷催化体系作用下进行四元共聚反应, 反应产物具有良好的力学性能和低温性能, 门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}C]$ 为 10~400, 结晶度为 0.8%, 碘值为 14, 硫化胶的拉伸强度为 15.5 MPa, 扯断伸长率为 560%, 压缩永久变形为 14%, 邵尔 A 型硬度为 80 度; 若采用四氯化钒-倍半乙基氯化铝催化体系时, 反应产物中结合乙烯摩尔分数为 0.80, 结合丙烯摩尔分数为 0.17, 结合 1-己烯摩尔分数为 0.028, 碘值为 12, 门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}C]$ 为 92, 结晶度为零, 硫化胶的拉伸强度为 15.7 MPa, 扯断伸长率为 560%, 压缩永久变形为 23%, 邵尔 A 型硬度为 82 度。

1.5.4 接枝改性

通过接枝反应, 引入刚性聚合物组分可改善 EPR 的力学性能和加工性; 引入极性聚合物组分可改善其共混性能和粘合性等。EPDM 接枝改

性的典型是与马来酸酐的接枝,能有效地改进或提高其粘合性、加工性、与其它材料的相容性和生胶强度,主要用作润滑油添加剂、尼龙和聚酯的抗冲改性剂等。接枝工艺路线有溶液接枝和本体接枝 2 种,前者特别适合于制备润滑油添加剂,因为可以直接用这种润滑油作溶剂进行反应,但是所采用的溶剂种类会影响到马来酸酐的接枝率,使其随链转移常数的增大而减小;后者可采用连续反应挤出或间歇混合系统,当考虑成本和性能因素时,本体接枝优于溶液接枝,但以过氧化物为引发体系时,较高的剪切强度强化了氧化分解和交联等副反应的发生,降低了接枝率,因此在过氧化二钴基为引发剂的体系中加入适量的电子给予体 N,N-二烷基酰胺和硬脂酰胺,可抑制副反应的发生,从而提高了接枝率。

EPR 同甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯在氩气保护下,以过氧化二苯甲酰为引发剂在甲苯中进行接枝反应,接枝率为 5%~200%,接枝物特性粘度为 $0.1 \sim 1.0 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, Izod(旋臂式)冲击强度为 $206 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$,光泽度为 91%,耐热性、耐候性和拉伸强度均优于 ABS 工程塑料^[17]。EPR 同丙烯腈和 N-乙烯吡啶以过氧化二苯甲酰为引发剂在甲苯中进行接枝反应,虽然接枝物的拉伸强度稍低于 ABS,但其耐热性能却优于 ABS,可代替 ABS 用于对户外耐热性能要求苛刻的场所。

此外,EPR 还可在 γ -射线辐照下,与亲水性单体丙烯酸酯、N-乙烯-2-吡咯烷酮、2-羟乙基甲基丙烯酸酯和丙烯腈等进行辐射接枝改性。EPR 还可在二氧化碳-脉冲激光作用下,采用苯酮和偶氮二异丁腈作为引发剂,同 2-羟乙基甲基丙烯酸酯和 N-乙烯吡咯烷酮进行接枝反应,可改善其表面性能,使之具有亲水性,加入多官能化丙烯酸酯(如 1,1,1-三羟甲基丙烷、三甲基丙烯酸酯)可提高接枝率。

1.6 共混改性和加工应用

1.6.1 EPR/橡胶共混物^[18]

EPR 中加入 1,2-聚丁二烯橡胶可改善其耐热性和耐油性,提高力学性能。EPR 与氢化丁腈橡胶的共混物具有优良的耐磨性、抗撕裂性及耐热老化性,可用作白色输送带、复印机部件及密封材料。

许多工业发达国家已采用 EPR/IIR 共混物制造汽车轮胎内胎,以克服内胎在使用后期胀大、发粘的缺点,并且内胎的耐热性和弹性提高,变形减小,高温老化后的拉伸强度和撕裂强度保持率提高,扯断伸长率减小,硬度增大。EPR/CIIR 共混物具有优异的耐酸/碱腐蚀性,且胶料工艺性能得到改善,制造防腐蚀橡胶衬里的复杂部件时无内应力,与金属粘合性良好。

EPR 和甲基乙烯基硅橡胶的共混物具有二者的优点,已有日本合成橡胶公司的 JSR JENIE 系列产品和东芝有机硅公司的 TEQ 系列产品上市。

EPR 与聚乙酸乙烯酯并用可提高胶料的硫化速度及物理性能,共混物具有优良的耐热空气老化性能和电性能,同时还可降低成本。

EPR 与氯磺化聚乙烯并用可显著提高胶料的长时间耐高温性能。

1.6.2 EPR/树脂共混物^[19,20]

EPR 与 PP 的共混型热塑性动态硫化胶具有较好的弹性、耐热性、耐介质性、耐候性及优良的加工流动性,自 1981 年美国孟山都公司开始 EPR/PP 共混物(商品名为 Santoprene)硫化胶工业化生产以来,其应用领域不断扩大,在欧、美和日本已广泛采用注射、挤出、吹塑及模压等工艺加工成型,应用范围遍布汽车、建筑、医疗、电子、电气及机械等领域。日本昭和电工公司采用硫黄/促进剂硫化体系在双螺杆挤出机中使 EPR 与 PP 进行热交联,制得弹性和耐油性好的热塑性弹性体。日本住友化学公司采用过氧化物硫化体系制得了硬度低、注射成模性和挤出成模性好、力学性能优良的热塑性硫化胶材料。孟山都公司采用经酚醛类树脂硫化后的 EPR 与 PP 共混,制得的胶料具有更好的耐油性和压缩永久变形性,可高速挤出表面光滑的各种胶管,也可用于改性树脂。

EPR 与 PE 的表面张力、溶解度参数相近,EPR 与少量 PE 并用可提高制品的物理性能、降低成本。而在 PE 中并用部分 EPR 时,共混物具有优良的电绝缘性及良好的韧性,可用作电线电缆护套。

尽管 EPR 与 PVC 在结构上很不相同,二者的相容性很差,但通过在 EPR 上接枝甲基丙烯酸

甲酯、马来酸二丁酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物等极性单体或加入氯化聚乙烯、硫醇类化合物等相容剂的方法,可改善 EPR 与 PVC 的相容性,使共混物分散均匀,提高 PVC 的韧性和冲击强度。用聚酰胺增强 EPR 可大幅度提高硫化胶强度。而将马来酸酐接枝于 EPR 上可以提高 EPR 与聚酰胺的相容性及聚酰胺的韧性。

2 国内技术进展

国内对 EPR 合成技术的研究很少,仅浙江大学^[21]对 $\text{MgCl}_2\text{-NaY}$ 混合载体型钒系催化剂进行了研究,结果表明,加入 NaY 可大幅度提高催化剂活性,调节 MgCl_2 与 NaY 的配比可调控聚合物的化学组成和序列结构。除此以外,研究工作主要集中在 EPR 的化学改性、共混改性和加工应用领域。

2.1 化学改性

2.1.1 离子化改性

华中理工大学研究了相转移剂作用下高相对分子质量 EPR 磺化中和工艺条件及其离聚体的性能。结果表明,乙基胺中和的离聚体比采用金属离子中和的离聚体的加工性能好,但力学性能差,这是由于季铵盐离子对与金属反离子对的聚集形态不同所致。

南京大学研究了不同金属反离子磺化 EPR 离聚物的合成工艺,讨论了各种金属反离子对微观相分离以及力学性能的影响规律,探讨了季铵型磺化 EPR 离聚物的结构特性及胺的结构对中和度、离聚物性能和离子聚集情况的影响规律。

四川联合大学合成了 EPR 的磺酸锌盐和磺酸钙盐,可用作高密度聚乙烯和甘酞树脂的增塑剂;合成了 EPR 的磺酸镁盐,研究了其与高密度聚乙烯、金属氢氧化物三元体系的力学性能,认为 EPR 磺酸镁盐中的离子基团通过物理交联可以提高高密度聚乙烯的韧性,增大与金属氢氧化物的粘合强度,改善体系的综合力学性能。

中山大学合成了 EPR 的磺酸锰盐,研究了其在二甲苯/正己醇混合溶剂中的离子相互作用。结果表明, Mn^{2+} 与醇存在溶剂化作用,溶剂化程度与醇的分子体积、离子大小、离子浓度和温度有关,溶剂化程度直接影响金属离子在溶液中的状

态及溶剂化离子与 SO_3^{2-} 相互作用的强弱。

2.1.2 接枝改性

华中理工大学^[22,23]研究了 EPR 与马来酸酐(MA)的溶液接枝反应,考察了引发剂过氧化苯甲酰(BPO)和 MA 的用量、反应温度、反应时间以及 EPR 浓度的影响。结果表明,在 EPR 和 MA 的二甲苯溶液中,加入质量浓度为 $0.025 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPO,控制 BPO/EPR 的质量比为 0.006, MA/EPR 质量比为 0.285,在 $100 \sim 139^\circ\text{C}$ 下反应 45 min, MA-g-EPR 中结合 MA 质量分数为 0.2。将 MA-g-EPR 用作聚甲醛/BR 的相容剂,可使共混物中分散相粒径减小,结晶度降低,改善共混物的缺口冲击强度和拉伸强度。

天津大学^[24]研究了 EPR 与苯乙烯在 BPO 或偶氮二异丁腈存在下的溶液接枝反应。结果表明,BPO 更有利于 EPR 与苯乙烯的接枝,接枝率最高可达 32.6%;EPR 的玻璃化温度越高,接枝率越高。天津大学还研究了 EPR 与丙烯酸乙酯的溶液接枝反应。结果表明,丙烯酸乙酯比较容易均聚,接枝率不可能太高;适当调节丙烯酸乙酯和 BPO 的浓度,并选择适宜的反应温度及时间,可将接枝率控制在要求的范围内;氧气对接枝反应有明显的抑制作用。

华南理工大学的研究借助于机械力作用,以 BPO 为引发剂,在叶片混合器中使 EPR 同甲基丙烯酸甲酯在 75°C 下进行溶液接枝反应,当 EPR 与甲基丙烯酸甲酯的质量比为 2:1 时,接枝共聚物具有较好的力学性能。

辐射接枝聚合是改善聚合物材料物理和化学性能的重要技术。中国科技大学^[25,26]采用同步辐射接枝技术,在甲醇中通过 ^{60}Co 的辐射作用使 EPR 与醋酸乙烯酯进行接枝反应。试验结果表明,接枝反应的表现活化能为 $49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Cu^{2+} 为选择性抑制剂,只降低均聚反应速率,几乎不影响接枝反应的进行,接枝共聚物的拉伸强度和扯断伸长率随接枝率的增大而减小。

2.1.3 其它改性

中国石油吉林化工公司研究院和中科院长春应用化学研究所^[27]研究了 EPR 的环氧化改性,先将 EPR 在连续搅拌下溶解于甲苯中,用甲酸调节 pH 值至 2~3,在 50°C 下 30 min 内缓慢滴加

双氧水, 反应 8 h 后, 用丙酮凝聚, 蒸馏水冲洗, 再于碳酸钠溶液中浸泡 24 h, 即得环氧化乙丙橡胶, 可用作聚对苯二甲酸丁二醇酯的增韧剂。北京化工研究院开发成功了 EPR 的氯化技术, 可向国内外市场提供各种牌号的氯化乙丙橡胶。

2.2 共混改性和加工应用

2.2.1 EPR/橡胶共混物

华南理工大学^[28]研究了采用过氧化物硫化体系或硫黄硫化体系的 EPR/1, 2-聚丁二烯橡胶并用胶的硫化特性、交联密度和物理性能。

上海交通大学^[29]采用甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的 EPR 与 NR 共混, 明显改善了 EPR 与 NR 的相容性, 并用胶的物理性能有一定的提高。北京化工大学采用热处理-动态硫化法有效地改善了该并用胶的共硫化性和力学性能。

北京化工大学^[30]研究了不同并用比的 EPR/氢化丁腈橡胶并用胶。结果表明, 该不相容体系能较好地共硫化, 且硫化共混物的扯断伸长率保持率均在 60% 以上, 具有优异的耐热老化性能。

上海交通大学^[31]采用炭黑全部加入 EPR 中后再与 CR 混合的共混工艺, 制得的 EPR/CR 硫化胶的力学性能超过 EPR 和 CR 力学性能的加和值, 且具有耐热氧老化、耐高温硝酸、耐辐射、粘合性好等优良性能。

华南理工大学^[32]将 EPR/甲基乙烯基硅橡胶的共混物用作导电橡胶, 研究了短纤维(经预处理)用量对共混物(采用乙炔炭黑作为填充剂)拉伸强度、撕裂强度、抗疲劳性和导电性能的影响。

2.2.2 EPR/树脂共混物^[33]

中科院长春应用化学研究所和北京化工大学开发的 EPR/PP 共混型热塑性硫化胶技术已获得中国专利, 北京化工大学的研究成果已在河北徐水物探局特种橡胶厂投产。近年来, 很多学者都在进行 EPR/PP 共混型热塑性硫化胶的研究工作。吴唯等研究了高硬度型共混物的反应挤出动态硫化。1998 年吴崇刚等首次使用国产双螺杆挤出机采用反应挤出制备了低硬度型共混物, 其综合性能与日本及美国同硬度级产品相当。

上海交通大学研究了 EPR 与低密度聚乙烯共混时的力学性能。结果表明, 共混物的拉伸强度大于两组分的加和值。EPR/低密度聚乙烯/氯

化聚乙烯共混物可用于制作汽车密封条。采用熔融分段共混法可制备含有叔丁基酚醛树脂的 EPR/PP 合金。向该共混物中加入过氧化物及加工润滑剂可制得高韧性和高流动性的共混材料。

采用双螺杆挤出机熔融接枝马来酸酐接枝 EPR, 增加与聚酰胺的相容性, 可使 EPR/聚酰胺共混物的冲击强度提高到聚酰胺的 6 倍以上。

总之, 国内 EPR 的加工应用研究起步较早, 部分产品已批量供应市场。汽车零部件、防水卷材、电线电缆材料和自行车彩胎等部分产品远销国外。油品添加剂基本达到国外同类产品的质量。中国石油吉林化工公司化工设备厂研制成功的防水片材挤出连续硫化生产线可用于 EPR 防水片材的生产, 完全可以替代进口产品。黑龙江省龙光建筑材料有限公司研制成功的自动硫化型 EPR 防水卷材在自然环境条件下可自动硫化, 自动硫化时间可持续 12 年以上, 而且其性能指标随自动硫化的进行而逐步提高。

3 技术发展趋势及其预测

综观 EPR 工业的科技开发进展, 最引人瞩目并对其今后发展有重要意义的是茂金属催化剂的开发与工业应用及气相聚合技术的工业化实施。

3.1 茂金属催化工艺

杜邦陶氏弹性体公司采用茂金属催化工艺有效地控制了 EPR 的相对分子质量、分子结构以及共聚单体在分子链中的排列方式, 降低了产品中残留催化剂和凝胶含量。日本三井石化公司采用茂金属催化工艺自由调节 EPR 的相对分子质量, 加大了第三单体的质量分数范围, 产品具有较快的硫化速率, 并且可生产具有特殊性能和功能的产品。日本住友化学公司采用茂金属催化工艺生产的 EPR 克服了传统 EPR 硫化速率低、粘合性差的缺点, 使产品易于加工并且扩大了应用范围。Montell 公司使用茂金属催化剂生产的 EPR 中残留催化剂质量分数低于使用钛系催化剂生产的 EPR, 通过控制形态可调节其体积密度, 产品透明且流动性好。

尽管如此, 茂金属催化剂尚有不尽人意之处, 有的公司甚至持谨慎态度, 如埃克森公司认为, 茂金属催化工艺的实际水平还较低, 尤其是溶液聚

合时需有高压反应器,原料精制要求苛刻,溶剂循环精制量大,脱灰后处理对门尼粘度范围有严格的限制,价格是传统 Ziegler-Natta 催化剂的好几倍,这些在一定程度上影响了其发展过程。同时,产品性能与采用改进钒系催化剂的 EPR 相比,没有较大的优势,不能生产相对分子质量分布较宽、分子序列不同和长支链的 EPR。因此,茂金属催化剂不可能在短期内取代现有的钒系和钛系催化剂体系,也不可能很快使 EPR 的生产像聚烯烃工业那样发生根本性的变革,必然有一个不断改进和完善的过程。

3.2 气相聚合工艺的发展状况

EPR 气相聚合工艺是聚烯烃生产技术的发展,它的工业化生产开创了 EPR 与大型聚烯烃生产装置联产的可能性,代表了橡塑生产技术合流的发展趋势。最具代表性的 UCC 公司采用钒系催化剂生产的 EPR 气相聚合产品为粒径分布窄、平均直径为 1 mm 的小球,外包一层炭黑,可散装或袋装运输,用户使用后证明,该产品在价格、易流动性和快速混合方面具有很大的潜在优势。英国 BP 公司也在进行 EPR 气相聚合的研究开发,但催化剂的制备和聚合工艺比 UCC 公司复杂得多,并且主要合成 EPM,品种单一。而 UCC 公司主要生产 EPDM,在单台流化床反应器中进行气相聚合,流程短,工艺步骤简单,操作弹性大,反应温度低,因而具有节能、投资少和产品成本低的特点。世界上最大的合成橡胶生产者拜耳公司也开发成功了 EPR 的气相聚合技术。

目前, EPR 气相聚合工艺已占 EPR 总生产能力的 9%。因 EPR 气相聚合有利于环境保护和节约能源、降低物耗,减少固定资产投入、降低总成本,已被认为是目前最经济、高效、低耗和清洁的生产技术,可大大改变溶液聚合橡胶的现状,是未来 EPR 工业的发展方向。

但是 EPR 气相聚合开发时间毕竟不是很长,尚有部分不完善之处,如聚合体系中加入质量分数为 0.20 的炭黑而带入杂质,使烷基铝消耗量增大;未反应的 ENB 脱除需要另外的装置;最终产品残留催化剂含量高,是普通产品的 10~20 倍;高乙烯含量的产品受到限制;产品质量均一性和通用性较差。因此, EPR 气相聚合同任何新技术

一样,有一个发育和成长完善的过程,不可能很快取代已长期工业应用的溶液聚合技术,必然经过优胜劣汰竞争发展的并存期。

总之,茂金属催化剂和气相聚合技术的发展前景是乐观的, UCC 公司将茂金属催化剂用于 EPR 气相聚合和拜耳公司开发高顺式聚丁二烯橡胶的气相聚合技术就是佐证。茂金属催化剂与气相聚合技术相结合,气相聚合技术由 EPR 向聚丁二烯橡胶合成技术的扩展,将对 SR 生产技术的发展产生重大的导向性作用。

参考文献:

- [1] Anon. Carbide starts rubber unit[J]. Chemical Engineering News 1999, 77(5): 6.
- [2] Hussein F D, Lee K H, Bai X L. Process for reducing polymer build-up in recycle lines and heat exchanges during polymerization of alpha olefins[P]. USA: US 5 625 012, 1997.
- [3] Tanaglia T. Preparation EPR in free-flowing form[P]. EUR: EP 763 554, 1997.
- [4] Mueller P, Kersting M. High flexible propylene-ethylene copolymers, their preparation and their use[P]. EUR: EP 702 038, 1996.
- [5] Kawasaki M, Tsutsui T, Tojo T. Ethylene copolymer rubbers, vulcanizable rubber composition containing the copolymer rubber, and process for preparing the copolymer rubber[P]. EUR: EP 751 156, 1997.
- [6] Tsutsui T, Kawasaki M, Nakahama H. Ethylene copolymer rubbers their manufacture and their vulcanizable composition[P]. JPN: JP 0 948 823, 1997.
- [7] 朱景芬. 90 年代国内外乙丙橡胶催化剂的研究进展[J]. 橡胶工业, 2000, 47(4): 208.
- [8] Brignac S D. New ultra-low viscosity EP(D)M[J]. Rubber World, 1996, 215(1): 49.
- [9] Anon. Long chain branching EPDM[J]. Rubber World, 1999, 221(7): 62.
- [10] Anon. DPDE plays its catalyst card[J]. Plastic & Rubber Weekly, 1997(1687): 13.
- [11] David S. Uniroyal brings trilene to Europe[J]. European Rubber Journal, 1996, 178(9): 28.
- [12] Anon. Enichem's EPDM for profiles[J]. European Rubber Journal, 1996, 178(9): 12.
- [13] Anon. Advance for EPDM processing[J]. International Rubber Digest, 1997, 51(1): 21.
- [14] Anon. EPDM polymer[J]. Rubber World, 1999, 220(6): 74.
- [15] Hasegawa K, Tsuji A, Morikawa A. Ethylene random copolymers with low crystallinity and their compositions[P]. JPN: JP

- 0 931 131, 1997.
- [16] Hasegawa K, Tsutsumi F. Low-crystalline ethylene random copolymers with good low temperature properties and mechanical strength and composition thereof [P] . JPN : JP 0 987 331, 1997.
- [17] Higaki K, Yamawaki K, Iwai K. Rubbergrafted vinyl polymers with balanced impact resistance and other properties[P] . JPN: JP 0 959 325, 1997.
- [18] 马 军, 雷昌纯, 冯予星, 等. EPDM 共混改性研究概况[J] . 合成橡胶工业, 2000, 23(3): 187.
- [19] Mañá C A. Precipitation of LDPE-EPDM and LDPE-EVA mixtures from ternary solutions[J] . European Polymer Journal, 1997, 33(8): 1 387.
- [20] Singh D, Malhotra V P, Vats J L. The dynamic mechanical analysis impact and morphological studies of EPDM-PVC and MMA-g-EPDM-PVC blends[J] . Journal Applied Polymer Science, 1999, 71(12): 1 959.
- [21] Wang L, Feng L X, Xu T J, *et al.* Studies on $\text{VOCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{NaY}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ complex support catalysts for the copolymerization of ethylene and propylene[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54(10): 1 403.
- [22] Xie H Q, Feng D S, Guo J S. Solution maleation of EPDM and blending of acetal copolymer with rubber using maleated EPDM as compatibilizer[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(2): 329.
- [23] 冯定松, 过俊石, 谢洪泉. 顺酐化 EPDM 的合成及其对聚甲基醛/顺丁橡胶的增容作用[J] . 合成橡胶工业, 1997, 20(1): 37.
- [24] Sheng J, Hu J. Graft polymerization of styrene onto random ethylene-propylene diene monomer[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1996, 64(9): 1 499.
- [25] Feng Y E, Lu X B, Wang S Z, *et al.* Study of radiation-induced graft copolymerization of vinyl acetate onto ethylene-co-propylene rubber[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(13): 2 209.
- [26] Fang Y E. Kinetics of radiation-induced graft copolymerization of vinyl acetate onto ethylene-co-propylene rubber membranes [J] . Radiation Physical Chemistry, 1997, 49(2): 275.
- [27] Wang X H, Zhang H X, Wang Z G, *et al.* Toughing of poly(butylene terephthalate) with epoxidized ethylene propylene diene rubber[J] . Polymer, 1997, 38(7): 1 569.
- [28] 杨 军, 陈朝晖, 吕晓静, 等. 1, 2-PBR 和 BR 对 EPDM 硫化 and 力学性能的影响[J] . 橡胶工业, 2000, 47(12): 707.
- [29] 许 琪, 张祥福, 杨玉智, 等. EPDM 熔融接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯及其与 NR 动态硫化共混物的性能[J] . 合成橡胶工业, 1998, 21(2): 75.
- [30] 雷昌纯, 张立群, 李洪福, 等. HNBR/EPDM 共混物结构与性能研究[J] . 橡胶工业, 2000, 47(5): 259.
- [31] 张祥福, 张隐西, 何云祥, 等. EPDM/CR 共混物的研究[J] . 橡胶工业, 1998, 45(1): 3.
- [32] 陈福林, 岑 兰, 周彦豪, 等. 预处理短纤维对 MVQ/EPDM 共混导电橡胶某些性能的影响[J] . 橡胶工业, 1997, 44(1): 3.
- [33] 孙亚娟, 张美珍, 周凯良, 等. EPDM/PP 热塑性动态硫化胶的进展[J] . 合成橡胶工业, 2001, 24(1): 46.

收稿日期: 2001-12-21

传统胶辊生产工艺的改进

中图分类号: TQ336.4⁺¹ 文献标识码: B

在橡胶制品行业里, 胶辊是一个较为特殊的产品, 它用途广泛, 对胶料的技术要求各异, 使用环境复杂, 在加工方面它属于厚制品, 胶料不能有气孔、杂质和缺陷。另外, 制品都要与钢轴接合, 因此胶与轴芯的粘合也很重要。

目前比较先进和成熟的胶辊生产工艺为缠绕式。我公司已研制出一套先进的缠绕式成型专用设备。胶辊缠绕成型工艺的先进性和优点如下。

(1) 减轻劳动强度并提高劳动生产率

传统的工艺是在开炼机上先把胶料压成片, 然后包裹在轴芯上。规格为 $\Phi 80 \times 1000$ 的胶辊 4 人每班平均生产 20 支, 而缠绕工艺从送料 to 胶辊成型是经过连续调温、增压和排气, 然后在高温、

高压下排出密实的胶料直接缠绕成型在所需的工件上, 全过程只需要 2 人操作电脑来完成, 3 人生产与上述同样规格的胶辊每班可以完成 70 ~ 90 支。

(2) 成品合格率高达 100%

上胶系统排出的胶料密实、无气泡, 成型缠绕又是在均匀的外力下进行, 因此胶与轴芯的亲合力远大于其它工艺, 成品合格率可达到 100%。

(3) 降低材料消耗并减少生产工序

传统的生产工艺硫化前胶辊需用水包带扎紧, 胶料邵尔 A 型硬度在 80 度以上时需用铁丝缠扎。使用缠绕工艺可以减少这部分费用和劳动力。据江门一家胶辊厂估计每年可节约铁丝费用 10 多万元。

(济南强力胶辊有限公司 潘建国供稿)