

茂金属聚乙烯弹性体的交联及应用

闫枫, 邱桂学, 潘炯奎

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:茂金属聚烯烃弹性体(POE)的交联方法主要有辐照交联、过氧化物交联和硅烷交联3种。POE交联后,拉伸强度降低,永久变形、耐热等级和耐磨性能明显改善。拉伸强度低可通过添加补强剂予以改善。交联POE物理性能优异,耐磨、耐老化、绝缘性好和清洁度高以及在聚合控制方面的灵活性强,在汽车配件、电线电缆料、化学设备衬里和医疗用品方面都有广阔的应用前景。

关键词:茂金属聚烯烃;茂金属聚乙烯弹性体;热塑性;辐照交联;过氧化物交联;硅烷交联

中图分类号:TQ333;TQ334.2 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)07-0440-04

1951年,Wilkinson发现茂金属催化剂。茂金属催化剂是指由茂金属主催化剂和路易斯酸助催化剂组成的催化体系。目前,茂金属催化剂有3种基本结构:普通茂金属结构、桥链茂金属结构和限定几何构型茂金属结构^[1]。茂金属催化剂的开发和应用是聚烯烃发展中的一次重大革新,它使聚烯烃的分子结构、性能和品质均发生重大改变。

1 茂金属聚乙烯弹性体的基本特性

茂金属聚乙烯弹性体是在茂金属催化体系催化作用下合成的乙烯与 α -烯烃(如1-丁烯、1-己烯和1-辛烯)共聚物。Dow化学公司于1994年采用限定几何构型茂金属催化技术(CGCT,也称Insite技术)合成了乙烯-辛烯共聚物(密度为0.865~0.895 Mg·m⁻³,辛烯单体质量分数为0.20~0.30),并称之为聚烯烃弹性体(POE),商品名为Engage。它是一种聚烯烃类的热塑性弹性体,弹性比热塑性聚烯烃橡胶(TPO)好。目前该产品由杜邦-陶氏弹性体公司生产和经营,1998年,生产能力已达18万t^[2]。

Engage的化学结构如图1所示。

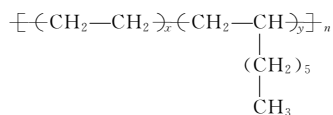


图1 Engage的化学结构

图1中所示的聚乙烯链结晶区(树脂相)起到物理交联的作用,辛烯的引入减弱了聚乙烯的结晶,并形成具有橡胶高弹性的无定型区(橡胶相)。与采用传统聚合方法制备的聚合物相比,Engage有两个方面的主要特点。一方面,因为具有很窄的相对分子质量分布和短支链分布,所以它具有优异的物理性能(如高弹性、高强度和高伸长率)和良好的低温性能;由于其分子链是饱和的,所含的叔碳原子相对较少,因此它具有优异的耐热老化和抗紫外线性能;同时,相对分子质量分布窄使材料在注射和挤出加工过程中不易产生变形。另一方面,CGCT技术还可以有控制地在聚合物的线形短支链支化结构中引入长支链,从而改善聚合物的加工流变性能,并提高材料的透明度。通过对聚合物分子结构的精确设计与控制,可以合成出一系列密度、门尼粘度、熔融指数、拉伸强度和硬度不同的POE材料^[3]。

由于POE本身就具有较高的强度和伸长率,而且耐热老化性能较好,因此对于某些耐热等级和永久变形要求不高的产品,可以直接用POE制造,无需交联,从而大大提高了生产效率,而且材料还可以重复使用。未交联的POE材料耐温等级低(<80℃),拉断永久变形大(约200%),因此不能满足受力状态下的工程使用要求。交联POE的耐热等级和永久变形均比未交联POE有所改善。

2 POE 的交联

交联后,POE 的耐热和耐化学品性能提高,拉断永久变形大幅度减小(减小到约 20%),同时,耐蠕变性能、耐磨性能和耐环境应力开裂性能也有提高。此外,在欲进行交联的 POE 中还可添加较多的填料,如补强剂、导电剂和阻燃剂^[4]以改善某些特殊性能,并降低成本。填充炭黑并交联的 POE 材料的综合性能优异(仅硬度偏高),比 EPDM 硫化胶还好^[3]。交联与共聚和共混等改性方法相比,工艺更简单,而且可以边成型边交联。

目前已商业化应用的聚烯烃交联方法有 3 种:电子束或 γ 射线辐照交联法、过氧化物交联法和硅烷交联法^[5]。

(1) 辐照交联

POE 产品成型后,用电子射线、α 射线、β 射线或 γ 射线等高能射线有控制地对产品进行辐照,可实现材料的交联。在辐照交联过程中,交联

度取决于材料吸收的辐照剂量和温度,要达到较高的凝胶含量就需要较大的辐照剂量,从而使成本提高,应用受到限制,而且大剂量的辐照还可能使聚合物氧化降解并发生破坏材料中添加剂的副反应,影响材料的使用性能。因此,采用辐照交联就要考虑如何抑制副反应,并降低达到所需凝胶含量时的辐照剂量。

目前聚烯烃辐照交联技术在工业上主要用于生产管材,尤其是热收缩管。美国 Raychem 公司和日本日东电木公司在这方面处于领先地位^[6]。

(2) 过氧化物交联

因为过氧化物交联的工艺适应性强、制品性能好,所以在工业上获得广泛的应用。过氧化物交联过程中必须有过氧化物交联剂存在,并要求达到一定的温度。常用的过氧化物交联剂有过氧化二异丙苯(交联剂 DCP)和过氧化苯甲酰(交联剂 BPO)。POE 材料的过氧化物交联机理如图 2 所示。

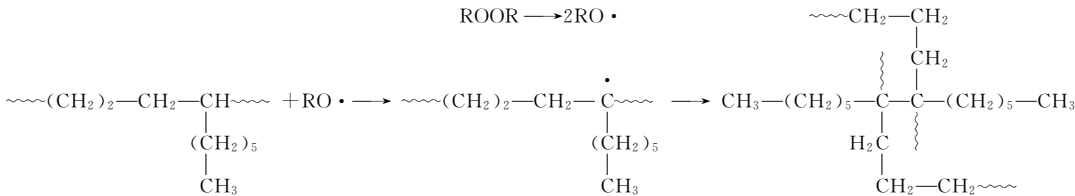


图 2 POE 交联反应机理

过氧化物的用量决定材料的交联程度,也影响着材料的其它物理性能。表 1 所示为 Engage 8180 过氧化物交联后的物理性能。

由表 1 可见,随着交联剂用量的增大,材料的拉断永久变形减小,由 152%减小到 4%,但交联网络的形成却降低了材料的物理性能,其拉伸强度由 15.1 MPa 减小到 1.9 MPa。

POE 分子链上的叔碳原子较少,没有双键,缺少烯丙基氢,且分子支链比 EPDM 的支链长,空间位阻大,用过氧化物较难引发交联。与 EPDM 相比,POE 交联效率较低,但其最终产品的性能还是可以与 EPDM 竞争的。

由硫化曲线可见,相同交联剂 DCP 用量时 EPDM 的最大转矩明显大于 POE,可见 EPDM 的交联效率更高。同样过氧化物交联剂用量时,POE,LDPE 和 EVA 的交联效率对比如表 2 所示。由表 2 可见,相同条件下,POE 的交联效率低于 EVA,但凝胶含量比 EVA 高。

表 1 过氧化物交联 Engage 8180 的物理性能^[7]

项 目	交联剂双 25 用量/份					
	0	2	4	6	8	10
硫化时间 ¹⁾ (175 ℃)/min	0	19	15	13	13	13
邵尔 A 型硬度/度	68	72	71	69	68	68
拉伸强度/MPa	15.1	4.9	4.0	3.6	3.3	1.9
拉断伸长率/%	800	392	296	260	228	72
拉断永久变形/%	152	68	44	24	16	4

注:1)硫化时间为胶料硫化特性曲线上的 t₉₀。试验配方中其它组分为 Engage 8180 100,防老剂 2,硬脂酸钙 0.5,氧化锌 5,滑石粉 2。

表 2 不同聚合物的过氧化物交联效率和凝胶含量^[8]

项 目	POE		EVA		LDPE	
	140 ℃	200 ℃	140 ℃	200 ℃	140 ℃	200 ℃
凝胶质量分数	0.851	0.860	0.839	0.837	0.422	0.737
交联效率	0.435	0.454	0.515	0.510	0.121	0.235

注:试验配方为聚合物 100,交联剂 DCP 1。

(3)硅烷交联

辐照交联设备成本高,还要进行严格的劳动保护;过氧化物交联工艺难控制,而且有可能发生早期交联。相比之下,硅烷交联设备投资少,生产效率高,成本低,工艺通用性强,对有填料的胶料也适用,而且不受产品厚度的限制,交联剂用量也较小。

辐照交联与过氧化物交联一样,都是夺取分子链上的氢原子形成自由基,再通过自由基的结合形成碳碳交联,但是 POE 分子中存在着较长的支链,空间位阻大,自由基结合比较困难,这就造成材料交联后的可弯曲性、拉伸强度、低温性能和压缩永久变形受到一定的影响^[8],从而限制了 POE 的应用。

硅烷交联法所用不饱和硅烷的化学结构中都包含 $R'Si(OR)_3$,其中 R' 为含有双键的不饱和基团,如乙烯基,OR 为烷氧基。在引发剂存在条件下,烷氧基水解产生羟基,然后硅醇脱水形成 $Si-O-Si$ 键而使 POE 交联。由于每个硅烷分子具有 3 个烷氧基,因此可以形成一种“束状”交联的立体结构,使交联 POE 的耐热性能和电性能有所提高。同时,硅烷交联点间的距离大以及硅氧和硅碳链柔顺性好还改善了交联 POE 的低温性能。

3 交联 POE 的应用

(1)汽车配件

70%的热塑性弹性体(TPE)用于汽车部件,其它 30%用于弱电产品、电线电缆和土木建材^[9]。POE 作为一种新型 TPE,在汽车方面也有广泛的用途。环保政策要求汽车材料轻量化、脱卤和能再循环使用,因此可考虑使用交联 POE 替代原来使用的 PVC 制造汽车表面材料或内部装饰材料。交联 POE 具有较好的耐热性和耐压缩永久变形性,这些性能还可通过配合和添加填充剂进一步加强。交联 POE 在汽车配件中的应用见表 3。

(2)电线电缆护套

目前,我国电缆料的年需求量为 20 多万 t,多数性能较差。我国“八五”和“九五”规划中明确提出要提高电缆,尤其是中低压电缆的档次,并将

表 3 交联 POE 在汽车配件中的应用^[10]

工艺方法	应用部件	可替代材料
注射模压	制动密封件、膜片、 门窗胶条、弯头	EPDM, SBR
模压	橡胶套管、密封件、火花塞罩	EPDM, EPM, SBR, NR
柔性海绵	车身密封配件	EPDM, EVA

PVC 电缆列为限制发展的产品^[11]。由于 POE 分子链饱和,又属于非极性材料,因此具有良好的电绝缘性、耐氧和耐臭氧老化性,这些性能都非常适用于电缆外套,因此 POE 可用于替代 PVC 制作电线电缆护套。过氧化物交联 POE 在分子中引入的是没有极性的碳-碳键,不但没有降低材料的电绝缘性,而且提高了其耐热性。

(3)其它

卢咏来等^[12]对 Engage 中弹性最大的牌号 8180 进行了研究,发现其交联后的拉伸性能大大下降,但填充炭黑可对其进行有效补强,制得的炭黑补强交联 Engage 8180 具有超高耐老化性能、高冲击弹性、高动态模量、高强度和高耐磨性等优异性能。如果炭黑经硅烷偶联剂处理后再用于 Engage,还可大幅度降低材料的动态生热。因此,炭黑补强的交联型 POE 在弹性制品,特别是要求耐高温的弹性制品中具有广阔的应用前景。此外,Engage 还有望应用于在较高动态应力、较高环境温度和较苛刻天候条件下使用的橡胶制品。

POE 的优异性能使其还可应用于火箭、导弹、电机、变压器等所需的耐高压、高周波和耐热、绝缘材料以及耐腐蚀的化学设备衬里等。在涂覆织物方面,交联 POE 比传统上采用的软 PVC 透明性好,可压延成型,且不存在使用增塑剂所引起的各种问题^[13]。POE 泡沫可用做假肢和整形用的医疗填充物和运动垫等^[8],还可尝试替代 EPDM 发泡材料用于航空、航天和军事领域。POE 中的金属含量低,具有很高的清洁度,有望应用于医疗器具和食品包装。

4 结语

尽管目前茂金属聚烯烃的市场占有率还很低,但其前景是乐观的。因为它的聚合物组成、相对分子质量及其分布都是可控制的,而目前市场

对产品质量和性能的优化及按需定制材料性能的要求越来越强烈。POE 作为茂金属聚烯烃中的一种,具备了茂金属聚烯烃的优势,一经问世便引起人们的关注,相信随着对它研究的不断深入,POE 必将得到更加广泛的应用。

参考文献:

- [1] 周理水. 茂金属聚烯烃及其应用[J]. 现代塑料加工应用, 2000,12(5):57.
- [2] 黄葆同,陈 伟. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社,2000.
- [3] 郝 爱. 限定几何构型茂金属聚乙烯弹性体技术进展[J]. 弹性体,1999,9(4):37.
- [4] 刘春林. 过氧化物交联聚乙烯的研究[J]. 现代塑料加工应用,1998,10(2):14.
- [5] TAI H J. Molecular structure evolution in peroxide-initiated crosslinking of an ethylene vinyl acetate copolymer and a metallocene polyolefin elastomer [J]. Polymer Engineering

- and Science,1999,39(9):1 577.
- [6] 胡发亭. 聚乙烯交联改性研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2002,14(2):61.
- [7] 朱玉俊. 介绍一种新型弹性体材料[J]. 化工新型材料,1998 (10):20.
- [8] Smith S C, Hyannis M A. Advantages of elastomeric metallocene catalyzed polyolefin foams[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,1998,51(7):504.
- [9] 竹村泰彦. 热塑性弹性体技术与市场开发的动向及未来[J]. 路亚珊译. 橡胶工业,1997,44(12):741.
- [10] 刘印文. 满足汽车工业新要求的弹性体[J]. 弹性体,1999, 9(4):53.
- [11] 王 硕. 交联聚乙烯的生产技术及应用[J]. 弹性体,1999, 9(4):57.
- [12] 卢咏来,张立群,田 明,等. 交联聚烯烃热塑性弹性体的性能研究. I. Engage 8180 的结构性能[J]. 橡胶工业, 1999,46(9):520.
- [13] 邹盛欧. 热塑性弹性体新品种[J]. 弹性体,1998,8(4):45.

收稿日期:2004-01-17

国内外简讯 8 则

△2004 年 4 月 20 日,鹤壁环燕轮胎有限责任公司 8.3—24 和 9.5—24 中型农业轮胎开始试产,预计 5 月份投放市场。

(鹤壁环燕轮胎有限责任公司 郭红波供稿)

△丹麦 AVK 橡胶制品公司将在中国昆山建厂生产泵和阀门密封制品。其产品主要供应欧洲在中国建厂的用户,也供应中国需要优质泵密封件的公司。

ERJ,186[2],2(2004)

△到 2010 年全球 NR 和 SR 的年消耗量将达到 2 200 万 t 左右,其中热塑性弹性体的年消耗量将达到 226 万 t,而热塑性硫化胶的增长速度最快,年均增长率为 10%,届时消耗量将达到 61 万 t。

ERJ,186[2],12(2004)

△硅橡胶生产商道康宁公司正扩建在韩国的聚合物和密封胶厂,以满足东南亚日益增长的需求。该厂密封胶的生产能力将增加 40%,聚合物的生产能力将翻一番。道康宁估计东南亚硅橡胶制品长期需求将以 5%~10%的速度增长。

ERJ,186[2],13(2004)

△PolyOne 公司在上海附近建立的一家混炼胶厂于 2004 年第 1 季度投产。该厂主要向中国印刷和工业胶辊制造厂提供混炼胶。此外,它还将向在中国生产汽车配件和工业制品的美国公司提供混炼胶。

ERJ,186[2],14(2004)

△GABO 测试仪器公司在 2004 年斯图加特轮胎展上展出了一种万用固特里奇屈挠试验机。该机可装配 3 个测温装置,用以测定由注压到试样里的热电偶记录的生热。

TTI,[1],2(2004)

△瑞士布勒公司于 2004 年 1 月兼并了德国 Theyso 机器制造公司的挤出机生产部。此举使布勒公司拓宽了在橡胶制造领域的业务,使其年营业额增加 500 万~1 000 万美元。

TTI,[1],3(2004)

△尽管美国经济复苏对其炭黑工业有正面影响,但人们对其前景仍然看淡,因为原油和天然气价格一直居高不下。1992~2003 年期间全球炭黑生产能力增长 12%,但欧洲和日本有所下降。但中国、韩国和印度的增长幅度均超过了 100%。

TTI,[1],6(2004)