

我国氯化聚乙烯橡胶的应用技术及产品质量

谢 忠 麟

(北京橡胶工业研究设计院 100039 北京)

1 应用技术

1.1 硫化体系

我国氯化聚乙烯橡胶的硫化体系主要采用过氧化物和硫脲硫化。过氧化物体系由过氧化物交联剂(如 DCP 和 BPPB 等)和交联助剂(TAC、TAIC 和 TMPT 等)构成,它的特点是耐热性好、压缩永久变形小、硫化速度快、交联程度高,缺点是热撕裂差、不能无模硫化(但采用高压蒸气连续硫化的电线电缆可用)。使用最多的 DCP(过氧化二异丙苯),它价廉而且国内生产量大,但硫化产品有刺激性臭味,因此出口的橡胶制品和电线电缆都使用 BPPB(1,4-双叔丁基过氧异丙基苯,俗称不臭 DCP)以往依靠进口,现在国内已有生产(上海高桥石化公司精细化工厂和湖南浏阳有机化工总厂)。交联助剂均已国产化:TAC 有辽宁辽阳有机化工厂生产,TAIC 有湖南浏阳有机化工总厂生产、TPMT(国外牌号 SR350,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯)有南京吉化润滑油有限公司生产。硫脲硫化体系由硫脲与少量硫黄组成,其中硫脲国外多为乙基硫脲(促进剂 DE-TU),国内多用亚乙基硫脲(促进剂 NA-22)。此硫化体系较价廉易得,与过氧化物硫化体系相比硫化速度慢得多,它的硫化胶拉伸强度较低,扯断伸长率较高,压缩永久变形差,耐热性差,但撕裂强度高,而且最大的特点是在硫化罐中无模硫化。由于目前国内中小企业生产电线电缆以及胶管等制品仍使用小长径比的挤出机挤出以及用蒸汽硫化罐硫化,所以只能用硫脲硫化体系。

噻二唑硫化体系是近年来国外在电线电缆、胶管和汽车橡胶制品中越来越广泛使用的新型硫

化体系,该硫化体系由交联剂噻二唑衍生物(ESH0-S 或 TTD)和促进剂(808 或 NC)组成,它比硫脲硫化体系快得多,硫化胶物性与过氧化物硫化胶相近(但撕裂强度大于过氧化物硫化胶),而且可以在硫化罐中无模硫化和使用廉价的芳烃油作增塑剂(而其它两种硫化体系的胶料则不能)。由于噻二唑硫化体系兼具过氧化物和硫脲硫化体系二者的优点,因此深受加工工业界的欢迎,但此硫化体系目前国内没有生产。

日本大坂曹达公司开发出由硫化剂 OF-100 和促进剂 M-I8I 组成的三噻硫化体系。

杭州科利公司研究成功复合硫化剂 CV1520,该硫化体系硫化速度快速平稳,无臭味,物性好,耐热和电性能佳,而且可以用于硫化罐蒸汽硫化,已与该公司生产的 CM 氯化聚乙烯橡胶配套出口到韩国。

氯化聚乙烯橡胶还可以辐射交联,其硫化胶的体积电阻率比过氧化物硫化胶高 100 倍。

1.2 加工工艺及装备

氯化聚乙烯橡胶可以用通用的橡胶机械进行混炼、挤出、压延、模压、注射和硫化。如果将粉末状的氯化聚乙烯先用开炼机在 80℃ 左右的温度下塑化成片再用开炼机或密炼机混炼,效果较好。既可使用本布里(Banbury)式密炼机,也可以使用翻斗密炼机。由于氯化聚乙烯在挤出中磨擦生热快,生热量大,对于连续硫化的电线电缆生产而言,挤出机螺杆的长径比至少 14:1(广东的一些电缆厂的长径比达 20:1),而且机筒螺杆和模套均要用冷水(冷冻水更好)冷却。而对于大多数使用 12:1、10:1 甚至 6:1 长径比挤出机的中小企业,

则只有使用低门尼粘度和流动性好的氯化聚乙烯才能挤出外观良好的半成品,杭州科利化工公司生产的低门尼粘度型 CM352L 特别适用。

以过氧化物(特别是 B PPB)硫化的胶料适用于高压蒸汽连续硫化工艺,硫化胶管在 100m 以上,蒸汽压力达 2.1MPa。但含过氧化物的胶料不能用于低压蒸汽硫化罐硫化,目前采用的含 NA-22 硫化的胶料虽然可以用硫化罐硫化,但因该硫化体系起硫和硫化速度均慢,易产生变形。

2 产品质量

表 1 国产氯化聚乙烯橡胶的质量指标和实测值

类型	性能	亚星 CPE135B		科利 CM352		科利 CM352L		美 DOWCM0136(对比)	
		典型值	实测值	企业指标 (优等品)	实测值	企业指标 (优等品)	实测值	典型值	实测值
生胶	氯含量/%	35	34.1	34~36	34.6	34~36	34.3	36	35.8
	熔融热/(J·g ⁻¹)	0.6	0.17	≤2	0	—	0	0.2	0
	残余结晶度/%	—	—	≤0.5	0	≤2	0	—	—
	挥发物/%	0.1	0.19		0.17	≤0.5	0.26	0.5	0.2
	门尼粘度			65±5					
	ML(1+4)125℃	76	—	—	65	45±5	46	—	—
	ML(1+4)120℃	—	78	—	—	—	43	—	76
	ML(1+4)100℃	—	—	—	78	—	66	—	108
	MS(1+4)121℃	—	—	—	—	—	80	—	—
	邵尔 A 型硬度/度	54	52	≤55	54	≤55	52	—	56
硫化胶	拉伸强度/MPa	12	10.7	≥9	10.2	≥8	9.8	—	13.3
	扯断伸长率/%	900	890	≥800	865	≥800	818	—	707
	邵尔 A 型硬度/度			≤65	64	≤65	62	65	66
	拉伸强度/MPa			≥14	15.37	≥13	13.72	20.7	15.3
	扯断伸长率/%			≥300	414	≥300	325	310	454

注:1. 典型值来源为公司样本。2. 实测值为北京橡胶工业研究设计院测,样品为市售品,数据不代表该公司产品的平均水平或最佳水平。除美 CM0136 典型值的硫化胶配方系采用该公司的配方外,其余所有生胶或硫化胶配方均相同。3. 塑改型 CPE135A 的门尼粘度实测值:①ML(1+4)100 C:116(A 厂)、125(B 厂)、141(C 厂);②ML(1+4)120C:93(A 厂)、98(B 厂)、106(C 厂)。

表 2 电缆行业的检测结果

牌号	公司	氯含量 %	门尼粘度 ML(1+4)10℃	邵尔 A 型 硬度/度	拉伸强度/ MPa	200%定伸 应力/MPa	扯断伸长/ MPa	扯断永久 变形 %	表面电阻/ Ω	体积电阻 率/(Ω·cm)	挤出指数
CPE135B	亚星	35	—	70	16.7	10.8	270	8	2.77×10 ¹²	1.19×10 ¹¹	—
CM352	科利	35	—	68	17.9	9.5	300	12	3.33×10 ¹²	2.64×10 ¹¹	—
CM352L	科利	35	—	70	16.1	9.2	290	15	2.77×10 ¹²	1.19×10 ¹¹	—
CPE140B	亚星	40	—	70	18.4	8.9	320	10	3.75×10 ¹¹	5.11×10 ¹⁰	—
CM282	科利	28	—	70	18.4	11.8	275	10	2.94×10 ¹³	5.14×10 ¹¹	—
CM352(黑色)	科利	35	42	66	12.5	—	380	65	—	1.2×10 ¹²	14
CM352L(黑色)	科利	35	41	66	11.7	—	380	65	—	3.3×10 ¹¹	15
CM352L(白色)	科利	35	40	67	9.3	—	430	100	—	1.7×10 ¹¹	13

注:1. 引自上海电缆厂徐建雄几种牌号的橡胶型氯化聚乙烯性能对比(J);《橡胶工业》2002,49(2156—157)。2. 引自中国电器工业协会电线电缆分会《氯化聚乙烯橡胶质量评定报告》(2000 年 7 月)。3. 按 ASTM D2330 测试,伽维(Garvey)口型;挤出性能评价:指数 16 最佳,12 合格,4 最差。

表 1 和表 2 列出国产氯化聚乙烯橡胶的产品质量检测结果,由表可见,亚星 CPE135B 的门尼粘度接近美国 CM0136,但生胶拉伸强度逊于后者,而科利 CM352 的门尼粘度低于 CPE135B,但强伸性能两者相差不大。CM352L 具有相当低的门尼粘度和优良的加工性能,而强伸性能比 CM352 下降不太显著,很适合国内企业用普通橡胶设备加工生产橡胶制品,而 CPEI35 A 的门尼粘度太高不适宜使用。从表 1 还可以看到,国产氯化聚乙烯的融熔热(表征残余结晶度,即未氯化的聚乙烯)低于每克 0.25J,符合氯化聚乙烯的特征。