

产品应用

氯化聚乙烯橡胶的应用现状与前景

任文坛,张 勇,张隐西

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要:介绍氯化聚乙烯橡胶的分子结构、理化性能、配合技术和加工工艺等基本特点,概括叙述氯化聚乙烯橡胶的应用领域及其发展状况,同时对氯化聚乙烯橡胶的应用前景及应用技术发展思路也进行了简要说明。

关键词:氯化聚乙烯橡胶;应用技术;电线电缆;胶管

氯化聚乙烯是由高密度聚乙烯(HDPE)经氯化取代反应制得的高分子材料。根据其含氯量、残余结晶度以及其他技术特征可分为树脂型氯化聚乙烯(CPE)和橡胶型氯化聚乙烯(CM)。CPE主要用作聚氯乙烯(PVC)等通用塑料的改性剂,CM为特种合成橡胶。

早在20世纪40年代末,英国ICI公司首先合成出了CPE,商品名为Haloflex,主要用于塑料改性。随后德国赫司特公司的Hostapren、美国陶氏化学公司的Tyrin CPE和Tyrin CM、日本昭和电工公司的Elaslen和大阪曹达公司的Daisolac相继投产。目前美国杜邦陶氏公司氯化聚乙烯产量最高,位居世界第一。在我国,安徽省化工研究所最早开始水相悬浮法生产氯化聚乙烯的研究,1984年建成生产装置,此后,国内氯化聚乙烯的生产和应用得到迅速发展。

氯化聚乙烯是一种含氯高聚物,溶于芳烃和卤代烃,不溶于脂肪烃,在170℃以上分解放出氯化氢气体,在-30℃仍有柔软性,脆化温度在-70℃以下。早期,氯化聚乙烯大部分作为塑料改性剂,用于塑料的增韧,橡胶型产品用量并不是很大。近年来,CM作为一种特种橡胶材料,得到了十分广泛地应用,尤其是在电线电缆、防水卷材、胶带、胶管、模压制品等方面的用量不断增大,并取得了良好的效果。

本文介绍CM的基本特点、应用领域及其状况,同时对其应用前景及应用技术研究的基本思

路也进行了简要说明,目的是为进一步加强CM的推广和应用提供必要帮助。

1 CM的基本特点

1.1 分子结构

CM是由HDPE经无规氯化而成的一种新型合成材料。其分子结构特点如下。

1. CM是乙烯、氯乙烯和1,2-二氯乙烯链段组成的三元共聚物,从分子结构式来看,其分子主链是由碳-碳单键组成,所以它是一种饱和的含氯橡胶;

2. CM分子链中的氯含量及其分布决定着它的性能,随着氯含量的增加,其玻璃化温度(T_g)升高。氯含量为30%~45%的氯化聚乙烯才是CM,常用的CM氯含量为36%左右;

3. HDPE是高结晶度的聚合物,经氯化后其结晶性能受到破坏。如果氯化后氯原子在分子链上分布比较均匀,所得到的氯化聚乙烯的残余结晶度就小,分子主链就柔软,因而其橡胶的弹性就越显著;

4. CM分子链中既含有极性链段(氯乙烯、1,2-二氯乙烯链段),又含有非极性链段(乙烯链段),所以与其他聚合物的相容性好。

1.2 理化性能

CM的分子结构特点决定了其具有许多优异的性能。譬如,它具有良好的耐热性、耐臭氧性、耐耐候性、耐油性、耐化学药品性、耐低温性、耐细

菌和微生物性以及电气性能和阻燃性。表 1 所示为 CM 与其他橡胶的理化性能比较,可见 CM 具有良好的综合理化性能。

表 1 CM 与其他各种橡胶的物理化学性能比较

性 能	CM	CSM	CR	EPDM	NBR
耐候性	○	○	△	○	×
耐臭氧性	○	○	△	○	×
耐老化性	○	□	×	○	×
耐油性	□	□	△	×	○
耐药品性	○	○	△	□	×
阻燃性	○	□	△	×	×
电气性能	○	○	△	□	△

注:从○→□→△→×性能依次降低。

1.3 配合

CM 的配合特点如下。

1. 硫化体系:由于氯化聚乙烯大分子结构中没有双键,用传统的硫黄/促进剂体系硫化比较困难。1980 年以前,国际上只采用过氧化物硫化。1980 年开始,陶氏化学公司采用硫脲/硫黄体系的非过氧化物硫化体系。

2. 补强填充体系:高耐磨炉黑有较好的补强效果,但胶料门尼粘度上升太快,用量不能太大;使用半补强炉黑、热裂法炭黑等粒子较大的品种,胶料的门尼粘度上升幅度较小;无机填充剂有良好的色稳定性,配合适当的白色填充剂不但可以制造彩色制品,对阻燃性能也很有益。

3. 增塑剂:酯类增塑剂和石油系增塑剂,如 DOP、芳烃油等均可用于 CM,氯化石蜡常作为阻燃增塑剂使用。

4. 稳定剂和防老剂:铅类稳定剂(特别是复合铅类稳定剂)、轻质氧化镁、环氧型稳定剂(环氧大豆油、ED3、Epikote828 等)均是 CM 的优良稳定剂。防老剂 RD 和 MB 以及抗氧剂 1010,DLTP 和 300 均为常用的防老剂。

5. 其他:石蜡和低分子聚乙烯均作为加工助剂使用,石蜡还起物理防老化作用。在阻燃配方中,加入三氧化二锑和十溴联苯醚等可以达到良好的阻燃效果。

6. 并用:CM 可以与二烯烃类橡胶如 NR, SBR 和 NBR 等并用,改善二烯烃类橡胶的耐臭氧老化、耐候性以及阻燃性能。与乙丙橡胶并用,

可以改善乙丙橡胶的耐油性能。与 CR 并用可以改善加工性能,特别是克服粘辊性。二烯烃类橡胶与 CM 并用后,阻燃性可得到大幅度改善。

1.4 加工工艺

1. 混炼:CM 与 NR 和 SBR 等不同,机械塑炼对其门尼粘度几乎没有影响,因此无需塑炼操作;由于 CM 为粉末状,用开炼机混炼之前,需先将其在 70~90℃开炼机上薄通塑炼成半透明片状,再进行混炼;CM 适宜于密炼操作,国内沿用传统密炼方法,国外大多采用逆混炼法。

2. 挤出和压延:CM 抗焦烧性能良好,一般使用螺杆长径比较大的挤出机,挤出效果好,半成品表面光滑;压延时使用三辊或四辊压延机加工,压延时容易产生气泡,辊间余胶不应太多,加料要均匀。

3. 硫化:CM 对平板模压硫化、硫化罐硫化、鼓式硫化以及管道硫化工艺均能适应,但要注意硫化体系对各种硫化工艺的适应性,控制好硫化工艺条件。

2 CM 的应用

2.1 电线和电缆

在国外 CM 主要用于电线电缆护套。美国是 CM 生产与应用的第一大国,CM 年产量中约 40%用于电线电缆。美国也是世界上第一个制定电线电缆用 CM 标准的国家,1982 年美国的美国材料试验学会(ASTM)制定了电线电缆用热固性氯化聚乙烯护套材料,随后 UL62“软线和装置线”标准中也将氯化聚乙烯列入其中,几经修改对氯化聚乙烯在电线电缆中的应用范围不断扩大。国际电工委员会(IEC)直到 1987 年才首次将 CM 收入船用电缆标准。

在我国电线电缆标准中至今未将 CM 纳入,但是,由于 CM 在使用性能上与 CR 和 CSM 相近,而后两者早已被列入国家标准之中,所以为了加快 CM 的推广与应用,有关部门曾建议从替代较为昂贵的 CR 和 CSM 起步,以这两类橡胶的国家标准为基准并参照 IEC 或 UL 标准,对 CM 进行考核与使用。近几年来,将 CM 用于电线电缆绝缘与护套几乎已在国内所有电缆厂都推广开来。这些厂用 CM 制造的线缆主要品种是平行

绝缘软线和轻、中型橡胶套软电缆。电缆护套主要品种是通用橡胶软电缆护套、矿用电缆护套、阻燃电缆护套和船用电缆护套等,而且大部分按美国 UL 标准或德 VDE 标准生产并出口。

20 世纪 50 年代,日用电器软线和建筑用电线全部采用 NR 作为绝缘护套,60 年代后,它受到 PVC 线缆的巨大冲击,现今的建筑用电线基本上还是以 PVC 为主,在日用电器软线缆中橡胶绝缘护套也只占很小的比例,但用户目前普遍抱怨 PVC 线缆太硬,手感太差。而近几年来,发达国家却从我国的三资企业进口大量橡胶绝缘软线,其中包括用 CM 制造的橡胶软线缆,这应引起我国线缆行业的重视。与发达国家的电线市场相比,目前国内软线市场为 PVC 单一品种占有的现象是不正常的,更何况国内现已能生产 CM 和其他多种合成橡胶。由于 CM 具有阻燃、耐油、易加工、柔软等优点,能够用于制造多种软线缆。根据对美国市场的了解,CM 在建筑用线中也将会占有一定的比例。

2.2 汽车胶管

汽车胶管的工作环境非常苛刻,氯化聚乙烯具有优良的耐热、耐老化、耐寒、耐油、耐候、耐化学药品、耐臭氧性能以及自由着色性、阻燃性和电绝缘性等特性,能满足多种设计要求,是汽车胶管的重要材料。主要使用范围如下。

1. 含油和含汽油蒸汽用的非补强胶管。典型品种为快燃发动机的曲轴箱用排汽胶管,汽缸和活塞间经曲轴箱排出的燃气通过它送回燃烧室,因此要求材料耐汽油并且耐热。CM 能满足对这种排汽胶管材料的要求,所以美国的 Chrysler 工程标准 BZ113 规定使用 CM。

2. 冷却器胶管。冷却器胶管的结构比排汽胶管的结构复杂。一般采用人造丝为骨架材料,在要求压力负荷较高时则采用芳纶为增强层,与内层胶和外层胶组成复合体。CM 兼有耐油和耐高温的综合性能优势,可用来制造耐油性好的高效能冷却器胶管外层胶。也可用 EPDM 和 CM 并用,以获得综合性能如耐低温屈挠、压缩永久变形小和溶胀性能良好的橡胶材料,用于胶管的内层胶和外层胶。

3. 燃油胶管和刹车胶管以及空调设备胶管所

用的外层胶。这方面用得最广的是 CR,为获得足够的耐天候及耐臭氧性能,则须在 CR 中添加防老剂,而防老剂会被燃料、水、油和甘油萃取出来,所以美国不允许在胶管外层胶中添加防老剂。用 CM 作为耐臭氧和耐天候的弹性体就能够解决这一问题。

4. 刹车胶管的内层胶。CM 不仅能耐受 DOT3 和 DOT4,而且也耐以矿物为基的刹车液,因此,可以使用 CM 作为刹车胶管的内层胶。

5. 汽车空调设备胶管的内层胶。目前使用较多的是聚酰胺、NBR 和 CSM。从对制冷剂的渗透率来说,NBR 最大,在 93 ℃下 CSM 的渗透率为 NBR 的 30%左右,而聚酰胺为 NBR 的 8%左右。CM 对制冷剂的渗透率与氯含量有关,其渗透率和 CSM 的渗透率相类似。聚酰胺会传递噪声,而 CSM 比 CM 价格高。因此,空调设备用胶管的内层胶采用 CM 在技术上是具有吸引力的。

6. 燃油胶管的内层胶。CM 在甲醇和乙醇中具有较理想的稳定性,故适用于燃油胶管的内层胶。只要汽车采用 M-100 燃油进行操作,CM 用于燃油胶管是可行的。CM 对现有燃油品级的抗耐性不够,可在软管内加一层氟橡胶制成耐燃油性能更好的内衬层。

7. 动力转向胶管。汽车中使用 ATF 油作为液压流体。转向器的转向机构和贮存容器之间、贮存容器和泵之间均用液压胶管连接,所用胶管必须耐 150 ℃高温并长期耐油。根据工作压力不同,此种胶管可采用一层或两层增强织物。汽车液压胶管除要求压力负荷外,还有一定的动态负荷要求。CM 可以满足这种要求,既可作内层胶,也可作外层胶。

2.3 胶带

阻燃输送带覆盖胶要具有耐酸、耐高温和一定的阻燃及导静电性能。以 CM/CSM/氯醇橡胶为主体材料的阻燃整芯输送带的覆盖胶,其性能可全面满足相关标准的性能要求。虽然配方成本较目前常用的覆盖胶略高,但其耐热、耐油和耐酸碱性能有较大幅度提高。

试验证明,在底胶中并用 CM 是可行的,既节约了生胶成本,又弥补了橡胶的供应不足。CM 与其它橡胶并用所制得的 V 型胶带成品的

物理性能均达到或部分超过国标,使用还证明并用胶底胶改善了V型胶带的耐候性,进一步提高了耐屈挠性能。另外,在普通V型胶带的压缩胶上并用CM,增加了横向刚度,运转中滑移小,克服了带体弯曲变形过大而造成早期局部磨损现象;在包布擦胶中并用,提高了产品耐老化性能,延长V型胶带使用寿命。CM来源丰富,性能稳定,可利用现有设备进行加工,在胶带行业使用将具有明显的经济效益和社会效益。

2.4 防水材料

氯化聚乙烯具有极优的耐臭氧老化性能和耐候性能,防水卷材使用15年未见龟裂。它与二烯烃橡胶并用可以改善后者的耐臭氧性能,因此氯化聚乙烯在国内广泛用于防水卷材。选用CPE和橡胶共混材料制成的防水卷材,不但具备了CPE防水卷材所特有的高强度和优异的耐臭氧、耐老化性能,而且具备了橡胶类防水卷材所特有的高弹性、高延伸性以及良好的低温柔韧性能,是高分子聚合物的“合金”。CPE分子结构中氯原子的存在提高了共混卷材的粘结性能和阻燃性能,而且CPE分子结构中没有双键存在,属高度饱和材料,因此共混材料的耐天候性能好,用这种卷材做防水层,其使用寿命长。

采用含氯量为30%~40%的非结晶或微晶CM作为共混体系的主要原料,加工工艺性能优异,生产效率高,防水卷材各项技术指标均达到美国ASTM 4637标准和日本JISA标准。高温120℃时不粘,-40℃时不龟裂,地下隔潮达100%。

现有的氯化聚乙烯卷材大品种有CM共混防水卷材(硫化型、无补强层)和氯化聚乙烯防水卷材(有玻纤布补强层、非硫化型)两种类型。在防水卷材方面年耗氯化聚乙烯可达7 000~8 000 t,所以防水卷材是氯化聚乙烯的一个重要应用领域。

2.5 模压制品及其他橡胶制品

由于CM有耐热、耐油、耐臭氧、耐屈挠、易与二烯烃类橡胶共混等特性,因此在模压和注塑制品领域应用有广阔的前景。美国汽车工程师协会(SAE)的SAE J200-MAR98《橡胶材料分类系统》以及美国材料试验协会(ASTM)的ASTM D2000《汽车用橡胶制品的标准分类系统》将其列

入CE和DE类,即耐热等级为C级(125℃)和D级(150℃),耐油为E级(3#油,150℃)。所以,如果配方设计适当,CM就可以将EPDM,CR和NBR等橡胶的优势综合起来,得到性能良好的橡胶材料,用于制作多种模压制品如密封件、铺地胶板、化学鞋底和电器配件等。

另外,CM是一种廉价的永磁体粘合剂,经硫化后具有良好的物理性能,加工性能亦非常优异。通过对材料的其他性能如力学、阻燃、表面性能等进一步综合研究及改进,有望在电磁兼容领域获得广泛的应用。由于乙丙橡胶价格上涨,CM作为汽车和火车以及集装箱密封条的原材料也很有发展前途。

3 应用前景及应用技术研究思路

3.1 应用前景

根据上述分析,由于CR价格上涨,货源不是很充足,同时由于ASTM和SAE等美国标准体系已经将CM纳入其中,也为CM的应用推广提供了依据和发展空间。预计CM在下面几个领域将具有良好的应用前景。

1. 电线、电缆:平行绝缘软线和轻、中型橡胶套软缆,通用橡胶软电缆护套、矿用电缆护套、阻燃电缆护套和船用电缆护套等。

2. 胶管:主要用于汽车发动机周边的胶管,如耐热和耐油的液压转向器胶管,自动变速箱油冷却器胶管、吸气胶管和燃油胶管等。可利用CM的阻燃性生产矿用胶管。在耐油液压胶管以及编织(缠绕)或夹布风水胶管的外层胶中也将会有所应用。

3. 胶带:矿用阻燃输送带、V型胶带等。

4. 防水卷材:硫化型和非硫化型防水卷材。

5. 模压制品:汽车橡胶制品以及电器橡胶配件。

6. 密封条:汽车和火车以及集装箱密封条。

3.2 应用技术研究的基本思路

CM的应用前景十分良好,应用范围必将不断扩大。因此,我们遵循以下的基本思路开展应用技术研究。

1. 材料标准研究。参照SAE,ASTM,IEC和UL标准体系中对CM的要求,进行材料配方

研究和验证。同时,结合国内CM的应用情况,呼吁有关部门组织尽快制定CM在电线电缆、汽车橡胶制品以及防水卷材领域应用的材料标准,与国际有关标准接轨。

2. 应用行业。主要针对用量大的行业如电线电缆、胶管、矿用阻燃胶带以及橡胶密封条等进行应用研究,同时也可尝试在工程橡胶如橡胶防腐衬里、橡胶止水带以及地下盾构施工防水橡胶制品等方面进行使用。

3. 材料配合研究。针对使用要求,开展CM与其他橡胶的并用研究,研制综合性能良好、价格满足市场要求的胶料。同时,为了使CM能够得到更加广泛地应用,应积极开发非有机过氧化物硫化的CM胶料,以适应常压连续硫化工艺。

4. 加工工艺研究。为了满足CM在胶管、电线电缆以及密封条等方面的应用,应当重点开展挤出、常压连续硫化工艺的研究。

5. 有关配合剂的合成研究。国外已经有商品化的CM用非有机过氧化物硫化剂,如美国Hercules公司的HCHO-A和ECHO-S、德国莱茵公司的Rhenocure TDD和Rhenofil NC、美国Vanderbil公司的促进剂808等,但价格较高,所以为了配合CM的应用,国内也应当积极开展有

关配合剂的合成研究。

4 结语

1. CM的分子结构特点决定了其具有许多优异的性能特点,如良好的耐热、耐臭氧、耐天候、耐油、耐化学药品、耐低温、耐细菌和微生物性能以及电气性能和阻燃性。

2. CM主要用于汽车发动机周边的胶管,如耐热和耐油的液压转向器胶管、自动变速箱油冷却器胶管、吸气胶管和燃油胶管等。利用CM的阻燃性生产矿用胶管。在耐油液压胶管以及编织(缠绕)或夹布风水胶管的外层胶中也将会有所应用。

3. CM在防水卷材(硫化型和非硫化型)、胶带(矿用阻燃输送带、V型胶带)以及模压制品(汽车橡胶制品以及电器橡胶配件)中也将具有一定应用前景。密封条(汽车和火车以及集装箱密封条)、工程橡胶将是CM的一个潜在的应用市场。

4. CM的应用技术研究应当从材料标准、配合以及加工工艺方面着手,结合具体产品开展工作。

参考文献:略

IRSG 总部迁至新加坡

国际橡胶研究组织(IRSG)日前已将其总部从英格兰搬迁到新加坡。

IRSG总部驻扎在英格兰已有64年之久。作为一个政府间国际组织,IRSG的目标是维护橡胶生产国、橡胶消费国的共同利益,为橡胶工业及其相关行业谋福祉。IRSG自成立以来已经在统计、分析橡胶工业数据方面成为世界权威机构。

据了解,靠近主要天然橡胶生产国是这次搬迁的主要原因。2008年9月27日,Smit秘书长在孟买的全印度橡胶工业协会会议上公布了该组织的最新数据。该资料表明,2007年全世界天然橡胶和合成橡胶的表现消费量约2 290万t,预计2008年将增长2.6%,达到2 350万t。据IRSG统计,2007年中国橡胶消费量占世界橡胶消费总

量的26.2%,达到近600万t,比世界第二大橡胶消费国(美国)和第三大橡胶消费国(日本)的合计消耗量多约100万t。如果石油价格趋于长期平稳(每桶80美元),IRSG预计2020年全世界橡胶消费量将达到3 120万t,其中合成橡胶1 730万t,天然橡胶1 390万t。

IRSG会员国包括比利时、喀麦隆、科特迪瓦、法国、德国、印度、意大利、日本、马来西亚、尼日利亚、俄罗斯、新加坡、西班牙、泰国、美国以及欧洲共同体。自1990年以来,该组织划分成多个专业小组,计有橡胶产品制造商小组、橡胶贸易商小组、合成橡胶制造商小组、原料供应商小组和行业协会。在该组织中,目前有资格加入IRSG产业咨询小组的成员大约有100名。他们将根据IRSG秘书处的工作计划提供意见。

邓海燕