

# 氯化聚乙烯橡胶的三段水相悬浮法合成工艺

怀乐<sup>1,2</sup>, 章斯淇<sup>1,2</sup>, 程贤甦<sup>1,2,3</sup>

(1. 芜湖融汇化工有限公司, 安徽 芜湖 241000; 2. 安徽省氯化聚烯烃工程技术中心, 安徽 芜湖 241000; 3. 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350803)

**摘要:**氯化聚乙烯橡胶(CM)的三段水相悬浮法合成工艺是在水相悬浮体系中对高密度聚乙烯(HDPE)进行低温、中温、高温3个温度段氯化而制备CM。该法对设备材质要求低、生产过程易控制、产品质量稳定、生产效率高;氯化反应均匀,产品几乎无HDPE残留结晶;通过原料选择,控制低温、中温、高温3个氯化温度段的氯气通入量以及最高氯化温度,可以制备门尼粘度和强度性能不同的CM,满足客户的特定需求。

**关键词:**氯化聚乙烯橡胶;水相悬浮法;三段氯化;高密度聚乙烯

**中图分类号:**TQ333.92 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)08-36-04

氯化聚乙烯是高密度聚乙烯(HDPE)主链上部分氢原子被氯原子取代而制得的线性饱和聚合物。其分子结构中不含对热和化学介质不稳定的双键,而且氯原子沿分子主链无规分布,因此氯化聚乙烯具有耐热、耐油、耐臭氧、耐老化、耐化学介质、绝缘性能好及阻燃等优点,广泛用于电线电缆、胶带、胶管、防水卷材、涂料、粘合剂和工程塑料以及树脂改性<sup>[1-2]</sup>。根据氯质量分数、残余结晶度及其他特性,氯化聚乙烯可分为橡胶型氯化聚乙烯(CM)和树脂型氯化聚乙烯(CPE)<sup>[3]</sup>。CPE结构中含有一定量的HDPE残留结晶,CM结构中基本不含HDPE残留结晶<sup>[4]</sup>。随着环保法规实施,作为一种环保型材料,CM取代氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶等已成为一种趋势,CM需求量正快速增长<sup>[5]</sup>。

氯化聚乙烯主要生产商有美国陶氏化学公司、日本昭和油化公司、日本大阪曹达公司、山东潍坊亚星化学股份有限公司和杭州科利化工股份有限公司等。近年来世界CPE市场呈供大于求的局面,但目前国内可以规模化生产CM的企业只有杭州科利和山东潍坊亚星等<sup>[6]</sup>,CM市场缺口较大,因而积极开发CM新品种及拓展其新用途是氯化聚乙烯行业的发展方向。

芜湖融汇化工有限公司是国内较早生产氯化聚乙烯的企业之一,在CPE开发方面有丰富实践经

验。经过市场调研,公司将自主研发CM并实现工业化生产定为发展战略之一。公司的橡胶型氯化聚乙烯合成项目被安徽省芜湖市科技局列为市重大科技攻关项目之一。

本文介绍公司具有创新性的三段水相悬浮法CM合成工艺。

## 1 反应机理

聚乙烯氯化反应机理为自由基链式取代反应。氯气在引发剂的作用下生成游离态的氯原子,氯原子攻击聚乙烯分子链的C—H键,并且不影响主链的C—C键,生成大分子游离基。在氯气不断补充的情况下,游离基反应链连续反应并不断传递转移,氯化反应连续进行,达到氯化要求后,停止通氯气,反应终止。

## 2 生产工艺

### 2.1 工艺流程

目前,CM合成方法主要有溶剂法、固相法和悬浮法3种<sup>[7]</sup>,其中悬浮法分为水相悬浮法和盐酸相悬浮法两种。溶剂法因污染严重、产品质量差等原因已很少采用。固相法虽然具有流程短、投资小等优点,但因反应热不易及时排出反应器而造成物料分解或结块,且生产效率低,因此该法只有少量厂家采用。水相悬浮法因设备材质要求低、生产过程易控制、产品质量稳定、生产效率高

**作者简介:**怀乐(1987—),男,安徽安庆人,芜湖融汇化工有限公司工程师,硕士,主要从事氯化聚烯烃工程技术开发工作。

等优点而被大部分厂家所采用,但该法三废排放量稍大。盐酸相悬浮法是对水相悬浮法的改进,虽然三废排放量小、氯气利用率高,但对设备材质要求苛刻、投资大、能耗高、产品热稳定性不佳,该法只有少数厂家选用。

我公司根据CPE的生产和技术经验,确定选用水相悬浮法合成CM。

## 2.2 氯化反应阶段的主要控制因素

在CM生产过程中,氯化反应阶段最关键,它不仅决定了反应能否顺利完成,而且直接影响生产成本、产品质量和设备使用寿命。反应温度和不同阶段氯气通入量配比是影响氯化反应的两个主要因素<sup>[8]</sup>。

### 2.2.1 氯气通入量及流速

在氯化反应的不同阶段,氯气通入量与流速应适时调整。氯化反应被引发后逐渐激烈,初期氯化反应速度太快会导致HDPE表面过度氯化,CM的弹性和加工性能差,因此初期氯气流速应尽量慢一些,但氯气通入量较大;随着氯化反应速度加快,氯气流速适当加快,使物料在搅拌下处于翻腾状态,保证气、液、固三相呈最佳接触状态,提高氯气利用率;当反应温度接近HDPE熔点时,反应在PE结晶区内进行,该阶段氯气通入量应适当加大。

### 2.2.2 反应温度

在引发剂存在的条件下,反应温度是影响氯化反应的另一个重要因素。氯化反应是放热反

应,起始温度一般控制在70~90℃。当反应温度接近HDPE熔点时,为了保证氯化反应进行完全,应适当延长该阶段反应时间,保证有足够长的时间破坏HDPE的结晶,使CM的残余结晶度和硬度降低,CM质量提高。但是,该阶段工艺应准确控制,反应时间不宜过长,温度也不宜过高,否则会导致氯化产物后处理困难,对设备的腐蚀程度增大,设备使用寿命缩短。

## 2.3 三段氯化工艺

传统的氯化工艺采用两段法,其优点是反应容易控制,操作方便,生产效率高,节能效果明显。但是氯化反应在较低的温度下进行,反应初期,氯原子结合在HDPE表面且分布密集;随着反应进行和反应温度提高,氯化反应在HDPE内部进行,但因反应温度远低于HDPE结晶熔点,HDPE结晶没有被完全打破,因而产品的残留结晶度高,分子结构有明显的氯乙烯-乙烯嵌段共聚物特征,产品的硬度较大,拉伸强度较高,拉断伸长率较低,弹性较差。

本研究采用三段氯化工艺,从引发温度到PE熔点分为低温段(75~110℃)、中温段(110~125℃)和高温段(125℃至PE熔点)3个温度段,通过控制这3个温度段的氯气通入量和最高氯化温度,氯化反应比较均匀,产品几乎无HDPE残留结晶,弹性优良。本研究三段水相悬浮法合成CM工艺流程如图1所示。

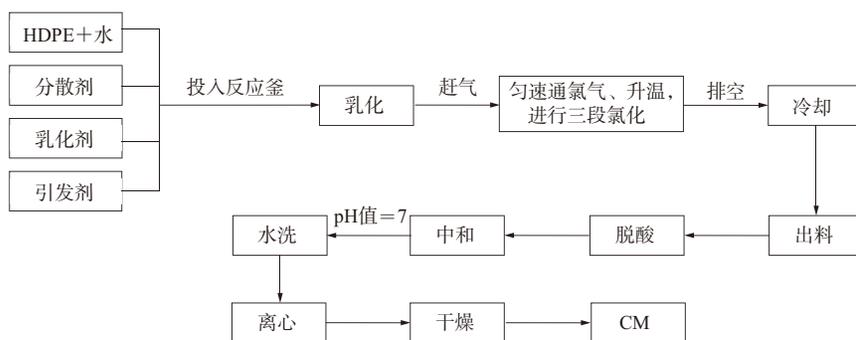


图1 三段水相悬浮法合成CM工艺流程

## 3 CM的制备及性能

CM性能主要由原料性能、氯质量分数和氯分布三大要素所决定<sup>[9]</sup>。氯质量分数较易控制。氯分布主要是受氯化反应工艺条件等影响,通常用残余结晶度、熔融热或溶剩值等表征。

### 3.1 主要原料

HDPE,牌号YEC5515H,中国石化扬子石油化工有限公司产品;牌号CE2080,韩国LG化学株式会社产品。两个牌号HDPE的理化性能如表1所示。熔融指数表征HDPE平均相对分子质量,熔融指数越小,HDPE的平均相对分子质量越大。

表1 HDPE的理化性能

项 目	HDPE牌号	
	YEC5515H	CE2080
熔点/℃	134.0	133.5
熔融指数/(g·min <sup>-1</sup> )	0.13	0.10
相对分子质量分布指数	10.45	12.00
熔流比	13.1	17.0
粒径/μm	180	195

### 3.2 主要设备与仪器

200 L搪瓷反应釜,北京北塘兰派容器有限公司产品;T38.8型脱水机,合肥荣事达有限公司产品;沸腾干燥器,山东淄博贝特化工设备有限公司产品;X(S)K-160B型开炼机和XLB-50型平板硫化机,江苏拓达精诚测试仪器有限公司产品;MV2-2000E型门尼粘度仪,无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品;XNA2400A型熔体流动速率仪,长春第二仪器厂产品;DSES-1000型微机控制电子万能试验机,岛津仪器(苏州)有限公司产品。

### 3.3 CM的性能

分别以YEC5515H和CE2080为原料,采用三段水相悬浮法氯化工艺,在最高氯化温度及3个温度段氯气通入量比例不同的条件下制得的CM纯胶性能如表2所示。从表2可以看出:相同工艺条件、不同牌号HDPE合成的CM性能差别较大,CM的门尼粘度主要取决于原料HDPE,采用YEC5515H合成的CM的门尼粘度远小于采用CE2080合成的CM的门尼粘度;相同HDPE、不同工艺条件下制得的CM强度性能差别也较大。通过选择原料、调节高温段最高氯化温度和3个氯化温度段氯气通入量比例可以制得不同性能的CM。

公司将YEC5515H和CE2080制得的CM产品牌号分别定为CM135L及CM135H,已经投入工业化生产并投放市场。

表2 不同原料及工艺条件下合成的CM纯胶性能

项 目	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5	CM6	CM7	CM8	CM9	CM10
最高氯化温度/℃	128	128	126	125	125	130	130	129	128	128
3个氯化温度段氯气通入量比例	40/25/35	50/25/25	50/25/25	50/25/25	45/25/30	40/25/35	50/25/25	50/25/25	50/25/25	45/25/30
氯质量分数	0.339	0.344	0.352	0.355	0.342	0.339	0.344	0.352	0.335	0.364
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	68	65	63	61	58	82	80	79	76	77
邵尔A型硬度/度	47	53	55	54	50	47	53	55	52	43
拉伸强度/MPa	5.6	6.8	8.4	10.7	9.9	4.7	5.8	8.2	11.2	10.9
拉伸伸长率/%	893	857	726	634	651	910	836	787	707	748

注:1)CM1~CM5采用的HDPE牌号为YEC5515H;CM6~CM10采用的HDPE牌号为CE2080。

### 4 结语

三段水相悬浮法合成CM工艺对设备材质要求低、生产过程易控制、产品质量稳定、生产效率高,氯化反应均匀,产品几乎无HDPE残留结晶,具有优良的弹性。通过原料选择,控制3个氯化温度段的氯气通入量以及最高氯化温度,可以制备不同门尼粘度和强度性能的CM产品,满足客户对CM的性能要求。

### 参考文献:

- [1] 赵克,田志国,李书显.国内氯化聚乙烯市场状况及发展前景[J].中国氯碱,2000(6):15-17.
- [2] 李玉芳.氯化聚乙烯的生产应用及市场分析[J].塑胶工业,2006,

29(1):42-46.

- [3] 白文业,徐东国,谢忠麟.氯化聚乙烯橡胶的性能、加工和应用[A].2001年全国橡胶制品技术研讨会论文集.西安:2001:62-68.
- [4] 赵若飞,程树军,黄拥军.氯化聚乙烯链结构和聚集态结构表征[J].华东理工大学学报,2000,26(3):284-286.
- [5] 曹仁广.橡胶型氯化聚乙烯应用问题探讨[J].化学工程与装备,2011(9):80-82.
- [6] 崔小明,李明.氯化聚乙烯橡胶的生产和应用概况及发展前景[J].橡胶科技市场,2010,8(8):1-4.
- [7] 姜玉起.橡胶型氯化聚乙烯生产技术进展[J].化工技术经济,2005,23(9):28-29.
- [8] 胡永强.氯碱厂CPE生产工艺选择及优化[J].氯碱工业,2000(12):31-33.
- [9] 于明江,吴明静,秦立红,等.不同原料生产的CPE对PVC改性的影响[J].聚氯乙烯,2006(11):22-23.

收稿日期:2016-03-16

## Three Stage Aqueous Suspension Process of Chlorinated Polyethylene Rubber

HUAI Le<sup>1,2</sup>, ZHANG Siqu<sup>1,2</sup>, CHENG Xiansu<sup>1,2,3</sup>

(1. Wuhu Ronghui Chemical Co., Ltd, Wuhu 241000, China; 2. Anhui Chlorinated Polyolefin Engineering Technology Center, Wuhu 241000, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350803, China)

**Abstract:** This paper introduces a new three stage aqueous suspension process of chlorinated polyethylene rubber (CM), which is made from high-density polyethylene (HDPE) through the three temperature stages chlorination reaction. In this process regular equipment and raw materials are used, production process is easily controlled, product quality is stable and production efficiency is high. The chlorination reaction is uniform and the product shows no residual HDPE crystallinity and possesses good elasticity. Customized products with required Mooney viscosity are easily produced by selection of raw materials, control of chlorine amount during the three temperature stages and maximum chlorination temperature.

**Key words:** chlorinated polyethylene rubber; aqueous suspension; three stage chlorination; high-density polyethylene

### Versalis和Genomatica公司用糖类制取的 生物丁二烯生产生物橡胶

中图分类号:TQ333.2 文献标志码:D

意大利Versalis公司与Genomatica公司宣布成功采用完全可再生原料生产出生物丁二烯,并将其用于生物橡胶特别是生物聚丁二烯橡胶的生产。这个创新性的丁二烯生产技术使用的原料是糖类而不是传统的烃类原料,该项成果有助于推动橡胶工业技术进步及可持续发展。

2013年初Versalis公司和Genomatica公司合作开展生物丁二烯研究,试验确定1,3-丁二醇是生产生物丁二烯最合适的中间体。Genomatica公司采用其独特技术开发的微生物经发酵、回收和后续处理生产1,3-丁二醇。Versalis公司利用其催化技术和工业化生产能力净化1,3-丁二醇,使其脱水得到丁二烯,再利用阴离子和Ziegler-Natta催化制取生物聚丁二烯。经测试,生物丁二烯和生物聚丁二烯橡胶的性能达到行业标准要求。

Versalis公司还尝试在丁苯橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物生产中使用生物丁二烯。

(钱伯章)

### 欧利隆推出两款节能轮胎用新炭黑

中图分类号:TQ330.38\*1 文献标志码:D

德国欧利隆工程炭公司推出两款节能轮胎用炭黑新品种——Ecorax S 204和Ecorax S 206。这两款炭黑的粒径分布(ASD)窄,对橡胶的补强性能好。在当前的混炼技术条件下,采用这两种窄ASD炭黑的胎面胶耐磨性能提高13%。

欧利隆Ecorax S 204炭黑的比表面积小,而结构极高,可赋予胶料较高的模量和硬度。该炭黑与N300系列炭黑并用用于轮胎胎侧胶中,在保障胶料主要性能的条件下,可显著降低胶料的滞后性能,从而降低轮胎滚动阻力并提高燃油效率。将欧利隆Ecorax S 204炭黑用于轮胎各部位胶料并分别优化各部位胶料配方,可使轮胎性能达到最佳平衡。

欧利隆Ecorax S 206炭黑具有极小的比表面积和低结构,但分散性好,可以高用量填充,赋予胶料较高的模量和硬度。该炭黑用于轮胎胶料中,不仅可以提高轮胎的燃油效率,而且可以使轮胎内衬层的透气率降低25%,从而提高轮胎的行驶安全性和延长轮胎使用寿命。

(郭隽奎)