

橡胶配合加工技术讲座

第6讲 乙丙橡胶(EPR)

安宏夫

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

乙丙橡胶(EPR)是50~60年代开发和发展起来的一种介于通用橡胶和特种橡胶之间的SR。

19世纪50年代纳塔与意大利Montecatini(现为Montedison)公司以乙烯和丙烯为单体,采用齐格勒-纳塔型催化体系进行阴离子配位共聚,首先成功地合成了二元乙丙橡胶(EPM),其分子主链完全饱和,抗臭氧和耐热性能优良。

1963年美国杜邦公司用乙烯、丙烯单体,加入少量非共轭的环状二烯作第三单体,首先合成了分子侧链上含有少量双键的低不饱和度的三元乙丙橡胶(EPDM)。因其分子主链仍完全饱和,故不仅保持了EPM的优异特性,而且达到了可用硫黄硫化的目的。此后,许多国家都积极致力于EPR的开发。到80年代末期,已有包括我国在内的10多个国家的近20家公司共生产出100多个商品牌号的EPR。近年来又开发出了高乙烯摩尔分数的EPR、高不饱和度的EPDM、热塑性EPR、EPDM与NBR共混胶及各种改性EPR等。

1 制造

1.1 共聚反应

EPR是以乙烯、丙烯及少量非共轭二烯为单体,采用溶液法或悬浮法进行二元

或三元共聚而制得的无规共聚物。其中溶液共聚法是目前EPR生产中主要采用的方法。

溶液共聚法采用三氯氧钒-倍半卤化烷基铝作催化剂,正己烷为溶剂,于一定压力和温度下进行共聚。常加入催化剂第三组分作活性剂,以提高催化剂的活性。并采用氢或其它化合物作相对分子质量调节剂。因聚合度越高,溶液的粘度越大,搅拌越困难,故反应必须在较低浓度下进行,因而生产效率较低,而且获得极高相对分子质量的产物比较困难。

悬浮共聚法是在液态丙烯(既是单体,又是介质)中进行共聚反应,聚合产物不溶于丙烯液体,而是呈悬浮粒子状存在,因而可在较高浓度下进行反应。其生产效率高,工艺简单,易获得极高相对分子质量的产品。但对自动化水平要求较高,以控制生产稳定性。

1.2 催化剂

乙烯、丙烯共聚反应所用的催化体系由过渡金属钒化合物和烷基铝化合物组成,主要有: VCl_4 , VOCl_3 , VAc_3 , $\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。

工业上广泛使用的催化体系主要有: $\text{VOCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{VOCl}_3 / \frac{1}{2} \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, 和 $\text{VCl}_4/\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 。另外还可以采用由3个组分或4个组分组成的催化体系,以进一步活化催化反应。

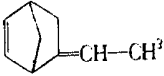
1.3 第三单体

目前工业化生产EPR所用的第三单体

作者简介 安宏夫,男,59岁。副教授。1964年毕业于山东化工学院(现青岛化工学院)橡胶工程专业。一直从事教学工作,参与编写专著3部。

只有以下 3 种:

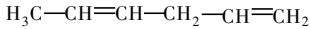
(1) 亚乙基降冰片烯 (ENB), 即



(2) 双环戊二烯 (DCPD), 即



(3) 1, 4-己二烯 (HD), 即

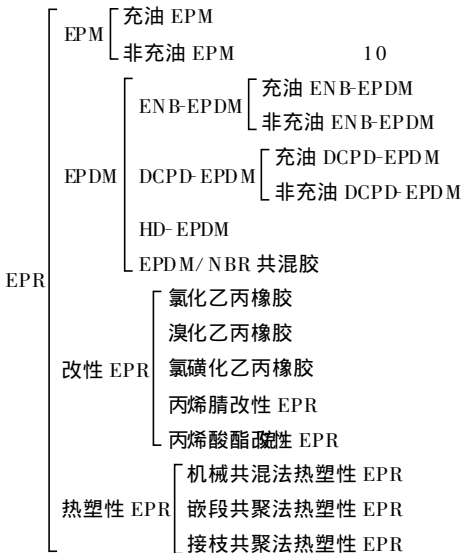


其中 1, 4-己二烯作为第三单体只有美国杜邦公司一家使用。

2 品种及分类

国际标准 ISO 1629—1976 和美国材料试验学会标准 ASTM D 1418—85 将二元乙丙橡胶命名为 EPM, 三元乙丙橡胶命名为 EPDM。我国国家标准 GB 5576—85 对 EPR 也颁布了相同的命名。据此, 亚乙基降冰片烯三元乙丙橡胶简称为 ENB-EPDM, 双环戊二烯三元乙丙橡胶简称为 DCPD-EPDM, 1, 4-己二烯三元乙丙橡胶简称为 HD-EPDM。

EPR 的品种及分类如下:



EPR 除分为上述几大类外, 在每一类中又按乙烯与丙烯摩尔分数比、门尼粘度、碘值

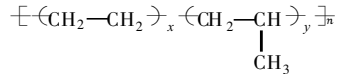
和是否充油等差别分为各种不同商品牌号和不同性能用途的 EPR。世界各主要 EPR 生产公司或厂家生产的 EPR 的商品牌号、性能和用途可参阅《橡胶工业手册》第一分册第五章。

3 结构与特性

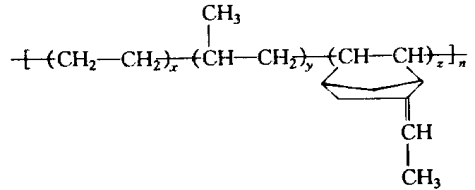
3.1 化学结构

EPR 的化学结构式如下:

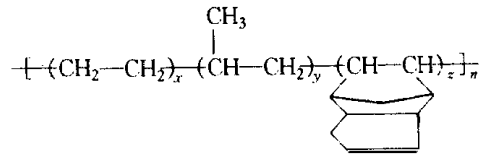
(1) EPM



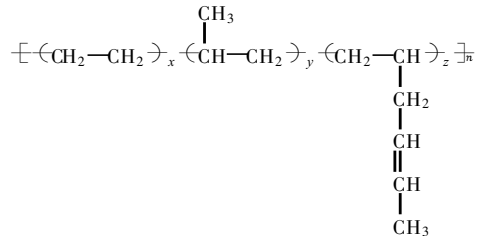
(2) ENB-EPDM



(3) DCPD-EPDM



(4) HD-EPDM



3.2 基本性质

EPR 因分子主链上的乙烯与丙烯单元呈无规排列, 从而失去了聚乙烯或聚丙烯分子结构的规整性, 成为无定形结构和非结晶性的弹性橡胶。EPDM 的二烯烃类第三单体位于侧链上, 主链与 EPM 一样, 仍为饱和的直链型主链结构, 故保持了 EPM 的优良性能, 而且可用硫黄进行硫化。

(未完待续)