

乙丙橡胶应用的新动向及其前景展望

梅田逸树著 王绍卿摘译 刘登祥校

乙丙橡胶(EPR)包括EPDM和EPM,是一种不耐油的饱和性橡胶。它与NR及二烯类SR(如SBR, BR和IR等)相比,耐热性、耐臭氧性良好。这种特性使其主要用作汽车部件,其需求量逐年增大。

EPR除用来制作橡胶制品外,还可用作聚烯烃树脂等的改性剂,尤其作为热塑性聚烯烃(TPO)的原料需求量也在增大。

日本于1969年开始生产EPR,生产公司有日本合成橡胶、住友化学工业、三井石油化学工业3家。1990年出光DSM公司也加入进来,现在有4家公司生产EPR。

据IISRP(国际合成橡胶生产者协会)资料,日本1994年EPR的年生产能力为:日本合成橡胶公司6.5万t,住友化学工业公司3.5万t,三井石油化学工业公司6.0万t,出光DSM公司4.0万t,合计20万t。

本文主要阐述最近EPR的应用动向,准备以EPDM最大的应用领域即汽车部件的动向为中心,结合建筑材料领域、电气、电子、办公机器领域的动向,以及用作树脂改性材料的动向进行归纳整理。还对今后重点发展的弹性体,即使用新催化剂制造新型烯烃类弹性体的概况加以叙述。

1 EPR需求动向

图1为通产省统计的1980~1994年间EPR销售量。由图1可知,1990年以前EPR销售增长较快,1991年增长减缓,1992年达13.7492万t的顶峰,1993年销售量比上年下降。尽管1992年出口比上年增加,但国内销售量却在1991年12.3093万t峰值的基础上连续两年下降。1994年伴随国内经济

恢复景气,国内销售量超过前几年,再加上出口好转,使销售量再次超过上年。

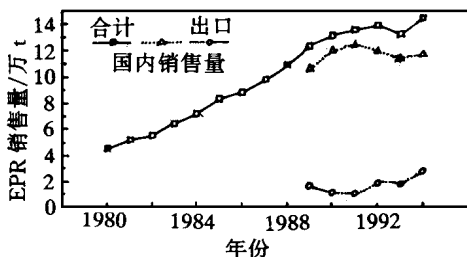


图1 EPR销售量的变化

图2为汽车工业协会统计的1989~1993年间国内汽车产量。由图2可知,1990年汽车产量为1334.5万辆(达顶峰),以后逐年减少。汽车以外的应用领域,如建筑材料、电线电缆等领域,根据通产省统计,也是以1990年或1991年为顶峰,以后逐年减少。这是受日本泡沫经济崩溃的影响所致。1994年EPR的消耗量呈上升趋势(见图1)。

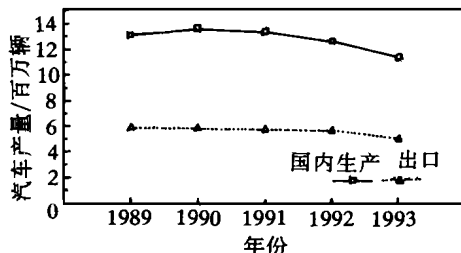


图2 汽车产量变化

2 汽车部件

汽车部件所用橡胶的种类及今后发展方向列于表1(略)。现在使用EPR的部件主要为挡风条、刹车系统以及水系统的密封件

和软管等。今后有可能采用 EPR 的汽车用橡胶部件还有空气调节器使用的接触氟利昂致冷剂的 O 型圈、垫片、线装电线束的橡皮套和刹车管等。

此外, 现在采用 EPR 而今后有可能改用热塑性弹性体的部件有挡风条等。

汽车用橡胶材料的变化举例如下:

蓝鸟车 1983 年所用橡胶的比例为: EPR 26.3%, NR 12.4%, CR 16.3%, SBR 16.3%, NBR 16.3%, 其它 12.5%。

蓝鸟车 1991 年所用橡胶的比例为: EPR 48.2%, NR 9.2%, CR 11.4%, SBR 4.4%, NBR 14.2%, 其它 12.5%。

以上数据所反映的是除轮胎外汽车用橡胶部件耗用胶种比例的变化。

其中, EPR 由 26.3% 大幅度增加到 48.2%, 而其它橡胶则相应减少, NR 由 12.4% 降至 9.2%, SBR 由 16.3% 降至 4.4%, CR 由 16.3% 降至 11.4%。此外以丰田车为例, 其用胶比例是: EPR 50%, NR 17%, SBR 11%, CR 12%, NBR 8%, 其它 2%。虽然与蓝鸟车略有差别, 但都是 EPR 在汽车部件用胶中占据最大比例。

随着汽车向高性能、长寿命以及轻量化发展, 汽车, 特别是发动机系统所用的橡胶将大部分由 NR, SBR 以及 CR 改为 EPR。在欧洲汽车橡胶部件中所用 EPR 的比例如下: 密封系统 66%, 刹车部件 2%, 轮胎部件 1%, 散热器管 14%, 消音部件 7%, 易损件 1%, 管类 1%, 其它 8%。

其中密封系统(66%)和散热器管(14%)是两项最大的用途, 其次是消音材料(7%)等。在日本, EPR 用于消音部件的比例不大, 可见有地区的差别。在美国, 汽车所使用的 EPR 估计有一半是用于车身的密封。

现在 EPR 最大的用途是挡风条等车身密封及散热器软管等水系统软管, 这些曾大量使用 SBR 等二烯类橡胶的部件, 现在几乎 100% 使用 EPR。

以下就每种用途的最近动向进行论述。

最大用途的挡风条, 今后将继续采用 EPR。为了降低成本和轻量化, 将考虑采用相对密度更低的 EPR。另外, 考虑到降低挡风条的成本, 要在包括简化制造工艺等方面进行技术开发。车窗玻璃用的玻璃纤维制槽绒垫布以及密封海绵, 为降低表面滑动阻力, 改进耐磨性等, 表面要涂覆聚氨酯类涂料。当前简化此项表面涂层技术, 以求降低成本的专利, 各橡胶厂家正在申请之中。

另外, 还出现了采用可再生产利用热塑性弹性体(TPE)的动向, 如三菱汽车, 其发动机罩内的密封就采用了 Santoprene 牌热塑性弹性体。

挡风条类是 EPR 用量最大的制品, 但在预测 EPR 需求时, 必须注意考虑 TPE 化的问题。

汽车部件中仅次于挡风条的用途是散热器软管(水系统软管)。进入 80 年代后, 汽车制造商希望开发能防止在软管微小裂纹处发生电蚀现象的技术。这种电蚀现象与电线等绝缘体上产生的树形网络现象相近似, 作为防止对策, 设法提高橡胶材料的电阻或采用无硫硫化(没有硫键)是比较有效的。为此就要改变材料的配方设计。根据消除破坏臭氧层物质的蒙特利尔议定书, 汽车空调器用的致冷剂将由氟利昂 12 改为氟利昂 134a, 同时软管也变为内层用尼龙, 中间层用 IIR、外层用 EPR 的结构。O 形圈、垫片等密封材料, 为解决密封制品的起泡及透气性问题, 也趋向使用 EPR。通过对比各种橡胶的耐氟利昂 134a 性能, 发现 EPDM 效果最好。

关于环境问题, 由于 EPR 的硫化剂多用秋兰姆类促进剂, 由此而引起的亚硝胺问题较为严重, 在欧洲, 秋兰姆类促进剂已限制使用。此问题今后也可能影响日本 EPR 的需求动向, 因此必须研究新型硫化剂来取代之。

关于汽车的回收再利用问题, 德国已审议通过了汽车要回收再利用的法令。其中规

定,除轮胎之外的弹性材料,1992 年要再利用 20%,2002 年要再利用 30%。此动向也是必须注意的。

如前所述,EPR 是除轮胎外的汽车部件所用橡胶数量最大的,而且它与其它材料进行粘接、并用等复合化的部件比率很低,很可能被作为回收再利用的对象。因此,目前一直在研究其再生技术。

由于要求降低橡胶部件的成本,今后对 EPR 的要求会更加苛刻。围绕降低成本的技术开发,将是今后日益重要的任务。因此今后在努力降低配方成本的同时,还必须从根本上改进挡风条之类橡胶部件的结构和制造工艺。

3 土木工程

土木工程领域使用的 EPR 主要是用作屋顶防水卷材。防水卷材最初采用 IIR,后来为降低成本而改为 IIR 与 EPR 并用,最后发展为单独使用 EPR。

最近的新动向是:土建用的防水卷材已扩展到海洋领域,在过去建筑、土木用防水卷材实践的基础上,开始向新的用途发展。高吸水树脂等漏水功能型自防水材料 with EPR 防水卷材并用,开创进一步改进防水效果的先例,而且在作为建材用的 CR 或 EPR 密封材料上,再用高吸水性的丙烯酸交联体连续成型而制得的高防水性能海绵已经实现规模化生产。由此说明,高吸水性树脂与 EPR 组合并用的高功能化动向已步入发展的康庄大道。由于此动向是赋予橡胶制品不同于以往的性能及功能的例子,因此今后的发展趋势引人注目。

此外,为了改进消防水管内覆胶层耐紫外线、耐臭氧性能,已出现了用 NR 替代 EPR 制造消防水管的趋势。

4 电气、电子和办公机器

由于 EPR 电性能良好,因此它是现在电

线用橡胶绝缘材料中的主要材料,从 EPR 开发时起就已经常使用。

各种橡胶的耐射线性能以 EPR 最好,因此在原子能发电站的反应堆内的电线多使用 EPR。最近日本原子能研究所高崎研究所发现,耐放射性的难燃材料溴化萘嵌戊烯缩合体已实现工业化,并已开始应用于用 EPR 制造的电线、电缆。

此外,有报告称,对超导电缆用绝缘体 EPR 的检测结果显示,当将温度冷却到液氮附近的温度时,EPR 作为绝缘体并不产生裂口。这种在电线、电缆用途方面的新动向引人注目。

EPR 用于办公机器胶辊的最新动向也很引人注目(表 2 略)。送纸胶辊所要求的软质材料,主要用充油量多的降冰片烯 EPDM,由于要降低成本等原因,采用 EPDM 的送纸胶辊在不断增加。除胶辊外,输送带等也有使用 EPDM 的。

从 1994 年 1~9 月胶辊产量与上年同期对比来看,炼钢用、造纸胶辊用的比例与上年相同,办公机器用胶辊为上年的 121.5%,增幅很大。预计在这方面的用量今后将继续增大。

5 树脂改性和 TPO

EPR(通常为不含二烯烃的 EPM)可用来改进聚烯烃树脂的耐冲击性,也可用作应力裂纹的改性材料。1972 年美国借制订安全法规(FMVSS)的机会,开始实施汽车保险杠(缓冲器)树脂化,最初以用 RIM(反应性注射)聚氨酯为主,从 1980 年初用 PP 和 EPM 的复合体 EMPP 开始增多。

由于涂装性的改进以及各种聚烯烃厂家的材料开发技术提高等原因,现在客车大多数用 PP 保险杠。表 3 示出了丰田汽车、日产汽车、本田技研和马自达 4 家公司保险杠中的 PP 材料的消耗量,每月 57.3 万辆汽车耗用 6 730 t PP 树脂。

表 3 汽车保险杠中的 PP 耗量

汽车厂家	汽车月产量/万辆	PP 耗量/t
丰田汽车	23.9	2 890
日产汽车	12.1	1 550
本田技研	10.8	1 120
马自达	10.5	1 170
合计	57.3	6 730

提高保险杠用 PP 的刚度和流动性的“丰田超级烯烃”已开发出来,并进入了实用阶段。此聚合物合金以树脂为海相(连续相),EPR 为岛相(分散相),其微观结构特征表现为形态学逆转,并以纳米级微细树脂结晶相作为增强材料。此合金的组成为:PP 占 60%,EPR 占 30%,其余的 10%由滑石粉和少量 PE 类聚合物组成。

最近的动向是,保险杠的涂饰通过用三氯乙烷脱脂、表面蚀刻、导入便于进行等离子体处理的官能团,以期改进与聚氨酯涂料的粘合性,因保护环境而限制用含卤溶剂,因而不可能像以前那样在涂装前进行预处理,这就要求开发不用三氯乙烷处理而与聚氨酯粘合性好的 PP 保险杠材料。为此,可采取控制 EPR 的相对分子质量、相对分子质量分布以及二烯烃质量分数等方法,或者采用丙烯基改性的 EPR,添加含有羟基等的低相对分子质量聚合物等方法。与汽车用材料的再利用问题相关联,进而期望保险杠材料使用聚烯烃类树脂。此外,EPR 与 PP 的单纯共混物和以动态硫化使 EPR 交联的共混物而制成的烯烃类热塑性弹性体,年需求量为 2 万 t。它还可以取代软质 PVC,用作汽车的顶棚材料、门窗表皮材料和车篷材料,或者用于改进前述 Santoprene 牌 TPO 压缩永久变形大的缺点,以使用来取代硫化橡胶。

6 EPR 新技术动向

烯烃类聚合物聚合的新催化剂——金属茂催化剂(卡米斯基催化剂)值得注意。以线性低密度聚乙烯(LLDPE)为例,与以前的钛

系催化剂比较,新催化剂的特点是:相对分子质量分布窄, α 烯烃与乙烯共聚性高,而且不管相对分子质量分布如何, α 烯烃的组成总是比较均一。与 PP 以前的催化剂相比,能够较容易地控制其等规立构性。

使用金属茂催化剂的聚烯烃类橡胶的实例有道化学公司的 Engage 和埃克森公司的 Exxact。其中道化学的橡胶可用于电线等硫化橡胶制品,代替 PVC、乙烯-醋酸乙烯共聚物,并可用于改进聚烯烃类树脂抗冲击性的材料。另外,正探讨在乙烯/ α 烯烃共聚物中导入二烯烃。在日本国内的聚烯烃厂家,对金属茂催化剂的研究也很活跃。

此外来自美国联合碳化物公司的信息表明,它已确立了气相聚合法生产 EPR 的技术。并可供应粒状产品,借以降低胶料混炼成本。

这些 EPR 及其相关聚合物的制造新动向,也必须加以注意。

7 结语

以上对近年来 EPR 的应用动向进行了探讨。可见 EPR 硫化橡胶及 EPR 改性树脂受汽车部件的影响很大。在汽车部件中,EPR 替代二烯类橡胶的数量将随汽车产量的提高而顺利增长。但由于贸易摩擦、日元升值等,国内汽车生产将走下坡路。另外还对二烯烃类橡胶向 EPR 转变以及保险杠的 PP 化进行了探讨。虽然正在开拓用 EPR 制成的 TPO 代替 PVC 的新用途,但目前汽车部门对 EPR 的需求量大体上达到了极限。

尽管汽车以外的应用领域数量很少,但仍对如办公机器的胶辊、土建领域以及有关海洋方面的应用等进行了探讨,这些领域的应用今后有望进一步发展。另外,伴随新催化剂而出现了新的烯烃类弹性体,这将预示着新的发展前景而引人注目。

译自日本“ポリマーダクジエスト”,
[6],47~57(1995)