

热塑性硫化胶在交通领域中的应用

黄自华, 涂洁, 钟铎均, 王立志
(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:简介热塑性硫化胶(TPV)的结构和性能及其在交通领域中的应用。TPV 具有良好的耐环境、耐油和耐溶剂性能,具有广阔的应用前景。目前 TPV 在弹性轨枕的隔离套靴、绝缘缓冲垫板、减震发泡垫板、地铁弹性垫板、高速车风挡、汽车手刹护套、汽车安全气囊盖、汽车挤出级点火线、汽车挡泥板和防尘罩等领域广泛应用,且效果良好。

关键词:热塑性硫化胶;耐环境性能;耐油性能;耐溶剂性能;交通

中图分类号:TQ334;TQ330.1+2 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)10-0635-05

热塑性硫化胶(TPV)是热塑性弹性体(TPE)的一种,其在高温下能塑化成型、在常温下具有橡胶弹性,兼具热塑性塑料的加工成型特性和硫化胶的弹性性能,因此越来越引起科研工作者的重视。A. M. Gessler^[1]于 20 世纪 60 年代率先采用动态硫化技术制备 TPE,并由 W. K. Fischer 等^[2-6]进一步发展了此项技术。1981 年美国孟山都公司实现了橡胶相全部硫化的动态硫化三元乙丙橡胶(EPDM)/聚丙烯(PP)型 TPV 的工业化生产,商品名为 Santoprene^[7]。TPV 主要种类为 EPDM/PP,其他还包括丁腈橡胶(NBR)/PP、丁基橡胶(IIR)/PP、天然橡胶(NR)/PP、IIR/锦纶、丙烯酸酯类共聚物(ACM)/PP、NBR/聚氯乙烯(PVC)、NBR/锦纶、硅橡胶/锦纶等。EPDM/PP TPV 的国际制造商主要有美国 AES 公司和 TRS 公司、荷兰 DSM 公司和韩国锦湖公司等,其中美国 AES 公司生产的 Santoprene TPV 居领先地位;国内生产 TPV 的厂家大约有几十家,主要有山东道恩北化弹性体材料有限公司、张家港美特高分子材料有限公司和南京金陵奥普特高分子材料有限公司等。本文简要介绍 EPDM/PP TPV 的结构和性能及其在交通领域中的应用。

1 TPV 的结构和性能

TPV 是利用动态全硫化技术制备的具有特

殊结构的高性能 TPE。动态全硫化技术是将低组分的热塑性塑料和高组分的橡胶进行共混,橡胶与交联剂混炼时产生化学交联,同时交联的橡胶在高速混合和高剪切力作用下被破碎成大量的微米级颗粒(粒径小于 2 μm),分散在热塑性塑料基体中,最终形成 TPV^[1-8]。在 TPV 的相态结构中,热塑性塑料为连续相,交联的橡胶粒子为分散相,图 1 为 TPV 的结构示意。橡胶粒子的存在使 TPV 具有优异的高弹性能和低压缩永久变形性能^[9-12],热塑性塑料的存在使 TPV 具有热塑性加工性能。

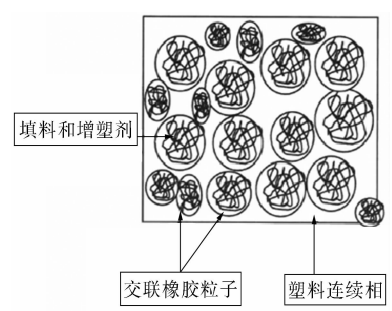


图 1 TPV 的结构示意

TPV 特殊的相态结构赋予了其优异的性能,与热固性橡胶相比具有以下特点:(1)TPV 不需硫化,可直接挤出成型、注射成型、压延成型、吹模成型等^[13-14],简化了热固性橡胶的成型工艺;(2)TPV 具有宽广的性能范围,应用温度在-60~+140℃,硬度范围邵尔 25A~50D^[15];(3)TPV 的耐环境性能相当于 EPDM,耐油和耐溶剂性能接近于氯丁橡胶^[9-12];(4)TPV 可回收利用,且其

作者简介:黄自华(1972—),男,湖北石首人,株洲时代新材料科技股份有限公司高级工程师,学士,主要从事新型弹性体材料应用研究工作。

性能基本保持不变。

2 TPV 在交通领域的应用

随着轨道交通、汽车行业的不断发展以及 TPV 固有优势的不断提高,TPV 在交通领域的应用越来越广泛,本文列举了几个重要的应用场合。

2.1 弹性轨枕的隔离套靴

弹性轨枕的隔离套靴用于隔离轨枕与道床,要求其具有良好的耐磨、绝缘、耐久和高弹性能。制造套靴的传统材料为热固性橡胶,生产工艺需硫化,硫化成型的模具投入大、生产效率低。

采用 EPDM/PP TPV 制作的隔离套靴如图 2 所示。与传统的橡胶套靴相比,TPV 套靴具有优异的耐候和耐臭氧性能、优异的耐疲劳性能、良好的弹性和耐磨、耐介质性能。TPV 隔离套靴可直接注塑成型,生产效率提高 6~8 倍,设备投资少、成本低。此外,TPV 可循环使用,废旧品可回掺再用。

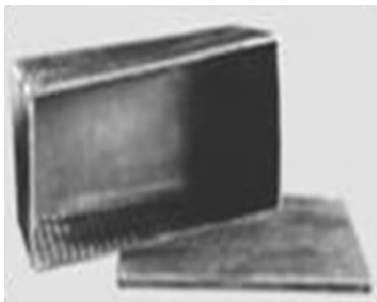


图 2 弹性轨枕的隔离套靴

2.2 绝缘缓冲垫板

铁路轨枕绝缘缓冲垫板安装在钢轨和混凝土轨枕之间,主要起减震和绝缘作用,要求其具有较高的机械强度和韧性,较好的电绝缘性能、耐磨性能和耐温度骤变性能等。TPV 的抗紫外线和耐高温老化性能优异、耐高低温($-60\sim+135\text{ }^{\circ}\text{C}$)性能好、压缩变形性能好,并且其摩擦因数可控,是制作绝缘缓冲垫板的理想材料。目前哈大线和沪宁城际线路已使用由 TPV 生产的绝缘缓冲垫板,如图 3 所示。

2.3 减震发泡垫板

随着铁路设计时速的不断提升,对线路的安全可靠性和列车运行平稳性也提出了更高的要

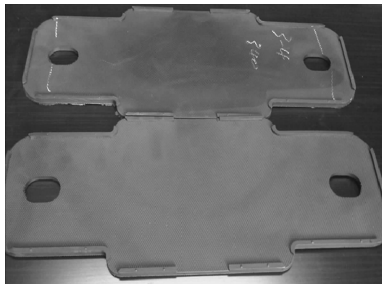


图 3 绝缘缓冲垫板

求,国内外轨道交通线路上以前所采用的由丁苯橡胶或 EPDM 制成的发泡垫板片存在动静刚度较大、成型工艺复杂等缺陷,而 TPV 具有较高的机械强度、较低的压缩永久变形和较好的耐疲劳性能,是制备高速线路用减震发泡垫板的理想材料。图 4 为采用 TPV 生产的减震发泡垫板。

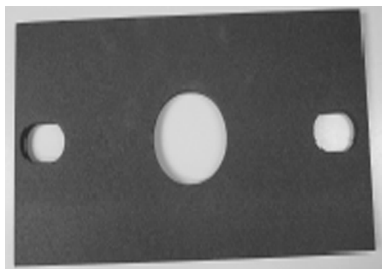


图 4 减震发泡垫板

2.4 地铁弹性垫板

为降低地铁列车运营时产生的高速振动和冲击,保护路基和轨枕,并对信号系统进行电绝缘,地铁线路普遍使用橡胶减震垫片。与普通橡胶垫片相比,TPV 弹性减震垫板具有优异的耐老化、耐疲劳和耐高低温性能,同时具有可回收利用的环保性能。图 5 为采用 TPV 生产的地铁弹性垫板。

2.5 高速车风挡

高速车风挡在高速状态下长期运行,对机械结构可靠性、封闭性、防滑性、非金属材料的阻燃



图 5 地铁弹性垫板

性能和耐老化性能都提出了更高的要求。国外通常采用 EPDM 作为原材料制备风挡,而 TPV 中含有 PP 成分,可改善风挡的机械强度,尤其提高了其抗弯折性能。图 6 为采用 TPV 生产的高速车风挡。



图 6 高速车风挡(照片经过 90°旋转)

2.6 汽车手刹护套

传统的手刹护套材料主要是 PVC 材料,目前已逐渐被 TPV 取代。采用 TPV 生产的手刹护套具有优异的耐老化性能、良好的外观和手感,目前已在上海大众汽车部分车型上得到应用,如图 7 所示。



图 7 汽车手刹护套

2.7 汽车安全气囊盖

聚酯类热塑性弹性体(TPEE)的价格较高,目前只应用于高档轿车的安全气囊盖。TPV 经过改性后,其在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的悬臂梁无缺口冲击试验中无破坏,有望替代 TPEE 用于生产安全气囊盖。目前已有成功使用的先例。采用 TPV 生产的汽车安全气囊盖如图 8 所示。

2.8 汽车挤出级点火线

采用 TPV 生产的阻燃级点火线的阻燃性能达到了美国 ANSI/UL 94—2010《Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances》中的 V-0 级,介



图 8 汽车安全气囊盖

电强度达到了 $18\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$,非阻燃材料的介电强度达到了 $22\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$,完全满足汽车用点火线的耐高压要求;除具有稳定的阻燃性能和耐高电压性能外,其还具有良好的耐老化和耐油性^[16-26]。图 9 为采用 TPV 生产的挤出级点火线。



图 9 汽车挤出级点火线

2.9 汽车防尘罩及通风管

TPV 具有高弹性、较好的耐疲劳和耐油性,可吹塑成型,可用于生产汽车防尘罩和通风管。有试验证实:TPV 能够承受 500 万次屈挠而不破坏,而相同条件下的 NR 只能承受 10 万次左右。TPV 在室温环境中采用黄油浸泡 1 周后,外观未发生明显变化。图 10 为采用 TPV 生产的汽车防尘罩。

2.10 汽车挡泥板

传统的汽车挡泥板采用 PVC 或热固性橡胶



图 10 汽车防尘罩

材料生产,而PVC的耐高低温性能差,热固性橡胶不能回收再利用。挡泥板是汽车配件中易受损部件,需要回收再利用。TPV的加工性能好、可回收再利用,采用其生产的挡泥板低温不碎裂、高温不发粘,且耐候性能好、物理性能优良、制件表面柔和。国内某公司开发的邵尔硬度等级为90A~40D的TPV流动性好,用于生产挡泥板,效果良好。图11为采用TPV生产的汽车挡泥板。



图11 汽车挡泥板

3 展望

目前TPV的品种较少,市场认知度低,应用不及传统热固性橡胶广泛。但随着全球环保意识的不断增强,传统热固性橡胶和PVC存在的局限性日益突出,人们越来越多地关注TPV的应用。TPV作为“第三代”橡胶材料,不仅具有优异的性能,还能够提高生产效率、降低生产成本、保护环境等。总的来说,TPV是有着广阔应用前景的一类新材料。

参考文献:

- [1] Gessler A M, Haslett J W H. Process for Preparing a Vulcanized Blend of Crystalline Polypropylene and Chlorinated Butyl Rubber[P]. USA: USP 3 037 954, 1962-06-05.
- [2] Fischer W K. Dynamically Partially Cured Thermoplastic Blend of Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic[P]. USA: USP 3 806 558, 1974-04-23.
- [3] Coran A Y, Das B, Patel R P. Thermoplastic Vulcanizates of Olefin Rubber and Polyolefin Resin [P]. USA: USP 4 130 535, 1978-12-09.
- [4] Bdou-Sabet S A, Fath M A. Thermoplastic Elastomeric Blends of Olefin Rubber and Polyolefin Resin[P]. USA: USP 4 311 628, 1982-01-19.
- [5] Coran A Y, Patel R P. Rubber-Thermoplastic Compositions. Part I: EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1980, 53(1): 141-151.
- [6] Coran A Y, Patel R P, Williams D. Rubber-Thermoplastic Compositions. Part V: Selecting Polymers for Thermoplastic Vulcanizates [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1982, 55(1): 116-137.
- [7] Choudhury N R, Bhocmick A K. Strength of Thermoplastic Elastomers from Rubber Polyolefin Blends [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(1): 161-167.
- [8] G 霍尔登, N R 莱格, R 夸克, 等. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 153-154.
- [9] Jushik Y, Patel R, Worley D C. High Performance TPVs for Long Term High Temperature Applications [J]. Rubber World, 2004, 231(1): 52-58.
- [10] 田洪池, 伍社毛, 韩吉彬, 等. 动态硫化 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体的老化效应[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(1): 34-38.
- [11] Brain C J, Robert D D, Charles S. High-performance 150 °C Capable TPVs: Long-term Aging Behavior and Processing [J]. Rubber World, 2004, 229(15): 28-43.
- [12] Manchado M A L, Biagiotti J, Kenny J M. Rheological Behavior and Processability of Polypropylene Blends with Rubber Ethylene Propylene Diene Terpolymer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(1): 1-10.
- [13] 田明, 李齐芳, 刘力, 等. 热塑性硫化橡胶的加工与应用[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 54-56.
- [14] 邵毅, 胡宗伟, 赖逸云. 注射成型 EPDM/PP 热塑性硫化橡胶的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(7): 54-56.
- [15] 郝同辉, 蒋涛, 邱丽. 低硬度动态硫化 EPDM/PP TPV 的开发[J]. 弹性体, 2005, 15(4): 10-13.
- [16] 吴建忠, 曾向荣. 天津地铁轨道减振降噪创新技术的开发与应用[J]. 土建技术, 2007, 20(3): 60-63.
- [17] Kokai, Tokkyo Koho. Fire-resistant Polyolefin Compositions and Electric Cables Prepared Therefrom [P]. JPN: JP 10 245 456, 1997-11-11.
- [18] Kokai, Tokkyo Koho. Halogen-free Polyolefin Compositions, Their Manufacture, and Abrasion and Fire-resistant, Flexible and Electrically Insulating Cables Jacketed with Compositions[P]. JPN: JP 11 140 246, 1997-11-11.
- [19] Brzoskouski, Ryszard, Cadeghi, et al. Foamable Thermoplastic Compositions and Manufacture of Molding therefore[P]. Europe: EP 872 516, 1998-10-21.
- [20] Kokai, Tokkyo Koho. Electrically Insulating Ethylene Polymer-based Resin Compositions Containing Halogen-free Fire-proofing Agents and Electric Wires Jacketed with the Composites[P]. JPN: JP 200 160 414, 2001-03-06.
- [21] Kokai, Tokkyo Koho. The Composition of Flame-retardant Elastomer[P]. JPN: JP 200 053 809, 2002-02-22.
- [22] Pal K, Rastogi J N. Development of Halogen-free Flame-retardant Thermoplastic Elastomer Polymer Blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(2): 407-415.
- [23] 苏州特威塑胶有限公司. 无卤阻燃动态硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体[P]. 中国: CN 1546561, 2003-12-17.
- [24] 中国石油化工股份有限公司. 一种增韧阻燃聚丙烯组合物

及其制备方法[P]. 中国:CN 1611537,2005-05-04.

[25] 肖其海,肖德泉.一种低烟无卤膨胀阻燃热塑性弹性体电缆料及其制备方法[P]. 中国:CN 1817956,2006-08-16.

[26] Yu L, Xiao W D. The Effect of Decabromodiphenyl Oxide

and Antimony Trioxide on the Flame Retardation of Ethylene-Propylene-Diene Copolymer/Polypropylene Blends[J]. Polymer Degradation and Stability,2004,86(1):69-73.

收稿日期:2012-05-18

朗盛全球最大三元乙丙橡胶工厂在常州奠基

中图分类号:F276.7;TQ333.4 文献标志码:D

2012年7月5日,朗盛全球最大三元乙丙橡胶(EPDM)工厂在江苏常州破土动工。该工厂总投资2.35亿欧元(约合人民币18.5亿元),是迄今为止朗盛在中国最大的单笔投资项目。

新工厂已取得所有必要的许可证,预计将于2015年建成投产。工厂设计年产能16万t,并创造200个就业岗位。

朗盛继2011年成功收购帝斯曼弹性体业务之后,已经成为全球领先的EPDM供应商。朗盛以Keltan品牌销售各种品级的EPDM产品。未来几年,全球对EPDM的需求预计将以每年超过4%的速度增长,而中国由于汽车和建筑行业的拉动,需求增速将达到8%。在未来数年,中国仍将是全球最大的EPDM进口国。

朗盛集团首席执行官贺德满博士在新工厂奠基仪式上说:“这家世界级工厂将进一步扩大朗盛全球EPDM生产网络,使我们能更快地为当地客户提供高品质产品。该工厂是朗盛在亚洲的第三大橡胶投资项目,将进一步巩固我们作为全球领先的合成橡胶供应商的地位。”

2013年第1季度,朗盛在新加坡裕廊岛新建的世界级丁基橡胶工厂将建成投产。2012年9月11日,朗盛在这座工厂旁边新建一个钕系顺丁橡胶工厂。

新EPDM工厂位于常州滨江工业园区,该园区拥有良好的仓储和装卸设施。园区内一家在建的甲醇制烯烃(MTO)工厂将为朗盛供应主要原材料乙烯和丙烯。MTO工艺是生产乙烯和丙烯的一种新方法,通常这些原材料是由炼油厂生产的。约2000名工人将投入到EPDM工厂建设中。在常州,朗盛已经建立了一个总投资3000万欧元、设计年产能5万t的皮革化学品工厂,预计2013年上半年建成投产。

新EPDM工厂采用Keltan ACE技术实现环

保生产。与传统技术相比,Keltan ACE催化剂技术可以降低生产能耗,并且由于其具有高催化效率,无需进行催化剂萃取。此外,该技术还可以生产充油EPDM和特别高相对分子质量EPDM等新橡胶品级。新工厂将生产10个品级高品质EPDM,以满足中国客户的不同需求。目前,朗盛在荷兰Geleen、德国Marl、美国Orange和巴西Triunfo建立了EPDM生产基地,总年产能高达32万t。朗盛计划到2013年Geleen生产基地一半的产能将采用Keltan ACE技术生产。

EPDM具有密度极低、耐热、抗氧化、耐化学性、耐候、绝缘性能好等特点,主要应用于汽车行业(如车门密封条、雨刮器)。朗盛估计每辆汽车使用近7kg EPDM。EPDM在塑料改性、电缆电线、建筑和石油添加剂等行业也有应用。

自2011年年底开始,朗盛开始商业化生产以生物基乙烯为原料的EPDM,并以“Keltan Eco”品牌进行销售。Braskem S. A.为朗盛供应生物基乙烯。不同于石油基乙烯,Braskem供应的乙烯是从甘蔗中提取乙醇脱水生产的。

中国是朗盛全球发展战略的基石,朗盛预期中国(中国大陆、香港、台湾和澳门)2012年的销售额将超过10亿欧元。朗盛在中国设有10个生产基地和办公室,其13个业务部在中国均开展业务,总员工超过1000名。

2011年,朗盛绿色机动化产品销售达到15亿欧元,占销售总额的17%。朗盛的目标是:到2015年,将这个�数提高80%,达到27亿欧元。

作为全球领先的特殊化学品供应商,朗盛2011年销售总额为87.75亿欧元,在全球拥有约16900名员工,分布在31个国家的48个生产基地。朗盛的核心业务包括开发、生产并销售塑料、橡胶、化学中间体产品和特殊化学品。朗盛已被纳入领先的可持续发展指数道琼斯世界可持续指数(DJSI)和FTSE4Good中。

(本刊编辑部 黄丽萍)