

氯化聚乙烯橡胶的生产和应用概况及发展前景(一)

崔小明, 李明

(中国石化北京燕山石油化工公司研究院, 北京 102500)

摘要:介绍氯化聚乙烯橡胶(CM)的特点、生产方法、生产和应用状况及发展前景。CM的主要工业化生产方法是水相悬浮氯化法。我国CM的生产技术已达到国际先进水平,年产量约2万t。国产CM应用领域广泛,潜在市场大。扩大生产规模和出口量,提高原材料高密度聚乙烯质量等是加快我国CM发展的前提。

关键词:氯化聚乙烯橡胶;高密度聚乙烯;水相悬浮氯化法;电线电缆

氯化聚乙烯是由聚乙烯(PE)经氯取代反应制得的一种重要的高分子材料,也可视为乙烯、氯乙烯和1,2-二氯乙烯的三元共聚物。根据其性质和用途,可分为树脂型产品(CPE)和橡胶型产品(CM)两大类。CPE具有较高的相对分子质量、强度、熔融温度和塑化温度,主要用做通用树脂聚氯乙烯(PVC)、ABS、聚丙烯(PP)、PE等的耐候性、抗冲击性改性剂;而CM具有适中的强度和柔软性及较低的熔融粘度和塑化温度,主要是作为特种橡胶使用。

CM是一种环保特种橡胶,具有优良的耐寒、耐老化、耐臭氧、耐油、耐燃性能。在150℃下,其耐老化性能优于氯醚橡胶(ECO)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)和氯磺化聚乙烯橡胶(CSM),在许多场合下可以替代CR和CSM等使用。它能耐大多数腐蚀性介质,如高浓度的无机酸、碱和盐,但不耐强氧化剂和溶剂化作用的介质,如高浓度的硝酸、铬酸、高氯酸和有机胺等。正是由于CM一系列优异的特性,使得其在汽车配件、耐酸胶管、防水卷材、电线电缆、海绵制品、密封件、阻燃输送带以及V带等制品中广泛应用,开发利用前景广阔。

1 CM的性能及用途

CM是由高密度聚乙烯(HDPE)经无规氯化

而成的一种合成材料,其外观为白色粉末或塑化颗粒或呈片状,氯质量分数为25%~42%,平均相对分子质量为 $1.0 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^4$,密度为 $1.1 \sim 1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,门尼粘度[ML(1+4)121℃]为30~85,结晶度为0~1%,玻璃化转变温度为 $-30 \sim -50 \text{ }^\circ\text{C}$,在 $-30 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下可长期使用,未加阻燃剂时的氧指数为24%~29%,体积电阻为 $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,可溶于二氯丁烷、四氯化碳、甲苯和环己烷等溶剂。

CM的分子结构具有以下特点。

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

(2)CM的氯含量、结晶度、相对分子质量是影响其性能的重要因素。氯元素具有很强的极性,引入非极性的PE碳链后会大幅度地改变与共轭双键连接的碳-碳键的稳定性,从而使非极性PE的物理性能发生较大的变化。通常情况下,在一定范围内改变氯含量时,聚合物的性质也会相应地发生变化。当氯含量低于15%时,氯化聚乙烯基本上保持PE树脂的性质;当氯含量为16%~24%时,氯化聚乙烯具有热塑性弹性体的性质;当氯含量在25%~46%范围时,氯化聚乙烯成为橡胶弹性体;当氯含量在49%~55%范围

内,氯化聚乙烯类似皮革状弹性的硬性聚合物;当氯含量大于55%时,氯化聚乙烯将呈现出类似PVC的性质,为刚性材料。在氯含量一定的条件下,氯元素在PE碳链上分布相对均匀的话,就成为非结晶CM。对不同的CM来讲,氯原子在大分子链上不同的分布会使物理性能和加工性能发生很大的变化,这主要是因为极性氯原子造成PE结晶态破坏。未被氯化的PE具有规整的结构和较高的结晶态,一般结晶度大于80%。经过氯化后,氯原子在大分子链上呈现无规分布,但相对比较均匀,这时聚合物结晶态和规整结构完全变为非结晶态,氯原子在大分子链上分布不均匀,聚合物就会出现残留结晶和高残留结晶2种状态。当残留结晶度较低时,CM将会部分地保留PE的性质,且弹性和热稳定性降低;若残留结晶度较高,CM则更多地显示出PE的性质,成为半刚性材料,失去弹性。非结晶态CM具有典型的橡胶弹性体的性质,柔韧性好,塑化温度低,适合采用通用橡胶加工设备和工艺进行加工,但必须经过硫化工艺。但对部分残留结晶CM,其柔性较差,塑化温度高,一般需采用塑料或高温加工工艺才能够成型,强度较高,适用于辐射交联或非交联制品。CM与所有高分子材料相同,其性能受相对分子质量及其分布的影响明显。相对分子质量较大的CM及其硫化胶的强度较高,熔融粘度也较大,加工成型较困难;相对分子质量较小的CM熔融粘度低,加工流动性好,制品外观漂亮,但强度相对较低。CM的相对分子质量分布一般呈正态分布,对称性对其物理性能影响不大,但对加工性能有较大的影响。当CM相对分子质量分布较宽时,其性能特点如下:①在低剪切下粘度高,在高剪切下粘度低;②混炼加工性能较好;③硫化胶的弹性、定伸应力、拉伸强度较低。当相对分子质量的分布较窄时,其性能正好相反。当相对分子质量分布不对称或呈多峰形时,情况相对复杂,要视具体情况经过试验判断。

(3)HDPE是高结晶度的聚合物,经氯化后其结晶性将会受到破坏。如果氯化后氯原子在分子链上分布比较均匀,所得到的CM的残余结晶度就低,分子主链就柔软,CM的弹性也越

显著。

(4)CM分子链中既含有极性链段(氯乙烯链段、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较好。

CM与三元乙丙橡胶(EPDM)、天然橡胶(NR)、异戊橡胶(IR)、丁苯橡胶(SBR)、NBR、聚氨酯(PU)等有良好的相容性,并用CM可提高各类橡胶的加工性能及物理性能。并用胶可用于电线、软管、密封材料、垫圈及阻燃输送带等的制造。以CM为主体材料制得的硫化胶的耐磨性能、介电性能、耐热性能、耐老化性能、耐油性能等均比CR好,与EPDM,NR,IR和NBR相近,但成本低于CR和NR。

在胶管方面,由于CM既耐石油基液压油又耐不燃性磷酸酯液压油,兼具NBR耐油性(耐石油基液压油但不耐磷酸酯液压油)和EPDM耐油性(耐磷酸酯液压油但不耐石油基液压油)的特点,因此近年来在胶管工业中的应用得到快速发展。同时由于CM具有优良的耐热性,也开始用于代替价格较高的CSM、乙烯-丙烯酸酯橡胶和ECO,用于生产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,可以生产矿用胶管。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并用部分CM,不仅能够改善胶料的加工性能(不易焦化,挤出速度快),而且可以降低成本。

CM具有优良的阻燃性,且随着氯含量的增大阻燃性提高。通过适当的阻燃剂配合,CM的氧指数可以达到40以上;CM与部分二烯烃橡胶并用,氧指数仍可达到30~35。在普通V带的压缩胶中并用CM,可增加V带的横向刚度,V带运转中滑移小,可克服带体弯曲变形过大而造成早期局部磨损的现象;在包布擦胶中并用CM,可以提高V带的耐老化性能,延长V带的使用寿命。

CM作为特种橡胶可分为硫化或非硫化2种类型。非硫化的CM性能比通用橡胶好,成型方便,可制成磁性橡胶、衬里、防水卷材、绝缘层或裸紫铜线的包覆层,其用途十分广泛。

2 CM的生产方法

目前,氯化聚乙烯的生产方法主要有溶剂法、水相悬浮氯化法、盐酸相悬浮氯化法和固相氯化法4种。其中工业生产方法主要采用的是水相悬浮氯化法。

2.1 溶剂氯化法

溶剂氯化法是工业上生产氯化聚乙烯的最早方法,由英国ICI化学公司于1938年研发成功。它是在一定压力和温度下,将粉状PE溶解于有机溶剂(如四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯等)中,形成均相溶液,然后在引发剂(如过氧化苯甲酰等)的作用下通入氯气进行反应至终点,再利用萃取方法回收溶剂,经水洗、干燥等工艺得成品CM。该法的优点是工艺条件温和,操作工艺成熟,氯化反应容易控制,产品性能稳定,但装置规模小,溶剂回收困难,且有机氯溶剂污染性较大,成本高,产品的强度低。所以此法主要用来生产某些特殊用途的CM(如涂料、粘合剂用CM)。

2.2 水相悬浮氯化法

水相悬浮氯化法由德国赫斯特公司于1960年首先开发成功,它是在PE质量分数为5%~20%、氯化铵(或硫酸)质量分数为6%~8%的水悬浮液或氯化钙质量分数为0.5%~2.0%的悬浮液中进行氯化反应,当氯化反应到所要求的氯含量后,停止通氯,经离心或过滤分离得到氯化聚乙烯产品。氯化过程中通常加入溶胀剂(如二甲基亚砷、氯代烃)、防粘剂(如丙烯酸水溶液、硅酸或聚氯乙烯粉末等)、分散剂(如环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物或聚氧乙烯山梨醇单油酸酯、马来酸-甲基乙烯酯聚合物或磺化苯乙烯共聚物、十二烷基硫酸钠、多氯烷基磺酸钠、聚乙二醇胺等)、引发剂(如偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过硫酸钠或过硫酸钾等)、消泡剂(非离子表面活性剂)和防静电剂(季铵盐类)。为了防止颗粒附聚、氯化不均匀,有时可采用二步法进行氯化,第一步在低于HDPE软化点(110℃)的温度下氯化,当氯含量达到10%~20%时,在140℃进行第二步氯化。水相悬浮法是目前国内外生产氯化聚乙烯的主要方法,具有操作平稳、氯气利用率高、产品含量

稳定、后处理容易、对设备要求较低、生产成本低、产品质量好、适用于大规模生产的优点,不足之处是由于用水作为氯化介质,副产的大量稀盐酸回收利用困难,只能用碱或石灰等中和后排放,既浪费了资源,又增加了生产成本;另外该工艺废水排放量大,设备腐蚀严重,且产品易变色。

2.3 盐酸相悬浮氯化法

盐酸相悬浮氯化法是水相悬浮氯化法的一种改进工艺,由德国赫斯特公司开发成功。将PE在配料槽中用20%左右的盐酸将PE配制成盐酸相悬浮液,悬浮液进入氯化釜。在冷却/加热系统精确控制下,按预定的程序通入液氯进行氯化反应,待氯化反应完成后,用平面转盘真空过滤机连续脱酸,洗涤出料,脱出的25%盐酸一部分循环,另一部分可作为商品出售。脱酸后的湿料连续进入哈氏合金螺杆筛网离心机,经干燥等工序处理后得成品。

与一般水相法悬浮氯化法相比,该法省去了水洗和碱洗两道工序,节能效果显著,所得产品白度高,颗粒均匀,含氯量均匀,不含盐;由于采用特殊的通氯方式,完全避免了氯气对搪瓷反应釜的气蚀现象,从而使反应釜的使用寿命大大延长;能回收25%的副产品盐酸,废水排放量少。不足之处是对后处理设备的要求高,投资也较大。盐酸相悬浮氯化法是目前世界上氯化聚乙烯生产最先进的工艺,我国山东维坊亚星集团有限公司已经引进这项技术进行生产。

2.4 固相氯化法

固相氯化法用氯气或氯和氮的混合气作氯化剂对HDPE进行氯化,采用季铵盐类防静电剂。HDPE首先在高于110℃的温度下进行氯化,然后在110~140℃的温度下继续氯化到要求的氯含量。固相氯化工艺是在干燥的反应体系中进行的,因此设备腐蚀性小,后处理工艺相对简单,并且此氯化工艺既适用于氯化HDPE,同时也适用于氯化低密度聚乙烯(LDPE),只是在氯化LDPE时须将LDPE进行特殊处理,使它变成溶胀状态后才能氯化。因此,固相氯化法已经成为当前国内外PE氯化生产技术发展的方向。该工艺又可

分为搅拌床和流化床 2 种形式工艺。

2.4.1 搅拌床固相氯化工艺

搅拌床固相氯化工艺是将 HDPE 粉末投入搅拌式反应釜中,在搅拌状态下通入氯气,获得含氯量不等的产品。与溶剂氯化法和水相悬浮氯化法工艺相比,该工艺几乎没有环境污染,并且工艺简单,投资成本较低。不足之处是不容易扩大生产能力;氯化时必须添加隔离剂,且隔离剂部分留在产品中,使产品使用范围变小,并且有时还需要将产品与隔离剂进行分离;只能间歇式生产,不能实现连续化生产;HDPE 粉与氯气接触不均匀、不充分,传热、传质受到限制,操作时一旦不慎,就容易产生粘结、焦化。

2.4.2 沸腾床固相氯化工艺

沸腾床固相氯化工艺是在沸腾床反应器中使 HDPE 固体颗粒悬浮于氯气流之中,在一定温度和引发剂存在的条件下,HDPE 发生氯化反应

生成氯化聚乙烯。此氯化工艺可根据用户的需求,生产不同氯化程度、不同粘度指标的氯化聚乙烯产品。该氯化工艺克服了溶剂氯化法、水相悬浮氯化法、搅拌床固相氯化工艺的不足,是 PE 氯化(尤其是 HDPE 氯化)的最佳工艺选择。该工艺有以下优点:(1)避免了溶剂氯化法中溶剂四氯化碳等的污染以及溶剂的回收,避免了水相悬浮氯化法稀盐酸的污染,可将副产物氯化氢制成合格的盐酸出售,相对降低了生产成本;(2)氯气和 PE 充分接触,反应均匀,传质、传热速度快;(3)工艺简单,投资少,尤其是扩大生产能力相当容易,增大沸腾床氯化反应器直径就可以了,而且生产能力越大,投资少的优势越明显;(4)可以间歇生产,也可以连续化生产。但该工艺反应热的导出和氯化产物中氯分布的均匀性以及生产规模放大问题还没有得到很好的解决,有待于进一步研究。

(未完待续)

成山集团减持合资公司股权 淡出轮胎产业链

在与美国固铂轮胎与橡胶公司(简称固铂轮胎)合作 4 年之后,国内最大的轮胎生产商之一成山集团减持其所持有的合资公司股权。据悉,固铂轮胎正在收购成山集团持有的固铂成山(山东)有限公司(简称固铂成山)14%的股权,股权转让价格为 1790 万美元,由此将使其持股比例上升至 65%,而成山集团的持股比例则将下降至 35%。

2009 年 8 月,成山集团已将旗下的山东成山轮胎股份有限公司(简称成山股份)清算注销,其目前持有的固铂成山股权即是其全部轮胎业资产。随着此次减持行为的实施,轮胎业务在成山集团中所占的比重日渐下降。

这次股权转让源于成山集团与固铂轮胎在 2006 年合资时的协议。当年,固铂轮胎以 7500

万美元出资额与成山集团组建了固铂成山和荣成成山钢帘线有限公司(简称成山钢帘线),其持股比例分别为 51%和 25%。此次交易还包含成山集团的卖出权——成山集团有权在 2009 年 1 月 1 日~2011 年 12 月 31 日向固铂轮胎出售剩余的 49%股权。2009 年,成山集团决定出售固铂成山 14%的股权。固铂成山成立后保持着快速发展势头,并从 2009 年年初启动了总投资 20 亿元的 1000 万套半钢子午线轮胎项目。有分析人士认为,成山集团减持合资公司股权可能与美国的轮胎特保案有关。2009 年 9 月底特保措施实施之后,固铂成山对美轮胎出口量由原来的每月 10 万余条骤降至不足 1 万条,其新建的 1000 万套半钢子午线轮胎项目也受到很大冲击。据悉,除了固铂轮胎而外,成山集团还参股安赛尔米塔尔荣成钢帘线有限公司、老挝泰华橡胶有限公司。这 2 个企业属于轮胎的上游产业,成山集团都只是小股东。其中,安赛尔米塔尔荣成钢帘线有限公司的前身为成山钢帘线,安赛尔米塔尔集团 2007 年收购了其 90%股权,成山集团目前仅持有其 10%股权。

阿 枫