

氯磺化聚乙烯橡胶的生产与应用

张 晓

1 概述

氯磺化聚乙烯(简称 CSM)是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯经过氯化 and 氯磺化反应制得的一种特种橡胶。分子量一般在 20000~30000 之间,CSM 具有独特的综合性能,具有良好的着色性、耐油、耐热、抗氧化性、耐候性、耐腐蚀性、阻燃性、耐磨性和韧性,因而用途广泛。

2 生产现状

CSM 最早是由美国杜邦公司于 1952 年开发成功的,20 世纪 80 年代,日本电化公司和东曹公司相继建设生产装置,目前世界仅有美国、日本、俄罗斯和中国等少数国家建有 CSM 装置,其中美国杜邦公司是世界最大的 CSM 制造商,其 CSM 商品名为 HyPalon(海帕隆),畅销国际市场,我国市场上也主要是杜邦公司的产品。全球每年总生产能力约为 7.5 万 t,产量接近生产能力。目前国内生产厂家主要有中石油吉林化学工业公司、湖南益阳化工一厂、安徽化工研究院试验厂、湖南洪江市化工厂、武进第二化工厂、浙江建德农药厂、潍坊亚星化工股份有限公司等,年生产能力约为 6000t。尽管 CSM 属于小吨位橡胶品种,但是性能优越,发展前景看好,国内数家企业正计划扩建或新建该项目。

CSM 生产工艺与其他氯化高聚物相似,主要有两条路线,分别为溶液法和固相法。

溶液法是其中比较成熟和常用的工艺路线。传统溶液法是以四氯化碳为溶剂,在溶剂接近沸腾温度下,将氯气和二氧化硫混合气体不停鼓入均相聚乙烯溶液中去,反应持续氯、硫含量达到标准后停止反应。该法缺点是聚乙烯最高允许浓度仅为 4%~5%,溶剂消耗量大、能耗高,目前国外已经不再采用,而采用磺酰氯为氯磺化剂,在吡

啉、喹啉等存在下,使磺酰氯与溶解于有机溶剂中的聚乙烯进行氯磺化反应得到,该法反应简单,聚乙烯浓度可以提高到 15%,反应时间短,单位产量大,因此成为国内外主要工业化方法。溶液法的关键在于溶剂选择,与大多数氯化高聚物一样,传统多采用四氯化碳作溶剂,因《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》规定要加强对四氯化碳的控制,因此 20 世纪 90 年代 CSM 合成技术中最大技术课题是采取不破坏臭氧层的新型非四氯化碳溶剂替代四氯化碳,国外主要生产商已经有效地解决了这个问题。由于企业竞争,国外对使用溶剂的具体组成比较保密。据文献与资料报道,美国杜邦公司开发出在加压情况下,将聚乙烯溶解于二氯甲烷和一氟三氯甲烷混合溶剂进行氯磺化的工艺;日本东曹公司以乙醇和氯仿作为溶剂制造 CSM,该公司还有专利表明使用卤代乙烷如 1,1,2-三氯乙烷、二氯乙烷、1,1,2-三氯-1-氟乙烷、1,2,2-三氯-1,1-二氟乙烷等,代替四氯化碳作溶剂制备 CSM。1995 年前后,国外主要公司均采用新型溶剂替代四氯化碳作溶剂生产 CSM,产品物性及与生胶实用掺合的结果几乎没有受到更换溶剂的影响。溶液法的后处理采用水蒸汽蒸馏法或者转鼓干燥法。水蒸汽蒸馏法是在加有稳定剂的反应溶液中鼓入过热蒸汽,脱除溶剂后,分离出聚合物;转鼓干燥法,即在双鼓式干燥器上直接蒸发反应溶剂,使 CSM 以片状胶膜形式析出,然后成条、切块。

尽管使用磺酰氯为氯磺化剂生产 CSM 可以提高原料浓度,但是溶剂使用量仍然很大,为了克服溶液法溶剂用量大、后处理困难和能耗高等缺点,国内外进行了大量固相法生产 CSM 的研究。美国固特里奇公司采用高密度聚乙烯粉末和二氧化硫组成的流化床,使聚乙烯与氯气和二氧

化硫气体反应,该公司资料报道,采用 β -铝钠与高密度聚乙烯粉末在玻璃流化床内混合后,用氮气保护,升高温度使固体物料处于沸腾状态,然后通过磺酰氯气体反应得到 CSM;美国杜邦公司则开发出在干燥工艺条件下,非晶相氯化聚乙烯为原料,在紫外线下,与氯气和二氧化硫气体反应,反应后 CSM 不需溶剂稀释的固相法工艺。北京化工大学也对固相法合成 CSM 进行了大量研究。固相法尽管能耗低,比较环保,但是由于反应温度较高,反应热不易带走,导致物料粘稠,粘接在反应器壁上,产品容易接焦,质量差,因此在工业化生产中还有很多亟待解决的问题。

水相法是目前合成许多氯化高聚合物的最环保清洁工艺,如氯化石蜡、氯化橡胶、氯化聚乙烯、氯化聚氯乙烯、氯化聚丙烯都已经成功开发出工业化水相法工艺,而关于水相法合成氯磺化聚乙烯的报道则比较少。

3 配方与加工

CSM 作为一种具有特殊结构和性能的橡胶,在电线电缆、防水卷材、汽车工业等领域得到广泛易用。CSM 物理性能按所用原料的种类、引入氯和磺酰基的量而有所差异,市场上 CSM 一般含氯量在 25%~45%,硫含量 1%左右,可以根据制品的用途加以选择。一般氯含量 35%左右的产品,具有较低的粘度,适用于各种模制品、电线、胶管、密封材料、衬里等;含氯量 43%,具有热塑性好、耐油性、耐化学品性、阻燃性比较好,主要用于涂料、胶布和胶管;含氯量在 30%左右,耐寒、耐热性和弹性比较好,主要用于各种模制品;含氯量在 25%左右,柔软性和溶解性好,适用作涂料和胶布等。

CSM 的物理性能和各种老化性能与添加助剂种类和用量有关,其中硫化体系对其性能影响较大。CSM 的硫化体系种类繁多,具有代表性的有:

通用制品金属氧化物的配方,如氧化镁硫化体系(用于白色和有色制品,着色性能好,不耐水)、氧化镁/多元醇硫化体系(适用白色或有色制品,耐水油性差)、一氧化铅硫化体系(黑色制品专用配方,耐水和化学性能优越)、一氧化铅/氧化镁硫化体系(黑色产品专用,耐热和耐油性能好)、三

碱式马来酸铅硫化体系(电绝缘性、耐老化性、加工性好);特种制品用特殊配方,如环氧树脂硫化体系(耐水、化学品和氧化性好,与金属有极强的粘接性)、过氧化物硫化体系(压缩永久变形优异,耐热和油性能好)、马来酸酐缩亚胺硫化体系(拉伸强度好,耐热和油性能优异)。常用的氧化镁硫化体系适用于浅色 CSM 制品的配合,但是硫化胶的耐水性比较差,为了改善这一缺陷,采用水化碳酸氢氧化镁铝类硫化剂有一定效果,虽然没有达到一氧化铅硫化体系的那种防水效果,但是能够符合浅色橡胶制品的要求。为了扩展 CSM 的性能和用途,国外对其硫化剂的研究较多,如日本开发的三硫氢基吡嗪作为硫化剂制备耐焦烧、耐褪色、耐沾污的 CSM 海绵;以苯撑二马来酰亚胺、碱土金属(氢)氧化物、氨水、二硫代氨基甲酸镍作为 CSM 复合硫化体系制备硫化胶,具有良好的回弹性、拉伸强度和耐臭氧性;将氢氧化镁添加到噻二唑硫化体系中,可以明显提高胶料的抗焦烧稳定性并改变硫化体系硫化速度;美国开发的新型过氧化物硫化剂 F,比其他有机过氧化物的交联效率高,具有气味小,使用经济、操作安全、焦烧时间长等优点。

CSM 最常用的补强剂是炭黑,含细粒子炭黑硫化胶的物理强度大,但是操作安全性、胶料流动性特性、硫化胶回弹性等性能比较差,因此一般 CSM 使用软质炭黑,如快压出炉黑、半补强炉黑、细粒子热裂炭黑等。CSM 用于制造浅色和彩色橡胶制品,除白炭黑之外,其他无机填充剂具有补强性的很少,大多作为填充剂使用,如碳酸钙、钛白粉等可以使 CSM 亲和性优良、喷霜少、耐热性、透明性良好,是 CSM 重要的填充剂。

CSM 纯胶配合硫化胶硬度要比氯丁橡胶、天然橡胶等二烯类橡胶高,因此要获得同硬度的硫化胶,需要多添加软化剂,一般使用价格较低、相容性好的芳族软化剂;但是对于要求低温性能好的制品或彩色制品,使用酯类增塑剂比较理想;对于要求耐热的橡胶制品,使用高分子量酯类和氯化石蜡比较适宜。

CSM 分子中含有的产生老化的活性点很少,因此不添加防老剂也可以获得相当好的耐老化性能,但是为了得到更优异的耐热、耐候性,一般要添加防老剂,通常可以选用的防老剂有防老剂

NBC(二丁基二硫代氨基甲酸镍)、防老剂 300 [(4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)]等。

为了防止 CSM 加工时胶料出现粘辊现象,一般可以添加微晶蜡、低分子量聚乙烯、聚乙二醇、硬脂酸、聚丁二烯和脂肪酸酯等。CSM 是一种难以加工的合成橡胶,混炼胶在焦烧、粘辊及污染模具等方面都存在很多问题,特别是焦烧问题,不仅受温度影响,而且湿度也会促进其早期交联,因此贮存混炼胶的时候一定要特别注意温度和湿度,另外 CSM 在硫化特别是注射成型等高温硫化过程中,会污染和腐蚀模具及产生游离氯和二氧化硫,这些都应特别引起注意。

4 应用与市场

据不完全统计,目前国内 CSM 年消费量约为 8000t,其中 80%用于防腐涂层,其余小部分用于电线电缆、覆盖材料等。

以 CSM 为基础材料制备的防腐涂料用途非常广泛,可以用作工业池、槽、水库衬胶和屋面防水卷材。CSM 通常以未硫化胶卷材形式使用,在施工现场粘合。在屋面防水卷材方面,CSM 可以与乙丙橡胶、改性沥青相媲美,作为性能优异的防水卷材和池槽内衬等,还适用于室内外的化工设备、钢架、桥架等钢铁设施 and 水泥建筑物及其构件表面的防腐、防水、防渗工程的涂装,能够满足石油化工、冶金建材等工矿企业冷却塔施工时随翻模板随涂刷的要求。由于 CSM 具有耐候、耐臭氧、耐腐蚀、阻燃等多种优异性能,需求量以较快速度增长,预计 2005 年该领域将消耗 CSM 约 0.8 万 t。

CSM 是多种电线电缆的理想材料,它比氯丁橡胶具有更好的耐热性。在某些电线电缆应用中已经取代氯丁胶,用乙丙橡胶和 CSM 做护套的电缆能满足 IEEE(电子电气工程师协会)标准要求,已被用于核电站中。PVC 与 CSM 共硫化制造耐天候或高温蠕变性优异的热塑性橡胶。CSM 薄膜与电解铁箔压制成电磁屏蔽膜。目前我国 CSM 在电绝缘材料方面的应用刚刚起步,随着应用不断开发,预计 2005 年电绝缘材料领域将消耗 CSM 约 0.15 万 t。

在国外,CSM 广泛应用于汽车工业,而目前我国在这方面的应用几乎是空白。CSM 在汽车

上主要用于空调、输液系统、排气控制、燃料管路和真空调节系统上的胶管,另外还可用作火花塞帽和点火线、火花塞套管、汽车密封条、拖车篷布、软管和驾驶盘底漆,汽车轮胎上的白色圈环和软木混合制成的汽车引擎垫圈等用途。我国汽车工业是国家支柱企业,随着我国汽车工业零配件的国产化进程的日益加快,CSM 在汽车工业中的潜在消费量巨大,预计 2005 年 CSM 在汽车工业中的潜在需求量最少在 0.3 万 t 以上。

其他方面,CSM 可以用作辊筒表层,良好的辊筒橡胶层必须在各种温度下能够抵抗各种化学物质及溶剂,并能与金属良好密接同时保持良好弹性及耐磨性;CSM 可以制备多种色彩鲜艳的橡胶圈带;由 CSM 制备的涂料,可以涂覆在织物、隔膜、手套和衣服等表面;CSM 可以用于高腐蚀性化工产品的运输胶管,如运输硫酸、铬酸等,耐腐蚀远远超过其他胶管;CSM 可以用作建筑用填缝剂、PU 发泡的表层绝缘材料、发泡制品、鞋跟鞋底等。此外,CSM 还可以与其他橡胶共混改性,如与氟橡胶、二元或三元乙丙橡胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物、异丙基乙酸酯-乙烯基乙酸酯等共混改性。

预计 2005 年,我国 CSM 的总需求量将达到 1.3 万 t 左右,目前国内生产能力不能满足市场需求,因此氯磺化聚乙烯发展前景广阔。

5 建议

我国 CSM 生产水平和产品质量与国外相比差距很大,目前国内生产企业尚使用污染环境的四氯化碳溶液法生产,因此今后国内一定要加快非溶剂法合成 CSM 的研究工作,可以借鉴其他氯化高聚物的非四氯化碳溶剂研究与开发经验,加快环保工艺的研究与开发,即使采取新型溶剂法生产也要注意溶剂的回收与残留问题。

另外我国 CSM 差距更大的在于应用方面,目前国内产品牌号主要用于防腐涂料方面,只有少量应用于电线和电缆行业。但是国内不能因为有些产品产量低、质量差,而放松对其应用技术的研究开发,尤其要加大在汽车领域上的应用开发力度,在产品品牌上做到系列化、专用化、精细化、高纯化。