氯化聚乙烯的性能 配合 并用及应用

刘爱堂
(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳　712023)

摘要: 氯化聚乙烯是卤类橡胶中最具发展前途的胶种之一。文章从氯含量、氯的分布及结晶性、相对分子质量及其分布三个方面, 阐述了对氯化聚乙烯性能的影响。又以硫化体系、补强剂、填充剂、增塑剂、稳定剂和防老剂的使用, 论述了氯化聚乙烯的配合。作者还就氯化聚乙烯与其他 6种橡胶的并用, 以及其应用领域作了介绍。

关键词: 氯化聚乙烯; 性能; 配合; 并用; 应用

氯化聚乙烯 (CM)是通过聚乙烯的氯取代反应制得的高分子聚合物, 当氯含量在 25% ~46% 的范围时, 就成为橡胶状弹性体。

CM是卤类橡胶中最具发展前途的胶种之一。因其具有耐候、耐臭氧、耐化学药品、耐屈挠、耐热氧老化、阻燃、环保等一系列优良的特性, 所以作为一种新型的特种橡胶在汽车配件、耐酸胶管、防水卷材、电线电缆、海绵、密封件、阻燃输送带、三角带等制品中获得了广泛地应用。

1　CM的基本结构和性能

CM生胶的基本结构如下图所示, 其性能见表 1。

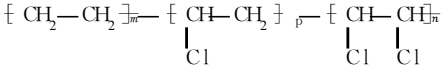

表 1　CM生胶的主要技术指标

项　目	性能
氯质量分数 /%	25 ~42
相对密度 /(g cm³)	1. 1 ~1. 2
门尼粘度[ML(1+4)121℃]	30 ~85
结晶度 /%	0 ~1
玻璃化转变温度 /℃	-30 ~50
使用温度范围 /℃	-30 ~120(长期)、150(短期)
氧指数 /%	24 ~29(未加阻燃剂)
体积电组 /(Ω· cm)	$10^{12} \sim 10^{14}$
溶解性	可溶于二氯丁烷、四氯化碳、甲苯等
平均相对分子质量 /万	10 ~16
形状	白色粉末或塑化颗粒、片状

从表 1可以看出, CM的氯含量、结晶度、相对分子质量不仅是生胶的主要技术指标, 也是影响其性能的重要因素。通常, 在一定范围内改变氯含量时, 其聚合物的性质也会相应地发生变化。

1. 1　氯含量对 CM性能的影响

氯元素具有很强的极性, 引入到非极性的 $CH_2-CH_2-CH_2$ 后, 会大幅度地改变以共轭双键连接的 —C—C—键的稳定性, 从而使非极性的聚乙烯物性发生较大的变化 (见表 2)。

表 2　氯含量对 CM性能的影响

氯含量 /%	性　能
15以下	基本上保持聚乙烯树脂的性质
16 ~24	具有热塑性弹性体的性质
25 ~46	将成为橡胶状弹性体
49 ~55	类似于皮革状弹性的硬性聚合物
55以上	将呈现出类似于 PVC的性质

1. 2　氯的分布及结晶性对 CM性能的影响

对不同型号的 CM来讲, 氯原子在大分子链上不同的分布会使物性和加工性能发生很大的变化。未被氯化的聚乙烯具有规整的结构和较高的结晶态, 但通过氯化后其氯原子在大分子链上呈无规则分布, 这时聚乙烯结晶态和规整结构完全变为非结晶态。

作为非结晶态的 CM, 不仅具有典型的橡胶弹性体的性质, 而且柔韧性好、塑化温度低, 适合采用通用橡胶加工设备和工艺进行加工。

1. 3　相对分子质量及其分布对 CM性能的影响

CM橡胶与所有高分子材料一样, 相对分子质量及其分布的影响较为明显。相对分子质量较大的 CM, 则生胶和硫化胶的机械强度较高, 但粘度亦增加, 对加工成型会造成一定的难度; 若相对分子质量较小、粘度低的话, 加工流动性就好, 制品外观质量漂亮, 但机械强度相对会降低。

其次, 当 CM相对分子质量较宽时, 对其性能

的影响有以下几点:(1)在低剪切下粘度高,但在高剪切下粘度低;(2)混炼加工性能有所改善;(3)硫化胶的弹性、定伸应力、拉伸强度均有所下降。

若相对分子质量分布窄的话,则会产生相反的影响。

2 CM的配合

CM与其他橡胶一样,其胶料或制品也是通过在生胶中加入硫化剂、促进剂、补强填充剂、增塑剂、稳定剂、防老剂等配合剂加工而成的。

2.1 硫化体系

由于 CM是一种饱和、无规结构的弹性体,不含有双键,且与碳原子结合的氯原子又有很好的化学稳定性,所以适用于 CM的硫化体系较少。目前,常用的主要有:有机过氧化物、硫脲和噻唑衍生物三个硫化体系。

有机过氧化物是 CM有效的硫化剂。其主要特点在于:(1)硫化胶的耐热老化性能好(150℃下使用),压缩永久变形低,耐油性能优良;(2)与助交联剂并用,硫化胶的拉伸强度会显著提高,永久变形将会减小,但伸长率和撕裂强度会降低。

作为有机过氧化物,可使用的有:1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过苯甲酸酯、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、1,4-(双叔丁基过氧化异丙基)苯、二叔丁基过氧化物。当使用过氧化二异丙苯(DCP)时,用量一般在 2.7~5.4份的范围内;若用 1,4-(双叔丁基过氧化异丙基)苯(BP-PB)的话,其用量是 1.4~2.7份。作为助交联剂,可使用异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、氰脲酸三烯丙酯(TAC)、异氰脲酸二烯丙酯(DAIC)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)。

硫脲类硫化剂因取代基不同,所以各自的硫化特性也有一定的差异。其中,使用最多、效果最好的是乙烯硫脲。但由于硫脲在使 CM交联生成—C—S—C—键的同时还会产生一定量的氯化氢,在一定温度下氯化氢会使 CM快速降解,所以在胶料中应加入适量的吸酸剂(氧化镁、氧化铅、硬酯酸钙、环氧大豆油等)。另外,硫脲硫化很容易产生喷霜现象,因此应注意其用量的大小和其他配合剂的选择。

噻二唑硫化体系是 CM的新型硫化体系,这一体系在国外已获得了广泛地应用。其主要特点在于:(1)硫化速度比硫脲类快得多,类似过氧化物;(2)硫化胶物性适中;(3)可采用无模硫化;(4)可用廉价的芳烃油作增塑剂,因而胶料成本低,硫化胶的撕裂强度高。

另外,通过上述三种硫化体系的并用来调整硫化速度和硫化胶性能也是非常有效的。

2.2 补强剂和填充剂

CM使用的补强剂和填充剂基本上与其他合成橡胶相同,但 CM是一种可进行高填充的合成橡胶,在保证其物性要求的前提下,大幅降低胶料成本是完全可能的。

无论是炭黑还是白炭黑都是 CM有效的补强剂,随其用量的增加,硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、硬度均会提高,但伸长率将会下降。气相法白炭黑、沉淀法白炭黑与炭黑的补强效果相当,但硫化胶的硬度明显较高。

对于绝缘、阻燃和浅色的 CM制品,可根据使用要求分别选择适宜的填充剂。例如:碳酸钙、滑石粉、陶土、三氧化二铝、氢氧化铝、二氧化钛、硅酸镁等。

2.3 增塑剂

为了降低 CM胶料的粘度和改善加工性能,通常还需加入适量的增塑剂。

由于 CM的溶解度参数(9.2~9.3)与各种增塑剂的值基本相近,所以在胶料中的相容性十分良好。常用的增塑剂有:邻苯二甲酸酯类、脂肪族二元酸酯类、环氧酯类、高分子类、石油芳香烃油等。但用有机过氧化物硫化时,应避免使用芳烃油,而最好使用石蜡烃和环烷烃油,只有噻二唑硫化体系才能使用芳烃油。

上述增塑剂在 CM胶料中的配合原则是:(1)对于耐热性制品,可选用邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸双十三烷基酯、偏苯三酸三辛酯;(2)当考虑低温特性时,应使用癸二酸二辛酯;(3)对要求具有阻燃性的制品,可使用氯化石蜡或磷酸酯类增塑剂,但同时会影响到制品的耐热性。

2.4 稳定剂和防老剂

CM与其他卤类高分子材料相似,受到热、臭

氧、光的作用后，会降解释放出氯化氢。由于氯化氢不仅可使其进一步降解或加速老化，而且还具有迟延硫化的作用，因此在 CM胶料中使用适量的稳定剂（吸酸剂）和防老剂是十分必要的。

作为稳定剂可使用氧化镁、氧化铅、金属皂类、环氧树脂、金属盐类等，而防老剂则可用防老剂 DLTP、DSTP、RD、NBC等。

3 CM与其他橡胶的并用

由于 CM大分子中含有非极性的 —CH_2—CH_2—链段、中极性的 —CHCl—CH_2—链段和强极性的 —CHCl—CHCl—链段，与其他不同极性的高分子材料的相容性相当好，所以可分别与天然橡胶（NR）、丁苯橡胶（SBR）、丁腈橡胶（NBR）、三元乙丙橡胶（EPDM）、氯丁橡胶（CR）和氯磺化聚乙烯（CSM）以任意比例进行并用。作为 CM改性的手段，通过选择最佳的并用比，便可赋予更为优良的特性和加工性能。

3.1 CM/NR的并用

NR是综合性能最好、用量最大的通用橡胶，但因其耐老化、耐油、阻燃、耐溶剂等特性差而在许多领域的应用受到了限制。因此，通过 CM/NR的并用，不仅可使 NR的耐老化、耐油、耐化学药品、阻燃性能获得改善，而且也能赋予并用胶优良的物性和良好的加工性能。

在 CM/NR并用胶中，随着 CM并用比例的增大，并用胶的定伸应力、撕裂强度、硬度将逐渐提高，耐臭氧性能、耐油性能也相应地得到了一定的改善。

3.2 CM/SBR的并用

SBR是合成橡胶中用量最大的通用橡胶，其综合性能虽不及 NR，但耐磨性能、初期老化性能稍优于 NR。

在 CM/SBR并用胶中，随着 CM并用比例的增大，其硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度均有所提高，耐热老化性能、耐臭氧性能明显改善，耐油性能远远优于 CM/NR并用胶。而且，还可大幅度改善乳聚丁苯橡胶的挤出性能和制品的外观质量。

3.3 CM/NBR的并用

NBR是具有优良耐油性能、良好物理性能和加工性能的特种橡胶，但其缺点是耐臭氧性能、耐热性能较差，胶料的强度也比较低。但通过与 CM并用后，不仅可使耐臭氧、耐热性能明显得到改善，而且也能使物性获得一定的提高。同时，并用胶也可采用过氧化物进行共硫化。

在 CM/NBR并用胶中，随着 CM并用比例的增大，其并用胶的硬度、拉伸强度、定伸应力稍有提高，耐热老化性能、耐臭氧性能有所改善，但永久变形会明显增大。从综合性能来讲，CM/NBR的并用比控制在 40/60 ~20/80的范围是较为适宜的。

3.4 CM/EPDM的并用

EPDM是耐臭氧性能、耐低温性能、耐天候老化性能、耐酸碱性能、电气特性优良的特种橡胶。通过与 CM并用后，在改善其挤出、粘合性能的同时，还可提高硫化胶的强度和耐磨性能，并能获得良好的阻燃性能和耐油性能。另外，CM/EPDM并用胶的外观质量明显优于单一的 EPDM胶料，且成本比较低。作为其并用胶的共硫化体系，通常可采用 TAC/有机过氧化物的并用体系。

在 CM/EPDM并用胶中，随着 CM并用比例的增大，除拉伸强度、定伸应力、伸长率有所提高外，硬度基本上没什么变化，但压缩永久变形明显比较大，体积电阻稍有减小。不过，耐油性能得到了很大的改善。

3.5 CM/CR的并用

CM与 CR同属卤类合成橡胶，具有相似的特性和用途，但 CM的价格低于 CR。因此，CM/CR并用胶的成本低廉，可获得良好的经济效益。

在 CM/CR并用胶中，随着 CM并用比例的增大，其并用胶的硬度、定伸应力、撕裂强度略有提高，耐臭氧性能明显改善，但耐油性能稍有下降。

3.6 CM/CSM的并用

CM的结构、特性与 CSM相似，但同样在价格上要比 CSM低得多。因此，通过与 CM并用可大幅度地降低 CSM的胶料成本，但并用胶的性能与单一橡胶的变化不大。

4 CM的应用

目前，CM以其阻燃、耐臭氧老化、耐油、耐化学药品等一系列优良的特性，已在以下的制品中

得到了广泛地应用，即：（1）矿用电缆护套、船用电缆护套、汽车点火线护套、HPN加热器电线、低压电线电缆；（2）汽车燃油胶管外层胶、阻燃输送带覆盖胶；（3）浅色胶辊、减振橡胶制品、非硫化型磁性橡胶制品；（4）防腐衬里、屋顶防水卷材等。

为了满足不同用途的要求，作为国内氯化聚乙烯主要生产厂家，杭州科利化工有限公司已开发出 CM352、CM352L、CM301、CM282、CM252、CM422六个品级的弹性体材料（见表 3）。其中，CM352、CM352L具有较低的塑化温度和门尼粘度，加工性能优良，耐低温、耐候、耐屈挠、阻燃等特性也十分良好，可与 NR、SBR、NBR、EPDM、CR、CSM以任意比例进行并用；CM301除具有 CM的特性外，还具有优良的低温柔韧性和高填充性及良好的加工流动性、光亮的制品表面；CM282除具有 CM352的特性外，电绝缘性能也十分良好；CM252具有较高的机械强度及良好的热稳定性能和低温柔软性能，可与 EPDM、SBR等橡胶以任意比例进行并用；CM422的综合物理性能优良，特别是阻燃性能、耐化学药品性能、耐油性能、耐水性能及与 PVC、CR的相容性能都是十分良好的。

5 结语

CM是一种极具发展前景的新型弹性体，尽管目前在采矿、船舶、汽车、电力、运输传送、防腐减振、造纸印刷、家用电器等领域已经获得了广泛应用，但随着人们环保意识的提高和环境法规的实施，CM作为一种环境适应性材料，将会逐渐取代 CR、CSM而进一步扩大其应用范围。因此，CM在未开发的领域还有巨大的潜在市场。

参考文献：略

哈雷戴维森机车公司与米其林合作

哈雷戴维森机车公司近日宣布，从今年年中开始，该公司将与法国著名轮胎制造商米其林公司合作，米其林将向该公司供应摩托车替换轮胎。

米其林轮胎公司已经生产摩托车胎多年，具有丰富的经验，于 1987年开发了子午线摩托车轮胎。哈雷戴维森机车公司之所以选择与米其林合作，不仅仅是自身拥有良好的机车制造工艺，而且还看中了米其林公司在轮胎开发道路上所做出的努力。

苏 博

普利司通/费尔斯通与美国 USW签署合同

普利司通/费尔斯通北美轮胎公司日前宣布，该公司已与美国 USW（钢铁工人联合会，United Steelworkers union）签署了一项劳动力合同，涉及到其旗下 5家轮胎厂的日产量至少达到 3.9万条。

其中 4家轮胎的生产能力如下：

1. La Vergne，Tenn：1.36万条乘用轿车轮胎和 6200条中型载重汽车轮胎，总产量为 1.98万条；

2. Des Moines，Iowa：3000条乘用轿车轮胎、1500条载重汽车轮胎和包括农用轮胎在内的 7200条其他类型轮胎，总产量为 1.17万条；

3. Warren County，Tenn：7500条中型载重汽车轮胎；

4. Bloomington，Ill：300条其他类型轮胎。

这项合同还包括普利司通/费尔斯通在俄亥俄州阿克伦城轮胎厂所生产的赛车轮胎的产量。

苏 博

印度 JK扩大 OTR轮胎的产能

印度 JK工业公司日前宣布，该公司计划在未来一年半时间内投资 12亿卢比，将 OTR轮胎的产能扩大一倍。由于 OTR轮胎所带来的利润远远大于载重汽车轮胎和乘用轿车轮胎，此举不仅有利于销售业绩的增长，更有利于该公司的发展。

JK印度轮胎公司在其国内轮胎市场占有 17%的市场份额，稳坐该国轮胎工业的第三把交椅，在中重型商务汽车轮胎及轿车轮胎市场占有第一的销售业绩，出口占其销售总收入的 17%。

苏 博