

产品应用

热塑性硫化胶的结构性能 应用及其国产化

田洪池^{1,2}, 刘小平¹, 韩吉彬¹, 米永存¹, 张立群²

(1. 山东道恩北化弹性体材料有限公司, 山东 龙口 265703 2 北京化工大学, 北京 100013)

摘要 热塑性硫化胶 (TPV) 是热塑性弹性体 (TPE) 的一类, 其制备的关键技术是动态硫化技术。该产品可广泛用于汽车工业、建筑业、电子电气业、日用消费品等, 需求量将不断增加。

关键词: 热塑性弹性体; 热塑性硫化胶; 结构性能; 动态硫化技术

热塑性弹性体 (TPE) 是指在高温下能塑化成型, 而在常温下又能显示橡胶弹性的一类新型材料。这类材料兼有热塑性塑料的加工成型特征和硫化橡胶的弹性性能。热塑性硫化胶 (TPV) 是热塑性弹性体 (TPE) 的一类, 同其它 TPE 相比, TPV 具有如下的性能特点: (1) 近似于热固性橡胶的高弹性; (2) 性能值范围宽广: 硬度范围为邵尔硬度 25 度 (A 型) ~ 50 度 (D 型), 应用温度范围 -60 ~ 140 °C。低硬度 TPV (邵尔 A 型硬度 95 度以下) 性能更接近于橡胶, 高硬度 TPV (邵尔 A 型硬度 95 度以上) 性能更接近于韧性塑料; (3) 同一般合成型 TPE 相比, TPV 中的橡胶相属于化学交联, 塑料相 (如聚丙烯) 的耐热性也高于一般合成型 TPE 且在广阔的温度下具有很好的弹性和物理性能。正是因为 TPV 具有上述优良的性能, 得到广泛的应用, 近 10 年来得到了高速发展, 各国的研究人员也开始关注并高度重视 TPV 的制备技术。

制备 TPV 的关键技术是动态硫化技术, 简单地讲, 该技术是在小比例的热塑性塑料中混入高比例的弹性体及其相应的交联剂、填充剂、软化剂等, 在混炼过程中, 使弹性体就地 (In-Situ) 产生化学交联, 并在高速混合和高剪切力作用下, 弹性体被破碎成大量的微米级颗粒 (2 μm 以下), 均匀分散在热塑性塑料基体中, 完成相态反转, 从而形成 TPV。动态全硫化技术是橡胶和塑料通过反应加工进行复合并实现相反转, 进而开发各种高性能的热塑性弹性体的平台技术。

1 热塑性弹性体的结构性能

TPV 材料是一类特殊结构的高性能热塑性弹性体, 其结构特征不同于高分子合成方法制备的热塑性弹性体, 如苯乙烯嵌段共聚型 TPE。TPV 材料是由橡胶和塑料组成的一种复杂结构的高分子复合材料。在 TPV 中, 少量的塑料连续相中分散着大量的交联橡胶粒子, 如图 1 和图 2 所示。

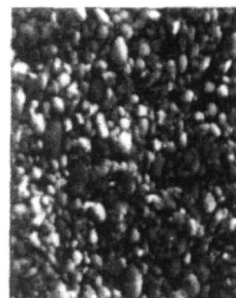
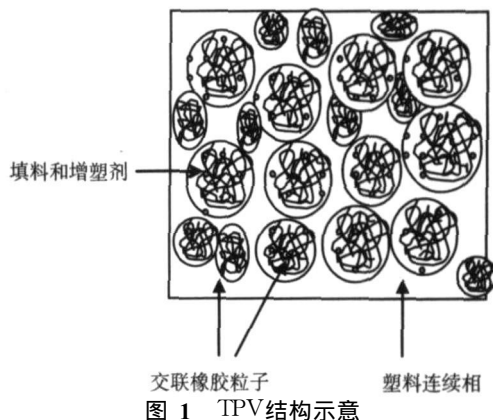


图 2 TPV 的电子显微镜照片

其中, (1)橡胶粒子粒径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 橡胶粒子的交联密度大于 $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$, 内部还含有填充增强剂、增塑剂和其它配合剂。数目众多的细小交联橡胶粒子呈分散相, 粒子之间没有化学链接, 赋予 TPV高弹性和良好的挤出加工性能。(2)少量的塑料相包覆在交联橡胶粒子周围形成连续相, 赋予 TPV优良的热塑流动性和可反复加工性。

动态硫化技术的发展经历了两个阶段, 一是动态部分硫化, 或者称微硫化; 二是动态全硫化。硫化程度对 TPV的性能有很大的影响。表 1是硫化程度对 TPV性能的影响。

表 1 硫化程度对 TPV性能的影响			
属 性	物理混合的热塑性聚烯烃	部分硫化 TPO	全硫化 TPV
交联程度 /%	0	65	97
邵尔 A型硬度 /度	80	83	97
100%定伸应力 /MPa	3.1	4.5	7.4
拉伸强度 /MPa	4.6	9.6	12.8
拉伸伸长率 /%	420	580	500
拉伸永久变形 /%	110	85	38
压缩永久变形 /%	108	82	48
体积膨胀率 /%	—	250	92

动态硫化技术制备 TPV是在高速混合和高剪切力作用下, 橡胶被破碎成大量的微米级颗粒, 均匀分散在热塑性塑料基体中。橡胶粒径大小对 TPV性能有着显著的影响(见图 3)。由图 3可以看出, 分散相橡胶粒子越小, 材料的力学性能越高。热塑性弹性体的一个重要特征就是在正常使用温度下, 材料具有类似热固性橡胶的弹性性能。图 4是 TPV和其它类型弹性体的弹性表现

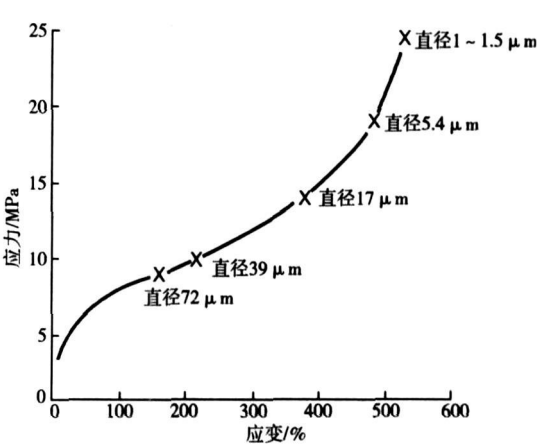


图 3 TPV中橡胶相粒径对其应力-应变的影响

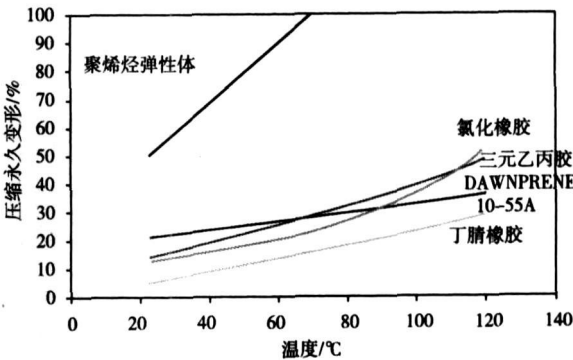


图 4 TPV和其它类型弹性体的弹性表现 (压缩率 25%, 168 h)。

TPV的另一大特点就是可回收循环使用, 表现在加工过程中废屑的重复使用和废旧 TPV产品的回收再利用。图 5是山东道恩北化弹性体材料有限公司 Dawnprene 20-73A 在 185°C 的双辊塑炼机上热炼不同时间后产品性能表现, 图 6是 Dawnprene 20-73A回收使用 6 次后产品的性能表现

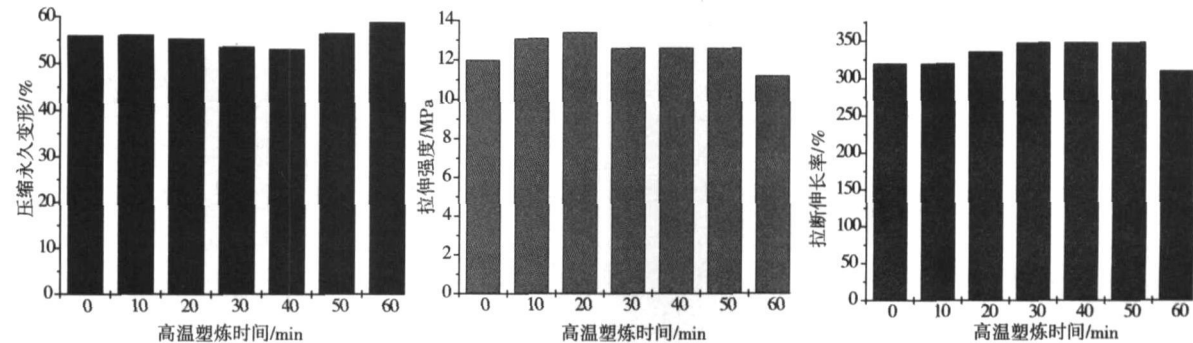


图 5 TPV材料 (Dawnprene 20-73A)的反复加工性能

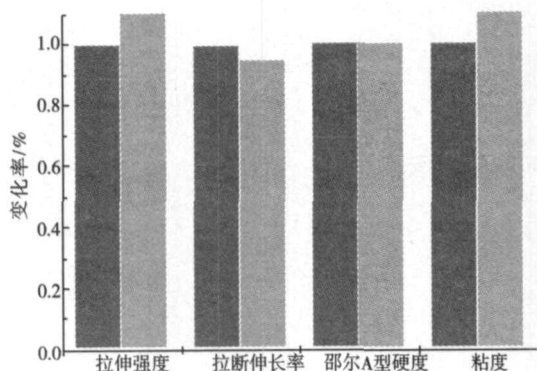


图 6 TPV 材料 (DawnPrene 20-73A)
回收使用 6 次后的性能

2 TPV应用

2.1 在汽车工业上的应用

作为一种新产品和新技术, TPV在耐候密封应用方面有着巨大的增长潜力,可以有效克服传统产品抗蠕变性差和压缩变形大的缺点。热塑性硫化橡胶质量小、设计自由度大、成本低,这些是大型汽车原始设备制造厂商愿意采用 TPV的原因。TPV的耐候密封原料将替代传统的热固性 EHM, 年需求量增长率将在 10%以上。专家预测,到 2010年 TPV占北美汽车密封产品市场的份额会超过 40%。随着耐高温处理的 TPV的推出, TPV在汽车机罩上的应用也会扩大。另外, TPV产品在汽车的点火线系统,防尘罩通风管系统,内饰系统如安全气囊盖、档位手柄、窗户摇柄、门把手以及一些要求手感好的内饰件如插头、插座、托盘等,外饰系统如油箱密封件、车轮罩、整流罩风门片、后视镜衬垫、车灯密封件、燃油进口盖、挡泥板等中都将得到广泛应用。

2.2 TPV在工业用品中的应用

2.2.1 在建筑业的应用

在建筑业, TPV主要用于以下几个方面:门窗密封部件、高档建筑天顶防水材料、建筑、道路、桥梁伸缩缝、污水管密封等。建筑业之所以选择 TPV主要有以下几个原因。(1)抗压缩变形。与其它弹性体相比, TPV即使是在高温下形状保持性较好,并且 TPV具有极低的收缩率(低于一般柔软性的 PVC)。(2)抗疲劳。在门缝及动力密封部位的应用上, TPV在 $-60 \sim +100^{\circ}\text{C}$ 下经过

上百万次的屈挠也不会破裂。(3)低温下的柔韧性。TPV在低于 -60°C 时能保持其在动力部件中的柔韧性,这对中国北方建筑有着重要的意义。

(4)极高的 UV稳定性。TPV对 UV的稳定性(物理性能和颜色转变)是其它弹性体不可媲美的。

(5)装配上的优点。TPV可以实现双硬度的外形及封条角位的热力焊接, TPV还能坚固地粘合于 PI和 PE等材料上,具有很大及抗撕裂的粘合性能。此外,热力焊接能实现低成本,即无需金属嵌件。

2.2.2 在电子、电气上的应用

在电子、电气业上, TPV主要用于以下几个方面:电池壳, 矿山电缆, 马达轴, 变压器外壳, 船舶、矿山、钻井平台、核电站及其它设施的电力电缆线的绝缘层及护套, 数控同轴电缆, 无线电话机外壳, 电气脚垫, 手把产品, 插座、插头。TPV在电子电气业应用的优点如下。(1) TPV可以挤塑生产, 提高生产效率和产品质量。(2) TPV生产的数控同轴电缆尺寸稳定, 信号损失小, 保证传输质量。(3) TPV绝缘性能优异。(4) TPV可以保护电子产品避免震动受损。

2.2.3 在航运集装箱上的应用

PP/EPDM TPV密封制品还用于国际运输使用的集装箱密封, 属行业规定使用的产品。这主要是因为 TPV使用寿命长, 可回收循环使用, 对环境友好, 综合性能好, 更重要的是 TPV动态和静态密封性能优异, 符合集装箱部件的使用环境要求。

2.3 TPV在消费用品上的应用

在消费用品上的应用主要有如下几个领域:剪刀、牙刷、钓鱼竿、运动器材、厨房等用品的把柄, 手电筒外壳, 儿童玩具, 玩具轮胎, 高尔夫袋, 计量匙握把, 耐热玻璃容器盖, 键盘, 食品、饮料、化妆品、卫生浴用品的包装, 医疗用品的包装, 手动工具, 电动工具, 除草机及园艺设备, 轮子, 握把, 蜂鸣器, 管件, 皮带, 接头的软质零件, 注射针塞, 静脉管组件, 药瓶塞, 奶嘴, 心电击器, ECG监视器用电缆套管, 雷射手术笔等。消费用品领域之所以越来越多的使用 TPV 主要原因如下。(1)可以降低制件的成本。TPV密度较小, 每个部件的材料用量可减至 30%, 所以单位质量的

TPV可以生产更多的部件。此外, TPV加工过程中产生的废料可循环使用。(2)与部件性能相配的外观。TPV给予部件精美的外观, 不发粘、不脆裂, 有一种友善而舒适的感觉。(3)复杂部件的简单设计。使用两种不同硬度的TPV弹性体可制出一件具有两种不同硬度的部件。

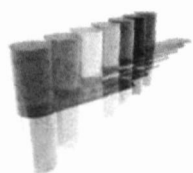
3 TPV国产化情况

1981年, 美国孟山都公司用动态全硫化技术成功研制出 PP/EPDM热塑性硫化胶 (EP-TPV), 于 1982年首先建成第一条商品名为“Sanoprene”的 EP-TPV生产线。此后, EP-TPV发展迅猛, 1986年总产量已达 4.5 万 t。随后, NBR/PP型 TPV、NR/PE型 TPV、IR/PP型 TPV等相继问世。进入 21 世纪, 其它各国生产乙丙橡胶的大公司如荷兰 DSM公司、意大利 Montedison公司等都建立了 TPV生产装置, 目前世界 TPV总产量已达 20 万 t 以上。到目前为止, 相关的专利数量已超过 500 项。

我国一些研究机构如北京化工大学、长春应用化学所等, 早在 1982 年就开始了动态硫化技术的研究, 陆续有大量的研究文献报导。但时至 2003 年, 未有真正意义上的工业化规模的高性能

TPV生产企业诞生, 国内需求的 TPV产品仍然全部依赖进口。原因在于, 动态全硫化技术是一种复杂的高难度的反应加工技术。尽管全世界有关 TPV的专利已经超过 500 项, 但都对 TPV的工业化工艺技术、配方技术和生产设备细节高度保密。

北京化工大学在 2001 年取得了技术和工艺上的重大突破, 于 2003 年与山东道恩集团合作, 在国内建立了第一条具有自主知识产权的千吨级高性能 TPV动态全硫化技术的工业化生产线。该生产线已连续稳定地生产出不同硬度等级的 EPDM/PP通用型 TPV系列产品, 性能达到美国 AES公司同类产品水平。经过专家鉴定, 该技术水平达到了国际先进水平, 在 2005 年获得“中国石油和化学工业协会技术发明一等奖”, 打破了国际垄断, 已经取得显著的经济效益和社会效益。2005 年后公司得到快速的发展, 并于 2006 年在北京化工大学成立 TPV技术研究中心, 旨在缩短同国际上的差距, 由于国内 TPV市场的强劲需求, 公司计划于 2008 年年底扩大产能, 届时年产能将达到 8 000 t, 国内市场占有率将达 50% 以上。



阿波罗在匈牙利建轮胎厂

为了更好地为欧洲和北美市场服务, 印度阿波罗轮胎公司准备在匈牙利组建欧洲轮胎制造中心, 并且已经对各种方案进行了评估。该公司表示计划花费 2 亿欧元, 在布达佩斯附近的京杰石 (Gyongyos) 地区购买 50 hm² 土地, 建设一座轿车用子午线轮胎厂, 初期产能为 700 万条, 一期工程于今年年初动工, 18 个月内建成投产。

此前, 阿波罗曾宣布要在印度泰奈市附近建设一座新的轮胎厂, 也将在 18 个月内建成投产。

果毅

美国标准检测实验室获得资格认证

在轮胎、轮辋及相关汽车零部件的检测方面, 美国标准检测实验室 (SIL) 是世界上最大的独立检测机构。现在, 该实验室获得美国汽车工程师协会 SAE J452 滚动阻力标准测试方法的资格认证。SIL 将为无能力进行这种滚动阻力测试的原配轮胎生产商和供应商提供服务; 同时, 也可以为那些自身能完成这种滚动阻力的主要测试项目, 或只拥有室内滚动阻力测试设备的原配轮胎生产商和供应商, 补充额外的测试数据。

SAE J452 有时也称作斜坡滑行滚动阻力试验, 是在真实的大气紊流和真实的路面条件下, 测定汽车的滑行距离与车辆空气动力学外形以及轮胎参数之间的关系。

郭毅