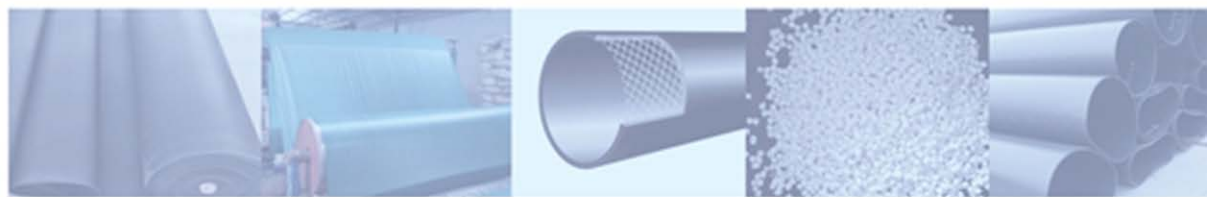


Chlorinated
polyethylene rubber

氯化聚乙烯橡胶 (CM)



© 金标义 景伟 刘毓红 李玉平 魏湘别 编著

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

氯化聚乙烯橡胶 (CM)

金标义 景 伟 刘毓红 编著
李玉平 魏湘剡

版权专有 侵权必究

图书在版编目 (CIP) 数据

氯化聚乙烯橡胶: CM / 金标义等编著. —北京: 北京理工大学出版社, 2019. 7

ISBN 978 - 7 - 5682 - 7321 - 3

I. ①氯… II. ①金… III. ①氯化聚乙烯橡胶 IV. ①TQ333.92

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 152753 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 /

开 本 / 710 毫米 × 1000 毫米 1/16

印 张 / 5.25

责任编辑 / 王玲玲

字 数 / 104 千字

文案编辑 / 王玲玲

版 次 / 2019 年 7 月第 1 版 2019 年 7 月第 1 次印刷

责任校对 / 周瑞红

定 价 / 16.00 元

责任印制 / 施胜娟

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

前 言

我国工业化生产和应用氯化聚乙烯始于 20 世纪 90 年代，年产量 6 000 吨起步。良好的性价比使其在我国得到了迅猛的发展，并广泛应用于电线电缆、橡胶软管、输送带、胶辊、防水卷材、聚氯乙烯型材、管材、塑料改性等众多行业。截至 2017 年，我国氯化聚乙烯的产能超过 70 万 t/年，实际产量也超过 60 万 t/年。从生产规模与应用技术上看，居全球前列。

但是氯化聚乙烯作为一种新型的弹性体材料，对许多技术人员来说还比较陌生，市面上也很难找到一本比较全面而系统地介绍其性能和应用的书籍作为参考。为此，本书作者总结了我国二十多年来在多个行业的应用经验，以理论与实践相结合的方式做了深入浅出的介绍，其中的许多内容是作者多年来精心研究成果的首次发表，可供技术人员学习参考。

本书由上海缆慧检测技术有限公司和杭州科利化工股份有限公司联合编写。

编 者

目 录

第 1 章 氯化聚乙烯的生产	001
1.1 氯化聚乙烯简介	001
1.2 氯化聚乙烯聚合方法	001
第 2 章 氯化聚乙烯的分类和命名规则	002
2.1 分类	002
2.1.1 热固性橡胶料	002
2.1.2 热塑性塑料	003
2.1.3 改性用氯化聚乙烯	003
2.2 命名规则、标准和技术指标	003
2.2.1 化工行业标准	003
2.2.2 科利公司橡胶型标准	004
2.2.3 科利公司塑改型标准	006
第 3 章 氯化聚乙烯硫化胶的性能	007
3.1 力学性能	007
3.2 介电性能	007
3.3 耐热老化性能	008
3.4 耐臭氧、耐光和耐候性能	008
3.5 耐低温性能	008
3.6 耐油和耐化学试剂性能	008
3.7 阻燃性能	008
3.8 填充性能	009
3.9 与其他高分子材料的相容性	009
3.10 可交联性能	009
3.11 储存稳定性能	009
3.12 工艺性能	009
3.13 与通用橡胶性能比较	010
3.14 与通用软塑料性能比较	010
第 4 章 氯化聚乙烯硫化胶的配方原理	012
4.1 生胶牌号的选择	012

4.1.1	氯含量	012
4.1.2	门尼黏度	012
4.1.3	其他因素	013
4.2	硫化体系	013
4.2.1	有机过氧化物体系	013
4.2.2	噻二唑体系	022
4.2.3	二巯基三嗪体系	023
4.2.4	硫脲体系	024
4.2.5	电子射线辐照硫化	025
4.2.6	4种硫化体系的比较	026
4.3	增塑体系	027
4.3.1	品种的选择	027
4.3.2	加入量	028
4.3.3	氯化石蜡	028
4.3.4	增塑剂的搭配	029
4.4	稳定、吸酸、润滑与防老体系	029
4.5	阻燃与耐油	030
4.6	填料与增强	032
4.6.1	炭黑	032
4.6.2	白炭黑	032
4.6.3	矿物粉末	033
4.7	发泡体系	033
4.8	与其他橡胶并用	033
第5章	氯化聚乙烯橡胶的加工工艺	035
5.1	混炼与过滤	035
5.2	成型	035
5.3	硫化(交联)	035
5.4	门尼黏度与焦烧性能	036
5.4.1	门尼黏度	036
5.4.2	焦烧性能	036
5.4.3	胶料的门尼黏度和焦烧性能	037
5.5	挤出工艺性能评价	037
第6章	氯化聚乙烯的应用	039
6.1	电线电缆	039
6.1.1	绝缘用胶	039

6.1.2	通用护套胶和阻燃护套胶	040
6.1.3	矿用抗撕阻燃护套胶	041
6.1.4	高强度、高抗撕、阻燃护套胶	041
6.2	胶管	041
6.2.1	主要原材料	042
6.2.2	应用	045
6.2.3	生产工艺	051
6.3	胶辊、运输带、密封条	052
6.3.1	胶辊配方体系	052
6.3.2	运输带配方体系	053
6.3.3	密封条配方体系	053
6.4	泡沫材料	054
第7章	热塑性塑料	055
7.1	概述	055
7.2	树脂牌号与性能	056
7.3	配方与辐照交联	057
7.4	用途	057
7.4.1	防水卷材	057
7.4.2	磁性材料	058
第8章	改性用氯化聚乙烯	060
8.1	抗冲改性	060
8.2	阻燃改性	072
8.2.1	CPE 阻燃机理	072
8.2.2	阻燃级 ABS 建议配方	073

第 1 章

氯化聚乙烯的生产

1.1 氯化聚乙烯简介

氯化聚乙烯是高密度聚乙烯与氯气通过取代反应而制得的一种高分子聚合物。氯化聚乙烯与聚乙烯具有相同的主链结构，只是主链碳原子上的部分氢原子被氯原子取代，不存在不饱和键。从化学结构上看，可视为乙烯、氯乙烯、1,2-二氯乙烯的三元共聚物。高密度聚乙烯大分子侧链上的部分氢(H)原子被体积庞大、极性又强的氯(Cl)原子取代后，结晶区(硬相)会明显缩小，甚至消失，无定形区(软相)大大增加，甚至最高可达到100%。所以，氯含量和结晶区的大小与分布是构成氯化聚乙烯弹性和柔软度的两个最重要参数。当氯含量低于20%时，弹性消失，其性能与聚乙烯(氯含量为0)的接近；当氯含量高于45%时，由于极性增强，弹性也会消失，其性能接近于聚氯乙烯(氯含量57%)。所以，一般氯化聚乙烯氯含量控制在25%~45%范围内，目前市场广泛应用的氯化聚乙烯氯含量为30%~42%。

1.2 氯化聚乙烯聚合方法

氯化聚乙烯橡胶的常用制造方法有溶液法(酸相法)、气相法、水相悬浮法(水相法)3种。溶液法是将聚乙烯溶于含氯的有机溶剂中，通入氯气进行反应，产品为无定型弹性体，但生产成本较高；气相法一般是用紫外线或 γ 射线辐照呈悬浮状的细粉状聚乙烯，用偶氮二异丁腈做引发剂进行氯化反应；水相悬浮法是聚乙烯粉末在助剂作用下悬浮于水或酸类、盐类水溶液中，通入氯气反应制得。

溶液法(酸相法)、气相法、水相悬浮法(水相法)优缺点如下。

- ①溶液法(酸相法)用水量少，但聚合物粒径粗，需要二次磨粉。
- ②气相法中未反应的氯气和氯化氢回收较难，目前在不断研究改进中。
- ③水相悬浮法(水相法)用水量大，聚合物粒径细，不需要磨粉。

第 2 章

氯化聚乙烯的分类和命名规则

2.1 分 类

氯化聚乙烯是由高密度聚乙烯与氯气经取代反应而制得的高分子聚合物。从

化学结构上看，可视为乙烯 ($\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$)、氯乙烯 ($\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$)、1,2-二

氯乙烯 ($\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$) 三元共聚物。

高密度聚乙烯大分子侧链上的部分氢 (H) 原子被体积庞大且有强极性的氯 (Cl) 原子取代后，结晶区 (硬相) 会明显缩小甚至消失，无定形区 (软相) 大大增加甚至最高可达到 100%。所以，氯含量和结晶区的大小与分布是构成氯化聚乙烯弹性和柔软度的两个最重要参数。当氯含量低于 20% 时，弹性消失，其性能与聚乙烯 (氯含量为 0) 的接近；当氯含量高于 45% 时，由于极性增强，弹性也会消失，其性能接近于聚氯乙烯 (氯含量为 57%)。氯化聚乙烯之所以被广泛用于各行业，最主要原因就在于它是目前市场上性价比最佳的弹性高分子材料。用户只需适当地配合，就可以利用现有的橡胶或塑料加工设备做出符合需求的橡胶或塑料产品。

按照用途，氯化聚乙烯可分为三大类：

2.1.1 热固性橡胶料

氯化聚乙烯胶料的弹性和柔软性与氯含量密切相关，试验表明，氯含量 35% ~ 40% 的氯化聚乙烯弹性最好。

残余结晶度 (或者熔融热) 是衡量氯化聚乙烯胶料弹性和柔软性的另一个指标，一般来说，残余结晶度越小，甚至为零，有最好的弹性与柔软度。但是少量的结晶度也有助于胶料强度与表面硬度的提高，这对某些产品和某种制作工艺 (如辐照交联) 是必不可少，甚至是有益的。

相对分子质量大小和相对分子质量分布会对胶料的流动性产生重大影响，而胶料的流动性通常用“门尼黏度”来表征。相对分子质量越高、相对分子质量分布越窄，其流动性就越差，或者说它的门尼黏度值越高。

2.1.2 热塑性塑料

氯化聚乙烯的性能介于聚乙烯与聚氯乙烯之间。聚乙烯由于其结晶度高(55%~57%)而显得僵硬又无弹性；聚氯乙烯则因其氯含量高(57%)，极性大，成为又硬又脆的刚性材料。氯化聚乙烯的氯含量为25%~42%，克服了以上两种聚合物的缺点，在常温下柔软而富有弹性，在高温下有足够的流动性和可塑性。

作为塑料使用，都要求有良好的加工流动性。然而，氯化聚乙烯的流动性远不及聚乙烯和软聚氯乙烯。衡量塑性材料流动性的指标为“熔融指数”。熔融指数与作为原料的高密度聚乙烯的相对分子质量及相对分子质量分布密切相关。与橡胶型氯化聚乙烯相比，塑料型氯化聚乙烯的相对分子质量通常要小得多(仅为橡胶型的1/2~1/4)，而其相对分子质量分布也应宽一些。

作为塑料用的氯化聚乙烯，都希望有一定比例的残余结晶度(即熔融热 >0)，因为许多产品都对热压变形性有要求，而此性能与残余结晶度密切相关，残余结晶度越大，其热压变形性就越小。所以熔融热就成为用户非常看重的指标。

2.1.3 改性用氯化聚乙烯

氯化聚乙烯的极性与其氯含量密切相关，氯含量越高，极性越强；氯含量为25%~42%的氯化聚乙烯，其极性处于中极性与强极性之间。因此，它可与多种聚合物或矿物填料相容，成为一种“百搭型”的增容增韧改性剂，被广泛使用。

2.2 命名规则、标准和技术指标

2.2.1 化工行业标准

HG/T 2704—2010 规定，氯化聚乙烯产品型号由产品名称、熔融焓(即熔融热)、氯的质量分数三项组成，如图2-1所示。

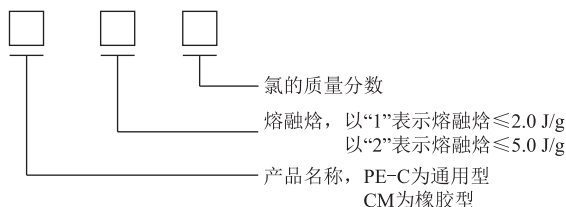


图2-1 型号

氯化聚乙烯的技术指标见表 2-1。

表 2-1 氯化聚乙烯的技术指标

序号	项目	PE-C130	PE-C135	PE-C230	PE-C235	CM135	CM140
1	氯含量/%	30 ± 2	35 ± 2	30 ± 2	35 ± 2	35 ± 2	40 ± 2
2	熔融焓/(J·g ⁻¹), ≤	2.0	2.0	5.0	5.0	2.0	2.0
3	挥发物的质量分数/%, ≤	0.40	0.40	0.40	0.40	0.50	0.50
4	筛余物(0.9 mm 筛孔) /%, ≤	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—
5	杂质粒子数 /[个·(100 g) ⁻¹], ≤	50	50	50	50	—	—
6	灰分含量/%, ≤	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
7	门尼黏度 ML ₁₊₄ ^{125℃} , ≤	—	—	—	—	100	100
8	拉伸强度/MPa, ≥	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0	6.0
9	邵氏硬度/HA, ≤	65	65	70	70	60	65

2.2.2 科利公司橡胶型标准

Q/HKH 01—2012 规定如下:

① 氯化聚乙烯橡胶产品的型号由图 2-2 所示 5 个部分组成。

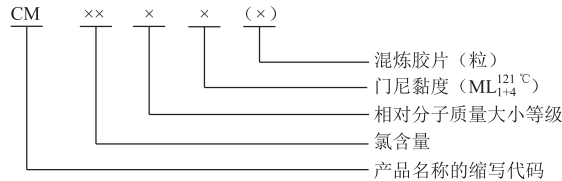


图 2-2 氯化聚乙烯橡胶产品的型号

② 门尼黏度按表 2-2 分为三级。

表 2-2 门尼黏度 (ML₁₊₄^{121℃}) 分级表

分级标号	L	H	通用型
门尼黏度 ML ₁₊₄ ^{121℃}	50 ~ 60	80 ~ 90	60 ~ 80

③ 相对分子质量大小等级: “2” 为中相对分子质量级; “1” 为高相对分子质量级。

④ 氯含量按表 2-3 分为六级。

表 2-3 氯含量分级表

分级标号	25	28	30	35	40	42
氯含量/%	23 ~ 27	26 ~ 30	28 ~ 32	33 ~ 37	38 ~ 42	40 ~ 44

⑤ 现今已批量生产的橡胶牌号及技术指标见表 2-4。

表 2-4 科利公司氯化聚乙烯橡胶的生胶技术指标

序号	性能	CM352L	CM352M	CM352	CM135B	CM135H	CM352J	CM252	CM282	CM301	CM302	CM402	CM422
1	氯含量/%	33~37	33~37	33~37	33~37	33~37	33~37	23~27	26~30	28~32	28~32	38~42	40~44
2	挥发物含量/%, ≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
3	熔融热/(J·g ⁻¹), ≤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
4	邵氏硬度/HA, ≤	56	56	56	56	56	62	60	65	65	57	56	56
5	拉伸强度/MPa, ≥	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8	8	8.5	8	8	8
6	拉伸伸长率/%, ≥	700	700	700	700	700	—	700	800	700	700	—	—
7	门尼黏度 MI ₁₊₄ ¹²¹ /°C	40~60	55~65	60~80	70~80	80~90	64~80	50~60	55~65	80~90	55~65	67~77	75~85
8	灰分含量/%, ≤	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
9	体积电阻率/(Ω·cm)						1×10 ¹³						

2.2.3 科利公司塑改型标准

科利公司塑改型氯化聚乙烯牌号与性能见表 2-5。

表 2-5 科利公司塑改型氯化聚乙烯牌号与性能

性能	CPE3605	CPE3610	CPE135C	CPE132C	CPE235C
氯含量/%	35	35	35	32	35
熔融热/ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	2	2	8	10	15
邵氏硬度/HA	60	60	57	60	60
拉伸强度/MPa	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
熔融指数* / [$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$]	≤ 0.5	≤ 0.5	6 ~ 13	5 ~ 15	6 ~ 13
* : 熔融指数测试条件是 180 °C/(10.0 kg)。					

第 3 章

氯化聚乙烯硫化胶的性能

3.1 力学性能

氯化聚乙烯硫化胶的力学性能与其生胶牌号、配方及生产工艺密切相关，并在较大范围内变化（见表 3-1），这给用户的应用提供了一个巨大的选择空间。

表 3-1 氯化聚乙烯硫化胶的力学性能（室温）

性能	纯胶	配方胶
抗张强度/MPa	7 ~ 12	4 ~ 25
拉断伸长率/%	400 ~ 900	100 ~ 800
拉断永久变形/%	20 ~ 250	10 ~ 250
邵氏硬度/HA	40 ~ 80	50 ~ 90
抗撕强度/ ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	3 ~ 10	3 ~ 20

氯化聚乙烯是含氯的极性材料，所以它的力学性能与环境温度密切相关，天热感觉柔软而富有弹性，天冷则略显僵硬。与常用的软聚氯乙烯塑料或氯丁橡胶的性能相近。

3.2 介电性能

未硫化的氯化聚乙烯体积电阻率较高，但是一经交联硫化，体积电阻率会下降 1 ~ 4 个方次，介电常数和介电损耗也会增加，介电强度则有所下降，具体见表 3-2。所以，在电缆行业多用于电缆护套。

表 3-2 氯化聚乙烯硫化胶的介电性能（20 °C）

性能	纯胶	配方胶
体积电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$(1 \sim 70) \times 10^{12}$	$1 \times 10^7 \sim 8 \times 10^{14}$
介电常数 ϵ	4.5 ~ 7.0	5.0 ~ 10.0
介质损耗 $\tan\delta$	0.008 ~ 0.08	0.03 ~ 0.35
介电强度/ ($\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$)	18 ~ 25	16 ~ 20

3.3 耐热老化性能

氯化聚乙烯的分子链为一种线性饱和结构，因此有较好的耐热空气老化性能，只要配方设计得当，就可长期在 60 ~ 125 °C 下工作，其耐热性优于许多通用胶（如天然胶、丁苯胶、顺丁胶、氯丁胶等），而与乙丙胶的相当。

3.4 耐臭氧、耐光和耐候性能

分子链的饱和结构使氯化聚乙烯具有十分优异的耐臭氧、耐紫外线光和耐气候老化性能，可长期工作在户外和有臭氧的环境中。

3.5 耐低温性能

通常用低温柔软性能、硬度及脆化温度来描述一种材料的低温性能。从表 3-3 中可以看出，纯氯化聚乙烯硫化胶的脆化温度与聚乙烯的相近，达 -70 ~ -80 °C，而配方胶的低温性能则与配方中的添加剂密切相关。以电缆护套为例，每增加 10 份矿物填料，就会使脆化温度提高 10 °C，配方中的增塑剂品种和数量也会对胶料的低温性能产生重大影响。

表 3-3 氯化聚乙烯的低温性能

性能	纯胶	配方胶
脆化温度/°C	-80 ~ -57	-50 ~ -10
邵氏硬度（室温）/HA	40 ~ 80	50 ~ 90

3.6 耐油和耐化学试剂性能

氯化聚乙烯耐矿物油性能优越，氯含量越高，其耐油性也越好。氯含量 35% 的硫化胶，其耐油性能与通用丁腈胶的相近，因而也被称为含氯耐油胶。

氯化聚乙烯的化学性能迟钝，对酸、碱、盐有较强的抗拒性。

3.7 阻燃性能

氯化聚乙烯是含氯聚合物，所以具有阻燃本性，若在配方中添加适量的阻燃协效剂，可大大提高其阻燃性能。

3.8 填充性能

氯化聚乙烯是一种可高填充的基础聚合物，它既能容纳高比例的无机矿物粉，如炭黑、陶土、滑石粉、碳酸钙，又能与多种有机低分子化合物如酯类增塑剂、石蜡油、环烷油等相容，从而使改性和降低成本成为可能。

3.9 与其他高分子材料的相容性

由于氯化聚乙烯分子结构中既存在与聚乙烯相似的非极性链，又存在与聚氯乙烯相似的强极性链，根据“相似相容”原理，它能与市售的许多通用橡胶（如天然胶、丁苯胶、顺丁胶、乙丙胶、氯丁胶、氯磺化聚乙烯胶等）及通用塑料（如聚氯乙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯酸共聚物）共混相容，还可作为两种不相容材料的增容剂使用。

3.10 可交联性能

氯化聚乙烯的可交联性能极佳，配方中加了硫化剂后，可以在各种热介质（蒸汽、盐浴、热空气、热氮气）中硫化交联。

氯化聚乙烯在受到高能射线辐照后也很容易被交联，此种交联方式已被电缆行业广泛采用。

3.11 储存稳定性能

未加任何添加剂的氯化聚乙烯是一种白色、略有弹性的固体粉末，没有通用橡胶存在的冷流性和黏性，因此无论在我国夏季炎热的南方还是冬季寒冷的北方，氯化聚乙烯纯胶在室温仓库中储存3~5年仍如新料一样好用。

实践还证明，即使加有硫化剂的混炼胶片，也可在室温库房条件下存放1~2个月，而其他通用胶的混炼胶片在室温储存期一般不允许超过半个月。对于氯丁胶和氯磺化聚乙烯胶片，在炎热的夏季，其储存期甚至不允许超过1周。

3.12 工艺性能

氯化聚乙烯的加工性能良好，如混炼温度适中（50~100℃），混炼时，既不黏辊，也不脱辊；压延时延展性好，压延加工温度宽泛；挤出时，扭矩中等，适宜的加工温度也较宽，黏度适中，流动性好，表面光亮；模压时，充模性良

好, 易脱模; 硫化时, 温度、速度容易控制。

总之, 氯化聚乙烯适合用现有的橡胶与塑料加工设备进行生产。

3.13 与通用橡胶性能比较

在电线电缆行业中, 氯化聚乙烯是与氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯并列的三大含氯合成橡胶, 在电缆成品标准中对性能要求也完全相同, 可由电缆生产厂或用户任选。各种橡胶性能比较见表 3-4。

表 3-4 各种通用橡胶性能比较

性能	氯化聚乙烯 (CM)	氯丁橡胶 (CR)	氯磺化聚乙烯 (CSM)	乙丙橡胶 (EPR)	硅橡胶 (SIR)	丁腈胶 (NBR)	丁苯胶 (SBR)	天然胶 (NR)
耐气候性	优	优	优	优	优	差	差	差
耐臭氧性	优	优	优	优	优	差	差	差
耐油性	优	优	优	差	差	优	差	差
阻燃性	优	优	优	差	差	差	差	差
耐热性	优	良	优	优	优	差	差	差
耐寒性	良	良	良	优	优	差	优	优
电绝缘性	良	良	良	优	优	差	优	优

3.14 与通用软塑料性能比较

在电缆行业中用得最多的 3 种软塑料分别是增塑聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯 (PE) 和乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)。塑料型氯化聚乙烯 (CPE) 作为一种新型的塑料, 与上述 3 种软塑料性能相近, 可互为补充。但是其优缺点还远未被人们熟悉和利用。表 3-5 为这 4 种通用软塑料性能的比较。

表 3-5 4 种通用软塑料性能比较

性能	塑料型氯化聚乙烯 (CPE)	增塑聚氯乙烯 (PVC)	聚乙烯 (PE)	乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)
耐气候性	优	优	良	优
耐臭氧性	优	优	良	优