

专家论坛

粉末橡胶的开发与应用(一)

于清溪

1 概述

粉末橡胶是橡胶原料形态的重大改革,对于橡胶工业提高混炼效率,降低动力消耗以及进一步推进生产连续化具有重要意义。长期以来,橡胶工业使用的原材料一直是一种块状橡胶,每块重量达 25 ~ 50kg。这种块状橡胶不仅给搬运和配料带来不便,还需要切成小块称量,同时在混炼时也要消耗很大动力才能将其碾碎、混合,每千克橡胶约耗用 2 ~ 3kWh 的动力。

现在,橡胶厂有一半以上的电能是消耗在炼胶上面。为了提高橡胶加工效率,使胶料混炼均匀,密炼机已普遍大型化到 270L。大型轮胎厂更广泛采用 370L 和 620L 的密炼机,近年还出现了 800L 的庞大炼胶机组。因此,为之配备的电机功率也由 1500 ~ 1800kW、1900 ~ 2200kW 增加到 2600 ~ 3000kW,有的甚至达到 3300kW 以上,已成为制造业的单机耗能大户。为此,人们一直关注着橡胶生产的能耗问题,对橡胶的粉末化寄予希望,使之能像塑料加工那样,早日实现快速化、连续化和节能化。

粉末橡胶从 1956 年首先在丁腈橡胶中开始问世以来,已有半个世纪的历史。然而,受橡胶粘弹性等固有性能的影响,多年来发展不快,几起几落,出现了 70 年代和 90 年代两次低潮,历经坎坷,进入 21 世纪,由于连续混炼机出现了突破性发展,加之工厂生产节能问题不断升级,人们对粉末橡胶又燃起了研发之火,产业化的速度开始加快,新产品不断增多。

2 粉末橡胶的制法

粉末橡胶的概念通常是指粒径在 1 ~ 10mm 之内的颗粒状橡胶。近年来,由于出现了微米级

的粉末再生胶和硫化胶粉以及纳米级的粉末全硫化橡胶,使这一概念已经被打破,现如今的粉末橡胶实际包括 10mm 以下的所有碎屑、颗粒、粉末和微粒在内,形成一个新的粉体世界。

粉末橡胶的制备方法,视原料橡胶的不同,大体可以分为两大类:一是以传统的固体橡胶,即胶块为对象的加工方法;二是以液状橡胶如胶乳、胶液为原料的加工方法。其造粒方法细分起来有机械的和化学的等 10 余种(详见下图)。目前生产使用的各类粉末橡胶基本上都可以采用上述方法在合成橡胶生产厂和橡胶加工厂内比较简单的使之颗粒化和粉末化。

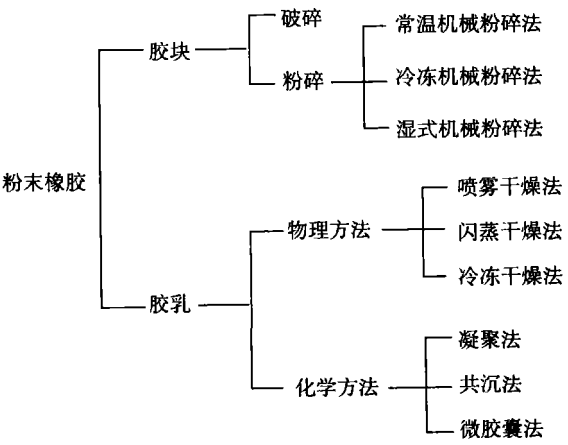


图 粉末橡胶制法分类

机械粉碎是将胶块用粉碎机粉碎成粉体物,最早主要是用滚筒挤压粉碎,由于橡胶这种高弹态物很难粉细,上世纪 70 年代开始,采用了液氮冷冻的方式使之玻璃化再粉碎。因为耗用大量冷冻源,以后又出现了湿法水中粉碎,以防止生热发粘。随着粉碎技术的进步,90 年代开始出现了一系列常温高效的挤压、剪切、锤击、研磨等新的粉碎设备,并且能一次粉碎到 40 ~ 200 目,甚至 300

目以上,使胶块粉碎容易化。除粉末再生胶和硫化胶粉之外,目前 NBR、SBR、CR 也有一部分采取这种方法制造。

喷雾干燥法是将添加有防粘剂(又称隔离剂)的胶乳,从加热室顶部以雾状喷下,经冷却成为细粉物。这种方法简单易行、效率较高,主要用于 NR、NBR 等粉末橡胶的制造。用以隔离为目的的防粘剂可以使用油类和粉体。为减少防粘剂对橡胶性能的影响,近年来大都改用纳米碳酸钙、白炭黑一类补强性大的填料。闪蒸干燥法是将胶乳经凝固、水洗、脱水之后,送进闪蒸干燥器进行干燥造粒的方法。冷冻干燥法是在-30℃以下的减压器内,将胶乳进行喷雾而制成粉末状橡胶。

胶乳的成粒除上述的物理方法之外,还有凝固、共沉、微胶囊等化学方法。凝聚法是将加有强碱性淀粉的胶乳以酸共沉。共沉法是把加有炭黑悬浮液、硅酸盐水溶液的胶乳以共沉剂进行共沉。微胶囊法则是使混有水溶性高分子等微胶囊化成分的胶乳,在表面造成微胶囊化物。不过这些方法因为都含有橡胶以外的防粘隔离物质,大多对橡胶性能产生不利的影响,因而实际采用的有限。

上述方法中,目前胶块粉碎法仍占相当比重,而胶乳喷雾、闪蒸等方法已日益形成主体,基本上实现了产业化,过去粉末橡胶由于机械粉碎,耗用动力带来的成本提高问题,在采用新式粉碎法之后,已降到块状橡胶的水平,为推广粉末橡胶扫除了一大障碍。

3 粉末橡胶的种类及应用

目前,粉末橡胶在全球已形成一大商品系列,见之于市场的生产牌号已有近百种之多。产品形状从碎屑、颗粒、粉末到母胶,部分交联胶、全硫化胶以及共混接枝改性物,还有再生胶等种类达 20 余种(见表 1)。

从全球生产来看,粉末橡胶大体可以分成四种类型:一是标准型,主要以 NBR 为主,有 SBR、CR、NR、EPDM、IIR、ACM 等,年产量估计为 5~8 万 t,大多用在橡胶工业及粘合剂上面。二是接枝型,以 BR 为中心,有 SBR、NR、NBR 等,年产量已达到 150~200 万 t,主要为 ABS、PS 等塑料改性所用。三是全硫化型,即已经交联的微细粉末橡胶,为新开发的材料,用途正在开拓,产量不

大。另外,还有第四种循环利用型,即粉末再生胶和硫化胶粉,全球产量估计有 350 万 t 左右,除橡胶工业应用之外,大量用于公路铺装、沥青、聚合物改性等方面。

表 1 粉末橡胶种类

分类	名称	形状			
		碎屑	颗粒	粉末	微粉
NBR 系列	粉末 NBR(PNBR)	+	+		
	粉末 NBR 母料	+	+		
	粉末部分交联 NBR		+	+	
	粉末全硫化 NBR			+	+
	粉末羧基 NBR		+	+	
	粉末 NBR/PVC 共混接枝物	+	+		
	粉末氢化 NBR		+	+	
SBR 系列	粉末 E SBR(PSBR)	+	+		
	粉末 S SBR	+	+		
	粉末 SBR 母料	+	+		
	粉末全硫化 SBR			+	+
	粉末羧基 SBR		+	+	
BR	粉末 BR 共混接枝物	+	+		
NR	粉末 NR(PNR)	+	+		
CR	粉末 CR(PCR)	+	+		
	粉末接枝 CR		+	+	
CM	粉末 CPE		+	+	
其他 SR 系列	粉末 EPDM	+	+		
	粉末 IIR	+	+		
	粉末 ACM		+	+	
	粉末 FKM		+	+	
	粉末 NSX			+	
废橡胶	粉末再生胶		+		
	硫化胶粉	+	+	+	+

3.1 粉末 NBR

粉末 NBR 是最早开发生产的品种,为标准型粉末橡胶中产量最大的,有 60 多个商品牌号,全球产量已达 3 万 t 以上。现在,世界上有 16 个国家和地区共 30 多家企业生产 NBR,2005 年产能有 60 万 t,占世界合成橡胶的 5%。其中粉末 NBR 在欧盟占到 30%,美国达到 20%。日本更拥有年产量 10 万 t 以上全球最大的 NBR 企业——瑞翁化学公司,它在本土有三家工厂,产能 9.9 万 t。德国朗盛三家工厂 9.5 万 t,日本 JSR 和墨西哥 Negromex 也都有一家工厂,各为 4 万 t。因而,他们也是粉末 NBR 生产最多的厂家。

我国有两家 NBR 企业,2004 年产量为 2.4 万 t,其中兰化有年产 3000t 的乳胶法制粉末 NBR 的能力,最近又开发出商品名为 DN214 的

品种,可以批量供应市场。北方(衡水)化工橡胶有限公司也有工业装置,可以生产几个品种的粉末 NBR。黄山永佳合资集团属下的华兰化工有限公司又建了 1000t 的生产装置,既可以生产粉末 NBR 又能生产粉末 SBR。除了纯粉末 NBR 之外,还有粉末的部分交联 NBR、羧基 NBR、NBR/PVC 共混接枝物态多种,主要用于橡胶制品的密封、耐油材料、汽车刹车片的摩擦材料以及 PVC 的改性材料等方面,使用范围不断扩大。

3.2 粉末 SBR

粉末 SBR 有 E SBR 和 S SBR 之分,此外还有羧基 SBR 以及热塑性 SBS 粉末。作为通用橡胶,主要面向轮胎及管带等用胶量大的行业,美、日、欧等国均有生产。目前主要是在德国朗盛和 PKV 粉末橡胶联合公司,以各种炭黑母料、含填料母胶的形式在市场上销售,商品牌号已达十多种。实际上,它起到了专业混炼胶厂的作用,使轮胎厂可以砍掉炼胶车间。只要利用这种粉末母胶再补充加入硫黄等硫化剂即可直接用于压延、压出,能节约大量动力能源。然而,由于湿法混合与干法混合的橡胶性能常有微妙的不同,因而在轮胎上的应用受到一定的限制。近些年来,在作为沥青、树脂的改性剂、胶粘剂等方面得到推广。兰化公司建有年产 3000t 的生产装置,最近以凝聚法开发成功 SBR 1712 粉末丁苯橡胶,用于沥青改性效果显著。

3.3 粉末 NR

粉末 NR 早在半个世纪之前的 50 年代即已出现,长期以自由流动天然橡胶名称销售,分为喷雾法、絮凝法、机械造粒法等三类,粒径大小分别在 0.5~2mm、2~4mm 和 2~6mm 之间。它可使混炼周期缩短一半,能量节约 30%~50%,主要用于高度自动化的橡胶厂,更适于用在胶浆生产上。此外,现在普遍使用的标准胶、恒粘胶在制造时也是先制成颗粒状,只是为方便运输和橡胶厂的使用习惯才加工成块状。近年来,马来西亚又利用英国在其设立的哈里森公司专门生产粉末

NR,方法是将天然胶乳采用 Pulfatex 法、Mealerub 法进行沉淀干燥来制取。目前主要用作沥青添加剂和手套的防滑剂使用。

3.4 粉末 CR

CR 同 SBR 中制鞋工业用的高苯乙烯橡胶(HSR)一样,有些也是以粉末橡胶的形态出售的。目前全世界有 5 个国家和地区的 8 个企业生产 CR,产能约 35 万 t,其中美国杜邦一家包括其合资企业在内即占到一半,为最早生产粉末 CR 的企业。其它还有德国朗盛、日本电化、法国埃尼和我国重庆长寿、山西大同等也均有粉末 CR 的生产。粉末 CR 产量估计占到 CR 的 10%~20%,以德国为多,主要用于胶粘剂、树脂改性以及某些工业橡胶制品方面。

3.5 粉末 EPDM、IIR、ACM、FKM 等橡胶

除了上述粉末橡胶以外,像 EPDM、IIR、ACM、FKM 等也都可以制成粉末状橡胶。不过,他们大多处于极小量生产供应或有名无货的状态,用途有待开发。

以上所有粉末橡胶即可以用强动力型的密闭式炼胶机混炼,也可以用非强力型混炼机混合,然后以粉末状混合物的形态,经注压、挤出、硫化而制成最终产品。这两种生产方式混合的胶料,其硫化物的性能几乎没有什么差别,从而达到了节约动力消耗和提高生产加工效率的目的。他们的产品现已广泛用于汽车、火车、建筑、化工以及交通运输等诸多方面。

另外,需要提出的是,近年新开发的聚降冰片烯橡胶(NSX)本身就是粉末,是由聚降冰片烯开环聚合而得的分子量在 200 万以上的 T_g 。35℃的粉末树脂,经吸收 2~3 倍量的油而形成橡胶状。这种橡胶同合成树脂一样,可以完全用塑料设备加工生产,唯一不同的是要向橡胶那样必须经过硫化。同样,氯磺化聚乙烯(CSM)和近年快速发展的氯化聚乙烯(CM 又称 CPE),也都是在制造过程中一次形成粉末橡胶。

(未完待续)

欢 迎 加 入 中 国 橡 胶 市 场 信 息 网

<http://www.crminet.net.cn>