

粉末丁腈橡胶开发与应用

金 霖

(中石化南京化工厂, 江苏 南京 210038)

丁腈橡胶作为合成橡胶的重要品种广泛应用于汽车、航空航天、石油开采、石油化工、纺织、电线电缆、印刷和食品包装等领域。为了使丁腈橡胶性能更符合不同用途制品的要求, 国内外相继开发出具有特殊性能的丁腈橡胶新品种, 其中粉末丁腈橡胶就是其中一种。粉末丁腈橡胶由于其分散性、易操作性、粒子细化等优点, 对橡胶加工应用、树脂改性和制品性能改善等方面都起到较大改善, 应用前景广阔。

1 生产工艺与品种

目前以块状橡胶、胶乳或者橡胶溶液为原料均可以生产粉末橡胶, 无论采用何种原料, 都必须经过成粉和隔离两个过程, 使橡胶成为粉末且互不相粘。目前国内外粉末橡胶生产工艺主要有机械粉碎法、喷雾干燥法和凝聚法三种。机械粉碎法以块状橡胶为原料, 胶块先经过粗碎, 再用液态氮冷却至脆点温度以下细碎, 制成粒径约 1mm 的粉末橡胶; 喷雾干燥法是将含有隔离剂以及其他助剂的胶乳加压, 通过热风喷嘴从干燥室顶部喷雾加入, 与侧面或者逆向的热空气接触, 使胶乳中水分急剧蒸发, 从干燥室底部和旋风分离器得到粒径在 1mm 以上的粉末橡胶; 凝聚法粉末橡胶生产工艺主要以胶乳为原料, 经过凝聚成粉、隔离防粘、洗涤、脱水、干燥、筛分等工艺过程制得粉末橡胶。

粉末丁腈橡胶与块状丁腈橡胶最大区别就在于粒径不同, 粉末丁腈橡胶可以分为非交联型、半交联型及交联型等, 它们的粒径一般都在 1.0mm 以上。

非交联型粉末丁腈橡胶, 主要是以块状丁腈橡胶粉碎成粉后用有机或者无机隔离剂隔离。采

用机械粉碎、喷雾干燥制得, 粉末丁腈橡胶与其他树脂配合极其容易, 与树脂相溶性相当好, 易混炼、效率高而能耗低, 在溶剂溶解得快, 在胶料中加入 15%~20% 的粉末丁腈橡胶做压延挤出制品时, 速度快、收缩小、尺寸稳定性高、制品表面光滑平整。

半交联型粉末丁腈橡胶, 兰化公司曾于 1997 年采用复合乳化剂高温共聚技术开发出品质可以与美国固特异公司产品相媲美的半交联型粉末橡胶; 国外报道也有采用丙烯腈、丁二烯和二乙烯基三元共聚物的, 由于新型第三单体引入而生产出半交联型粉末丁腈橡胶。该品种加工性能优异, 但是物理性能较差, 可作为某些材料的不抽出的加工助剂。与极性树脂并用时, 使树脂具有类似橡胶手感, 改善了耐冲击性、屈挠性、耐寒性、降低了温度对加工时流动性的影响, 尤其是能有效地防止高温下急剧软化, 提高了在真空成型时的坚挺性, 降低制品的热收缩率, 防止由于增塑剂迁移, 抽出而加速制品的老化。

交联型粉末丁腈橡胶, 可以采用将相应的胶料用硫化罐交联后, 再用开炼机粉碎的方法生产, 此法简单, 容易掌握。此外, 国内兰化公司采用凝聚法成功开发出交联型粉末丁腈橡胶, 该法优点在于: 简单易行, 操作方便、能耗低、杂质少, 比常用的喷雾干燥法、冷冻粉碎法经济。交联型产品可以作为不迁移、非抽出的增塑剂, 提高压延、压出速度和表面质量、尺寸稳定性、降低收缩率、提高制品的柔软性、弹性、耐磨性、耐压缩永久变形性、耐油性、化学稳定性、耐热性、耐老化性、抗紫外线性及电性能, 大大延长了制品的使用寿命。

2 生产与研究现状

由于粉末丁腈橡胶加工应用方便,倍受国外橡胶生产商重视,目前国外粉末丁腈橡胶的主要生产公司有美国古德里奇公司、固特异公司,加拿大的 Polysar 公司,德国拜耳公司,日本的瑞翁和合成橡胶公司等。目前年生产能力约为年产 4 万 t,产量在 2.8 万 t 左右。

我国粉末丁腈橡胶的生产始于 20 世纪 80 年代,国内多家企业进行了粉末丁腈橡胶的制备与应用研究工作,最初成功开发了以价廉易得的木薯淀粉黄原酸酯包覆的非交联型的粉末丁腈橡胶。1994 年国内兰化公司研制成功了交联型粉末丁腈橡胶,并建成了年产 200t 中试装置,产品分为两个品级,粒径分别小于 1.25mm 和 0.45mm,产品主要用于摩擦制动材料、聚氯乙烯和 EVA 改性;随后 1997 年又实现了半交联型粉末丁腈橡胶-40 的产品性能与国外的牌号为 Chemigum P38 性能接近,适宜于作树脂改性剂,尤其是适用于软质聚氯乙烯树脂制品的改性。2002 年兰化公司研究院又成功开发出羧基粉末丁腈橡胶,并通过技术鉴定,该公司分别用乳液聚合与 N32 丁腈胶乳接枝聚合,制备羧基丁腈橡胶专用胶乳,然后经过化学凝聚法,采用复合隔离剂制备羧基粉末丁腈橡胶,解决了该橡胶储存稳定性的问题,羧基粉末丁腈橡胶是一种性能优良、应用广泛的树脂改性剂。该院开发的这种羧基粉末丁腈橡胶主要用于改性聚氯乙烯、聚苯乙烯等树脂,提高了制品的耐油性、耐候性、拉伸强度、冲击强度等性能,也可直接用于制作各种耐油密封件、垫圈、胶管等,替代同类进口产品。目前国内粉末丁腈橡胶的总生产能力约为年产 500t,产量约为 300t 左右,共有四个牌号产品投放市场。

3 应用与市场

粉末丁腈橡胶由于其分散性好,粒径细,易于

加工应用,有着广阔的应用前景。主要作为塑料、橡胶、聚酯、石棉和摩擦材料的改性剂。

粉末丁腈橡胶是树脂的优良改性剂,两者相容性极佳,可以直接混入,特别适合压出及注塑成型,如加入 15%~20% 粉末丁腈橡胶可以使压出速度提高,制品表面平整光滑。

粉末丁腈橡胶可与酚醛树脂、聚氯乙烯树脂共混,用于制造制动带、刹车片、挡泥板及门窗密封条等。粉末丁腈橡胶可与 ABS 树脂、EVA 树脂共混制出柔软的制品,还可用作石棉的胶粘剂,制造密封材料。尤其作为软质聚氯乙烯的改性剂用量较大。2003 年我国聚氯乙烯的消耗量达到 250 万 t 左右,因此粉末丁腈橡胶在该领域具有良好应用前景。

据报道,我国每年消耗在制动材料中的粉末丁腈橡胶达到年产 1000t 以上,之所以有如此大的用量,主要因为它能将摩擦材料在两个相对运动表面在制动减速时的动能转变成热能迅速的散发出去,以免烧坏偶合面。还能够提高摩擦材料的摩擦系数、耐油、耐高温、耐冲击性及弹性,对两个偶合面的损伤减轻,制动平稳、噪音低,减轻对环境的污染,成本低等。故在汽车、火车、飞机、工程机械一些需要制动摩擦材料的领域多使用粉末丁腈橡胶改性材料制品。

基于上述,并根据有关资料预计,目前国内粉末丁腈橡胶的潜在市场需求约为年产 1600t,主要用于制动摩擦材料制备和聚氯乙烯等树脂的改性,而国内目前仅有年产 500t 生产能力,4 个牌号产品问世,远远不能满足国内市场需求,每年要进口一定数量产品满足国内需求。目前我国在粉末丁腈橡胶生产与应用方面积累较多经验,因此今后要加大粉末丁腈橡胶的生产与应用,以满足下游市场需求,且提高丁腈橡胶装置的经济效益。

(上接第 2 页)

3. 适应超载而开发的高负荷非标轮胎将受到抑制。

随着公路运输业超载情况的改善和规范,为适应超载而开发的高负荷“超载王”、“加强型”、“胎中胎”等非标翻新轮胎将不会长时期成为“热门”,销售量将会逐步减少。为此我们要随时关

注超载给轮胎行业带来的影响,及时调整产品结构,适应市场需求,掌握翻新轮胎市场变化的主动权。

笔者通过对四川省轮胎翻修业这个缩影的现状和对策分析,可以折射出全国轮胎翻修业的现状和对策,以引起业内人士的关注,为共同振兴轮胎翻修利用行业做出贡献。