

粉末氯丁橡胶的制备方法及其研究进展

毛利军

(山纳合成橡胶有限公司,山西 大同 038103)

摘要:介绍粉末氯丁橡胶(PCR)的制备方法及其研究进展。国外PCR制备方法的专利较多,我国PCR制备和应用处于起步阶段。PCR的制备方法主要有低温干燥法、喷雾干燥法、表面卤化法、酸化絮凝法和逆凝聚法等。PCR解决了块状氯丁橡胶(CR)合成工艺中易形成焦烧粒子的问题,拓展了CR应用领域。与块状CR相比,PCR加工中可免除切胶工序,提高加工效率,大幅降低生产成本;胶料焦烧倾向降低,配合剂分散更均匀,制品性能更稳定。

关键词:粉末氯丁橡胶;制备方法;加工性能

中图分类号:TQ333.5 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)11-09-04

粉末橡胶的概念早在20世纪40年代提出。粉末橡胶一般指粒径小于1 mm并且具有较好流动性的橡胶粒子,但部分学者认为,粒径为1~5 mm、具有良好流动性的橡胶粒子也应归为粉末橡胶。20世纪60年代末期至80年代初期,国外兴起粉末橡胶研究热潮。目前,国外大部分通用橡胶的粉末产品已实现商品化^[1-3]。

粉末橡胶是一种新型橡胶原料,具有比表面积较大、流动性好、不粘连、可以连续加工等优点,它既可以采用专用设备以注射、挤出及模压等方法加工,也可以利用现有的加工设备以传统方法加工。采用粉末橡胶替代传统的较大块状橡胶生产橡胶制品,可以节能、省时、提升混炼质量、减少设备投资、降低生产成本、提高生产过程控制自动化程度、减轻环境污染等。粉末橡胶也可用于高分子材料如塑料、沥青等的共混改性^[3]。因此,粉末橡胶备受关注。

在硫黄调节型氯丁橡胶(CR)的传统生产工艺中,凝聚后的胶膜在高温干燥过程中易与长网干燥机的网带产生粘连,生成难以清除的黑色“焦烧粒子”,这不但影响块状CR及其制品的外观和质量,而且给CR的挤出和压延等工艺带来不利影响。如果将CR粉末化,就可从根本上解决传统块状CR生产工艺中的问题,消除“焦烧粒子”,充分利

用粉末氯丁橡胶(PCR)的加工性能优势。目前国内CR生产企业较少,而且基本上以生产块状CR为主。本文主要介绍PCR的制备方法及其研究进展。

1 PCR的制备方法

PCR的制备方法主要有低温干燥法、喷雾干燥法、表面卤化法、酸化絮凝法和逆凝聚法等。

1.1 低温干燥法

C. Y. Jesse^[4]探讨了制备PCR的低温干燥法。其制备方法为:先用乙酸等弱酸将氯丁胶乳酸化,再将氯丁胶乳分散在与水和CR均不互溶的易挥发有机溶剂中,将混合物溶液快速降温到-20℃以下并保持一段时间,当形成CR颗粒后除去有机溶剂,将CR颗粒与隔离剂混合,在真空条件下升温干燥,去除水分和有机溶剂,得到粒径为250~425 μm(40~60目)的PCR。值得注意的是,隔离剂的粒径较大,因此隔离剂用量较大时会影响PCR硫化胶的物理性能。

1.2 喷雾干燥法

H. B. Simon^[5]早在1943年就提出采用喷雾干燥法制备PCR,即在喷雾干燥过程中通入含有硅藻土的高温空气,使干燥后的橡胶粒子之间不粘连。采用硅藻土作为制备PCR的隔离剂的原因主要有3个:(1)硅藻土吸水性较强(可以吸收自身质量5倍以上的水),硅藻土粒子表面可以在较长时间内保持干燥状态,并从橡胶中吸收较多的有机

作者简介:毛利军(1985—),男,山西大同人,山纳合成橡胶有限公司高级工程师,硕士,主要从事硫调型氯丁橡胶性能的研究。

溶剂和胶浆,而有机溶剂和胶浆是造成橡胶粒子之间相互粘连的主要原因;(2)硅藻土具有较低的表现密度;(3)硅藻土具有非常稳定的化学特性。硅藻土作隔离剂是该喷雾干燥法制备粉末橡胶的关键。

G. H. Johan^[6]提出用喷雾干燥法制备预混合PCR。其制备方法为:在氯丁胶乳中加入预混合好的操作油/促进剂,乳液在300 °C下雾化形成微小液滴,雾化后的乳液滴与含有炭黑、粘土、白炭黑、碳酸钙、氧化锌等填料和无机隔离剂混合物的热空气混合(以达到隔离分散的目的),除去多余的水分和溶剂后,再通入冷空气对物料进行冷却,便可得到具有优良流动性和分散性、不粘连的预混合PCR。采用该喷雾干燥法,从乳液雾化到形成粉末橡胶粒子的时间只需30 s,排料温度约为90 °C。

但是喷雾干燥法也有缺点,即胶乳中所含有的非挥发性物质如无机盐和表面活性剂等全部留在干燥后的粉末橡胶中,这将损害粉末橡胶的性能。

1.3 表面卤化法

V. R. Landi等^[7]提出采用表面卤化法(如氯化法)制备PCR。其制备方法为:在氯丁胶乳中加入氯化钠,使胶乳絮凝成浆状,再在剧烈的搅拌状态下加入一定浓度的乙酸溶液,反应溶液发生凝聚,形成颗粒悬浮液,过滤得到沉降物并在沉降物中加入氯化剂(如次氯酸)水溶液,使颗粒表面发生氯化反应而硬化,粘性减小,这样可以有效降低橡胶粒子之间的粘结倾向;当CR的氯化率达到0.1%~5.0%之后,在室温下加入甲基丙酮,对橡胶粒子陈化处理24 h,然后过滤、洗涤、干燥,得到不粘连、流动性好的PCR。

1.4 酸化絮凝法

N. L. Turner^[8]采用酸化絮凝法制备PCR。其制备方法为:在氯丁胶乳中加入十二烷基硫酸钠,使胶乳被稳定地酸化,采用弱酸如一定浓度的乙酸溶液将胶乳的pH值调节至5.5~6.3,在高速搅拌条件下将酸化处理后的氯丁胶乳加入到二价或三价金属盐溶液中,使其凝聚形成粒状物,再用碱如氢氧化钾、氢氧化钠和氨水等将形成粒状物的溶液pH值调节到7.0~7.5,分离回收粒状物,干

燥后粒状物与气相法白炭黑混合,气相法白炭黑包覆在粒状物表面以起到隔离作用。由于粒状物在凝聚后、干燥前未有效地隔离,粒状物在凝聚后的洗涤过程中极易粘结成团。为了解决这个问题,可采用乙醇或甲醇浸泡凝聚析出的粒状物,以达到脱水、硬化表面和降低粒子间粘连倾向的目的。

1.5 逆凝聚法

J. M. Mark^[9]采用逆凝聚法制备出具有多孔结构、不粘连的PCR。其制备方法为:氯丁胶乳通过细长的小管注入到含有凝聚剂、隔离剂和乙醇的混合物中,不断搅拌,细小的胶乳液滴在溶液中凝聚且在凝聚过程中被不溶于水的、含结晶水的无机隔离剂包覆隔离,将凝聚物洗涤、过滤,得到流动性好、不粘连的PCR。

2 PCR的主要种类

PCR有炭黑填充型PCR、促进剂混合型PCR以及用高分子材料粉末作为包覆剂和隔离剂的PCR等。

2.1 炭黑填充型PCR

H. J. Smigerski等^[10]提出炭黑填充型PCR的制备方法:先将炭黑混入水中,形成炭黑悬浮液,在炭黑悬浮液中加入IIa, IIb, IIIa或VIII族金属的可溶性盐溶液(如硫酸铝溶液),再在悬浮液中加入氯丁胶乳和硅酸钠溶液的混合液,得到预混合液;用硫酸将预混合液的pH值调节到3.5~6.2,搅拌一段时间,待橡胶粒子全部沉降出来后,再在沉降液中加入炭黑/水悬浮液作为粉末橡胶粒子的隔离剂,充分搅拌后过滤、洗涤、干燥,得到炭黑填充型PCR。在该体系中,填料用量不小于100份,硅酸钠溶液起包覆作用,同时也有隔离效果。

影响炭黑填充型PCR粒径分布的主要因素为包覆剂、炭黑分散剂和填料用量以及反应温度等。炭黑分散是否均匀是决定炭黑填充型PCR是否具有接触污染性的关键因素^[3]。

2.2 促进剂混合型PCR

Yasuhiro Sakanaka等^[11]提出以氯丁胶乳为基础,制备出促进剂亚乙基硫脲与CR的粉末状混合物PCR。其制备方法为:将促进剂亚乙基硫脲溶

解在聚阴离子溶液中,在80℃下将溶液加入到氯丁胶乳中,搅拌均匀,将反应体系温度降至10℃以下,加入凝聚剂,反应体系发生凝聚而形成颗粒,反应体系在50℃下减压干燥,得到PCR。PCR中CR质量分数为0.10~0.60。

该PCR实质上是促进剂亚乙基硫脲的CR母胶。在这种母胶中的促进剂亚乙基硫脲全部或部分替代胶料混炼时加入的促进剂亚乙基硫脲,能改善促进剂亚乙基硫脲在CR中的分散性,提高硫化胶及制品的物理性能。

2.3 高分子材料作为包覆剂和隔离剂的PCR

J. Thormer等^[12]提出用高分子材料聚丙烯腈作为包覆剂和隔离剂制备PCR。

P. H. Sandstrom等^[13]提出用苯乙烯/丁二烯共聚物和苯乙烯/ α -甲基苯乙烯的混合物作为包覆剂制备炭黑PCR母胶。其制备方法为:用松香木质素(用量占氯丁胶乳的3%~6%)作为分散剂将炭黑分散在水中,形成炭黑悬浮液,将炭黑悬浮液加入到含有抗氧化剂的氯丁胶乳中,反应体系温度保持在50~60℃,一段时间后升温至90℃,加入酸-硫酸铝混合溶液使反应体系发生凝聚,在凝聚后的悬浮液中加入包覆树脂,反应体系经过滤、洗涤、干燥,得到炭黑PCR母胶。

3 国内PCR研究进展

国外PCR制备方法大多已形成专利,期刊中相关资料很少。国内PCR研究及应用的相关报道也不多见。

我国从20世纪80年代中期就开展了粉末橡胶研究,相继开发了制备粉末橡胶的黄原酸化淀粉包覆法、水溶性高分子树脂包覆法,并进行了粉末丁腈橡胶、粉末丁苯橡胶对脆性塑料如聚氯乙烯等的增韧研究,取得了一系列的成果,这为我国粉末橡胶工业化奠定了坚实基础,同时为PCR研究提供了科学依据。

王炼石等^[14]采用含羧基共聚物的皂化物作为包覆剂,以超细碳酸钙作为填充隔离剂,以二价或三价金属盐作为凝聚剂,制备了粉末粒径为0.45~0.9 mm、储存稳定和流动性好的超细碳酸钙填充型PCR。

王炼石等^[15]采用乙烯基单体为原料,通过自由基共聚合方法制备了高分子树脂,并用其以凝聚包覆法制备了高耐磨炭黑填充型粉末橡胶、高岭土填充型粉末橡胶、超细碳酸钙填充型粉末橡胶、稀土改性炭黑掺杂填充型粉末橡胶以及非填充型粉末橡胶等。研究表明,该高分子树脂对多种胶乳具有良好的包覆隔离作用,对非填充型粉末橡胶有显著的补强效果,所制备的填充型粉末橡胶均无接触污染性。

上述研究成果有力促进了PCR制备方法进步。张安强^[3]制备了几种硫黄调节型PCR,并首次实现了中试生产,填补了我国PCR生产领域的空白,研究了填充型PCR特殊的密炼、混炼以及流变特性以及CR在较高剪切速率下的实际焦烧特性,指出门尼焦烧时间不能准确预测CR胶料在较高剪切速率下的实际加工安全性。

4 PCR的性能优势和发展前景

CR在合成橡胶中是非常重要的品种,但由于其生产工艺的复杂性和危险性,目前我国仅有2个CR生产厂家。PCR在国内CR中属于比较新的产品,但是目前我国已基本具备PCR工业化生产条件。

与传统块状CR相比,PCR具有明显优势。PCR解决了块状CR合成工艺中易形成焦烧粒子的问题。PCR的性能比块状CR均匀,尤其是填充型PCR解决了块状CR不能用作填充剂的不足,拓展了其应用领域。PCR最突出的优点是加工性能优势。PCR加工过程中无需块状CR的切胶工序,直接挤出或模压生产硫化胶制品时还可免除密炼或/和开炼混炼工序,不仅缩短了加工时间,提高了加工效率,而且降低了能耗。与较难混炼的块状CR相比,PCR在加工过程中的热历程更短,热记忆更少,胶料焦烧倾向降低,配合剂分散更均匀,制品性能比较稳定。填料填充型粉末橡胶因填料预先混入橡胶中,可解决胶料加工过程中的填料粉尘飞扬问题,使生产环境更清洁。

M. E. Woods等^[16]对粉末橡胶的加工成本研究表明,如以生产效率、人工和设备费用为参数计算加工成本,块状橡胶开炼时的加工成本为粉末橡

胶的4倍以上;若将粉末橡胶和配合剂直接供给挤出机,在生产能力相同的前提下,加工费用会大幅降低。PCR能耗低,加工效率高,即使包装成本有所升高,但总生产成本仍大幅降低。

综上所述,PCR是CR的革新产品,PCR凭借其全新的制备工艺、突出的性能和加工工艺优势能创造更高的经济效益和社会效益,发展前景良好。

参考文献:

- [1] Collin W E. Powdered Polymer at Work[J]. Rubber Age, 1976, 108(8):19-24.
- [2] Collin W E. Powdered and Particulate Rubber Technology[M]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1978.
- [3] 张安强. 硫调节型粉末氯丁橡胶的制备、结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [4] Jesse C Y. Process for Preparing Free-flowing Pellets of Polychloroprene and the Resulting Product[P]. USA: USP 2 879 173, 1959-03-06.
- [5] Simon H B. Process for Preventing Rubber Objects from Sticking Together and Improving the Quality and Durability of Raw Rubber in a Divided State[P]. USA: USP 2 315 924, 1943-04-06.
- [6] Johan G H, Stephanus W. Verfahren zur Herstellung von Mit Superabsorbierendem Material Beschichtetem Aramidgarn[P]. DE: DE 69127738A, 1997-10-30.
- [7] Landi V R, Tomlinson R W. Powdered Rubber[P]. USA: USP 3 932 370, 1976-01-13.
- [8] Turner N L. Polychloroprene Powders[P]. USA: USP 3 988 306, 1976-10-26.
- [9] Mark J M. Nontacky Shaped Objects from Polymer Latices[P]. USA: USP 4 212 918, 1980-07-15.
- [10] Smigerski H J, Ernst U. Process for the Continuous Preparation of Rubber Powders and a Device for Carrying Out the Process[P]. USA: USP 6 348 522, 2002-02-19.
- [11] Yasuhiro Sakanaka, Okuzono Shuichi. Process for Producing Granular Composition of Ethylenethiourea-Chloroprene Rubber[P]. USA: USP 4 639 508, 1987-01-27.
- [12] Thormer J, Schnetger J, Giersiepen G, et al. Separating Agent for Rubber Powders[P]. USA: USP 4 190 613, 1980-02-26.
- [13] Sandstrom P H, Budd W. Process for Making Powdered Rubber[P]. USA: USP 4 578 411, 1986-03-20.
- [14] 王炼石, 吴向东, 贾德明, 等. 一种高分子包覆剂的制备方法及其应用[P]. 中国: CN 1175603, 1998-03-11.
- [15] 王炼石, 周奕雨, 胡洪军, 等. 炭黑填充型粉末橡胶的制备方法[P]. 中国: CN 1415653, 2003-05-07.
- [16] Woods M E, Whittington W H. Economic Analysis of the Processing of Powdered Rubber Compounds[A]. Division of Rubber Chemistry, 104th Meeting[C]. Denver, Colorado: American Chemical Society, 1973: 249.

收稿日期: 2017-04-17

Preparation Methods and Research Progress of Powdered Polychloroprene Rubber

MAO Lijun

(Shanna Synthetic Rubber Co., Ltd. Datong 038103, China)

Abstract: The preparation method and research progress of powdered polychloroprene rubber (PCR) were presented. PCR preparation methods were disclosed in many foreign patents, while the development of PCR preparation and application in China were still in the initial stage. PCR preparation methods mainly included low temperature drying method, spray drying method, surface halogenation method, acidification flocculation method and reverse coagulation method. PCR solved the problem of easy formation of scorched particles in the block polychloroprene rubber (CR) synthesis process, and extended the application field of CR. Compared with the block CR, application of PCR eliminated cutting process, improved processing efficiency, significantly reduced production cost, reduced rubber scorch issue, improved additive dispersion and consistency of product performance.

Key words: powdered polychloroprene rubber; preparation method; processing property

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告