

粉末橡胶的开发与应用（二）

于清溪

（续上期）

3.6 全硫化粉末橡胶

借鉴硫化天然胶乳、热塑性弹性体开发热塑性动态硫化胶（TPV）的经验，最近人们又将粉末橡胶进一步发展为全硫化粉末橡胶，主要是以辐射等方法，如 γ 射线、电子束辐照，在胶乳阶段使橡胶粒子交联之后喷雾干燥形成粉末。目前这类橡胶的品种有：全硫化粉末 SBR和羧基 SBR 全硫化粉末 NBR和羧基 NBR以及 ACM等。全硫化粉末橡胶的粉末度最高可达到 50 ~ 200 nm 的纳米级程度。因此，人们又将其称为超细或纳米粉末橡胶。它的特点是同上述一般粉末橡胶完全不同，除已具交联性之外，橡胶内不含任何防粘剂等物质，纯度高，更易分散，同时具有良好的抗冲击效果，推荐用于各类树脂塑料的增韧改性。此外，全硫化粉末橡胶还可以代替 TPV生产橡胶制品，如密封条、胶垫、胶板等。燕山石化经过多年研究，现已成功取得全硫化粉末 SBR的专利技术。

3.7 接枝粉末橡胶

粉末橡胶通常都要加入防粘剂才能很好成粒，而又互不粘连。如果将橡胶与其它化合物共混接枝，则可不用防粘剂即能成粒，因而较之纯粉末橡胶得到了较快发展，具有代表性的为 NBR SBR NR CR等与 MMA接枝的改性聚合物。他们分别是羧基粉末 NBR羧基粉末 SBR MMA粉末 NR（天甲橡胶）、MMA粉末 CR（丙烯酸接枝氯丁橡胶）等。这些橡胶广泛用于胶粘剂领域。另外，NBR与 PVC共混而得的 NBR/PVC粉末橡胶也在 NBR中占有相当比例，大量使用在各种耐油、耐天候的工业橡胶制品上面，成为产业化的一支花。

尽管在多年前，德国就用连续混炼机将粉末橡胶制成胶料向轮胎领域推广，然而更为主要并得到发展的则是接枝粉末 BR。目前全球年产量已达 100多万 t，居各种粉末橡胶之首，成为用量最大、用途最广的粉末橡胶。粉末 BR可以接枝不同单体制取各种改性聚合物，所用单体聚合物有 PS AS PA PC PBT PET PVC等。这类接枝粉末 BR中的最主要用途是制造 ABS树脂。此外，SBR接枝 AN与 AS共混。NBR接枝 SI等也可得到粉末状的 ABS树脂。ACM与 AS接枝甚至可以制得耐天候的 ABS即 AAS树脂。现在兰化研究院已研发出多种接枝粉末 BR并能少量供应市场。

3.8 硫化胶粉和活性胶粉

以废胎为主粉碎加工制成的硫化胶粉，从资源循环利用的角度来看，由于它可以作为代用橡胶的原料用于橡胶工业，因而也可以视为粉末橡胶的一种。目前世界各种废胶粉的年产量估计约有 350万 t左右，其中 190万 t为硫化胶粉，160万 t是再生胶。我国 2005年生产再生胶 140万 t，硫化胶粉 27万 t。再生胶 90%用于橡胶工业的原料和填料，硫化胶粉大约 30%用在橡胶制品上面。除以 5 ~ 10份的比例掺用于轮胎、胶带、胶管之外，可以直接用其制造胶板、地砖、跑道等低端橡胶制品。硫化胶粉的种类根据粒径及孔目的大小，分为胶屑、胶粒和胶粉三大类，而胶粉又有粗、细、精细、微细和超细之分（见表 2）。

胶屑和胶粒主要用于运动场馆的跑道和场地，一般以聚氨酯粘合使用。粗胶粉主要用作再生胶的原料，经脱硫后成为粉末再生胶，而后适应橡胶工业需要又精炼加工成块状物。细胶粉用于生产活性胶粉，以代替再生胶用于橡胶制品。为

提高活性效果，目前还出现了表面接枝、互穿网络、降解再生、低聚物处理、饱和量促进剂和化学处理改性等多种方式的改性、活化胶粉。其中，加入 12 份左右液体橡胶的低聚物法和添加 2 份硫化促进剂 M DM CZ 的饱和量促进剂，已成为改性的主体。近年来，以苯二甲酸酐、二辛基酞酸酯、亚硝基苯胺、苯肼、氯化亚铁、甲基酚醛树脂及各类过氧化物化学改性的活性胶粉日渐多了起来，质量也有很大提高，用途日渐广阔。最近，上海还研发出类似橡胶胶料的胶粉母料。

表 2 硫化胶粉种类

分类	粒径 /mm	目数 /孔目	用途
胶屑	10 ~5		运动跑道
胶粒	5 ~2	4 ~10	体育游乐场地
胶粉			
粗胶粉	1. 0 ~0. 5	18 ~35	再生胶、沥青改性
细胶粉	0. 4 ~0. 3	40 ~50	活性胶粉
精细胶粉	0. 20 ~0. 15	70 ~100	掺入橡胶、低端橡胶制品
微细胶粉	0. 10 ~0. 075	150 ~200	塑料改性、涂料添加
超细胶粉	0. 05 以下	300 以上	涂料添加

精细胶粉最适于橡胶工业，通常以掺用橡胶的形式使用，在轮胎中一般为 5 ~10 份，最多可达 15 ~20 份，在工业橡胶制品中视制品情况可达 20 ~30 份，甚至高达 50 份。使用的目的除了可代替一部分橡胶之外，最主要的是用于改善加工性能，减少动力消耗，加快混炼速度，缩小压延、压出收缩变形，平衡胶料粘弹性，改善硫化胶动态性能等。这类胶粉还可以“粉末冶金”的生产方式配置成粉末混合物，直接以模压或注压的方法硫化制造各类低端模制橡胶品。

微细胶粉用来制造橡胶制品时其效果并不太好，机械强度等还有所下降，大多用于改性塑料或作为涂料的添加剂。超细胶粉的用途更为有限，有待扩展。总的来说，硫化胶粉作为循环经济的一环在世界各地已呈上升趋势，特别是美国最近几年发展极为迅速，2003 年产量已达 121. 9 万 t，占全球 70%。我国近年来采用常温法粉碎新工艺，生产技术取得了重大突破，生产能力迅速扩充，生产厂家不断增多，硫化胶粉能力也达 60 多万 t。

4 粉末橡胶综合评价

橡胶混炼由于需要重型的炼胶设备，消耗动

力大，次数多，周期长，早已成为橡胶加工的一大难题。采用动力小的连续混炼机，又因在混炼过程中产生热而使混炼温度难以控制，配合剂等含硫化剂的材料无法一次投入混炼，而且也难以在短时间内完成大量混炼胶料生产等为理由，多年来大多持否定的见解。然而粉末橡胶的出现，则解决了这种难题，为连续混炼提供了可能。

它的优点是：① 砍掉块状橡胶的切胶破碎工序；② 缩短混炼时间，节省能源；③ 设备投资少，维修费用低；④ 胶料热覆历时间少，可使焦烧时间延长；⑤ 省掉塑炼工序；⑥ 出料温度大幅下降；⑦ 从混炼工序到以后的挤出成型和硫化可以实现连续化和自动化，使整条橡胶制品生产线都能温控、时控，以达到无人化。

它的缺点是：① 橡胶增加粉碎工序，使粉末橡胶的生产成本大幅度提高；② 粉末橡胶的颗粒容易再凝聚，储存期短；③ 保持粉末状用的隔离剂对橡胶制品性能有负面影响；④ 粉末橡胶的品种少，选择余地也小；⑤ 配合技术受到限制，难以发挥橡胶特性的配合功能效果。这对于 70% 要靠配合达到橡胶最佳性能的橡胶加工技术业者来说，又是一个现实的问题。

上述优点和缺点都十分突出的粉末橡胶，长期以来一直使其发展处于进退维谷的境地，众说纷纭，各持己见，因而在橡胶工业中始终未能得到扩展。然而，粉末橡胶对于已是粒状材料的合成树脂、液体胶粘剂和液固态沥青来说，则较之块状橡胶具有无比的优越性。因而，作为胶粘剂的主料和树脂塑料、沥青的改性剂则获得了很大发展，并已成为当今的主流，尤其是全硫化超细粉末橡胶的出现，使粉末橡胶的发展呼声又再一次高起。

5 粉末橡胶的未来

尽管粉末橡胶存在着上述生产成本低、储料粒子易二次凝聚、密度低、运输储存体积大等问题，但其具有使设备小型化、节能等优点，对于 21 世纪的环保世纪来说，即将引起橡胶混炼工艺的革命，使橡胶工业进一步走向密闭环保和加工节能的道路。同时，热塑性弹性体的粉末化更是继硫化胶粉、全硫化超细粉末橡胶之后的又一个方向。

现在，人们已经将使用粉末橡胶使胶管生产

工艺连续化的各种方案提上研发日程,即用粉末橡胶连续混炼、挤出、编织成型到连续硫化形成一条生产线。这样,就有可能使胶管工厂完全自动化。依此类推,对于密封等挤出制品及以挤出机挤出为主的各种材料,均有可能利用这种生产工艺实现连续自动化。青岛科技大学已成功开发出连续混炼机。青岛高校软控也可提供粉末橡胶自动配料装置,两者结合即可配置完成整个连续混炼生产线。这样,粉末橡胶即可从现在的主要是非橡胶工业系统利用,转而扩大到橡胶工业领域。

6 结语

目前,粉末橡胶真正产业化并且达到实用阶段的只有 NBR CR NR BR SBR等几个品种,主要还是 NBR 而且大多应用在树脂塑料改性、沥青添加以及胶粘剂等非橡胶工业方面。由于受成本等因素的制约,在橡胶工业方面虽然历经多载推行,而至今可以说仍尚未真正量化。但是,从提高生产效率和节能的角度出发,粉末橡胶毕竟是方向,因此,如何降低粉末橡胶的成本,使 SBR BR等通用粉末合成橡胶广泛用于橡胶制品领域,应是当今和未来一段时间的最大课题。

参考文献:略

徐工开发出 29.5-29-28 PR E-3 无内胎工程机械轮胎

为满足南美洲市场的需求,徐工轮胎公司近期开发生产出 29.5-29-28 PR E-3 花宽基无内胎工程轮胎,该轮胎是该公司最大规格的工程轮胎,它的开发试制成功,添补了厂内空白,使工程轮胎品种、系列更加齐全,为该公司轮胎的品种又增加新的成员。

29.5-29-28 PR E-3 花无内胎工程轮胎,主要配套装载机及同类工程机械,使用在条件比较恶劣的矿山和工地。参照美国 TRA 标准,轮胎充气外直径 1975mm 充气断面宽度 749mm 速度每小时 10km 单程运距 76m 时,充气压力 425kPa 负荷 19000kg 标准轮辋 25.00/3.5。

该轮胎的设计采用平衡内轮廓的设计方法,花纹采用具有较高耐磨性和较好操纵性能的 E-3 波浪花型,花纹饱和度 68%,深度为 38mm 中间有带宽 100mm 的加强筋,花块壮实,倒角大,支撑性好,自洁性好。轮廓上采用胎冠大弧度、宽行驶面、较小的弧度高,增加轮胎接地的面积,提高了轮胎的耐磨性,减少了车辆的颠簸,保证了轮胎使用的安全性。胎肩采用实心加强型,保证轮胎的稳定性、自洁性。施工上胎冠使用耐磨性好、耐切割的工程轮胎胎面,胎侧采用抗刺穿、耐屈挠的工程轮胎胎侧胶,胎体选用优质 14 层 1890D/2 加密锦纶 66 浸胶帘布,安全倍数 10 倍以上,以保证胎体整体刚性大,耐冲击、变形小。缓冲层采用 4 层

大角度宽缓冲,增加了轮胎的牵引性和耐磨性。加厚的胎侧提高了轮胎的抗刺穿性和轮胎在恶劣条件下的使用寿命。优化的钢丝胶、三角胶配方设计,提高了轮胎的圈口强度。胎圈与轮辋配合为过盈配合,保证了圈口的气密性。

成型采用 5[#] 成型机,胎冠采用先进的 XTQ1200 胎面缠绕机缠绕,硫化采用胶囊定型,硫化罐硫化,正硫化时间 300min,罐内冷却,保证轮胎不变形,轮胎外观零缺陷,达到优质产品的水平。

经江苏省轮胎检测中心对轮胎的主要性能进行检测,其耐磨、耐负荷性强、下沉量小、耐刺穿,各项性能满足用户的要求。现这个品种轮胎已正式投入生产,源源不断发往市场,成为徐工轮胎公司出口创汇新的经济增长点。

吕 军

杜邦发布新的芳纶短纤维胶料

日前,美国杜邦公司新开发成功一种带有芳纶短纤维的橡胶胶料。该胶料能用于摩托车和自行车轮胎、胶管胶带、密封件和橡胶垫、橡胶辊、泵用衬里、膜和模型制品。

经杜邦公司研究,用新胶料制成的轮胎可以显著提高乘坐舒适性和操纵性,减少滚动阻力,降低生热,提高耐久性能,还能改善耐刺扎性能。

与以前加工方法不同,杜邦公司在加工中使纤维排成一行,以保持其各向异性,从而使胶料具有高刚性,又能均匀分布。

杨 静