

CTC-IPN 型原位改性废橡胶粉复合材料的开发和应用

邓志浩

(湖南株洲融城新材料应用技术研究, 湖南 株洲 412000)

在汽车工业快速发展的带动下, 橡胶工业突飞猛进, 但随之而来也造成了大量废旧轮胎及其它橡胶制品堆积, 严重污染环境, 俗称为“黑色污染”。如何处理这些废旧橡胶成为一个迫切需要解决的世界性难题。废旧橡胶主要由不易回收、再生利用的交联聚合物组成, 全世界每年产生的废旧橡胶量至少在 1200 万 t 以上, 其中 60% ~ 70% 为废轮胎。2000 年全球报废的轮胎约有 8 亿条, 仅美国就有 2.5 亿条, 其中得到回收利用的只占 15% ~ 20%。2001 年我国废旧轮胎量为 4000 ~ 5000 万条, 2002 年为 8000 万条, 并以每年 12% 的速度增加, 预计 2005 年将达到 1.2 亿条, 2010 年将达到 2 亿条。废旧橡胶处理的压力也越来越大。

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》已于 1996 年 4 月 1 日开始实施, 我国已加入 WTO, 环保产业也要与国际接轨, 所以, 清除和减少“黑色污染”、变废为宝是当务之急。

1 废旧橡胶的处理方法

处理和回收利用废旧橡胶的途径包括生产再生橡胶、热裂解、生产胶粉等。但传统的再生橡胶生产过程中会造成严重的二次环境污染, 同时再生橡胶产品性能差, 经济上也不合理, 近年来再生橡胶产量有所下降, 这种曾经被广泛使用的废橡胶回收技术将会逐渐被淘汰。而废橡胶的热裂解回收有机物和热能的技术也存在同样的问题。

与再生橡胶生产相比, 国内外通用的胶粉生产工艺简化了工艺, 降低了能耗, 部分解决了废水废气排放二次污染的问题, 但仍存在很多弊端, 无法解决。目前国外胶粉生产多采用橡胶冷冻粉碎工艺。经液氮冷冻粉碎的精细胶粉(100 目以上)

通常可以直接添加进橡胶配方中, 或者作为塑料增韧剂使用。这种精细胶粉不仅成本高, 而且添加量有限(10%左右), 国内难以推广应用。目前, 国内在胶粉应用时通常需要进行表面预处理, 不仅增加了工艺复杂性, 而且在生产上会造成新的环境污染。

胶粉粉末成型技术是华南理工大学贾德民教授等人在株洲融城新材料应用技术研究室的配合下, 经多年研究开发成功的废橡胶成型和回收利用的创新性技术。通过两年多的中试生产, 该项技术已完善, 并已申请了国家发明专利, 2004 年列入了湖南省科技厅成果推广计划。该项技术正准备推广应用, 拟在株洲建立一个产能 3000 ~ 5000t 的“CTC-IPN 型原位改性废橡胶粉复合材料”制造加工厂, 该项目如得到实施, 将对中国废旧橡胶回收处理的胶粉化进程起到极大的推动作用。

2 国内外胶粉回收利用的发展现状与趋势

目前国内外关于胶粉回收利用的技术主要包括两大方面:

1. 将精细胶粉直接加入轮胎或其他橡胶配方中使用, 通常必须使用 100 目以上的精细胶粉, 而且必须是液氮冷冻粉碎制作的胶粉, 但加入量仅为 10 份左右;

2. 将胶粉经过表面预处理或活化。活化的方法包括表面氧化、表面降解、表面接枝、表面互穿网络、表面喷涂、表面用硫化活化体系、老化体系或增塑体系处理等, 然后将活化胶粉加入橡胶、塑料或热塑性弹性体中使用, 或在机械力作用下塑化再生。活化工艺复杂, 成本较高, 而且得到的再生橡胶性能差, 加入胶粉的硫化胶和热塑性弹性

体的性能的提高也有一定的限制。

胶粉粉末成型技术是将未经表面改性的胶粉加入到橡胶、塑料或弹性体中,通过 CTC-IPN 原位改性技术制备硫化橡胶或热塑性弹性体,胶粉添加量大,产品性能优良。经国内外联机检索未查到与本项目相同的技术。广东省科学技术情报研究所国内查新结论为未见国内有其它单位采用的废胶粉回收利用技术与本项目创新点相同的文献报道。检索 6 种国外科技文献数据库(SCL, EI, ISTP, Dialog, 世界专利等),除华南理工大学本项目组发表的论文外,也未发现与本技术相同的文献报道。

3 胶粉粉末成型技术

3.1 基本原理及关键技术

胶粉粉末成型新技术的基本原理是基于贾德民教授提出的共轭三组分互穿聚合物网络(Conjugated Three-Component IPN, 简称 CTC-IPN)和界面共轭互穿改性(conjugate interpenetration of networks across interfaces)两个新概念,以及在此基础上研究开发成功的硫化胶粉的粉末成型新技术。

共轭三组分 IPN 是一种特殊的三组分 IPN 体系,其中一个聚合物组分作为一个公共网络与另外两个彼此不互穿但紧密接触的聚合物网络分别互穿和缠结,从而使后两种聚合物组分紧密结合在一起,并使整个三组分聚合物体系的性能获得显著改进,表现出明显的协同作用。在共轭三组分 IPN 体系中,两种聚合物之间的界面主要是靠作为公共网络的第三种聚合物分子链横穿界面,并分别与两种聚合物形成 IPN 结构而连接在一起的,这种结构简称为界面共轭互穿。以此新概念为指导,制备了聚氨酯/聚苯乙烯/废胶粉、聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯/废胶粉、天然橡胶/反应性树脂/废胶粉、丁苯橡胶/反应性树脂/废胶粉、顺丁橡胶/反应性树脂/废胶粉、线性低密度聚乙烯/反应性聚合物/废胶粉等共轭三组分 IPN 体系,这些体系中聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、反应性树脂或反应性聚合物等作为公共组分,分别与聚氨酯/废胶粉或橡胶/废胶粉形成界面共轭互穿,使后两种聚合物组分紧密结合在一起并使整个 CTC-IPN 体系的性能获得显著提高,表现出

明显的协同作用,从而大大提高了胶粉直接利用的效果。通过 CTC-IPN 和界面共轭互穿技术原位改善界面结合从而改善胶粉利用效果的工作,在国内外还未见其他报道。由于该技术可使不能再成型的交联聚合物粉末——硫化胶粉实现二次成型,成为有使用价值的橡胶或弹性体制品,该技术又称为胶粉粉末成型技术。

3.2 技术或工艺路线

包括两种工艺路线:

1. CTC-IPN 型橡胶/胶粉复合材料:将胶粉与天然橡胶或(和)合成橡胶及少量反应性界面改性剂进行机械混炼,在硫化过程中界面改性剂一方面渗透进入胶粉表层并原位聚合形成互穿聚合物网络,另一方面与橡胶基体网络也形成互穿聚合物网络及其他形式的结合,从而作为公共网络把胶粉和橡胶基体紧密结合起来,实现界面共轭互穿,整个体系成为具有优良物理机械性能的 CTC-IPN 型硫化橡胶。

2. CTC-IPN 型热塑性塑料/胶粉热塑性弹性体:利用热塑性塑料(如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等)作为基体,与胶粉及反应性界面改性剂在双螺杆挤出机或密炼机中混炼,形成界面共轭互穿和 CTC-IPN,制备出性能优良的热塑性弹性体。

通过上述粉末成型技术制备的硫化橡胶或热塑性弹性体材料具有优良的性能,且胶粉的应用比例较大。例如,通过该技术制备的含 50% 胶粉的天然橡胶/公共网络/胶粉共轭三组分 IPN 硫化胶的拉伸强度可达到 17MPa、断裂伸长率为 350%、永久变形为 20%,含 65% 胶粉的 LLDPE/公共网络/胶粉热塑性弹性体的拉伸强度为 9MPa、断裂伸长率为 300%、永久变形为 28%,熔融指数为 $1.5\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$ 。

3.3 显著特点

1. 在技术上有重大创新。

独特的共轭三组分互穿聚合物网络和界面共轭互穿新技术,开拓了废旧硫化橡胶回收利用的新途径。

该项技术系通过独特的界面共轭互穿改性,大幅度提高了材料分子的相容性,使废橡胶粉掺入量可高达 60%,大大提高了胶粉的使用量,有效改善废旧橡胶对环境的污染。同时使不能再成型的交联聚合物粉末——硫化胶粉实现二次成

型,成为有使用价值的橡胶或弹性体制品,使我国废旧硫化橡胶再生向“胶粉化”转变成了现实。

该技术为废旧橡胶再生制品生产工艺的简化和产品质量的提高提供了科学适用的理论基础。技术水平居国际先进,可有助于提升我国橡胶制品行业的技术水平和经济效益。

2. CTC-IPN 型界面原位改性废橡胶粉复合新材料,为市场提供了一种价廉质优,功能广的复合新材料。

采用独特界面共轭互穿改性新技术,使废胶粉与生胶或热塑性树脂原位反应紧密结合,制备性能优良的硫化橡胶制品或热塑性弹性体材料,在胶粉含量为 10%~60% 范围内,综合物理机械性能指标显著优于未经改性的相应共混物,部分性能指标超过不含胶粉的硫化橡胶。

该系列产品可广泛应用在轮胎、铺路、防水材料、胶鞋、工业胶塑制品等行业,前途广阔。

3. 制作工艺独特,易于推广应用。采用该项技术制造废橡胶复合材料,最大的好处是避免了用液氮生产精细胶粉的高投入,高风险,高能源,高成本。采用该项技术,可以不投资或少投资,完全或者部分利用原有再生橡胶或橡胶制品生产企业厂的通用设备进行加工生产,可以做到短、平、快、易上马,见效快。同时可以在全国各地办厂,不需集中建大厂,减少了运输和储存,方便快捷。以每年生产 3000~5000t 产品计,年可创产值 1500~2500 万元,利税 450~750 万元,如以 6 年计算,可累计创产值 6300 万元~1 亿元,累计创利润 1868~3000 万元,可为国家累计上缴税金 616.5~1000 万元,同时解决了传统工艺所造成的二次污染的难题。加大了废橡胶回收利用率,是一项利国利民的重大技术创新。

4 CTC-IPN 型原位改性硫化胶粉复合材料产品的主要用途及需求预测

产品的主要用途:

用该技术制造的 CTC-IPN 型原位改性硫化胶粉复合材料,由于采用了特殊的界面改性技术和加工工艺,其性能优于一般的胶粉或改性胶粉复合材料,其用途更广泛,更易推广应用。可广泛用于汽车轮胎、制鞋、防水材料、铺路材料、工业杂件等行业和领域。

目前主要使用领域需求量简述如下:

1. 轮胎材料:普通胶粉在胶料中的掺入量仅 10 份,活性改性胶粉可达 20 份以上。若按轮胎每年用胶 100 万 t 和胶粉掺入量 20 份计算,胶粉的年需求量达 20 万 t 左右。

2. 胶鞋:本产品可用作性能优良的硫化橡胶和热塑性弹性体鞋底材料。若按我国胶鞋年产量 60 亿双、每双鞋掺用胶粉 50g 计算,胶粉的年需求量在 30 万 t 左右。

3. 防水材料:用胶粉制作高分子防水卷材、防水涂料、防水密封件等,包括硫化橡胶系列和热塑性弹性体系列,性能优良,防水效果好。有相当的市场竞争力。估计市场需求量为数十万吨。

4. 铺路材料:用胶粉与聚氨酯预聚物通过 CTC-IPN 技术制备的材料作铺路材料(如跑道、弹性地砖等),比一般的聚氨酯/胶粉体系性能更优秀,价格较低。

5. 工业橡胶杂件:包括汽车配件、胶板、缓冲材料等等,品种多,开发前景广阔。

总之,本产品具有广泛的用途,市场需求量达近百万吨。该项目应用和产业化前景十分可观。本项目产品由于原材料来源广泛,价格低廉、质量优、性能好,又属于环保再生利用,更具竞争力。

5 结语

随着橡胶粉工业化生产的发展,胶粉粉末成型新技术作为胶粉工业化生产的一种最具特色的生产方法,必将在全国范围内得到广泛的赞同和推广应用。

采用独特的界面共轭互穿改性新技术开发的 CTC-IPN 废橡胶粉复合新材料,既是一项变废为宝,消除“黑色污染”、改善环境的环保项目,同时又是一项用高新技术改造传统产业,经济实用、利国利民的高科技创新项目,经济社会环保效益显著。由废橡胶改性再生橡胶工业向胶粉工业转型,对不断提升我国橡胶行业技术水平,促进和带动相关制品行业的发展等方面都将产生很大的作用和深远的影响。

编辑部声明:

作者投稿概不退稿,请作者及时来电查询。