

新产品 新技术

优质绿色环保型塑胶跑道的研究与开发

周一玲¹, 邓志浩²

(湖南工业大学, 湖南 株洲 412008 2 株洲融城新材料研究所, 湖南 株洲 412007)

摘要 以药用丁基瓶塞边角余料和回收来的废弃瓶塞加工成氯化丁基再生胶, 以其作为主材, 通过配方、混炼、硫化制作胶板, 再经粉碎加工成 PV 塑胶跑道面层颗粒; 以原位改性废橡胶胶粉复合材料制作 PV 面部底层塑胶块, 加之聚氨酯胶粘剂为中间层, 制得的 PV 塑胶跑道物理性能和耐候性能优良, 且无污染物、无毒副作用。

关键词 氯化丁基再生胶; 废橡胶粉复合材料; 塑胶块; 聚氨酯胶粘剂; 塑胶跑道

塑胶跑道是现代田径场地中不可缺少的重要设施, 已被国际奥委会定为国际比赛场地的必备条件之一。与传统的土质跑道相比, 它具有良好的弹性、防滑性、耐磨性、吸震性, 场地护理容易、色彩鲜明、美观整齐。鉴于上述优点, 塑胶跑道问世不久即迅速被各田径场地所采用, 近年来一些大学、中学也在广为使用。

塑胶跑道无论是现场施工还是预制成块后再铺设, 其主要结构都是由基层和面层组成, 面层的作用是耐磨、防滑, 它分为颗粒式和压纹式; 基层则提供良好的弹性和吸震性。目前, 基层大多采用聚氨酯 (PU) 类粘合剂、拌合一定比例的弹性颗粒浇注或模压而成。现有塑胶跑道存在的问题是冲击吸水性能和垂直变形性能偏低, 致使一些项目的运动员易受伤。为解决此问题, 业内人士进行了改进, 如改善粘合剂的性能, 改变弹性颗粒的比例和材料等, 但效果均不明显, 未能达到预期的目的。

1 国内外研究现状与发展趋势

塑胶跑道具有性能优异、使用方便等特点, 深受人们欢迎。20 世纪 60 年代, 由美国 3M 公司首先将 PU 用于体育场地的铺装。经过几十年的发展, PU 已用于铺设高尔夫球场通道、儿童游乐场地、网球场、体育馆地面及田径场地跑道。与煤渣跑道相比, PU 跑道具有弹性好、防滑、色彩美观、场地清洁和平整、易于维护管理、减振性好等特点。

目前铺设的 PU 塑胶跑道绝大部分是混合型, 其基本配方即 TDI(甲苯二异氰酸酯) — MOCA(3,3'-二氯 4,4'-二氨基二苯基甲烷) — 重金属催化剂体系, 致使所铺设成的塑胶跑道存在毒害和铺设成本过高的问题。TDI 属于 I 级 (高度危害) 毒物, 是可疑人体致癌物, 国际运动跑道技术协会 (IST) 早在 1994 年就提出“不接受使用含 TDI 成分的聚氨酯系统的运动跑道”的建议。MOCA 属于芳胺酯类化学品, 毒性较大, 能引发膀胱癌。以有机汞、铅或有机汞/铋复合催化剂为主的重金属催化体系危害人体, 污染环境。

同时 PU 价格较高, 铺装费用大, 铺设一个 400m 标准场地, 若中心是天然草皮, 需 400 ~ 600 万元; 若中心为人造草皮, 需 600 ~ 800 万元, 且跑道保证使用期一般只有 10 年。但在某些对材料性能要求较低或要求具有透水性的场合不适用。

目前, 国内有许多单位将回收的废旧轮胎等橡胶制品粉碎得到的胶粉与 PU 胶粘剂混合制得的铺设材料应用广泛。尤其适用于铺设人行横道、儿童游乐场地、网球场周边、游泳池边道、体育馆地面及田径场地跑道周边。该铺设材料一般由上下两层组成, 下层为颗粒和厚度较大的黑色层, 上层为颗粒较小的彩色层, 彩色层可直接采用彩色胶粉制成。

2 新型优质绿色环保型塑胶跑道

与国内外同类产品和技术相比, 本研究具有以下特点:

1. 采用药用氯化丁基瓶塞边角余料和使用后回收废弃物制作的氯化丁基再生胶及 PV 塑胶跑道铺设颗粒无任何污染物, 对人身、环境不造成任何伤害与影响, 相比 PU 颗粒及一般轮胎杂胶颗粒毒性最小。同时材料比较便宜, 铺设成本较低, 一般单位都用得起, 还有一个优势是氯化丁基橡胶具有优异的耐臭氧性、耐候性、耐热性、耐老化、电绝缘性、耐水性。塑胶运动场地、跑道专用氯化丁基橡胶彩色颗粒 (规格为 $4 \sim 6\text{mm}$ 、 $2 \sim 4\text{mm}$ 、 $2 \sim 3\text{mm}$ 、 $1 \sim 2\text{mm}$ 、 $0.5 \sim 1\text{mm}$) 有不同颜色。

2. 采用 CTC-IPN 型原位改性废橡胶粉复合材料制作塑胶块十分适宜, 比目前国内许多厂采用普通废橡胶粉为主材生产 PV 塑胶跑道面层铺设材料其技术含量、原材料的性能指标、产品综合质量水平要高得多。

3. 无论从适应氯化丁基再生胶颗粒与原位改性废橡胶复合材料塑胶块的特性, 还是产品本身质量水平, 自行开发研制的 PU 胶粘剂均比社会上购买的通用 PU 胶粘剂要好得多。

2.1 氯化丁基再生胶的研发

过去, 我国用于药品包装的橡胶瓶塞 90% 以上采用天然橡胶作主体材料, 由于天然橡胶本身特性所限, 难以满足包装需要。国外早在 20 世纪六七十年代就已开始淘汰使用天然橡胶瓶塞, 而用丁基橡胶瓶塞取代。与天然橡胶瓶塞相比, 丁基橡胶瓶塞具有吸湿率低, 化学性能好, 气密性好, 无生理毒副作用等显著特点, 特别适宜用作药品密封。

目前, 全国制药企业每年丁基橡胶瓶塞需求量为 100 亿只以上。根据国家药品包装发展规划, 到 2010 年药用丁基橡胶瓶塞年需求量约 245 亿只。并且丁基橡胶瓶塞还适用于生物制剂、营养类食品的包装等, 市场容量更大。

随着药用氯化 (溴化) 丁基瓶塞生产、销售量的急剧加大, 每年由生产过程中产生的边角余料将达万吨以上, 而使用后废弃的瓶塞经清洗处理、回收的就有几十万吨之多, 如此数量庞大的废料, 不加以处理, 必将造成对环境的极大污染, 同时也是宝贵资源的极大浪费。

通过反复试验和研究, 发明了一种新型氯化丁基橡胶再生工艺。采用该工艺将氯化丁基橡胶制品生产过程中的边角废料以及产品经使用后的

废弃物加工成一种新型胶种, 即氯化丁基再生橡胶, 该项技术获国家发明专利 (国家发明专利号 ZI02114140.1)。

该发明介绍的一种氯化丁基橡胶废胶再生法, 属橡胶再生处理工艺类。它运用传统橡胶生产设备通过分类粗选粉碎、薄通初级再生软化、捏炼脱硫再生软化、热炼滤胶和精炼五道工序完成氯化丁基橡胶废胶的再生。其特征在于所进行的两级再生软化过程中分别用 1% ~ 2% 的五氯化硫酐或二甲苯基硫酐、0.7% ~ 1% 的二乙基二硫代氨基甲酸、3% 的石油树脂及 0.3% ~ 0.5% 过氧化二异丙苯、1% ~ 2% 的过氧化锌、过氧化镉、5% ~ 8% 的链烃油, 2% 的石油树脂作为再生剂和软化剂, 完成氯化丁基橡胶的两次再生软化与脱硫再生软化。该再生方法工艺路线简单, 设备投资少, 产品质量比较理想。

采用机械化学法, 又称捏炼脱硫工艺, 不需高温、高压、蒸汽或电脱硫, 无废水、废汽、废渣产生, 解决了环境污染问题, 减少了投资, 加工方法简便化, 规模可大可小, 工艺流程较简单, 同时采用的设备均系一般橡胶加工厂通用的设备, 无后顾之忧; 丁基再生胶专用密炼机, 主要用于丁基再生胶脱硫用, 现在国内已有工厂专门生产。

目前全世界对环境污染及其治理越来越重视, 再生胶生产中的二次污染问题越来越引起关注, 如油水法生产中产生大量废气、废水, 造成严重环境污染, 治理又需要大量投资和设备, 影响经济效益。本项目所采用的氯化丁基再生新技术, 属于以机械处理为主的干态脱硫新技术, 仅通过热氧化及再生剂的作用, 使硫化胶中的 C—S—C 交联键断裂, 发生降解, 使硫化胶从弹性状态变成塑性状态, 达到再生的目的。这种创新性技术的特点是工艺简单, 无污染, 脱硫中不产生废水废气, 且产品质量较好。

主要优点有:

1. 设备投资少: 只需增加一台日产 7 ~ 8 t 丁基再生胶的脱硫专用捏炼机, 其它的设备为通用的废胶清洗机、破碎机、精炼机、滤胶机。减少了通用的脱硫罐等整个脱硫装置, 从而大大减少了设备、厂房的投资。

2. 温度控制准确: 为获得最佳的门尼粘度, 只需调整捏炼机的温度即可。门尼粘度 $ML(1+4)$

100℃,可在40~60℃之间任意调整。

3 产品质量优良:拉伸强度等物性指标损失小,加工前对所使用的废胶进行随机抽样测出平均值,加工后的再生胶拉伸强度值比加工前的平均值只下降了0.3~0.5MPa,这是其它脱硫方式所无法比拟的。

4 环保方面:控制污染的方法,捏炼的雾化烟气,在捏炼机上安装集气罩,用风扇送入水泵,冷凝水可以循环使用,水中所含的漂浮物可以捞出来制作软化剂或作燃料,基本上做到了无二次污染。

丁基橡胶中含有少量的异戊二烯,故其不饱和度较低,其硫化胶耐老化性能非常优良,这说明其很耐氧化,经试验证明废硫化丁基橡胶再生时,氧化作用很弱,所以再生脱硫比天然橡胶困难。

目前国内丁基再生胶的生产工艺有六七种之多,主要有蒸煮法、炒制法、挤出法、微波法、辐射法、高温连续催化法、化学机械法等,但无论何种方法,目的是采用最经济、最科学的方法,把废丁基橡胶由网状结构变成线型结构。从原理上来讲,人们将其称之为力化学方法,最主要特点是橡胶冷塑炼时,其中央区域的聚合物链被破坏,产生自由基,在有外来的氧或其他自由基接受体存在的情况下自由基被终止。该方法依靠的是中央区域对分子链足够的拉伸剪力,它与橡胶的化学性质无关。

为此提出力化学的机理:交联断开后形成两个自由基时,两个交联键之间链段的平均长度增加了一倍。如果这个降解反应结果超出了Flory凝聚点,就能产生可溶解性的高分子量橡胶分子链。在空气中自由基被终止,在氮气或其他惰性气体中,部分或全部自由基将重新结合或缠结成聚合物。这样就形成了一种相对分子质量更高的材料。

为此,人们设计了一种高剪切混炼设备,设计的思想是运动件的间隙需达到低于1mm级,以拉伸剪切方式控制能量。所产生的自由基需终止而不是留在交联网络内,还需要加热塑性材料(最好是制造该硫化胶的生胶或胶料)来控制剪切行为。另外该设备的冷却效果必须比普通密炼机好,即金属表面与投胶量的比值要很大。该设备转子的转速分别不超过50r·min⁻¹和15r·min⁻¹,能耗比密炼机少,混炼温度接近环境温度,所需时间

一般不超过10min。不管是轮胎用橡胶,还是常用的特种橡胶都能被溶解。

传统的脱硫方法在国内比较盛行,大多数厂家选用的是动态罐脱硫,或者火烧炒罐脱硫。上述这两种方法的缺点是:动态脱硫只是提供了高温高压的脱硫条件,脱硫时间长,还需要加入价格昂贵的软化剂,关键的是不能对脱硫原料进行摩擦挤压,所以会造成原料表面焦化、碳化,而原料内部不能脱透。火烧炒罐由于不能准确控制温度,碳化和焦化现象比动态脱硫还严重,所以产品的物性指标也不理想。以上两种脱硫方法的最大问题是产生大量的废汽二次污染。而机械化学法又称专用密炼机捏炼法脱硫工艺,完全解决了动态脱硫和火烧炒罐脱硫的缺点和不足。

2.2 原位改性废橡胶粉复合材料的研制简述

本研究的另一个重要内容就是依靠先进的互穿网络等技术利用粗胶粉加工成复合材料,达到比100目以上精细胶粉更好的应用效果。国外胶粉的生产和利用在很大程度上依赖于橡胶冷冻粉碎工艺。通常经冷冻粉碎的精细胶粉(100目以上)可以添加进橡胶配方中,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)因而效率低;同时,上述用途的胶粉通常需要经过表面处理。

本研究采用的废橡胶粉末成型技术,是华南理工大学贾德民教授在多年研究的基础上,提出的废胶粉成型利用的创新性新技术。

该技术的显著特点在于利用40~60目的非冷冻粉碎的普通胶粉,避免了胶粉表面预处理的繁琐步骤,利用少量的其他聚合物,通过特殊的互穿聚合物网络(IPN)等界面结合技术和一般的聚合物加工方法,将大量的(可高达60%~80%)废胶粉成型为性能优良的弹性体或热塑性材料。因此,该技术工艺简单,成本低,性能优良。通过该技术,胶粉被大量使用,而且回收利用过程由于不使用挥发性强的低分子化合物,因而无污染,具有显著的社会和经济效益。

胶粉粉末成型技术主要包括两个方面:一是利用生胶和少量聚合物胶粘剂粘合胶粉成型为新的橡胶制品;二是利用热塑性聚合物(如聚乙烯、聚丙烯、聚氧乙烯等)通过有效的增容过程制备热塑性弹性体。

通过上述粉末成型技术制备的弹性体材料具有优良的性能,且胶粉的应用比例大。例如,通过粉末成型技术制成的 50/50的天然橡胶-胶粉共混物的拉伸强度、拉断伸长率和永久变形分别为 17MPa、350%和 20%,含 65%胶粉的热塑性弹性体的拉伸强度、拉断伸长率、永久变形和熔融指数分别为 9MPa、300%、28%和 $1.5 \text{ g} \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$,是一种性能优良的热塑性弹性体。

总之,胶粉的粉末成型技术具有如下特征:

1. 胶粉使用比例高(60%~80%),而且工艺简单和成本低廉,是一种能再次利用自然资源,保护环境,具有广阔应用前景的新材料。

2. 制备的弹性体材料具有优良的性能,可以用于 PU塑胶跑道铺设材料、制鞋业、汽车制造业、建筑业、聚合物改性和板材等许多场合。

3. 该技术涉及一系列新型增容剂在胶粉粉末成型技术中的开发应用,目前国内外尚未涉及,是一项具有显著的创新工作。该项技术已申请国家发明专利。

2 3 环保新型塑胶跑道的研制

2 3 1 新型塑胶跑道结构

新型塑胶跑道由面层和基础层构成。

1. 面层。新型塑胶跑道面层由防滑胶粒层、RCPU胶层及组合式塑胶块层三部分组成。防滑胶粒层主要用于增大跑道表面阻力,防止运动员在快速奔跑时滑倒摔伤,RCPU胶层的作用是粘合上部的防滑胶粒,密封下部组合式塑胶块接头处缝隙;组合式塑胶块有良好的弹性,既作基础又作面层。

组合式塑胶块用大吨位平板硫化机模压硫化而成,边部有相互配合结构,相互组合构成一个整体(与木地板相似)。上、中、下层主体材料均为原位改性橡胶粉复合材料,可大大降低成本;较上、下层为胶粉,中层为橡胶的复杂结构简单得多,且质量好,废橡胶粉复合材料可采用天然橡胶、丁苯橡胶等不同橡胶复合而成,同时还可将废胶粉与塑料其它弹性体复合而成,还可掺进微孔发泡弹性颗粒等,综合效果好。

2. 基础层。由于组合式塑胶块厚实,长度和宽度等于一个或两个跑道宽度,面积较大,采用大吨位的平板硫化机模压硫化而成,不需要与基础粘合就很稳固。再经过边部镶嵌组合、边部粘合

剂粘合及上部 RCPU胶液作用等可使塑胶块构成一个大的整体,稳固性更强。这种塑胶跑道对基础要求比传统型的低。如果在老跑道上铺设这种新型塑胶跑道,由于基础经多年使用已经稳定,不会发生塌陷变形,因此只要将原跑道轧实找平即可;如果新建跑道,由于面层无需与基础粘合,因此可以不用沥青层,只要有夯实土层、碎石垫层、硬质砂灰面层三部分即可。

2 3 2 性能指标

防滑胶粒、RCPU胶层及组合式塑胶块层性能应符合 GB/T14833-1993《塑胶跑道》要求。

1. 防滑胶粒。防滑胶粒处于塑胶跑道的最上层,因塑胶跑道为全天候环境使用,所以防滑胶粒主体材料应选用耐天候老化和抗紫外线性能优异的胶料,采用氯化丁基橡胶及氯化丁基再生胶,经硫化压制不同颜色胶板再造粒。为降低成本,便于按橡胶常规加工方法生产,本研究选用氯化丁基再生胶作为防滑胶粒的主体材料;着色剂选用与 RCPU胶层色泽一致、耐变色的品种;为提高胶粒寿命,还加入了抗氧剂和抗紫外线剂。防滑胶粒的物理性能指标应符合表 1 标准。

表 1 防滑胶粒的物理性能指标

项目	指标
邵尔 A型硬度 /度	45~60
拉伸强度 /MPa	≥ 0.7
拉断伸长率 /%	≥ 90
压缩复原率 /%	≥ 95
回弹性 /%	≥ 20
阻燃等级	1

注:胶粒配方氯化丁基再生胶 100 补强填充剂 75 抗氧剂、抗紫外线剂 1.5 着色剂 5 硫化剂 2.8 促进剂 2.5 其它配合剂 15。硫化条件为 $170^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ min}$ 。

2. 组合式塑胶块。为降低成本,塑胶块上、中、下三层均为原位改性橡胶粉复合材料,采用自行研制的活性高、粘合性能好且不含溶剂的端异氰酸酯基聚醚作粘合剂。塑胶块物理性能指标应符合表 2 标准。

3. 塑胶块接头粘合剂。粘合剂选用与塑胶块本体粘合剂相同的端异氰酸酯基聚醚,因现场施工条件是在常温和一定压力下施工,与平板硫化机硫化条件不同,因此粘合剂的初始粘度要大一些,并加入一定量的交联剂和催化剂,形成快速固化硫化体系。塑胶块接头处物理性能指标应符合

表 3 标准。

表 2 塑胶块物理性能指标	
项目	指标
邵尔 A型硬度 /度	45~60
拉伸强度 /MPa	≥ 0.7
拉伸伸长率 /%	≥ 90
压缩复原率 /%	≥ 95
回弹值 /%	≥ 20
阻燃等级	1

注：胶粒配方为原位改性废橡胶粉复合材料 100 异氰酸酯基聚醚 6~14 其它配合剂 30~40 硫化条件为 160℃ /8MPa× 7min

表 3 塑胶块接头处物理性能指标	
项目	指标
邵尔 A型硬度 /度	45~60
拉伸强度 /MPa	≥ 1.5
拉伸伸长率 /%	≥ 150
压缩复原率 /%	≥ 95
回弹值 /%	≥ 20
粘合剥离强度试验	本体破坏
阻燃等级	1

注：胶粒配方为异氰酸酯基聚醚 100 交联剂及催化剂等配合剂 8~13. 硫化条件为 30℃ /0.5MPa× 3min

2.3.3 生产工艺

防滑胶粒与传统橡胶制品生产相似；RCPU 的 A组分和 B组分合成与传统塑胶跑道基本相似。

组合塑胶块的生产工艺流程为：配料→捏合→搅拌→下层料入模→铺橡胶片→上层料入模→合模硫化。

面层铺设工艺流程：基础检验→塑胶块边部配合处涂粘合剂→停放→塑胶块组合→加压→检验平整度→树立模（在跑道边部固定一定厚度的木条）→RCPU配料→浇注 RCPU→停放→撒防滑胶粒→清扫未粘合的胶粒→保养放置→新型塑胶跑道。

3 结语

- 1. 经实验、试制采用氯化丁基再生胶为主材生产 PV塑胶跑道面层颗粒，采用原位改性废橡胶粉复合材料制作 PV跑道底层胶块，具有弹性适中，虚实适度，外观漂亮，不脱粉、不堆窝、不粘连，寿命长，易维护等特点。
- 2. 采用以上两种材料与聚氨酯胶粘剂等配

合，可铺装成有弹性、防滑、耐磨和美观的塑胶地面，适用于体育场馆大中小学校的运动场地、跑道、过街天桥、走廊过道、社区活动场所、幼儿园等的铺装，具有经济、环保适用等特点。

参考文献：略

横滨的全新高性能轮胎上市

日本横滨轮胎公司推出了一种品牌为“S Drive”的全新高性能轮胎，现已通过其美国配送中心投放美国市场。这种轮胎的轮辋直径为15~20英寸，是专为运动型轿车和双门厢式轿车而设计的，到2007年底，产品规格将达到70个。

这种轮胎的特点是，胎面胶中采用纳米白炭黑作填料，轮胎在干湿路面上的抓着力优于现在使用的“AVS ES00”品牌轮胎。另外，这种轮胎有4条宽的纵向花纹沟；花纹沟壁呈某种角度，使其与路面的接触面积、排水性能和转向牵引力均达到最佳状态；而花纹沟壁呈不平滑状，有利于分散胎面的应力负荷，减少不均匀磨损。

郭 谊

米其林推出新型载重轮胎

近日，在美国达拉斯举办的“美国载重汽车展”上，米其林公司推出最新创意的重型卡车用XDA5驱动轮轮胎。米其林说，它采用专利设计和制造技术，使胎面具有三维构造。当轮胎磨损时，胎面可自我更新，再生出新的沟槽和花纹块，有效地赋予轮胎第二次生命，从而改善轮胎在花纹磨平之后在湿路面上的牵引力。这种胎面再生设计使轮胎在翻新之前的行驶里程更长，比市售的其他驱动轮胎的胎面寿命提高30%。既提高了轮胎的安全性，也为用户节省了费用。这种即将上市的米其林XDA5轮胎有275/80R22.5、11R22.5、275/80R24.5和11R24.5等4种规格。专为墨西哥设计的更高载重量的305/75R24.5LR轮胎，将于明年投放市场。

郭 毅