

参 考 文 献

- [1] N. Sagane and H. Harayama *Radiat. Phys. Chem.*, 18, 1-2, 99(1981).
- [2] 张维扬, 塑料包装, 19, 4(1982)。
- [3] A. J. 斯华罗著, 盛怀禹等译, 有机化合物辐射化学, 第一版, 上海科学技术出版社, 1963年, 第151页。
- [4] 马瑞德等编著, 辐射加工技术, 四川科学技术出版社, 1984年, 第66页。
- [5] 晨光化工厂, 塑料测试, 燃料化学工业出版社, 1973年, 第329页。
- [6] 上海科技情报研究所, 国外保温隔热材料的现状及其发展动态, 上海科学技术情报所, 1983年, 第32页。
- [7] 北京师范大学等编, 聚乙烯发泡片材辐射交联研究及产品试制鉴定会材料, 1982年8月。

Study on radiation crosslinking and foaming of polyethylene

Liu Wenyi Chen Jie Liu Huifu Bao Wensheng

(Shanghai University of Science and Technology)

Keywords: radiation crosslinking foaming polyethylene

橡胶辐射硫化

高振镛 杨文英

(天津市技术物理研究所)

关键词: 橡胶 辐射 硫化 敏化剂

橡胶辐射硫化是在高能射线(钴源产生的 γ 射线或电子加速器产生的高能电子束)辐照下产生交联的过程。由于不需要添加硫化剂及在常温、常压下硫化, 因此, 具有产品纯度高、工艺简单及节省能源的明显优点。

一、橡胶辐射硫化的发展

自1948年报道了辐射硫化的消息以来, 1950年前后A. Charlesby等人在这方面进行了广泛的研究。六十年代初, I. Kemp^[1]发表了利用辐射硫化胶乳制造海绵橡胶的专利, 其最佳辐射剂量为0.2—0.3MGy, 抗张强度达180—200kg/cm²。七十年代, 法国Saclay原子能研究所用加速器试生产胶乳硫化产品^[2], 每小时生产1吨, 生产工艺简单, 产品性能良好。苏联实现了硅橡胶辐射硫化的工业生产^[3]。美国Firestone公司用加速器辐射预硫化部分轮胎部件^[4]: 内衬、胎圈包布带、白色侧壁、表层带、胎体和面线网覆盖层等。预硫化的辐射剂量在 5×10^4 — 10^5 Gy范围。

1977年A. Charlesby^[5]指出, 天然橡胶辐射硫化可能代替一般的硫化方法, 但仍然存在着缺点。要想得到抗张强度最大的交联密度, 需要0.5MGy的辐射剂量, 这样辐射成本过高。同时指出, 辐射硫化易于定位。在橡胶垫片的整个厚度上给以不同的辐射剂量, 能使它表面极为柔软而内部则相当坚韧。1980年第三次辐射加工国际会议上, S. Pearson^[6]发表的“弹性体辐射交联”的文章指出: 经辐射硫化合成弹性体的抗张强度和疲劳强度与其它交联技术所得

到的性能实际上是相当的。1981年在英国Brighton召开的塑料和橡胶辐射加工国际会议上,报道了美国用电子束加工压延的橡胶薄板^[7],并指出用电子束处理橡胶薄板代替热硫化中的加热器,具有节省能源的明显效果;会议还指出:塑料和橡胶辐射处理产值每年约10亿美元,而且每年增长20%左右。1982年10月第四次辐射加工国际会议上,介绍了西德BGS辐射中心^[8]用能量为3MeV、功率为100kW电子加速器工业生产橡胶衬层、带及板,产品宽度120cm。

辐射硫化中对橡胶与织物间的附着强度也做了研究。1983年苏联的研究报告指出,用加速器辐射硫化胶布,在预处理压力不小于1MPa的情况下,可以获得高质量产品。

国内在六十年代开始对橡胶的辐射硫化进行研究。北京橡胶研究院、晨光化工研究院、上海科技大学^[9]等单位对天然胶乳的辐射硫化进行了研究,试制了三腔管、行流管、输血管等医用制品。上海化工研究院用小型加速器进行硅橡胶辐射硫化,用以制作医用导管,并进行了鉴定^[10]。1980年以来天津市技术物理研究所和天津市橡胶研究所用2.5MeV电子静电加速器进行硅橡胶辐射硫化研究,制作硅橡胶管、片及涤纶与硅橡胶复合材料;1983年后又进行橡胶薄材的辐射硫化研究。

目前国内真正工业生产的仅有江苏省吴县枫桥辐射制品厂,每月生产辐射硫化硅橡胶医用导管4万米左右。

二、国外辐射硫化与热硫化的技术经济比较

1. 技术指标

几种橡胶的辐射交联G值^[11]如表1所示。

表1 几种橡胶的辐射交联G值

种 类	天然橡胶	丁二烯橡胶	丁腈橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶	乙丙橡胶	硅橡胶
G 值	1.3—1.8	2—5.8	1.4	3.8	9.6	1.8	2.2

氯丁橡胶在辐照时有HCl产生。当剂量为10kGy时,HCl产生量为 $3.6 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ ^[12]。

不同种类橡胶的技术指标比较如表2所示。

表2 不同种类橡胶的技术指标比较^[13]

种 类	乙丙橡胶		天然橡胶		丁二烯橡胶		丁腈橡胶	
处 理 方 法	热硫化	辐射硫化	热硫化	辐射硫化	热硫化	辐射硫化	热硫化	辐射硫化
抗张强度($\times 6.9 \text{kPa}$)(磅/时 ²)	2200	1950	4026	2700	1900	1983	2975	3115
伸长(%)	335	300	700	760	380	450	500	525
300%模量	—	—	332	250	1000	1035	1800	1754
低温可挠性(℃)	-63	-50	—	—	—	—	—	—

轮胎辐射预硫化大大提高了生胶强度(G.S)及回弹率(P.R)。1978年美国发表了用电子加速器对轮胎橡胶进行辐射预硫化工业生产情况,辐照产品与未辐照产品技术指标比较^[4]如表3所示。

2. 经济效益

1977年Barlow^[14]等对辐射硫化和加热硫化产品成本进行估算,辐射法比加热法成本低两

表3 美国用电子加速器对轮胎橡胶进行辐照后产品与未辐照产品技术指标比较

部件	橡胶种类	(%)	0Gy		5×10 ⁴ Gy		1×10 ⁵ Gy		1.5×10 ⁵ Gy		2×10 ⁵ Gy	
			G.S	P.R	G.S	P.R	G.S	P.R	G.S	P.R	G.S	P.R
内衬	丁基胶	20										
	丁苯胶	35	3	8	15.3	31.5	20	42.5	22.9	80	33.8	—
	天然胶	45										
胎圈布	天然胶	80										
	丁苯胶	20	22.8	9	35.1	39	42.1	48	52	54	58.2	—
白色侧壁	天然胶	45										
	丁苯胶	30	8.2	10	17.6	35.5	20	113.5	21.2	110	—	—
	乙丙胶	25										
表层带	乙丙胶	20										
	天然胶	45	13	10.5	17.5	35.5	21.7	71	26	118.5	—	—
	丁苯胶	35										

倍。1981年 K. H. Morganstern^[15]指出, 辐射硫化橡胶薄材成本为 0.73 美分/kg, 而常规硫化成本为 6.2 美分/kg。常规法大约是辐射法的 8 倍。

轮胎辐射预硫化的经济效益, 可以从两个方面考虑: a) 由于天然橡胶的生强度和粘性较好, 轮胎部件过去一直使用相当大比例的天然胶。虽然合成胶更经济, 但由于它缺乏生强度而未被采用。辐射硫化大大提高了合成胶的生强度, 使部分轮胎部件可以用合成胶代替天然胶, 而性能不变。b) 辐射预硫化的轮胎部件可以减薄尺寸而不影响性能。Firestone 公司的实验报告^[14]如表 4 所示。

表4 运行32180km后全面检查结果

样 品	特 点	磨损率	表面伤口及开裂	内衬叠接开裂
A(未辐照)	内衬厚 0.14cm 表层厚 0.076cm	100	轻度(4)	轻度(1)
B(0.1MGy辐照) (7.5×10 ⁴ Gy辐照)	内衬厚 0.12cm 表层厚 0.06cm	91	轻度(4)	轻度(1)

3. 能耗指标

1971年 K. H. Morganstern^[16]估算了橡胶辐射硫化的能耗为 50J/g(当辐照剂量为 5×10⁴Gy 时), 热硫化所需能耗为 210J/g, 两者之比为 1:4。

1981年国际会议资料^[7]指出: 用电子束处理橡胶薄板, 代替热硫化, 具有明显的节能效果, 热硫化 1kg 橡胶薄板需 4000Btu(英国热量单位), 电子束辐照只需 410Btu, 辐射硫化是热硫化能耗的十分之一。

三、国内辐射硫化与热硫化的技术经济比较

目前国内硅橡胶辐射硫化已小规模工业化生产, 现主要对硅橡胶辐射硫化与热硫化进行比较。

1. 技术指标

江苏省吴县枫桥辐射制品厂产品^[17]及天津市技术物理研究所和天津市橡胶研究所实验室样品技术指标如表 5 所示。

表 5

	枫桥辐射制品厂产品		天津技术物理所和天津橡胶所实验室样品	
性 质	辐射硅橡胶	橡胶公司标准	辐射硅橡胶	热硫化
抗张强度(kg/cm ²)	≥85	不小于70	77	83
伸长率(%)	≥520	不小于250	400	443
硬度(邵氏)	53—60	60±5	56	60

物理所样品外观观察：辐射硫化样品成分纯、透明度好。辐射交联的涤纶硅橡胶膜平滑、柔韧，在不透水的情况下透气性好；硅橡胶与织物衬底的粘着力强。辐射硅橡胶膜厚度小于1mm时制作的肺膜，辐射硅橡胶胶管壁厚2mm左右时制作的人工气管，受到有关试用部门好评。

2. 经济指标

上海化工研究院就辐射法及加热法对六吨硅橡胶导管生产线投资及每公斤产品成本进行估算^[10]，结果是辐射法每公斤产品成本为56.90元，加热法每公斤产品成本为58.70元。

3. 能耗指标

上海化工研究院用能量为1.5MeV、束流为100μA的小型加速器辐照硅橡胶，每公斤能耗为4kWh，现行生产加热硫化法直接用于硫化的能耗为10.4kWh^[10]，辐射法与加热法之比为1:2.5。

天津市技术物理研究所与天津市橡胶研究所用能量为2.5MeV电子静电加速器辐射硫化胶布(天然胶与合成胶的混合胶)，当技术性能与热硫化产品性能相当时，吸收剂量小于5×10⁴Gy，即能耗为50J/g，当然，目前尚处于实验室研究阶段，但与热硫化相比，在能量节省方面是很有竞争力的。

四、辐射硫化的前景

辐照费用及辐射剂量相对较高，影响了辐射硫化的推广应用。但是加速器技术的发展，将会降低辐照费用，合适敏化剂的开发，可以使辐射剂量下降1—2个数量级。1974年美国杜邦公司对橡胶工艺展望指出：“1985年至1990年，可能用5Mrad以下的辐射能量硫化通用橡胶”现在看来是可能的。因此，在近一、二十年内，橡胶辐射硫化会有很快的发展。

目前国外已实现乳胶、硅橡胶、橡胶薄材辐射硫化及轮胎辐射预硫化的小规模工业生产。我国除硅橡胶已实现小规模生产外，其他乳胶及薄材制品仅处于非系统实验研究阶段，轮胎预硫化尚未开展研究。

为了尽快赶上国外橡胶辐射硫化技术水平，在有条件的单位应积极开展乳胶和薄材橡胶制品的辐射硫化系统研究；并且组织技术力量，研制性能稳定、可连续运行的低能大功率加速器，为橡胶辐射硫化提供配套辐照设备。

参 考 文 献

- [1] I. Kemp, 日本特许公报, 昭35, 1540.
- [2] 晨光, 辐射化学文集, 原子能出版社, 1975年, 第152页。
- [3] 团野 浩文, 石油与石油化学, 16, 10, 67(1972)。
- [4] J. D. Hunt, *Radiat. Phys. Chem.*, 14, 39 (1979).

- [5] 刘玉铭, 辐射化学应用, 上海科技文献出版社, 1980年, 第194页。
- [6] S. Pearson, The report of third international conference on radiation processing. 1980.
- [7] R. L. Malnatic, The report of international conference radiation processing for plastics and rubber, 1981.
- [8] L. Wicsner, The report of fourth international conference on radiation processing, 1982.
- [9] 晨光等, 辐射化学文集, 原子能出版社, 1975年, 第120页。
- [10] 王德仁等, 核技术, 2, 51(1983)。
- [11] 西沢仁, 聚合物之友, 7, 436(1980)。
- [12] K. Arakawa et al., Radiat. Phys. Chem., 2, 157(1986)。
- [13] 石搏, 放射线和产业, 13, 7(1979)。
- [14] Barlow, Radiat. Phys. Chem., 9, 1—3, 658(1977)。
- [15] K. H. Morganstern, Radiat. Phys. Chem., 18, 1(1981)。
- [16] K. H. Morganstern, Rubber Age., 3, 50(1971)。
- [17] 吴县枫桥辐射制品厂, 吴县枫桥辐射制品厂产品说明书, 1984年。

Radiation vulcanization of rubber

Gao Zhenyong Yang Wenying

(Tianjin Institute of Technical Physics)

Keywords: rubber radiation vulcanization sensitizing agent

硅功率器件生产中控制少子寿命的电子辐照工艺

兰李桥 钱思敏 刘晓光 谷洪春 施婷婷

(北京师范大学低能核物理研究所)

关键词: 硅功率器件 少子寿命 关断时间 复合中心 深能级 电子辐照 掺杂 掺金(或铂)

一、概 述

硅功率器件包括功率整流管和晶闸管, 它们在冶金、城建、交通、化工、国防等各个部门中都得到广泛应用, 相应产品不仅技术先进, 而且节能效果十分明显。因此器件本身有着广阔的市场, 尤其是高压大电流晶闸管及高电压的中速、快速器件处于供不应求的状态。为适应这种形势, 生产硅功率器件厂家及有关研究单位都在为促进产品质量的提高和稳定以及获得更高的劳动生产率而探索先进的工艺过程。

我们于1981年初与北京椿树整流器厂、冶金部有色金属研究总院协作开展了“高能电子辐照技术在电力半导体器件生产中的应用”研究工作, 并于1982年底在某些产品上取得了成功。随后又与不同厂家特别是与北京变压器厂和辽宁省阜新晶体管厂一起对不同类型的硅功率器件进一步进行了研究, 从而完善了电子辐照硅功率器件控制少子寿命的工艺, 并把它应用到实际生产中。到目前为止, 电子辐照工艺已经成为多个厂家控制多种类型硅功率器件少子寿命的一道必不可少的生产工艺, 替代了原来的掺杂工艺。