

# 辐射技术在橡胶硫化中的应用

周瑞敏 刘兆民 王锦花

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

**摘要** 介绍了橡胶辐射硫化研究的发展;橡胶辐射硫化的特点及其应用领域。国内橡胶辐射硫化的状况和国外橡胶辐射硫化工业化的规模。

**关键词** 橡胶辐射硫化, 橡胶辐射预硫化, 轮胎制造, 轮胎组分, 辐射硫化

**中图分类号** TQ330.67, TQ331.1, TQ332.67

## 1 橡胶辐射硫化的进展

辐射化学的早期研究工作已涉及橡胶的辐射硫化。它与聚乙烯辐射交联研究几乎处于同一时间, 第一篇论文发表于1948年<sup>[1]</sup>, 但它们在50年代出现了不同的结果。聚乙烯辐射交联成果很快产业化, 并逐步形成一个很大的产业<sup>[2]</sup>, 而橡胶的辐射硫化技术到70年代末和80年代初才在工业化国家中成为一种新的生产工艺。这主要是由于当时橡胶工业还不发达, 品种较少。橡胶的辐射硫化研究对象主要是天然橡胶, 当时一般的研究结论说明, 辐射硫化天然橡胶的力学性能要比硫磺硫化的天然橡胶差(见表1)<sup>[3]</sup>。

表1 天然橡胶的应力-应变性能

Table 1 Stress-strain of natural rubber

|                    | 橡胶 Natural rubber               |                       |                                | 填充料 Filling-50PhrHAF            |                       |                                |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
|                    | 抗张强度<br>Tensile<br>strength/PSI | 断裂伸长率<br>Elongation/% | 300%模量<br>300% Modulus<br>/PSI | 抗张强度<br>Tensile<br>strength/PSI | 断裂伸长率<br>Elongation/% | 300%模量<br>300% Modulus<br>/PSI |
| 硫磺<br>Sulfur       | 4026                            | 700                   | 332                            | 3975                            | 470                   | 2150                           |
| 过氧化物<br>Superoxide | 3123                            | 590                   | 336                            |                                 |                       |                                |
| 辐射<br>Radiation    | 2700                            | 760                   | 250                            | 3300                            | 350                   | 2600                           |

在以天然橡胶为主, 合成橡胶的品种还很少的年代, 这种结论阻碍了橡胶辐射硫化技术的发展。70年代, 辐射硫化技术又兴起一个高潮。这是由于非结晶辐射硫化橡胶的抗张强度, 伤口生长速率和疲劳寿命不低于一般方法交联的橡胶<sup>[4]</sup>, 而结晶聚合物如天然橡胶, 其硫磺交联的样品强度要大于辐射硫化的样品<sup>[5]</sup>。以后大量研究的结论都说明, 许多合成橡胶辐射硫化产物的抗张强度几乎与化学硫化和硫磺硫化的结果相当<sup>[6,7]</sup>。这些研究结果引起了橡胶工业界的重视。70年代末, 美国的宝兰山轮胎公司、FIRESTONE轮胎橡胶公司、法国米其林轮胎公司、德国大陆轮胎公司和日本的桥石轮胎公司纷纷在轮胎制造工艺中采用

了辐射技术。如日本自1977年安装了第一台用于轮胎橡胶片硫化的加速器以来,用于轮胎硫化的电子加速器台数增至8台。据日新高压公司的Mizusawa<sup>[6]</sup>介绍(见表2),在日本尽管用于橡胶轮胎辐射硫化的加速器台数不多,但所用加速器总功率达547kW(1987年),要比用于热收缩管、聚烯烃泡沫材料、涂料固化等的功率都大。可见橡胶辐射硫化技术在日本轮胎上的应用规模之大。

表2 日本辐射加工领域中,各辐射品种所用加速器台数和功率数的比较

Table 2 The number of accelerators and their power used in the radiation processing in Japan

|                            | 1984      |                | 1987      |                |
|----------------------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
|                            | 台数<br>Set | 功率<br>Power/kW | 台数<br>Set | 功率<br>Power/kW |
| 研究和开发 Research and develop | 23        | 425            | 35        | 553            |
| 电线绝缘材料的交联 Wire and cable   | 27        | 1465           | 31        | 1724           |
| 聚烯烃泡沫材料 Polyolefine foam   | 10        | 338            | 11        | 438            |
| 热收缩管 Hot shrinkable tuber  | 7         | 456            | 7         | 456            |
| 涂料固化 Curring               | 10        | 356            | 15        | 459            |
| 橡胶轮胎 Tire                  | 6         | 410            | 8         | 540            |
| 其它 Others                  | 2         | 61             | 2         | 61             |
| 总计 Total                   | 85        | 3520           | 109       | 4321           |

70年代末和80年代初,日本原子能研究所高崎辐射化学研究所对天然橡胶的辐射硫化展开了广泛的研究。80年代,国际原子能机构把该项目列入IAEA/UNDP/RCA项目,并在马来西亚建立中试生产线<sup>[9]</sup>。尽管这些中试生产线的结果比较成功,但天然橡胶制品辐射硫化技术还不能在工业生产中大量推广,原因是该技术仍存在一些问題,如与传统硫化天然胶相比,其抗张强度和抗撕裂强度还较差,其次是辐射设备的一次性投资过大。研究资料指出,辐射技术可大大降低天然乳胶中的蛋白质含量<sup>[9]</sup>,这对天然乳胶工业来说是个好消息。同期,美国用于汽车橡胶硫化的工业加速器为20台,到90年代美国已有32台电子加速器用于橡胶的预硫化,加速器功率达3MW<sup>[10]</sup>。据1997年7月统计,我国有47台电子加速器用于塑料的交联,总功率为1.5MW<sup>[11]</sup>。美国用于橡胶预硫化的加速器总功率是我国全部电子加速器总功率的2倍。

## 2 橡胶辐射硫化的特点

橡胶辐射硫化的原理是高能射线粒子在橡胶基中激活橡胶分子,产生橡胶大分子自由基,这些自由基之间的相互结合(偶合终止),使橡胶大分子形成了交联。在这过程中不需要加硫磺。它与硫磺硫化的橡胶相比,有7个优点。

(1) 通常采用的硫磺硫化工艺中,加工时硫磺挥发,废物处理时有硫化物逸出,产生了大量的SO<sub>2</sub>污染环境,而辐射交联橡胶没有这种污染。

(2) 辐射交联在橡胶分子中形成碳-碳键,硫磺硫化橡胶中产生过硫键,因此辐射交联橡胶的耐热性能将得到提高。

(3) 节能:目前橡胶硫化大部分仍采用蒸气加热工艺,从能量观点看,用蒸气硫化,每公斤橡胶所需的BTU(英国热量单位)比用电子束所需的高十倍左右<sup>[12]</sup>。

(4) 交联均匀:由于橡胶的热导系数小,在加热硫化时往往橡胶制品的外表温度高而内部温度低,造成橡胶制品内外层交联度的差异。辐射硫化时电子束射线穿透橡胶层,橡胶分子

的辐射交联是无规交联形式,内外层的交联度相当一致。

(5) 生产效率高:辐射硫化效率高,因橡胶交联剂量低,硫化速度可达每分钟几百米以上,而微波硫化橡胶的最高速度仅每分钟几十米。

(6) 控制方便:辐射交联技术可随意控制橡胶制品的交联度,而且操作极为方便,只要控制辐照剂量,就可获得所需交联度。这为橡胶的预硫化工艺提供了最佳手段。通常的蒸气硫化方法很难控制橡胶制品的预交联度。

(7) 节约原料:在蒸气硫化工艺中,橡胶料因加热变稀,发生流动,造成成品不均匀<sup>[13]</sup>。辐射技术可对橡胶生产提供预硫化手段,使橡胶预交联,降低橡胶的流动性,保证了轮胎在加工流水线上和最后的硫化时形状和三维尺寸<sup>[14]</sup>。近年来在欧洲和北美,对清洁、安全的天然乳胶产品有巨大的市场需求。天然橡胶中含有一些蛋白质,有些人对此有过敏性。天然橡胶辐射硫化技术可解决这一问题<sup>[15]</sup>。研究结果表明,天然橡胶的辐射硫化较之传统的硫化技术有如下优点<sup>[16]</sup>:①不使用N-亚硝胺类;②非常低的细胞毒性(胞毒性);③低SO<sub>2</sub>逸出及产生较少灰烬;④透明和柔软(低模量);⑤降解性。

### 3 橡胶辐射硫化的应用

在我国,橡胶辐射硫化的工业化应用起始于80年代。但产量极微,而且橡胶的种类局限于硅橡胶。江苏省苏州市枫桥辐射制品厂采用电子加速器辐照技术,生产辐照硫化医用硅橡胶管。上海市医用缝合针厂则用<sup>60</sup>Co γ射线硫化节育器上的硅橡胶部件,年产几十万件。尽管我国橡胶辐射硫化也已进入生产领域,但与国外如此大规模地把辐射技术引入轮胎制造工业相比,就显得太不够了,说明我国辐射技术在橡胶工业上还有许多可开拓的地方。

国外的轮胎制造工业生产工艺中已大规模地引入了电子束辐射交联技术,而且应用面也比较宽。例如坯胎片,电子束辐射预硫化技术可使坯胎片预硫化而获足够的生胶强度(green strength),保证帘子布在轮胎制造中处于正确的设计位置。又如气胎制造法中,有一个内衬垫部件,在轮胎制造过程中的尺寸稳定性显得非常重要,辐射预硫化技术可以赋予橡胶一定的生胶强度,保证内衬垫的加工尺寸的稳定性。另外,橡胶的辐射硫化在电线电缆行业也获得了应用,如船用EP橡胶绝缘电缆<sup>[17]</sup>,EPDM电缆辐射硫化用于核电站、地铁、化工厂、炼钢厂等用线、CSPE电缆用于隧道、剧院、地下商场、高层建筑等,总之,可交联的用于工业的通用橡胶品种已有<sup>[18]</sup>:天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、丁基胶(BR)、乙丙橡胶(EPDM)、异丁胶(IIR)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSPE)等。

随着汽车工业和建筑业的发展,橡胶密封条、带、片的使用量越来越大,如汽车用密封条、冰箱用磁性橡胶密封条、建筑上的铝合金门、窗的各种橡胶密封件,集装箱用橡胶密封条。蒸气硫化法不适合橡胶密封条、带、片的连续化生产工艺,这是由于橡胶密封条在未硫化前强度很低,一旦加热,橡胶变稀,几何尺寸变形。为了在短时间内使橡胶硫化达到一定的强度,预硫化橡胶的内聚力就能保证橡胶密封条在连续加工中承受外力而不变形。微波预硫化法,完全适合这种连续加工线。从技术上讲,辐射硫化法可以达到微波法同样的功能,使橡胶预硫化。辐射技术与微波法有本质的不同,微波法的本质<sup>[19]</sup>是热硫化,同时要求特殊配方或橡胶本身有极性基团;辐射法是一种“泛”交联方法,在常温下就能完成辐射交联的过程。从这个意义上说,辐射法可以完全避免橡胶的受热变稀问题。而且可以控制交联度。

如果我们能在这方面进行深入研究,用辐射预硫化技术来开发橡胶密封条、带、片的生产将是很有前途的。

总之,目前辐射技术在我国橡胶生产中的应用还非常少,需要我们把这一高新技术介绍到橡胶工业界,在橡胶工业生产中开拓辐射交联技术的应用。

### 参 考 文 献

- 1 Davidson W L, Geib J G. *J Appl Phys*, 1948, 19:427-433
- 2 LÜ Yianxiao. *Inf Exch* (in Chinese), 1996, 5:13-19
- 3 Pearson D. *Radiat Phys Chem*, 1981, 18(1-2):89-98
- 4 Bohm G G A, Detrano M, Pearson D S, *et al.* *J Polym Sci*, 1977, 21:3193-3198
- 5 Lal J. *Rubber Chem Technol*, 1970, 43:664-668
- 6 Turner D. *Macromolecules*, 1971, 4:337-341
- 7 Silverman J, Van Dyken A R, eds. In: *Radiation processing*. Vol.2, Oxford: Pergamon Press, 1977. 659-674
- 8 Mizusawa K. *Radiat Phys Chem*, 1988, 31(1-3):267-271
- 9 A document by the expert Advisory Group Meeting (EAGM), UNDP/RCA/IAEA, 22-24 July, 1996. Japan
- 10 MA Ruide. National workshop on radiation crosslinking in wire and cable, UNDP/IAEA/RCA, 1994. 7-9
- 11 ZHAO Wenyan. A Corpus of the 2nd Council Meeting Data, the Second China Isotop and Irradiation Industry Association Processing Speciality Committee (in Chinese), 1997. 2-8
- 12 Dole M. *Radiat Phys Chem*, 1983, 22(1/2):11-19
- 13 Hunt J D, Alliger G. *Radiat Phys Chem*, 1979, 14:39-53
- 14 Walter J, Mohammed S A H. Application of electron beam radiation technology in the rubber industry, Polysar Company
- 15 Makuuchi K, Yoshii F, Gunewardene J A G S G. *Radiat Phys Chem*, 1995, 46:979-983
- 16 Tabata Y.. *CRC handbook of radiation chemistry*, CRC Press, Inc (US) 1991. 799-805
- 17 Ishitani H, Saito E, Sasaki Y. *Radiat Phys Chem*, 1983, 22:265-269
- 18 Bly J H. *J Ind Irradiat Technol*, 1983, 1:51-54
- 19 WU Shaonin. *World Rubber J* (in Chinese), 1994, (5):45-47

### Radiation vulconization of rubber

ZHOU Ruimin LIU Zhaomin WANG Jinghua

(Shanghai University, Radiation Applied Institute, Shanghai 201800)

#### Abstract

The development of radiation vulcanized rubber and its applications, characteristics of the technique, the domestic progress in radiation rubber curing and industrialization scale of radiation processing abroad were reviewed.

**Key words** Radiation curing of rubber, Radiation precuring of rubber, Tire manufacture, Tire component, Radiation vulcanization

CLC TQ330.67, TQ331.1, TQ332.67