

新技术

橡胶材料的辐射硫化研究及进展

郭振涛, 张桂敏, 尚宏忠, 曾心苗, 郭建梅
(北京市射线应用研究中心, 北京 100012)

摘要: 本文介绍了橡胶材料的辐射硫化研究及进展情况, 总结了橡胶辐射硫化技术在橡胶制品方面的应用。
关键词: 橡胶; 辐射硫化; 辐照剂量

近年来, 随着科学技术的不断发展, 人们在发展经济、提高产品质量及其性能的基础上, 对环境保护这一全球性问题也日益关注。在我国橡胶工业中, 橡胶制品存在着性能差、成本高等缺点, 且传统的化学硫化使用大量的化学促进剂, 容易造成环境污染, 严重影响人体健康。而采用辐射交联的方法, 既可以大大提高产品的物理化学性能, 又具有产品纯净、无废物产生和高生产效率等特点, 同时辐射交联可以在常温下进行, 因此开展橡胶辐射硫化方面的研究具有重要意义。

国外橡胶辐射交联工作开展得比较深入, 早在 20 世纪 40 年代, 一些发达国家就开展了橡胶辐射硫化研究工作, 但当时橡胶品种较少, 橡胶工业不够发达, 这些都阻碍了橡胶辐射硫化技术的发展。至 20 世纪 70、80 年代, 随着合成橡胶的品种不断增多, 辐射硫化技术作为一种新的橡胶生产工艺受到了世界橡胶界的广泛关注。其辐射硫化产品已经不断走向市场, 美国、法国、前苏联、马来西亚等国都实现了辐射硫化的工业化生产。经辐射加工的材料分别用于汽车工业、医疗用品、通讯设备和电力设备等, 并逐步向军工产品市场拓展。我国也已经开始橡胶辐射交联方面的研究, 并已经应用到辐射交联热收缩材料、控温电缆、电线电缆和低温粘合剂上。橡胶辐射硫化技术在实际应用中具有广阔的发展前景。

1 辐射硫化与化学硫化比较

化学硫化和辐射硫化具有典型的区别。传统的化学硫化, 采用化学助剂和加热硫化的方法进

行成型, 就加工工艺而言, 存在着温度扩散梯度, 造成表面与内部交联度不同; 同时交联剂与基材在进行机械共混时不够均匀, 导致交联剂在胶料中分散不均匀。就理论上而言, 由于交联剂的结构和极性差别很大, 从而导致交联剂基材相容性较差, 局部出现交联剂富集; 另外, 化学硫化高分子间主要以—S—S—键和—C—S—键进行分子交联, 键能较低, 很容易断裂, 致使橡胶物理化学性能较差。

橡胶辐射硫化, 包括 x 射线硫化、同位素射线(γ 射线)硫化和电子束硫化等。由于 x 射线穿透力不强、能量较低, 其应用价值不大, 而后两种辐射硫化方式的能量高, 适合于工业化生产。采用 γ 射线或电子束进行辐射交联, 选定工艺, 可以使射线或电子束均匀的贯穿整个样品, 交联密度比较均匀, 从而形成均匀的网络结构。其中, 高分子间主要以—C—C—键进行分子交联, 键能较高, 因而材料的耐撕裂、耐老化、耐臭氧等物理性能得到较大的提高。采用辐射交联, 可以使橡胶材料在常温下完成硫化, 因此也降低了由于加热而造成的化学污染。聚合物的辐射效应是一种竞争机制。在聚合物被辐射时, 分子间交联反应和降解反应同时发生, 即橡胶高分子在辐射过程中, 一方面通过分子间的交联而形成网络大分子, 分子量不断增加; 另一方面, 辐射导致化学键断裂, 分子量降低。在交联与降解的竞争反应中, 在一定辐射剂量范围内, 以交联反应为主的高分子材料, 称之为辐射交联型高分子; 相反以降解反应为主的高分子材料, 称之为辐射降解型高分子。当辐射

剂量超过一定范围,所有的高分子都会出现辐射降解,最后被降解成小分子。因此,辐射剂量是确定橡胶辐射硫化工艺的重要参数。

2 橡胶辐射硫化技术的研究与应用

2.1 天然橡胶乳液的辐射硫化

天然橡胶乳液可用于制作医用乳胶手套、医用导管、气球、避孕套、婴儿奶嘴等用品,采用化学硫化的方法,由于所添加的硫化促进剂在硫化过程中会产生亚硝胺,严重威胁人类的健康,因此自 20 世纪 60 年代,各国科学家相应展开了天然橡胶乳液的辐射硫化研究。由于早期研究时天然橡胶乳液辐射硫化需要约 200kGy 的辐照剂量,这使得辐射硫化的成本大大提高,同时辐射硫化的天然橡胶制品的物理性能较差,使得这项技术难以工业化。近年来,研究人员通过添加敏化剂(如丙烯酸正丁酯)使辐照硫化剂量大幅下降(15 ~ 30kGy)以降低辐射硫化成本,另外还改进了辐射硫化工艺,如对天然胶乳进行预处理、添加抗氧剂和聚甲基丙烯酸甲酯乳液等提高制品的物理性能,使得天然橡胶乳液的辐射硫化(RVNRL)制品与化学硫化制品相比在价格和性能上均具有优势,同时也满足了人们对天然乳胶制品的安全卫生及生产环保方面的要求。

与传统的化学硫化胶乳相比,辐射硫化的天然胶乳有如下优点:(1)产品不含亚硝胺;(2)细胞毒性非常低;(3)燃烧时放出的 SO_2 少,产生灰分也较少,有利于环境保护;(4)透明度好且柔软;(5)可降解。基于上述优点,印度尼西亚、马来西亚、印度、泰国相继建成了对天然胶乳采用辐射硫化工艺进行试生产,年处理量为数千吨的中试厂。天然胶乳辐射硫化产品可广泛用于医疗、儿童用品等产品,可以满足人们的一些特殊用途,其应用前景非常可观。

2.2 乙丙橡胶绝缘材料的辐射硫化

乙丙橡胶分子主链上乙烯基和丙烯基呈无规则排列,具有较好的弹性,而其分子中无庞大侧基或极性基团阻碍分子链的运动,内聚能低,因而乙丙橡胶能在较宽的温度范围内保持分子的柔性和弹性。乙丙橡胶的特殊结构使得其在汽车部件、电线电缆的绝缘材料上获得广泛应用。在核电站、水电站等使用的电线电缆必须具备良好的物

理机械性能和优异的电绝缘性能,采用硫黄或过氧化物作为硫化剂,产品的电绝缘性和热稳定性不能满足电线电缆在上述使用环境中的要求。对乙丙橡胶采用辐射硫化的方法,选用三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)和三(甲基丙烯酸三羟甲基)丙烷酯(TMPT)等多官能团单体作为辐射硫化敏化剂,以降低辐射硫化剂量,从而获得表面光滑、机械性能好、耐老化及电气性能好的电线电缆绝缘材料。

2.3 遇水膨胀橡胶的辐射硫化

在施工缝、水坝嵌缝、各种管道接头处,通常需要一些防水止水密封材料,在橡胶材料中引入亲水性物质制成遇水膨胀橡胶。文献中将氯丁橡胶与聚丙烯酸钠和聚环氧乙烷共混,热压成型后经 γ 射线辐射硫化,研究了辐射剂量、材料配比对遇水膨胀橡胶机械性能、膨胀性能的影响。在辐射剂量为 40 kGy 时,遇水膨胀橡胶的机械性能最佳,但随聚丙烯酸钠相对含量增加而下降;其吸水膨胀率和平衡膨胀率随辐射剂量增加而逐渐下降,随聚丙烯酸钠相对含量增加而上升。

2.4 辐射硫化技术在汽车用橡胶制品中的应用

橡胶辐射硫化技术在蓬勃发展的汽车工业中应用广泛,美国、德国、日本等发达国家在轮胎、橡胶密封条等产品的生产过程中已大规模采用辐射硫化及预硫化技术,如美国、日本等国采用电子加速器用于轮胎的辐射硫化。轮胎制造过程中的尺寸稳定性非常重要,辐射预硫化技术可以赋予橡胶一定的生胶强度,保证轮胎加工尺寸的稳定性。橡胶密封条、带、片等产品通常采取连续化生产工艺,若采用加热硫化的方法橡胶一旦受热就会变稀、几何尺寸变形,无法满足连续化生产的要求,采用辐射硫化法在常温下就能完成辐射交联的过程,可以完全避免橡胶受热变稀的问题,而且可以通过控制辐照剂量获得所需的交联度。

3 结语

辐射硫化具有节省能源、无环境污染、生产效率高特点,随着人们对环境保护重视程度的提高以及辐射加工技术的进步,辐射硫化橡胶技术在橡胶制品生产领域具有较大的市场潜力及发展前途,辐射硫化橡胶制品的数量和品种将不断增加,并将进一步促进橡胶工业的发展。