

橡胶功能材料辐射加工技术的研究与应用

周成飞

(北京市射线应用研究中心, 北京 100012)

1 前言

自 1965 年美国贝尔研究所 J. A. Morton 博士首先提出功能材料(Functional Material)这个概念以来, 功能材料的发展受到了各国材料科学界的重视, 成为高新技术产业的一颗明珠。功能材料与结构材料不一样, 它是通过改变本身的组成、结构、添加剂、生产过程等而制成的具有高附加值的知识密集型材料。因此, 它在研究开发和生产过程中具有 3 个显著特点: (1)综合运用现代先进的科技成就, 多学科交叉、知识密集; (2)品种较多, 生产规模一般较小, 更新换代快, 技术保密性强; (3)需要投入大量的资金和时间, 存在相当大的风险, 一旦开发成功, 则成为高技术、高性能、高产值、高效益的产业。

根据材料的功能性, 橡胶功能材料分为电学功能材料、磁学功能材料、光学功能材料、声学功能材料、力学功能材料、热学功能材料、化学功能材料、生物医学和核功能材料。

在橡胶功能材料的开发研究中, 辐射加工技术作为一种新技术在国内外已受到重视。因此, 对橡胶功能材料辐射加工技术的研究与应用情况作一介绍。

2 橡胶功能材料辐射加工技术概述

我们常把利用高能射线(如 γ 射线和电子束等)与物质相互作用的物理效应、化学效应和生物效应对材料进行加工处理的手段称为辐射加工。而橡胶的辐射加工, 一般就是指用电离辐射技术来制备橡胶或者对已有的橡胶进行改性。而有些辐射, 例如可见光、紫外线、红外线等因能量低不足以引起物质电离, 称之为非电离辐射。非电离辐射虽有广泛的用途, 但一般不属于辐射加工研究的范畴。在橡胶功能材料开发研究方面目前涉及的辐射加工技术主要有辐射交联和辐射接

枝等。

2.1 辐射交联

辐射交联的发现已有半个多世纪, 早在 1957 年, 日本的古川和山下就发表了天然橡胶辐射硫化促进剂的研究成果。为了预防加热硫化工艺中的早期硫化问题, 人们注意到了辐射硫化。同在 1957 年, 美国轮胎制造商引进了电子加速器, 使辐射在轮胎方面应用的研究正规化了, 最先实用化的是费尔斯通公司, 日本轮胎企业也在 1977 年开始设置电子加速器。

研究表明, 橡胶大分子受到高能射线的辐照, 通过电离、激发而发生交联和降解等反应。多数橡胶被辐照时, 交联与降解反应同时发生, 但总有一种是主要的。以交联为主, 最终导致生成三维网状结构的, 称为辐射交联型橡胶; 以降解为主, 致使橡胶分子量不断减少的, 称为辐射降解型橡胶, 如丁基橡胶等, 但大多数橡胶都属辐射交联型。

辐射交联, 在橡胶加工工艺中常称辐射硫化, 是辐照效应中最重要的一种。多数学者认为辐射交联是以自由基反应为主, 橡胶发生辐射交联时所出现的交联键类型是: (a) 分子内交联, 即同一分子链内部不同链段、基团之间可以连接起来形成内交联(intramolecular crosslinking)键; (b) 橡胶中大分子链和添加物分子的聚集体之间形成化学键; (c) 分子间交联(inter-molecular crosslinking), 有 H 型交联和 Y 型交联之分。H 型交联是由主链中的链自由基生成, 而 Y 型交联是由于主链断裂形成的末端自由基和一个侧链自由基复合形成, 或者是由一个链自由基与橡胶分子端基双键反应而成。

影响辐射交联的因素主要有剂量和剂量率、氧效应、辐照温度、多官能团单体及其他添加剂。

2.2 辐射接枝

辐射接枝方法也是橡胶功能材料辐射加工技术的重要方法之一。根据辐照与接枝程序的差异,辐射接枝方法可分为共辐射接枝法和预辐射接枝法。与传统接枝方法相比具有自己的特点:

1. 可以完成化学法难以进行的接枝反应。
2. 电离辐射可被物质非选择性吸收,因此比紫外线引发接枝反应更为广泛。原则上,辐射接枝技术可以应用于任何一对橡胶—单体体系的接枝共聚。
3. 辐射接枝操作简单、易行,室温甚至低温下也可完成。同时,可以通过调整剂量、剂量率、单体浓度和向基材溶胀的深度来控制反应,以达到需要的接枝速度、接枝率和接枝深度(表面或本体接枝)。
4. 辐射接枝反应是由射线引发的,不需引发剂,可以得到纯净的接枝共聚物,同时还起到消毒的作用,这对生物医学材料的改性是十分重要的。

3 橡胶功能材料的辐射硫化

早期有关辐射加工技术应用于橡胶硫化的研究显示,辐射硫化天然橡胶的力学性能要比硫黄硫化的天然橡胶差。这一结论制约了橡胶辐射硫化技术的发展。直到二十世纪70年代,新的研究显示,许多合成橡胶辐射硫化产物的拉伸强度几乎与化学硫化的结果相当,这些研究成果引起了橡胶工业界的重视。二十世纪70年代末,美国的宝兰山轮胎公司、费尔斯通轮胎橡胶公司、法国米其林轮胎公司、德国大陆轮胎公司和日本的普利司通轮胎公司纷纷在轮胎制造工艺中采用了辐射技术。

二十世纪70年代末,日本原子能研究所高崎辐射化学所开始对天然橡胶的辐射硫化展开了系统研究,取得了许多有意义的成果,比如辐射技术可大大降低天然乳胶中的蛋白含量;通过添加敏化剂如丙烯酸正丁酯(n -BA),可使辐射硫化的剂量降低到15~30kGy等。此外,日本高崎所还研究了电子束辐射硫化的工艺条件,设计了用于天然橡胶辐射硫化的小型工业电子加速器。

与传统的硫化方法相比,辐射硫化有以下一些优点:

1. 环境污染少。化学硫化对环境的污染至少有三方面:(1)热硫化过程中胶料的某些易挥发

助剂会挥发出来;(2)废橡胶焚烧处理时大量 SO_2 会从烟道升空,商用硫黄硫化的手套焚烧时 SO_2 的释放量为每克19mg。测定显示,如果绝大多数焚烧处理的乳胶产品能用辐射硫化来加工,每年 SO_2 的排放量可减少6000t以上;(3)辐射法可消除亚硝胺。亚硝胺是致癌物,它主要来源于硫化促进剂二硫氨基甲酸酯。后者在硫化和浸渍工艺中,通过分解成中间产物胺,与 NO_2 反应而生成。这种毒物的存在限制了橡胶的应用,如化学硫化橡胶不可用来制作婴儿奶嘴、儿童玩具、医疗用品等。国外规定工业区大气中亚硝胺含量不得超过每立方米 $2.5\mu g$ 。在用硫黄进行硫化时要避免亚硝胺的产生是困难的,而辐射法却无此忧虑,有利于消费者健康及环境安全。

2. 交联均匀性好。采用辐射硫化橡胶时,电子束能够穿透橡胶层,交联方式为无规交联,从而使产品内外性能更一致。而采用热硫化时橡胶制品的外表温度往往高于内部温度,导致橡胶制品内外层交联度不同。

3. 耐热性高。辐射交联在橡胶分子中形成C—C键,硫黄硫化橡胶中则产生过硫键,因此辐射交联橡胶的耐热性较硫黄硫化橡胶的高。

4. 节能。热硫化每千克橡胶所需的热量比电子束所需的高10倍左右。

5. 生产效率高。辐射硫化效率高,因橡胶辐射硫化速度每分钟可达几百米以上,而微波硫化橡胶每分钟仅几十米。

6. 控制方便。辐射交联技术可通过控制吸收剂量方便地控制橡胶制品的交联度,为橡胶的预硫化工艺提供了最佳手段。而通常的热硫化很难控制橡胶制品的预交联度。

7. 可消除对蛋白质的过敏。天然橡胶中含有一些蛋白质,化学硫化制品中蛋白含量较高,会导致人体过敏反应;而辐射硫化时,通过采用离心分离和添加水溶性聚合物能有效地除去胶乳中的蛋白质,使其浓度低于水溶性蛋白质的检出限量($5\mu g \cdot mL$)。

辐射硫化在橡胶功能材料中已经获得许多应用,具体有:

1. 高性能轮胎:迄今,人们在采用辐射硫化技术来制备高性能轮胎方面已进行了许多努力,比较成功的要算美国马里兰大学Chaypass获得的

专利技术,他们是采用辐射硫化和加硫硫化方法同时硫化 SBR,其特点是耐臭氧和耐热氧化性能特别好。

2. 导电橡胶:在炭黑填充的导电硅橡胶中,采用辐射硫化、过氧化物硫化和聚合填充法时,不同的硫化方法对橡胶的导电性能有不同的影响。

3. PTC 功能橡胶:PTC (Positive Temperature Coefficient)是指一种具有正温度系数的阻抗材料,即它的电阻会随温度的升高而增大。高分子复合型 PTC 材料是一种新兴的导电功能材料。可采用辐射交联的方式以交联网加强分子链间的联系达到阻止和延缓链段重排与导电颗粒附聚的目的,以改善稳定性。

4. 医用材料:在医用硅橡胶制品方面,已有许多厂家采用辐射硫化技术生产医用硅橡胶管和节育器上的硅橡胶部件。

5. 低摩擦橡胶:采用电子束对橡胶表面进行辐照处理,这时仅在制品表面层发生进一步交联,使制品表面的硬度提高,从而做到既不损失制品的综合性能,又达到了所需的效果。

6. 光学橡胶材料:电子射线光刻胶、X 射线光刻胶以及用电子束制备光交联硅橡胶等。

4 橡胶功能材料的辐射接枝改性

在适当的条件下,烯类单体可以与橡胶分子反应,得到含有不同侧链的橡胶接枝物,从而提高橡胶制品的性能或赋予其新的功能,拓展其应用领域。通过接枝改性的橡胶不仅具有橡胶分子的特性,而且含有接枝共聚物的特性。以 CR 辐射接枝甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)为例,影响橡胶辐射接枝的主要因素包括吸收剂量、剂量率、溶剂、单体浓度、温度和溶液的 pH 值等。接枝率随剂量、单体浓度的增加而增加;剂量率增大,接枝率减少,酸有明显的敏化作用。结果显示,CR 的辐射接枝聚合反应与其它的体系相似,可以很方便地得到橡胶的接枝共聚物。接枝以后橡胶的性能明显改善。CR 辐射接枝 HEMA 以后,亲水性明显改善,改性以后的膜可作为一种新的生物医学材料。

在生物医学材料方面,橡胶的辐射接枝改性研究在以下两个方面取得了较大的进展。

1. 有机硅橡胶辐射接枝改性。水凝胶是一种

优秀的生物相容性材料,但在实用方面它存在着一个很大的缺点,当它吸收足够量的水分(通常为 30%~90%)时机械强度就很低,为了克服这一点,最好的办法是将水凝胶接枝在憎水性的聚合物基材上,把水凝胶的生物相容性与基材的机械性能结合起来,而硅橡胶接枝生物相容性很好的水凝胶可进一步增强其生物相容性。

Hoffman 等对辐射接枝 HEMA、N-乙烯基吡啶(N-VP)等的硅橡胶表面上进行吸附蛋白质的实验,结果表明,随着 HEMA 接枝率的增加,血纤维素素的吸附率减少,这说明接枝在硅橡胶上的聚 HEMA 水凝胶与自由的聚 HEMA 水凝胶的生物效应是相同的,并不由于接枝键的存在而有所改变。还有,Chapiro 等以硅橡胶为基材,辐射接枝 N-VP、HEMA 的亲水性单体,然后将接枝共聚物植入动物体内观察它们的抗凝血性能。结果表明,硅橡胶辐射接枝改性后,材料的抗凝血性能明显提高。

2. 聚氨酯的辐射接枝改性。聚氨酯(PU)上进行辐射接枝 N-VP、丙烯酰胺(AAm)、4-乙烯基吡啶(4-VP)和丙烯酸(AAc)等。可以用共辐射接枝法亦可用预辐射接枝法,接枝率一般随剂量而增加(一般需较高剂量 200~500kGy),与剂量率的关系也符合一般规律,例如 PU 膜在 30% AAm 水溶液中 pH=4 时 200kGy 下接枝率可达 200%。PU 膜辐射接枝亲水性 N-VP 后,膜表面亲水性明显增加,吸水性随接枝率增加而上升。

PU 在辐射接枝时一般使用剂量较高(近 200kGy),因此它们的辐射稳定性备受关注,实验结果表明,PU 是一种辐射稳定性很高的聚合物。在 500kGy 以前材料的拉伸强度随剂量增加而略有增加,断裂伸长率却随剂量增加而不断下降,这说明在 500kGy 以前材料表现出一定的辐射交联倾向。而 500kGy 以后拉伸强度随剂量增加而明显下降,表明辐射交联不再是主要过程。总之,PU 辐射稳定性较好,在至少 500kGy 内辐照能保持材料本身的力学性能。

5 结语

采用辐射加工技术来研制橡胶功能材料,已成为橡胶功能材料开发研究的一个重要领域,并取得了较好业绩。今后,还应积极地拓展这一技

术在生物功能橡胶材料、电磁功能橡胶材料、导热功能橡胶材料、声学功能橡胶材料、光学功能橡胶材料、力学功能橡胶材料、高阻尼功能橡胶材料以及其他橡胶功能材料中的应用,使辐射加工技术作为橡胶材料高性能化、高功能化的一种重要手段而发挥更大的作用。

“玲珑”自主创新又出新成果

近日,受山东省科技厅的委托,烟台市科技局主持了由山东玲珑橡胶有限公司研制的具有自主知识产权的“295/60R22.5规格低断面无内胎载重子午线轮胎的研究开发、低断面微型强载子午线轮胎 195/55R10C 的研究和 245/35ZR20 95Y L688 高性能轿车子午线轮胎设计开发”的成果鉴定会。

经鉴定委员会认为,山东玲珑橡胶有限公司生产设备及检测仪器手段齐全,生产布局合理,工艺先进可靠,质量控制体系有效。提供的技术资料完整、数据真实可靠,符合技术鉴定要求。具有自主知识产权的“295/60R22.5规格低断面无内胎载重子午线轮胎的研究开发、低断面微型强载子午线轮胎 195/55R10C 的研究、245/35ZR20 95Y L688 高性能轿车子午线轮胎设计开发”的成果通过省级鉴定,标志着山东玲珑子午线轮胎的生产技术和应用达到了较高的水平,并且进入了技术创新的新阶段。

295/60R22.5规格无内胎载重子午线轮胎由该公司自主设计开发,拥有自主知识产权,各项性能指标经检测都达到了 ETRTO-2004 标准要求,通过了 ECE 认证,达到或高出客户要求,并且通过了国家橡胶轮胎质量监督检测中心的检测。

295/60R22.5规格轮胎建立了基于设计参数的轮胎力学特性模型,对轮胎的内部应力分布、温度场分布特性进行了充分的预测研究,同时对轮胎的稳态滚动力学特性进行了定向分析研究,进行了轮胎产品设计参数与力学模型关键参数的对应关系研究,提出了 60 系列全钢载重子午线轮胎的设计方法,为该系列轮胎的研发提供了成功的经验和方法。

195/55R10C 低断面微型强载子午线轮胎各

项性能指标经检测都达到了 ETRTO-2004 标准要求,通过了 ECE 认证,并达到或高出客户要求,轮胎具有较好的使用性能,通过了国家橡胶轮胎质量监督检测中心的检测。

该特性化轮胎的研制成功,其科技创新点表现在制作低断面微型强载子午线轮胎的技术新突破,其“生产低断面微型强载子午线轮胎的制造方法”、“制造反包胶囊的方法”均获国家发明专利受理。

245/35ZR20 95Y 高性能轿车子午线轮胎,经过设计、评审、试制、中试、批量试产和投产完整的开发阶段,应用了多项新材料和新工艺,采用先进检测手段,产品生产质量稳定,表明本产品的设计开发合理。

该产品速度级别达到了 Y 级,产品经检测符合国家标准,通过了欧洲 ECE 认证和美国 UTQG 测试,开展了轿车轮胎的室内噪声测试、分析和优化,经测试轮胎噪声达到了世界名牌产品水平。

该产品花纹为流线性大块花纹、大角度花纹沟剖面、强有力的肩部支撑,花纹设计取得了中国、美国和澳大利亚专利,具有完全自主知识产权。

该公司开发的产品全部出口到欧美国家,受到客户的欢迎,产品利润率高,是高技术含量、高附加值的产品,具有显著的经济效益和社会效益。

王洪涛

Lord 公司的金属耐腐蚀加工技术

为防止金属部件的腐蚀, Lord 公司推出金属部件的表面处理及表面覆胶技术,这项技术被称为 MetalJacket 系统。并且公司开发了几个关键的加工工艺,不断改进 MetalJacket 系统,明显的降低成本和节省生产空间。

1 工艺介绍

利用自动化控制对部件进行处理,并且使用一个感应加热系统对金属表面清洁、干燥和硫化,使生产过程成为一体化的自动控制过程。这项技术在保证原有生产速度的同时,增加了简单的 MetalJacket 系统。由于只增加较小的资