

辐射预硫化技术的发展及其在我国轮胎工业中的应用现状

张本尚^{1,2,3}, 杨明成^{1*}, 朱 军¹

(1. 河南省科学院同位素研究所有限责任公司, 河南 郑州 450015; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450052; 3. 风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

摘要:介绍辐射预硫化技术的沿革以及在国外轮胎企业的应用状况。概述辐射硫化的机理、特点和优势。采用辐射预硫化可降低轮胎生产成本并提高产品质量, 由于环境污染降低, 还有利于环境保护。分析辐射预硫化技术在我国轮胎工业中的应用现状, 指出随着绿色轮胎的发展, 我国轮胎辐射预硫化技术尚需进一步研究和应用。

关键词:辐射预硫化; 轮胎; 辐射交联; 成本

中图分类号: TQ330.6+2 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)08-0502-05

橡胶作为轮胎生产的重要原材料, 占轮胎制造总成本的 50% 以上, 其中天然橡胶(NR) 约占 43%, 合成橡胶(SR) 约占 9%, NR 价格上涨时甚至占到总成本的 70%^[1], 轮胎企业的利润在很大程度上受到橡胶价格浮动的影响。近年来 NR 价格猛涨且居高不下, 大大压缩了轮胎生产企业的利润空间, 甚至出现亏损的局面^[2]。通过改进轮胎生产工艺, 可以并用部分 SR 以减少对 NR 的依赖, 从而节约生产成本, 增加企业效益^[3]。SR 是以煤、石油、天然气为主要生产原料的, 近年来石油价格的高涨, 使得 SR 的价格也出现了不同程度上涨。

在轮胎生产过程中如何减小橡胶的用量, 一直是世界各国轮胎企业普遍关注的问题。在轮胎主要原料普遍上涨的情况下, 并且在保证轮胎质量至少不下降的前提下, 只有积极探索、采用新技术新工艺以减小橡胶的用量, 才能增加企业的利润和增强企业的竞争力。早在 20 世纪 50 年代, 国外就开始了“轮胎辐射预硫化”的研究。采用辐射预硫化工艺, 有助于提高胶料的强度和粘度, 降

低热硫化时橡胶的流动性, 从而可以减小各功能层的厚度, 减小单胎的质量、节约原材料, 进一步降低生产成本; 在轮胎成型过程中, 还可以避免帘布层出现帘线偏移或变形, 避免气密层出现胶料移动或厚度不均匀现象, 改善轮胎的尺寸稳定性, 提高轮胎质量。

1 辐射预硫化技术的由来

辐射预硫化技术的兴起与 19 世纪末发现辐射现象及随后的相关研究息息相关。1896 年, H. Becquerel^[4]发现铀化合物具有较强的穿透性辐射, 能使底片感光变黑; 其后 P. Curie 等^[5]在镭的相关研究中, 发现辐射能使玻璃变色等现象, 他们因发现了辐射现象, 共同获得了 1903 年的诺贝尔物理学奖。1925 年, W. D. Coolidge^[6]首次发现多种小分子在阴极射线的辐射下均可凝结成固体颗粒; 同年 M. Mund^[7]以 α 粒子为辐射源也得到了类似的发现。

早期研究弹性体辐射硫化的文献很少, 仅有两篇德文文献报道了 NR 溶液无声放电的试验研究, 然而这些试验结果意义不大, 例如 G. Fromandi^[8]发现 NR 和异戊橡胶的粘度、碘值、相对分子质量以及软化点随着无声放电的时间延长而急剧下降。随后, 同一实验室的 L. Hock 等^[9]发现是因为反应体系中存在的少量氧气在放电时生

基金项目:河南省-中科院科技合作项目(092106000021); 郑州市二七区科技攻关项目(20103315)

作者简介:张本尚(1979—), 男, 河南新乡人, 河南省科学院同位素研究所有限责任公司助理研究员, 博士, 主要从事核技术应用研究工作。

* 通信联系人

产臭氧,进而降解了 NR 分子链。

基于上述辐射现象的发现,E. B. Newton^[10]开展了 NR 的辐射硫化研究,在氮气保护条件下,以 250 kV 的阴极射线辐射薄橡胶片 20~25 s 后,放入苯中溶胀而不溶解,经测试 NR 硫化胶表现出良好的拉伸强度和优异的耐老化性能;1942 年,Burr 和 Garrison 也同样发现橡胶在高能射线的辐射下可以发生交联,从而实现部分硫化,由此激发广大科学家在橡胶辐射硫化领域开展了大量的理论和技术研究。为了确定绝缘体和塑性材料的降解程度,W. L. Davidson 等^[11]开展了 NR、丁基橡胶和聚异丁烯(PIB)的核反应堆辐射研究,发现:①NR 经核反应堆辐射后会引发轻微的硫化反应;②PIB 经核反应堆辐射后会降解;③由于中子轰击硼(样品中的硼酸盐)产生的 α 粒子会大大强化①和②中所述的效应,NR 即使经过 2 h 的核反应堆辐射,其性能也大大劣于硫黄硫化得到的产品性能;④经核反应堆辐射后,聚异丁烯的不饱和度有所变化,而 NR 的不饱和度稍微下降;⑤丁基橡胶经核反应堆辐射后,即使经过硫化后,这种辐射降解仍会存在;⑥NR 经过反应堆辐射后,表现弱的但可测的放射性,很可能是 NR 中含有矿物质的缘故,而 PIB 则没有显示出可测的放射性。

橡胶制品在生产时通常需要添加炭黑、硫黄以及一些无机盐等物质,用于提高橡胶热硫化后的强度和耐老化等性能,很多物质在辐射预硫化时与热硫化^[12]相比表现出独有的特性,例如,1947 年 A. S. Kuzminsky 等^[13]报道了灯黑在热硫化时对橡胶的交联结构影响很弱,但在辐射硫化时对它的交联结构影响非常明显,这可能是因为辐射时橡胶分子和灯黑粉粒表面也可以形成化学键,这种活化中心不仅存在于灯黑粉粒表面,也很可能存在灯黑粉粒的内部;此外,炭黑和氧化锌等无机盐添加量的不同也会影响到辐射硫化的速率,一些卤代物(卤代烷、芳基卤代物等)^[14-16]、氮氧化物^[17-18]、硫醇^[19-21]、马来酸酐以及丙烯酸类的化合物^[22-25]等也都能改善辐射硫化的效果。

直到 1957 年,费尔斯通公司才真正将辐射技术引入汽车轮胎制造工艺中,由此引发了橡胶硫

化工业的又一次革命,经过 20 多年的努力,该公司在“轮胎辐射预硫化”研究方面取得了不俗的成就^[26]。他们利用电子加速器对内衬层、胎体、胎面、胎侧以及其他附件进行辐射预硫化处理,提高了这些部件的强度,降低了它们在高温硫化下的流动性,明显增强了各层胶料的稳定性,并且降低了各功能层的厚度,不仅节省了成本,而且提高了轮胎的品质。电子加速器由于造价过高以及辐射硫化需要的剂量大,与传统热硫化相比在经济上不占优势,因此限制了其在轮胎工业上的应用;随着电子加速器的发展,电子束能量的提高和单位辐射成本的降低以及敏化剂的出现使辐射硫化的成本大大降低,为电子加速器应用于工业生产奠定了基础。20 世纪 80 年代初,费尔斯通公司才建成了世界上第 1 条“轮胎辐射预硫化”生产线。随后,法国米其林公司、德国大陆公司等世界著名轮胎制造商纷纷在轮胎生产中采用辐射预硫化技术。目前,全世界已有 60 多套核辐射预硫化装置应用于轮胎生产中,其中日本 91% 的轿车子午线轮胎已采用辐射预硫化技术生产。自上个世纪以来,核辐射预硫化轮胎的产值已达到 300 亿美元左右,成为非动力核技术最大的应用领域。

2 辐射预硫化装置

目前辐射硫化的主要装置是加速器和⁶⁰Co 辐射装置,而轮胎是由多层片状基材组成的,工业化制造轮胎时需要大量的片状橡胶基材,而加速器功率大,更有利于流水线作业快速辐射预硫化橡胶片状基材,因此,国外轮胎企业均采用加速器作为轮胎辐射预硫化装置。近 20 年来,我国的辐射加工产业快速发展,尤其是在电子加速器辐射领域,据统计,2012 年电子加速器辐射装置超过了 150 台,然而 70% 的加速器应用在电线电缆和热收缩材料的辐射改性方面,截止到 2010 年年底,国内尚无一台加速器真正应用在轮胎的辐射预硫化方面。由此可见,轮胎的辐射预硫化产业在我国有广阔的发展空间。目前,国内生产加速器的单位已有几家,所生产的加速器在功率稳定性以及电子枪、束调管寿命等方面,与国外公司生产的加速器相比还有一定的差距,真正应用于工业生产还需要进一步的改进。

3 辐射预硫化的机理

辐射可以改变聚合物的分子结构和宏观性能,辐射引发的化学反应有交联反应、裂解反应和接枝反应。毋庸置疑,聚乙烯的辐射交联特性使人们开始关注高分子化合物辐射交联,辐射交联后可以提高高聚物的一些性质,尤其是降低高分子材料在高温时的流动性。自发现高聚物的辐射交联特性以来,人们就一直在研究辐射机理,但是在反应的本质上仍未达成广泛的一致。一般来说辐射交联的机理与分子的结构有关,被广泛接受的辐射机理是:首先分子链吸收能量受到激发后C—H键断裂,形成氢自由基和分子链自由基,氢自由基夺取邻近分子链上的氢原子,形成氢气,然后两个邻近的高分子链自由基相互结合形成支链,一个分子链连接到另一个分子链上,最终形成一个三维网状结构。NR及高顺式1,4-聚异戊二烯的辐射硫化机理如图1所示。

与传统的化学硫化一样,橡胶辐射硫化后模量的大小也取决于粘弹体中有效的网状结构和温度。一般来说,橡胶辐射硫化后的拉伸强度低于传统热硫化后的拉伸强度,这表明橡胶辐射硫化时部分分子主链断裂,由于链的断裂是普遍现象,尤其是在某些特定的辐射条件下会明显影响到橡胶硫化后的拉伸强度。例如,辐射剂量过高时,C—C键会断裂,或在有氧氛围下,橡胶分子链受激发生成自由基后与氧气反应生成过氧化物自由基,然后分解生成较小的分子。一般情况下,交联和裂解反应是同时发生的,只是这两种反应几率不同。影响这两种反应的因素有分子结构、辐射时的温度及辐射气氛,其中分子结构是决定这种

几率大小的重要因素。

4 辐射预硫化技术的特点及优势

4.1 交联键的类型

辐射预硫化时橡胶线形分子链间形成的是碳-碳单键,而热硫化时形成的是单硫键或多硫键;碳-碳单键比单硫键或多硫键的键能大,因此,经辐射预硫化后,成品轮胎耐老化性能提高。

4.2 可实现橡胶基材的梯度硫化

与 ^{60}Co - γ 射线相比,电子束的穿透能力弱,可通过调节加速器的电压控制射出电子束能量,而电子束的穿透能力与自身的能量有关,从而可以在辐射方向实现橡胶基材的梯度硫化。

4.3 操作简便

一般辐射预硫化的程度与剂量率无关,仅与辐射剂量有关,因此,只需调节辐射剂量就可以满足不同产品所需硫化程度的要求。

4.4 降低生产成本及提高产品质量

采用辐射预硫化技术,可有效增加胶料的交联度,提高轮胎部件的拉伸强度,降低在热硫化时胶料的流动性,有助于避免材料变形或移动。因此,不仅可以适当降低胶料层的厚度以降低成本,还可以提高产品的质量。如采用辐射预硫化,可减小NR用量,增大配方中SR比例,甚至SR的用量可到50%,这在SR价格低于NR的情况下可进一步大幅降低成本。

4.5 环境污染小

采用辐射预硫化技术,可以减小轮胎胶料层的厚度,即减少了橡胶固体废弃物;另外还可以适当降低胶料配方中硫化剂和促进剂的用量,进一

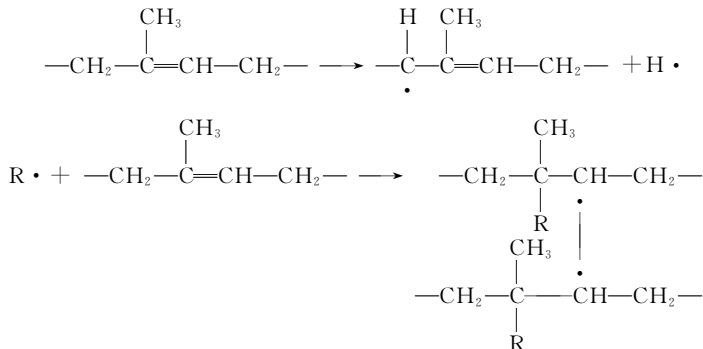


图1 NR及高顺式1,4-聚异戊二烯的辐射硫化机理

步减少污染物的排放,有利于环境保护。

5 在我国轮胎工业中的应用现状

随着中国汽车市场的快速发展,目前来华投资的外资轮胎企业已达20余家,约占国内轮胎企业的1/10,我国50%的重点轮胎企业已被外资并购,国内80%的子午线轮胎市场被外资轮胎企业所垄断。美国固特异、法国米其林和日本的普利司通公司已在中国形成三足鼎立之势,这些公司在财力和技术方面优势明显,对我国轮胎企业造成了极大的竞争压力。另一方面,2001年我国超过美国成为NR最大消费国和进口国,国内轮胎企业受NR价格波动的影响最为明显。2011年,我国NR的消费量已突破340万t,而我国的NR产量却只有72万t,自给率仅有21%。NR资源紧缺是我国轮胎行业发展的主要屏障之一,因此,如何在轮胎的制造过程中减小NR和SR的用量,是我国轮胎企业普遍面临的问题。为了降低轮胎制造成本,提高企业的竞争力,采用辐射硫化技术已成为我国轮胎企业的共识。

国外轮胎企业对辐射硫化技术严格保密,鉴于国外大型轮胎企业已普遍采用了辐射预硫化技术,2004年国家发展改革委员会下发了《关于组织实施民用非动力核技术高技术产业化专项的通知》,其中将橡胶辐射硫化作为专项支持的重点技术方向之一。随后,北京三强核力公司与辽源电缆公司合作在国内率先开展了“辐射交联预处理轮胎胎体内衬”^[27-28]研究,该项目被国家发改委列为国家民用非动力核技术应用高技术产业化专项。采用辐射预硫化技术试制的165/70R13 83T规格轿车子午线轮胎,经国家橡胶轮胎质量监督检验中心检测,各项性能指标优异,具体指标如下。

(1)耐久试验(GB/T 4502—1998):试验速度为80 km·h⁻¹,在通过国家标准规定的34 h测试后继续跑完100 h,试验结束时轮胎保持完好。

(2)解剖试验:在耐久性试验后对轮胎进行解剖试验,结果表明,与未辐射的轮胎相比,试验轮胎胎侧胶与帘布层间的粘合性能优异。

(3)高速性能试验(GB/T 7034—1998):试验轮胎比未辐射的轮胎高出1个速度级别。

2005年,北京首创轮胎有限责任公司与北京射线中心合作开展了“核辐射技术在橡胶轮胎生产中的应用开发”的研究,试制了205/45ZR17轿车子午线轮胎。研究表明,采用辐射技术后轮胎滚动阻力降低,高速性能、动平衡和均匀性得到大幅提高,可达到国外同规格高等级轿车子午线轮胎的先进水平,轮胎质量减小0.3~0.7 kg,该项目于2008年通过了技术鉴定^[29-31]。

鉴于载重汽车轮胎的体积大、耗费原材料比较多,2009年,河南省科学院同位素研究所在限公司、风神轮胎股份有限公司以及中国科学院长春应用化学研究所合作开展了“辐射预硫化技术在载重子午线轮胎生产中的应用研究”,并于2011年12月通过了省级成果鉴定。采用辐射预硫化技术后,轮胎过渡层减薄约1 mm,单胎质量平均减小约1.5 kg,试制的规格为12.00R20 18PR 154/149K的全钢载重子午线轮胎经国家橡胶轮胎质量监督检验中心检测^[32],结果如下。

(1)耐久试验(GB/T 4501—2008):试验速度为55 km·h⁻¹,在通过国家标准规定的47 h后继续跑完80 h,试验结束时轮胎保持完好。

(2)解剖试验:在耐久性试验后对轮胎进行解剖试验,结果表明,试验胎的过渡层与气密层、帘布层粘合性能优异,符合产品质量的要求。

(3)轮胎强度试验:检验结束时5点均未压穿,通过检验。

另外,还有一些单位也相继开展了辐射预硫化技术在轮胎工业中的应用研究^[33-34],为我国轮胎企业广泛采用“辐射预硫化”技术提供了一定的技术支持和理论指导。

6 结语

国外大型轮胎企业应用辐射预硫化技术已经有30多年的历史,我国从2004年起才有少数几家科研单位和企业先后开展了相关研究,并取得了一些可喜的成果。然而,由于轮胎制造工艺十分复杂,如何探索新的工艺和胶料配方以充分发挥辐射预硫化的技术优势,如何将辐射预硫化技术真正应用到轮胎制造工业中,仍需要我国广大科研工作者继续努力。

随着全球气候变暖,低碳经济和节能减排已

成为世界各国实现经济可持续发展的必由之路。“绿色轮胎”具有耗油低、废气排放少以及滚动阻力小等优点,已成为下一代轮胎发展的趋势。采用辐射预硫化技术在降低成本的同时,也可为“绿色轮胎”的制造提供技术支持。

参考文献:

- [1] 横笛. 我国或现轮胎涨价潮[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(3): 38.
- [2] 黄裕. 轮胎原材料暴涨 协会、企业呼吁救市 短期内难解轮胎行业困境[J]. 商用汽车新闻, 2011(8): 20.
- [3] 牟延亭, 张大山. 异戊橡胶 CKH4-3 代替天然橡胶用于胎面[J]. 轮胎工业, 1994, 14(12): 3-5.
- [4] Becquerel H. Sur les Radiations émises par Phosphorescence [J]. Compt. Rend., 1896, 122: 420.
- [5] Curie P, Curie M. Effets Chimiques Produits par Les Rayons de Becquerel[J]. Compt. Rend., 1899, 129: 823.
- [6] Coolidge W D. High Voltage Cathode Rays outside the Generating Tube[J]. Science, 1925, 62(1611): 441-442.
- [7] Mund M. L' action Chimique Des Rayons Alpha en Phase Gazeuse[M]. Paris: Hermann & Cie, 1935.
- [8] Fromandi G. The Isomerization of Rubber to Cyclorubber under the Influence of High Tension Alternating Currents[J]. Rubb. Chem. Technol., 1929, 2(1): 161-166.
- [9] Hock L, Leber H. The Effect of Silent Electric Discharges on Rubber Solutions[J]. Rubb. Chem. Technol., 1940, 13(4): 831-849.
- [10] Newton E B. Method of Vulcanizing Rubber[M]. USA: USP 1 906 402, 1933-05-02.
- [11] Davidson W L, Geib I G. The Effects of Pile Bombardment on Uncured Elastomers[J]. J. Appl. Phys., 1948, 19(5): 427-433.
- [12] Dogadkin B A. Chemistry and Physics of Rubber[M]. State Chem. Press, 1947.
- [13] Kuzminsky A S, Nikitina T S. The Effects of Pile Bombardment on Uncured Elastomers[J]. J. Appl. Phys., 1948, 19(5): 427-433.
- [14] Jankowski B, Jroh K. Influence of Chloroorganic Compounds on the Crosslinking of cis-Polybutadiene by ^{60}Co γ -Rays[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13(8): 1795-1799.
- [15] Jankowski B, Kroh J. Crosslinking of cis-Polybutadiene by ^{60}Co γ -Rays[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1965, 9(4): 1363-1366.
- [16] Turner D. Radiation Crosslinking of Rubber—Effect of Additives[J]. J. Polym. Sci., 1958, 27(115): 503-514.
- [17] Okada Y. Irradiation of Polymers[M]. Adv. Chem. Ser., 1967: 66, 44.
- [18] Scholes G, Simic M. Reactions of Electrons in the γ -Radiolysis of Liquid Alkanes [J]. Nature, 1964, 202(4935): 895-896.
- [19] Pearson D S, Shurpik A. Universal Waste Disposal System [P]. USA: USP 3 843 522, 1974-10-22.
- [20] Griesbaum K. Problems and Possibilities of the Free-radical Addition of Thiols to Unsaturated Compounds Angew[J]. Chem. Int. Ed. Engl., 1970, 9(4): 273-287.
- [21] Walling C, Hflmrech W. Reactivity and Reversibility in the Reaction of Thiyl Radicals with Olefins[J]. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81(5): 1144-1148.
- [22] Kovacic P, Hein R W. Cross-linking of Unsaturated Polymers with Dimaleimides[J]. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81(5): 1190-1194.
- [23] Miller S M, Roberts R, Vale R L. Use of Dimaleimides as Accelerators for the Radiation-induced Vulcanization of Hydrocarbon Polymers[J]. J. Polym. Sci., 1962, 58(166): 737-754.
- [24] Miller A A. Radiation Crosslinking of Plasticized Poly(vinyl chloride)[J]. Ind. Eng. Chem., 1959, 51: 1271-1274.
- [25] Smith W V, Simpon V G. Method of Vulcanizing Rubber [P]. USA: USP 3 084 115, 1963-04-06.
- [26] Hunt J D, Alliger G. Rubber—Application of Radiation to Tire Manufacture[J]. Radiat. Phys. Chem., 1979, 14(1-2): 39-53.
- [27] 赵文彦, 许贵伟, 王传祯, 等. 一种子午线轮胎结构材料的辐射交联预处理方法[P]. 中国: CN 1944023, 2007-04-11.
- [28] 韩秀东, 孙大宽. 电子辐射在轮胎工业中的应用[J]. 轮胎工业, 2007, 27(1): 53-55.
- [29] 李淑凤, 陆永俊, 矫阳, 等. 辐射预硫化在子午线轮胎生产中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(12): 742-746.
- [30] 鲍矛, 矫阳, 康兴川, 等. 电子束辐射预硫化天然橡胶/丁苯橡胶并用体系的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2008, 26(1): 19-22.
- [31] 陈志宏. 核辐射技术在橡胶轮胎生产中的应用在我国首次通过鉴定[J]. 轮胎工业, 2008, 28(8): 469.
- [32] 张本尚, 刘克波, 李召朋, 等. 全钢载重子午线轮胎过渡层的辐射预硫化及组胎后性能研究[J]. 核技术, 2012, 35(8): 596-600.
- [33] 何小海, 董毛华, 谢春梅. 电子束辐射硫化的原理及应用[J]. 轮胎工业, 2010, 30(1): 42-45.
- [34] 王福业, 李建强, 王玉海, 等. 电子加速器在轮胎制造中的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2011, 37(2): 46-48.

收稿日期: 2013-02-16

启事 《第17届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售, 纸质版每本200元, 光盘版每张100元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话: (010) 51338152。