

产品应用

辐射硫化技术在轮胎中的应用

鲍 矛

(北京市射线应用研究中心, 北京 100012)

摘要: 简述了辐射硫化技术的基本原理及技术特点, 综述了其在轮胎制造中的应用优势, 以及在国内外轮胎制造中的应用发展及市场现状, 并对在我国轮胎制造中的应用前景进行了预测。

关键词: 辐射硫化; 轮胎

目前, 轮胎已发展到“全新概念技术”时期, 世界上各大轮胎公司都投入巨额的研发资金, 不遗余力地开发新的生产技术和新一代的轮胎产品。轮胎行业正向低能耗、高效率、高质量、高精度、全自动化和安全环保的方向发展。美国、日本、欧洲等发达国家的大型轮胎企业都采用电子加速器辐射硫化技术进行子午线轮胎制造, 通过改进工艺流程, 提高轮胎生产效率和加工精度, 改善轮胎组成材料性能, 降低材料成本和轮胎滚动阻力, 降低油耗, 特别是提高轮胎在高速运行中的安全使用性能, 延长轮胎使用寿命。

1 辐射硫化技术特点和优势

国内外研究证明, 辐射硫化是橡胶硫化工艺的革命性变革。它是通过高能射线离子在橡胶基中激活橡胶分子, 产生自由基, 使橡胶大分子交联形成三维网状结构。在这一过程中不加或少加入硫化体系, 反应在常温常压下进行, 是一种新型的物质改性和材料加工手段, 是提高产品质量, 制备高档制品的主要途径之一。

辐射硫化之所以具有如此重大功能, 是因为辐射硫化技术具有一系列的特点和优势。

1. 橡胶材料性能优异。从反应机理上讲, 辐射硫化的橡胶分子间的硫化键是 C—C 键, 而常规热硫化的硫化键是 C—S 或 C—S_x 键。C—C 的键能为 3.6eV, C—S 的键能为 2.8eV, 前者的键能大, 不易断裂, 从而提高材料的耐老化性能; 根据我们的研究结果, 辐射硫化与热硫化对橡胶

材料老化性能的影响见表 1。

表 1 辐射硫化与热硫化对橡胶材料老化性能影响

项 目	辐射硫化	热硫化
100 ℃×96 老化后		
拉伸强度变化率/ %	0.89	0.75
拉伸伸长率变化率/ %	0.71	0.62
撕裂强度变化率/ %	0.85	0.48
耐臭氧性能 ¹⁾	24 h 不龟裂	2 h 龟裂

注: 1) 40 ℃×24 h, 400~500×10⁻⁶。

2. 橡胶交联均匀。橡胶辐射硫化可不加或少加硫化剂和促进剂等助剂, 并在常温常压下进行, 电离辐射的穿透力强, 硫化交联均匀。而传统化学热硫化, 由于交联剂在基材内部分布不均以及温度梯度的影响会造成交联不均匀, 材料性能下降。

3. 硫化易操作。常规化学硫化的硫化程度由硫化剂的加入量, 硫化温度、压力和时间等因素控制, 而辐射硫化的硫化程度仅由辐射剂量控制, 操作也就很容易了。因此, 辐射硫化工艺的控制简便, 可根据需要(产品的性能)调节硫化程度(也称交联度)。

4. 可实现材料和制品的辐射预硫化。橡胶辐射预硫化是指不影响原有橡胶制品的生产工艺, 用电子束或 γ 射线对橡胶制品进行辐照, 通过改变辐照参数使橡胶分子达到一定程度的交联, 即预硫化。采用辐射预硫化, 可有效控制交联度, 在整个轮胎硫化前, 提高轮胎部件生胶强度, 避免了材料变形或移动现象的产生, 保证了工艺和产品

质量的稳定性。

在轮胎的常规硫化中, 为避免其形状变化和位置移动, 常增大胶料用量, 这会增加材料的费用和轮胎厚度, 不利于轮胎行驶时热量的散发, 增大轮胎热老化可能性, 缩短轮胎使用寿命, 影响轮胎安全使用。采用辐射硫化技术, 可减少橡胶用量, 降低原材料成本。研究表明, 辐射预硫化技术可使轿车轮胎和卡车轮胎胎体厚度减小, 如轿车轮胎胎体厚度可从 1.2 mm 减至 1.0 mm, 卡车轮胎胎体厚度可从 2.9 mm 减至 2.2 mm, 并能采用合成橡胶部分代替天然橡胶, 降低制造成本。

5. 硫化速度快, 生产效率高。

6. 环境和资源友好型。

2 国内外轮胎制造辐射硫化技术的应用状况

2.1 国外应用现状

1957 年费尔斯通轮胎橡胶公司率先开展汽车轮胎组件的辐射预硫化研究。1978 年, 该公司 Hunt 等人发表了辐射技术用于轮胎的报告, 引起了很大反响。他们对轮胎组件的辐射预硫化作了较系统的研究。他们用电子加速器对轮胎的内衬层、胎体、胎面、胎侧以及其他附件进行辐射处理, 明显改善了在组合、模压成型及后续硫化过程中这些材料的结构稳定性, 并明显降低了各功能层的厚度, 节省了胶料。该公司在 20 世纪 80 年代初即已建成了一条轮胎电子束预硫化的工业生产线。

不久, 美国最大的轮胎制造公司——固特异公司也在轮胎生产中采用了辐射技术。美国宝兰山轮胎公司和费尔斯通公司, 法国米其林公司, 德国大陆轮胎公司, 日本普利司通轮胎公司以及韩国、菲律宾、印尼、巴西等国的轮胎生产也采用了辐射技术。目前, 全球已建有近 60 套辐射硫化装置(电子加速器)应用于轮胎生产。

日本辐射化工产业产值排在前三位的是轮胎硫化、电线电缆和发泡材料, 可见辐射化工中对日本主导产业贡献最大、最有显示度的是汽车轮胎的辐射硫化。日本自 1977 年安装了第一台用于轮胎硫化的加速器以来, 现在用于轮胎硫化的加速器数增至 23 台, 约占日本 14% 的份额。

据介绍, 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), 要比用于电线电缆和发泡材料的功率都大。可见轮胎辐射硫化技术在日本的应用程度非常高。

辐射硫化技术在轮胎生产中的应用, 为使用的企业和国家获得极大的效益。据统计, 美国和日本辐射硫化轮胎的产值分别为辐射医疗用品的 2.8 倍和 3.6 倍。据统计资料显示, 包括辐射硫化在内的非动力核技术对国内生产总值贡献额度, 美国为 3.9%, 日本为 3%, 我国仅为 0.5%。

表 2 北美安装有加速器的轮胎公司销售情况

公 司	销售额/ 亿美元	公 司	销售额/ 亿美元
固特异	118.5	GTY 公司	0.56
固铂	14.49	合计	134.80
卡莱尔	1.25		

表 3 日本安装有加速器的轮胎公司销售情况

公 司	销售额/ 亿美元	公 司	销售额/ 亿美元
普利司通	43.16	东洋	8.44
横滨	13.73	Ohtsu	6.05
住友	12.50	合计	83.88

现在, 辐射硫化技术在欧、美、日等国家的轮胎生产已进入普遍应用的阶段, 形成完整的知识产权和技术标准, 技术工艺日趋成熟, 其经济效益和社会效益显著。

2.2 国内应用现状

我国辐射加工产业已有 20 多年的历史, 比美国晚约 20 年, 比日本晚约 10 年。我国橡胶辐射硫化工业应用始于 20 世纪 80 年代, 应用的范围很窄, 利用辐射硫化技术进行生产的只有医用硅橡胶导管、乳胶手套、薄膜及胶片等极少数品种, 而且产量极微。其研究方向主要集中在辐射交联线缆, 热收缩材料, 食品和医疗用品的辐射消毒灭菌, 辐射诱变、育种, 示踪以及辐射治理工业三废等几个方面。辐射技术的应用, 为相关产业的产业升级、企业技术改造、产品更新换代做出了重要的贡献。

然而, 同世界经济发达国家相比, 我国的辐射技术开发尚处于“前产业化”时期, 产品种类少, 产业规模小, 对国民经济的贡献率还较低。所以, 我国橡胶辐射硫化技术的研发及产业化, 处于明显

的落后状态。我国化工材料辐射加工总产值 2002 年只有约 27 亿元人民币, 并且 80% 以上出自交联电线电缆和热收缩材料两大类产品, 辐射硫化的橡胶产品相对市场份额很小, 基本为空白, 产业规模尚不成气候。截至 2006 年年底, 国内国有包括合资的轮胎生产厂家均未采用该技术, 只有外商独资轮胎企业(如天津普利司通)采用该技术, 但技术完全处于垄断中。

目前, 我国在汽车轮胎辐射硫化技术的应用方面, 与国外差距很大, 极少有企业和研究机构开展更深入的工作, 还没有开发出应用辐射硫化工艺制备高等级子午线轮胎的技术。仅有北京市射线应用研究中心在国内率先将辐射硫化技术应用于军用橡胶履带板的研制和生产, 同时开展了汽车轮胎辐射硫化技术的前期研究工作。

现在, 国内辐射硫化技术应用于子午线轮胎的研究刚刚起步, 还没有进行产品的开发, 国家专利与知识产权在此方面仍处于空白。

3 辐射硫化技术在我国轮胎制造中的应用前景

将辐射技术应用于轮胎硫化工艺, 不但具有较高的经济效益, 而且也会带来显著的社会效益和公众利益。主要体现在以下几个方面。

1. 节省原材料, 降低制造成本。采用辐射技术生产轮胎, 参考国外报道和我们的初步估算, 每条子午线轮胎原材料使用量降低 7%, 特别对于我国这样一个资源匮乏的发展中大国, 每年轮胎使用量估计 1 亿条, 所节约的原材料和降低的材料使用成本是相当可观的。

2. 提高产品质量和使用安全性能。轮胎制备过程中应用辐射硫化技术, 可使轮胎加工工艺性

好, 产品性能优异, 质量稳定, 大大地提高轮胎的档次, 增加轮胎使用安全性能。

3. 打破国外大企业的技术垄断, 形成自主知识产权。国外大轮胎制造公司对辐射硫化技术高度保密, 对我国实行技术封锁, 在中外合资企业中也未采用辐射硫化技术。国内在轮胎辐射硫化领域研究很少, 产业化仍是空白。因此, 我们要走科技创新的道路, 掌握轮胎辐射硫化的核心技术, 形成自主知识产权, 提高国有子午线轮胎企业的技术水平和核心竞争力。

4. 利于环境保护。在用辐射硫化技术制造轮胎过程中, 可节省原材料, 减少橡胶等固体废弃物排放; 制成的轮胎性能优异, 可降低油耗, 减少尾气排放, 利于保护我们赖以生存的大气环境; 轮胎的动平衡和均匀性能好, 将会减少震动, 降低噪声的污染, 延长轮胎行驶里程和使用寿命, 有利于环境保护。

4 结语

汽车轮胎作为汽车的重要组成部分, 是橡胶工业的主导产品, 一直备受人们的关注。辐射硫化技术应用于子午线轮胎生产, 可以显著提高轮胎质量和等级, 减小轮胎质量, 提高轮胎生产效率, 降低轮胎的生产成本, 提高消费者出行的舒适性和安全性, 提高我国汽车的国产化程度, 改变国内高等级汽车轮胎依赖国外进口的现状。辐射硫化技术在轮胎制造业中的实施和应用, 有利于提升我国子午线轮胎的技术水平, 极大的促进汽车工业及相关领域的发展。

参考文献: 略

卡博特注重节能减排

卡博特化工(天津)公司投资约 1 亿多元, 在国内同行业中率先拥有先进的脱硫和余热利用装置, 企业走上了节能减排之路。该公司氧化镁脱硫系统的特点是烟气负荷变化对脱硫效率的影响较小, 而且设备运行稳定, 效率较高。天津环境监测中心的测试结果表明, 该公司脱硫系统的进口

二氧化硫浓度为 $457.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而出口浓度仅为 $21.74 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 远远低于国家二氧化硫排放限值。另外, 炭黑尾气全部回收利用, 生产和生活废水也经厂内污水处理系统有效处理后, 一部分作为急冷水回用, 一部分达标排放。卡博特天津工厂自 2006 年投产以来, 已建成两条炭黑生产线, 年产能力为 12 万 t。2007 年年底又有一条特种炭黑生产线投产, 每年可生产特种炭黑 2 万 t。 国 益