

γ 射线辐照对三元乙丙橡胶动态力学性能的影响

赵雪娜,程安仁,张艳霞,矫阳,陆永俊,汪文昭,郭月莹

(北京市射线应用研究中心 辐照新材料北京市重点实验室,北京 100015)

摘要:用RPA2000橡胶加工分析仪研究 γ 射线辐照剂量对三元乙丙橡胶(EPDM)胶料动态力学性能的影响,以分析 γ 射线辐照剂量对EPDM胶料交联程度的影响。结果表明:随着 γ 射线辐照剂量增大,EPDM胶料的弹性转矩(S')和弹性模量(G')提高,损耗因子($\tan\delta$)减小;随着应变增大,EPDM胶料的 S' 提高, G' 降低, $\tan\delta$ 增大;随着 γ 射线辐照剂量增大,EPDM胶料的交联程度提高。通过控制 γ 射线辐照剂量,可以控制EPDM胶料的交联程度。

关键词:三元乙丙橡胶; γ 射线;辐照;动态力学性能;交联程度

中图分类号:TQ333.4;TQ330.6⁺7;O571.32⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)10-15-03

三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的耐天候、耐臭氧、耐日光、耐热、耐水、耐蒸汽、耐紫外线、耐辐照性能,广泛用于汽车工业密封材料、工业屋顶卷材、建筑密封条、电线电缆等领域^[1]。用于制备屋顶卷材和建筑密封材料时,EPDM胶料通常不需要完全交联,这样既可以保证胶料物理性能,又能减小收缩,便于施工。

橡胶辐照硫化技术的原理是高能射线穿过橡胶基材时激活橡胶分子,产生橡胶大分子自由基,这些自由基之间相互结合(偶合终止)使得橡胶大分子形成交联网络^[2]。橡胶辐照效应具有竞争机制,即在胶料受到辐照时,橡胶分子间的交联反应和降解反应同时发生^[3]。橡胶在辐照下交联或降解的程度取决于橡胶的分子结构和辐照剂量。由于EPDM分子链上带有含双键的侧基,在辐照下易产生交联反应,这为辐照技术用于EPDM部分硫化提供了可能^[4]。

本工作用RPA2000橡胶加工分析仪研究 γ 射线辐照剂量对EPDM胶料动态力学性能的影响,为采用辐照技术控制EPDM胶料的交联程度提供依据。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号J-4045,中国石油吉林化学工业公司产品;炭黑N330,河北龙星化工股份有限公司

作者简介:赵雪娜(1985—),女,辽宁营口人,北京市射线应用研究中心工程师,学士,主要从事橡胶技术开发和应用工作。

产品。

1.2 配方

EPDM 100,炭黑N330 45,氧化锌 4,硬脂酸 1,防老剂 3,硫黄 1.5,促进剂M 0.5,促进剂TMTD 1,合计 156。

1.3 主要设备与仪器

GK-1.5L型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; $\Phi 150\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 开炼机,广东省湛江机械厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 胶料混炼

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为0.35 MPa,混炼工艺为:生胶→炭黑和小料→清扫→排胶,在开炼机上下片冷却,停放16 h以上。

二段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为0.35 MPa。混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→清扫→排胶,在开炼机上下片冷却,停放16 h以上。

1.4.2 胶料辐照

用 γ 射线对EPDM胶料进行辐照,辐照剂量分别为0,50,100,200,300,400 kGy。 γ 射线由500万居里⁶⁰Co辐照装置提供。

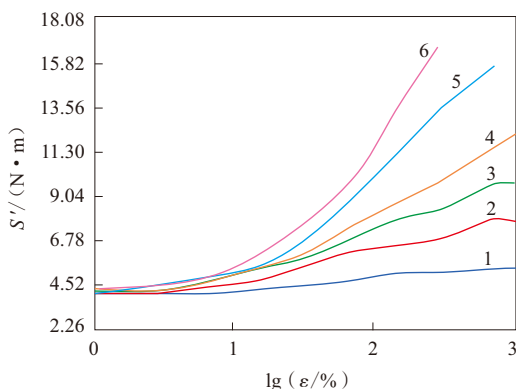
1.5 性能测试

用RPA2000橡胶加工分析仪对EPDM胶料进行应变(ϵ)扫描,温度为100℃,频率为0.1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 EPDM胶料的动态力学性能

用RPA2000橡胶加工分析仪对经不同辐照剂量 γ 射线辐照的EPDM胶料进行应变扫描,其弹性转矩(S')的应变扫描曲线如图1所示。从图1可以看出:随着应变增大,相同辐照剂量的胶料 S' 提高,这说明胶料的交联程度增大;在大应变下,随着辐照剂量增大,胶料的 S' 提高幅度明显增大。由此可以推断,通过调整辐照剂量,可以方便地控制EPDM胶料的交联程度,这是普通高温硫化难以实现的。



γ 射线辐照剂量(kGy): 1—0; 2—50; 3—100; 4—200; 5—300; 6—400。

图1 EPDM胶料 S' 的应变扫描曲线

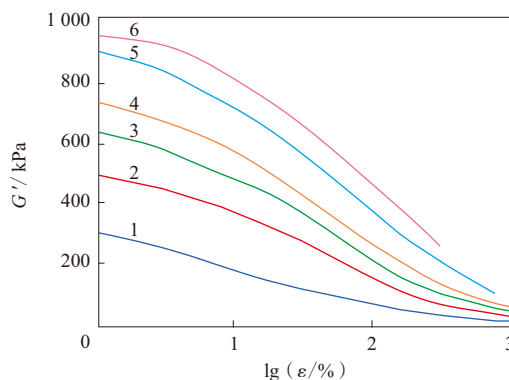
EPDM胶料弹性模量(G')的应变扫描曲线见图2。从图2可以看出,在小应变下,辐照剂量越大,胶料的 G' 越高。一般来说,在小应变下,胶料的 G' 越大,其粘度和强度越高^[5-7],即随着辐照剂量增大,EPDM胶料的交联程度提高,这与 S' 的变化趋势一致。

从图2还可以看出,随着应变增大,胶料的 G' 降低。这是由于在大应变下,填料网络和填料-橡胶界面受到破坏,导致胶料的 G' 降低^[7]。

EPDM胶料损耗因子($\tan\delta$)的应变扫描曲线如图3所示。从图3可以看出,随着应变增大, $\tan\delta$ 增大,在 G' 降幅最大处 $\tan\delta$ 增幅最大。这是由于应变增大,橡胶分子之间、填料与填料之间、橡胶与填料之间磨损增大,导致胶料的 G' 降低, $\tan\delta$ 增大^[7]。

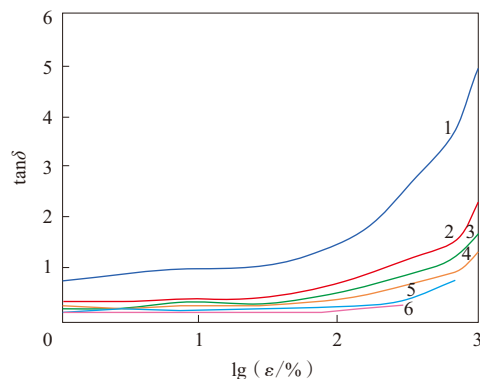
从图3还可以看出,在大应变下,与未辐照胶料相比,辐照胶料的 $\tan\delta$ 大幅下降,说明辐照胶料的支化度和相对分子质量提高。

从图3还可以看出,随着辐照剂量增大,胶料的 $\tan\delta$ 减小。这是由于胶料的交联程度提高,橡胶分



注同图1。

图2 EPDM胶料 G' 的应变扫描曲线



注同图1。

图3 EPDM胶料 $\tan\delta$ 的应变扫描曲线

子之间作用力增大,胶料的 G' 提高,使 $\tan\delta$ 随之减小,这与 G' 的变化趋势相符。

2.2 EPDM胶料的外观

用RPA2000橡胶加工分析仪应变扫描后的EPDM胶料外观见图4。从图4可以看出:未辐照胶料未交联,流动性较好,能充满整个模腔;当辐照剂量为50和100 kGy时,胶料的交联程度低,有一定的流动性,充模也比较充分;当辐照剂量为200 kGy时,胶料有一定交联程度,流动性较差,勉强能够充满模腔;当辐照剂量达到300 kGy以上,胶料的交联程度较高,已不能流动。

3 结论

(1) 随着 γ 射线辐照剂量增大,EPDM胶料的 S' 提高,在大应变下,这种趋势更加明显。

(2) 随着 γ 射线辐照剂量增大,EPDM胶料的 G' 明显提高;随着应变增大,EPDM胶料的 G' 呈降低趋势,在大应变下这种趋势更明显。

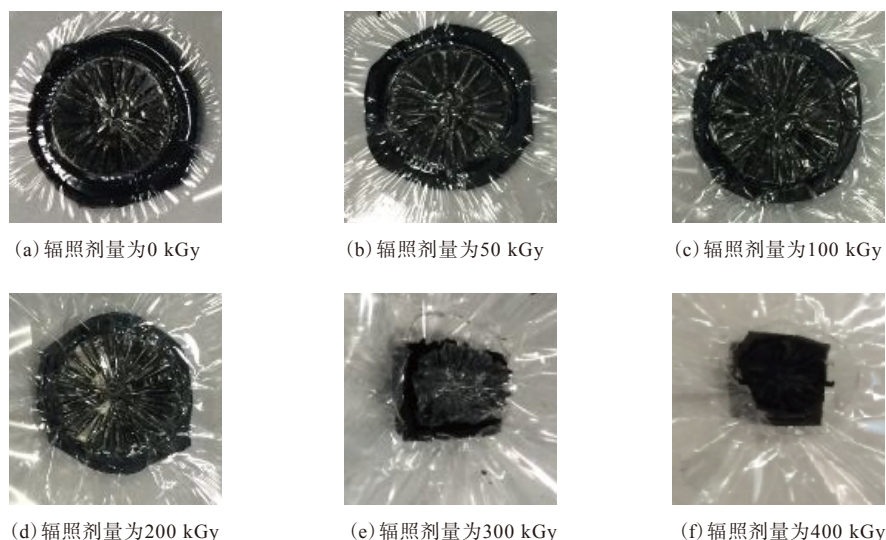


图4 RPA2000应变扫描后的EPDM胶料外观

(3) 随着 γ 射线辐照剂量增大, EPDM胶料的 $\tan\delta$ 减小; 随着应变增大, EPDM胶料的 $\tan\delta$ 增大, 在大应变下这种趋势更为明显。

(4) 随着 γ 射线辐照剂量增大, EPDM胶料的交联程度提高。

综合得出, EPDM胶料的交联程度与 γ 射线辐照剂量存在明显的对应关系, 通过控制辐照剂量, 可以控制EPDM胶料的交联程度, 体现出了辐照技术在制备预硫化EPDM胶料和制品中的优势。

参考文献:

[1] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京, 化学工业出

版社, 2005: 2, 19, 343.

[2] 周瑞敏, 刘兆民, 王锦花. 辐照技术在橡胶硫化中的应用[J]. 核技术, 2000, 23(6): 427-430.

[3] 何小海, 董毛华, 谢春梅. 电子束辐照硫化的原理及应用[J]. 轮胎工业, 2010, 30(1): 41-46.

[4] 高小铃, 黄玮, 陈晓军, 等. 辐照法制备纳米填充型三元乙丙橡胶材料的研究[A]. 四川成都辐射研究与辐射工艺研讨会. 成都: 2005.

[5] Pawlowski H A, Dick J S I. Viscoelastic Characterization of Rubber with a New Dynamic Mechanical Tester[J]. Rubber World, 1992, 206(3): 37-39.

[6] 曾季, 李文东. RPA2000橡胶加工分析仪对SBR1723和SBR1712E性能的研究[J]. 橡胶科技, 2010, 8(17): 4-10.

[7] 王贵一. RPA2000橡胶加工分析仪在橡胶研究中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(1): 56-62.

收稿日期: 2017-04-16

Effect of γ -ray Irradiation on Dynamic Mechanical Properties of Ethylene-Propylene-Diene Rubber

ZHAO Xuena, CHENG Anren, ZHANG Yanxia, JIAO Yang, LU Yongjun, WANG Wenzhao, GUO Yueying

(Beijing Key Laboratory of Radiation New Materials, Beijing Research Center for Radiation Application, Beijing 100015, China)

Abstract: The influence of irradiation dose of γ -ray on the crosslinking degree of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) compound was studied by investigation of the dynamic mechanical properties using RPA2000 rubber processing analyzer. The results showed that the elastic torque (S') and the elastic modulus (G') of the EPDM compound increased with the increase of irradiation dose, and the loss factor ($\tan\delta$) decreased. It was found that with the increase of the strain, S' increased, G' decreased and $\tan\delta$ increased. With the increase of γ -ray irradiation dose, the crosslinking degree of EPDM compound increased. The degree of crosslinking of EPDM compounds could be controlled by controlling the irradiation dose of γ -ray.

Key words: ethylene-propylene-diene rubber; γ -ray; irradiation; dynamic mechanical properties; crosslinking degree