

辐照对橡胶老化作用的研究

邵明坤,陈学永,汤 振,江 浪

(中航光电科技股份有限公司,河南 洛阳 471000)

摘要:在核能、航空航天、电离辐射等高能粒子辐照领域,辐照是引起橡胶性能降低的主要因素之一。介绍辐照对橡胶的损伤机理、不同射线粒子辐照对橡胶性能的影响,分析橡胶耐辐照性能的评估指标和几种常见橡胶的耐辐照性能,提出橡胶耐辐照性能的改进方法。辐照对橡胶的老化损伤主要是因为橡胶分子链吸收一定量的辐照能而断裂,生成大量自由基,进行不同程度的降解和交联反应,进而改变了橡胶的化学、机械及电气性能。不同辐射源对橡胶的老化作用差异较大,目前没有一种橡胶可完全满足各种工况环境的使用要求,在实际使用工况下应选择合理的性能指标来评估橡胶经辐照后的性能稳定性。除了选用耐辐照橡胶之外,还可以通过添加填料、抗辐射树脂或有机抗辐射剂等方式进一步改善橡胶制品的耐辐照性能,拓宽橡胶制品应用范围。

关键词:橡胶;辐照;老化;机理;辐照剂量

中图分类号:TQ330.7⁺5

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)10-0545-07

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.10.0545

橡胶材料具有独特的高弹性可逆形变,较低的玻璃化温度,良好的耐水、耐油、耐腐蚀、耐磨性能以及优异的电气绝缘性能,广泛地应用于现代工业的各个领域,即使是在非常严苛的工况环境下,例如在核电、航空航天、电离物质辐射等涉及高能粒子射线领域内,尽管橡胶材料或多或少会受到环境老化影响,但是橡胶材料凭借其不可替代的弹性等性能依然备受青睐,得到充分应用。目前橡胶材料主要用于密封圈、垫片、软管、薄膜、密封剂、电气绝缘层及电缆包层等^[1-5]。

橡胶制品在实际使用工况下通常要遭受机械应力作用、潮气、化学药品腐蚀、介质浸润、真空、高低温极端温度作用以及高能粒子射线辐照等,使橡胶制品随工作时间延长而持续老化,导致综合性能下降甚至无法满足实际使用工况的要求。与金属和陶瓷制品等相比,橡胶制品受高能粒子辐照的影响最大,研究发现许多橡胶制品在经受累积总剂量达1 MGy的 γ 射线辐照后便无法使用^[6-7]。而核能、航天航空、电离物质辐照领域,相较于其他工业领域而言最大的不同便是涉及高能

量、大剂量的粒子射线辐照,对系统的安全性能要求极高,一旦发生严重事故将造成无法挽回的毁灭性灾难,且后续影响持久。例如,核电领域内的切尔诺贝利事故、美国三里岛事故、福岛第一核电站事故已过去多年,但直至今日仍然对周边环境造成辐照污染。橡胶制品在这些涉及高能粒子射线辐照环境工况内,通常要经受高剂量率、长时间、高累积总剂量的辐照作用,橡胶内部主要发生分子链交联、断裂反应,宏观上表现为橡胶制品综合性能大幅下降,长时间辐照对橡胶的累计损伤可能会引起密封失效而泄露等机械事故和绝缘性能下降等电气故障,整个系统的安全存在巨大隐患,因此有必要深入研究橡胶的辐照老化机理,改进橡胶的耐辐照性能。

本工作综述国内外橡胶耐辐照性能的研究进展,介绍辐照对橡胶制品的损伤破坏机理和不同射线粒子对橡胶化学、机械及电气性能的综合影响,探究橡胶耐辐照性能的改善方法,以期对耐辐照橡胶的选用、辐照性能的评定及改善提供一定参考价值。

1 橡胶的辐照损伤机理

辐照损伤主要是指物质在高能粒子射线的照射下,高能粒子射线将能量传递给物质内部的分

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX06004003)

作者简介:邵明坤(1989—),男,河南洛阳人,中航光电科技股份有限公司工程师,硕士,主要从事核级连接器及线缆组件研究。

子或原子,由于这些高能粒子射线的能量远高于分子或原子间的电离能(约5 eV)和分子的化学键能(约2 eV),一个粒子入射物质内部,粒子损失的能量被物质内部众多原子或分子吸收,使其电离、激发,同时电离所产生的次级粒子往往也具有足够能量,进而发生一系列连锁电离、激发反应,这种过程相当复杂,总的来说会使物质各方面的性能衰退。

对于曝露在高能粒子放射性气氛中的橡胶类高分子聚合物而言,高能粒子射线会使分子链中的C—C,C—O,C—H键等断裂产生众多自由基,减小相对分子质量,同时分子链之间还发生相互交联反应而增大相对分子质量,破坏高分子材料的微观结构,从而造成橡胶的综合性能下降。下面从辐照的不同因素分析其对橡胶的损伤作用。

1.1 辐射源及射线类别

不同的高能粒子射线由于其电离、激发作用的差异,对橡胶性能的影响也不尽相同。电离辐射源按射线生成方式主要分为天然放射性元素(如Co-60,Cs-137,Ra-226等)、反应堆以及粒子加速器。其中,天然放射性元素及核反应堆中所释放的放射性粒子主要分为重粒子(如 α 粒子和 β 粒子)、中子与 γ 射线。 γ 射线具有极强的穿透能力。

1.1.1 α 粒子和 β 粒子辐照

α 粒子是具有高能(约5 MeV)的氦原子核,有两个单位正电荷,比电子质量大得多。 α 粒子与橡胶内部分子碰撞会使核外电子获得一部分能量,若能量足够大而使电子脱离原轨道成为自由电子即为电离效应,若能量不足以使电子脱离原轨道只能使其跃迁到较高能级的轨道即为激发作用。在不断的碰撞过程中, α 粒子的能量不断减小直至耗尽。 α 粒子在物质中的射程既与橡胶等物质吸收性能有关,也与 α 粒子本身所具有的能量有关。由于 α 粒子质量大,穿透能力最差,一张普通的纸便能将其隔绝,因此其对橡胶等材料的辐照损伤仅停留在表面。但是 α 粒子带有两个单位正电荷,其具有的电离能力最强。

β 粒子本质是高速运动的电子,能量约为3 MeV,带有一个单位负电荷,与 α 粒子相比,其质量仅为氦核的 1.36×10^{-4} 倍,除电离、激发作用外还可能发生散射、韧致辐射反应,比 α 粒子电离能力

弱,但穿透能力强,穿透能力约为 α 粒子的100倍,能够穿透几毫米的铝片。1982年,P. E. Zapp^[8]利用氚原子 β 射线辐照若干种类橡胶,通过压缩永久变形试验、气密性试验以及放射能图像发现橡胶对氚核的吸收、氢原子交换作用对其性能衰减有重大影响。由于氚原子核放射的 β 粒子射线的平均动能在空气中最多仅能行进1 mm,因此 β 粒子辐照损伤一般也发生在橡胶表面。

1.1.2 中子辐照

与 α 粒子和 β 粒子不同,中子本身不带电,不会与原子轨道的核外电子发生作用,即不会直接电离和激发橡胶内部分子。然而中子可以通过撞击辐射路径中的原子,生成反冲核如 H^+ 、 α 粒子、 β 粒子以及 γ 射线等,这些反冲核会引起橡胶内部分子电离、激发等不受控制的次级辐射,容易造成放射污染,对核反应进程的有效控制非常不利,因此在橡胶等高分子聚合物的耐辐照研究中一般不以中子作为放射源。

1.1.3 γ 射线辐照

γ 射线实质上是一种电磁波辐射,波长极短(小于0.2 Å),不具有电荷及静质量,但具有波粒二象性,能量由几十电子伏到几兆电子伏不等,属于高能光子。相比于 α 粒子、 β 粒子和中子高能重粒子, γ 射线的电离能力最弱,但穿透能力最强,可穿透75 mm厚的铅板,一般将辐射源放在100 mm厚的铅室来屏蔽 γ 射线。 γ 射线辐照橡胶时会发生光电效应、康普顿效应以及正负电子对效应,其绝大部分能量也通过这些反应中生成的次级电子而被橡胶所吸收。 γ 射线穿透能力很强,对橡胶内部损伤一致性较好,辐照研究中一般采用天然放射性元素Co-60作为放射源。Co-60放射的 γ 射线能量约为1.25 MeV,而正负电子的静质量约为0.51 MeV,因此该放射性元素与橡胶相互作用时,产生正负电子对的可能性很小,能量几乎全部通过康普顿效应进行吸收。

1.2 辐照剂量及气氛

衡量辐射剂量的指标有辐照剂量率和累积剂量,即单位时间内质量介质所吸收的辐射能和一定时间内质量介质累计吸收的总辐射能。大量研究^[9-15]表明橡胶制品经辐照后的性能下降情况与辐照剂量有直接关系,辐照剂量大小影响橡胶内

部分子链的交联与断裂程度,进而影响到橡胶化学、机械及电气方面的综合性能。

辐照剂量率对橡胶的影响是瞬态的,当撤出辐照源后,橡胶性能基本保持不变。J. A. Dever^[16]研究了在一定辐照剂量率作用下橡胶导电率随时间的变化关系,发现在短时脉冲 γ 射线的辐照之下,橡胶导电率先上升然后基本恢复原始值。橡胶内部的大量分子链在初始辐照时吸收射线辐照能而处于激发态,激发态的分子链寿命约为10 ns,之后将发生共价键的断裂,生成的自由基导致导电率上升。由于激发态分子链本身不带电,一定时间内自由基达到饱和不再增加,浓度保持稳定与辐照剂量率线性正相关,即橡胶的导电率与辐照剂量率成正比。短时间内若停止辐照,则反应逆向进行,生成的自由基重新生成激发态分子链,并通过荧光发射、磷光发射、振动弛豫能量转换等方式从激发态重新恢复至基态,即处于激发态寿命期间内分子链将恢复至基态。

累积辐照剂量对橡胶的影响则是不可逆的永久性损伤,当对橡胶持续进行辐照时的累积剂量超过一定量时,共价键断裂生成的大量强极性自由基将与橡胶内部分子链发生化学反应,生成新的分子链结构,从而导致橡胶性能的变化^[16-21]。橡胶辐照反应过程相当复杂,主要有分子链的降解和交联两种。随着累积辐照剂量的增大,降解和交联反应程度也随之改变。不同的气氛也会影响橡胶的降解和交联反应。如在真空无氧环境中橡胶的耐辐照性能比空气中强10~100倍,在空气中辐照,氧气会促进橡胶分子链的交联反应,使其性能明显衰退^[21]。此外环境温度、湿度、介质等环境因素也会影响橡胶的耐辐照性能,在实际应用中应予以充分考虑。

2 橡胶耐辐照性能的评估

一般通过研究橡胶的综合性能及内部分子结构,并以此来评估橡胶耐辐照性能并预测其使用寿命。

2.1 压缩永久变形率

压缩永久变形率直接影响橡胶制品的密封性能。用压缩永久变形试验可以很好地评估橡胶经受辐照后的密封性能,是研究橡胶耐辐照性能时

普遍采用的试验方法之一。将橡胶试样放入压缩夹具内,经过一定累积辐照剂量后,从夹具中取出试样测量其压缩前后的弹性恢复形变比。当压缩永久变形率为100%时,表明橡胶没有弹性,失去密封作用。橡胶试样辐照老化后的压缩永久变形率越小,表明其耐辐照能力越强。

2.2 应力松弛

应力松弛是一种更直接评估橡胶密封性能的方法,是压缩永久变形试验方法的补充。不同于压缩永久变形试验测量橡胶尺寸变化,应力松弛直接测量橡胶随时间变化的压缩密封力,当压缩密封力下降至零时,即表明橡胶已失去弹性,丧失承压密封能力。应力松弛不如压缩永久变形试验简便,橡胶的密封性能通常采用压缩永久变形率进行评估,但在动态环境中应力松弛能更好地表征橡胶的密封性能。

2.3 硬度

硬度实际上是测试橡胶表面的辐照老化特性。辐照交联反应主导的辐照后橡胶硬度会增大,而降解反应主导的辐照后橡胶硬度会有所下降。橡胶内部交联和降解过程复杂,有些橡胶随累积辐照剂量的增大硬度先上升然后迅速下降。硬度测量的关键在于特定时间内探头能够刺入橡胶表面的深度。硬度单位一般采用国际硬度或邵尔硬度。

2.4 拉伸强度和拉断伸长率

拉伸试验也是一种较为普遍的试验方法,试验指标主要有拉伸强度和拉断伸长率。

拉伸强度即橡胶在拉断时最大拉力与试样截面积的比值,在一定程度上也可以用来评估橡胶的耐辐照性能,但由于实际上拉伸强度与橡胶辐照衰退性能的相关性较弱,且拉伸强度经常会随辐照剂量增大而突然上升或下降,因此不推荐用拉伸强度来评估橡胶的耐辐照性能。

拉断伸长率可以很好地表征橡胶辐照老化后拉伸延展性能。通常,随着辐照剂量的增大,橡胶试样的拉断伸长率下降,对于半结晶型橡胶而言,随着累积辐照剂量的增大,结晶区之间的分子键不断断裂,会导致拉断伸长率迅速下降。利用拉断伸长率评估橡胶耐辐照性能时,需注意拉断伸长率对橡胶试样的缺口十分敏感,应尽量采用完

好无损的样件进行多次重复拉伸试验。

2.5 弹性模量

弹性模量,即材料在弹性变形阶段,其应力与应变的线性相关性。对于大多数辐照老化后的橡胶,其弹性模量随辐照老化程度的增大而升高。然而由于弹性模量受众多因素影响,其试验结果经常可能会出现反常现象。采用弹性模量作为橡胶耐辐照老化性能评价指标的一个优势是弹性模量相比于拉伸强度和拉断伸长率对橡胶试样的缺口非常不敏感,通常用100%形变下的应力与应变比值作为其弹性模量,尽管该形变量可能远超过橡胶的弹性范围,但是在此形变范围内橡胶仍然可以多次重复试验。

2.6 撕裂强度

对于一些对撕裂试验特别敏感的橡胶,可采用撕裂强度来评估其耐辐照性能。根据ISO 34-1—2015,通常采用裤形试样测试撕裂强度。

2.7 红外光谱

红外光谱分析是根据分子内部原子间吸收红外光能量的相对振动和分子转动等信息,确定材料内部分子结构。在耐辐照橡胶研究中经常利用傅里叶转换红外光谱分析仪来分析橡胶内部分子的辐照老化程度,如选择与C—O键相似的振动吸收频率,可以分析橡胶的氧化情况。红外光谱分析的另一种重要试验方式是衰减全反射,该方法原理与傅里叶转换红外光谱分析相同,但是衰减全反射可以测试尺寸非常小(如2 mm×2 mm×1 mm)的试样的红外光谱吸收率,是一种原位在线分析方法。

在对橡胶试样进行红外光谱分析时,应当注意炭黑及一些可以吸收大范围红外光谱的添加剂对红外光谱分析结果将产生不利影响,因此红外光谱分析可能不适用于黑色橡胶试样。

2.8 差示扫描量热法

差示扫描量热法是一种快速可靠的热分析技术,基本原理为在恒定升温速率的条件下,测量记录试样与标准参照物的功率差与温度的关系,得到材料的差示扫描量热曲线。该方法可以分析橡胶内部结晶的熔解或化学反应吸收或释放的热量。差示扫描量热法也可以用于研究橡胶的氧化反应,在氧气氛围中可以很好地分析橡胶中抗氧

剂的损耗程度。差示扫描量热法仅需要很小质量(5 mg)的样品便可进行分析,是一种十分便捷的在线测量分析方法。

2.9 热重分析法

热重分析法是不同于差示扫描量热法的另一种热分析方法,在控制温度下测量并记录试样质量与温度变化关系,通常用于研究橡胶材料的热稳定性及内部组分。例如,橡胶制品中常用的塑化剂,其相对分子质量比橡胶相对分子质量小,添加塑化剂后橡胶变得更加柔软,在橡胶辐照老化中塑化剂会熔解、蒸发,从而使橡胶收缩、松弛性能降低。利用热重分析法可以分析橡胶的成分,进而间接评估橡胶的耐辐照老化性能。

除上述几种比较通用的橡胶耐辐照性能评估指标外,还有一些针对于特殊要求的指标,如粘附力、磨损、裂纹、剥离、吸水性以及多孔性等,均可以判断橡胶的辐照老化程度。

3 耐辐照橡胶

橡胶的耐辐照性能普遍比塑料低,常见的耐辐照性能较好的橡胶有聚氨酯橡胶、天然橡胶以及三元乙丙橡胶。在静态环境中,聚氨酯橡胶最高可以承受44 MGy的累积剂量辐照,天然橡胶最高可以承受8.7 MGy的累积剂量辐照,三元乙丙橡胶最高可以承受10 MGy的累积剂量辐照。在动态环境中,橡胶可承受的累积辐照剂量则相应降低。大多数橡胶经过辐照后硬度有所增大,但是丁基橡胶和聚硫类橡胶会变软,甚至在高剂量辐照下会变成流体。尽管辐照老化与热老化的作用相似,但是耐热橡胶如硅橡胶和含氟橡胶的耐辐照性能比一般橡胶低。在150 ℃以下,乙丙橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的辐照稳定性比硅橡胶好。

3.1 天然橡胶

天然橡胶经过辐照后主要发生分子链交联反应,弹性下降,硬度升高。O. Sisman等^[22]发现辐照对天然橡胶硬度的影响与硫化效果类似,辐照后天然橡胶的硬度甚至可以达到玻璃的硬度。C. G. Collins等^[23]研究发现:在0.000 2 MGy辐照剂量下天然橡胶的性能没有任何变化,当辐照剂量达到0.55 MGy时天然橡胶的综合性能下降

25%;拉伸强度与拉断伸长率分别在辐照剂量达到0.24和0.05 MGy时开始下降。C. D. Bopp等^[24]发现当辐照剂量达到2.4 MGy时,天然橡胶质量开始增大,辐照剂量达到24 MGy时,天然橡胶质量增长4%。J. W. Born等^[25]对受应力作用下的天然橡胶进行了辐照性能研究,发现其拉伸强度和拉断伸长率比非应力状态下辐照的天然橡胶要大得多。

3.2 聚氨酯橡胶

研究^[26]发现聚氨酯橡胶可以承受累积剂量高达8.7 MGy的辐照,辐照后依然具有很好的柔韧性及断裂应变。聚氨酯橡胶在0.087 MGy辐照剂量下性能基本保持不变,当辐照剂量达到0.43 MGy时综合性能降低25%,但是最突出的是在8.7 MGy辐照剂量下硬度也基本没有变化。聚氨酯橡胶在辐照后拉伸强度和拉断伸长率通常会降低。聚氨酯橡胶的耐辐照性能优于天然橡胶。

3.3 三元乙丙橡胶

三元乙丙橡胶因其良好的耐候、耐热、耐辐照、耐水、耐腐蚀、耐酸碱性能等而被广泛应用,而且通过改变第三单体含量或采用不同的硫化方式可以获得许多特殊用途的改性三元乙丙橡胶。L. Glenn^[27]对牌号为559N和559EQ的三元乙丙橡胶进行辐照试验,发现在5 MGy累积辐照剂量下三元乙丙橡胶依然具有良好的性能,辐照后三元乙丙橡胶的拉断伸长率下降,硬度增大。三元乙丙橡胶最高可承受的极限辐照剂量约为10 MGy。

3.4 丁腈橡胶

丁腈橡胶分子链中含有不饱和双键,容易受到氧化作用,对热较为敏感,使用温度一般在108℃以下。L. Glenn^[27]通过试验发现丁腈橡胶在0.1 MGy辐照剂量下性能基本保持不变,最高可以承受累积剂量达1 MGy的辐照。A. P. Bonanni等^[28]研究丁腈橡胶在空气中辐照,发现当辐照剂量为0.072 MGy时丁腈橡胶的拉伸强度开始下降,辐照剂量达到0.79 MGy时拉伸强度下降了1/3。E. E. Kerlin^[29]对牌号为RA30760的丁腈橡胶进行辐照试验,发现丁腈橡胶在空气中辐照后变硬、变脆,而在真空环境中辐照后变软并更具延展性;当辐照剂量均为1 MGy时,在空气中辐照后丁腈橡胶拉伸强度增长42.8%,在真空中辐照后丁腈橡胶拉伸强度却降低92.3%。

3.5 氟橡胶

氟橡胶分子链的碳原子上含有氟原子,因此其具有优异的耐高温、抗氧化、耐油、耐腐蚀等性能,应用十分广泛。尽管氟橡胶的耐热性能十分优异,但其对辐照的稳定性不佳,当累积辐照剂量为0.6 MGy时,氟橡胶综合性能下降25%,在120℃以上辐照老化后性能下降更加严重,但是氟橡胶在204℃油介质中可以耐受0.1 MGy辐照剂量的辐照。随着辐照剂量的增大,氟橡胶硬度逐渐增大,而拉伸强度和拉断伸长率逐渐降低。虽然总的来说,氟橡胶耐辐照性能低于一般橡胶,但由于氟橡胶的耐温、耐化学介质性能等十分优异,在低辐照剂量的环境中依然受到广泛应用。

3.6 硅橡胶

同氟橡胶一样,硅橡胶具有优异的耐温性能,可在-73~260℃的温度范围内长期工作。硅橡胶的拉伸性能较差,为获得较高的拉伸强度和良好的耐温性能,通常在硅橡胶中添加一些无机填充剂。硅橡胶的耐辐照性能受到许多因素影响,如辐照源类型、辐照剂量、材料组分、硫化时间、试样体积以及环境因素,通常随着累积辐照剂量的增大,硅橡胶硬度和拉伸强度先增大后下降,压缩永久变形率和拉断伸长率则逐渐下降。J. W. Born等^[25]发现辐照对硅橡胶的主要作用是交联反应,与过度硫化的影响相当。在0.1 MGy辐照剂量以下拉伸强度随辐照剂量的增大而提高,辐照剂量超过0.1 MGy后拉伸强度开始迅速下降。硅橡胶在经过累积剂量为0.5 MGy的室温辐照后,拉断伸长率下降50%。硅橡胶在150和200℃下辐照后,性能下降50%时对应的累积辐照剂量分别为0.1和0.05 MGy。

3.7 氯丁橡胶

添加不同硫化剂和填充剂的氯丁橡胶辐照后的拉伸强度变化幅度略有不同,但总的来说,氯丁橡胶在0.43 MGy累积剂量辐照后拉伸强度开始下降,但在累积辐照剂量达到0.87 MGy后,随着辐照剂量的增大,拉伸强度提高,拉断伸长率降低;在0.45 MGy辐照剂量以下硬度基本保持不变。氯丁橡胶试样中的填充剂等组分以及硫化方式对其辐照性能稳定性有一定影响。

4 橡胶耐辐照性能改善方法

改善橡胶材料辐照稳定性的方法主要有添加填料、抗辐射树脂和有机抗辐射剂,具体如下。

(1)在天然橡胶中添加无机填料如炭黑,可明显提高橡胶的耐辐照性能。

(2)在胶料中添加有机抗辐射树脂。

(3)由于具有较高原子数的元素可以吸收更多的辐照能,因此可以在橡胶中添加一些氧化物和重金属来提高橡胶的耐辐照性能。

(4)将含硼添加剂填充至橡胶中,可通过硼原子屏蔽中子来提高橡胶的耐辐照性能。

(5)在胶料中添加已知耐辐照性能较好的高分子材料来改善橡胶的耐辐照性能。

(6)在橡胶中添加化学物质(如碘、溴、高锰酸钾等氧化物或亲电官能团),可以延缓橡胶的辐照老化,改善橡胶某方面性能的辐照稳定性。

5 结语

通过对橡胶材料耐辐照性能的研究发现,辐照对橡胶的老化损伤主要是因为橡胶分子链吸收一定量的辐照能而断裂,生成大量自由基,进行不同程度的降解和交联反应,进而改变了橡胶的化学、机械及电气性能。不同的辐射源对橡胶的老化作用差异较大,常见的 α 粒子和 β 粒子穿透能力较弱,仅引起橡胶表面损伤,而 γ 射线穿透能力极强,对橡胶性能老化一致性较好,且辐照污染控制防护较为安全,通常采用 γ 射线进行橡胶的耐辐照性能研究。迄今为止,没有一种橡胶可完全满足各种工况环境的使用要求,在实际使用工况下,对橡胶性能应有所取舍,选择合理的性能指标用于评估橡胶在该性能方面的辐照稳定性。如对于O形密封圈用橡胶,应选择辐照后的压缩永久变形率或应力松弛作为辐照老化性能评估指标。常用的几种耐辐照性能较好的橡胶有:三元乙丙橡胶、聚氨酯橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶等,但其耐热性能并不突出,不如氟橡胶和硅橡胶。在使用这些耐辐照橡胶时,可以通过添加填料、抗辐射树脂或有机抗辐射剂等方式来进一步改善对辐照的稳定性,拓宽其应用范围。

橡胶种类繁多,配方千差万别,经受辐照作用后橡胶性能的损伤程度也各不相同,且实际使用

中受环境因素影响较大,系统研究十分困难。尽管如此,近几十年来国内外对于橡胶辐照老化性能开展了大量的研究工作,并取得了丰硕的成果,对选择和评估橡胶耐辐照性能以及进一步开发耐强辐照老化的橡胶具有重要意义。

参考文献:

- [1] Pospíšil J, Horák Z, Pilar J, et al. Influence of Testing Conditions on the Performance and Durability of Polymer Atabilisers in Thermal Oxidation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82 (2): 145-162.
- [2] 吕伟. 新型太阳能电池阵用硅橡胶的研究[J]. 电源技术, 2017, 41 (8): 1139-1141.
- [3] 赵艳芳, 王久模, 赵银梅, 等. 丁腈橡胶共混改性研究概况[J]. 弹性体, 2011, 21 (1): 89-97.
- [4] 陈守明, 周吉萍, 毛宇, 等. 橡胶防老剂在SBS改性沥青中的应用研究[J]. 石油沥青, 2005, 19 (3): 30-35.
- [5] 黄琪, 梁志杰, 冯斌, 等. 装甲装备橡胶密封件抗老化封存膜的研制[J]. 包装工程, 2009 (9): 58-60.
- [6] 王巧娥, 郭文利, 庞玉春, 等. 核电站电缆用耐辐照无卤低烟阻燃绝缘材料的研制[J]. 电线电缆, 2009 (4): 26-29.
- [7] 郭振涛, 矫阳, 李淑凤, 等. 几种耐油橡胶材料的 γ 辐射效应研究[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31 (4): 24-26.
- [8] Zapp P E. Effects of Tritium in Elastomers[A]. The Tenth Annual DOE Compatibility Conference[C]. Albuquerque: the US Department of Energy, 1982: 26-29.
- [9] Broadway N J, Palinchak S. The Effect of Nuclear Radiation on Elastomeric and Plastic Components and Materials[R]. New York: The Radiation Effect Information Center, 1961.
- [10] Dély N, Ngono-Ravache Y, Ramillon J M, et al. Oxygen Consumption in EPDM Irradiated under Different Oxygen Pressures and at Different LET[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005, 236 (1-4): 145-152.
- [11] Wise J, Gillen K T, Clough R L. Time Development of Diffusion-limited Oxidation Profiles in a Radiation Environment[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1997, 49 (96): 565-573.
- [12] Gillen K T, Clough R L. Occurrence and Implications of Radiation Dose-rate Effects for Material Aging Studies[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1981, 18 (3): 679-687.
- [13] ESA PSS-01-609 (Issue 1), The Radiation Design Handbook[S].
- [14] Yagi T, Morita Y, Seguchi T. Evaluation of Radiation and Thermal Aging Using Chemi-luminescence Analysis II[A]. Proceedings of Technical Meeting on Dielectric and Insulating Material[C]. Tokyo: Institute of Electrical Engineers of Japan, 1993: 93-155.
- [15] Rivaton A, Cambon S, Gardette J L. Radiochemical Ageing of EPDM Elastomers: 2. Identification and Quantification of Chemical Changes in EPDM and EPR Films γ -irradiated under Oxygen Atmosphere[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics

- Research, 2007, 227 (3) : 343–356.
- [16] Dever J A. Low Earth Orbital Atomic Oxygen and Ultraviolet Radiation Effects on Polymers[R]. Cleveland: Lewis Research Center, 1991.
- [17] 王庆, 张秀斌, 李甜, 等. 微波硫化三元乙丙橡胶密封胶条的配方研究[J]. 辽宁化工, 2011, 40 (4) : 330–334.
- [18] Soebiato Y S, Kusuha I, Katsumura K, et al. Degradation of Polypropylene under Gamma Irradiation: Protection Effect of Additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 50 (2) : 203–210.
- [19] Zaharescu T, Jipa S, Mantsch A, et al. Qualification of Ethylene–Propylene Elastomers for Nuclear Applications[J]. Journal of Advanced Researching Physics, 2010 (6) : 2–11.
- [20] 朱鹤孙, 丁洪志. 绝缘固体电介质击穿理论研究进展[J]. 自然科学进展, 1998, 8 (3) : 262–269.
- [21] ISO 15856—2010, Space System–Space Environment–Simulation Guidelines for Radiation Exposure of Non–metallic materials[S].
- [22] Sisman O, Bopp C D. A Summary of the Effect of Irradiation on Some Plastics and Elastomers[A]. The Second Pacific Area National Meeting of the ASTM: Radiation Effects on Materials[C]. Los Angeles: ASTM, 1956: 182.
- [23] Collins C G, Calkins V P. Radiation Damage to Elastomers, Organic Liquids, and Plastics[A]. The Second Pacific Area National Meeting of the ASTM: Radiation Effects on Materials[C]. Los Angeles: ASTM, 1956: 261.
- [24] Bopp C D, Sisman O. Radiation Stability of Plastics and Elastomers [R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1953.
- [25] Born J W, Diller D E, Rowe E H. A Study of the Effects of Nuclear Radiation on Elastomers Compounds and Compounding Materials[R]. New York: Materials Laboratory, 1956.
- [26] Harrington R. Elastomers for Use in Radiation Fields, Part II : Effect of Gamma Radiation on Haut–Resistant Elastomers[J]. Rubber Age, 1957, 82 (3) : 461–470.
- [27] Glenn L. Radiation Resistance of Elastomers[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1985, 32 (5) : 3806–3808.
- [28] Bonanni A P, Cassola C A. The Effects of Gamma Irradiation and High Vacuum on Polymeric Materials[R]. Philadelphia: Naval Air Engineering Center, 1963.
- [29] Kerlin E E. Investigation of Combined Effects of Radiation and Vacuum and of Radiation and Cryotemperatures on Engineering Materials. Volume I. Radiation–Vacuum Tests[R]. Church: General Dynamics Corp. , 1962.

收稿日期: 2019–03–12

Effect of Irradiation on the Aging of Rubber

SHAO Mingkun, CHEN Xueyong, TANG Zhen, JIANG Lang

(AVIC JONHON Optronics Technology Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

Abstract: Irradiation was one of the main factors causing the degradation of rubber properties in the fields of nuclear, aerospace, ionizing radiation and other high–energy particle irradiation. The damage mechanism of irradiation on rubber and the influence of different irradiation particles on rubber properties were introduced. The property evaluation indexes and the irradiation resistance of several common rubber were analyzed, and the measures to improve the irradiation resistance of rubber were presented in this paper. The aging damage of rubber caused by irradiation was mainly due to the breakage of rubber molecular chains by absorbing a certain amount of irradiation energy, generating a large number of free radicals, causing degradation reaction at various degrees (and some crosslinking reaction as well), which changed the chemical, mechanical and electrical properties of rubber. The aging effect of different irradiation sources on rubber varied greatly. At present, no rubber could fully meet the requirements of various working conditions, so that reasonable performance targets should be selected to evaluate the stability of rubber after irradiation under actual working conditions. In addition to the selection of irradiation–resistant rubber, the irradiation resistance of rubber products could be further improved by adding fillers, irradiation–resistant resins or organic irradiation–resistant agents, to broaden the application scope of rubber products.

Key words: rubber; irradiation; aging; mechanism; irradiation dose