

耐辐照助剂对三元乙丙橡胶性能的影响

徐春安, 万美含, 林凯宇, 姚鑫磊, 常朝辉, 黄飞越

(江苏神通阀门股份有限公司, 江苏 南通 226232)

摘要:研究了4种耐辐照助剂[四氧化三铅(Pb_3O_4)、碳化钨(WC)、氧化铈(CeO_2)、氧化钇(Y_2O_3)]对三元乙丙橡胶胶料性能的影响。结果表明:添加耐辐照助剂的胶料保持了较好的耐热老化性能,耐辐照性能大幅提高;耐辐照助剂品种及用量对胶料力学性能、耐热老化性能和耐辐照性能的影响差异较大;耐辐照助剂最优组合为: Pb_3O_4 30, WC 5, $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 10,在此条件下胶料具有良好的耐辐照性能和综合物理性能,可延长橡胶制品在辐照环境下的使用寿命。

关键词:三元乙丙橡胶;耐辐照助剂;四氧化三铅;碳化钨;氧化铈;氧化钇;耐辐照性能

中图分类号: TQ330.38⁺2; TQ333.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2019)10-0565-06

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.10.0565

根据“十三五”规划草案,我国计划在2016—2020年每年建设6—8座核电站,为采用自主技术的核电站投资总计5 000亿元;到2020年末,我国运行和在建的核电站发电总规模达到5 800万kW·h的规模;到2030年,我国运行的核电站数量达到110座,超过美国。

随着我国环境问题日趋严重,传统能源供应紧张,调整能源结构,发展高效、环保的核电等新能源成为我国重大战略之一^[1]。国内核电设施建设兴起,自主研发的核电技术也成为国家积极向海外推广的中国新名片。核电的发展为核电用橡胶制品的开发和应用带来广阔前景。三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的耐天候老化性能^[2],通过配方设计使其能够满足耐核辐照要求,成为核电用橡胶制品新的研发方向之一^[3-6]。

本研究耐辐照助剂对EPDM胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号5260Q, 朗盛公司产品;四氧化三铅(Pb_3O_4)母胶粒(有效成分质量分数为0.8)、碳化钨(WC)、氧化铈(CeO_2)、氧化钇(Y_2O_3),市

作者简介:徐春安(1992—),男,安徽天长人,江苏神通阀门股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶材料技术开发管理工作。

E-mail: xuchun_an@126.com

售品。

1.2 主要设备和仪器

1 L实验室用密炼机,广东利拿实业有限公司产品;ZG-200型精密开炼机,东莞市正工机电设备科技有限公司产品;XLB-D350×350型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;UR-2010SD型无转子硫化仪和UT-2080型高温拉力试验机,上海育肯仪器有限公司产品;MH-300APlus型密度仪,厦门武岭电子科技有限公司产品;GLH-150型老化试验箱,苏州广郡电子科技有限公司产品。

1.3 配方

基本配方:EPDM 100,补强填料 60,增塑剂 15,活性剂 8,防老剂 4,硫化剂 4,耐辐照助剂 变品种、变量。

在基本配方的基础上,采用正交试验法设计了9个配方,以考察3类耐辐照助剂用量(以质量份计)对EPDM胶料性能的影响,并与未添加耐辐照助剂的空白配方胶料进行对比。

正交试验因子及水平如表1所示,耐辐照助剂变量试验方案如表2所示。

表1 正交试验因子及水平

水平	因子		
	A(Pb_3O_4 用量)	B(WC用量)	C($\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 用量)
1	10	5	5
2	30	10	10
3	50	15	20

表2 耐辐照助剂变量正交试验方案

配方编号	因子		
	A	B	C
1 [#]	1	1	1
2 [#]	1	2	2
3 [#]	1	3	3
4 [#]	2	1	2
5 [#]	2	2	3
6 [#]	2	3	1
7 [#]	3	1	3
8 [#]	3	2	1
9 [#]	3	3	2

1.4 试样制备

胶料混炼在密炼机中进行,密炼室温度为140℃,混炼工艺为:生胶混炼1 min;分两次加入补强填料和增塑剂,然后加入防老剂、活性剂、耐辐照助剂,共混炼8 min;冷却到80℃,加入硫化剂,混炼3 min。混炼完成后排胶到开炼机上,薄通,下片,停放12 h。

试片用平板硫化机硫化,硫化条件为160℃/14 MPa× t_{90} ,硫化后停放16 h,备用。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996测试,门尼粘度按GB/T 1232.1—2016测试,密度按GB/T 533—2008测试,硬度按GB/T 531.1—2008测试,拉伸性能按GB/T 528—2009测试,撕裂性能按GB/T 529—2008测试,热空气老化试验按GB/T 3512—2014进行。

试片 γ 射线辐照试验的辐照累积剂量分别为100,600,935和1 700 kGy,辐照方向为垂直照射。

2 结果与讨论

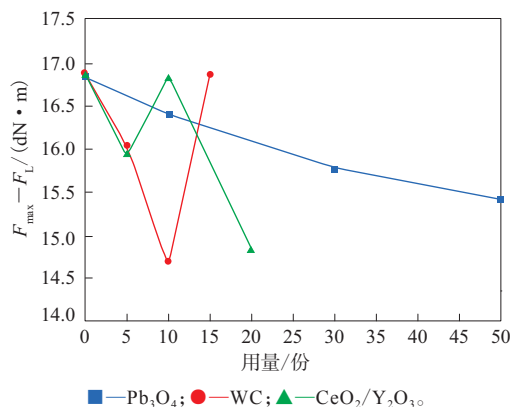
2.1 门尼粘度和硫化特性的影响

胶料的门尼粘度和硫化特性如表3所示。

从表3可以看出,添加耐辐照助剂后,胶料的

门尼粘度增大,且耐辐照助剂总用量越大,胶料门尼粘度越大。

通过正交试验设计的直观分析法处理试验数据,分析耐辐照助剂用量对胶料 $F_{\max}-F_L$ 的影响,直观分析如图1所示。

图1 耐辐照助剂用量对胶料 $F_{\max}-F_L$ 的影响

从图1可以看出:从 $F_{\max}-F_L$ 来看,加入耐辐照助剂,对胶料的交联密度有一定影响,WC用量的影响较大;随着Pb₃O₄用量的增大,胶料的交联程度降低;随着CeO₂/Y₂O₃用量的增大,胶料的交联程度呈总体降低趋势。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,与未添加耐辐照助剂的胶料相比,添加耐辐照助剂的胶料拉伸强度有所降低,密度、硬度、拉断伸长率、撕裂强度均有不同程度提高。

通过正交试验直观分析法处理试验数据,绘制性能直观分析图。耐辐照助剂对硫化胶物理性能的影响如图2所示。

从图2可以看出,Pb₃O₄对硫化胶的密度、硬度和拉伸强度影响较大,随着Pb₃O₄用量增大,硫化胶

表3 胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号									
	空白	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	70	69	71	74	72	76	75	80	78	82
硫化仪数据(160℃)										
F_L /(dN·m)	1.87	2.83	2.84	2.32	2.70	2.53	1.34	2.31	2.46	1.79
$F_{\max}$ /(dN·m)	18.71	19.92	17.48	19.82	20.76	16.54	16.63	15.32	17.83	19.68
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	16.84	17.09	14.64	17.50	18.06	14.01	15.29	13.01	15.37	17.89
t_{10} /min	0.53	0.65	1.25	0.62	0.72	1.33	0.67	1.35	0.78	0.45
t_{90} /min	15.22	15.35	15.62	15.17	15.22	15.75	15.18	15.98	15.50	15.02

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号									
	空白	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.107	1.212	1.326	1.317	1.344	1.401	1.335	1.458	1.397	1.491
邵尔A型硬度/度	71	72	70	72	74	72	71	73	73	74
拉伸强度/MPa	18.2	15.6	15.7	15.6	14.8	14.2	14.9	14.1	14.4	13.0
拉断伸长率/%	349	459	381	398	465	366	383	432	458	433
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	30	28	29	31	28	29	27	28	30

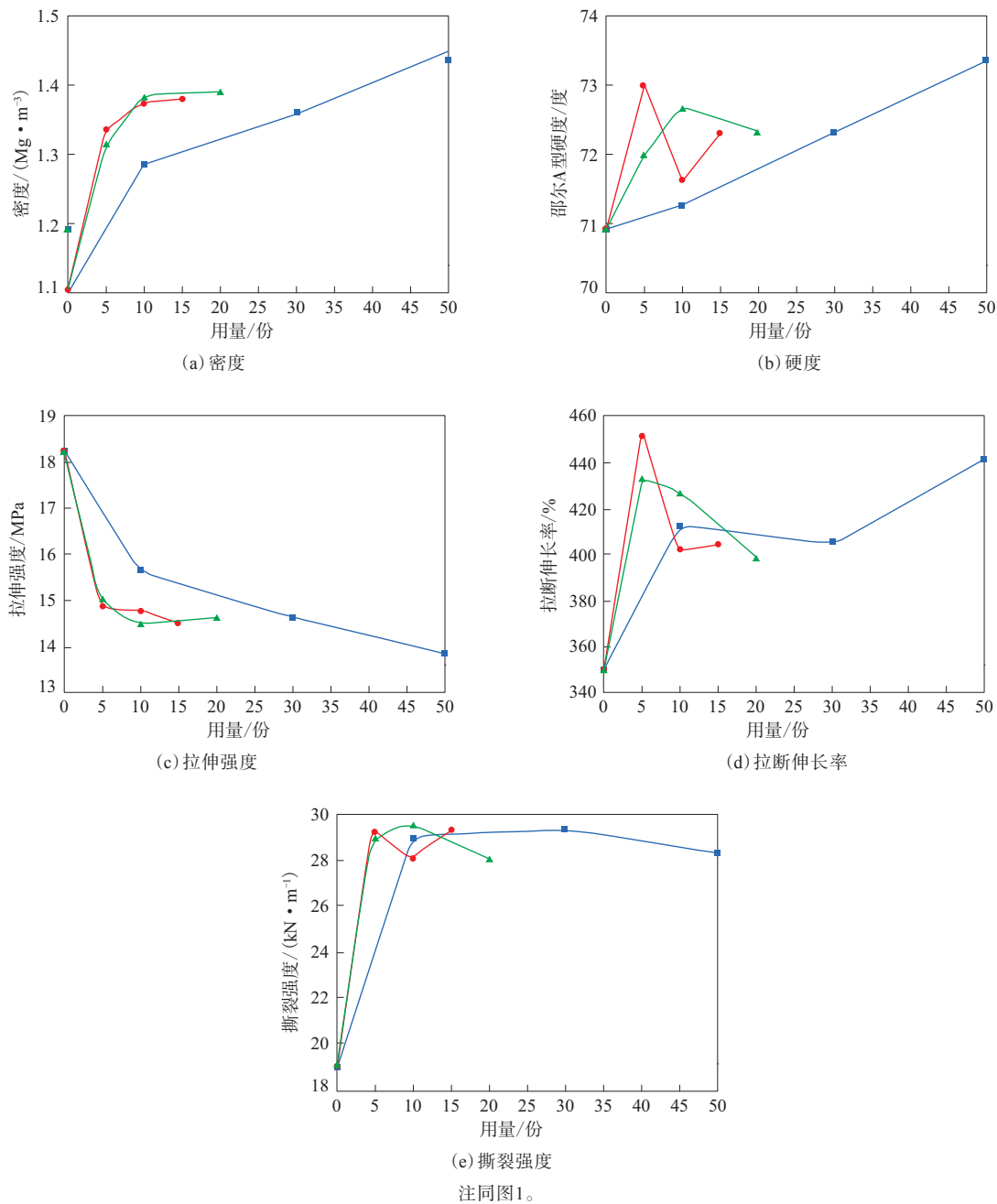


图2 耐辐照助剂对硫化胶物理性能的影响

的密度和硬度呈增大趋势,而拉伸强度呈下降趋势。分析原因,虽然随着 Pb_3O_4 用量的增大,胶料交联程度有所下降,但是 Pb_3O_4 用量较大,作为填充剂增大了硫化胶的硬度,而且由于 Pb_3O_4 密度很大,添加 Pb_3O_4 后会提高硫化胶的密度。

从图2还可以看出:WC对硫化胶的拉断伸长率影响较大,随着WC用量增大,硫化胶的拉断伸长降低,但低用量添加时胶料的拉断伸长率高于添加其他耐辐照助剂的胶料; $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 体系对硫化胶的撕裂强度影响最大,随着 $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 体系用量增大,撕裂强度呈先提高后降低趋势。

2.3 耐辐照性能

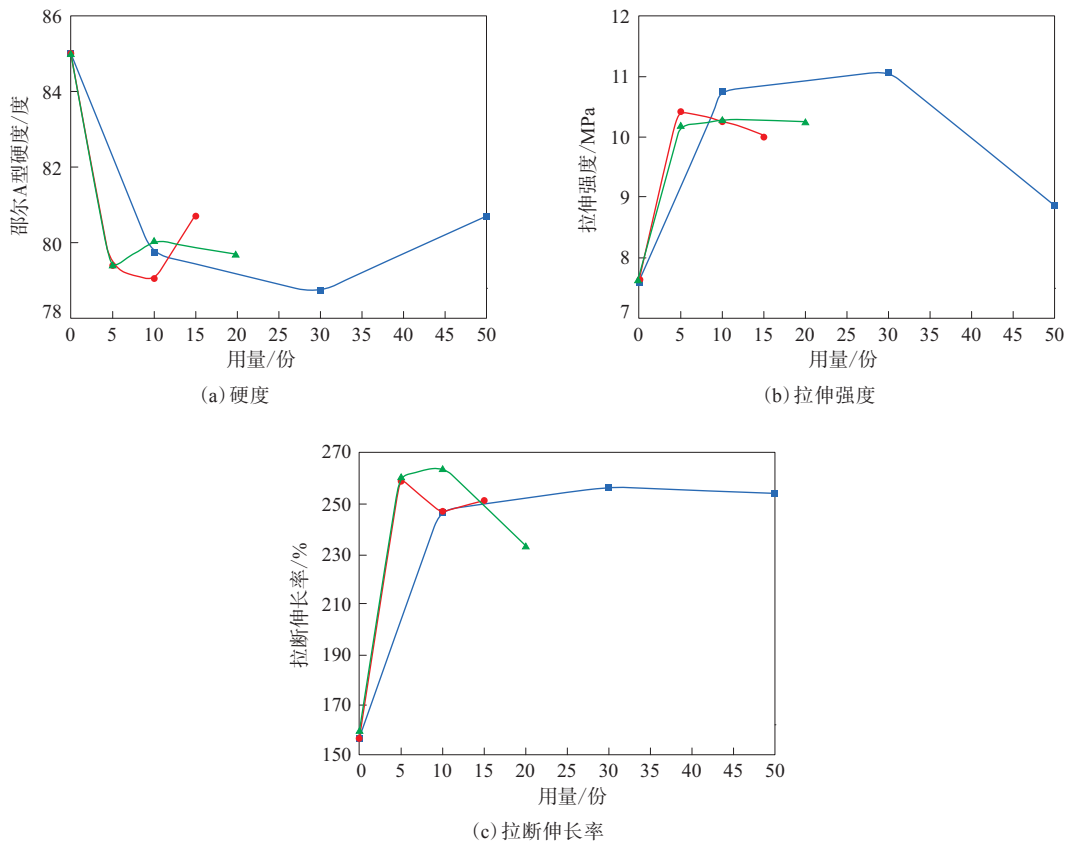
硫化胶辐照后的物理性能如表5所示。耐辐照助剂对硫化胶在1 700 kGy累积剂量辐照后物理性能的影响的直观分析如图3所示。

由表5可知:从总体来看,与添加耐辐照助剂的硫化胶相比,未添加耐辐照助剂的空白配方硫化胶辐照后物理性能变化较大,这说明添加耐辐照助剂的硫化胶耐辐照性能有所提升;辐照累积剂量为100和600 kGy时,硫化胶的物理性能变化不大,硬度不变或稍增大,拉伸强度和拉断伸长率的变化率都在正常范围内,这是因为在低剂量辐照时,以辐照交联作用为主,胶料的交联程度提高;辐照累积剂量为935和1 700 kGy时,硫化胶硬度增幅较大,拉伸强度和拉断伸长率显著降低,这是由于随着辐照累积剂量的增大,以辐照降解作用为主,胶料本身结构被破坏,导致物理性能显著下降。

从图3可以看出,对硫化胶辐照后的硬度和拉伸强度影响最大的耐辐照助剂仍为 Pb_3O_4 ,对拉断伸长率影响最大的耐辐照助剂仍为WC。

表5 硫化胶辐照后的物理性能

项 目	配方编号									
	空白	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
辐照累积剂量100 kGy										
邵尔A型硬度/度	76	73	72	74	72	73	71	75	73	75
邵尔A型硬度变化/度	+5	+1	+2	+2	-2	+1	0	+2	0	+1
拉伸强度/MPa	14.7	15.5	15.7	15.7	14.5	15.5	15.1	14.9	13.5	12.7
拉伸强度变化率/%	-9.3	-0.6	0	+0.6	-2.0	+9.2	+1.3	+5.7	-6.3	-2.3
拉断伸长率/%	329	465	383	387	460	391	379	440	446	422
拉断伸长率变化率/%	-5.7	+1.3	+0.5	-2.8	-1.1	+6.8	-1.0	+1.9	-2.6	-2.5
辐照累积剂量600 kGy										
邵尔A型硬度/度	78	75	71	74	74	73	72	75	73	74
邵尔A型硬度变化/度	+7	+3	+1	+2	0	+1	+1	+2	0	0
拉伸强度/MPa	13.6	15.6	16.3	16.4	13.9	14.4	15.6	13.5	14.0	12.9
拉伸强度变化率/%	-16.0	0	+3.8	+5.1	-6.1	+1.4	+4.7	-4.3	-2.8	-0.8
拉断伸长率/%	303	439	381	399	428	362	385	411	446	424
拉断伸长率变化率/%	-13.2	-4.4	0	+0.3	-8.0	-1.1	+0.5	-4.9	-2.6	-2.1
辐照累积剂量935 kGy										
邵尔A型硬度/度	81	77	72	75	75	75	73	77	76	78
邵尔A型硬度变化/度	+10	+5	+2	+3	+1	+3	+2	+4	+3	+4
拉伸强度/MPa	11.2	15.3	15.2	14.5	12.4	13.9	13.9	12.8	12.9	11.5
拉伸强度变化率/%	-30.9	-1.9	-3.2	-7.1	-16.2	-2.1	-6.7	-9.2	-10.4	-11.5
拉断伸长率/%	246	393	310	313	353	301	318	352	370	342
拉断伸长率变化率/%	-29.5	-14.4	-18.6	-21.4	-24.1	-17.8	-17.0	-18.5	-19.2	-21.0
辐照累积剂量1 700 kGy										
邵尔A型硬度/度	85	80	78	81	79	79	78	79	80	83
邵尔A型硬度变化/度	+14	+8	+8	+9	+5	+7	+7	+6	+7	+9
拉伸强度/MPa	7.6	10.9	11.3	10.1	10.9	11.1	11.3	9.5	8.4	8.7
拉伸强度变化率/%	-53.1	-30.1	-28.0	-35.3	-26.4	-21.8	-24.2	-32.6	-41.7	-33.1
拉断伸长率/%	157	268	238	235	283	237	248	226	263	271
拉断伸长率变化率/%	-55.0	-41.6	-37.5	-41.0	-39.1	-35.2	-35.2	-47.7	-42.6	-37.4



注同图1。

图3 耐辐照助剂对硫化胶在1700 kGy累积剂量辐照后物理性能的影响

2.4 耐热老化性能

硫化胶120℃×24 h热空气老化后的物理性能如表6所示。

从表6可以看出,与老化前相比,热老化后添加耐辐照助剂的硫化胶硬度、拉伸强度、拉断伸长

率略增大或基本稳定,说明添加耐辐照助剂对胶料耐热老化性能无明显影响。

综上所述,4[#]配方胶料的综合性能最佳,即在EPDM胶料中添加耐辐照助剂的最优组合及用量为:Pb₃O₄ 30,WC 5,CeO₂/Y₂O₃ 10。

表6 硫化胶120℃×24 h热空气老化后的物理性能

项 目	配方编号									
	空白	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔A型硬度/度	72	76	71	72	75	74	73	72	74	76
邵尔A型硬度变化/度	+1	+4	+1	0	+1	+2	+2	-1	+1	+2
拉伸强度/MPa	19.2	15.4	16.0	16.6	14.5	15.1	15.6	15.0	14.2	13.2
拉伸强度变化率/%	+5.5	-1.3	+1.9	+6.4	-2.0	+6.3	+4.7	+6.4	-1.4	+1.5
拉断伸长率/%	347	470	390	404	450	389	395	447	471	451
拉断伸长率变化率/%	-0.6	+2.4	+2.4	+1.5	-3.2	+6.3	+3.1	+3.5	+2.8	+4.2

3 结论

(1) 添加耐辐照助剂对胶料的交联程度有一定影响,Pb₃O₄和CeO₂/Y₂O₃体系用量增大,胶料的交联程度呈降低趋势。

(2) 添加耐辐照助剂的胶料老化后硬度、拉伸强度、拉断伸长率与老化前胶料相比未发生明显变化,胶料保持了良好的耐热老化性能。

(3) 添加耐辐照助剂能够大幅度提高胶料的耐辐照性能。

(4) 耐辐照助剂最优组合为: Pb_3O_4 30, WC 5, $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 10, 在此条件下胶料具有良好的耐辐照性能和综合物理性能, 可延长橡胶制品在辐照环境下的使用寿命。

参考文献:

- [1] 王怡瑶, 贺金红. 核电站电缆的现状 & 发展的思考[J]. 装备机械, 2009(4): 2.
- [2] 王巧娥, 郭文利, 庞玉春, 等. 耐辐照无卤低烟阻燃EPDM电缆绝缘材料的研制[J]. 橡胶工业, 2010, 57(3): 169.
- [3] 吕继新, 陈建廷. 高效能屏蔽材料铅硼聚乙烯[J]. 核动力工程, 1994, 15(4): 370-374.
- [4] 王巧娥, 郭文利, 庞玉春, 等. 耐辐照无卤低烟阻燃EPDM电缆绝缘材料的研制[J]. 橡胶工业, 2010, 57(3): 169-173.
- [5] 邵明坤, 陈学永, 江浪, 等. 核电站用三元乙丙橡胶辐射老化研究[J]. 橡胶科技, 2019, 17(6): 315-321.
- [6] 赵雪娜. γ 射线辐照对三元乙丙橡胶动态物理性能的影响[J]. 橡胶科技, 2017, 15(10): 15-17.

收稿日期: 2019-06-28

Effect of Radiation-resistant Additives on Properties of EPDM

XU Chun'an, WAN Meihan, LIN Kaiyu, YAO Xinlei, CHANG Chaohui, HUANG Feiyue

(Jiangsu Shentong Valve Co., Ltd, Nantong 226232, China)

Abstract: The effects of four radiation-resistant additives (Pb_3O_4 , WC , CeO_2 and Y_2O_3) on the properties of EPDM compound were studied. The results showed that, with the addition of radiation-resistant additives, the compound maintained a good heat aging resistance, and the radiation resistance was greatly improved. The variety and dosage of radiation-resistant additives had great influence on the mechanical properties, heat aging resistance and radiation resistance of the compound. The optimum combination of radiation-resistant additives was as follows: Pb_3O_4 30, WC 5, and $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 10. With the optimum additive combination, the compound had good radiation resistance and physical properties, which could prolong the service life of rubber products under radiation environment.

Key words: EPDM; radiation-resistant additive; Pb_3O_4 ; WC ; CeO_2 ; Y_2O_3 ; radiation resistance

书讯 为回顾中国橡胶工业改革开放走过40周年的成就, 纪念中国化工学会橡胶专业委员会成立40周年, 在迎来建国70周年华诞之际, 中国化工学会橡胶专业委员会携手《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部, 邀请近百位老领导、老专家和一线科技人员, 编纂了《改革开放40年中国橡胶工业科技发展报告》(以下简称《报告》), 并于2019年4月16日在杭州国际博览中心举办的“中国橡胶工业科技创新发展论坛暨中国化工学会橡胶专业委员会40周年纪念”活动中隆重发布。

《报告》汇集了老领导、老专家和知名学者、企业家代表的题词、寄语, 概述了40年来中国橡胶工业科技发展的整体面貌, 涵盖轮胎、力车胎、胶管胶带、橡胶制品、胶鞋、乳胶制品、废橡胶利用、

天然橡胶、合成橡胶、炭黑和白炭黑、橡胶助剂、骨架材料、橡胶机械和智能制造、科研院所的技术创新、部分高等院校的教育和科研创新、创新发展方向和战略探讨共16章, 并收录纪念橡胶专业委员会成立40周年的两份特别文稿以及展现科技创新平台和成果的3份附录文件。《报告》力求反映改革开放40年来中国橡胶工业科技创新的整体状况和总体趋势, 对未来科技创新发展趋势提出了建议和希望, 内容充实、图文并茂, 具有重大历史和现实意义, 颇具收藏价值。

《报告》采用A4尺寸, 正文320页, 每本定价1 000元(含邮费, 可开发票), 数量有限, 欲购从速。凡需购买的读者请与本刊编辑部联系。