

γ 射线对不同分子量甲基乙烯基硅橡胶和苯撑硅橡胶力学性能的影响

李淑凤, 矫阳, 鲍矛, 郭振涛

(北京射线应用研究中心, 北京 100012)

摘要: 采用 Co-60 源作为高强度 γ 射线源, 考察了不同分子质量的甲基乙烯基硅橡胶和苯撑硅橡胶在不同辐射剂量条件下, 其力学性能的变化情况。

关键词: 甲基乙烯基硅橡胶; 苯撑硅橡胶; γ 射线; 力学性能

随着核工业和空间技术的迅速发展, 从人造卫星上经受长时间低强度辐照的电介质, 到核反应堆中心或附近短时间高强度辐照下的垫圈材料、密封材料等许多橡胶产品都提出了耐辐射性能的要求。在射线作用下, 橡胶大分子会产生断链或交联反应等一系列结构上的变化, 其变化形式和变化程度取决于橡胶材料的化学组成、分子结构和介质, 这些变化改变了橡胶的某些性能, 影响聚合物产品的使用。

有机硅材料具有独特的 Si-O 主键, 与其它有机材料相比, 具有优良的耐高、低温性能, 良好的电气性能等特点。橡胶的耐辐射性能从结构上, 有芳香取代基团时最为稳定, 如聚苯乙烯或苯乙烯含量高的丁苯橡胶等, 其次是主链上含有不饱和链的高聚物。对于苯撑硅橡胶, 其分子链中含有苯撑链节, 由于在硅橡胶大分子中引入芳香族结构, 其结构上的特殊性, 决定了材料对高能射线还具有优良的耐辐射性能, 可用于宇航工业、原子能工业和核反应堆等领域中。

1 实验部分

1.1 原材料

甲基乙烯基硅橡胶, 晨光化工研究院产品; 苯撑硅橡胶, 国产; 甲基含氢硅油, 晨光化工研究院产品; 白炭黑, 德国进口; 交联剂 DCP, 湖南产。

1.2 设备

XK-230开炼机, 无锡市第一橡塑机械有限公司产品; 真空压力成型机, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品; T2000E电子式拉力机, 北京友深

电子仪器有限公司产品; 硬度计, 江都市明珠试验机厂产品; 大 Co-60 辐射源, 瑞士产品; 小 Co-60 辐射源, 国产。

1.3 样品的制备

按配方设计将生胶和白炭黑在 XK-230开炼机上混炼均匀, 放置过夜。返炼时, 依次加入助剂、交联剂, 薄通 5次后下片, 放入模具中。一段: $8\text{ min} \times 170^\circ\text{C}$, 二段: $4\text{ h} \times 200^\circ\text{C}$, 于 $10 \sim 15\text{ MPa}$ 下硫化。出模后, 制成样片测试其物理机械性能。

1.4 样品的辐射

样品辐射在活度为 65 万 Ci 剂量率为 $190\text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 的 Co-60 和 24 万 Ci 剂量率为 $20\text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 辐射室中进行, 照射剂量分别为 0, 1, 2, 50, 80, 100, 120, 200, 400 kGy 。

1.5 样品的测试

硫化胶的拉伸强度按 GB/T528-92, 拉断伸长率按 GB3512-83, 硬度按 GB/T531-92, 撕裂强度按 GB/T529-99, 压缩永久变形率按 GB1683-81测定。

2 结果与讨论

2.1 辐射剂量的影响

高分子材料在射线辐射条件下, 交联与降解反应同时发生, 若以交联为主, 生成三维网状聚合物; 若以降解为主, 致使聚合物分子链断裂、分子量降低。一般来说, 在低剂量辐射时, 以交联反应为主, 当辐射剂量增高时, 转向以降解反应为主。材料发生辐射降解时, 其结构和组成受到破坏, 材料的力学性能发生恶化, 最终使预期的功能降低,

甚至失效。不同分子组成、不同结构的高分子聚合物在高能射线作用下, 电离辐射与物质相互作用效果不一样。

由放射性同位素的原子核发出的电磁辐射被称为 γ 射线。大多数由电子—电子相互作用导致的化学变化是因为电离强度的不同所致, 与入射线的性质无关。因而可以用 Co-60 发出的 γ 射线来模拟实际核辐射环境中所受到的电磁辐照情况。考虑到核辐射环境的实际需要以及硅橡胶的耐辐射性能, 选择 0、1、2、50、80、100、120、200、400 kGy 作为考察硅橡胶力学性能变化的辐射剂量。

2.2 辐射对不同分子量甲基乙烯基硅橡胶力学性能的影响

当橡胶经 γ 射线辐射时, 高能辐射粒子与硅橡胶大分子相互作用, 使其共价键产生电离和分子活化, 导致硅橡胶化学键的交联或断裂, 宏观上表现为材料的力学性能发生变化。

我们选择了分子量分别为 8×10^4 和 6×10^5 两种甲基乙烯基硅橡胶, 分别经 0、50、100、200 kGy 辐射后, 其力学性能变化见表 1。

表 1 辐射对不同分子量甲基乙烯基硅橡胶力学性能的影响

种类	辐射剂量 /kGy	拉伸强度 /MPa	拉断伸长率 /%	邵尔 A 型硬度 /度	压缩永久变形 /%
1 [#]	0	4.9	246	50	12.1
	50	3.6	121	55	8.5
	100	2.8	55	58	5.0
	200	2.5	54	60	4.1
2 [#]	0	3.4	112	60	—
	50	3.6	82	59	—
	100	3.7	23	59	—
	200	4.1	20	60	—

注: 1[#]为分子量 60 万的甲基乙烯基硅橡胶, 2[#]为分子量 8 万的甲基乙烯基硅橡胶。

表 2 辐射对苯撑硅橡胶力学性能的影响

辐射剂量 /kGy	1 [#]					2 [#]				
	拉伸强度 /MPa	拉断伸长率 /%	邵尔 A 型硬度 /度	撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	压缩永久变形 /%	拉伸强度 /MPa	拉断伸长率 /%	邵尔 A 型硬度 /度	撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)	压缩永久变形 /%
0	6.0	486	54	35	9.0	7.3	560	55	33	9.1
1.2	6.1	468	56	36	8.9	7.0	542	57	36	9.2
50	6.2	372	58	28	9.4	7.2	460	58	37	10.1
80	6.6	320	60.0	22	10.9	7.3	410	59	37	11.0
100	6.0	242	62	14	10.9	7.2	375	61	22	10.6
120	6.0	213	65	12	10.8	7.7	330	64	16	10.4
200	6.1	201	65	12	10.9	7.6	321	65	14	11.0
400	5.9	187	66	11	10.9	7.8	314	66	13	10.8

布, 1、2号帘布反包, 3号帘布正包; 三角胶采用单胶芯; 胎圈内包布改为预复合子口防擦布 (见图 2)。

改进方案二: 胎体采用三层 1000 D/2 聚酯帘布, 1、2号帘布反包, 3号帘布正包; 三角胶采用单胶芯; 胎圈内包布改为预复合子口防擦布。在子口部位增加补强胶片 (见图 3)。

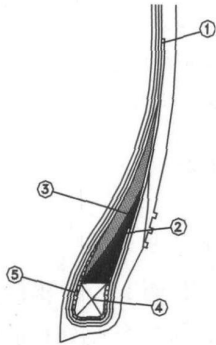


图 1 原生产方案胎侧及子口部位结构示意图

- ① -1号帘布反包端点; ② -2号帘布反包端点;
③ 复合双胶芯; ④ 钢丝圈; ⑤ 胎圈内包布

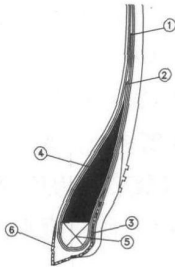


图 2 改进方案一胎侧及子口部位结构示意图

- ① -1号帘布反包端点; ② -2号帘布反包端点;
③ -3号帘布正包端点; ④ 单胶芯; ⑤ 钢丝圈; ⑥ 子口防擦布

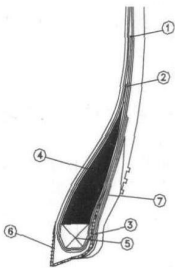


图 3 改进方案二胎侧及子口部位结构示意图

- ① -1号帘布反包端点; ② -2号帘布反包端点; ③ -3号帘布正包端点
④ 单胶芯; ⑤ 钢丝圈; ⑥ 子口防擦布; ⑦ 补强胶片

对采用改进方案一和改进方案二与原方案生产的 6.50R16LT 轻型载重子午线轮胎, 按照公司的试验标准进行了耐久性试验。试验室温度

38±2.8℃, 试验机转鼓直径为 1.707m 试验轮辋 5.50F 试验气压: 单胎最大气压 560 kPa 试验负荷: 单胎最大负荷 ×2.25 即 2250 kg 试验速度: 20 km·h⁻¹, 试验结果见表 1。从表 1 可以看出, 采用改进方案一和改进方案二生产的轮胎耐久性比原生产方案轮胎显著提高。

表 1 6.50R16LT 轮胎耐久性能试验结果

项目	原生产方案	改进方案一	改进方案二
试验气压 / kPa	560	560	560
试验负荷率 / %	225	225	225
行驶时间 / h	149	278	324
行驶里程 / km	2980	5560	6480
试验后轮胎情况	胎侧脱层	子口起泡	子口起泡

采用改进方案一和改进方案二生产部分 6.50R16LT 轮胎, 投放市场, 轮胎耐久性能显著提高, 使用后期的胎侧鼓包和子口脱空缺陷大大降低, 用户反映较好。由于改进方案二轮胎耐久性优于改进方案一, 故将采用改进方案二进行生产。

4 结语

通过结构改进, 轻型载重子午线轮胎 6.50R16LT 的耐久性能显著提高, 使用后期的胎侧鼓包和子口空缺陷大大减少, 降低了退赔率, 提升了我公司半钢子午线轮胎在市场上的品质定位, 社会和经济效益良好。

(上接第 18 页)

由表 2 可以看出, 由于两种苯撑硅橡胶的组成和结构不同, 导致 2[#]苯撑硅橡胶的耐辐射性能优于 1[#]苯撑硅橡胶。硅橡胶大分子中苯撑链节的加入, 大大提高了材料的耐辐射性能, 当辐射剂量高达 400 kGy 时, 材料的力学性能仍保持较好。

3 结论

用 Co60 源作高强度 γ 射线源, 考察了甲基乙烯基硅橡胶和苯撑硅橡胶在不同辐射剂量条件下力学性能的变化, 甲基乙烯基硅橡胶耐辐射性能较差, 而苯撑硅橡胶由于苯撑链节的加入, 大大提高了材料的耐辐射性能。

参考文献: 略