

辐射场中硅橡胶泡沫的辐射效应研究

黄 玮,傅依备,邢丕峰,王和义

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:研究了室温下空气、真空或惰性气氛中 ^{60}Co 射线对柔性开孔型甲基乙烯基硅橡胶泡沫的辐射效应。采用傅立叶红外分析仪 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、裂解色谱-质谱联用仪 (PGC/MS) 以及热失重分析仪 (TG) 等对辐照前后的样品进行了分析,同时使用气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS) 对辐照后产生的气体进行了分析,并且测定了空气中辐照试样的凝胶含量与吸收剂量的关系以及在室温下试样的压缩性能、应力松弛率与吸收剂量的关系。结果表明:化学交联后的硅泡沫材料在低剂量 (2×10^5 Gy) 下发生了第二次交联,但随剂量的进一步提高,则以辐射降解为主。经不同剂量辐照以后,试样的力学性能有所改变。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶泡沫; 射线辐照; 辐射效应

中图分类号:O644.2;TQ316

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2002)06-0503-05

The Irradiation Effect of Methyl Vinyl Polysilicone Foam in γ -irradiation Field

HUANG Wei, FU Yi-bei, XING Pi-feng, WANG He-yi

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-214, Mianyang 621900, China)

Abstract: At the room temperature, the irradiation effects of polymethyl vinyl siloxane foam are studied in the atmosphere of air, vacuum or inert gas through ^{60}Co γ -ray radiation. The unirradiated and irradiated samples are analyzed by FTIR, SEM, PGC/MS and TG. At the same time, the gas products after irradiation are analyzed by GC/MS. The relationship of gel fraction of irradiated samples in air with the dose and the compression property and stress relaxation ratio along with the dose are determined. The results show that the second crosslinking in the siloxane after chemical crosslinking takes place at a low dose (2×10^5 Gy), but the irradiation degradation is predominant with the dose raising. The mechanical property of samples is changed after irradiation.

Key words: polymethyl vinyl siloxane foam; γ -ray irradiation; irradiation effect

硅橡胶由于耐低温、耐老化、耐气候和电绝缘性能优良被广泛用作电线电缆材料、封装材料、垫层材料等。20世纪50年代,Charlesby A^[1]研究了硅橡胶的交联 G 值和裂解度 g ;

Robert H^[2]测定了几种硅橡胶耐辐射的大致剂量范围。80年代以来,美、日、德等国对辐照场中使用的硅橡胶有较多研究^[3,4],集中探讨不同辐射源及剂量率对硅橡胶等的影响,有关材

收稿日期:2001-06-01;修回日期:2001-07-15

作者简介:黄 玮(1971—),女,四川新都人,助理研究员,在读博士研究生,核燃料循环与材料专业

料损伤和微观结构的规律未涉及。对开孔型硅橡胶泡沫,中国工程物理研究院结构力学研究所用中子辐照样品作过一些研究^[5],但较为系统、全面的工作目前尚未见有文献报道。

本工作采用⁶⁰Co 射线辐照甲基乙烯基硅橡胶泡沫材料,分析辐照后样品及气体产物,探讨材料辐照前后结构与性能间的内在联系。

1 材料和方法

1.1 材料

所用甲基乙烯基硅橡胶泡沫由中国工程物理研究院结构力学研究所提供。基本配方:硅橡胶,100份;气相法白炭黑,51份;ZnO,5份;Fe₂O₃,1份;硫化剂,1份;成孔剂,230份。样品经塑炼、混炼、硫化、后硫化等工序制得。

1.2 辐照

2.22 × 10¹⁵ Bq ⁶⁰Co 源,吸收剂量率 131 ~ 137 Gy/min,重铬酸银剂量计测吸收剂量。

1.3 实验方法

将样品置于特制安瓿瓶(带有气体取样支管)中,抽至 1.2 Pa 后封口制成真空气氛辐照样;抽至真空(同前)再通入 2.67 × 10⁴ Pa 惰性气体(氮气,纯度为 99.99%)后封口作为惰性气氛辐照样。空气状态下的样品置于同种材料制成的容器中,不封口。在同一剂量率、不同剂量下辐照样品。

1.4 分析与测试

1.4.1 微观形貌分析 用 S-250MK3 型扫描电镜(SEM)分析硅橡胶泡沫材料的剖面泡孔结构,再结合 570 图像分析仪和相关计算机软件,分析其泡孔大小及分布均匀性。

1.4.2 化学结构分析 傅立叶红外光谱仪为 Perkin Elmer 公司的 SYSTEM2000 FTIR,测定的波谱数范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹,扫描速率 0.5 cm/s,扫描次数 100 次,分辨率 4 cm⁻¹。

1.4.3 热分析 在氮气气氛中用 Sataram 公司 TGA7 型热分析仪测试辐照前后硅橡胶泡沫材料从室温到 750 的质量损失率。升温速率为 10 /min。

1.4.4 辐解气体分析 采用气相色谱(惠普公司 HP6890 型)和质谱(Finnigan MAT98 B-E)联用仪,裂解器为 CDS2000 型。

1.4.5 压缩性能测试 按标准 GB/T 7757-93 在室温下用 Instron1196 万能材料试验机进行测试,连续 3 次加载卸载,取 3 次测试的平均值作为测试结果,加载速率 0.5 mm·min⁻¹,变形值由均衡引伸计测量,所有数据由微机自动采集。

1.4.6 应力松弛率测试 使用 CSS-237 电子蠕变松弛试验机测定样品的应力松弛率,测试温度为 25 ,相对湿度为 55 %。

1.4.7 凝胶质量分数测定 将硅橡胶泡沫试样烘干至恒定质量(m_0),然后置于索氏抽提器中用二甲苯进行抽提,再在真空干燥箱中抽气干燥直至样品达到恒重 m_1 。样品的凝胶质量分数 $w = (m_1 - m_2) / (m_0 - m_2)$ 。式中: m_2 为填充剂质量。

2 结果与讨论

2.1 辐照前后硅泡沫材料的泡孔变化

图 1 是不同剂量下样品辐照后其剖面的微观形貌图。可看到,泡孔大小及其分布随机,较

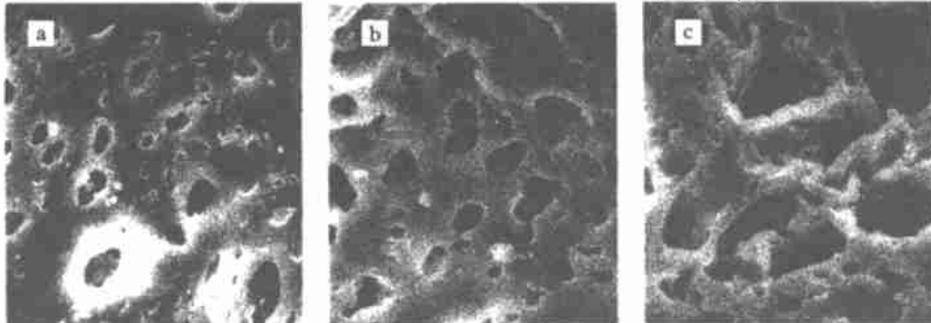


图 1 室温下空气中辐照样品的微观形貌图

Fig. 1 SEM of samples irradiated at room temperature in air

a——未辐照;b——4 × 10⁵ Gy 辐照;c——1 × 10⁶ Gy 辐照

高剂量辐照后的样品遭到不同程度的破坏,表现为随吸收剂量增大泡孔增大,孔壁完整性降低。图 1 中未辐照样品的平均孔径为 $4.564 \mu\text{m}$, $1 \times 10^6 \text{ Gy}$ 辐照样品的平均孔径为 $7.005 \mu\text{m}$ 。

2.2 辐照前后硅橡胶泡沫的红外光谱分析

图 2 是辐照前后硅橡胶泡沫的红外光谱图。由图 2 可见,不同吸收剂量下谱图上各峰

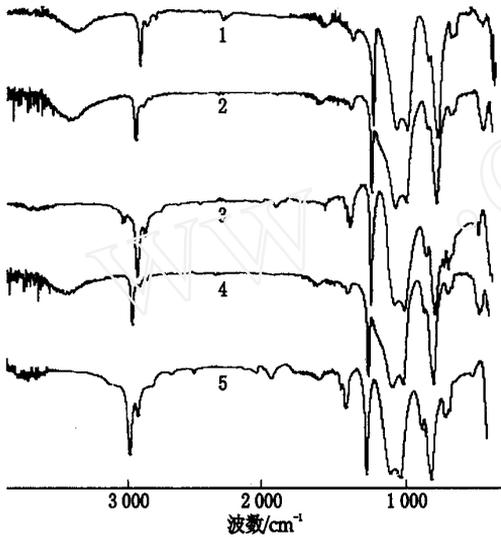


图 2 室温下空气中辐照前后样品的红外光谱图
Fig. 2 FTIR of samples after and before irradiation in air at room temperature

吸收剂量, Gy: 1—0; 2— 5×10^4 ; 3— 2×10^5 ;
4— 4×10^5 ; 6— 1×10^6

位置无太大差别,但谱峰的相对强度有变化。 2963 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 峰,由 C—H 拉伸振动引起。 1260 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 峰, 1100 、 1020 和 800 cm^{-1} 为 Si—O 峰,其中, 800 cm^{-1} 峰叠加有 C—H 键的非平面摇摆振动吸收峰。由于 2963 cm^{-1} 峰是由侧链基团上甲基拉伸振动产生的,辐照前后它的位置和强度不变,因此,选用此峰高作基准。图 3 是不同吸收剂量下辐照后样品的峰高比 (以 1020 cm^{-1} 的 Si—O 峰作为研究对象) 随吸收剂量的变化。由图 3 可见,空气中 Si—O 的 先是下降, $6 \times 10^5 \text{ Gy}$ 后略有上升,这是由于空气中氧气干扰所致;在真空和惰性气氛中, 先升高、后降低,皆遵循 Si—O—Si 链随剂量增加而加强、后受高剂量的破坏使长链减弱的规律。

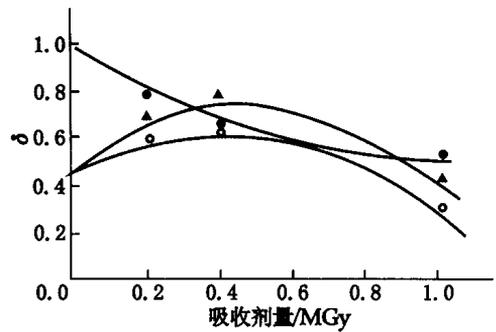


图 3 室温下不同气氛中辐照后样品的 Si—O 峰高比 随吸收剂量的变化

Fig. 3 of samples irradiated in different atmospheres at room temperature
—空气; —惰性气体; —真空

2.3 辐照前后样品的热分析

由 TG 分析可了解硅橡胶泡沫辐照前后的热稳定性。由于初始分解温度受样品状态、仪器条件等多种因素的影响,因此,选择最大质量损失率对应的热分解温度 t_{max} 进行讨论。图 4 示出样品在不同气氛中辐照后的 t_{max} 随吸收剂量的变化。由图 4 可见,吸收剂量增大,空气中样品的 t_{max} 降低, $4 \times 10^5 \text{ Gy}$ 后趋于稳定。这是因为泡沫外氧气的扩散速度大于泡孔中吸附氧的消耗速度,辐照时残留的氧气加速了样品的热分解,使 t_{max} 有所下降。但当增大吸收剂量以清除泡孔中的吸附氧到达极限后,样品中氧的抑制作用也达到极限,表现为高吸收剂量下曲线出现了平台。在真空和惰性气氛中的辐照实验结果表明:在 $0 \sim 4 \times 10^5 \text{ Gy}$ 范围内,吸收剂量增大, t_{max} 随之升高,样品的热稳定性提高;大于 $4 \times 10^5 \text{ Gy}$ 后, t_{max} 随吸收剂量的增大而降低,此时,样品的热稳定性下降,但仍比相同吸收剂量下在空气中辐照过的样品的热稳定性高。

2.4 样品的凝胶分数与吸收剂量的依赖关系

图 5 为在空气中辐照后样品的凝胶分数随吸收剂量的变化曲线。在 $0 \sim 2 \times 10^5 \text{ Gy}$ 范围内,吸收剂量增大,凝胶分数亦增大,表明化学交联后的硅橡胶泡沫发生了第二次交联,即附加的辐射交联。 $2 \times 10^5 \text{ Gy}$ 时,凝胶分数达到最大值,之后,吸收剂量增大,凝胶分数降低,表明交联达到饱和状态的硅橡胶泡沫开始降解。

1 × 10⁶ Gy 时的凝胶分数比 2 × 10⁵ Gy 时约下降了 2 % ,说明甲基乙烯基硅橡胶泡沫具有较好的辐射稳定性。

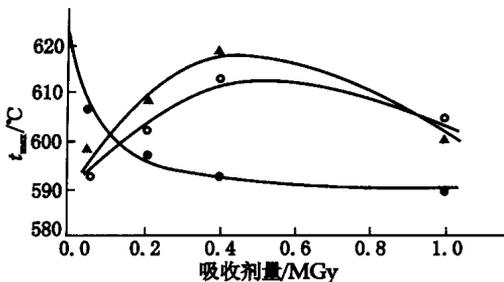


图 4 辐照后样品的 t_{max} 随吸收剂量的变化

Fig. 4 t_{max} of samples after irradiation as a function of absorbed dose
—空气; —惰性气体; —真空

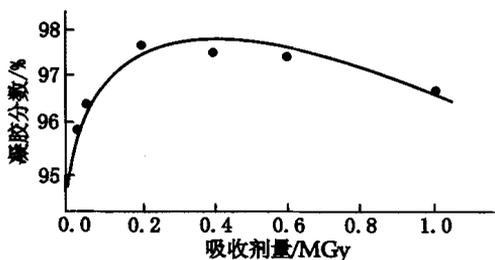


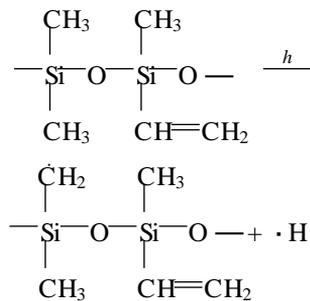
图 5 在空气中辐照后样品的凝胶分数随吸收剂量的变化

Fig. 5 Gel fraction of silicone foam irradiated in air at room temperature

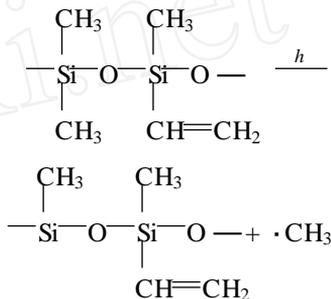
2.5 辐照材料气体产物与反应机理

通过 TG 分析了样品辐照前及经不同剂量辐照后的最大热损失率所需温度,确定 600 为裂解温度。将样品置于 GC/MS 联用仪中, 10 min 后升温至 600 。分析观测到样品热裂解的气体产物在质谱的低段与辐照分解的气体产物相同,皆有 H₂、CH₄ 和 CH₃SiOCH₃ 等峰出现。这说明辐照导致的裂解机制与热裂解机制有相同之处(热裂解在质谱高段还有其他峰),即都首先攻击化学长链上的弱点(如低键能位置、支链位置等)。据辐照后材料的红外光谱图和质谱形成的碎片和质子离子峰,推断出硅氧化合物的可能降解机理为:

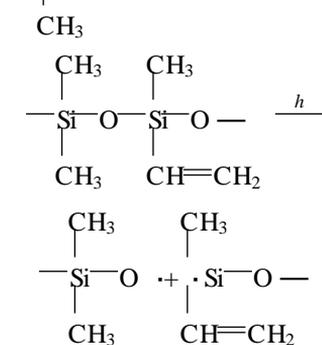
· 氢自由基的形成,例如:



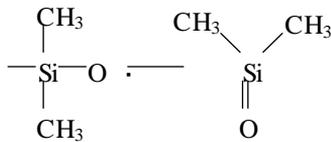
· 甲基自由基的形成,例如:



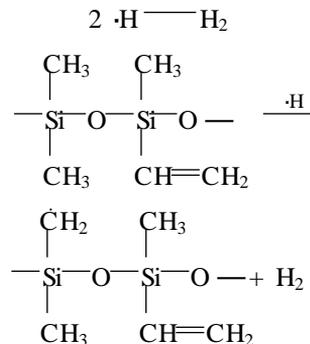
· $\text{---Si---O}\cdot$ 的形成,例如:



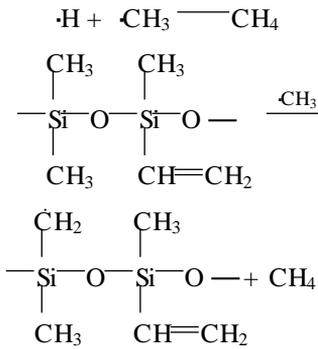
· CH₃SiOCH₃ 的形成,例如:



· H₂ 分子的形成,例如:



· CH₄ 分子的形成,例如:



2.6 辐照前后样品的力学性能变化

图 6 示出样品在空气中辐照后压缩性能随吸收剂量的变化。辐照前,材料的回弹力较差,辐照后,回弹力增大、硬度提高;吸收剂量进一步提高,材料的脆性增大,弹性减小。样品的应力松弛曲线变化不明显,松弛 12 h 后,曲线趋于水平。样品的应力松弛率呈现出一定的变化规律(表 1):吸收剂量增大,在空气中辐照后样品的松弛率减小;在真空和惰性气氛中,应力松弛率随吸收剂量增大先减小后增大。

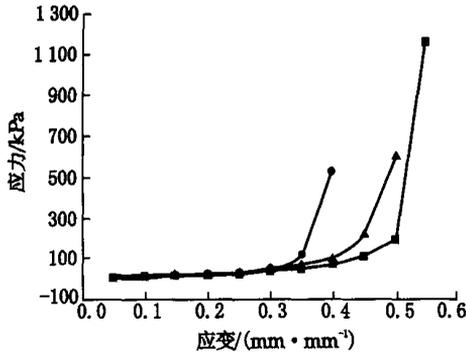


图 6 在空气中辐照后样品压缩性能随吸收剂量的变化

Fig. 6 The compression stress-strain curve of samples irradiated in air at different absorbed doses
吸收剂量, Gy: —0; - -2 × 10⁵; ···1 × 10⁶

3 结论

1) 辐照后硅橡胶泡沫材料的 SEM 图像显示泡孔壁受到不同程度损坏,其平均孔径随吸收剂量增大而增大。

2) 样品的 FTIR 谱中的 Si—O 峰高比随吸收剂量变化的规律在不同气氛中不尽相同:在空气中,随吸收剂量增大而下降;真空和惰性气氛中则在出现最大值后降低。这是由于空

气中的氧参与反应所致。样品在空气中辐照后热稳定性有所下降,但在真空和惰性气氛中的热稳定性随吸收剂量增大先增大、后降低。总的趋势是,在后两种气氛中辐照后样品的热稳定性优于前者。

表 1 在不同气氛中辐照后样品应力松弛率随吸收剂量的变化

Table 1 Stress relaxation ratio of samples irradiated as a function of absorbed dose in different atmospheres

气氛	不同吸收剂量(Gy)下的应力松弛率/%			
	0	2 × 10 ⁵	4 × 10 ⁵	1 × 10 ⁶
空气	27.9	26.7	10.7	9.94
真空	27.9	19.9	9.0	17.0
惰性气体	27.9	12.2	15.0	16.1

3) GC/MS 分析表明,硅泡沫经 600 热裂解和辐照裂解后,两者气体的产物在质谱的质子离子峰低段完全相同,由此可认为其裂解机制相似。辐解反应气体产物以 H₂、CH₄ 和 CH₃SiOCH₃ 等为主。

4) 在给定吸收剂量率和剂量范围内,硅橡胶泡沫同时发生交联和裂解反应,随吸收剂量的增加,两反应的主次发生变化。该变化在空气中尤为明显:小于 2 × 10⁵ Gy 时,以辐射交联为主,超过该值渐变为以辐射降解为主,相应硅泡沫的力学性能从优化转为劣化。

参考文献:

[1] Charlesby A. Viscosity Measurement in Branched Silicones[J]. J Polym Sci, 1955, 17: 379 ~ 390.
 [2] Robert H. Elastomers for Use in Radiation Fields [J]. Rubber Age, 1957, 81(6) :971 ~ 980.
 [3] Seguchi T, Hashimoto S, Arakawa K, et al. Radiation Induced Oxidative Degradation of Polymers . Oxidation Region in Polymer Films Irradiated in Oxygen Under Pressure [J]. Radiat Phys Chem, 1981, 17(2) :195 ~ 201.
 [4] Hanisch F, Maier P, Okada S, et al. Effects of Radiation Types and Dose Rates on Selected Cable-insulation Materials[J]. Radiat Phys Chem, 1987, 30(1) :1 ~ 9.
 [5] 胡文军,张凯,陈晓丽,等. 中子辐照对硅橡胶泡沫材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 1996, 46(5) :266 ~ 268.