

中子对氟聚合物力学性能的影响

王丽鑫 余堃 罗世凯 李哲 刘宁

(中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘要 对中子辐照前后氟聚合物 F_{2311} 和 F_{2314} 的静态力学性能、动态力学性能以及分子量进行了考察。结果表明,经注量为 $1.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 的中子辐照后, F_{2311} 和 F_{2314} 的静态力学性能稍有增强,分子量变化不大; F_{2311} 的动态力学性能基本不变, F_{2314} 的储存模量和损耗模量却有所降低,经注量为 $2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 的中子辐照后, F_{2311} 的静态力学性能和 F_{2314} 的拉伸性能明显增强, F_{2314} 的压缩性能反而降低; F_{2311} 的动态力学性能基本不变, F_{2314} 的储存模量和损耗模量却明显减小。

关键词 中子, 辐照, 氟聚合物, 力学性能

中图分类号 TQ316

氟聚合物 F_{2311} 、 F_{2314} 是偏氟乙烯和三氟氯乙烯的共聚物,摩尔组成比例分别为 1:1 和 1:4,是塑料粘接炸药常用的两种粘接剂。 F_{2311} 、 F_{2314} 用于聚合物粘结炸药除了使其易于加工、增强机械强度、降低感度作用外,还能使炸药长期保持一定的几何构型和安全状态,以保证使用时达到设计的爆轰要求。长期贮存过程中,由于受到中子和 γ 射线的辐照,氟聚合物的组成、结构和理化性可能产生变化,从而影响其粘结效果,对炸药的可靠性和安全性造成影响。因此,研究 F_{2311} 、 F_{2314} 的辐照效应,对了解其辐照稳定性及应用性能,具有一定的实际意义^[1]。这两种聚合物受 γ 射线辐照后的力学性能研究,已有较多报道^[2-5],但其受中子辐照后性能变化的研究则较少。本工作讨论了不同注量的中子辐照前后,氟聚合物 F_{2311} 和 F_{2314} 的静态力学性能、动态力学性能及分子量的变化规律。

1 实验材料和方法

1.1 中子辐照

分别将四川自贡晨光化工研究院生产的两种氟聚合物 F_{2311} 和 F_{2314} 压制成型,制成所需的拉伸件和压缩件,其中拉伸件的试样规格为国标 GB/T 528-92 哑铃型 I 型,压缩件的试样规格为 $\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。在常温下用 CFBR-II 脉冲反应堆分别对 F_{2311} 和 F_{2314} 的拉伸件以及压缩件进行辐照,中子实际注量为 $1.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 和 $2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$,

中子平均能量为 1.23MeV。辐照后的样品与未辐照对照样品,一起进行结构与性能分析。

1.2 性能测试

1.2.1 静态力学性能测试 采用电子万能实验机 (INSTRON-5582 型,英国) 进行拉伸性能和压缩性能的测试,拉伸速率为 50mm/min,压缩速率为 0.5mm/min。

1.2.2 动态力学性能测试 采用美国 PE 公司的 DMA-7e 动态热机械分析仪进行动态力学性能测试,试验频率为 1Hz,升温速度为 2°C/min。

1.2.3 分子量的测定 采用美国 WATERS 公司 244 型凝胶色谱仪测定氟聚合物的重均分子量和数均分子量,检测器为 966 二极管阵列和 2414 示差折光检测器,凝胶色谱柱为三根串联的 μ -Styragel 柱,流动相为乙酸乙酯,流动相流速为 1.0mL/min,标准样品为 WATERS 公司提供的聚苯乙烯标样。

2 结果与讨论

2.1 辐照前后氟聚合物静态力学性能的分析

聚合物受中子辐照时可能产生辐射交联效应与辐射降解效应。后者产生许多分子量较小的链段,导致聚合物的力学性能减弱;前者则使聚合物分子链间形成交联链,可限制大分子链的滑移,从而提高抵抗外部环境所致变形的能力,即提高了聚合物的力学性能。中子辐照前后聚合物静态力学性能的

第一作者:王丽鑫,女,1977年7月出生,2002年于四川大学获硕士学位,应用化学专业,主要从事炸药及其相关材料的结构与性能研究工作,助理研究员

收稿日期:初稿 2004-05-19,修回 2004-07-20

变化, 实际上是其发生辐射降解和辐射交联的竞争结果。 F_{2311} 和 F_{2314} 的拉伸性能和压缩性能在不同注

量的中子辐照前后的变化如表 1 所示。

Table 1 Variations of tensile and compression intensity of F_{2311} and F_{2314} samples irradiated by 1.23 MeV neutrons

Fluence / cm^{-2}	F_{2311}		F_{2314}		
	Tensile intensity /MPa	Compression intensity / MPa	Breaking strength / MPa	Breaking elongation / %	Compression intensity / MPa
0	1.012	44.17	20.71	171.9	36.10
1.5×10^{13}	1.514	44.24	22.18	185.2	36.67
2.5×10^{13}	1.702	46.20	23.16	180.4	31.78

由表 1 可知, 经注量为 $1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后, F_{2311} 的屈服点拉伸应力和压缩强度稍有增加。这表明, 经此注量下中子辐照时 F_{2311} 的交联反应稍稍占优, 故拉伸性能和压缩性能略微增强。而经注量为 $2.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照时, F_{2311} 的交联反应明显增强。这可能是此注量下的中子辐照使 F_{2311} 的无定形区发生交联。 F_{2311} 的结晶区部分很少, F_{2311} 的拉伸性能和压缩性能以无定形区的贡献为主。因此, 注量为 $2.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后 F_{2311} 的拉伸屈服点和压缩性能都明显增强。

经注量为 $1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后, F_{2314} 的断裂强度和断裂延伸率稍有增强。同样表明, 此注量下中子辐照后 F_{2314} 的交联反应稍稍占优势, 拉伸性

能和压缩性能略微增强。经注量为 $2.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后, F_{2314} 的拉伸性能增强, 但压缩性能减弱, 可能是此注量下的中子辐照使 F_{2314} 的无定形区发生交联, 结晶区部分随之减少。无定形区对于聚合物的拉伸性能贡献较大, 而结晶区对于聚合物的压缩性能贡献较大。因此, 注量为 $2.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后 F_{2314} 的拉伸性能增强, 压缩性能却降低。

2.2 辐照前后氟聚合物动态力学性能的分析

图 1—3 分别为 F_{2311} 和 F_{2314} 中子辐照前后的 $E'-T$ 、 $E''-T$ 及 $\text{tg } \delta-T$ 试验结果的曲线。图 1—3 中

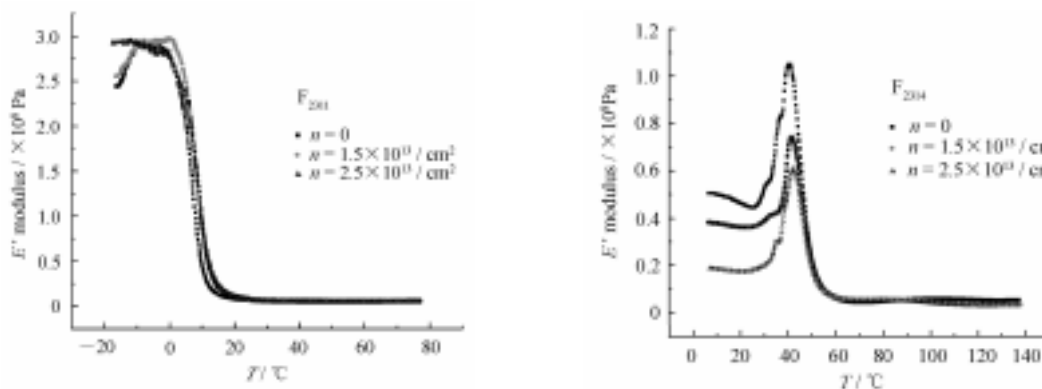


Fig.1 E' modulus vs temperature for F_{2311} and F_{2314} samples irradiated by the neutrons

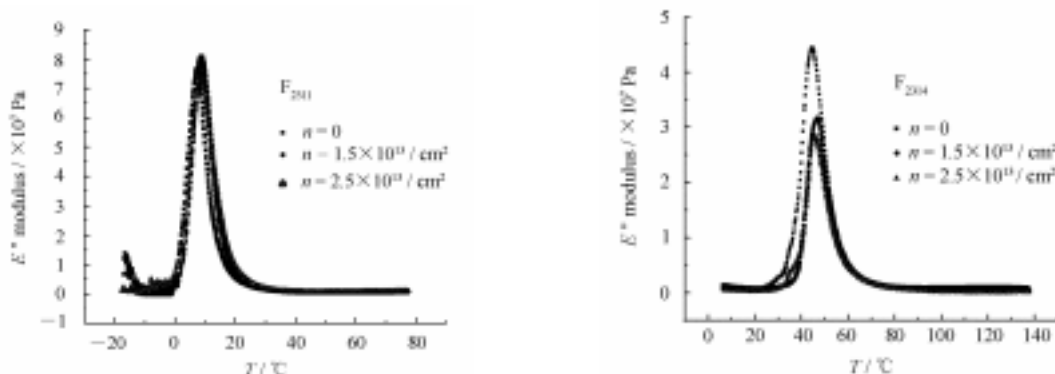


Fig.2 E'' modulus vs temperature for F_{2311} and F_{2314} samples irradiated by the neutrons

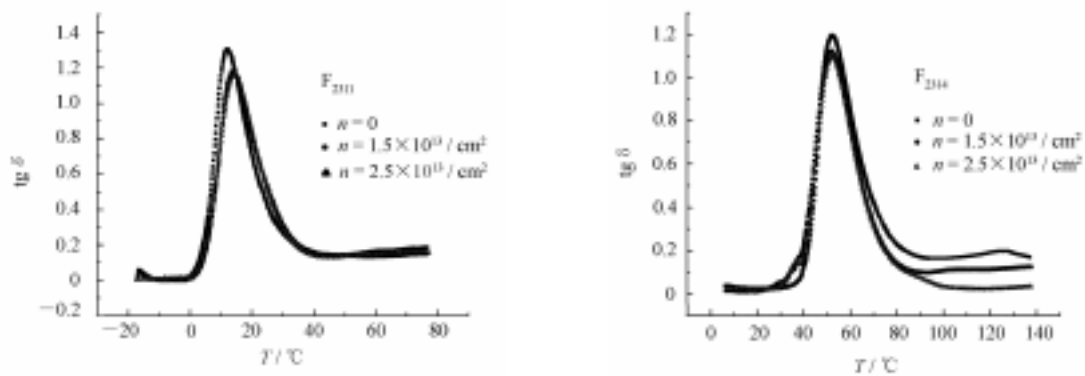


Fig.3 $\text{tg}\delta$ vs temperature for F_{2311} and F_{2314} samples irradiated by the neutrons

E' 、 E'' 、 $\text{tg}\delta$ 以及 T 分别表示储存模量、损耗模量、损耗因子以及温度， n 表示中子注量。

图 1—3 表明，经注量为 $2.5\times10^{13}/\text{cm}^2$ 以下的中子辐照后， F_{2311} 的动态力学性能改变不大，辐照后除损耗因子稍有降低外，储存模量和损耗模量基本保持不变。经此注量的中子辐照引发了部分 F_{2311} 的交联反应，但此等交联度不足以使其动态力学性能产生大的影响。经注量为 $2.5\times10^{13}/\text{cm}^2$ 以下的中子辐照后， F_{2314} 的动态力学性能有所改变，其中储存模量随着注量的增大显著降低，损耗模量也随着注量的增大而略有降低。即此注量的中子辐照对 F_{2314} 的储存模量和损耗模量的影响较大，对其损耗因子的影响不大。

从损耗因子曲线考察了 F_{2311} 和 F_{2314} 玻璃化温度 (T_g) 的变化，结果见表 2 所示。

Table 2 T_g of the F_{2311} and F_{2314} samples

Fluence / cm^{-2}	$T_g / ^\circ\text{C}$	
	F_{2311}	F_{2314}
0	12.44	52.59
1.5×10^{13}	14.29	52.15
2.5×10^{13}	15.20	52.14

表 2 表明，随着中子注量的增加， F_{2311} 的玻璃化温度也随之显著增大。说明中子辐照引起 F_{2311} 的交联反应限制了分子链段的运动，因而玻璃化温度随之变大，而且 F_{2311} 的辐射交联随着中子注量的增大显著增强。同时，随着中子注量的增加， F_{2314} 的玻璃化温度改变不大。说明中子辐照对 F_{2314} 的玻璃化温度基本无影响。

2.3 辐照前后氟聚合物分子量的分析

炸药配方中高分子材料分子量的变化影响着炸

药的力学性能，因为作为物质的基本微观结构参数之一的分子量分布，既是链结构中的重要参数，又影响着聚集态结构中的结晶度和取向度等。聚合物低分子链段的变化影响聚合物数均分子量 $\overline{M}_n$ ，而其重均分子量 $\overline{M}_w$ 的变化主要与聚合物高分子链段的结构有关。根据分子结构可以推断^[1]， F_{2311} 和 F_{2314} 聚合物中偏氟乙烯较易发生交联反应，三氟氯乙烯较易发生降解反应。中子辐照前后 F_{2311} 、 F_{2314} 的分子量变化结果如表 3 所示。

Table 3 Molecular weight of the F_{2311} and F_{2314} samples

Fluence / cm^{-2}	F_{2311}		F_{2314}	
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$
0	8.85×10^5	3.33×10^5	9.66×10^5	2.72×10^5
1.5×10^{13}	8.75×10^5	2.96×10^5	9.09×10^5	2.50×10^5
2.5×10^{13}	10.6×10^5	4.25×10^5	9.69×10^5	3.75×10^5

由表 3 可知，经注量为 $1.5\times10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后， F_{2311} 和 F_{2314} 的 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 变化不大，此时辐照效应不很明显。而经注量为 $2.5\times10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后，两者的 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 均有明显增加，表明此时 F_{2311} 和 F_{2314} 的辐照交联明显占优。因此，中子注量在 $1.5\times10^{13}/\text{cm}^2$ 至 $2.5\times10^{13}/\text{cm}^2$ 范围内，随着注量的增加， F_{2311} 和 F_{2314} 中偏氟乙烯的交联反应比三氟氯乙烯降解反应更易发生，这一实验结果与中子辐照后 F_{2311} 和 F_{2314} 静态力学性能的变化相一致。

3 结论

(1) 经注量为 $1.5\times10^{13}/\text{cm}^2$ 的中子辐照后， F_{2311} 、 F_{2314} 的拉伸性能和压缩性能稍有增强， F_{2311} 的动态力学性能和分子量变化不大，玻璃化温度则有所增加。 F_{2314} 的储存模量和损耗模量有所降低，

玻璃化温度和分子量则基本不变。亦即注量为 $1.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 的中子辐照 F_{2311} 和 F_{2314} , 两种氟聚合物均表现出轻微的辐射交联效应。

(2) 经注量为 $2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 的中子辐照后, F_{2311} 、 F_{2314} 的拉伸性能明显增强, F_{2311} 的压缩性能也明显增强, 而 F_{2314} 的压缩性能却有所减弱。 F_{2311} 的动态力学性能变化不大, 玻璃化温度和分子量都明显增加, 而 F_{2314} 的储存模量和损耗模量有所降低, 玻璃化温度基本不变, 分子量却明显增加。亦即注量为 $2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 的中子辐照 F_{2311} 和 F_{2314} , 两种氟聚合物也表现出明显的辐射交联效应。

(3) 在中子注量为 $1.5 \times 10^{13} \sim 2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 范围内, 随着注量的增加, F_{2311} 和 F_{2314} 中偏氟乙烯的交联反应比三氟氯乙烯的降解反应更易发生。

参考文献

- 1 哈鸿飞, 吴季兰, 编著. 高分子辐照化学——原理与应用. 北京: 北京大学出版社, 2002. 75-99
- 2 罗世凯, 傅依备, 钟志京, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, **18**(3): 106-109
LUO Shikai, FU Yibei, ZHONG Zhijing, *et al.* Polym Mater Sci Eng, 2002, **18**(3): 106-109
- 3 Kudoh H, Kasai N, Sasuga T, *et al.* Radiat Phys Chem, 1996, **48**(1): 95-100
- 4 Gan K G, Yuzhin V M, Valyavkin V S, *et al.* Effect of G-irradiation on the Mechanical and Tribological Properties of Fluoropolymer Composites, Mezhdunar. Uchastiem (Russian), 1990, **1**: 32-33 (Plastics Manufacture and Processing)
- 5 罗世凯, 钟志京, 傅依备, 等. 橡胶工业, 2001, **48**(10): 592-595
LUO Shikai, ZHONG Zhijing, FU Yibei, *et al.* Rubber Industry, 2001, **48**(10): 592-595

Neutron irradiation effects on mechanical properties of fluoropolymers

WANG Lixin YU Kun LUO Shikai LI Zhe LIU Ning

(Institute of Chemistry Materials, CAEP, Mianyang 621900)

ABSTRACT Fluoropolymers F_{2311} and F_{2314} samples were irradiated by neutrons of 1.23 MeV in average energy up to fluences of $1.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ and $2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$, and their static and dynamic mechanical properties and molecular weight were determined. It indicated that static mechanical properties of the F_{2311} samples and tensile intensity of the F_{2314} samples increased with the neutron fluence, whereas compression intensity of the F_{2314} samples decreased with the neutron fluence. Molecular weight of both the fluoropolymers increased with the neutron fluence. Little changes were found with dynamical properties of the F_{2311} samples, whereas dynamical properties of the F_{2314} samples decreased with the neutron fluence.

KEYWORDS Neutron, Irradiation, Fluoropolymers, Mechanical properties

CLC TQ316