

氟橡胶 F2311 辐射降解气体产物研究

罗世凯^{1,2} 傅依备² 罗顺火¹ 董海山¹ 龙新平¹ 许云书² 徐瑞娟¹

¹(中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

²(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 氟橡胶 F2311 在真空、氮气、空气 3 种气氛条件下经 50kGy 以上剂量的 γ 射线辐照发生了降解反应,辐射降解产生的气体用 GC-MS 分析,气体水溶液用离子选择性电极、原子吸收光谱等方法进行了测试。结果表明, H_2 (在空气气氛中除外)、HF、HCl、 CO_2 的量随剂量的增加而增大;氮气的存在对 F2311 的辐射降解反应具有一定的抑制作用;在空气气氛中剂量达到 500kGy 时产生 H_2 的量为最大,剂量再增加时逐渐减小。测定了 3 种气氛中辐射降解气体的 G 值及总分解率。

关键词 氟橡胶 F2311, γ 射线, 辐射降解

中图分类号 TQ316

氟橡胶是含氟的合成高分子弹性体材料,具有良好的耐高温、耐油及耐多种化学药品侵蚀的特性,广泛应用于现代航空、导弹、火箭、宇宙航行等尖端科学技术及其它工业方面。F2311 是偏氟乙烯和三氟氯乙烯(1:1)的共聚物,是氟橡胶的重要品种之一,研究其辐射效应对了解其耐辐射稳定性具有实际意义。

Robert Harrington 在 50 年代末对氟聚合物的辐射效应研究作了较多的工作,研究了不同剂量的 γ 射线作用下力学性能的变化^[1]。其后陆续有人研究过氟聚合物的应力松弛、辐照后样品的热失重气体分析、溶胶分数与剂量的关系^[2-4]。Bernard 对氟聚合物的辐射交联进行过较全面的综述^[5]。而对 F2311 辐射降解气体随剂量的变化研究报道很少。本工作研究在真空、空气、氮气 3 种气氛条件下不同剂量的 γ 射线辐照时, F2311 辐射降解气体产物含量的变化规律,对氟橡胶在辐射环境下的应用具有参考价值。

1 材料和方法

1.1 材料

氟橡胶 F2311 生胶,晨光化工研究院二分厂生产。真空烘干后待用。

1.2 实验方法和测试

1.2.1 辐照 在 3 组按需要制作的玻璃管中放入样品,第 1 组抽真空至 0.5Pa,第 2 组抽真空至 0.5Pa 后再充高纯氮气至 35000Pa,第 3 组接近大气条件。在常温下(22—28℃)用⁶⁰Co γ 射线进行辐照,剂量用重铬酸银剂量计测定,剂量率约为 170Gy/min。

1.2.2 辐射降解气体产物的色—质(GC-MS)联用分析 采用的气相色谱仪为 HP6890、质谱仪为 Finnigan MAT95S B-E,使用 70eVEI 电离。

中国工程物理研究院基金重点项目(1999Z0503)资助

第一作者: 罗世凯,男,1965 年 3 月出生,1993 年毕业于大连理工大学精细化工专业,从事化工材料研究,硕士,高级工程师

收稿日期:初稿 2000—10—13, 修回 2001—04—16

- 1.2.3 离子选择电极法测定水溶液中 F^- 、 Cl^- 电位仪为 PHS-4 型、氟电极为 PF-1C 型、氯电极为 301 型。
- 1.2.4 原子吸收光谱法测定 Si 的量 仪器为 WFX-1F2B2 型原子吸收分光光度计。

2 结果和讨论

2.1 主要气体产物的确定

氟橡胶辐射降解的气体产物很复杂,对环境有较大影响的 HF、HCl、 H_2 等气体是主要关心的对象,尤其是 HF、HCl 对金属材料会产生强烈腐蚀, H_2 也会对金属产生氢脆作用。气体经 GC-MS 测定,主要有 m/z 104、 m/z 44、 m/z 36、 m/z 20、 m/z 2 等分子离子峰,推测它们应为 SiF_4 、 CO_2 、HCl、HF、 H_2 等物质。 SiF_4 为 HF 与玻璃中 SiO_2 发生反应产生的气体,并不是辐射降解的直接产物。

将气体通过专门装置转移出来,分别用去离子水吸收,未被吸收的气体再进行 GC-MS 分析,发现已不存在 $m/z=104(SiF_4)$ 、 $m/z=36(HCl)$ 、 $m/z=20(HF)$ 的组分,这是因为 HCl、HF 溶于水, SiF_4 发生了如下反应



用氟电极、氯电极分别测定溶液中的 F^- 、 Cl^- 含量,再换算成 HF、HCl 的量。 SiF_4 是通过原子吸收分光光度计测定其被水溶液吸收后的 Si 的量确定的,再换算成 HF 的量。

2.2 辐射降解气体产额

表 1 为 F2311 在真空、空气、氮气 3 种气氛中辐射降解气体的产额 G 值。从表 1 中看出, H_2 在 3 种气氛中的 G 值都较小,真空和氮气气氛中的 G 值接近,空气气氛中的 G 值最小。HF 在空气气氛中的 G 值最大,真空和氮气气氛中的 G 值相等,说明 O_2 的存在有利于 HF 的生成,而气氛对 HCl 的 G 值影响较小,3 种气氛中的 G 值接近。在空气中由于 O_2 的存在会产生一定量的 CO_2 ,其 G 值为 0.15。

Tab.1 G value of gases from radiation degradation of F2311

Products	G		
	Vacuum	Air	Nitrogen
H_2	0.055	0.040	0.058
HF	1.25	1.68	1.25
HCl	1.39	1.38	1.38
CO_2	0	0.15	0

从表 1 可以看出, HF、HCl 的 G 值相差不大且都比 H_2 的 G 值大很多,这可以从化学键能来解释。F2311 分子中各种化学键的键能: C-H 为 405kJ/mol、C-C 为 359kJ/mol、C-Cl 为 334kJ/mol、C-F 为 485kJ/mol, 而 H-H 为 431.9kJ/mol、H-F 为 559.6kJ/mol、H-Cl 为 424.6kJ/mol。当一定能量的 γ 射线辐照 F2311 时, C-Cl 键能较低容易断裂产生 $Cl\cdot$, $Cl\cdot$ 再与 H 结合成 HCl。虽然 C-F 键能较高,产生 $F\cdot$ 稍难,但由于 H-F 键能高,一旦有 $F\cdot$ 生成就很容易形成 HF。而 C-H 键断裂后产生的 $H\cdot$,除了形成 H_2 外还要被 Cl、F 消耗,形成的 H_2 就较少,故 H_2 的 G 值较低。

2.3 辐照剂量对辐射降解气体产物的影响

图 1 为每克 F2311 在真空、氮气、空气条件下不同剂量 γ 射线辐照时产生的各种气体的量随剂量的变化曲线。在 50—1000kGy 的剂量范围内,F2311 在 50kGy 剂量时各种气体都已产生,说明氟橡胶是以辐射降解为主,这与其结构中含有(CR₁R₂)单元有关,而这类聚合物辐照时以降解反应为主。辐射降解产生 H₂ 的量在真空和氮气气氛中都是随剂量的增大而增大,在空气气氛中随剂量的增大先增大而后逐渐减小, HCl、HF 的量在 3 种气氛中都是随着剂量的增大而增大。CO₂ 只在空气中产生,也是随剂量的增大而增大。

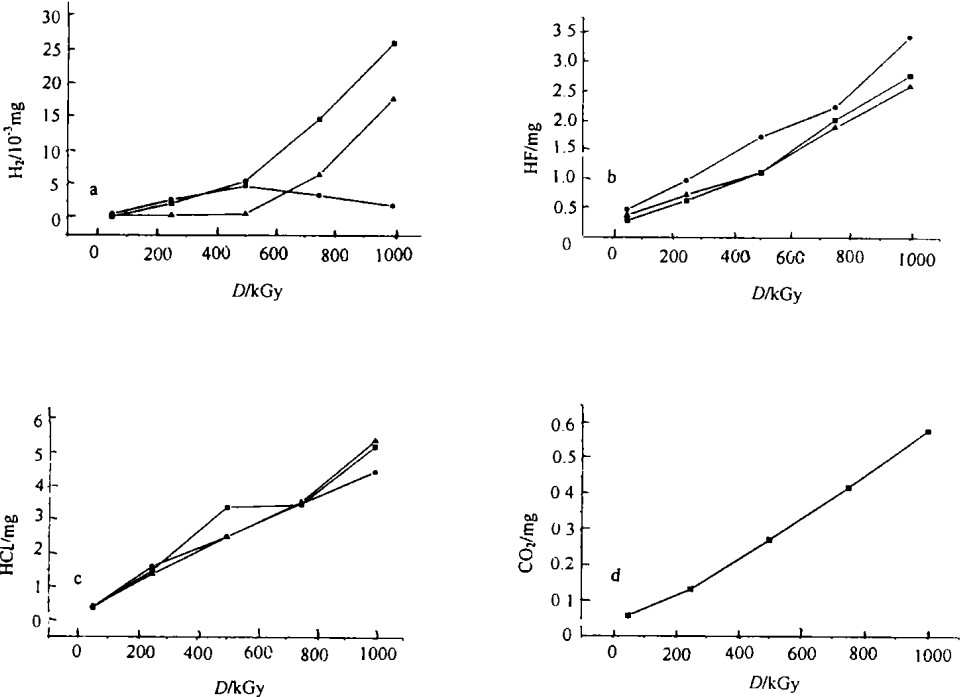
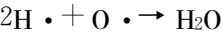


Fig. 1 The relationship between the yields of gases from radiation degradation of F2311 pergram and the dose
■ Vacuum, ○ Air, ▲ Nitrogen

2.4 介质气氛对辐射降解气体产物的影响

在空气气氛中 H₂ 的产生量随剂量的增大而增加,到 500kGy 时达到最大值,如剂量继续增大,产生 H₂ 的量就减小。这是因为当剂量较高时,O₂ 发生以下反应消耗掉部分 H



此外还可看出,在剂量较高时,真空和氮气条件下 H₂ 的量比空气中高得多,主要是因为这两种气氛中 O₂ 很少,难以发生上述反应。

在空气条件下 HF 的量明显高于真空、氮气气氛,说明氧气的存在会促进 F2311 的降解产生 HF。相同剂量辐照时,空气气氛中产生的 HCl 的量随剂量增加而增大,且比在真空、氮气中大,当剂量在 500kGy 以上时比在真空、氮气中小,和 H₂ 的变化规律相似。根据实验可以得出以下大致结果:真空中产生的 H₂ 量是氮气中的 1.5— 4.3 倍,在 500kGy 后是空气中的 4.3— 13.5 倍;空气中产生的 HF 的量是真空中 的 1.2— 1.6 倍,是氮气中的 1.3 倍;CO₂ 只在空气气

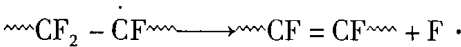
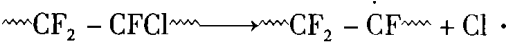
氛中产生。在 500—1000kGy 剂量范围内,F2311 在 3 种气氛中的总分解率见表 2。从表 2 可以看出,空气气氛中的辐射降解总分解率最大,真空气氛次之,氮气气氛最小。再结合上面的实验可以得到不同气氛条件下辐射降解的反应速度为:氮气<真空<空气。

Tab.2 The gross decomposition ratio of gas from F2311 after radiation degradation

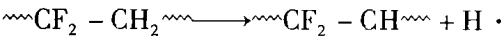
D/kGy	Gross decomposition ratio/%		
	Vacuum	Air	Nirtogen
500	0.58	0.82	0.55
750	0.83	1.00	0.79
1000	1.13	1.24	1.02

2.5 F2311 辐射降解机理推测

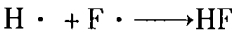
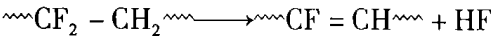
根据 F2311 分子中各种化学键的键能大小,再结合上述实验结果推测 H₂、HCl、HF 等可能是发生如下辐射化学反应产生的



H₂ 是 H 原子从相邻分子中抽氢得到的



HF、HCl 按下列反应得到



3 结论

氟橡胶 F2311 在真空、氮气、空气气氛中,经 50—1000kGy 剂量的 γ 射线辐照后发生了辐射降解反应,产生 H₂、HF、HCl、CO₂(只在空气气氛中)等气体。在 F2311 的应用中要特别注意辐射降解产生的 HF、HCl 具有强烈的腐蚀性。

真空和氮气气氛下 F2311 的辐射降解反应速度较空气氛下的小,氮气存在下具有一定的抑制作用,在需要时可以考虑氮气作为 F2311 的储存环境。氧气的存在将促进 F2311 的辐射降解反应。H₂ 的产生量随剂量增大出现最大值(500kGy 时),然后逐渐降低,是由于部分 H 被 O₂ 消耗所致。

参 考 文 献

1 Robert H. Rubber Age, 1957, 81(6):971—980

2 Yoshida T, Florin R E, Wall L A. J Polym Sci, 1965(A3):1685—1712

3 Florin Roland E, Wall Leo A. J Res Natal Bureau Stands—A. Phys Chem., 1961, 65A(4):375—387

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

4 Natacha Betz , Eleonora Petersohn, Alain Le Moë, Nucl Instr Meth Phys Res, 1996, B116,206—211
5 Bernard J. Lyons Radiat Phys Chem, 1995, 45(2);159—174

STUDY ON GAS PRODUCTS OF FLUORORUBBER F2311 AFTER
RADIATION DEGRADATION

LUO Shikai^{1,2} FU Yibei² LUO Shunhuo¹ DONG Haishan¹
LONG Xinp ing¹ XU Yunshu² XU Ruijuan¹
(¹Material Institute of Chemistry and Engineering, CAEP Mianyang 621900)
(²Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP Mianyang 621900)

ABSTRACT γ ray radiation degradation of Fluororubber F2311 could take place above 50kGy at the atmosphere of vacuum, nitrogen and air. The gas contents from radiation degradation were analyzed by GC—MS. In addition, they were dissolved in water and analyzed by ion selective electrode and atomic absorption spectrometry (AAS). The results were as follows: the yields of H₂(except in the air)、HF、HCl and CO₂ got rise with the dose raising; nitrogen had some inhibiting effect on radiation degradation of fluororubber F2311; the product of hydrogen was the most at the dose of 500kGy in air, and that would reduce with the dose. G value and the gross decomposition ratio of gas from F2311 after irradiation in three kinds of atmosphere were determined.

KEYWORDS Fluororubber F2311, γ ray, Radiation degradation
CLC TQ316