

γ 射线对氟橡胶 F2311 的结构和性能的影响

罗世凯¹ 傅依备² 罗顺火¹ 龙新平¹ 黄奕刚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 绵阳 621900)

摘要 氟橡胶 F2311 在真空、氮气、空气 3 种气氛经 50—1000kGy 的 γ 射线辐照后其平均分子量、抗拉强度、断裂伸长率都随剂量的增大而降低,凝胶含量随剂量的增大先降低而后升高,750kGy 时达到最低点,其玻璃化温度、贮存模量与凝胶含量变化相同。样品的 IR 分析表明产生了一 CF=CH—、—CF=CF—、—C=O 等基团。用 SEM 观测了辐照后样品的微观形貌。研究表明,空气气氛将促进 F2311 的辐射降解,氮气气氛有一定的抑制作用。

关键词 氟橡胶 F2311, γ 射线, 辐射降解

中图分类号 TQ316

氟橡胶 F2311 是偏氟乙烯和三氟氯乙烯(1:1)的共聚物,具有良好的耐高温、耐油及耐多种化学药品侵蚀的特性,有着广泛的用途。研究其辐射效应对了解其辐射稳定性具有实际意义。氟聚合物的辐射效应研究工作始于 50 年代末,研究了不同剂量的 γ 射线作用下力学性能的变化^[1]。文献[2]研究了 F23 系列的辐射降解气体产物和辐照样品化学结构的变化等^[3]。而氟橡胶 F2311 在不同气氛下经 γ 射线辐照其结构和性能的变化规律的系统研究进行得较少。本工作研究 F2311 在真空、氮气、空气 3 种气氛条件下经 γ 射线辐照后其性能和结构的变化规律。

1 实验材料和方法

1.1 材料的制备

氟橡胶 F2311 生胶,晨光化工研究院二分厂生产,真空烘干。样品按照 GB528—82 制作成拉伸件。动态力学试样规格为 $\phi 5 \times 5\text{mm}$ 。

1.2 实验及测试

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,封管。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 160Gy/min。

1.2.2 拉伸性能 采用英国 INSTRON1196 电子万能实验机,拉伸试验速度 50mm/min。

1.2.3 动态力学性能(DMA) 采用美国 PE 公司的 DMA-7e 动态力学分析仪,试验频率为 1Hz,升温速率为 2℃/min。

1.2.4 微观形貌 采用中国科学院北京科学仪器厂 KYKY-2800 型扫描电镜(SEM)观察。

1.2.5 样品的红外光谱表征 采用 Perkin Elmer 公司的 SYSTEM2000FTIR 红外光谱仪。

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,博士生,高级工程师

收稿日期:初稿 2001—04—16, 修回 2001—07—13

1.2.6 凝胶含量的测定 样品用乙酸乙酯作溶剂抽提 48h, 凝胶在 60℃ 真空烘干至恒重。如 W_0 为样品重量, W 为凝胶重量, 凝胶含量(G)按以下公式计算

$$G = \frac{W}{W_0} \times 100\%$$

1.2.7 分子量测定 采用美国 Waters 公司生产的 M244 型 ALC/GPC 仪测定。流动相为乙酸乙酯, 流速为 1.0mL/min。

2 结果和讨论

氟橡胶 F2311 在不同气氛中经不同剂量的 γ 射线辐照后, 分别对辐照后样品进行性能测试和结构分析。

2.1 吸收剂量和气氛与 F2311 的辐射交联及降解的关系

表 1 为 F2311 辐照样品的分子量和凝胶含量数据。从表 1 可见, 在 3 种气氛中分子量都随剂量的增大而减小, 说明 F2311 在辐照时都发生降解反应产生了较小分子量的链段。随剂量的增大降解程度增大, 在空气气氛中比在真空和氮气气氛中更易降解, 氮气气氛中降解最弱。这是因为氧气的存在一般会促进聚合物辐射降解反应的发生。

Tab.1 The changes of molecular weight and gel fraction of F2311 on dose

Dose /kGy	In vacuum			In air			In nitrogen		
	Mn/ $\times 10^4$	Mw/ $\times 10^4$	Gel/%	Mn/ $\times 10^4$	Mw/ $\times 10^4$	Gel/%	Mn/ $\times 10^4$	Mw/ $\times 10^4$	Gel/%
0	16.4	57.4	0	16.4	57.4	0	16.4	57.4	0
50	13.3	31.4	60.2	12.3	29.6	52.4	11.77	28.9	58.8
250	7.57	17.0	57.3	6.72	17.1	48.3	8.86	19.1	56.1
500	4.12	10.2	55.1	3.85	8.45	39.3	4.90	10.5	53.2
750	3.50	7.70	54.0	3.40	7.14	38.8	4.10	8.61	48.7
1000	3.21	6.74	57.5	3.11	6.47	50.1	3.81	7.54	60.0

F2311 在辐照时有凝胶产生, 说明 F2311 发生降解反应的同时还产生了交联反应, 凝胶含量随剂量的增大逐渐减少, 但超过 750kGy 时凝胶含量又开始增大。因为在 F2311 中的三氟氯乙烯链段是以辐射降解反应为主, 偏氟乙烯链段发生交联的程度相对较高^[4-5]。因此, 低于 750kGy 时主要由三氟氯乙烯链段发生降解, >750kGy 时偏氟乙烯链段的交联比例逐渐增大。因此, 凝胶含量出现最低值后又升高。3 种气氛中变化规律相似, 相同剂量时在空气中的凝胶的生成量少于真空和氮气中的生成量。

2.2 吸收剂量和气氛对拉伸性能的影响

F2311 受辐照后降解产生的气体^[2]将导致样品表面出现许多气孔, 同时产生许多分子量较小的链段, 这些因素都会使 F2311 的拉伸性能减弱, 不同气氛下 F2311 随剂量变化的拉伸性能试验变化趋势见图 1。剂量增大时 3 种气氛中的抗拉强度和断裂伸长率都迅速减弱, 在 750kGy 以后减弱缓慢。虽然剂量超过 750kGy 后凝胶含量有所增加, 但降解后气孔的产生使得样品发泡, 破坏严重, 力学性能不能回升。在真空、空气、氮气条件下, 剂量为 50kGy 时抗拉强度分别下降了 32%、62%、19%, 断裂伸长率分别下降了 54%、61%、49%, 当剂量达到 750kGy 时, 抗拉强度分别下降了 79%、81%、80%, 断裂伸长率分别下降了 84%、89%、81%。此外, 剂量相同时, 在空气气氛中的抗拉强度和断裂伸长率都比在真空和氮气气氛中的小, 氮

气中比空气中稍大一些，这与前面的分子量和凝胶含量的变化规律一致。

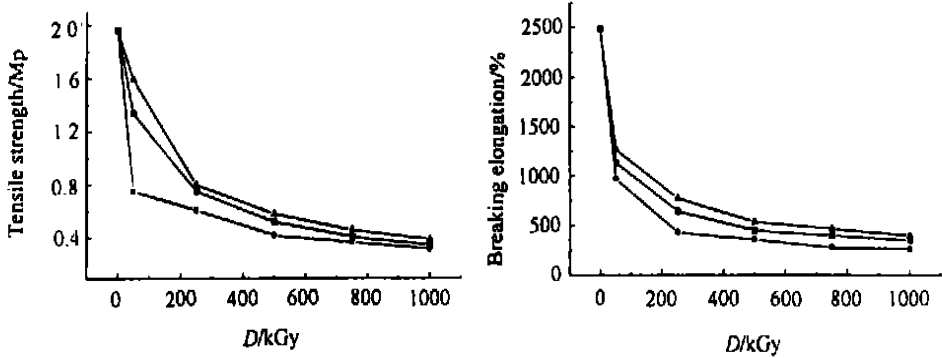


Fig.1 The changes of tensile strength and breaking elongation of F2311 with the dose
■ In vacuum, ● In air, ▲ In nitrogen

2.3 F2311 的动态力学性能与吸收剂量和气氛的关系

F2311 样品辐照前后的损耗因子 $\text{tg } \delta - T_g$ 曲线和贮存模量 $E' - T_g$ 曲线的试验结果分别见图 2 和图 3。我们从损耗因子曲线考察了玻璃化温度的变化, 氟橡胶的辐射交联和降解对其玻璃化温度都有影响, 降解将使分子链段变短, 链段运动容易发生, 使玻璃化温度降低, 而交联

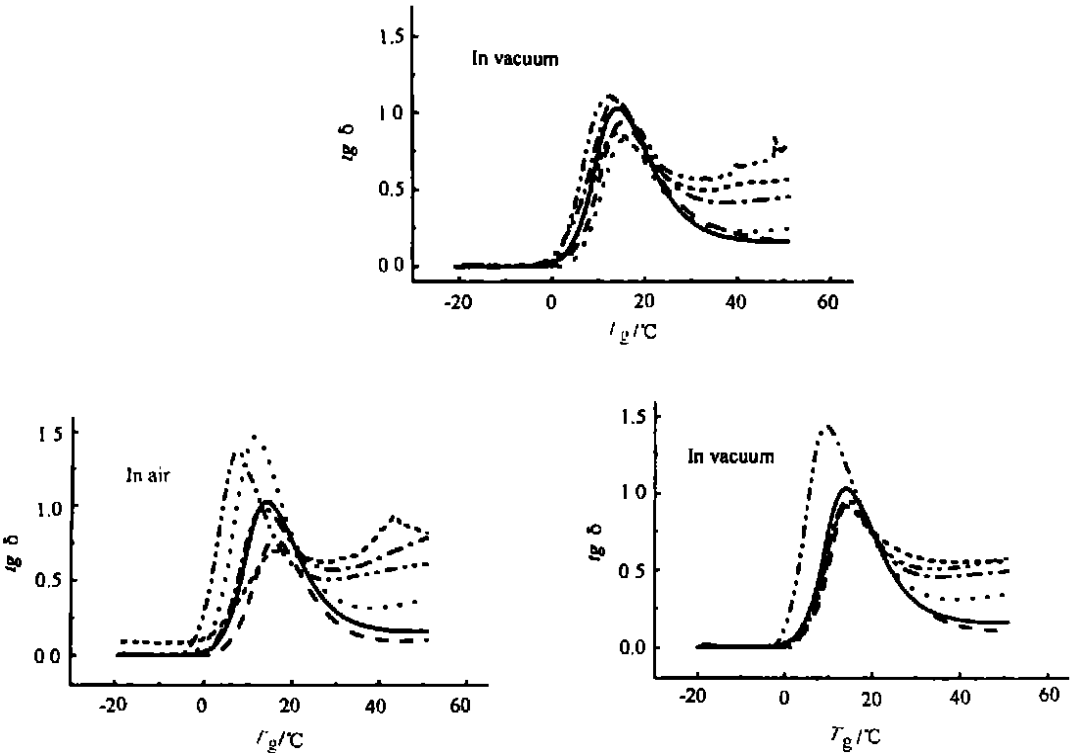


Fig.2 The dependence $\text{tg } \delta$ on dose for F2311
— 0kGy, --- 50kGy, ... 250kGy, —•— 500kGy, —••— 750kGy, --- 1000kGy

限制了链段的运动使玻璃化温度升高。将图 2 得到的玻璃化温度 T_g 归纳入表 2。样品未辐照时的 T_g 低于 50kGy 时的 T_g , 这是因为辐照后辐射交联反应生成了凝胶的缘故。在 3 种不同气氛中从 50—750kGy 范围, 随着剂量增大 T_g 都降低, 在 750kGy 时降解程度最大, 凝胶含量最低, 短的链段较多, 链段运动容易因而使 T_g 最低, 超过 750kGy 时凝胶含量增大链段的运动困难使 T_g 又升高。这也是因为 750kGy 时三氟氯乙烯链段的降解程度达到最大, 750kGy 以后偏氟乙烯链段的交联作用变得较明显, 使得 T_g 又升高。

从表 2 可以看出, 剂量较低时气氛对 T_g 的影响不明显, 在 250—750kGy 范围内空气气氛中的 T_g 小于真空和氮气气氛中的 T_g 。

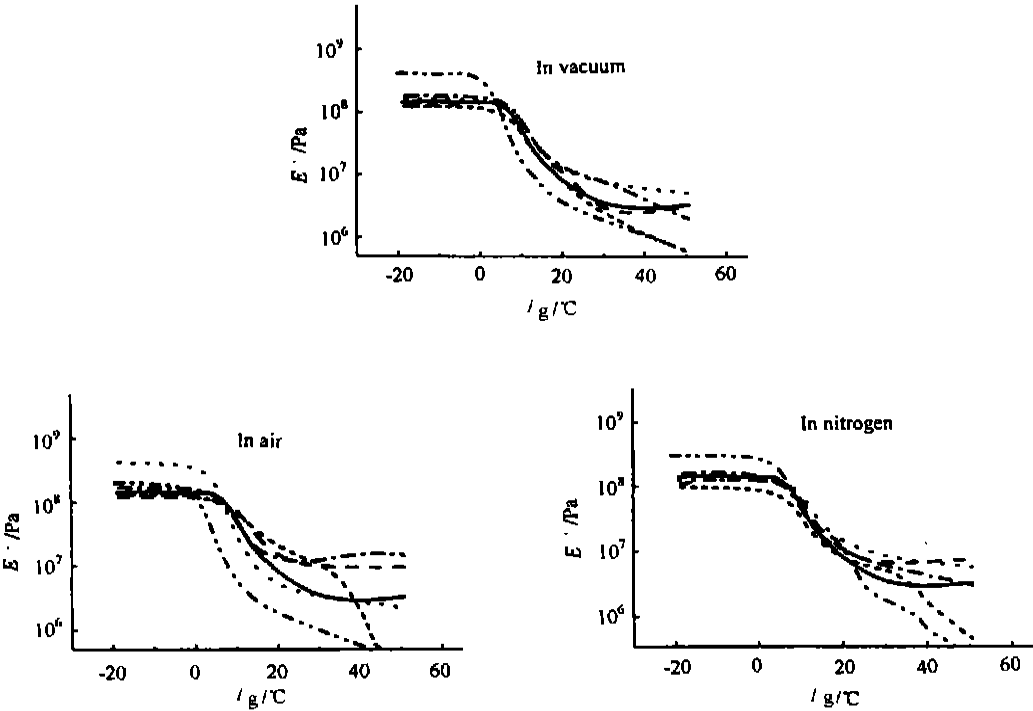


Fig.3 The variation of modulus of F2311 on dose
— 0kGy, — — 50kGy, ... 250kGy, — • — 500kGy, — • • — 750kGy, --- 1000kGy

Tab.2 T_g of F2311 after irradiation

Dose /kGy	$T_g/^\circ\text{C}$		
	In vacuum	In air	In nitrogen
0	13.97	13.97	13.97
50	15.03	15.72	15.20
250	14.61	11.16	15.60
500	14.36	13.46	13.42
750	9.44	7.27	12.56
1000	14.37	17.12	14.00

贮存模量 E' 反映材料受外力作用时由于弹性形变而贮存的能量。氟橡胶 F2311 是一种热缩性弹性体, 其贮存模量不是太大。当 F2311 经过辐射作用发生交联和降解反应时, 其贮

存模量也会相应发生变化。如经过 50kGy 剂量辐照时发生交联的比例较大,贮存模量比未辐照时大,随着剂量的增大降解程度也增大,凝胶含量减小,短分子链段增多,分子运动容易,贮存模量逐渐减小,有的小于未辐照的 F2311,当达到 750kGy 时贮存模量最低,但在 1000kGy 剂量时凝胶含量增大使贮存模量又升高。从图 3 可以看出,在温度较低如 5℃ 以下时,链段运动都比较困难,表现出来模量差别都不是太大,规律性也不是太明显,但超过 5℃ 后就符合随剂量增大先降低后又升高,在 750kGy 时最低的规律。

2.4 吸收剂量和气氛对 F2311 的化学结构的影响

对氟橡胶 F2311 在 3 种气氛中辐照前后的样品进行了红外光谱分析(如图 4(1)、(2)、(3)),可以看出 F2311 的红外光谱特征伸缩振动峰 $1158\text{cm}^{-1}(\text{CF}_2)$ 、 $1260\text{cm}^{-1}(\text{CF})$ 、 $959\text{cm}^{-1}(\text{CF}-\text{Cl})$ 的变化情况,辐照前后这些峰都存在,但在 3 种气氛中峰的强度随剂量增大而逐渐减弱,即剂量增大降解程度增大。3 种气氛下 F2311 中 CH_2 的两峰(1427cm^{-1} 和 1394cm^{-1})随剂量增大也逐渐减弱。

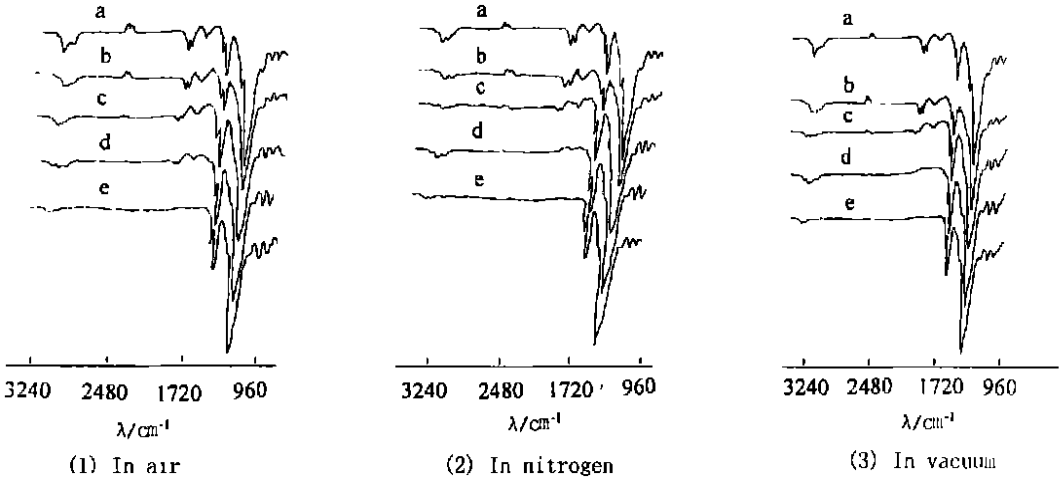


Fig.4 IR Spectrum of F2311 after and before irradiation
a 1000kGy, b 500kGy, c 250kGy, d 50kGy, e 0kGy

在 3 种气氛中当剂量在 50kGy 以上时出现了 1600cm^{-1} 峰,是 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 峰, 3024cm^{-1} 为 $=\text{CH}-$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰。此外, 1724cm^{-1} 峰为 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 基团,辐照后 F2311 外观明显变为褐色可能与这些双键的形成有关。从图 4 可以看出, 1600cm^{-1} 、 3024cm^{-1} 、 1724cm^{-1} 峰都随剂量的增大而增强,说明剂量高时降解程度增强,产生的双键增多。但是在空气中, $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 峰都比在真空和氮气气氛中的强。

1760cm^{-1} 峰是产生的一 $\text{C}=\text{O}$ 基团的特征峰,剂量高时该峰增强,在空气气氛中因为大量氧气的存在有利于 $-\text{C}=\text{O}$ 基团的形成。在真空和氮气气氛中可能有微量的 O_2 , 故也有一 $\text{C}=\text{O}$ 基团的生成。 2340cm^{-1} 、 2350cm^{-1} 两峰为 CO_2 的特征峰,这是降解产生的包覆在样品中的 CO_2 。当剂量增加时此两峰增强,这也说明剂量增加降解增强。在空气中此两峰也比在真空和氮气气氛中强。

从上述分析可知,在 3 种气氛中 F2311 降解后的红外光谱图相似,都产生了不饱和的一 $\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 基团,一 $\text{C}=\text{O}$ 基团和 CO_2 。只是这些基团的峰强度不同。

2.5 吸收剂量和气氛对 F2311 微观形貌的影响

F2311 样品辐照后形貌发生了明显的变化,如产生皱褶、气孔,颜色变为黄色至深褐色。图 5 为 F2311 在 3 种气氛中经 250kGy 和 1000kGy 的 γ 射线辐照后的扫描电镜图。从图 5 可见,250kGy 剂量辐照后的样品都有气孔产生,其中氮气气氛变化较小,气孔较少,表面有凹凸,真空气氛变化较大,气孔较多,表面有明显的破坏,空气气氛变化最大,有明显的发泡,表面破坏比较严重。而经 1000kGy 剂量辐照后样品都明显发泡,表面破坏严重。说明剂量增大时微观形貌产生了严重形变,降解程度增大,这和前面的结论一致。

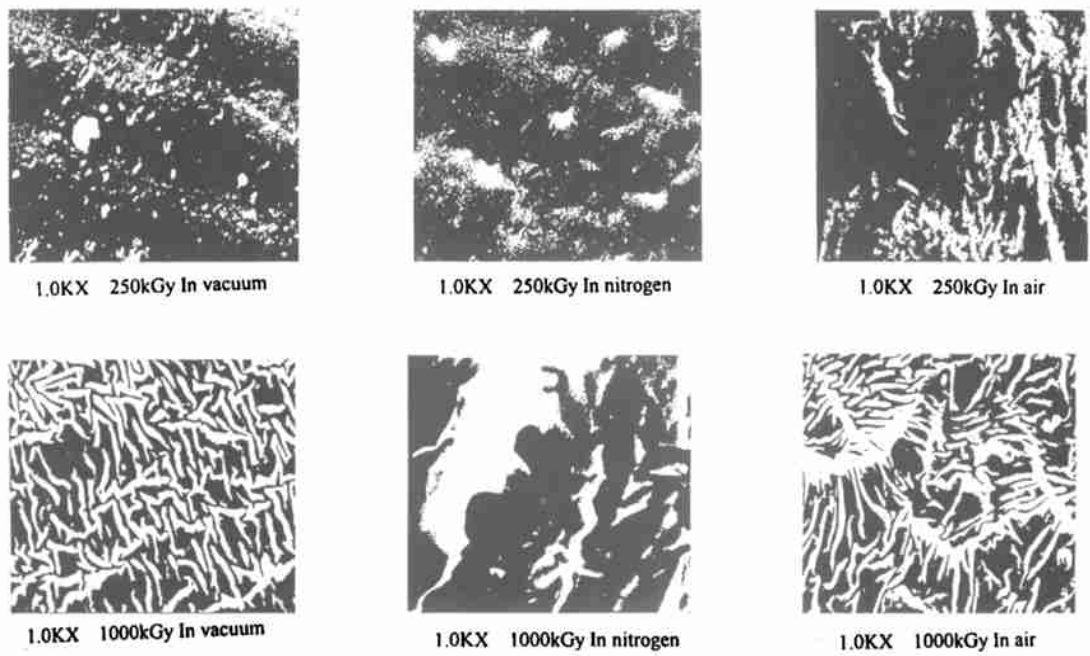
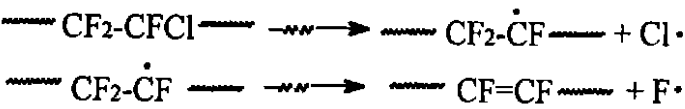


Fig.5 SEM of F2311 after and before irradiation

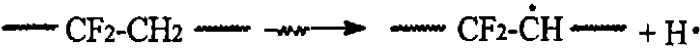
2.6 辐射降解过程推测

我们曾经分析过 F23 系列辐射降解气体产物^[2],探讨过气体产生的机理。再结合样品的红外光谱结构分析,推测 F2311 辐射降解后的不饱和基团及 CO₂ 的产生过程如下:

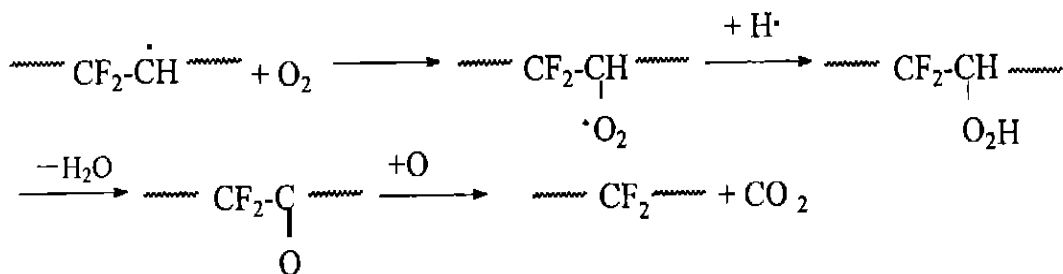
-CF=CF- 的生成



-CF=CH- 的生成



当有氧气存在时会产生 CO₂



3 结论

(1) 氟橡胶 F2311 在真空、空气、氮气 3 种气氛中经 50—1000kGy 的 γ 射线辐照后发生了辐射交联与降解反应, 产生 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 等不饱和基团, 氧气有利于降解后生成 $-\text{C}=\text{O}$ 基团。随剂量的增大降解程度增强, 分子量降低, 凝胶含量减少, 当剂量达到 750kGy 时辐射降解程度最大, 剂量再增大其凝胶含量又升高。(2) 氟橡胶 F2311 在 3 种气氛中辐照后抗拉强度、断裂伸长率随剂量增大而减弱; 玻璃化温度随剂量的增大先降低, 随后又升高, 到 750kGy 时最低。(3) 从各项性能变化看出, 气氛对 F2311 辐照有一定程度的影响, 空气的存在将促进其降解反应的发生, 真空和氮气气氛有一定的抑制作用。

参 考 文 献

- 1 Robert H. Rubber Age, 1957, **81**(6):971—980
- 2 罗世凯, 傅依备, 罗顺火等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(4):254—258
LUO S K, FU Y B, LUO S H *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2001, **19**(4):254—258
- 3 罗世凯, 钟志京, 傅依备等. 材料导报, 2001, **15**(4):67—69
LUO S K, ZHONG Z J, FU Y B *et al.* Materials Review, 2001, **15**(4):67—69
- 4 LEO A. 奥尔, 氟聚合物. 北京: 化学工业出版社, 1978, 303—350
LEO A. Wall, Fluoropolymers, Beijing: Chemistry Industry Press, 1978, 303—350
- 5 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, 3rd edn, New York: Wiley-Interscience, 1989, 387—394

INFLUENCE OF γ RAY IRRADIATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF FLUORORUBBER F2311

LUO Shikai¹ FU Yibei² LUO Shunhuo¹ LONG Xinping¹ HUANG Yigan¹

¹ (Material Institute of Chemistry and Engineering CAEP, Mianyang 621900)

² (CAEP Mianyang 621900)

ABSTRACT After irradiation of F2311 by γ ray (50—1000kGy) in vacuum, nitrogen and air, its average molecular weight, tensile strength and breaking elongation decreased as irradiation dose increased. But the gel fraction at first decreased and then increased with the increment of dose. on the dose of 750kGy the minimum value has been obtained. The changes of glass transition temperature and modulus are similar to that of the gel fraction. The IR analysis of sample indicated the formation of $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{FC}=\text{CF}-$ and $-\text{C}=\text{O}$ groups. Microstructures for irradiated samples were studied by SEM. Results showed that air promoted the irradiation degradation of F2311 and nitrogen inhibited that of it in a certain extent.

KEYWORDS Fluororubber F2311, γ ray, Radiation degradation

CLC TQ316