

甲基乙烯基硅橡胶泡沫的辐射效应

黄 玮¹ 傅依备¹ 王朝阳² 许云书¹ 邢丕峰¹ 王和义¹

¹中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

²(中国工程物理研究院八所 绵阳 621900)

摘要 研究了室温下空气、真空或惰性气氛中⁶⁰Co γ 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、扫描电镜、裂解色谱—质谱联用仪以及热失重分析仪等,对辐照前后的样品进行了分析。同时,使用色质联用仪对辐照后产生的气体进行了分析,并且测定了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2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, 压缩性能, 应力松弛率, 辐射效应

中图分类号 O644.2, TQ316

硅橡胶具有耐低温、耐老化、耐气候和优良的电绝缘性能等优点^[1],因此在航空、航天、电子、电气、兵器等领域中广泛地用作电线电缆材料、封装材料、垫层材料等。关于硅橡胶受 γ 射线辐照的文献早已出现^[2],但只对几种硅橡胶的耐辐射能力进行了对比和评价,测定了它们耐辐射的大致剂量范围。80年代以来,美、日、德等国家对辐照场中使用的硅橡胶有较多的研究^[3-5],集中于探讨不同辐射源以及剂量率对硅橡胶等材料的影响,有关材料损伤和微观结构的规律没有涉及。梁恕湘等^[6]研究过 γ 辐射硅橡胶对其结构—流变性能的影响,目的是为了获得特定结构和指定性能的产品。北京大学技术物理系和重离子物理研究所^[7]使用 Si^+ 和 F^+ 轰击医用硅橡胶等材料研究它们的氧化行为。经离子注入法处理后的聚合物表面其氧浓度增加了,另外还发现高线能密度辐照(离子注入)和低线能密度辐照(γ 射线辐照或电子束辐照)样品的结果不同,主要表现为产生的自由基种类不同。对于开孔型的硅橡胶泡沫,本院结构力学研究所用中子辐照样品作过一些零星研究^[8],但较为系统、全面的工作目前还未见文献报道。本工作采用⁶⁰Co γ 射线辐照柔性开孔甲基乙烯基硅橡胶泡沫材料,将辐照后的样品及气体产物进行综合分析,探讨该材料在辐照前后结构与性能之间的内在联系。

1 材料和方法

1.1 材料

所用甲基乙烯基硅橡胶泡沫由本院结构力学研究所提供。基本配方为:硅橡胶 100;气相法白碳黑 51;氧化锌 5;三氧化二铁 1;硫化剂 1;成孔剂(分析纯尿素及球形无机试剂) 230。采用填料溶析成孔法,经塑炼、混炼、硫化、后硫化等工序制得。在材料预硫化后,用溶剂处理、去掉成孔剂,形成泡孔。将溶析成孔后试样经自然干燥去除残存溶剂,再进行后硫化。

中国工程物理研究院重点基金(1999Z0503)资助

第一作者:黄玮,女,1971年出生,1997年毕业于中国工程物理研究院,工程师,核辐射与材料专业

收稿日期:初稿 2000—10—24, 修回 2000—12—04

1.2 辐照

$2.22\times10^{15}\text{Bq }^{60}\text{Co}$ γ 源(四川科学城钴源辐照有限公司),剂量率 $131\text{--}137\text{Gy}/\text{min}$., 用重铬酸银剂量计测定辐射剂量。

1.3 实验方法

将样品置于特制的安瓿瓶(带有气体取样支管)中,抽至真空(真空度为 1.2Pa)后封口制成真空气氛辐照样;抽至真空(同前)再通入 26.6kPa 惰性气体(高纯氮气)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) 用 S-250MK3 型扫描电镜(SEM)分析硅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,分析硅泡沫材料的泡孔大小及分布均匀性。(2) 傅立叶红外光谱仪(FTIR)为 Perkin Elmer 公司的 SYSTEM2000 FTIR,测定的波谱数范围为 $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$,扫描速度为 $0.5\text{cm}/\text{s}$,扫描次数为 100 次,分辨率为 4cm^{-1} 。(3) 在氮气气氛中用 Perkin-Elmer 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°C 的质量损失率情况。升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。(4) 采用气相色谱(惠普公司 HP6890 型)和质谱(Finnigan MAT98 B-E)联用仪,使用 70eV EI 电离,裂解器为 CDS2000 型。(5) 压缩性能测试按标准 GB/T7757-93、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,取第 3 次测试数据的平均值作为测试结果,加载速率为 $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,变形值由均衡引伸计测量,所有数据由微机自动采集。(6) 使用 CSS-237 电子蠕变松弛试验机测定样品的应力松弛,实验温度为 25°C ,相对湿度为 55% 。

2 结果和讨论

2.1 辐照前后硅泡沫材料的泡孔变化

图 1 为不同剂量下样品辐照后其剖面的微观形貌图。从图 1 可以看到,泡孔的大小及其分布是随机的,但在较高剂量辐照后,样品遭到了不同程度的破坏,表现为泡孔增大、孔壁的完整性减小。将未辐照样和辐照样进行孔径大小的测定,结果未辐照样平均孔径为 $4.6\mu\text{m}$,辐照样($1\times10^6\text{Gy}$)的平均孔径为 $7.0\mu\text{m}$ 。

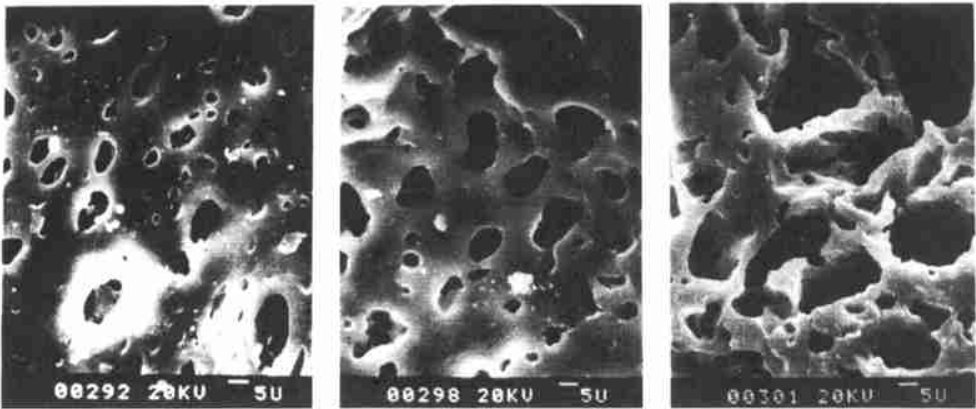


Fig.1 SEM of samples

Left Unirradiated sample, Median Irradiated sample ($4\times10^5\text{Gy}$), Right Irradiated sample ($1\times10^6\text{Gy}$)
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

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。谱图上各峰的位置无太大的差别, 但谱峰的相对强度有变化。波数 2963cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰, 由 $\text{C}-\text{H}$ 拉伸振动引起。 1260cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 峰, 1100cm^{-1} 、 1020cm^{-1} 和 800cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}$ 的特征吸收峰, 其中 800cm^{-1} 峰还叠加有 $\text{C}-\text{H}$ 键的非平面摇摆振动吸收峰。由于 2963cm^{-1} 峰是侧链基团上甲基 CH_3 拉伸振动产生的, 在辐照前后, 它的位置、强度几乎不受影响, 因此, 选用 2963cm^{-1} 的峰高作基准。图 3 是不同剂量下辐照后样品的峰高比(以 1020cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{O}$ 峰作为研究对象)随剂量的变化关系。从图 3 可以看到, 空气中样品的辐照情形与真空和惰性气氛中的差别较大。在空气中, $\text{Si}-\text{O}$ 峰高比一直呈下降趋势, 这是由于空气中有氧气干扰所致; 在真空和惰性气氛中 $\text{Si}-\text{O}$ 的峰高比先是增大、后来降低。

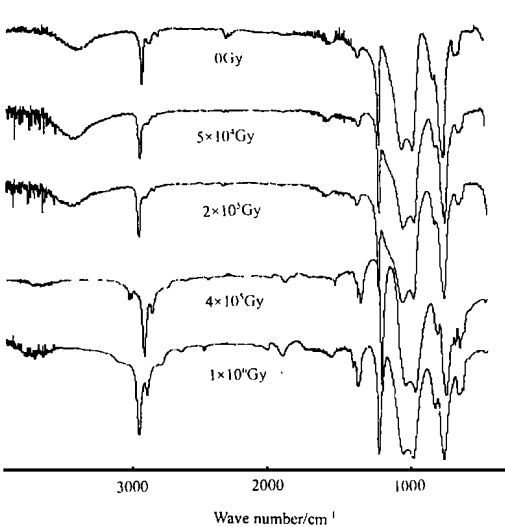


Fig. 2 FTIR of samples after and before irradiation
In air, at room temperature

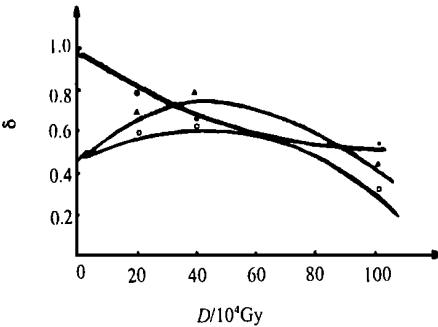


Fig. 3 The Si - O peak height ratio (δ) of samples irradiated in different atmospheres at room temperature
● In air, ▲ In inert gas, ○ In vacuum

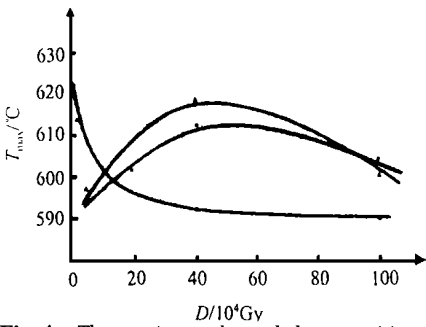


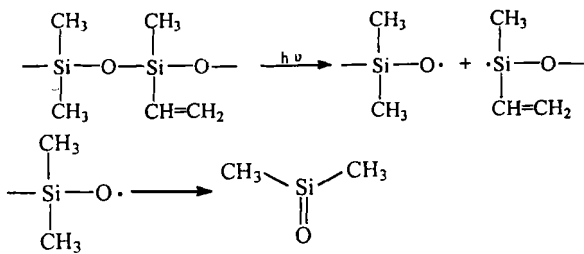
Fig. 4 The maximum thermal decomposition temperature($T_{\max}$) of samples after irradiation as a function of the dose
● In air, ▲ In inert gas, ○ In vacuum

2.3 辐照前后样品的热分析

利用热失重分析(TG)分析, 可以了解硅泡沫样品在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分解温度 ($T_{\max}$) 进行讨论。图 4 是样品在不同气氛中辐照后的 $T_{\max}$ 随剂量的变化关系。从图 4 可见, 随着剂量的增大, 空气中样品的最大分解温度逐渐降低, 约在 $4 \times 10^5\text{Gy}$ 后 $T_{\max}$ 趋于稳定。原因可归结为氧气与样品辐照时产生的自由基相结合而加速了样品的降解。在低剂量时产生的自由基不足以完全消耗掉吸附氧, 氧的影响显著, 使得样品的最大热分解温度有所下降。但当增大剂量以清除泡孔中的吸附氧时, 在清除到达极限以后, 样品中氧的作用也就到了极限, 表现为在高剂量时曲线出现了平台。然而, 在真空和惰性气氛中的辐照实验结果与空气中的迥然不同, 随着剂量的增大, 起初 $T_{\max}$ 也随之升高, 样品的热稳定性有所提高, 但后来 $T_{\max}$ 又随剂量的增大而逐渐降低, 此时样品的热稳定性有所下降, 但仍然比相同剂量下在空气中辐照过的样品的热稳定性高。

2.4 辐照材料气体产物与反应机理

通过 TG 分析了样品在辐照前以及不同剂量辐照后的最大热损失率所需温度, 确定 600℃ 为裂解色谱中的裂解温度。将样品置于色谱联用仪 (GC/MS) 中, 10min 后升温至 600℃。分析样品裂解后的气态物质, 发现热裂解的气体产物在质谱的低段与辐射分解的气体产物相同, 都有 H_2 (m/z : 2.1, 1.1)、 CH_4 (m/z : 16.2, 15.2, 14.2) 和 $\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ (m/z : 73.3, 57.3) 等峰出现 (详见图 5)。这说明辐射导致的裂解机制与热裂解机制有一些相同之处 (热裂解在质谱高段还有其他峰), 即它们都首先攻击化学长链上的弱点 (如低键能位置、支链位置等)。根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 $\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ 的可能形成机理为



Tab.1 The relationship between the stress relaxation ratio (%) of samples irradiated in different atmospheres and doses

Atmosphere	Absorbed dose/ $\times 10^4$ Gy			
	0	20	40	100
Air	27.9	26.7	10.7	9.94
Vacuum	27.9	19.9	9.0	17.0
Inert gas	27.9	12.2	15.0	16.1

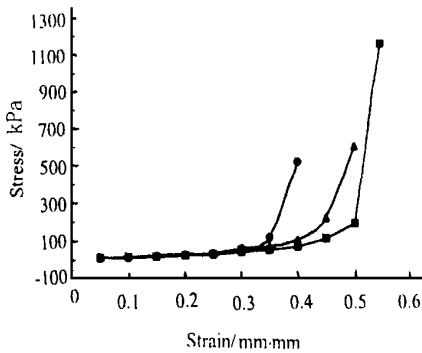


Fig.6 The compression stress – strain curve of samples irradiated in air at different doses
■ 0Gy, ▲ 2×10^5 Gy, ● 1×10^6 Gy

3 结 论

- (1) 辐照以后硅泡沫材料的 SEM 图象显示, 泡孔壁受到不同程度损坏, 其平均孔径随剂量的增大进一步增大。
- (2) 在给定 γ 剂量率和剂量范围硅橡胶同时发生交联和裂解反应, 随剂量的增加两种反应的主次发生变化。辐射反应气体产物以低分子量的 H_2 、 CH_4 和 CH_3SiOCH_3 等为主。
- (3) GC/MS 分析表明, 硅泡沫经 $600^{\circ}C$ 热裂解和 γ 辐照裂解两者气体产物在质谱的分子离子峰低段完全相同, 由此可认为其裂解机制相似。
- (4) 在不同 γ 辐照剂量作用下样品的 FTIR 谱中 Si—O 峰高比随剂量变化的规律在不同气氛中不同。在空气中, Si—O 峰高比随剂量增大一直呈下降趋势, 而在真空和惰性气氛中出现最大值后降低, 这是空气中氧参与反应所致。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其热稳定性却随剂量的增大而增大、进而降低。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。
- (5) 在剂量 $< 2 \times 10^5$ Gy 时, 样品以辐射交联为主, 超过该值时样品逐渐转变为以辐射降解为主。相应地硅泡沫的力学性能从优化转为劣化的过程。

参 考 文 献

1 雷燕, 吴峰, 陆丹等. 实用化工材料手册. 广州: 广东科技出版社, 1994, **5**, 127—128
LEI Y, WU F, LU D *et al.* Handbook of Practical Materials of Chemistry and Engineering, Guangzhou: Guangdong Press of Science and Technology, 1994, **5**, 127—128

2 Robert H, Rubber Age, 1957, **81**(6): 461—470

3 Seguchi T, Hashimoto S, Arakawa K *et al.* Radiat Phys Chem, 1981, **17**(2): 195—201

4 Gillen K T, Clough R L, Polym Prep, 1990, **31**(2): 387—341

5 Hanisch F, Maier P, Okada S *et al.* Radiat Phys Chem, 1987, **30**(1): 1—9

(C)1994-2025 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- 6 梁恕湘,周式毅,佟世维.有机硅材料及应用,1995,(3):11—13
LIANG S X,ZHOU S Y,TONG S W. Org Silicone Mater Their Appl,1995,(3):11—13
- 7 WANG R Y, HA H F, WANG Y Y *et al.* Radiat Phys Chem, 1998, **52**(2):251—256
- 8 胡文军,张凯,陈晓丽等.橡胶工业,1996,**46**(5):266—268
HU W J, ZHANG K, CHEN X L *et al.* Rub Ind, 1996, **46**(5):266—268

THE RADIATION EFFECTS ON POLYMETHYL VINYL SILOXANE FOAM

HUANG Wei FU Yibei WANG Chaoyang XU Yunshu XING Peifeng WANG Heyi
(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP Mianyang 621900*)

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

KEYWORDS Polymethyl vinyl siloxane foam, Compression property, Stress relaxation ratio, Radiation effects

CLC O644.2, TQ316