

中子辐照对硅橡胶泡沫材料性能的影响

胡文军 张 凯 陈晓丽 郭积华

(中国工程物理研究院结构力学研究所, 成都 610003)

摘要 研究了中子辐照对化学交联剂交联的开孔硅橡胶泡沫材料压缩及拉伸性能的影响, 简要分析了中子辐照后材料性能发生变化的原因。研究结果表明, 化学交联剂交联硅橡胶泡沫材料经中子辐照后, 可发生二次交联, 使硅橡胶泡沫材料的表观密度、凝胶质量分数、拉伸强度和扯断伸长率增大, 而对压缩性能的影响较小; 硅橡胶泡沫材料中子辐照前后的热重分析曲线存在明显的差异, 但热降解速度无显著变化, 只是中子辐照后, 材料的分解温度升高, 加热质量损失率增大。

关键词 硅橡胶泡沫材料, 中子, 辐照, 力学性能

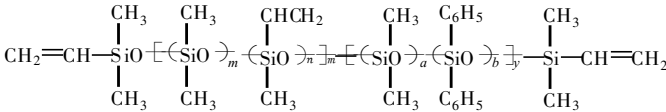
有机材料经辐照后其密度、硬度、溶解性和力学性能都会发生很大的变化, 不同的有机材料承受辐照的能力不同。Chandra R 和 Subhash V^[1] 研究发现 IIR 在 γ -射线辐照后其拉伸强度和密度发生改变; Rudie 对多种有机材料受辐射时的性能变化进行了综述, 指出室温硫化硅橡胶(牌号为 RTV 29408)受到大约 1×10^{-4} Gy 的辐照剂量时, 材料变硬, 其拉伸强度、扯断伸长率、弹性模量、剪切强度随辐照剂量的不同也发生相应的变化; 国内对辐照交联研究较多, 讨论了石油发酵尼龙^[2]、聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚对苯二甲酸丁二醇酯的紫外光辐照交联^[3], PVC 辐照交联的凝胶生成动力学及玻璃化温度与辐照剂量的关系^[4], 乙烯基质量分数对硅橡胶辐照交联的影响^[5, 6], 用⁶⁰Co

γ -射线辐照制备高强度的硅橡胶^[7]等, 但对化学交联剂交联的开孔硅橡胶泡沫材料的辐照效应未见文献报道。本试验对化学交联剂交联一定程度的硅橡胶泡沫材料经中子辐照是否会使之产生附加的化学交联以及此种效应对硅橡胶泡沫材料力学性能及热稳定性的影响进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

硅橡胶: 嵌段共聚硅氧烷生胶, 其中甲基乙烯基硅氧烷链节质量分数为 2.4×10^{-3} , 二苯基硅氧烷链节质量分数为 0.056 (核磁共振法), 重均相对分子质量为 7.6×10^5 , 化学结构为:



式中 a, b, m, n, x 和 y 为常数, 山东大学提供; 气相法白炭黑, 牌号为 T-40, 德国 Wacker 公司产品; 2, 5-二甲基-3, 5-双叔丁基过氧基己烷(硫化剂 DBPMH), 市售; 成孔剂: 可溶性惰性无机填料, 自制。

1.2 基本配方

基本配方为: 硅橡胶 100; 气相法白炭黑 51; 氧化锌 5; 三氧化二铁 1; 硫化剂 DBPMH 1; 成孔剂 230。

1.3 试样制备

将硅橡胶在 S(K)-160A 型开炼机经塑炼及混炼后, 添加成孔剂混炼均匀。将胶料置于模具中在平板硫化机上进行硫化(硫化条件为 $110^\circ\text{C} \times 150\text{ min}$), 硫化后洗涤除去成孔剂, 干燥后于 200°C 下进行热空气后硫化 18 h, 得到硅橡胶泡沫材料。

1.4 辐照

辐照源为中子, 于空气环境中在 CFBR-II 型反应堆上进行辐照。试样(尺寸根据试验需要确定)均匀放置在反应堆周围, 辐射时间约为 120 min, 中子注入剂量为 1.56×10^{14} 个 $\cdot \text{cm}^{-2}$,

作者简介 胡文军, 男, 31 岁。工程师。1989 年毕业于四川师范大学化学系。现主要从事高分子材料研究工作。曾获部委级奖 2 项, 发表文章数篇。

中子平均能量为 1.23 MeV。

1.5 性能测试

1.5.1 凝胶质量分数的测定

硅橡胶泡沫试样烘干至质量恒定 (W_0), 然后置于脂肪抽提器中用甲苯抽提 24 h 后, 于真空干燥箱中抽气干燥至质量 W_1 , 由下式计算得到凝胶的质量分数:

$$g = \frac{W_1 - W_2}{W_0 - W_2} \tag{1}$$

式中 g ——凝胶的质量分数;
 W_2 ——填料质量。

1.5.2 密度的测定

按照下式计算密度:

$$\rho = W / V \tag{2}$$

式中 ρ ——材料密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;
 W ——试样质量, Mg ;
 V ——试样体积, m^3 。

1.5.3 压缩性能的测试

按标准 GB/T 7757—93 在室温下用 Instron 1196 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。

1.5.4 拉伸性能的测试

按标准 GB 10654—89 在 Instron 1196 万能材料试验机进行测定, 拉伸速率为 $5.0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

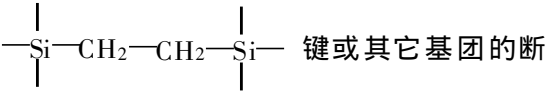
1.5.5 热分析

在氮气气氛中用 Perkin-Elmer 公司 TGA7 型热分析仪测试中子辐照前后硅橡胶泡沫材料在室温到 750°C 的质量损失情况。升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 辐照对密度和凝胶质量分数的影响

由于有机材料在受到中子辐照时, 要发生分解或交联反应, 从而导致材料的密度和凝胶质量分数发生变化。硅橡胶属于辐照交联型有机材料^[8], 用硫化剂 DBPMH 硫化的硅橡胶泡沫材料, 由于只有 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 键存在, 经中子辐照后, 侧链上的 $-\text{CH}_3$ 键会被中子引发产生新的自由基, 发生二次交联或引起



裂, 从而导致硅橡胶泡沫材料的密度和凝胶质量分数发生变化。其结果见表 1。

从表 1 可知, 经中子辐照后的硅橡胶泡沫材料的密度和凝胶质量分数略有增大, 显然, 这是由于中子辐照引起化学交联剂交联硅橡胶泡沫材料中侧链上的 $-\text{CH}_3$ 键发生二次交联, 使材料的交联密度增大。

表 1 辐照对硅橡胶泡沫材料密度和凝胶质量分数的影响

性 能	辐照前	辐照后
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.446	0.456
凝胶质量分数	0.972 4	0.983 8

2.2 辐照对压缩性能的影响

对于开孔结构的硅橡胶泡沫材料, 其压缩性能受到孔隙率的影响较大^[9], 因此, 硅橡胶泡沫材料的密度增大时会引起孔隙率的减小, 从而引起压缩应力-应变曲线的“平坦”区域缩小(见图 1)。

从图 1 可知, 由于中子辐照引起化学交联剂交联的硅橡胶泡沫材料产生二次交联, 使硅橡胶泡沫材料孔隙率发生较小的变化, 从而导致其在辐照前后的压缩应力-应变曲线比较接近。

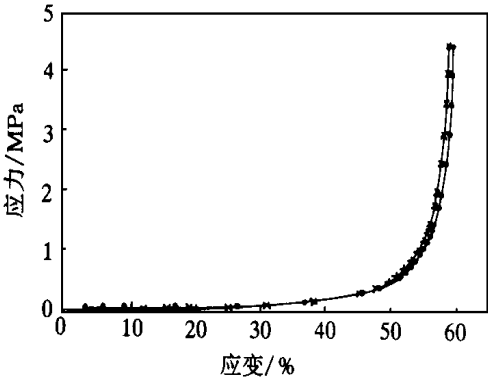


图 1 辐照前后硅橡胶泡沫材料的压缩应力-应变曲线

●—辐照前; ×—辐照后

2.3 辐照对拉伸性能的影响

表 2 所示为辐照前后硅橡胶泡沫材料的拉伸性能。由于开孔硅橡胶泡沫材料的泡沫大小不均匀, 泡孔的形状也不规则, 容易造成应力集中, 拉伸强度较低, 扯断伸长率较小^[9]。由表 2

可知,经中子辐照后,拉伸强度和扯断伸长率均有明显的提高。这说明化学交联剂交联的硅橡胶泡沫材料经中子辐照发生二次交联后,使部分应力集中点被消除,交联网络更完整,从而提高了拉伸强度和扯断伸长率。

表 2 辐照前后硅橡胶泡沫材料拉伸性能对比

性 能	辐照前	辐照后
拉伸强度/MPa	0.717	0.722
扯断伸长率/%	123.9	171.7

2.4 辐照前后硅橡胶泡沫材料的热重分析

辐照前后硅橡胶泡沫材料的加热质量损失情况见表 3 和图 2。由表 3 可知,辐照后的硅橡胶泡沫材料分解温度升高,由室温加热至 750℃时,质量损失率增大。由图 2 的热重分析(TG)曲线可知,在温度低于 570℃时,中子辐照前后,经化学交联的硅橡胶泡沫材料的质量损失率的变化速率不明显,但温度高于 570℃后,辐照后的硅橡胶泡沫材料的质量损失率的变化速率加快,这种现象可能是由于中子辐照后,经中子活化的金属氧化物在高温下对交联的有机硅材料的热分解具有诱导作用所引起的。此外,未经辐射的硅橡胶泡沫材料的微分热重分析(DTG)曲线在 570℃附近有一个拐点,此点为—CH₃键的分解温度(575℃),而经中子辐照后的硅橡胶泡沫材料的 DTG 曲线呈光滑曲线,说明经中子辐射后—CH₃键产生二次交联,使材料加热质量损失率减小,但由于金属氧化物诱导作用对辐照后硅橡胶泡沫材料的加热质量损失率的影响大于一CH₃键二次交联的影响,故硅橡胶泡沫材料辐照后的加热质量损失率的变化速率大于辐照前的加热质量损失率的变化速率。

表 3 硅橡胶泡沫材料辐照前后的热分析对比

项 目	辐照前	辐照后
分解温度/℃	492.67	496.76
由室温升至 750℃时的 质量损失率/%	41.40	46.06

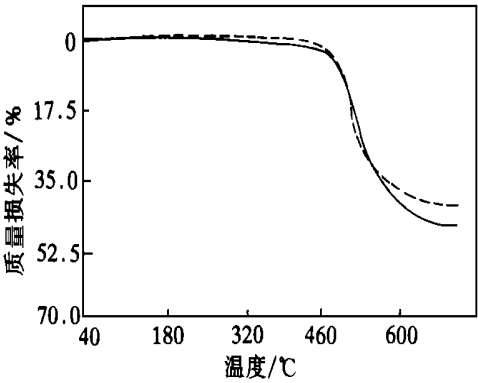


图 2 辐照前后硅橡胶泡沫材料的 TG 曲线
--辐照前; —辐照后

3 结语

辐照对硅橡胶泡沫材料性能的影响是通过改变高分子材料的交联密度来改变材料物理性能的。化学交联剂交联的开孔硅橡胶泡沫材料,经过剂量为 1.56×10^{14} 个·cm⁻² 的中子辐照后,材料的密度和凝胶的质量分数增大,分解温度升高,加热质量损失率、拉伸强度和扯断伸长率增大,但压缩性能无明显变化。

参考文献

1 Chandra R, Subhash V. Changes in physical properties and molecular structure of butyl rubber during γ -irradiation. *Polymer*, 1982, 23(11): 1 457

2 陈金周,屈凌波. PF 尼龙的辐射交联. *高分子材料科学与工程*, 1994, 10(4): 92

3 俞义珊. PET 和 PBT 的紫外光辐射交联. *高分子材料科学与工程*, 1994, 10(4): 125

4 王铭钧,殷 明,石晓燕. 聚氯乙烯辐射交联凝胶生成动力学研究. *高分子材料科学与工程*, 1989, 5(1): 74

5 罗云霞,李 平. 硅氧共聚物辐射交联中乙烯基的增强效应. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1989, 7(1): 5

6 陈欣方,唐小辉,关洪涛. 聚合物的强化辐射交联Ⅱ. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1985, 3(3): 8

7 方月娥,李希明,史天义,等. 辐射硫化高强度硅橡胶研究. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1990, 8(4): 214

8 Warrich E L. Effects of radiation on organopolysiloxane. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1955, 47(11): 2 328

9 胡文军,陈 宏,张 凯,等. 孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响. *橡胶工业*, 1998, 45(11): 647~651