

F2311 型氟橡胶辐射作用下的力学性能研究

罗世凯¹, 钟志京², 傅依备³, 郝莹¹, 罗顺火¹, 龙新平¹

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900; 3. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 研究了在真空、空气和氮气气氛条件下, γ 射线辐照剂量对 F2311 型氟橡胶相对分子质量、凝胶质量分数、拉伸强度、扯断伸长率和动态力学性能的影响。结果表明, 随 γ 射线辐照剂量的增大, F2311 型氟橡胶的平均相对分子质量、扯断伸长率和拉伸强度均减小; 凝胶质量分数先减小后增大, 在辐照剂量为 750 kGy 时降到最低点; 动态力学性能的变化规律与凝胶质量分数基本一致。

关键词: F2311 型氟橡胶; γ 射线; 辐射; 动态力学性能 拉伸性能

中图分类号: TQ316; TQ333.93 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)10-0592-04

F2311 型氟橡胶是三氟氯乙烯和偏氟乙烯的共聚物, 具有优良的化学和热稳定性, 广泛用于现代工业和国防科技领域。

国内外对氟橡胶在辐射作用下的力学性能均进行过研究^[1~3], 但对 F2311 型氟橡胶在不同气氛中 γ 射线作用下的力学性能, 尤其是动态力学性能的研究报道很少。本工作研究了在真空、空气、氮气气氛中, γ 射线辐照剂量对 F2311 型氟橡胶力学性能的影响, 现将具体情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

氟橡胶, 型号为 F2311, 晨光化工研究院二分厂产品; 其它材料均为化学常用助剂。

1.2 试样制备及试验方法

将 F2311 型氟橡胶真空烘干, 然后采用 SK-160 型开炼机制备试样, 温度为 $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$, 依据 GB 528-82 标准制成拉伸试样, 动态力学性能试样规格为 $\Phi 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。

基金项目: 中国工程物理研究院重点基金资助项目 (1999Z0503)

作者简介: 罗世凯 (1965-) 男, 四川大竹县人, 中国工程物理研究院化工材料研究所高级工程师, 硕士, 主要从事材料研究工作。

1.3 辐照

在 3 组按需要制作的玻璃管中放入试样, 第 1 组抽真空至 0.5 Pa, 第 2 组抽真空至 0.5 Pa, 然后再充入高纯度氮气至 $3.5 \times 10^4\text{ Pa}$, 第 3 组抽真空至 $7.45 \times 10^4\text{ Pa}$ (即接近大气条件)。将试管封闭, 在常温 ($22 \sim 28^\circ\text{C}$) 下用 ^{60}Co γ 射线进行辐照, 辐照剂量用重铬酸银剂量计测定。剂量率约为 $170\text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4 性能测试

(1) 拉伸性能及动态力学性能

采用英国 INSTRON 1196 电子万能试验机进行拉伸性能测试, 拉伸速率为 $5\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用美国 PE 公司产 DMA-7e 型动态力学分析仪进行动态力学性能测试, 试验频率为 1 Hz, 升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 相对分子质量

采用美国 Waters 公司产 M244 型 ALC/GPC 仪测定氟橡胶的相对分子质量, 流动相为乙酸乙酯, 流速为 $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) 凝胶质量分数

采用乙酸乙酯作溶剂抽提氟橡胶试样中的凝胶, 48 h 后将凝胶在 60°C 下真空烘干至恒质量。

设 W_0 为试样质量, W 为凝胶质量, 则凝胶质量分数 (G) 为

$$G = W / W_0$$

2 结果与讨论

2.1 辐照剂量对氟橡胶相对分子质量和凝胶质量分数的影响

氟橡胶辐照试样的数均(M_n)和重均(M_w)

相对分子质量及凝胶质量分数见表 1。

从表 1 可以看出, 在真空、空气和氮气气氛中, 氟橡胶的相对分子质量均随辐照剂量的增大而减小, 说明氟橡胶在辐照时发生了降解反

表 1 γ 射线的辐照剂量对氟橡胶相对分子质量和凝胶质量分数的影响

剂量/ kGy	真空气氛			空气气氛			氮气气氛		
	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	G	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	G	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	G
0	16.4	57.4	0	16.4	57.4	0	16.4	57.4	0
50	13.3	31.4	0.602	12.3	29.6	0.524	11.77	28.9	0.588
250	7.57	17.0	0.573	6.72	17.1	0.483	8.86	19.1	0.561
500	4.12	10.2	0.551	3.85	8.45	0.393	4.90	10.5	0.532
750	3.50	7.70	0.540	3.40	7.14	0.388	4.10	8.61	0.487
1 000	3.21	6.74	0.575	3.11	6.47	0.501	3.81	7.54	0.600

应, 产生了具有较小相对分子质量的链段, 随辐照剂量的增大, 氟橡胶降解程度加深。在空气气氛中比在真空和氮气气氛中更易降解, 在氮气气氛中最不易降解, 这是由于氧气会促进聚合物辐射降解反应的缘故。

氟橡胶在辐照时会产生凝胶, 说明其发生降解反应的同时还发生了交联反应。凝胶质量分数随辐照剂量的增大逐渐减小, 但当辐照剂量超过 750 kGy 时, 凝胶质量分数又开始增大。其原因在于氟橡胶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], 当辐照剂量低于 750 kGy 时, 主要是三氟氯乙烯链段发生降解; 当辐照剂量大于 750 kGy 时, 偏氟乙烯链段的交联比例逐渐增大, 因此凝胶质量分数出现最低值后又升高。

在 3 种气氛中, 辐照剂量对凝胶生成量的影响规律相似, 当辐照剂量相同时, 在空气中氟橡胶的凝胶生成量少于在真空和氮气中。

2.2 不同气氛中辐照剂量对氟橡胶拉伸性能的影响

不同气氛中辐照剂量对氟橡胶拉伸性能的影响见表 2。

表 2 辐照剂量对氟橡胶拉伸强度和扯断伸长率的影响

剂量/ kGy	真空气氛		空气气氛		氮气气氛	
	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
0	1.96	2 489.3	1.96	2 489.3	1.96	2 489.3
50	1.34	1 135.8	0.75	970.0	1.59	1 271.1
250	0.75	645.2	0.61	432.7	0.80	776
500	0.52	450.8	0.42	357.4	0.58	540
750	0.41	401.3	0.37	280.1	0.46	470
1 000	0.35	350.0	0.32	261.3	0.39	397

从表 2 可以看出, 在 3 种气氛中, 随辐照剂量的增大, 氟橡胶的拉伸强度和扯断伸长率都迅速减小, 当辐照剂量大于 750 kGy 时, 减小的幅度下降。

氟橡胶在辐射作用下产生降解, 从而影响氟橡胶的力学性能, 虽然当辐照剂量超过 750 kGy 时, 氟橡胶的凝胶质量分数有所增大, 但降解后气孔的产生使得试样发泡, 使氟橡胶力学性能并未提高。

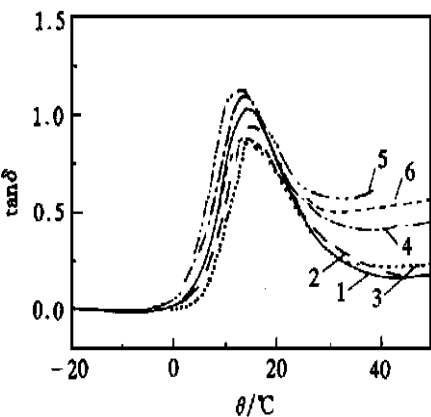
在真空、空气、氮气气氛条件下, 当辐照剂量为 50 kGy 时, 氟橡胶的拉伸强度分别下降了 31.6%, 61.7%和 18.9%, 扯断伸长率分别下降了 54.4%, 61.0%和 48.9%; 当辐照剂量达到 1 000 kGy 时, 氟橡胶的拉伸强度分别下降了 82.1%, 83.7%和 80.1%, 扯断伸长率分别下降了 85.9%, 89.5%和 84.0%。

在辐照剂量相同的条件下, 空气气氛中氟橡胶的拉伸强度和扯断伸长率都比在真空和氮

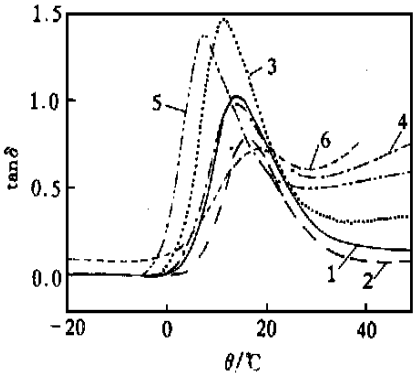
气气氛中小。

2.3 不同气氛中辐照剂量对氟橡胶动态力学性能的影响

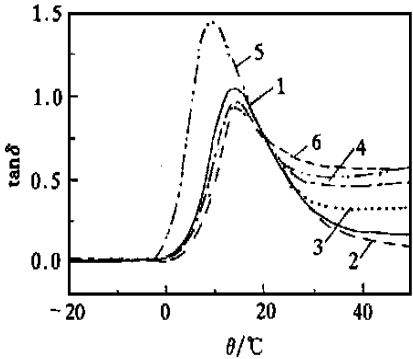
氟橡胶辐照试样的损耗因子 ($\tan \delta$)-温度 (θ)的关系曲线见图 1。



(a) 真空气氛



(b) 空气气氛



(c) 氮气气氛

图 1 氟橡胶的 $\tan \delta - \theta$ 关系曲线

辐照剂量: 1—0 kGy; 2—50 kGy; 3—250 kGy; 4—500 kGy; 5—750 kGy; 6—1 000 kGy

从图 1 的曲线可以考察玻璃化温度的变化规律。氟橡胶的辐射交联和降解对其玻璃化温

度都有影响, 降解使分子链段变短, 链段运动容易发生, 因此玻璃化温度降低, 而交联限制了链段的运动, 使玻璃化温度升高。将图 1 得到的玻璃化温度归纳入表 3。

表 3 辐照后氟橡胶的玻璃化温度 $^{\circ}\text{C}$

剂量/ kGy	真空气氛	空气气氛	氮气气氛
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
1 000	14. 37	17. 12	14. 00

从表 3 可以看出, 未辐照试样的玻璃化温度低于辐照剂量为 50 kGy 时的玻璃化温度, 这是由于辐照后氟橡胶的辐射交联反应生成了凝胶的缘故。

在 3 种不同气氛中, 辐照剂量在 50 ~ 750 kGy 的范围内, 随辐照剂量的增大, 氟橡胶的玻璃化温度降低, 当辐照剂量达到 750 kGy 时, 氟橡胶中三氟氯乙烯链段的降解程度达到最大, 凝胶质量分数最小, 因此玻璃化温度最低; 当辐照剂量超过 750 kGy 时, 氟橡胶中偏氟乙烯链段的交联作用变得较明显, 凝胶质量分数增大, 链段的运动困难, 使玻璃化温度又升高。

在辐照剂量较低时, 不同气氛对玻璃化温度的影响不明显。当辐照剂量在 250 ~ 750 kGy 范围内时, 氟橡胶在空气气氛中的玻璃化温度低于在真空和氮气气氛中的玻璃化温度。

贮存模量反映材料受外力作用时由于弹性形变而贮存的能量。氟橡胶是一种热塑性弹性体, 其贮存模量不大, 经过辐射作用发生交联和降解反应, 氟橡胶的贮存模量也会相应发生变化。

30 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 下氟橡胶的贮存模量见表 4。

从表 4 可以看出, 当辐照剂量为 50 kGy 时, 氟橡胶发生交联的比例较大, 贮存模量比未辐照时大, 随着辐照剂量的增大, 氟橡胶的降解程度增大, 凝胶质量分数减小, 短分子链段增多, 分子运动容易, 贮存模量逐渐减小, 有时甚至会小于未辐照的氟橡胶, 当辐照剂量达到 750 kGy 时, 贮存模量最低, 但当辐照剂量达到

表 4 30 和 40 ℃下氟橡胶的贮存模量 MPa			
剂量/ kGy	真空气氛	空气气氛	氮气气氛
30 ℃			
0	3. 593	3. 593	3. 593
50	3. 051	10. 220	6. 832
250	7. 833	3. 486	8. 750
500	7. 836	12. 502	6. 138
750	1. 879	1. 015	1. 811
1 000	2. 502	10. 765	5. 176
40 ℃			
0	2. 945	2. 945	2. 945
50	2. 525	9. 715	6. 947
250	6. 123	2. 808	6. 900
500	4. 107	15. 24	4. 384
750	1. 086	0. 000 68	0. 000 56
1 000	1. 153	2. 132	1. 767

1 000 kGy 时, 氟橡胶的凝胶质量分数增大, 贮存模量又升高。温度对不同气氛中氟橡胶贮存模量的影响没有规律性。

氟橡胶辐照试样的贮存模量 (E')- θ 关系曲线见图 2。从图 2 可以看出, 当温度低于 5 ℃时, 氟橡胶的链段运动比较困难, 贮存模量差别不是太大, 规律性也不太明显; 但当温度超过 5 ℃时, 贮存模量的变化符合随辐照剂量增大而先减小后增大的规律。

3 结论

- (1)F2311 型氟橡胶在真空、空气、氮气中经 γ 射线辐射发生了交联与降解反应, 随辐照剂量的增大, 氟橡胶的降解程度加深, 相对分子质量降低, 凝胶质量分数减小, 当辐照剂量超过 750 kGy 时, 氟橡胶的凝胶质量分数又增大。
- (2)在真空、空气和氮气气氛中, 随辐照剂量的增大, 氟橡胶的拉伸强度、扯断伸长率减小; 玻璃化温度和贮存模量先减小后增大, 在辐照剂量达到 750 kGy 时降到最低点。
- (3)空气的存在会促进氟橡胶发生降解反应, 真空和氮气气氛对氟橡胶的降解反应有一定的抑制作用。

参考文献:

[1] Yoshida T, Florin R E, Wall L A. Stress relaxation of γ -irradiated fluorocarbon elastomers[J]. Journal of Polymer Sci-

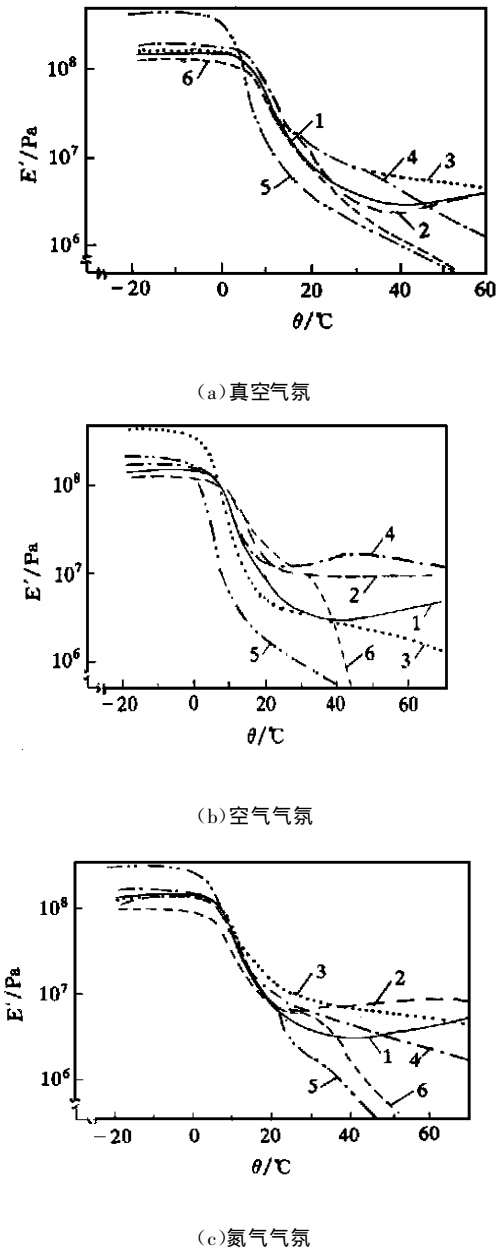


图 2 氟橡胶辐照试样的 E' - θ 关系曲线
注同图 1

ence Part A, 1965(3): 1 685-1 712.

[2] Ivo K, Antonin V. Radiation crosslinking of polyvinylidenefluoride[J]. Radiat Phys Chem. , 1991, 38 (3): 457-460.

[3] Bernard J L. Radiation crosslinking of fluoropolymers——a review[J]. Radiat. Phys. Chem. , 1995, 45(2): 159-174.

[4] Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook[M]. New York; Wiler Interscience, 1989. 387-394.