

文章编号: 1007-4627(2006)02-0180-05

聚四氟乙烯密封材料的电子束辐射效应研究*

黄 玮¹, 韩 军¹, 许云书¹, 傅依备¹, 何 捷²

(1 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;

2 四川大学辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064)

摘 要: 采用低能电子束辐射系统地研究了操作氙系统用密封材料(聚四氟乙烯)的辐射效应。利用扫描电镜和 X 光电子能谱仪分析了材料的表观形貌和表面元素的变化, 用 X 射线粉末衍射仪和热分析仪分析了辐照前后材料的结晶度改变和热稳定性程度, 并利用气相色谱仪和质谱仪测定了辐射降解气体的成分和生成量随吸收剂量的变化规律。采用电子自旋共振谱仪研究了材料在辐照过程中产生的中间体(自由基), 利用正电子湮没寿命谱仪分析了材料中的自由体积孔洞及浓度。结果表明, 辐照前聚四氟乙烯样品的表面是规则的带状晶形结构, 经 1×10^5 Gy 辐照后样品的晶状结构遭到了明显的破坏, 向非晶态转变显著。辐照后样品的熔点和热分解温度均呈下降趋势, 表明样品的热稳定性降低。聚四氟乙烯材料在氧气气氛中发生的辐射降解最为严重, 其次是真空, 而在氙气气氛中辐射降解最少。材料的辐射降解主要发生在主链上, 即 C—C 键断裂, 而侧基 C—F 键的断裂相对较少。第三寿命强度 I_3 的变化规律与 τ_3 相反, 即随吸收剂量的增大, 第三寿命的强度 I_3 降低, 表明自由体积孔洞的浓度降低。

关键词: 聚四氟乙烯; 电子束; 辐射效应

中图分类号: O644.2; TQ316 **文献标识码:** A

1 引言

在气体操作系统中, 垫圈、阀门密封胶、泵油等高分子材料的失效引发了许多意想不到的事故, 特别是在操作运行放射性气体(如氙)时情况更为严重。氙放射出的 β 射线平均动能为 5.7 keV, 其能量比破坏化学键所需的能量高 1 000 倍^[1]。气体操作系统中的一些材料或材料中的部分填料是高分子材料, 在氙的长期作用下会发生辐射损伤, 导致材料的理化性能趋于劣化。材料老化降解产生气体小分子, 出现裂纹, 严重时产生粉化现象。特别是含氟材料, 降解时产生的 HF 和 TF 等腐蚀性气体还会进一步作用于金属部件, 诱发输气管道氢脆或腐蚀。美国和日本在这方面做了许多研究, 但它们出于技术保密, 没有详细的研究报告和技术信息报导。由于氙衰变过程中释放出的 β 射线对高分子

材料具有辐射损伤作用, 使得聚四氟乙烯(PTFE)垫圈的使用期限大大缩短。因为从氙系统中取出待分析的高分子材料存在表面去污和后处理等问题, 并且由于直接检测氙系统中高分子材料辐射老化的手段有限, 因此分析和测试具有相当的复杂性和难度。国内外关于 PTFE 的辐射工作很多^[2-7], 涉及到辐射交联、辐射接枝和辐射降解等工艺和基础研究。本工作采用低能电子束模拟氙发射出的 β 射线对 PTFE 进行加速辐射试验, 目的是为氙系统的运作安全性研究提供一定的依据。

2 材料和实验方法

所用密封材料为氙系统用阀门垫圈和胶带, 成分为 PTFE。

Van de Graff 加速器由四川大学辐射物理及技

收稿日期: 2005-11-20; 修改日期: 2006-01-12

* 基金项目: 辐射物理及技术教育部重点实验室(四川大学)资助项目(K2005-03); 中国工程物理研究院科学技术基金资助项目(20010547)

作者简介: 黄 玮(1971-), 女(汉族), 四川新都人, 博士, 副研究员, 从事高分子材料和辐射化学研究;
E-mail: huangwei839@126.com

术教育部重点实验室提供。能量为 400 keV。调整电子能量、流强,可以得到需要的剂量率;累积剂量由小车运行时穿过窗口累计时间和剂量率确定。剂量由热释光剂量计标定。

采用 S-250MK3 型扫描电镜(SEM)和 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析 PTFE 材料的表观形貌及材料辐照前后的晶构变化;利用 TGA7 型热分析仪在氮气气氛中测定辐照前后样品从室温到 750 °C 的微分热流变化情况;使用 XSAM 800 型 X 光电子能谱仪(XPS)分析辐照前后的化学组成变化;采用 HP6890 型气相色谱和 Finnigan MAT95S B-E 型质谱仪测定辐射降解气体的组分和产量;利用 Bruker ESP 300E 电子自旋共振仪(ESR)测定辐照后材料

中的自由基变化的信号;使用正电子湮没寿命谱仪(PAL)对样品的自由体积进行了测定,解谱得到的 4 个寿命成分分别为 τ_1 , τ_2 , τ_3 和 τ_4 , 对应的相对强度分别为 I_1 , I_2 , I_3 和 I_4 。

3 结果与讨论

从辐照前后 PTFE 的 SEM 照片(见图 1)上可以看到,样品表面有明显的带状结构,表明该材料在生产过程中采用的是缓慢冷却的方式,因此样品的结晶程度高,呈现出规则的带状晶形结构。经 5×10^4 Gy 辐照后,样品的带状结构几乎没有变化,但经 1×10^5 Gy 辐照后样品表面沿横向和径向都出现了裂纹,且横向的开裂程度尤为显著。

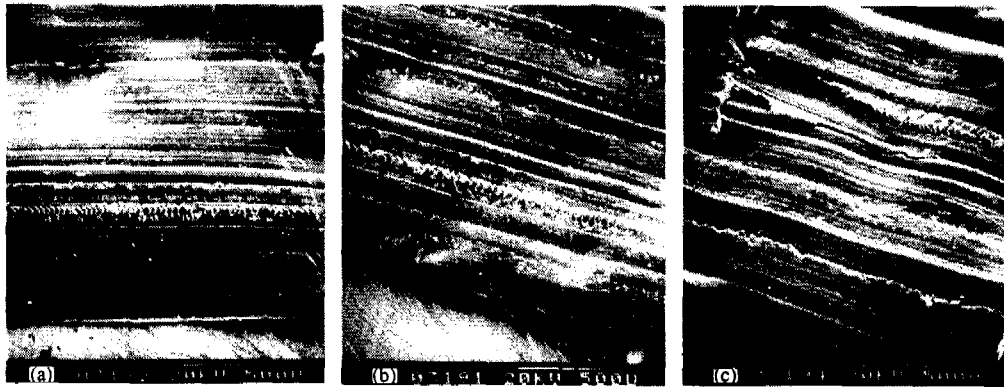


图 1 辐照前后 PTFE 的 SEM 照片
(a) 未辐照样, (b) 5×10^4 Gy, (c) 1×10^5 Gy。

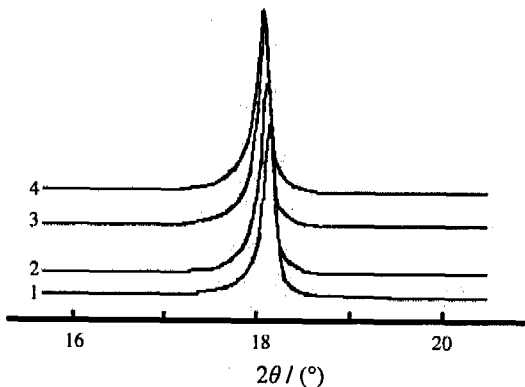


图 2 辐照后 PTFE 的 XRD 组合谱
图中 1, 2, 3 和 4 分别为 0, 2×10^4 , 1×10^5 和 2×10^5 Gy。

对辐照后 PTFE 的 XRD 谱图进行分析,发现谱图上的最强峰在 18° 附近,如图 2 所示。它是结晶相的特征峰^[8],表明 PTFE 是以结晶相为主。从图上可见,特征晶相峰随着吸收剂量的增大逐渐向低

段方向漂移,表明经辐照后材料内部的晶面间距增大、非晶成分的比例有所提高。

图 3 给出了辐照前后 PTFE 样品的微分热流曲线。从图中可以看出, $335\text{—}342^\circ\text{C}$ 间是样品的熔点, $580\text{—}610^\circ\text{C}$ 是样品的分解温度。辐照后与辐照前的样品相比,其熔点下降了 6°C 左右,但经不同剂量辐照后的样品其熔点变化却不大,而热分解温度则随吸收剂量的增大而下降得较多。

有文献报道^[9],在真空中辐照后 PTFE 的降解产物有 95% 是单体($\text{CF}_2=\text{C}$),另有少量的六氟丙烯,但没有氟化氢和分子链碎片。但在本研究工作中,发现 PTFE 辐解气体产物中除了上述小分子外,还有不少的二氧化碳气体。图 4 给出了 PTFE 材料在不同气氛中辐照后二氧化碳生成量随吸收剂量的变化规律。由图可知,材料在氧气气氛中发生的辐射降解最为严重,其次是真空,而在氮气气氛中

辐射降解最少。

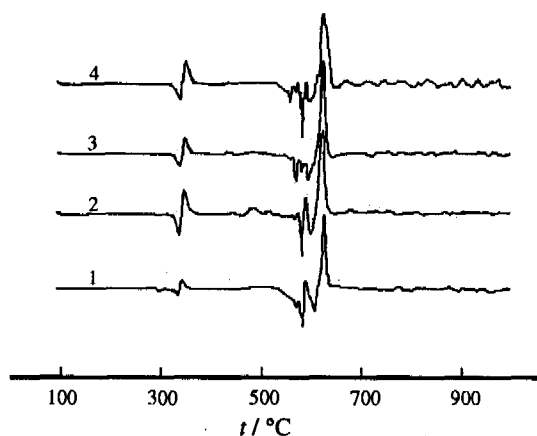


图 3 辐照前后 PTFE 样品的微分热流曲线
1, 2, 3 和 4 分别为 0, 2×10^4 , 1×10^5 和 2×10^5 Gy。

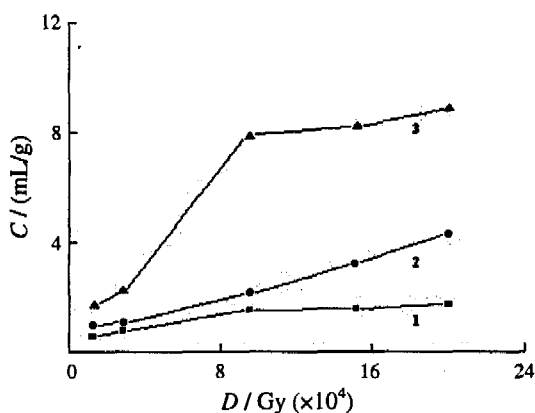


图 4 材料在不同气氛中辐照后 CO_2 的生成量变化趋势
1 氮气, 2 真空, 3 氧气。

采用 XPS 对辐照前后的 PTFE 样品进行表面分析, 结果列于表 1。从表中可见, 样品表面的碳含量略有下降、氟含量略有上升, 说明辐射降解主要发生在主链上, 即 C—C 键断裂, 而侧基 C—F 键的断裂相对较少。这是因为前者的平均键能 (342 kJ/

表 1 辐照前后 PTFE 样品表面的主要元素原子含量

吸收剂量 / (10^4 Gy)	F/(%)	C/(%)
0	64.1	35.0
2	64.8	34.3
5	64.7	34.4
10	64.6	34.3
20	64.5	34.4

mol) 比后者 C—F 的键能 (443 kJ/mol) 小很多。与

此同时, 样品表面的氧含量在经 1×10^5 Gy 辐照后明显增加, 表明增大剂量辐照时辐射氧化和辐射裂解这对竞争反应中, 氧化反应的速率增长很快。

经真空辐照后 PTFE 样品的 ESR 谱见图 5。从图中可见, 自由基强度随吸收剂量的上升而增加。离开辐照场后, 随着时间的推移, 自由基信号没有出现明显的下降, 这是因为在 PTFE 固体中自由基迁移速率很低所致。PTFE 降解过程中不存在链转移反应, 因为聚合物分子中不存在 C—H 键, 而 C—F 键的键能又特别高。由此可知, PTFE 降解机理主要是 C—C 键断裂生成自由基, 随后自由基结合生成单体。

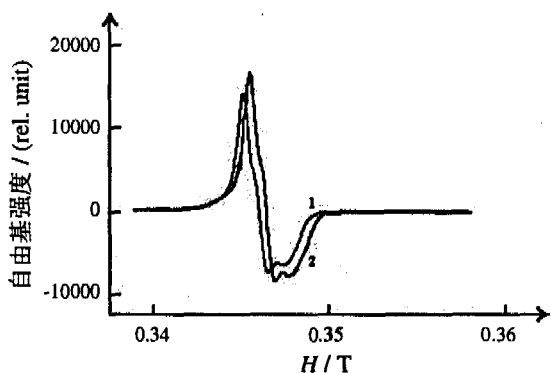


图 5 辐照前后 PTFE 的 ESR 谱
1 和 2 分别为 5×10^4 , 2×10^5 Gy。

自由体积是高聚物的一种重要的本征缺陷, 从分子运动的角度看, 它是分子链段运动所需的空穴; 从结构上看, 它是分子链间无规分布的空穴。正电子湮没谱仪是探测高聚物自由体积特性最灵敏的微探针, 能直接给出自由体积空洞的尺寸、数量及分布信息, 并且具有原位无干扰的特点。在分子材料中, 正电子不仅可与电子直接湮没, 还可以与介质中的电子形成亚稳态的原子结构——正电子素 (Ps) 而后湮没。根据组成正电子素的正电子与电子的自旋态可分为自旋单态 (p-Ps) 和自旋三重态 (o-Ps)。由于正电子素的尺度仅为 1.06 Å, 且 o-Ps 优先在自由体积中形成并湮没, 故测量 o-Ps 的湮没参数, 即可得到高分子材料的微结构信息。对于高分子材料, 反映微观结构的主要是第三寿命成分, 即长寿命成分 τ_3 , 一般认为它是 o-Ps 湮没。

表 2 给出了辐照前后 PTFE 样品的 o-Ps 寿命 τ_3 和强度 I_3 随吸收剂量的变化规律。从表 2 可见, 随

着吸收剂量的增大, τ_3 增大, 表明自由体积孔洞的平均尺寸增大, 但当剂量达到 2×10^5 Gy 时, τ_3 有所下降, 此时自由体积孔洞的平均尺寸下降。研究发现, 第三寿命强度 I_3 的变化规律与 τ_3 相反, 即随吸收剂量的增大, 第三寿命的强度 I_3 降低, 表明自由体积孔洞的浓度降低, 但在 2×10^5 Gy 时有所增

I_3 随着吸收剂量增加而减小是辐射诱导交联引起结构上低密度区域减少的直接结果, 可认为是自由体积的聚合和连通致使自由体积浓度减小。

3 结论

(1) 辐照前 PTFE 样品的表面是规则的带状晶形结构, 经 1×10^5 Gy 辐照后样品的晶状结构遭到了明显的破坏。高结晶度的 PTFE 样品辐照后晶态向非晶态转变显著。

(2) 辐照后样品的熔点和热分解温度均呈下降趋势, 表明样品的热稳定性降低。

(3) PTFE 样品的辐射降解主要发生在主链上, 即 C—C 键断裂, 而侧基 C—F 键的断裂相对较少。

(4) 在低剂量辐照时, PTFE 样品以辐射交联为主, 这可以通过高分子材料的自由体积变化得到合理解释。

致谢: 样品的自由体积测定是由中国科学院高能物理研究所核分析室的王宝义研究员及其他研究人员完成的, 在此深表谢意。

表2 辐照前后 PTFE 样品的 o-Ps 寿命 τ_3 和强度 I_3 随吸收剂量的变化

吸收剂量 / (10^4 Gy)	τ_3 /ns	I_3 (%)
0	0.926 ± 0.047	20.54 ± 1.29
3	0.949 ± 0.046	20.02 ± 1.15
10	1.042 ± 0.066	16.71 ± 1.19
20	0.843 ± 0.037	21.12 ± 1.26

大。此结果可解释为由于材料在辐照中产生了活性很强的自由基, 它与相邻近的自由基相结合发生交联, 当交联密度足够大时, 这些分子链被联成三维网络结构。由于辐射交联的进行在结晶界面及非晶区域占优势, 使分子链在无定形区活动能力减小。

参考文献:

- [1] 杨怀元. 氟的安全与防护. 北京: 原子能出版社, 1997, 34.
- [2] 邓鹏扬, 钟晓光, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(1): 1.
- [3] Peng Guirong, Geng Hongbin, Yang Dezhuang, *et al.* Radiat Phys Chem, 2004, 69(1): 163.
- [4] Schierholz K, Lappan U, Lunchwitz K. Nucl Instr and Meth, 1999, B151: 232.
- [5] Maja A B. Radiat Phys Chem, 1995, 46(4—6): 1 417.
- [6] 赵小虎, 沈志刚, 王忠涛. 航空学报, 2001, 22(3): 235.
- [7] 梁恕湘, 周式毅. 辐射研究与辐射工艺学报, 1996, 14(2): 78.
- [8] Abdou Saleh M, Mohamed R I. J Phys Chem of Solids, 2002, 63: 393.
- [9] Ivanov B, Popov C, Lekova M, *et al.* Appl Surf Sci, 1997, 108(2): 297.

Study on Radiation Effect of Polytetrafluoroethylene Sealing Material Irradiated by Electron Beam*

HUANG Wei¹, HAN Jun¹, XU Yun-shu¹, FU Yi-bei¹, HE Jie²

(1 *Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;*

2 *Sichuan University Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education, Chengdu 610064, China*)

Abstract: The radiation effect of polytetrafluoroethylene used as a kind of sealing material in the tritium system was studied by using electron beam. The superficial configuration and state were analyzed by SEM and XPS respectively, and the crystal degree and thermal stability were determined by XRD and DSC. At the same time the composition of gas products after radiation was measured by GC/MS, and the yield of CO₂ with the dose increasing was analyzed. The free radicals produced in the process of radiation were studied by ESR, and the content of free volume of PTFE is analyzed by positron annihilation lifetime spectroscopy. The result is that the crystal structure of the sample irradiated at the dose of 1×10^5 Gy is of an obvious damage while the structure of the unirradiated sample is crystal band. The transformation of the sample which has high crystal degree is remarkable from crystal state to amorphous one. The melting point and thermal decomposition temperature trend to decline, which indicates that the sample's thermal stability drops. The radiation decomposition of the sample is mainly the rupture of C—C bond, and less is the rupture of C—F bond. The Intensity I_3 of the third lifetime falls with increasing the absorbed dose, which demonstrates the reduction of free volume cave content. Compared with I_3 , the rule of τ_3 is reverse.

Key words: polytetrafluoroethylene; electron beam; radiation effect

* **Foundation item:** Foundation of Key Laboratory of Radiation Physics and Technology (Sichuan University), Ministry of Education (K2005-03); Foundation of Science and Technology of China Academy of Engineering Physics (20010547)