

核辐射技术及其在材料科学领域的应用

傅依备, 许云书, 黄 玮, 熊亮萍, 高小铃, 熊 洁

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川绵阳, 621900)

[摘要] 核辐射技术在材料科学领域得到了广泛的应用, 利用辐射技术对无机材料、高分子材料进行改性和加工已成为一支新兴的高技术产业。综述了辐射技术在材料的改性和加工领域的应用研究进展, 并详细介绍该单位在采用反应堆辐照技术研制碳化硅(SiC)陶瓷纤维、辐射交联法制备三元乙丙橡胶(EPDM)密封材料、辐射接枝合成偕胺肟型螯合树脂等方面开展的工作。

[关键词] 核辐射技术; 材料科学; 碳化硅陶瓷纤维; 三元乙丙橡胶; 偕胺肟型螯合树脂

[中图分类号] TL99 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2008)01-0012-11

1 前言

广义地讲核技术包括军用和民用, 后者又包含核能技术、同位素技术和辐射技术。核辐射技术是核工业领域的“轻工业”, 它们有别于“重工业”的核能发电, 具有投资小、见效快、效益高等特点, 其应用已深入到国民经济和科学技术的各个领域(如工业、农业、医学、生物学、地质学、采矿等), 并且愈来愈受到科学技术人员的重视。

核辐射泛指电磁波辐射、贯穿辐射和带电粒子辐射等。核辐射与物质碰冲作用时发生质量转移, 从而引发物理和化学反应。这种效应的研究和应用开发形成了今天的辐射化学和辐射加工工艺学, 并在许多领域得到应用。着重对辐射技术在材料科学领域的应用进行简要介绍。

2 辐射技术在材料改性方面的应用

2.1 金属材料的表面改性

金属机械的腐蚀和磨损对经济造成严重损伤。据统计, 全球每年由于腐蚀而报废的金属设备和金属材料相当于金属年产量的30%以上, 1970年美国因金属设备磨损造成200亿美元的损失。为了减少这种损失, 人们采用了各种技术对设备的表面进行

保护。

1978年英国哈威尔实验室开发了粒子注入法处理金属表面的技术, 即利用加速器或离子注入器将一种杂质元素以高速注入到金属材料的基体中。这种注入的带电粒子, 其能量一般为 $10^4 \sim 10^9$ eV, 它们能进入材料表层约几百至数千埃深处, 形成一个离子注入层。由于注入离子能量沉积, 形成Frenkel缺陷和次级效应, 发展成金属原子排列扰乱, 从而形成种种不平衡的组织状态, 最终导致金属材料表面的物理和化学性能变化, 使其具有抗腐蚀、耐磨损及其他(如催化、超导等)优良性能。

与常规方法相比, 离子注入工艺具有以下特点:

1) 离子注入是一种向基体材料强行加入杂质元素的过程, 不受固溶体溶解度和热力学平衡相图的限制, 且可常温进行, 可以注入任何元素, 得到常规方法很难得到的非晶态合金或亚稳态合金, 也可以将溶质浓度提高到平衡固溶度以上。

非晶态合金因具有高的强度、硬度以及良好的韧性和抗腐蚀性能而受到重视。近年来发展了用离子注入法获得非晶态合金的工艺。表1列举了在注入浓度 ≥ 10 at%时, 离子注入靶材后能获得非晶态的部分材料。

2) 离子注入金属基体材料是一种原子级的加

[收稿日期] 2007-11-06

[基金项目] 中国工程物理研究院科学技术基金重大项目(200420502), 国家自然科学基金NSAF基金(10576029)

[作者简介] 傅依备(1929-), 男, 湖南岳阳人, 中国工程院院士, 中国工程物理研究院研究员, 博士生导师, 核化学与化工专家

工, 不生成明显界面, 不存在界面应力集中效应和界面电化学腐蚀问题。

3) 离子注入法改性金属表面性质易于控制, 通过调控注入离子的能量和离子束剂量, 即可控制离子注入层的深度和离子浓度以期获得所需的金属表面合金层。注入离子的剂量可控制在 $10^{15} \sim 10^{18}$ 个/cm² 范围内。

表 1 离子注入法制备的非晶态合金

注入离子	基体靶材	能否得非晶态
P ⁺ , B ⁺	Ni, Co, Fe	能
Dy ⁺	Ni, Fe	能
Bi ⁺	Ni	能
Ta ⁺ , W ⁺	Cu	能
Au ⁺	Pt	能
P ⁺	316 不锈钢	能
Ta ⁺	Fe	能

表 2 离子注入改性在工业上的应用

机械工件	材料	注入剂量 (N ⁺ /cm ²)	延长寿命* (倍数)
热轧铜棒轧辊	铜	4×10^{17}	5
塑料模具	铬钢	4×10^{17}	18
汽车钢件成型 压具	铬碳钢	4×10^{17}	10
切纸刀	1C16Cr 钢	8×10^{17}	2
钻头	高速钢	8×10^{17}	5
切橡胶刀	WC-5%Co	8×10^{17}	12
拉丝模	WC-5%Co	5×10^{17}	4-6

*比未改性前的寿命延长的倍数

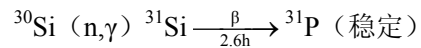
2.2 硅材料离子注入改性

除金属材料外, 其它材料如半导体、超导等材料同样可采用离子注入法改性达到特定目的。材料表面性质取决于材料表面层 1μm 厚度以内材料的组成和结构。通过离子注入法可将合适的离子注入到这个厚度内, 从而改变该材料表层的性质——电学、力学、光学、声学等性质, 如将 N,O 离子注入硅基体材料形成氮化硅或氧化硅的绝缘层, 绝缘层的厚度和位置通过控制注入离子的能量和剂量来实现。

2.3 单晶硅中子掺杂

天然硅中有 3 种稳定同位素 ²⁸Si (92.230 %)、²⁹Si (4.683 %) 和 ³⁰Si (3.087 %)。利用中子嬗变技术在单晶硅中掺磷, 改变单晶的电阻率。硅在反应

堆中与中子发生以下反应:



与常规方法相比, 这种掺杂方法的优点是 γ 掺杂均匀, 精确度高, 可控制掺杂量 (电阻率)。表 3 对中子掺杂与常规掺杂硅方法进行了比较。

表 3 中子掺杂与常规掺杂硅方法比较

Table 3 Comparison between neutron doping and traditional doping

参数	中子掺杂硅	常规方法掺杂硅
材料合格率	>50 %	<20 %
电阻率偏差	±10 %	>±25 %
径向电阻率不均匀性	<±5 %	±20~25 %
少数载流子寿命	200 μs	/

3 辐射技术在材料加工领域的应用

3.1 辐射与物质作用机理

辐射与物质的作用分为三个阶段, 如表 4 所示。

表 4 核辐射与物质作用的三个阶段

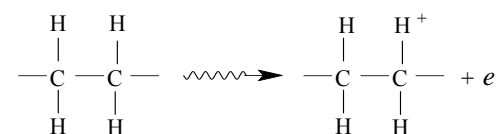
Table 4 Three phases of interaction between nuclear radiation and materials

阶段	物理阶段	物理化学阶段	化学阶段
反应时间/s	$10^{-18} \sim 10^{-15}$	$10^{-14} \sim 10^{-11}$	10^{-11}
反应产物和过程	生成正离子、激发分子、二级电子	激发态能量转移、解理和离子分子反应	离子、自由基和分子产物扩散与介质反应生成最终产物

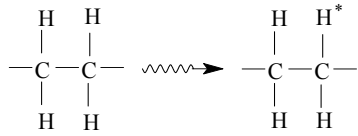
辐射作用产生的激发态分子、离子和自由基, 可以相互或与周围的分子发生电子转移、氢抽取、加成、原子交换、离子复合、分解、转移、重排以及自由基结合和歧化等反应。

下面以 $(-\text{CH}_2)_n$ 为例, 在辐射作用下可产生下述反应:

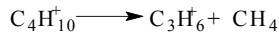
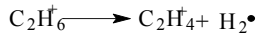
1) 形成离子分子



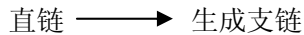
2) 形成激发态分子



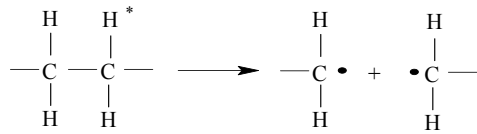
3) 分子离子直接分解成自由基和离子



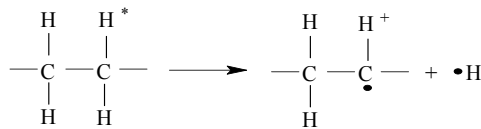
4) 激发态分子发生分子链重组



5) 激发态分子解离为自由基



或



因此，核辐射穿过物质时，可破坏有害的化学物质结构，也可取代传统化学加工方法通过交联、接枝、聚合、裂解等反应生成新的、性能优异的化工产物。

3.2 辐射加工高分子材料

辐射加工作为一种加工技术和手段从 60 年代兴起以来，广泛用于化工，特别是有机高分子材料加工工艺，已得到很大的发展，形成了工业生产规模的水平。这是因为辐射加工具有其他方法没有的特点，例如加工温度低，适宜低温加工的产品；适合连续控制操作；不加催化剂；产品纯度高；无中间产物，对环境无污染；耗能量低，节约能源；常压加工，安全性好。还有很重要一点，就是加工成本低。表 5 列出了热加工和辐射加工的价格比较。

表 5 热加工和辐射加工的价格比较

Table 5 The price comparison of thermal Process and radiation process 美分/公斤

加工对象	辐射加工	热加工
聚乙烯交联电缆	1.1	2.4
橡胶片硫化	0.73	6.2
聚酯固化增强	0.8	3.3

3.3 几种辐射加工技术的应用

1) 高压聚乙烯制品经辐照交联后，形成网状结构，不仅具有“记忆”效应，而且耐热性能和机械强度有明显提高。如密度为 0.92 g/cm^3 的高压聚乙烯，制成厚度 $1 \sim 1.5 \text{ mm}$ 的薄板，用电子束辐照剂量为 $2.5 \times 10^7 \text{ rad}$ ，其拉伸强度有较大提高，由 149 kg/cm^2 升至 246 kg/cm^2 。该项辐照技术在国内外已得到推广应用。如通讯电缆、电力电缆接续等的应用。

表 6 辐射加工高分子材料应用

Table 6 The application of radiation process on polymer

辐射化学反应	辐射加工对象	产品应用
聚合	甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	制有机玻璃
	固态三聚甲醛	聚甲醛
	三氟氯乙烯 (PCTFE)	耐腐蚀涂层
	丙烯酰胺 (AM)	絮凝剂
共聚	乙烯	减阻剂共聚物基材
	四氟乙烯-丙烯聚乙炔，聚苯乙烯，聚氯乙烯，硅橡胶	氟树脂 电缆接续管 泡沫塑料电线电缆
交联	丙烯酸接枝到聚乙烯	
	丙烯酸接枝到聚四氟乙烯膜 六氟丙酮接枝到聚乙烯	制成各种新产品
接枝共聚	塑料木材复合材料 (WPC)	地板材料
	塑料玻璃复合材料 (FRP)	玻璃钢
	塑料混凝土复合材料 (CPC)	海洋研究用材
聚合-交联-接枝	涂料辐照固化	汽车零件
	聚四氟乙烯，丁基橡胶	镜头用脂，润滑油，
裂解	天然乳胶硫化，甲基乙烯基硅	添加剂
	橡胶硫化	轮胎，医用橡胶制品

2) 天然橡胶辐射硫化自上世纪 60 年代初起，国内外科技界进行了大量研究工作。目前国外已广泛用于橡胶工业。辐射硫化与常规化学硫化相比，其优点是工艺过程比较简单、无添加剂、产品纯净无毒，其机械稳定性和抗老化性能均优于化学硫化制品。辐射硫化与化学硫化橡胶性能比较见下表。

表 7 辐射硫化与化学硫化橡胶性能比较

Table 7 Mechanical properties of irradiation vulcanization and chemical vulcanization

硫化方法	辐射硫化*		化学硫化	
性能	存放 1d	存放 32d	存放 1d	存放 35d
抗张强度/ $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$	305	319	316	209
伸长率/%	1090	1029	970	800
永久变形/%	8	9	8	9

*辐射硫化剂量为 2.5×10^7 rad, 剂量率为 110 rad/s, 以空气为介质

为了降低辐射硫化剂量, 降低成本, 提高辐射交联产额, 可加入敏化剂。可选用的敏化剂有有机卤化物, 尤以四氯化碳等氯代烷类的辐射敏化效果最佳。

3) 辐射接枝技术是材料改性的重要技术途径。辐射接枝改性材料无需催化剂、引发剂, 接枝反应易控制, 操作简单, 所用辐射剂量小, 并且得到的接枝共聚物兼具两种高聚物的综合性能, 故该技术得到广泛应用。接枝反应很容易为辐射所引发, 目前已有 400 余种接枝聚合物体系可用辐射方法引发, 例如: 聚乙烯辐射接枝可改进聚乙烯的粘结、印刷性能, 并使其强度和电性能改善。聚乙烯接枝丙烯酸后用作电池隔膜, 与金属粘结性能良好, 接枝乙基胺后可作阴离子交换膜等。聚氯乙烯纤维接枝苯乙烯可提高耐热性能, 用作热水管道, 而接枝丁二烯后可提高其低温耐冲击性能。美国在聚酯和棉花混纺布上接枝正羟甲基丙烯酸胺得到不起皱、不易污染的织物, 用作地毯。聚氯乙烯纤维接枝丙烯腈后可减少其热收缩性。在有机硅表面接枝甘磷脂可作抗血液凝固材料。利用辐射接枝法改性无机物表面性质是一种新工艺。如在金属表面, 金属氧化物和硅酸盐等物质上接枝合适的高分子聚合物后即成新型的具有特定性能的无机有机复合材料, 可用于特定的目的。

4) 硅碳 (SiC) 陶瓷纤维作为增强体在复合材料中的应用比碳纤维具有更大的优越性。该材料是国防和航天领域的新一代耐高温结构材料, 能在 $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$ 温度下工作, 同时该材料比重小、强度高、机械和物理性能强。在上世纪 80 年代日本人采用热解转化法由聚碳硅烷 (PCS) 先驱丝合成 SiC 纤维。但该法在不熔化处理中引入了大量氧, 使之生成较多的 SiO_2 , 从而降低了 SiC 纤维耐高温的性质。此后国内外先后采用电子束或 γ 辐射的技术途径通过 PCS 先驱丝热解合成 SiC 陶瓷纤维。在改进辐照气氛和添加敏化剂后可获得性能优于热解转化法的碳化硅陶瓷纤维。

4 材料辐射加工研究的一些进展

4.1 反应堆辐射技术在 SiC 纤维研制中的应用

利用反应堆辐照聚碳硅烷 (PCS) 先驱丝时, 先驱丝的凝胶含量与辐照中子注量的关系曲线如

图 1 所示。可以看出, PCS 的凝胶含量随中子注量的增加而升高, 当中子注量为 $3.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 凝胶含量已升高至 95 % 以上, 此后趋于平缓。研究发现, 当 PCS 的凝胶含量 $\geq 75\%$ 时, 在烧结过程中即可保持先驱丝形状、不发生并丝现象, 因此可认为 75 % 的凝胶含量已达到必要的交联程度, 可以满足烧结过程的需要。在该实验中, 当中子注量为 $2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, PCS 的凝胶含量达到 80 %, 即已实现了不熔化处理。

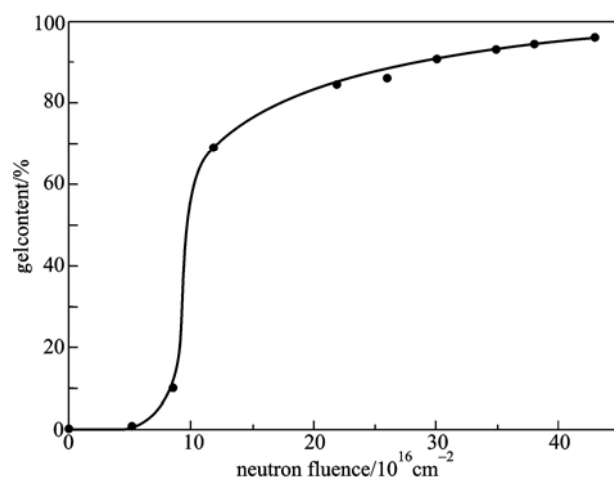
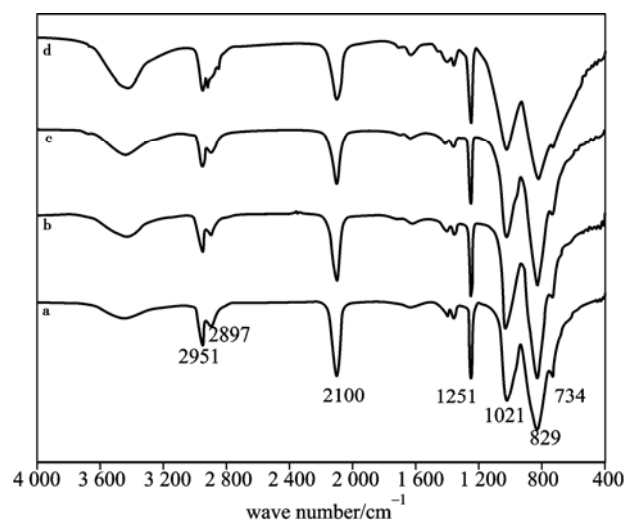


图 1 中子注量对 PCS 先驱丝凝胶含量的影响

Fig.1 IR spectra of PCS precursor fibers irradiated at various neutron fluences



a. 未辐照; b. $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; c. $2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; d. $4.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

图 2 PCS 先驱丝辐照前后的 IR 光谱图

Fig.2 IR spectra of PCS precursor fibers irradiated at various neutron fluences

辐照前后的 PCS 先驱丝的红外光谱图如图 2 所

示。在反应堆中辐照后， 2100 cm^{-1} 处的 Si-H 吸收峰强度随中子注量的增加而减弱，这说明辐照使 Si-H 键发生了断裂。 734 cm^{-1} 处 Si-CH₂-Si 的吸收峰强度随中子注量增加而增大，说明辐照后产生了 Si-C-Si 型的桥连结构，这种结构在后续的热解过程中将成为 SiC 陶瓷纤维的骨架结构。所有 PCS 在 1080 cm^{-1} 处未发现 Si-O-Si 的吸收峰，表明在辐照过程中引入的氧极少。故经此不熔化处理的 PCS 先驱丝可望制得低氧含量的高性能 SiC 纤维。

辐照前后的 PCS 先驱丝的 TG 曲线如图 3 所示。PCS 原先驱丝的分解可分成两个阶段：330~560 °C 之间失重 18.3 %，570~800 °C 之间又失重 12 %，最终 1000 °C 时的陶瓷产率为 67.7 %。文献^[1]认为前一阶段主要挥发出部分低分子量的聚碳硅烷 (LPCS)，后一阶段主要析出低分子量硅碳类化合物 (LCS) 和甲烷。反应堆辐照后的聚碳硅烷分解起始温度迅速提高到 460 °C，失重率也只有 5 %左右，1000 °C 时的陶瓷产率可达到 93.2 %~95 %。这是由于在辐照作用下，PCS 的分子链间通过交联键互相结合，不再析出低分子量聚碳硅烷和硅碳类化合物，只是发生裂解反应析出少量小分子气体，因此极大提高了陶瓷产率。而高的陶瓷产率对于后续的烧结过程中保持先驱丝形状、减少微缺陷、提高机械性能是很重要的。

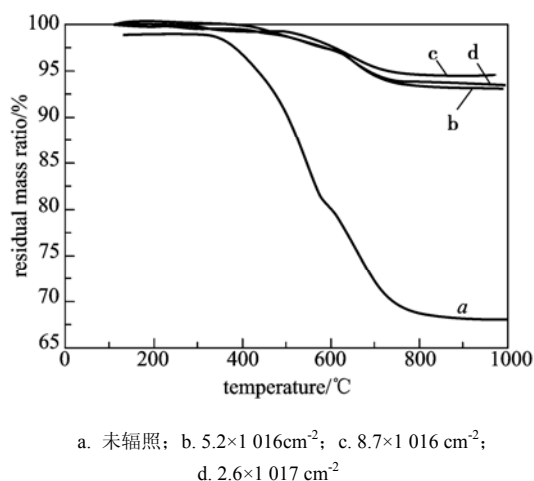


图 3 PCS 先驱丝辐照前后的 TG 曲线
Fig.3 TG curves of PCS precursor fibers irradiated at various neutron

已有研究表明^[2]，以电子束或 γ 射线辐照对聚碳硅烷进行不熔化处理时，陶瓷产率随剂量增加而提高，最后稳定在 81 %~86 % 之间而趋于

平衡。但反应堆辐照则可将 PCS 的陶瓷产率提高到 95%，这在一定程度上说明反应堆对 PCS 的不熔化效果比电子束或 γ 射线更好。SiC 纤维拉伸强度的测试结果如图 4 所示。由图可见，随着先驱丝辐照中子注量的增加，烧成的 SiC 纤维拉伸强度也增大，且在实验中几个样品的拉伸强度都高于 1.65 GPa，最高可达到 2.7 GPa，与 Nicalon 系列 SiC 纤维 (2.6~3.0 GPa)^[3]相当，接近国际先进水平。

由反应堆辐射不熔化的先驱丝热解所制得的 SiC 纤维具有光洁致密的表面与断面 (如图 5)，直径约 12~15 μm 。

将所得 SiC 纤维在空气条件下于 1400 °C 处理 1 h 或在惰性气氛下于 1600 °C 处理 0.5 h 后，从箱式炉中取出时其表面无明显变化。从扫描电镜照片上看 (如图 6)，经过这两种方式处理的 SiC 纤维均具有光洁致密的微观形貌，与热处理之前没有明显区别，其纤维结构依然完好，并没有遭到破坏。而用氧化不熔化法制备的 SiC 纤维在惰性气氛中于 1600 °C 热处理 0.5 h 后，完全失去了纤维的形貌结构^[3]，呈现为疏松的颗粒堆积状，其力学强度几乎完全丧失 (将 Nicalon 纤维在 Ar 气中于 1300 °C 热处理后其强度仅保留 25 %^[4])。Nicalon 纤维中含 SiC 和 SiO₂ 的质量分数分别为 63 %和 25.5 %另有 15.5 %的游离碳，当温度超过 1200 °C 时，Nicalon 纤维发生如下氧化反应：

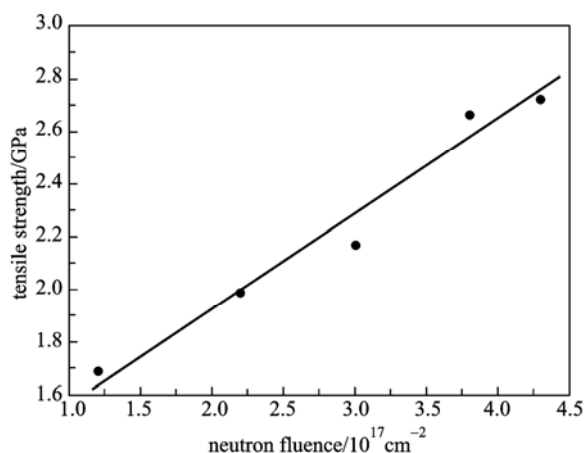
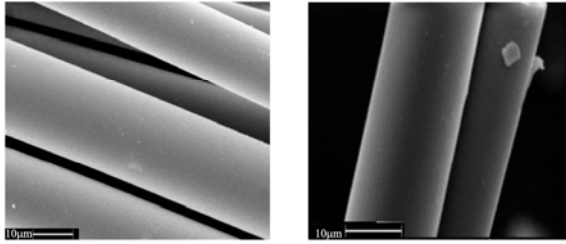


图 4 PCS 先驱丝辐照中子注量与 SiC 纤维拉伸强度的关系

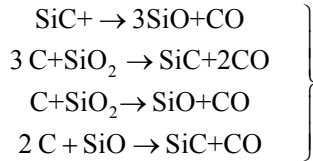
Fig.4 The relationship between tensile strength of SiC fibers and curing neutron fluence of PCS ceramic precursor fibers



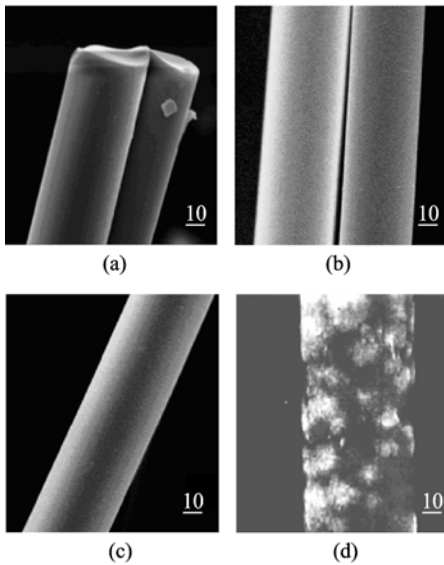
(a) 中子注量为 $2.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ (b) 中子注量为 $4.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$

图 5 反应堆辐照 PCS 先驱丝烧成产物的 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of the sintered products of PCS precursor fibers irradiated by a nuclear reactor



反应过程中析出大量 CO 气体和一些 SiO 气体, 导致纤维失重量较大 (1600℃ 时失重高达 53%), 并且在微观结构中产生大量气泡, 致使纤维结构被严重破坏, 力学性能也随之迅速劣化。对于低氧含量的 SiC 纤维, 则不会出现这样的反应, 因而在高温下依然可以保持其完整的纤维形态和优良的力学性能。



a. 热处理前的 SiC 纤维; b. Ar 气中 1600 °C 处理 0.5 h; c. 空气中 1400 °C 处理 1 h; d. 氧化不溶法 SiC 纤维, He 气中 1600 °C 处理 0.5 h^[4]

图 6 SiC 纤维热处理前后的 SEM 照片 (5 000 倍)

Fig.6 SEM photos of SiC fibers before and after heat-treating

究结果表明, 利用反应堆辐照能够实现聚碳硅烷先驱丝的不溶化处理, 且在产物的陶瓷产率等方

面优于电子束或者 γ 射线, 可以制备出性能优良的 SiC 陶瓷纤维。

4.2 辐射交联法制备三元乙丙橡胶密封材料

用辐射交联法制备三元乙丙橡胶 (EPDM) 的优势在于利用辐射技术替代传统的化学硫化方法, 不但可以避免使用化学硫化剂, 而且可以强化填料与高分子链之间的结合, 可研制出综合性能更好的新型材料。以纳米二氧化硅 (SiO_2) 等为填料与三元乙丙橡胶混炼均匀后, 用 ^{60}Co γ 射线源辐照至选定剂量, 制备纳米填充三元乙丙橡胶密封材料。

欲获得高性能的材料, 关键的影响因素: 首先是纳米填料的种类和用量的影响; 其次是要实现纳米填料粒子在基体中的分散尺度和分散均匀性的控制, 要解决填充过程中纳米填料因团聚而引起纳米粒子分散不均匀问题; 另外, 存在如何解决辐照过程中可能发生的材料辐射损伤问题。

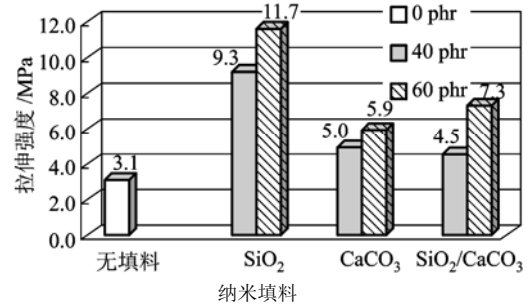


图 7 不同纳米填料填充辐射硫化胶拉伸强度对比图

Fig.7 Tensile strength of different nanofiller filled irradiation-vulcanized EPDM

图中各项数据表明, 各种纳米填料填充的辐射硫化三元乙丙橡胶与无填料填充三元乙丙橡胶的拉伸强度相比, 均有所提高, 且无论填料的用量为 40 phr (phr: 在 100 份橡胶基体中的组分百分比) 还是 60 phr, 纳米二氧化硅具有明显的补强效果, 其值为无填料填充的三元乙丙橡胶的 3~4 倍, 而其他两种填料的补强效果不理想。

通常, 纳米填料能否起到好的补强效果与纳米粒子在基体中的分散状况有密切联系。为了研究不同种类纳米填料在填充的辐射硫化胶中粒子在基体中的分散情况, 对各个填充辐射硫化胶的脆断面中纳米粒子在橡胶中的分散形貌采用扫描电镜进行观察。图中 SEM 形貌显示三种纳米填料在辐射硫化胶中的分散情况。

从粒子的分散尺度来看, 纳米 SiO_2 在基体中并不

是以单个的二氧化硅粒子存在，而是以较小的聚集体形式分散在基体中，分散尺寸小于 200 nm；纳米 CaCO_3 的中大的聚集体的分散尺寸可达 800 nm，纳米 $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ 粒子的分散尺寸也达到 500 nm 左右。由此可见，纳米 CaCO_3 和纳米 $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ 粒子是以较大的聚集体形式存在，并且在橡胶基体中分散尺度大于纳米 SiO_2 粒子。结合力学性能测试结果可以得出，纳米 SiO_2 粒径小，比表面积大，粒子表面活性点多，与辐射硫化胶的作用强，因此力学性能较好；而纳米 CaCO_3 和纳米 $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ 粒子的粒径较大，比表面积次之，与辐射硫化胶的作用点减少，故力学性能较低。

可以看出，辐射硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率及模量与纳米二氧化硅填料的含量随填料含量的多少呈现不同的变化关系。无填充的辐射硫

化胶的拉伸强度为 3.1 MPa，模量为 1.6 MPa；而填充辐射硫化橡胶的拉伸强度随着二氧化硅含量的增加而显著增加，同时断裂伸长率不断减小，模量基本保持不变。加入 20phr 纳米二氧化硅，其填充胶的拉伸强度提高到 6.0 MPa，断裂伸长率降为 525 %，模量为 2.0 MPa，继续增加纳米二氧化硅的填充量至 40 phr 时，所制备的辐射硫化乙丙橡胶的拉伸强度继续增加，升至 9.8 MPa，断裂伸长率为 423 %，模量明显增加，其值达到 8.8 MPa，材料的综合性能较高；此后继续增加二氧化硅的含量，填充辐射硫化胶拉伸强度、模量和断裂伸长率的变化趋势均变缓。这些力学实验结果表明对于辐射硫化三元乙丙橡胶，纳米二氧化硅的最佳用量为 40 phr。

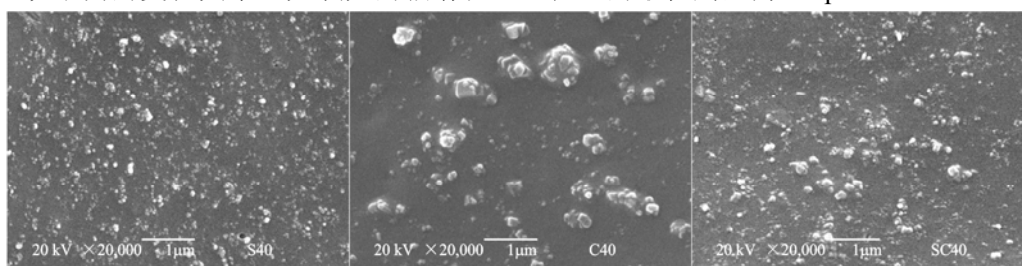


图 8 各种纳米填料在填充辐射硫化三元乙丙橡胶的分散形貌

Fig.8 SEM micrographs of irradiation-vulcanized EPDM filled with different nanofiller

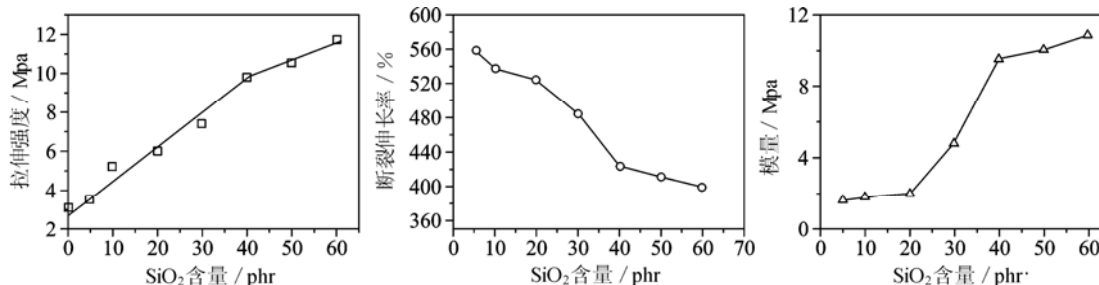
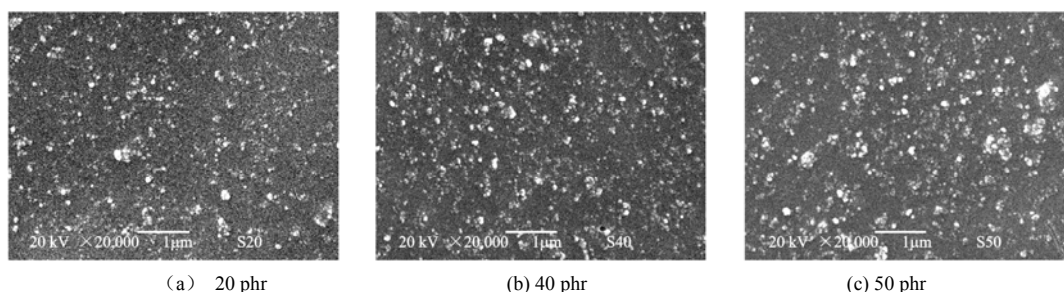


图 9 不同含量纳米 SiO_2 填充辐射硫化 EPDM 的力学性能

Fig.9 Tensile strength of different content nano- SiO_2 filled radiation-vulcanized EPDM



(a) 20 phr (b) 40 phr (c) 50 phr

图 10 不同含量纳米二氧化硅填充辐射硫化三元乙丙橡胶的断面形貌

Fig.10 SEM micrographs of various weight fraction of nano- SiO_2 filled EPDM

从 SEM 的照片上可以明显观察到, 不管纳米二氧化硅填充含量的多少, 都或多或少的有粒子团聚体存在, 并且随着填料含量的增加, 纳米粒子的分散尺寸逐渐增大。在纳米二氧化硅的含量为 20 phr 和 40 phr 时, 粒子的分散尺寸较小并且分散较为均匀, 分散尺寸均小于 200 nm; 当纳米二氧化硅的含量达到 50phr 时, 粒子以较大尺度的团聚体分散在橡胶基体中并且团聚体数目增多, 断面上出现的较大粒子团聚体的尺寸可达 400 nm, 粒子分散的均匀性也相应变差。正是填充粒子的分散均匀性和分散尺度的变化, 使得辐射硫化胶在纳米二氧化硅的填充量为 40 phr 时力学性能最佳。

为分析纳米二氧化硅与辐射硫化胶的相互作用, 采用平衡溶胀法分析不同含量纳米 SiO₂ 填充硫化胶体系, 并用计算出辐射硫化胶的 V_r , 由 Flory 关于橡胶弹性统计理论的推导公式可知, V_r 与橡胶的交联密度成正比关系, 因此用 V_r 代表硫化胶的交联密度 x ^[5], 测试结果列于下表。

表 8 不同含量纳米 SiO₂ 填充辐射硫化 EPDM 的交联密度

Table 8 The cross-linking density of different content nano-SiO₂ filled irradiation-vulcanized EPDM

SiO ₂ 含量 /phr	x	x_1	x_1/x (%)	x_2	x_2/x (%)
0	0.163	0.161	98.7	0.002	1.3
10	0.203	0.196	96.5	0.007	3.5
20	0.227	0.212	93.5	0.015	6.5
30	0.259	0.242	93.5	0.017	6.5
40	0.302	0.274	90.9	0.027	9.1
50	0.290	0.263	90.5	0.028	9.5
60	0.280	0.253	90.3	0.027	9.7

表中数据显示随着填料含量的增加, 三种交联密度的变化趋势分为两个阶段: 当填料含量低于 40 phr 时, 填充胶的总交联密度 (x) 增加, 在填料含量为 40 phr 时达到最大, 继续增加填料含量, 总交联密度变化不大; 而化学交联密度 (x_1) 和物理交联密度 (x_2) 也呈现出相同的变化趋势。

考察化学交联密度和物理交联密度占硫化胶总密度的比率可知, 其化学交联密度比率 (x_1/x)

随着填料的增加而降低, 而物理交联密度比率 (x_2/x) 则随填料的增加而增加。物理交联密度的增加则说明纳米二氧化硅与辐射硫化乙丙橡胶之间既存在着一定的相对于“化学交联”较弱的相互作用, 如物理吸附等作用, 并且随着含量的增加物理吸附作用所占比例明显增加。可见在纳米二氧化硅在乙丙橡胶基体内既存在化学作用也存在物理作用, 并主要以物理吸附作用为主。

将交联密度与力学性能结合起来分析, 填充硫化胶的总交联密度越高, 其力学性能越好, 说明力学性能与硫化胶的总交联密度密切相关, 也表明纳米二氧化硅与乙丙橡胶之间的相互作用 (包括物理结合和化学作用) 越强, 辐射硫化胶的力学性能越好。

在相同测试条件下测试不同硫化法制备的三元乙丙橡胶的力学性能, 结果如表 9 所示。

表中数据显示, 相对于传统化学硫化法制备的橡胶, 辐射硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率均有提高, 同时模量数据表明辐射硫化胶的弹性更好。

硫化橡胶透气透水性对评价密封材料是非常重要的, 直接关系到硫化胶能否满足使用要求。对 40 phr 纳米 SiO₂ 填充辐射硫化三元乙丙橡胶的透气率 Q 和水蒸气透过系数 P_v 进行了测定, 同时以传统硫化法制备三元乙丙橡胶作为对比样, 在相同条件下进行测试^[6]。

表 9 不同硫化方法 EPDM 的力学性能比较

Table 9 The mechanical properties of EPDM vulcanized by different methods

	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率/%	模量/MPa
传统硫化法	9.3	323	10.1
纳米填充辐射硫化法	9.8	423	8.8

表 10 不同硫化法制备的三元乙丙橡胶的透气透水性比较

Table 10 Sealing performance of EPDM vulcanized by different methods

	透气率 Q /m ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹	水蒸气透过系数 P_v /g·cm/cm ² ·S·Pa
传统硫化法	7.6×10 ⁻¹⁸	2.8×10 ⁻¹³
纳米填充辐射硫化法	4.1×10 ⁻¹⁸	2.5×10 ⁻¹³
	下降 46 %	下降 11 %

不同硫化法制备三元乙丙橡胶的透气透水率的

计算结果列于表 10, 表中数据显示纳米填充型辐射硫化胶与传统硫化法相比, 其透气率和透水蒸气系数均明显降低, 表明所得辐射硫化胶的密封性较好。

研究表明, 采用辐射交联法制备三元乙丙橡胶, 材料的力学性能和密封性能等均得到了明显提高。

4.3 偕胺肟基螯合物树脂辐射接枝合成的探索研究

目前对材料接枝的制备方法有化学接枝法与辐照接枝法, 它们的具体特征如下表。

表 11 化学接枝法与辐照接枝法的比较

Table 11 The comparison of chemical grafting and radiation grafting

	辐射接枝法	化学接枝法
用途	合成新的高聚物; 赋予现有高聚物新的性能	
反应对象	高分子与小分子、高分子与高分子	
引发方式	高聚物在高能射线作用下, 主链上产生活性点, 与单体发生接枝共聚反应。这一技术可以将两种高度不相容聚合物通过化学键结合在一起, 从而形成一种具有两种聚合物优点的新型聚合物。	高聚物在化学因素(氧、臭氧、过氧化有机物、水、酸、碱、胺和试剂)影响下, 引起高聚物化学结构和化学性质变化, 产生化学反应活性点。
特点	方法简便 具体实验中化学试剂使用种类少处于试验阶段	方法复杂 具体实验中化学试剂使用种类多, 方法成熟, 应用广泛
单体种类	单体主要是一些亲水性的化合物, 如丙烯腈、甲基丙烯酸、羟基酯、丙烯酸、丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮等。	

辐射接枝法分两种:

1) 共辐射接枝法: 聚合物与乙烯基单体放在一起直接进行辐照, 一步生成偕胺肟基螯合物, 方法简便。自由基利用率高, 但单体可能生成均聚物, 降低了接枝效率。

2) 预辐射接枝法: 分两步进行, 即辐照和接枝分开进行, 先在空气中预辐照, 在聚合物基材上生成活泼的过氧化物, 然后在加热条件下解离出自由基, 引发接枝反应。该法可减少均聚物生成率, 但降低了自由基的利用率。所需剂量大, 引入氧可能影响产品纯度。

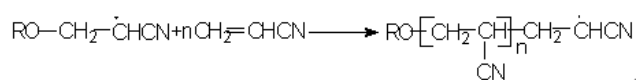
偕胺肟基化合物(SDBAO)就是先采用预辐射法对 SDB 辐照使之生成过氧化物, 再对丙烯腈引发接枝和链增长进行羟胺肟化反应而生成的。

SDB 具有良好的辐照稳定性, 是由于在其化学结构中苯环的 π 键结构能够有效地分散辐射能, 因此在射线作用下非常稳定, 苯环上的键一般不会断裂。但是苯环侧基上的键却可能发生断裂, 因此在这个弱点上可以生成自由基对, 而在有氧环境中, 则会生成过氧化物。

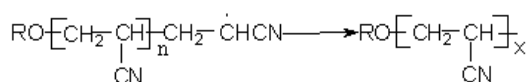
链引发: 将 SDB 过氧自由基聚合物加热得到 $RO\cdot$ 首先引发具有吸电子取代基的不饱和化合物丙烯腈, 而后加成反应发生在带有部分正电荷的无取代基的碳原子上。



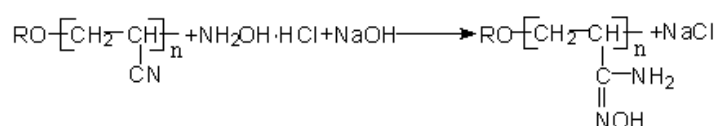
链增长: 生成的新自由基在加热条件下使得烯类单体进行接枝共聚, 实现链段增长。



终止: 自由基反应的终止。



胺肟化反应: 形成终产物。



在预辐射接枝产物的基础上成功的合成了新型

功能材料偕胺肟基螯合物 SDBAO; 作为一种重要

的吸附分离功能材料, SDBAO 的合成成为以后的吸附分离重金属及重金属离子研究提供了实验基础。

下面为关于 SDB 预辐照法接枝前后及胺化后的光学显微镜图 (见图 11)、扫描电镜图 (见图 12) 和红外谱图 (见图 13)

在外观上预辐照接枝的多孔颗粒基材与未经加工的多孔颗粒基材外形相同, 但表面粗糙, 这可能主要是在接枝丙烯腈时多孔颗粒基材表面受外力磨损导致。

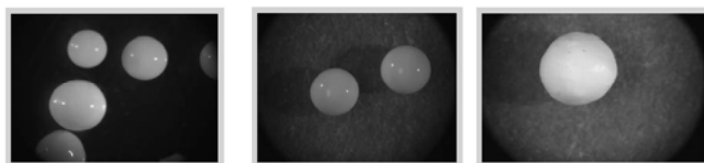
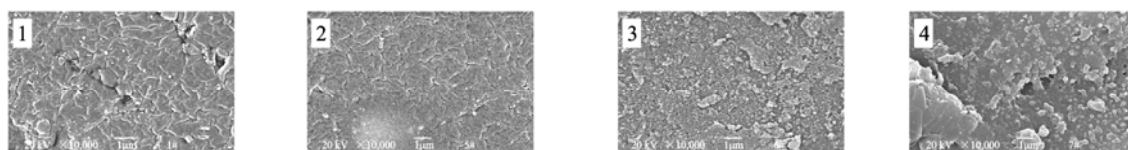


图 11 样品辐照前后及接枝后的光学显微镜照片
Fig.11 Optical micrographs of SDB resins



1. 苯乙烯二乙烯基苯(SDB) 2. 辐照后的 SDB 3. 接枝腈基厚的 SDB (SDB-AN) 4. 偕胺肟基化合物 (SDBAO)

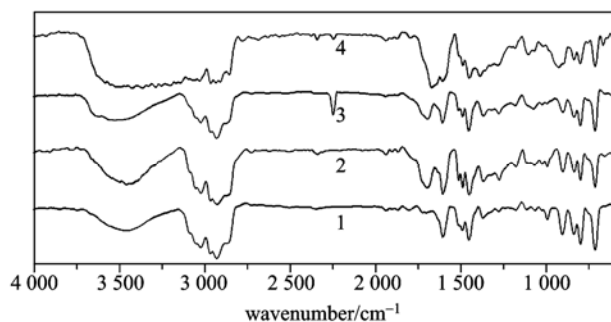
图 12 SDBAO 功能化产物扫描电镜照片 (放大倍数: 1×10^4 倍)

Fig.12 SEM of SDB resins

SDB 表面呈“沟壑”状; 辐照后 SDB 微观形貌变化不大; SDB-AN 与 SDB 相比有着明显区别, 表面“沟壑”现象消失; SDBAO 表面是以晶粒形式存在的微粒。

有氧预辐射接枝中以过氧化物引发接枝反应, 所以红外谱图 (如图 13 所示) 中存在 C-O 峰 ($1050 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$); C=O 峰 ($1660 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$); SDBAO (4 号曲线) 的特征峰: -CN 基本消失, 出现以下吸收峰 -NH₂, -OH ($3100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$); -C=N ($1630 \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$); C-N ($1045 \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$); N-O ($910 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$)。

预辐照接枝反应所需吸收剂量偏高, 研究还采用共辐照法来实现接枝。以下为样品接枝率随吸收剂量的变化以及样品共辐照、预辐照前后的红外谱图比较 (见图 14、图 15)。



1. 未辐照样 2. 2 400 kGy 预辐照白
3. 2 400 kGy 预辐照接枝后 4. 胺化后
图 13 SDBAO 功能化产物红外谱图

Fig.13 IR spectra of SDB resins

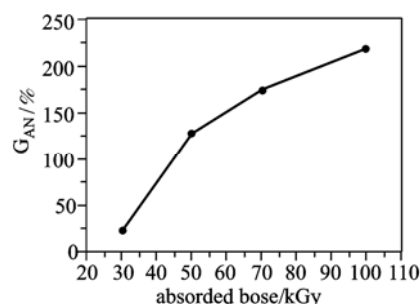


图 14 SDB 接枝率随吸收剂量的变化曲线

Fig.14 Grafting rate of SDB vs. absorbed dose

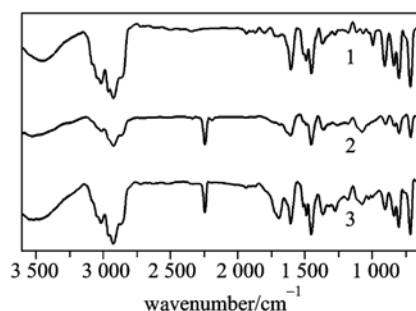


图 15 样品共辐照预辐照前后的红外谱比较
Fig.15 IR spectra of SDB resins pre-irradiation grafting vs. mutual radiation grafting

从图 14 可见, 接枝率随吸收剂量的增加而增

大, SDB 吸附的单体量有限, 接枝率也应有一极大值。从图 15 可知, 在共、预两种辐射接枝中, 在 2245 cm^{-1} 出现-CN。在相对较低的吸收剂量下通过共辐照溶胀接枝法可得到交联聚苯乙烯氧化物 (SDB-AN) 接枝共聚产物。

在预辐射接枝产物的基础上成功的合成了新型功能材料偕胺肟基螯合产物 SDBAO; 作为一种重要的吸附分离功能材料, SDBAO 的合成成为以后的吸附分离重金属及重金属离子研究提供了实验基础。

5 核技术及其在材料科学领域的应用前景

随着核技术的发展, 可以预见其在高分子材料方面的应用范围将越来越广泛。目前, 世界上已有数十个国家, 特别是一些发达国家已形成产业化规模。我国正处于向商业化规模发展的阶段, 与发达国家还有一定差距, 因此发展的空间也更大, 未来的市场前景将会十分广阔。

以辐射化学为基础的辐射加工技术将成为推动我国经济发展的重要手段。我们在重视将辐射加

工技术转化为生产力, 促进我国经济发展的同时, 应当重视辐射化学的基础研究, 以使我国在该学科的研究水平在国际辐射化学界中保持领先水平, 为我国辐射加工行业持续发展提供坚实基础。

参考文献

- [1] 许云书, 傅依备, 宋永才, 等. 气氛对 γ 射线辐照聚碳硅烷陶瓷先驱丝的化学结构和热解特性的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(3): 145~150
- [2] 许云书, 宋永才, 傅依备, 等. 电子束辐照聚碳硅烷热解合成 SiC 陶瓷材料(I):空气中辐照产物的热解特性研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, 16(1): 1~4
- [3] Chu Z Y, Song Y C, Xu Y S, et al. Journal of material science letters [J].2001, 20: 585~5
- [4] 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学[M]. 北京:化学工业出版社, 2004. 39~48
- [5] 高小铃, 黄玮, 陈晓军. 纳米二氧化硅与辐射硫化三元乙丙橡胶相互作用的研究[J]. 高分子通报, 2006, 11: 39~43
- [6] 高小铃, 黄玮, 陈晓军. 纳米二氧化硅填充辐射硫化三元乙丙橡胶 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(12): 1385~1389

Application of Radiation Techniques in the Field of Materials Science

Fu Yibei, Xu Yunshu, Huang Wei, Xiong Liangping, Gao Xiaoling, Xiong Jie

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Miangyang, Sichuan 621900, China)

[Abstract] Radiation techniques are widely applied in the field of materials science. Modification and processing of inorganic and polymeric materials using radiation techniques have become a rising high-tech industry. Application progress of radiation techniques in the field of materials modification and processing is summarized, and the research efforts the authors' institute made in such aspects, as synthesis of silicon carbide ceramic fibers by irradiating in a nuclear reactor, preparation of ethylene propylene diene terpolymer sealing materials by radiation crosslinking and synthesis of amidoxime chelating resin by radiation grafting are introduced in detail.

[Key words] radiation techniques; materials science; silicon carbide ceramic fiber; ethylene propylene diene terpolymer; amidoxime chelating resin