

^{60}Co γ 射线辐照对甲基苯基硅树脂结构和性能的影响

Effect of ^{60}Co γ Ray Irradiation on Structure and Properties of Silicone Resins

吴超波, 贾梦秋, 高大海, 李 伟

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

WU Chao-bo, JIA Meng-qiu, GAO Da-hai, LI Wei

(College of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

摘要: 研究了室温下空气气氛中 ^{60}Co γ 射线辐照对甲基苯基硅树脂结构和性能的影响。采用傅立叶红外光谱仪(FT-IR)、热失重(TG)、扫描电镜(SEM)、电化学阻抗(EIS)等对辐照前后的硅树脂及其清漆涂层进行了分析。结果表明:在 $1.6 \times 10^5 \text{ Gy}$ 的剂量范围内, ^{60}Co γ 射线辐照使甲基苯基硅树脂发生了侧基断裂并交联,且硅树脂的耐热性能随着辐照剂量的增加而提高;经过 ^{60}Co γ 射线辐照后,甲基苯基硅树脂的清漆涂层表面形貌、力学性能、抗腐蚀性能和抗化学物质性能仍保持良好,具有较好的耐辐照性能。

关键词: 甲基苯基硅树脂; γ 射线辐照; 耐辐照; 电化学阻抗

中图分类号: T Q050 4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)05-0060-05

Abstract: At the room temperature, the effect of ^{60}Co γ ray irradiation on the structure and properties of silicone resins was investigated in the atmosphere of air. The unirradiated, irradiated silicone resin and its clear paints were analyzed by FT-IR, TG, SEM, EIS *etc.* The FT-IR and TG analysis indicated that ^{60}Co γ ray irradiation induced the rupture of side groups and cross-linking effect on silicone resins within the irradiation dose of $1.6 \times 10^5 \text{ Gy}$, resulting in an increase in their heat resistance. The surface morphology, mechanical properties, corrosion resistance and chemical resistance were not damaged under irradiation, proving that the synthesized silicone resins have good irradiation resistance.

Key words: silicone resin; ^{60}Co γ ray irradiation; radiation resistance; electrochemical impedance spectrum

随着世界化石燃料消耗加快,核能的利用越来越受到各国的重视。核电作为一种清洁能源,具有良好的发展势头。如何保障核电站运转的安全性成为人们关注的焦点^[1,2]。反应堆压力容器是核电站的中心部位,其工作环境十分严酷,长期处于高温、高湿气氛中,导致低合金钢基体外表面腐蚀严重,核动力安全系数下降,情况严重时会导致反应堆压力容器关闭停用。因此,研制出一种能够常温固化、满足反应堆压力容器使用要求的耐高温耐辐射防腐涂料,对提高核电安全可靠性和使用寿命具有十分重要的意义。

作为涂料的成膜物,高性能的树脂是耐高温、耐辐射涂料发展的关键。有机硅树脂是以 Si—O—Si 键为分子主链,硅原子上连接甲基、苯基等有机基团的交联

型半无机高聚物,具有优良的耐热性能、耐老化、耐候和电绝缘性能等优点,已在航空航天、核电站、军事武器等方面得到了广泛的应用^[3,4]。因此,研究硅树脂在 高能射线辐照下的辐射效应就愈来愈显得重要。目前硅树脂耐热性能方面的研究已有不少报道^[5-7],但有关硅树脂在 高能射线辐照下的化学与物理性能的变化 的研究报道还很少。本工作主要考察了 ^{60}Co γ 射线辐照对甲基苯基硅树脂的结构和清漆涂层性能的影响。

1 实验

1.1 原材料与硅树脂清漆涂层的制备

(1)原材料:甲基苯基硅树脂,自制;常温固化剂

KH-CL, 中科院化学研究所。

(2) 硅树脂清漆涂层的制备: 加入 5% (质量分数) 的常温固化剂 KH-CL 后, 按 GB 1727-1992《漆膜一般制备法》, 用甲基苯基硅树脂溶液制备清漆涂层样板多块。

1.2 性能测试

(1) 辐照实验: 辐照源为 ^{60}Co , γ 射线辐照 (北京师范大学低能核物理所提供)。样品在空气中接受的剂量率为 $1 \times 10^4 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(2) 红外光谱: 使用 Bruker Vector22 型红外光谱仪对涂层的化学结构进行分析。

(3) 热失重: 使用 NETZSCH TG 209 型热分析仪对硅树脂的热失重性能进行分析, 在氮气气氛中测试, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $30 \sim 900^\circ\text{C}$ 。

(4) 扫描电镜: 使用 S-4700 型扫描电镜对涂层的表面形貌进行分析。

(5) 涂层力学性能: 分别按照 GB/T 1732-1993《漆膜耐冲击测定法》、GB 1720-1979《漆膜附着力测定法(划圈法)》、GB/T 1731-1993《漆膜柔韧性测定法》对涂层的耐冲击、附着力、柔韧性等力学性能进行测试。

(6) 电化学阻抗: 使用 Zahner IM6e 型电化学测试系统对涂层试样的电化学阻抗谱进行测试, 辅助电极为铂, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为涂层试样。在室温的开路电位下进行测试, 交流正弦信号幅值为 10mV , 测量频率范围 $0.1\text{Hz} \sim 100\text{kHz}$ 。

(7) 耐化学试剂性能: 按照 GB/T 1763-1979《漆膜耐化学试剂性测定法》测定涂层的耐盐酸、醋酸、硫酸、氢氧化钠、氯化钠盐水等化学试剂的性能。

2 结果与讨论

2.1 辐照对甲基苯基硅树脂结构的影响

本工作以氯硅烷为原料, 通过共水解缩合聚合合成了硅树脂, 并对它进行了红外光谱分析, 图 1 是辐照前后硅树脂的红外光谱图。

由图 1 中曲线 a 可知, 波数为 3443cm^{-1} 处弱而宽的吸收峰, 归属于 Si-OH 中 O-H 的伸缩振动; 波数为 1594cm^{-1} 和 1430cm^{-1} 处的尖锐吸收峰为 Si-C₆H₅ 中苯环的吸收振动峰; 在 1268cm^{-1} 和 802cm^{-1} 处产生的尖锐吸收峰是 Si-CH₃ 的吸收; 在 $1000 \sim 1130\text{cm}^{-1}$ 有一宽而强的吸收带, 这是 Si-O-Si 的反对称伸缩振动, 也是硅树脂的特征吸收峰^[8,9]。由此可以证明, 本工作中合成的硅树脂是含有端羟基的甲基苯基硅树脂。对比图 1 中曲线 a 和曲线 b 可知, 在

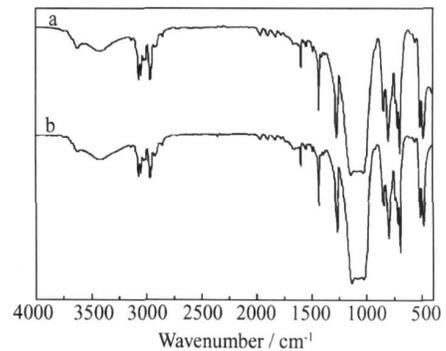


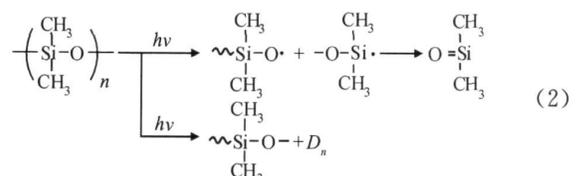
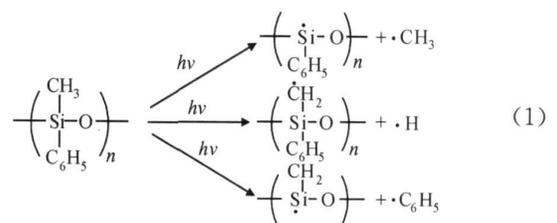
图 1 辐照前后甲基苯基硅树脂的红外光谱图

(a) 未辐照; (b) 辐照剂量为 $1.6 \times 10^5 \text{ Gy}$

Fig 1 FT-IR of silicone resin before and after irradiation (a) 0Gy ; (b) $1.6 \times 10^5 \text{ Gy}$

$1.6 \times 10^5 \text{ Gy}$ 的剂量范围内, 辐照前后硅树脂的红外谱图上各峰的位置无太大的差别。

据文献报道^[10,11], 在空气气氛中聚硅氧烷辐照后主要发生侧基断裂或主链降解反应。当辐照剂量较小时, 聚硅氧烷以侧基断裂为主并导致其辐照交联, 产生 H_2 , CH_4 , C_6H_6 等物质, 其机理如式 (1) 所示, 其红外光谱图上表现为甲基、苯基的吸收峰强度减弱^[12-14]; 当辐照剂量较大时, 聚硅氧烷以主链降解为主, 产生 $\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ 和硅氧烷环体, 其机理如式 (2) 所示, 其红外光谱图表现为 Si-O-Si 吸收峰减弱^[10,15,16]。对比图 1 中曲线 a 和曲线 b 可知, 辐照前后硅树脂的红外谱图上各峰的位置无太大的差别, 但是相比于未辐照的样品, 受 $1.6 \times 10^5 \text{ Gy}$ 的 ^{60}Co γ 射线辐照后的硅树脂的红外光谱图中 1594cm^{-1} 和 1430cm^{-1} 处的 Si-C₆H₅ 峰及 1268cm^{-1} 处的 Si-CH₃ 峰都减弱了, 但 $1000 \sim 1130\text{cm}^{-1}$ 处的 Si-O-Si 峰变化不明显, 这是由于经 ^{60}Co γ 射线辐照后, 硅树脂发生了甲基和苯基等侧基断裂, 并进一步导致辐照交联所致。



2.2 辐照对甲基苯基硅树脂耐热性能的影响

对于用作耐高温防腐涂层的有机硅树脂, 其耐热性是很重要的一个性质。图 2 和表 1 给出了辐照前后

甲基苯基硅树脂在氮气气氛中的热失重分析结果。

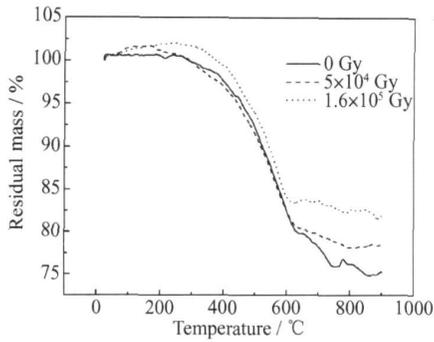


图 2 辐照前后甲基苯基硅树脂在氮气气氛中的热失重曲线

Fig 2 TG of silicone resin in nitrogen before and after irradiation

由图 2 中辐照剂量为 0Gy 时硅树脂的 TG 曲线可知,在氮气气氛中,本工作合成的甲基苯基硅树脂在 288.3℃开始失重,350℃失重约 1.06%,400℃失重不到 2.5%,这说明合成的硅树脂具有较好的耐热性。由表 1 可见,随着接受⁶⁰Co γ射线辐照剂量的增加,甲基苯基硅树脂的失重起点、失重中点、失重终点温度及热分析残留物的质量都升高,即耐热性增强。文献报道^[5-7,17,18],在惰性气氛中硅树脂的热降解主要是由于主链 Si—O—Si 键的“解扣”式和“热重排”反应。本工作中在 1.6×10⁵ Gy 的辐照剂量内,甲基苯基硅树脂主要发生侧基断裂并导致辐照交联的反应,且交联程度与辐照剂量成正比,又因为交联程度的提高有利于抑制硅树脂的“解扣”式和“热重排”反应,从而抑制其热降解,因此硅树脂的耐热性随辐照剂量增加而提高。

表 1 辐照前后甲基苯基硅树脂的热失重分析

Table 1 TG of silicone resin in nitrogen before and after irradiation

Fluence/ Gy	Onset degradation temperature/ °C	Middle degradation temperature/ °C	End degradation temperature/ °C	Mass remaining/ %
0	288.3	521.4	587.6	75.2
5×10 ⁴	291.8	523.3	620.2	78.5
1.6×10 ⁵	376.4	533.2	600.7	81.8

2.3 辐照对涂层表面形貌的影响

图 3 是辐照前后甲基苯基硅树脂清漆涂层表面的

微观形貌。由图 3 可知,本实验中得到的硅树脂清漆涂层,成膜饱满、均一、无缺陷。受大剂量⁶⁰Co γ射线

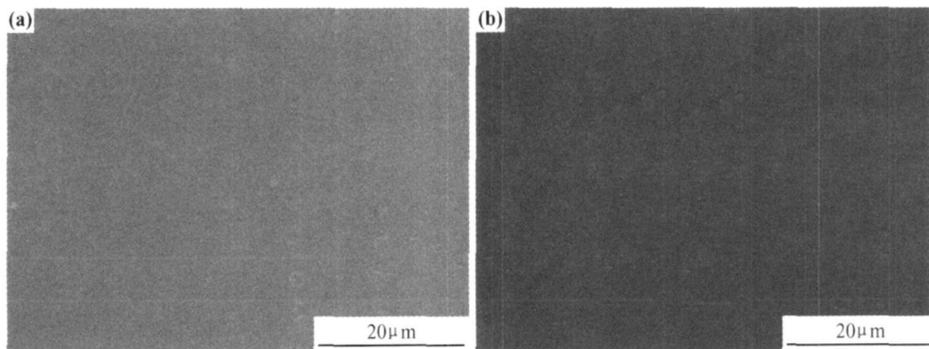


图 3 甲基苯基硅树脂清漆涂层的微观形貌图 (a) 300℃烘烤 5h 后;

(b) 300℃烘烤 5h 并经剂量为 1.6×10⁵ Gy 的⁶⁰Co γ射线辐照后

Fig 3 SEM of silicone resin clear paints (a) heated at 300℃ for 5h;

(b) heated at 300℃ for 5h and then irradiated under the fluence of 1.6×10⁵ Gy

辐照后,涂层未遭破坏,表面仍然均一、致密。

2.4 辐照对涂层力学性能的影响

表 2 是辐照前后经 300℃烘烤 5h 的甲基苯基硅树脂清漆涂层的力学性能。由表 2 可知,⁶⁰Co γ射线的辐照对甲基苯基硅树脂清漆涂层的力学性能无影

响,即使辐照剂量达到 1.9×10⁵ Gy,其附着力、抗冲击和柔韧性仍能分别保持 1 级、50kg·cm 和 2mm。这可能是因为硅树脂中引入苯基后,庞大的芳香环中含有共轭双键,能吸收高能辐照的能量,从而使高分子材料结构和性能趋于稳定^[19,20]。

表 2 辐照前后甲基苯基硅树脂清漆涂层的力学性能

Table 2 Mechanical properties of silicone resin clear paints before and after irradiation

Fluence/ Gy	Adhesion/ grade	Shock resistance/ (kg · cm)	Flexibility/ mm
0	1	50	2
1×10^4	1	50	2
5×10^4	1	50	2
10×10^4	1	50	2
1.6×10^5	1	50	2
1.9×10^5	1	50	2

2.5 辐照对涂层抗渗透性能的影响

电化学阻抗是研究有机涂层最有效的电化学方法之一^[21], 不仅可以评价涂层的耐腐蚀性能, 而且可以用于研究涂层的破坏机理^[22]。利用很宽的频率范围对涂层进行测量, 并分析涂层的耐腐蚀性能及烘烤温度对涂层的影响。本工作中首先将硅树脂清漆涂层在 300 °C 烘烤 5h, 然后在不同剂量下辐照, 并在 NaCl 质量分数为 3.5% 的水溶液中浸泡 20d 后得到如图 4 所示的电化学阻抗 Bode 图。由图 4 可见, 硅树脂清漆涂层经不同剂量的 ^{60}Co γ 射线辐照后, 其 Bode 图中 $\lg Z$ 对 $\lg f$ 做图均为一条斜线, 相位角在较大的范围内均接近 -90° , 这说明涂层保持为一个电阻值大、电容值小的隔绝层^[23], 即辐照未破坏甲基苯基硅树脂清漆涂

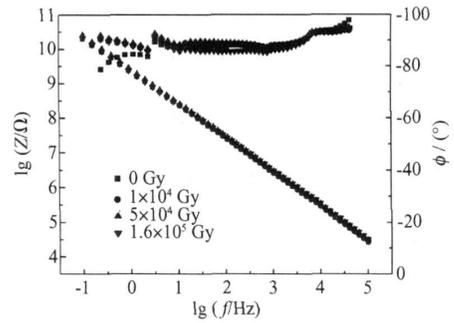


图 4 辐照前后甲基苯基硅树脂的电化学阻抗 Bode 图

Fig. 4 EIS of silicone resin clear paints before and after irradiation

层良好的抗渗性能。

2.6 辐照对涂层耐化学性能的影响

表 3 为辐照前后甲基苯基硅树脂清漆涂层的耐化学物质性能。由表 3 可知, ^{60}Co γ 射线辐照未破坏甲基苯基硅树脂清漆涂层的耐化学物质性能, 反而增强了其耐醋酸腐蚀的能力, 这可能是因为常温下固化剂未能使硅树脂完全固化, 而在 1.6×10^5 Gy 的剂量内 ^{60}Co γ 射线辐照使甲基苯基硅树脂发生侧基断裂并进一步交联, 因此耐化学性能得以提高; 另外, 经 300 °C 烘烤后甲基苯基硅树脂清漆涂层的耐醋酸能力比未烘烤的清漆涂层好, 这表明高温烘烤也有助于硅树脂的固化。

表 3 辐照前后甲基苯基硅树脂清漆涂层的耐化学物质性能

Table 3 Chemical resistance for silicone resin clear paints before and after irradiation

Resistance of chemical reagents	0Gy		5×10^4 Gy		1.6×10^5 Gy	
	Cured*	300°C**	Cured*	300°C**	Cured*	300°C**
Acid(10% HCl, 7d)	No change	No change	No change	No change	No change	No change
Acid(10% HAc, 7d)	Corrosion	No change	Turn white	No change	Turn white	No change
Acid(10% H ₂ SO ₄ , 7d)	No change	No change	No change	No change	No change	No change
Base(10% NaOH, 7d)	No change	No change	No change	No change	No change	No change
Salt(3.5% NaCl, 7d)	No change	No change	No change	No change	No change	No change

* Investigating chemical resistance of silicone resin clear paints after being cured and irradiated.

** Investigating chemical resistance of silicone resin clear paints after being cured, heated at 300 °C and irradiated.

3 结论

(1) 在 1.6×10^5 Gy 剂量范围内, ^{60}Co γ 射线辐照使甲基苯基硅树脂发生了侧基断裂并导致交联反应。

(2) 受小于 1.6×10^5 Gy 剂量的 ^{60}Co γ 射线辐照后, 甲基苯基硅树脂清漆涂层的表面形貌、力学性能、抗腐蚀性能和耐化学物质性能仍保持良好, 表明本实验合成的甲基苯基硅树脂具有较好的耐辐照性能。

参考文献

- [1] 倪爱兵, 丁伟忠, 王留方. 核设施、设备用耐高温涂料的研制[J]. 涂料工业, 2005, 35(11): 7-10.
- [2] 杨德, 郝智平, 冯俊忠, 等. 核能燃料工业耐高温、耐辐照专用防火涂料的研制和应用[J]. 现代涂料与涂装, 2002, (6): 6-7.
- [3] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 742-750.
- [4] 居滋善. 涂料工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 187-195.
- [5] 孙举涛, 黄玉东, 曹海琳. 耐高温有机硅树脂的合成及其耐热和固

- 化性能研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(1): 25- 29.
- [6] 张晓燕. 耐高温有机硅树脂及其固化体系的研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2000.
- [7] 付善菊, 韩哲文, 吴平平. 聚硅氧烷热稳定性研究进展[J]. 高分子通报, 2001, (1): 40- 47.
- [8] 罗运军, 桂红星. 有机硅树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 239.
- [9] PETAR R D, LENZ R W. Exactly alternating silarylene siloxane polymers. 2. the condensation polymerization of arylenedisilanol and bisureidosilanes[J]. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1982, 20: 951- 966.
- [10] ZHANG L X, XU Z, WEI Q, et al. Effect of 200 keV proton irradiation on the property of methyl silicone rubber[J]. Radiat Phys Chem, 2006, 75: 350- 355.
- [11] 黄玮, 傅依备, 邢丕峰, 等. γ 辐射场中硅橡胶泡沫的辐射效应研究[J]. 原子能科学与技术, 2002, 36(6): 503- 507.
- [12] ZHANG L X, HE S Y, XU Z, et al. Damage effects and mechanisms of proton irradiation on methyl silicone rubber[J]. Mater Chem Phys, 2004, 83: 255- 259.
- [13] DIM W, HE S Y, LI R Q, et al. Resistance to proton radiation of nan σ TiO₂ modified silicone rubber[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B, 2006, 252: 212- 218.
- [14] CHIEN A, MAXWELL R, CHAMBERS D, et al. Characterization of radiation induced aging in silica reinforced polysiloxane composites[J]. Radiat Phys Chem, 2000, 59: 493- 500.
- [15] 黄玮, 傅依备, 许云书, 等. 两种硅泡沫材料耐电子束辐射性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(3): 102- 105.
- [16] 黄玮, 傅依备, 王朝阳, 等. 甲基乙烯基硅橡胶泡沫的辐射效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19(2): 99- 104.
- [17] JOVANOVIC J D, GOVEDARICA M N, PETAR R D, et al. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes [J]. Polym Degrad Stab, 1998, 61: 87- 93.
- [18] 王清正, 师彤, 谢择民, 等. 硅氮化合物交联剂交联的室温硫化硅橡胶的热稳定性[J]. 高分子学报, 1994, (5): 573- 577.
- [19] PATEL M, MURPHY J J, SKINNER A R. Volatile evolution from room temperature cured polysiloxane rubber induced by irradiation with He²⁺ ions[J]. Polym Test, 2003, 22: 923- 928.
- [20] 王庚超, 刘颀, 史宇正, 等. ⁶⁰Co γ 射线辐照对 PTMPS DPS 共聚物形态结构及性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, 18(4): 241- 245.
- [21] MATHIVANAN L, SELVARAJ M, AZIM S S, et al. Evaluation of heat resistant properties of silicone based coatings by SEM and a.c impedance techniques[J]. Prog Org Coat, 1996, 28: 113- 116.
- [22] 贾梦秋, 白红英, 王金玲. 环氧有机硅防腐涂料耐热性的研究[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 54- 56, 59.
- [23] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 156- 160.

收稿日期: 2008-09-03; 修订日期: 2008-12-17

作者简介: 吴超波(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事硅树脂的合成与性能研究, 联系地址: 北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学308信箱(100029), E-mail: jing_chaobo@163.com

通讯作者: 贾梦秋, 教授, 联系地址: 北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学40信箱(100029), E-mail: jiamq@m ail. buct. edu. cn

(上接第59页)

大的奥氏体晶粒仍将遗传下来, 致使组织中的魏氏组织被保留下来。

综上所述, 花键轴组织中存在魏氏组织, 导致其硬度和强度低于技术要求, 是造成花键轴断裂的根本原因。

3 结论

(1) 花键轴断裂性质为疲劳断裂, 断口宏观可见明显的疲劳弧线, 微观可见疲劳条带特征。

(2) 花键轴的显微组织中存在较多的铁素体, 并基本呈魏氏组织分布, 魏氏组织的存在对材料的力学性能不利, 并会严重降低晶界结合力, 使材料的断裂韧度大幅度降低, 导致其硬度和强度低于技术要求, 是造成花键轴断裂的根本原因。

(3) 钢中魏氏组织的形成, 主要取决于其含碳量、转变温度(冷却速率)和奥氏体晶粒大小。

参考文献

- [1] 李春胜, 黄德彬. 金属材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社,

2005. 262- 268.

- [2] 尹志新, 于维成, 姚戈, 等. 循环淬火细化对 42CrMo 钢组织及疲劳性能的影响[J]. 钢铁, 2002, 37(10): 52- 54.
- [3] 胡世炎. 机械失效分析手册[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1998. 227- 229.
- [4] 朱大滨, 王志文, 潘辑福, 等. 压缩机活塞杆断裂失效分析[J]. 理化检验-物理分册, 2006, 42(3): 140- 143.
- [5] 唐川江, 刘向东, 胥勋文, 等. 魏氏组织对齿轮强度的危害及其控制方法[J]. 汽车技术, 2000, 31(6): 26- 28.
- [6] 魏玉芝, 魏鹏, 张玉强. 低碳热轧钢管中魏氏组织的形成及影响[J]. 钢管, 2001, 30(6): 31- 33.
- [7] 胡进. 42CrMo 钻铤钢内在性能综合分析[J]. 特钢技术, 2002, (1): 16- 22.
- [8] 上海市机械制造工艺研究所. 金相分析技术[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987.

收稿日期: 2008-05-08; 修订日期: 2009-03-18

作者简介: 胡春燕(1983—), 女, 硕士, 主要从事失效分析及计算机辅助失效分析研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 4 分箱(100095), E-mail: huchunyanlyx@163.com