

# 耐辐射高分子材料的进展\*

上海市电气绝缘与热老化重点实验室  
江平开\*\* 贾少晋 张军 韦平 汪根林 刘飞 陈健

## 一、引言

高分子材料经高能射线辐射后,容易产生自由基或和空气中的原子氧产生反应,导致材料裂解,交联,支化等,影响材料的性能。而随着核电站,宇航仪器,核分析和核材料的生产的大规模需求,都需要优良的耐辐射高分子材料用做电线电缆,控制电缆和其它包装材料上。

提高高分子复合材料的耐辐射性的方法主要由以下两方面:(1)捕获自由基,主要是加入抗氧化剂,但在惰性气氛下有效,而在氧气存在时效果不佳。(2)加入材料能吸收辐射能经某种中间态后转化成热能,苯环通常有这个作用。故过去常在PVC, PE, EPDM等材料中加入含苯环的高分子材料或添加剂,曾被大量采用。一些无机材料也有这个作用,但尚无法从机理上加以解释。随着高分子材料的发展和核工业标准的提高,新的方法和材料都得到研究和应用<sup>[1-7]</sup>。

## 二、耐辐射高分子材料的进展

### 1、聚酰亚胺

含苯环的聚合物通常可以通过内转换将辐射能转换成热能,其中最重要的是聚酰亚胺,成果因为它含有高含量的多个苯环的体系,可以清除H原子,其中最著名的是Kapton<sup>®</sup>,但它由于对其他光谱段的强吸收性而受到限制,因为这个原因其它种类的聚酰亚胺得到进一步开发和利用,例如才用增加扭接破坏其分子链排序,或在两个酰亚胺环中加入两个独立的多苯环组,更为进一步的是加入三氟甲基和残余的二亚胺基反应,增强电子的来减少复杂的给配效应。聚酰亚胺材料的电线和电缆虽然已得到应用,但更为广泛的选择尚在进一步研究中。

### 2、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纤维

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纤维做为一种优良的耐辐射和高温电气绝缘材料广泛地用于核电站和炼钢厂,它可以用在耐温 1000°C以上和航天应用上,它是由一种聚炭硅烷合成而得到的。

### 3、碳化硅纤维增强碳化硅复合物

碳化硅复合物由于其优良的热稳定性,耐辐射性,耐腐蚀性也一之被应用,而碳化硅纤维增强碳化硅复合物可制得极为重要的材料。它通常是采用浸泡-热解的方法,在工艺流程和新的材料的选择上面临不少需提高的问题。

### 4、等离子沉积

通过在高分子材料表面涂一层保护层,而是其不受射线的影响也是经常才用的方法,等离子沉积是最有效和受关注的手段之一,如在材料表面覆盖一层类金刚石的涂层。

### 5、加入有机金属化合物

其他方法虽然都很有效,但成本高,近来加入有机金属化合物的方法受到关注。金属受到氧原子得攻击后,产生一层氧化膜,保护了高分子基材,而且磨损后,有可以自我修复,产生新的保护膜,目前还主要局限在有机铝和有机锡。

## 6、金属基高分子材料

受到加入有机金属化合物的启示，目前该方法尚在探讨之中。

### 三、辐射交联聚合物及其工业应用

聚合物材料经辐射交联后，聚合物大分子之间形成一定的交联点，使聚合物的分子量提高，并形成一种三维网状结构的分子，对聚合物的各项物理性能产生影响：

- (1) 提高热稳定性(包括高温特性及热氧老化性)；
- (2) 提高抗张强度和减少弹性；尤其是提高在高温下的抗张强度。

辐射交联后可提高材料的抗张强度、耐磨性等机械性能。但值得注意的是这并不是绝对的，尤其是对半结晶高聚物，到一定交联程度后，交联聚合物的抗张强度会下降。

除此之外，辐射还可改善聚烯烃耐环境应力撕裂性、低温脆性等，但最主要的是改善在高温下的力学性能。

- (3) 交联聚合物不能为溶剂所溶解，只能为溶剂所溶胀。

辐射交联与化学交联相比，主要有以下优点：

- (1) 无须添加热引发剂，可避免混料过程中的预交联。
- (2) 交联在常温下进行，可节约能源和避免环境污染。
- (3) 交联工艺简单，交联过程容易控制，交联度可通过调节辐射剂量来控制。
- (4) 应用范围大，如 PP，氯化聚乙烯 (CPE)，氟材料等。
- (5) 效率高，成本低。

(6) 改善电性能：蒸汽交联的 PE 电缆在高压蒸汽下不可避免会将蒸汽渗入 PE 层，造成许多微孔，若沾污物浓度高，电缆在使用中易发生“电树现象”，而交联剂的引入使材料的高频特性受到损失。采用辐射交联可避免或消除这些微孔、污秽或鼓突，并消除“水树”及“电树”现象，保证绝缘层的均匀性和高纯度，从而使其具有更好的高频特性及长期性能。所以，人们又把辐射加工誉为继机加工、热加工、电加工后的又一次工业革命。

- (7) 辐射交联特别适用于生产小线，可以高速挤出后交联，比化学交联小线的生产速度要高。

辐射交联加工中最广泛的产品是交联聚乙烯 (XPE)。PE 辐射交联后，在电线电缆材料中，它的最大工作温度可从 140 提高到 250<sup>[23]</sup>。另一个特点就是“记忆效应”，利用这个特点已制成热收缩材料而大规模使用<sup>[24]</sup>。在有机 PTC (正温度系数 (Positive temperature coefficient of electricity)) 材料中，当温度超过高分子材料熔点时，会出现 NTC (负温度系数) 效应，而辐射交联 PE/CB 材料不仅可以减少乃至消除 NTC 效应，而且可以保持有机 PTC 材料在多次电热循环后的稳定性。

我国辐射加工技术是近 20 年发展起来的一种高新技术，尤其是功率超过 50kW 以上大功率的电子加速器和 10 万居里以上的<sup>60</sup>Co 源的广泛应用，促进了辐射加工产业的不断发展。辐射交联电线电缆是辐射加工的支柱产业。聚烯烃经辐照后，显著改善了其作为电缆料的各种性能，拓宽了其应用范围，特别是在计算机控制、家用电器、海上石油钻井平台、高层建筑、电子电器产品等领域有特殊作用。随着石油勘探、宇航、计算机、通讯、交通以及家用电器产业的发展，也迫切需要研制出能耐恶劣环境条件下使用的优质电缆。很多研究所、化工厂、高校都相继进行了辐射化学的理论研究与辐射交联聚烯烃等的应用基础研究及材料配方研究。

尽管如此，我国目前研制的电线电缆热稳定性差，使用寿命短，而且品种较少，远不能满足市场需求。尤其是耐热 150 的辐射交联聚烯烃电线电缆和耐辐射电缆还没有完全过关，致使我国该类产品的消耗只能以昂贵的氟塑料绝缘电线替代或进口，每年花费数千万美元的外汇。

LDPE 与一些表面活性物质接触时，容易在外力作用下产生裂纹，所以限制了它的使用范围。

许多场合，LDPE 已不能满足材料的使用要求，必须用 HDPE，如中温自限温加热电线电缆和更高温度等级的电线电缆材料。故而以 HDPE 为基材的交联材料的研究也很重要。而且辐照后 HDPE 与 LDPE 的降解机制也可能有所不同。

随着社会发展和人类的需要，对材料要求愈来愈高，人们一方面开发新的高分子材料，一方面利用现有的高分子材料共混改性。研究表明，共混高分子材料在受到高能射线辐照时，各组份是相互影响的，除了本身的因素外，主要决定于相容性<sup>[6]</sup>。聚烯烃的共混体系辐射改性已被研究了很久，在很多方面得到应用。不仅可改善其性质还可控制加工过程中的形态。

#### 参考文献：

- [1]Th. Randouxa, J.-Cl. Vanovervelt, H. Van den Bergen a, G. Caminob, *Progress in Organic Coatings* 45 (2002) 281–289
- [2]L. Gao, W.X. Chen, H.S. Jia, *Proceeding of 7<sup>th</sup> China-Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry*, 426 (1996)
- [3] H.L. Wang, W.X. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 2649(1998)
- [4] S. Kamimura et al. / *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 575 (1999),
- [5] K.J. Park, E.Y. Chin / *Polymer Degradation and Stability*, 68, 93, (2000)
- [6] R.L. Kiefer et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 208 300–302, (2003)
- [7] Y. Katou, et al, *Journal of Nuclear Materials*, 289,42(2001)

作者单位：上海交通大学化学化工学院，上海市电气绝缘与热老化重点实验室；邮编：200240

\*上海市重大科技攻关项目 项目号：045211024

\*\* 通讯联系人：江平开，教授，博导；Email: pkjiang@sjtu.edu.cn