

新型柔性硼基苯基硅橡胶中子屏蔽材料的制备和性能研究

吴 鹏¹ 刘 森¹ 付俊杰¹ 邓建国¹ 邓志华^{1*} 宋远强²

(1.四川省新材料中心,绵阳 621000;2.电子科技大学能源科学与工程学院,成都 611731)

摘 要 研制了一种新型柔性硼基苯基硅橡胶中子屏蔽材料,重点研究了不同 B₄C 含量对复合材料的力学性能、热学性能及中子屏蔽性能的影响。结果表明:复合材料的断裂拉伸应变和拉伸强度随着 B 元素含量的增加有短暂的减小;复合材料的耐热性能随着 B 元素含量的增加而增强;复合材料的中子屏蔽性能随着 B 元素含量的增加而增加;纳米复合材料相比于微米复合材料在力学性能、热学性能和中子屏蔽性能方面都有一定的提高。该新型苯基硅橡胶柔性中子屏蔽材料具备应用到结构复杂、形状各异的核技术场地中的潜力,有很大的应用前景。

关键词 新型柔性中子屏蔽材料,断裂拉伸应变,拉伸强度,热重

Preparation and property of novel flexible silicone rubber neutron shielding material with boron and phenyl

Wu Peng¹ Liu Miao¹ Fu Junjie¹ Deng Jianguo¹ Deng Zhihua¹ Song Yuanqiang²

(1.New Materials Center of Sichuan Province, Mianyang 621000;2.School of Energy Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731)

Abstract A new kind of flexible boron-based phenyl silicone rubber neutron shielding material was developed. The effects of different B₄C content on the mechanical property, thermal property and neutron shielding property of composite were the key research. The research showed that the tensile strain and tensile strength of composite decreased with the increase of B content, and the heat resistance and neutron shielding property increased with the augment of B content. The Nanocomposite had a certain improvement in mechanical property, thermal property and neutron shielding property compared with those of micron composite material. The experimental results showed that the new type material possessed the potential to be applied in the complex nuclear technology field with various structure and different shape. It had a great application prospect.

Key words new flexible neutron shielding material, fracture tensile strain, tensile strength, TG

随着世界能源危机的日益加剧,新能源的开发与应用已经成为当前各国可持续发展的战略目标之一,其中核技术的开发与应用是新能源开发的核心。随着核技术的不断开发,其应用已经深入到船舶、潜艇、航空、医疗和农业等领域。在核技术的应用过程中,对中子进行有效的屏蔽必不可少^[1]。很多团队都在研究中子屏蔽材料,Atsuhiko 等^[2]研制了屏蔽性能较好的含硼混凝土屏蔽材料。王萍等^[3]同样基于混凝土掺杂了硼重晶石研制了屏蔽性能良好的中子屏蔽材料。李刚等^[4]研究了 B₄C/Al 中子吸收材

料具有很好的力学性能与慢中子衰减性能。虽然水泥基和金属基复合材料具有良好的屏蔽性能,但其存在抗压强度低、耐久性差、柔韧性差等缺点。Shin 等^[5]研制出的 BN/高密度聚乙烯复合材料具有良好的中子屏蔽性能。我国核动力研究设计院已经研制出了几种具有良好稳定性和耐辐射性能的铅硼聚乙烯材料^[6]。林宣也^[7]用硼化物与环氧树脂制成的中子屏蔽材料具有很好的耐热性与中子屏蔽性能。黄益平等^[8]将 BN 与环氧树脂制成中子屏蔽涂料,可用于屏蔽体外表面的处理。虽然环氧树脂含硼复

合材料相比于乙烯基复合材料具有更好的抗老化性和耐热性能,但其力学性能仍然不能满足实际工程的要求。

近年来,随着硅橡胶被广泛应用到实际生活中,硅橡胶的研究已经成为人们关注的焦点。硅橡胶作为一种合成的硅胶,其特殊的结构使其具有良好的耐热、耐腐蚀和耐辐射性能。中物院化材所成功合成了千克级热硫化耐辐射苯基硅生胶,其不但具有一般硅橡胶的优点,而且由于苯基的存在,更具有优良的慢中子吸收及二次释放的共化粒子或 γ 射线吸收能力。

本研究以苯基硅生胶为基体材料,加入 B_4C 功能型材料制备一种新型柔性中子屏蔽材料。着重研究不同 B_4C 含量以及不同颗粒大小的 B_4C 对复合材料力学、热学、以及中子屏蔽等性能的影响。

中子屏蔽分为快中子的慢化和慢中子的吸收,热硫化耐辐射苯基硅生胶由于苯基的存在,具有较高的含氢量,是中子慢化材料。B 元素的热中子截面为 3837b,而其俘获 γ 辐射能量很低,非常适合热中子的吸收。本研究主要考察了 B_4C /苯基硅橡胶的综合性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

B_4C (纯度 99.9%),国药集团化学试剂有限公司;千克级单苯基硅生胶,实验室自制。

捏合机;双辊机;流延成型机;差热扫描仪(DSC);傅里叶红外光谱(FT-IR);扫描电子显微镜(SEM);万能电子试验机(ETM105D 型);热重仪(TG,ZRT-A 型),北京精仪高科仪器有限公司。

1.2 工艺流程

表 1 列出了制备苯基硅橡胶柔性中子屏蔽材料的配方。样品的制备工艺流程见图 1。

表 1 苯基硅橡胶柔性中子屏蔽材料各组料比

编号	材料的配方
1#	200g 苯基硅橡胶 + B_4C (10%, μm)
2#	200g 苯基硅橡胶 + B_4C (15%, μm)
3#	200g 苯基硅橡胶 + B_4C (20%, μm)
4#	200g 苯基硅橡胶 + B_4C (25%, μm)
5#	200g 苯基硅橡胶 + B_4C (30%, μm)
6#	200g 苯基硅橡胶 + B_4C (10%, nm)

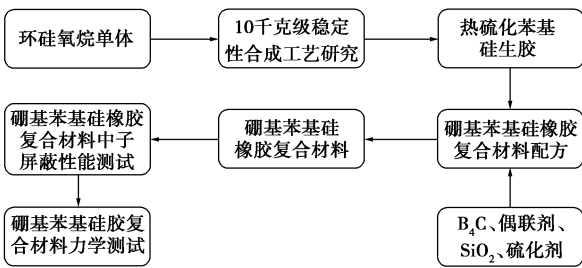


图 1 苯基硅橡胶制备流程图

单苯基硅生胶的制备:一定量的八甲基环四硅氧烷(D4)和八苯基环四硅氧烷(P4)在碱性催化剂的作用下水解开环聚合反应,升温破催化剂,得到单苯基硅生胶。

硼基苯基硅橡胶复合材料的制备:取一定量的硅生胶放入捏合机中加入一定量的气相 SiO_2 、硅烷偶联剂和含氢硅油在 110℃下捏合 1h,抽 1h 真空,陈化处理,之后与对应质量的 B_4C 一起加入到双辊机中混炼,将混炼后的复合材料注入模具放在流延成型机中,在 170℃下硫化 25min 即得样品(图 2)。



图 2 硼基苯基硅橡胶示意图

1.3 测试与表征

屏蔽材料的拉伸性能采用 GB/T 1040.3—2006 标准执行,标距为 25mm,夹具间初始距离为 80mm,实验速度设定 20mm/min,在万能电子试验机上测试;采用 SEM 对屏蔽材料的形貌进行测试;采用 TG 对屏蔽材料的热学性能进行测试,温度区间 20~800℃,温度速率 10℃/min;采用镅-铍中子源测试屏蔽材料的中子屏蔽性能,中子发射频率为 $1.196 \times 10^6 n/S$,测试示意图见图 3,将中子源放入石蜡箱中,中子通过空洞发射到被检测材料上,通过探针 BF_3 探测透过中子,将信号转换到计算机中显示。

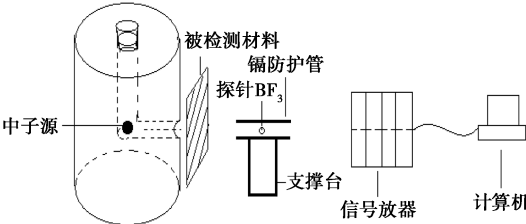


图 3 中子屏蔽材料测试示意图

注:配方中的百分比以 B 的质量分数计,下同。

2 结果与讨论

2.1 B_4C 含量对屏蔽材料性能的影响

2.1.1 断裂拉伸应变和拉伸强度

B_4C 含量对屏蔽材料断裂拉伸应变和拉伸强度的影响见图4。由图可知,当 B_4C 含量为 10% 时,屏蔽材料的断裂拉伸应变为 $87.17\epsilon B/\%$,拉伸强度为 2.01MPa ;随着 B_4C 含量的增加,屏蔽材料的断裂拉伸应变相对增加。当 B_4C 含量为 25% 时,屏蔽材料的断裂拉伸应变突然下降。之后,当 B_4C 含量为 30% 时,屏蔽材料的断裂拉伸应变上升到 $143.69\epsilon B/\%$,拉伸强度上升到 2.82MPa 。

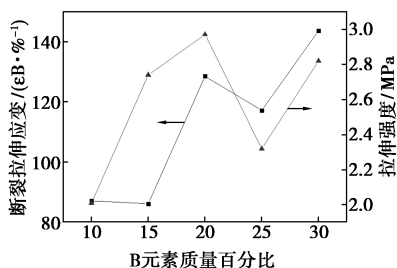


图4 B_4C 含量对屏蔽材料断裂拉伸应变和拉伸强度的影响

屏蔽材料的拉伸性能与其基体、增强体及界面有关。增强体在基体中的体积分数有一个临界值,在临界值以下时, B_4C 在硅橡胶中分布均匀,有效弥补了硅橡胶材料的缺陷影响。随着 B_4C 比例的不断增加,增强体的不均匀团聚和屏蔽材料形成的集中应力共同影响材料的拉伸性能,从而导致屏蔽材料的拉伸性能突然下降。随着 B_4C 含量进一步增加,屏蔽材料的断裂方式以 B_4C 的断裂为主,其拉伸性能相对增加。

2.1.2 热力学性能

B_4C 含量对屏蔽材料热学性能的影响见图5。由图可知,随着 B_4C 含量的增加,屏蔽材料的失重温度升高,这主要是由于 B_4C 含量的增多,硅橡胶在 B_4C 表面发生了化学作用和物理吸附,使其与

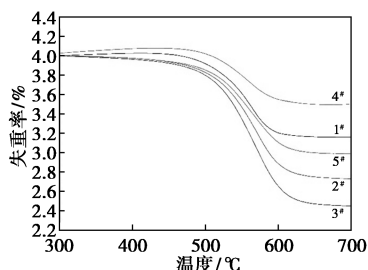


图5 屏蔽材料(1#—5#)的TG曲线图

橡胶基体间的结合更为紧密,从而提高了屏蔽材料的热稳定性。所有屏蔽材料的热分解温度大概在 $450\sim 500^\circ\text{C}$,具有良好的耐热性能。

2.1.3 中子屏蔽性能

B_4C 含量对屏蔽材料中子屏蔽性能的影响见图6。由图可知,屏蔽材料的中子屏蔽性能随着 B_4C 含量的增加而提高。

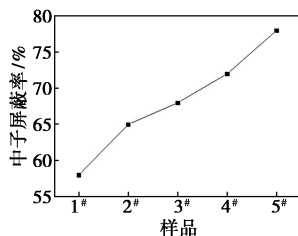


图6 B_4C 含量对屏蔽材料(1#—5#)中子屏蔽性能的影响

2.2 B_4C 粒度对屏蔽材料性能的影响

2.2.1 断裂拉伸应变和拉伸强度

B_4C 粒度对 1# 和 6# 屏蔽材料的力学性能影响见图7。由图可知,纳米屏蔽材料的断裂拉伸应变和拉伸强度明显增强,这主要因为纳米颗粒不仅自身很少存在结构缺陷,而且其周围还具有更高的热错配位错密度,和硅橡胶复合,因其弥散强化作用,使其具有很高的拉伸强度。

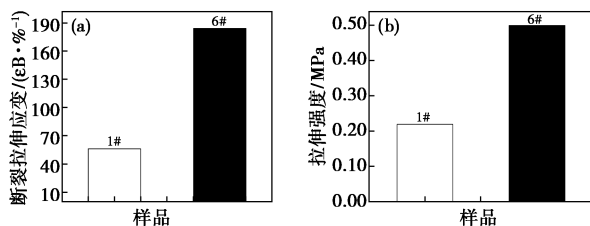


图7 B_4C 粒度对 1# 和 6# 屏蔽材料的力学性能影响
[(a)断裂拉伸应变;(b)拉伸强度]

2.2.2 热力学性能

1# 和 6# 屏蔽材料的 TG 曲线见图8。由图可知,6# 屏蔽材料在开始时有少量的质量损失,这主要是由于纳米材料比表面积小,更容易吸收水分和

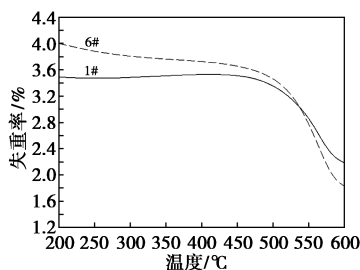


图8 1# 和 6# 屏蔽材料的TG曲线图

杂质,导致前期有少量失重。另外,从图中还可以看出,6#屏蔽材料的失重速率比1#屏蔽材料要大,这主要是因为纳米材料的活性很高,更容易反应。

2.2.3 中子屏蔽性能

1#和6#屏蔽材料的中子屏蔽性能变化趋势见图9。由图可知,不同粒度大小的复合材料的中子屏蔽性能差别不是很大,微小的差别可能是由于纳米 B_4C 分散较均匀,颗粒间距较小,能够更有效地吸收热中子。

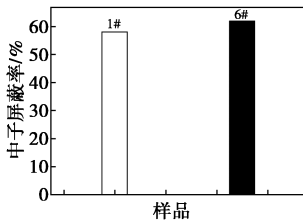


图9 1#和6#屏蔽材料的中子屏蔽性能变化趋势

2.2.4 SEM分析

不同粒径的屏蔽材料的SEM图见图10。由图可知,相对于微米 B_4C 屏蔽材料(1#),纳米 B_4C 屏蔽材料(6#)中的 B_4C 颗粒分布比较均匀,颗粒较小。

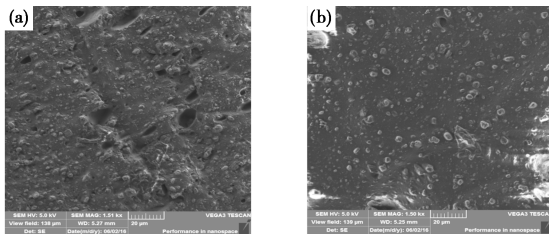


图10 1#(a)和6#(b)屏蔽材料的SEM图

3 结论

研制了一种新型的苯基硅橡胶/ B_4C 柔性中子

屏蔽材料。通过对材料的热学性能、力学性能、中子屏蔽性能表征,发现这种新型中子屏蔽材料不仅具有良好的中子屏蔽性能,而且还有较好的柔性。进一步讨论, B_4C 的均匀性和硅橡胶形成的集中应力共同影响屏蔽材料的拉伸性能,随着 B_4C 含量的增加,复合材料的中子屏蔽率增加,复合材料的失重温度也相对增加,耐热性能逐步增强。另外,纳米复合材料相比于微米复合材料在力学性能、热学性能和中子屏蔽性能等方面也都有一定的提高。

综合考虑,该新型的苯基硅橡胶柔性中子屏蔽材料具备应用到结构复杂、形状各异的核技术场地中的潜力,有很大的应用前景。

参考文献

- [1] 王志伦,窦海英.中子辐射防护[J].中国个体防护装备,2006(5):23-29.
- [2] Atsuhiko M, Satoshi S, et al. Irradiation and penetration tests of boron-doped low activation concrete using 2.45 and 14 MeV neutron sources[J]. Journal of Nuclear Material, 2004, 329-333; 1619-1623.
- [3] 王萍,王福川.防辐射混凝土的试验研究[J].建筑材料学报, 2000, 3(2): 182-186.
- [4] 李刚,简敏,王美玲,等.反应堆乏燃料贮存运用中子吸收材料的研究进展[J].材料导报, 2011, 25(7): 110-113.
- [5] Shin Jiwook, Lee Jangwoo, Yu Seunggun, et al. Polyethylene/boron-containing composites for radiation shielding[J]. Thermochimica Acta, 2014, 585(1): 5-9.
- [6] 刘显坤,刘颖,唐杰,等.高能射线及其屏蔽材料[J].金属功能材料, 2006, 13(1): 36-40.
- [7] 林宜也.中子屏蔽材料用组合物、屏蔽材料、容器.中国: CN1914693[P]. 2007-02-14.
- [8] 黄益平,冯惠生,梁璐,等.含碳化硼的吸收和屏蔽中子辐射涂料的研究[J].天津大学学报, 2011, 44(7): 639-644.
- [9] 张哲维,王文先,张鹏,等. MC方法研究颗粒变化影响 B_4C/Al 中子吸收性能的机制[J].太原理工大学学报, 2015, 46(4): 385-388.
- [10] 刘涛.白炭黑补强天然橡胶的反应性加工及结构与性能[D].青岛:青岛科技大学, 2016.
- [11] 牟宏博.甲基苯基乙炔基硅橡胶的合成与性能研究[D].北京:北京化工大学, 2010.
- [12] 史东林,舒远杰,余凤湄,等.线性热硫化聚苯基硅氧烷可控合成及性能研究[J].功能材料, 2013, 44(10): 1442-1446.
- [13] 张艳,陈一,别亚星,等.苯基硅橡胶的合成及耐高温功能化[J].航天制造技术, 2017(1): 44-46.
- [14] 罗延龄,赵振兴.高分子辐射交联技术及研究进展[J].高分子通报, 1999(4): 88-99.
- [15] 饶文武.纳米磁性聚四氟乙烯密封填料制备及性能研究[D].兰州:兰州理工大学, 2012.
- [16] Gwaily S E, Hassan H H, Badawy M M, et al. Natural rubber composites as thermal neutron radiation shields[J]. Polymer Testing, 2002, 21(2): 129-133.
- [17] 曹仲文,张继红.核工业用碳化硼材料产业化前景分析[J].新材料产业, 2006(5): 59-61.
- [18] 丁硕,温广武,雷廷权.碳化硼材料研究进展[J].材料科学与工程, 2003, 11(1): 101-105.
- [19] 韩毅,陈法国,于伟跃,等.中子屏蔽材料研究现状[J].材料导报, 2015, 29(26): 483-488.
- [20] 马涛,刘宇艳,刘少柱,等.防辐射材料的研究进展[J].高分子通报, 2012, 14(9): 81-86.
- [21] 戴春娟,刘希琴,刘子利.高密度 B_4C/Al 中子屏蔽材料的蒙特卡罗模拟[J].核技术, 2013, 36(3): 17-21.
- [22] Singh V P, Badiger N M. Gamma ray and neutron shielding properties of some alloy materials[J]. Annals of Nuclear Energy, 2014, 64(9): 301-310.

收稿日期:2016-12-19

修稿日期:2017-02-10

(上接第50页)