

文章编号: 0253-9950(2005)0178-03

# 聚酰亚胺的抗 辐照性能研究

熊义富, 敬文勇, 邱志聪

中国工程物理研究院 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621900

**摘要:** 为了考察聚酰亚胺的抗 辐照性能, 进行了聚酰亚胺的热重及在氙气氛中静态辐照 1 a 后的力学性能和红外光谱等分析。结果表明, 在 553 °C 前, 聚酰亚胺的质量无明显变化, 在 600 °C 的分解气体主要为  $\text{NH}_3$ ; 辐照 1 a 后, 红外光谱峰的位置变化不大, 但峰的强度发生了变化; 力学性能变化不大; 在氙辐照气氛中, 氮含量略微增加。聚酰亚胺的抗 辐照性能较好, 适宜作氙系统的密封材料。

**关键词:** 聚酰亚胺; 射线; 辐照

**中图分类号:** TG139.7      **文献标识码:** A

在核武器和核聚变的研制过程中, 常遇到管道、阀门及载氙容器的密封问题。一般来说, 聚合物常用于氙系统的真空部分(如垫圈、密封润滑油、绝缘材料)及热核聚变装置中氙的次级包装材料。为了使聚合物在氙辐照场中得到有效、合理的利用, 了解因氙的辐照效应(发射 射线及伴随 18.5 keV 的能量释放)而引起聚合物微观结构及力学性能的变化是氙系统进行概念性设计前必须弄清的问题。已有的研究结果表明<sup>[1,2]</sup>, 在受氙气辐照后, 由于聚合物发生交联和降解反应, 其机械性能和微观结构会发生变化。一些常规气体如氢、甲烷等与聚合物的相容性研究已有详细的文献报道<sup>[3,4]</sup>, 但对氙与聚合物的相容性研究却无详细的文献报道。

本文选用聚酰亚胺为研究对象, 在氙气氛中静态辐照一定时间后, 通过测定聚酰亚胺力学性能和组织结构的变化来评价聚酰亚胺的抗氙辐照性能, 为聚酰亚胺在氙辐照场中的实际应用提供实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

聚酰亚胺, 上海合成树脂研究所提供。由对苯二胺和联苯二酐聚合而成, 型号为 A 型, 即三维网状大分子结构。力学及红外光谱样品的规格分别为:  $\phi 20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  和  $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。

### 1.2 辐照

将制备好的聚酰亚胺样品置于辐照容器中, 抽空至 4 Pa 后, 充入氙气, 流量为  $3.04 \times 10^{12} \text{ Bq}$ , 辐照气体压力为 0.2 MPa。静态辐照一定时间后, 进行样品力学性能及红外光谱等分析。实验中均采用 2 个平行样品, 结果用平均值表示。

### 1.3 分析与测试

采用 EQUINOX  $\times 55$  (BRUKER) 红外光谱仪测定材料在辐照前后化学结构的变化; 用 Instron 119 型材料试验机测定材料在辐照前后的力学性能的变化; 用 MM3038 质谱仪测定辐照气体的组成及变化; 用 STA449C 热重分析仪在线测定材料的热稳定性。

## 2 结果和讨论

### 2.1 聚酰亚胺的热重分析

在真空条件下, 进行了未辐照聚酰亚胺的 TG-DTA 分析并示于图 1。从 TG 曲线可看出, 在常温至 553 °C 之间出现平台, 表明聚酰亚胺的质量几乎无变化; 当温度达到 553 °C 时, 聚酰亚胺的质量急剧降低, 表明聚酰亚胺发生了急剧的分解; 当温度达到 592 °C 时, 又有平台出现, 表明聚酰亚胺的分解过程近于结束。从 DTA 曲线可看出, 在常温至 544 °C 之间出现平台, 即在此温度范围内聚酰亚胺没有发生任何分解反应; 在 600 °C 左右, 有一个明显的放热峰产生, 说明在此温度

收稿日期: 2004-12-17; 修订日期: 2005-04-04

作者简介: 熊义富(1970—), 男, 四川达县人, 硕士, 工程师, 从事氙工艺相关技术研究。

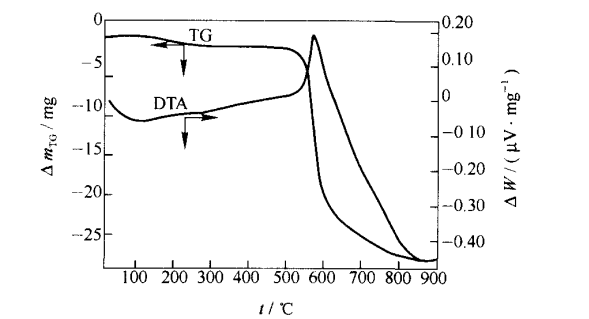


图 1 聚酰亚胺的 TG-DTA 分析

Fig. 1 TG-DTA analysis of polyimide

下,聚酰亚胺发生了分解反应。对应的分解气体成份分析示于图 2。结果表明,在 600 ℃左右,分解气体主要为  $\text{NH}_3$ ,这说明在加热过程中酰亚胺首先分解;同时,在分解气体中还有微量的  $\text{C}_6\text{H}_6$  产生,表明在热分解过程中,聚酰亚胺的苯环部分发生了并合。

2.2 聚酰亚胺的红外光谱分析

图 3 给出了在氙气中静态辐照 1 a 后聚酰亚胺的红外光谱图。结果表明,样品在辐照前后其峰的位置变化不大,表明聚酰亚胺的抗氙辐照性能较好,但峰的强度发生了变化。这是由于氙在衰变过程中伴随的热效应,导致材料的微观结构发生了变化,这与 TG-DTA 的分析结果一致。

2.3 聚酰亚胺的力学性能分析

将辐照 1a 的聚酰亚胺样品在材料试验机上进行力学性能的测试,结果列入表 1。结果表明,辐照 1a 后,压缩强度和弯曲强度分别降低了

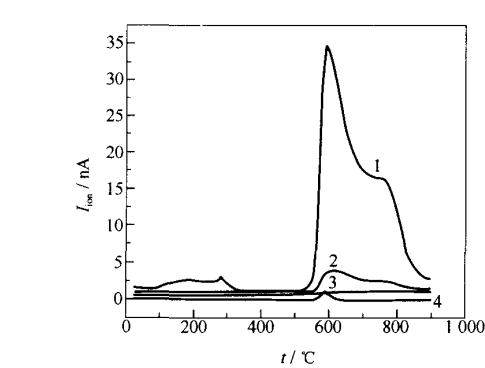


图 2 聚酰亚胺的热分解

Fig. 2 Thermo-decomposed of polyimide

1 —  $\text{NH}_3$ , 2 —  $\text{CH}_4$ , 3 —  $\text{CO}$ , 4 —  $\text{C}_6\text{H}_6$

4.9 %和 3.8 %;延伸率和断面收缩率分别降低了 6.4 %和 6.7 %。说明,在含氙气氛中辐照 1 年后,聚酰亚胺的力学性能发生了轻微的变化。主要原因是在辐照过程中,由于氙的  $\gamma$  衰变,导致聚酰亚胺发生了辐照降解。

2.4 辐照前后含氙气氛的变化

表 2 给出了辐照 1 a 后含氙气氛各组分的变化情况。结果表明,辐照 1 a 后,在辐照聚酰亚胺样品的含氙气氛中,氢及甲烷含量无明显变化,氮含量略微增加,表明聚酰亚胺样品没有发生明显的辐照降解现象。但尾气中氙含量降低了 56.2 %,而氢含量增加了 51.3 %。表明在氙辐照过程中,氙与聚酰亚胺样品中表面吸附的微量氢发生了同位素交换。

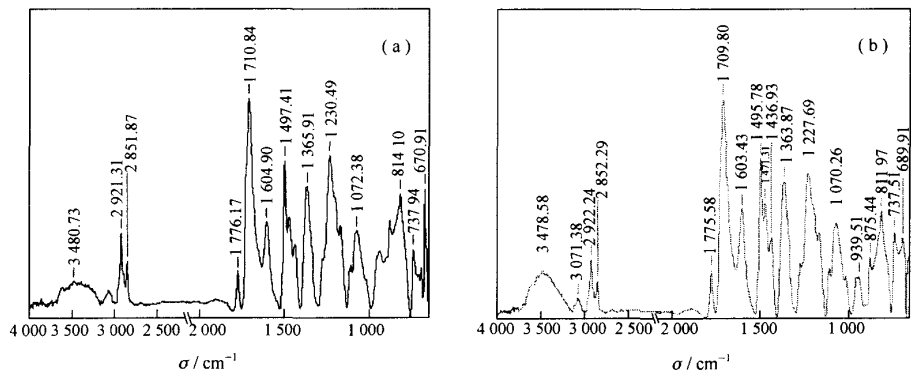


图 3 聚酰亚胺的红外光谱分析

Fig. 3 Infrared spectrum analysis of polyimide after 1 year

(a) — 辐照前(Non irradiation); (b) — 辐照 1 年(After 1 a irradiation)

表 1 辐照 1 年后聚酰亚胺力学性能测试

Table 1 Mechanical function measurement of polyimide after 1 a irradiation

状态 (State)	压缩强度/ MPa (Compressed intensity)	弯曲强度/ MPa (Bend intensity)	延伸率/ % (Extend rate)	断面收缩率/ % (Contract rate)
新鲜(Non irradiation)	146.7	28.6	10.8	9.5
辐照 1 年(After 1 a irradiation)	139.5	27.5	10.1	8.9

表 2 辐照 1 年后含氚尾气中各组分的变化

Table 2 Constitutes change of stockpile atmosphere after 1 a irradiation

状态 (State)	w/ %								
	H	D	T	<sup>3</sup> He	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
新鲜(Non irradiation)	1.91	1.35	1.24	95.5	-	-	-	-	-
辐照 1 年(After 1 a irradiation)	2.89	0.59	0.35	96.05	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03

3 结 论

1)聚酰亚胺的 TG-DTA 分析结果表明,温度在 553 前,聚酰亚胺的质量无明显变化;在 600 时的分解气体主要为 NH<sub>3</sub>。说明聚酰亚胺的热稳定性较好。

2)辐照 1 年后,聚酰亚胺的红外光谱峰位置变化不明显,但峰的强度发生了轻微的变化,力学性能变化不大,具体表现在压缩强度和弯曲强度分别降低了 4.9 %和 3.8 %,延伸率和断面收缩率分别降低了 6.4 %和 6.7 %。表明在氚辐照过程中,聚酰亚胺发生了轻微的辐照降解现象。

3)辐照气氛中,CO,CO<sub>2</sub> 和氮含量略微增加,氚含量降低,其它成分无明显变化。其结果表明在氚辐照过程中,氚与聚酰亚胺样品中表面吸附的微量氢发生了同位素交换。

致谢:在实验过程中得到了俞祯静、李洁、邱志聪等的大力支持与帮助,在此一并感谢!

参考文献:

[1] 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京:科学出版社. 1997,49 - 53.

[2] Peacock P N. Practical Selection of Elastomer Material for Vacuum Seals[J]. J Vac Sci Techno, 1980, 17(1):330 - 336.

[3] Kuniaki Watanabe, Masao Matsuyama, Kan Ashida, et al. Diffusion of Hydrogen, Deuterium and Tritium in Tetrafluoroethylene[J]. J Nucl Mater, 1981, 99:320 - 323.

[4] Masao Matsuyama, Hitoshi Miyake, Kan Ashida, et al. Permeation, Diffusion and Dissolution of Hydrogen Isotopes, Methane and Inert Gases Through/ in a Tetrafluoroethylene [J]. J Nucl Mater, 1982, 110:296 - 230.

Study on the Resistance of Polyimide Towards -Irradiation

XIONG Yi-fu , JING Wen-yong , QIU Zhi-cong

National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry , P. O.Box 817-35 , Mianyang 621907 , China

**Abstract :** The performance of polyimide towards - irradiation of tritium is studied by TG- DTA , IR , and mechanical behavior tests . The non - irradiated polyimide reveals no weight loss till 5 5 3 , and (下转第 189 页 ,Continued on page 189)



Semi-automatic Synthesis and Biological Evaluation  
of <sup>18</sup>F-FCH as an Oncologic PET Tracer

WU Zhan-hong , WANG Shi-zhen , ZHOU Qian , FU Zhe , QIU Fei-chan , HUO Li ,

Department of Nuclear Medicine , PUMC Hospital , CAMS and PUMC , Beijing 100730 , China

**Abstract :** <sup>18</sup>F-fluoromethylcholine (<sup>18</sup>F-FCH) as a PET tracer is synthesized. The semi-automatic synthesis assembly of <sup>18</sup>F-FCH is modified from CPCU (CTI). The radiochemical purity is measured by analytical HPLC. The radiochemical yield and the radiochemical purity of <sup>18</sup>F-FCH are 15 % and > 99 % , respectively. The total radiosynthesis time is 55 min after EOB. The labeled product exhibited low toxicity. The biodistribution in normal mice and the toxicity are studied. PET imaging with <sup>18</sup>F-FCH is performed on tumor xenograft murine model. The semi-automatic synthesis assembly is promising to be used for routine clinic radiopharmaceutical preparation and preliminary study has shown the usefulness of <sup>18</sup>F-FCH as an oncologic PET tracer.

**Key words :** tumor ; imaging agent ; <sup>18</sup>F-FCH ; semi-automatic synthesis ; PET imaging in mouse with tumor xenograft

(上接第 180 页 ,Continued from page 180)

decomposes at 600 °C with ammonia as the main released gaseous component. After one year irradiation by tritium β<sup>-</sup> particles , the IR spectrum of polyimide remains almost unchanged as a whole , except small variation in intensity for some of its peaks. Small changes in its mechanical characters are observed due probably to the radiation degradation. The concentration of nitrogen in the residual gas over the stockpile is slightly higher than in the feeding tritium gas , indicating the degradation of polyimide is negligibly small. The results show that polyimide has good resistance to tritium irradiation , and is suitable to be used as a sealing material in tritium technology.

**Key words :** polyimide ; β<sup>-</sup>-radiation ; irradiation