

• 研究简报 •

PVC、EPR和CSM材料辐照后热氧化降解的反应动力学分析

杨仲田

(中国辐射防护研究院 太原 030006)

森田洋右 八木敏明 濑口忠男

(日本原子力研究所高崎辐射化学研究所 日本)

摘要 采用气相色谱定量测量了聚氯乙烯(PVC)、乙丙橡胶(EPR)和氯磺化聚乙烯(CSM)等线缆绝缘材料经辐照后在不同温度下老化过程中的 O_2 消耗量。对实验数据进行了反应动力学分析,发现线缆绝缘材料的热氧化降解反应为一级反应。同时获得了不同温度下的反应常数,并与根据Arrhenius方程计算的理论结果进行了比较。

关键词 聚氯乙烯,乙丙橡胶,氯磺化聚乙烯,热氧化降解,反应动力学分析,气相色谱, γ 辐照

中图分类号 O643.1

在核电站的“核岛”附近,有许多电线电缆用于动力供应、操作控制、信号监测、计装和照明。在辐射与热的复合作用下,线缆绝缘材料的氧化降解比只在热作用下要快得多^[1,2]。为防止反应堆运行事故,保证核电站的安全运行,预测该环境下线缆的使用寿命具有非常重要的意义。高温下高分子材料的老化遵从Arrhenius定律,但在核辐射条件下Arrhenius方程能否作为寿命预测模式,尚需通过实验来证实。本工作的前两篇文章^[3,4]曾对线缆绝缘材料氧化降解进行了研究,本文对其反应动力学作了进一步分析。

1 材料和 方法

1.1 材料

基本配方样品由三菱电缆公司提供,标准配方样品由日立电缆公司提供。所有样品均为120mm×100mm×1mm规格的片材,材料配方见文献[4]。

1.2 照射

样片放入一个钢罐中密封好,钢罐盖上通有两根不锈钢管引至辐照室外,其中一根连接上氧气瓶,另一根通过阀门向水中放气。打开开关调节各阀门,使罐中 O_2 的动态压力在照射过程中一直保持在0.5MPa^[5~8]。照射源为 ^{60}Co γ 射线,照射剂量率为3kGy/h,照射剂量为100kGy或300kGy。

1.3 热老化

照射后样品用粉碎机切成细小颗粒,称量0.5g样品放入一个带有可打破的封口的玻璃管

收稿日期:初稿 1998-09-25,修回 1999-08-19

中, 先将管抽成真空, 再充入 O_2 至 0.08MPa, 然后将管密封好。密封好的样品管放入热老化箱中分别在 60、80、100、120 $^{\circ}C$ 老化一定时间。

1.4 O_2 消耗量测量

热老化后, 用气相色谱测量玻璃管中剩余的 O_2 量。该测量系统在 Arakawa 等^[9] 的文章中有比较详细的介绍。

2 结果与讨论

2.1 老化条件与 O_2 消耗量

各种样品经不同温度老化后, 采用气相色谱定量测量了样品管中剩余的 O_2 含量, 用初始 O_2 含量减去剩余的 O_2 含量, 即可得出 O_2 消耗量。对于不同配方的各种材料的样品, 其初始氧含量、老化条件和 O_2 消耗量列于表 1。

Tab.1 Thermal aging condition and O_2 consumption

Initial $O_2(a)/10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Thermal aging condition/h	O_2 consumption (x)/ $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{Ln}[a/(a-x)]$
Model formulated CSM			
4.47	120 $^{\circ}C$, 96	3.14	0.0728
4.49	120 $^{\circ}C$, 144	5.10	0.121
4.50	120 $^{\circ}C$, 192	7.14	0.173
Model formulated PVC			
3.62	100 $^{\circ}C$, 72	1.15	0.0323
3.65	100 $^{\circ}C$, 144	4.48	0.131
3.66	100 $^{\circ}C$, 288	10.9	0.354
Basic formulated EP-07P			
3.91	100 $^{\circ}C$, 4h	3.06	0.0815
4.36	100 $^{\circ}C$, 16	6.67	0.166
4.93	100 $^{\circ}C$, 20	9.10	0.204

从表 1 可见, 对于某种材料的样品, 其初始氧含量基本相同, 在相同的老化温度下, 氧消耗量都随老化时间而增加。

2.2 热氧化降解的反应动力学分析

为了得到合适的寿命预测模式, 既需要了解氧化降解反应的热力学, 也要研究其反应动力学。根据文献所述方法^[10], 对不同老化温度下的 O_2 消耗量数据进行了反应动力学分析。对于一级反应, 它遵循下面的公式

$$\ln[a/(a-x)] = k \cdot t \quad (1)$$

式中, a 为初始氧含量, x 为氧消耗量, k 为反应常数, t 为反应时间。将表 1 中的 $\ln[a/(a-x)]$ 对老化时间作图, 如图 1、图 2、图 3 所示, 发现其具有线性关系。在其它老化温度下, 也获得了相同的结果。这说明在本文的工作条件下, 所用材料的热氧化降解反应均为一级反应。进一步又计算了各温度下的反应速度常数, 结果列于表 2。

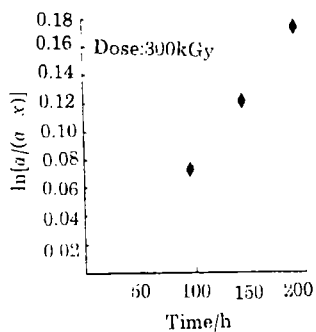


Fig.1 Kinetic analysis on O_2 consumption data of model formulated CSM thermal aged at $120\text{ }^\circ\text{C}$

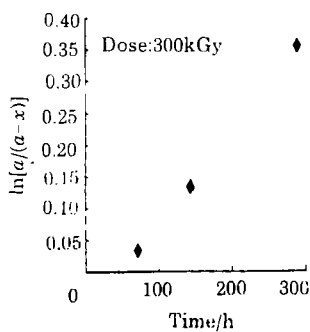


Fig.2 Kinetic analysis on O_2 consumption data of model formulated PVC thermal aged at $100\text{ }^\circ\text{C}$

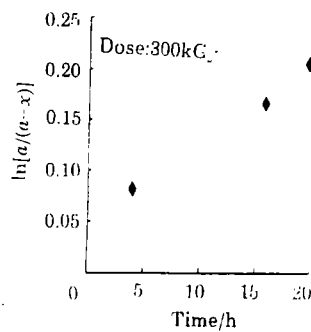


Fig.3 Kinetic analysis on O_2 consumption data of basic formulated EP-07P thermal aged at $100\text{ }^\circ\text{C}$

Tab.2 Rate constant of thermal oxidative degradation at different temperature

Samples	Thermal aging temperature/ $^\circ\text{C}$	Rate constant/ h^{-1}
Basic formulated EP-51(100kGy)	100	2.63×10^{-1}
	80	2.42×10^{-2}
	60	4.82×10^{-3}
Basic formulated EP-07P(300kGy)	100	7.61×10^{-3}
	80	1.22×10^{-3}
	60	3.36×10^{-4}
Model formulated PVC (300kGy)	120	5.78×10^{-3}
	100	1.19×10^{-3}
	80	1.12×10^{-4}
Model formulated EP-51 (300kGy)	120	1.58×10^{-2}
	100	2.43×10^{-4}
Model formulated CSM (300kGy)	120	1.03×10^{-3}
	100	3.28×10^{-4}

从表 2 可以看出, 标准配方的 EP-51 样品, 其辐照剂量为 300kGy, 而基本配方的 EP-51 样品的辐照剂量仅为 100kGy, 但在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的老化温度下, 标准配方样品的反应常数比基本配方样品的反应常数小了 3 个量级, 这说明标准配方中的添加剂有效地抑制了热氧化反应的进行, 因而能大大延长线缆绝缘材料的使用寿命。从表 2 还可知, 即使在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 这样较高的温度下, 标准配方的 EP-51 和 CSM 材料的反应常数也很小。这表明在较短的老化时间内, 这两种材料的氧消耗量将会很少。如要想在接近使用环境温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下做进一步的实验, 必须使用灵敏度更高的气相色谱, 否则将会有很大的实验测量误差。

2.3 实验结果与理论计算结果的比较

高分子材料热氧化降解与温度之间关系的最佳数学表达式为 Arrhenius 方程

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, K 为氧化降解反应的速度常数, E 为反应活化能, A 是指数前因子, T 是温度, R 是气体常数。应用这一方程预测使用寿命, 应满足下面两个条件。

(a) 加速老化条件下的氧化降解反应机理和实际运行条件下的氧化降解反应机理应该相同。

(b) 在所考虑的温度范围内, 反应活化能应该是一恒定值。从以前的工作来看^[3,4], 本实验满足上述条件。因为指数前因子 A 无法确定, 因此不能根据 Arrhenius 方程计算速度常数 K 的绝对值, 只能得到不同温度下速度常数的比值。实验结果与根据 Arrhenius 方程计算的结果列于表 3。

Tab.3 Comparison of rate constant

Samples	$K_{(\text{high temp.})}/K_{(\text{low temp.})}$	Experiment data	Theoretical calculation data
Basic formulated	$K_{(100)}/K_{(80)}$	10.9	3.46
EP-51(100kGy)	$K_{(100)}/K_{(60)}$	54.6	13.9
	$K_{(80)}/K_{(60)}$	5.02	4.02
Basic formulated	$K_{(100)}/K_{(80)}$	6.24	5.18
EP-07P(300kGy)	$K_{(100)}/K_{(60)}$	22.6	32.6
	$K_{(80)}/K_{(60)}$	3.63	6.31
Model formulated	$K_{(120)}/K_{(100)}$	4.86	4.10
PVC (300kGy)	$K_{(120)}/K_{(80)}$	51.6	19.7
	$K_{(100)}/K_{(80)}$	10.6	4.81
Model formulated	$K_{(120)}/K_{(100)}$	65.0	5.33
EP-51 (300kGy)			
Model formulated	$K_{(120)}/K_{(100)}$	3.14	3.96
CSM (300kGy)			

在表 3 中, 对于基本配方的 EP-51 材料, 其 100 °C 下的反应常数与 80 °C 下的反应常数的比值, 本文的实验结果为 10.9, 而根据 Arrhenius 方程计算出的理论结果为 3.46。

由表 3 可知, 大多数的实验结果与理论计算结果间都有很大的差别。原因可能有如下两点, 其一是实验误差。本工作所用气相色谱测量 O₂ 浓度的灵敏度相对较低, 因而当 O₂ 消耗量较小时, 实验误差较大。这可以通过使用分离效果更好的色谱柱加以改善。其二则是理论计算中将指数前因子当作常数对待。因为 Arrhenius 方程是从气体实验结果引伸出来的, 对于气、固相反应, 可能需要考虑基材的晶相、活动性以及温度等因素的影响, 这就需要获得更多的实验数据以对 Arrhenius 方程进行适当改进。因此, 至少从目前的实验结果来看, 将简化的 Arrhenius 方程作为寿命预测模式似乎不是很恰当。

参 考 文 献

- 1 Kenneth T, Gillen Roger L. Clough Sandia Report, SAND880754, UC782
- 2 Yagi T, Seguchi T, Yoshida K. JAERIM 86043, 1986
- 3 Yang Z T, Yagi T, Morita Y, *et al.* Nippon Denki Association, DEI-96-1344
- 4 Yang Z T, Yagi T, Morita Y, *et al.* J Radiat Res Radiat Proces (in Chinese), 1998, 16(3):1415
- 5 Seguchi T, Hashimoto S, Kawakami W, *et al.* JAERI-M 7315 (in Chinese), 1977,
- 6 Yamamoto Y, Seguchi T, Machi S. JAERI-M 8980 (in Chinese), 1980
- 7 Seguchi T *et al.* Radiat Phys Chem, 1981, 17:1958
- 8 Seguchi T, Yamamoto Y, JAERI 1299, March 1986
- 9 Arakawa K *et al.* J Polym Sci Poly Chem, 1982, 20:2681

- 10 Fu X C, Chen R H. Physical Chemistry (3rd edition, escond volume), Beijing: Press of Higher Education (in Chinese), 1980,176

KINETIC ANALYSIS ON THERMAL OXIDATIVE DEGRADTION OF IRRADIATED PVC 、 EPR AND CSM MATERIALS

YANG Zhongtian

(*China Institute for Radiation Protection Taiyuan 030006*)

Yosuke Morita Toshiaki Yagi Tadao Seguchi

(*Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Japan*)

ABSTRACT Oxygen consumption for PVC 、 EPR and CSM as the cable insulation materials after irradiation and thermal aging were measured by using gas chromatograph in order to study the lifetime estimation. Kinetic analysis of experiment data was made. It is found that thermal oxidative reaction is a first-order reaction under the experiment condition in this work. Rate constants were obtained. Comparison with the theoretical calculated data according to Arrhenius equation was also made. It is thought that the simplified Arrhenius equation is not appropriate as the model for lifetime estimation.

KEYWORDS Polyvinyl chloride, Ethylene-propylene copolymer, Chlorosulfonated polyethylene, Thermal oxidative degradation, Kinetic analysis, Gas chromatograph, γ -irradiation

CLC O643.1