

辐射交联聚氯乙烯绝缘材料的研究 I .

多官能团单体和增塑剂的影响

周积春 施松远 朱振康 刘钰铭

(上海科技大学, 上海)

赵以正 任惠芳 陈先为 赵杰 陈建聪 印秀凤

(上海化工厂, 上海)

摘要 本文对交联 PVC 绝缘材料的研制作了初步探索, 着重在多官能团单体和增塑剂的选择作了研究。选用不用多官能团单体和增塑剂添加在 PVC 配方中, 进行了辐射交联的研究, 测定了各种单体不同添加量和增塑剂, 辐射剂量对交联 PVC 的凝胶分数、体积电阻系数、热老化失重以及机械性能的影响, 找出了不同单体和增塑剂对交联 PVC 绝缘材料性能的影响关系。初步确定了对多官能团单体的品种, 用量和增塑剂选择, 并对各项性能作了对比讨论。

关键词 辐射交联; 聚氯乙烯; 增塑剂; 凝胶含量; 一缩二乙二醇二丙烯酸酯; 三缩四乙二醇二丙烯酸酯; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯; 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

引 言

聚氯乙烯(PVC)具有良好的电绝缘性、耐磨性、耐化学性、耐腐蚀性, 但作为电绝缘材料, 其长期使用温度只有 65℃左右, 不能满足需要。采用添加多官能团的增强辐射交联^[1-5], 可以将长期使用温度提高至 105℃以上。本文主要研究了不同多官能团单体对 PVC 的辐射交联效应, 以及多官能团单体用量对交联 PVC 的各项性能的影响, 也探讨了增塑剂对辐射聚氯乙烯热老化性能的关系。

实 验

1. 主要原料:

PVC 树脂: 由上海天原化工厂生产。粘度 $1.9 \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ($1.9 \sim 2.1 \text{cP}$) (奥氏法测定), 水份 0.1%、黑白点 8/10、鱼眼 3 颗。

多官能团单体: 由上海科技大学研制。一缩二乙二醇二丙烯酸酯(DGDA)、三缩四乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMP-TMA)。

增塑剂: 邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、对苯二甲酸二辛酯(DPP), 分别由上海试剂一厂、北京化工三厂和上海东方化工厂生产。

2. 制片和辐照

将 PVC、多官能团单体、增塑剂按一定比例混和后, 在 150~160℃下用滚筒式碾磨机混炼均匀, 然后取出放在钢模中, 在 160~170℃下用 45 吨平板压机压成各种标准试样, 样品的厚度

为 1 mm。本试验均用 SG-22-73 制备试样。

用 402 型电子静电加速器(能量 1.5 MeV, 束流 100 μ A)为辐射源, 在空气、室温下辐照, 剂量率为 14 Gy/s, 总剂量为 5~100 kGy。

3: 凝胶分数

试样以二氯乙烷为溶剂, 用溶剂抽提法测定。样品的凝胶分数 $G = W/W_0 \times 100\%$, 式中 W_0 为原始试样重, W 为抽提后的凝胶重。

4. 热老化

将试片置于老化箱内, $110 \pm 2^\circ\text{C}$, 48 小时后取出, 测定老化后试样重, 计算热老化失重 $\Delta W = (W_0 - W_1)/W_0$, 式中 W_0 为原始试样重, W_1 为老化后试样重。

结 果 和 讨 论

1. 多官能团单体对辐射交联 PVC 体积电阻系数(ρ_v)的影响

添加多官能单体的 PVC, 在射线作用下, PVC 进行交联反应。在不同吸收剂量下交联 PVC 的体积电阻系数和凝胶分数分别见图 1 和图 2。

从图 1 可以看出, 随着吸收剂量增加, PVC 的体积电阻系数初始上升速度较快, 在 20 kGy 吸收剂量时, 交联 PVC 的体积电阻系数上升速度变慢, 至 40 kGy 后达到最大值, 此时吸收剂量再增加, 其体积电阻系数趋于稳定。图 2 凝胶曲线变化规律与图 1 ρ_v 曲线变化相似, 凝胶含量随吸收剂量增加而增加, 开始递增速度较快, 在 20 kGy 处递增速度减慢, 至 40 kGy 后 PVC 的凝胶含量变化很小, 趋于平衡。交联 PVC 的凝胶含量在 20~40 kGy 吸收剂量范围内仍有缓慢上升, 但对 PVC 的体积电阻系数已无明显的影响。对于不同品种的多官能团单体反映在交联 PVC 的体积电阻系数和凝胶分数的变化规律上是相同的, 仅在数值上有些差异, 说明单体对 PVC 交联程度的影响, 表现在它的电性能(体积电阻系数)上有差异。

从图 1 和图 2 可知, 交联 PVC 的体积电阻系数和凝胶分数在其吸收剂量 20~40 kGy 时已能满足要求。

图 2 还明确示出, 多官能团单体中不饱和

基团越多, 在相同剂量下, PVC 的凝胶分数越高, 说明多官能团单体参与了 PVC 的交联反应。

2. 多官能团单体对交联 PVC 的机械性能影响

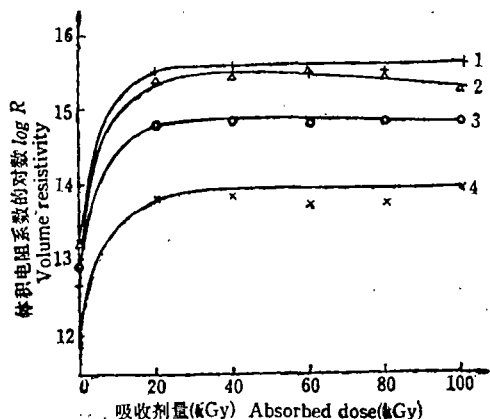


图 1 吸收剂量与体积电阻系数的关系
1, TMPTMA; 2, TMPTA; 3, DGDA; 4, TEGDA
Fig. 1. Dependence of volume resistivity on absorbed dose

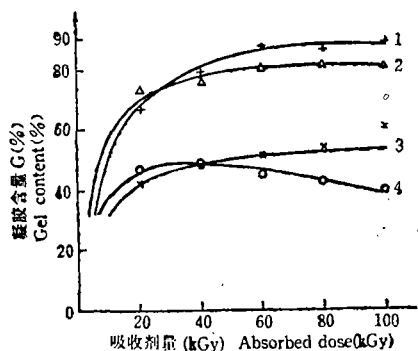


图 2 吸收剂量与凝胶含量的关系
1, TMPTMA; 2, TMPTA; 3, TEGDA; 4, DGDA
Fig. 2. Dependence of gel content on absorbed dose

图3、图4分别列出了各种多官能团单体在不同吸收剂量下与抗拉强度和断裂伸长率的关系。

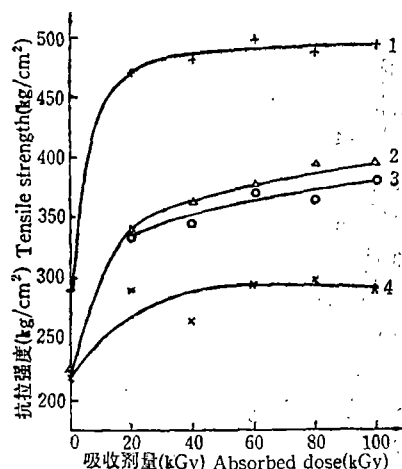


图3 吸收剂量与抗拉强度的关系
1, TMPTMA, 2, TMPTA, 3, DGDA, 4, TEGDA
Fig. 3 Dependence of tensile strength on absorbed dose.

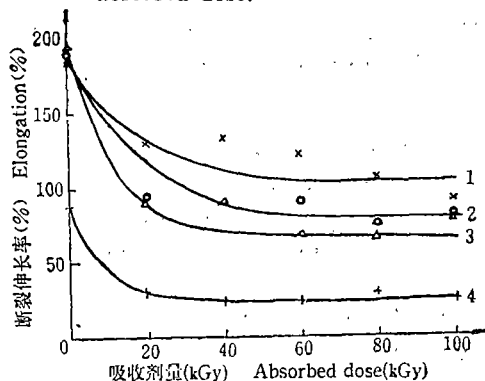


图4 剂量与断裂伸长率的关系
1, TEGDA, 2, DGDA, 3, TMPTA, 4, TMPTMA
Fig. 4 Dependence of elongation on absorbed dose

4的抗拉强度在数值上比较接近, 它们的交联度也比较接近。这里应当指出在一定范围, 高度交联抗拉强度反而变低。图6中, 单体用量为30份时, 在相同吸收剂量下, 它的伸长率较大(与单体量20、10、5份比较), 这是由于PVC中, 多官能单体不仅作为交联剂, 同时也起着增塑作用。

从图3~6还可看出, PVC的较佳吸收剂量为20~40 kGy。

3. 影响热老化失重的因素

不同多官能团单体在不同吸收剂量下的热

可以看出, 随着吸收剂量增加, 交联PVC的抗拉强度增加、伸长率下降, 开始变化速度较快, 至一定剂量(40 kGy)后, 抗拉强度和伸长率变化速度减慢, 并趋于稳定。其抗拉强度变化规律与交联度有着密切联系。当交联度变化较大时, PVC的抗拉强度变化也较大, 当交联度变化缓慢时, 抗拉强度也显示了平坦的变化。对于断裂伸长率与抗拉强度变化规律相似。对于不同多官能团单体与机械性能有相似的变化曲线, 可在数值上有明显的差异, 这是由不同多官能团单体对PVC交联程度的影响而引起的, 表现在机械性能上有明显的区别。

图5和图6比较了多官能团单体(TMPTMA)在不用量下的机械性能。图5和图6中, 1、2、3、4曲线的单体用量分别为5、10、20和30份(PVC为100份)。从图中可看出随着单体用量的不断增加, 1、2、3、4, 依次增加, 在相同吸收剂量下其抗拉强度也是不断增加, 这是因为在相同剂量下, 随着单体用量的增加, PVC的交联度也随之增加。2、3、

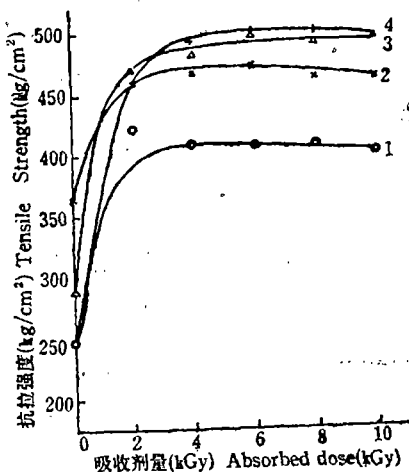


图5 单体不同用量, 吸收剂量与抗拉强度的关系
1, TMPTMA, 2, TMPTMA, 3, TMPTMA, 4, TMPTMA

Fig. 5 Dependence of tensile strength on absorbed dose and the amount of various multifunctional monomers

老化失重如图7所示。其变化规律是：初始变化速度较快，在20 kGy吸收剂量处出现转折，以后趋向缓慢变化，最终趋于稳定。

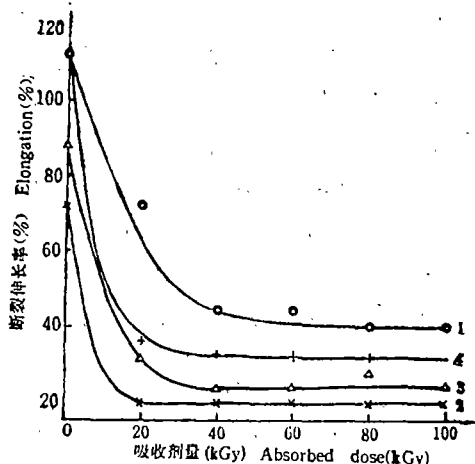


图6 单体不同量，剂量与断裂伸长率的关系
1, TMPTMA; 2, TMPTMA; 3, TMPTMA; 4, TMPTMA

Fig. 6 Dependence of elongation on absorbed dose and the amount of various multifunctional monomers

交联PVC的热老化失重来源于增塑剂在加热情况下的挥发和残留多官能团单体的挥发。因为增塑剂用量相同，主要区别是在PVC体系中单体的残留量。多官能团单体不同，其热老化失重

也不同。从热老化失重的变化规律，可知交联PVC体系中单体残留的变化规律，从单体残留的变化情况，可知PVC交联反应程度。然而多官能团单体在PVC中主要是起交联作用。

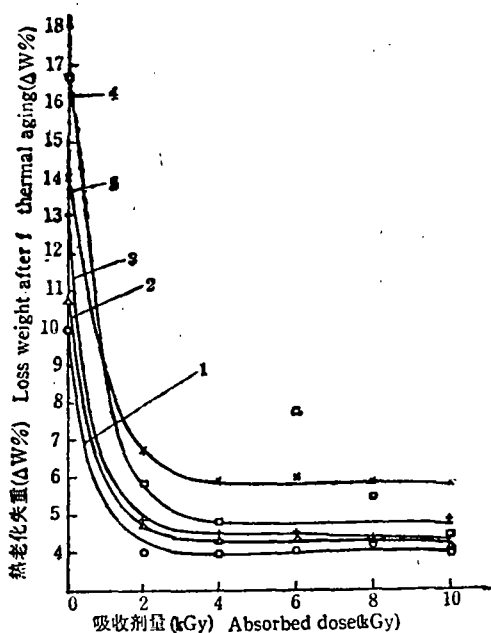


图7 吸收剂量与热老化失重的关系
1, DGDA; 2, TMPTA; 3, TMPTMA; 4, TMPTMA; 5, TEGDA

Fig. 7 Dependence of weight loss after thermal aging on absorbed dose

表1 增塑剂对交联PVC热老化性能的影响

Table 1. Effect of properties of PVC crosslink after thermal aging on plasticizers

Items of determination 项目	增塑剂 Plasticizers			
	DOP	DINP	DIDP	DPP
失重 Weight loss after thermal aging(W%)	6.37	2.39	1.29	2.7
老化前抗拉强度 Tensile strength before thermal aging (kg/cm ²)	222	218	222	227
老化后抗拉强度 Tensile strength after thermal aging (kg/cm ²)	217	219	214	236
老化前断裂伸长率 Elongation before thermal aging (%)	218	196	200	198
老化后断裂伸长率 Elongation after thermal aging (%)	154	165	183	182
凝胶含重 Gel content (G %)	65.08	59.94	61.33	61.53

从图7可知,对热老化失重而言,剂量20~40 kGy时也已满足要求。

表1列出了不同增塑剂对交联PVC热老化失重的影响和交联PVC的凝胶含量G%。多官能团单体的品种、用量相同,增塑剂用量(重量)相同。交联PVC的吸收剂量为40 kGy。

从表1可知,增塑剂不同,热老化失重差异较大,从图7可知,多官能团单体用量,对热老化失重影响较小。表1给出的热老化失重 $\Delta w\%$ 是以下列顺序递减,DOP>DPP>DINP>DIDP,而增塑剂的分子量是以下列顺序递增:DOP=DPP<DINP<DIDP。很明显,热老化失重与增塑DOP和DPP,由于DPP的两个基团在对位,它的空间位阻比剂分子量成一个反比例关系。对于DOP(两个基团在邻位)要大。对于不同分子量的增塑剂,分子量大,其分子体积相对也大,通过交联网格越困难,它的失重也越小。对相同分子量不同空间位阻的增塑剂,位阻越大,通过交联网格越困难,失重也越小。因此选择增塑剂的品种是至关重要的。

表1还示出,增塑剂种类对交联PVC的机械性能影响不大。高分子材料的塑化是由于高分子链的聚集作用的削弱造成的,这种聚集作用主要以色散力和偶极力两种分子间作用力体现的^[6],PVC氯原子的存在使得PVC分子链间有较强的偶极力。在PVC中加入增塑剂所起的作用是削弱分子间作用力。本实验中增塑剂都含有极性基和非极性基,当增塑剂分子交互于PVC分子链之间时,通过极性部分相互吸引形成均一稳定的体系,而它的非极性基起了阻挡PVC分子链相互接近的作用,这样减弱了PVC分子链之间的引力,使PVC变软。

从上述讨论可知,聚氯乙烯中添加多官能团单体能使它发生交联反应,多官能团单体参与了聚氯乙烯的交联过程。不同的多官能团单体对交联聚氯乙烯的电性能和机械性能影响较大。选择较好的多官能团单体,使交联聚氯乙烯具有较好的电绝缘性和机械性能,并可控制聚氯乙烯的交联度。而增塑剂对交联聚氯乙烯的热老化失重影响较大,选择耐热性较好的增塑剂来提高交联聚氯乙烯的耐热性。

从聚氯乙烯在多官能团单体存在下,它的吸收剂量与凝胶分数、体积电阻系数、机械性能和热老化失重关系中可以得出结论,本文研究的聚氯乙烯体系较佳吸收剂量为20~40 kGy。

参 考 文 献

- [1] W. A. Salmon, L. D. Loan, J. Appl. Polym. Sci., 16(3), 671(1972).
- [2] F. F. Sukhov, N. A. Slovokhotova, J. Polym. Sci., Part C, 42, 147 (1973).
- [3] 町未男, プラスチックス, 5(5), 70(1974).
- [4] 荻原幸, 原子力工業, 24 (7), 63 (1978).
- [5] T. N. Bowmer, M. Y. Hellman, W. I. Vroom, J. Appl. Polym. Sci., 28(6), 2083-2092 (1983).
- [6] 钱知勉, 朱昌晖编, 塑料助剂手册, 上海科学技术文献出版社, p. 63~107 (1985).

(稿件收到日期1986年7月18日)

STUDIES ON RADIATION CROSSLINKED PVC INSULATION MATERIALS(I). EFFECT OF MULTIFUNCTIONAL MONOMER AND PLASTICIZER

Zhou Jichun Shi Songyuan Zhu Zhengkang Li Yuming

(Shanghai University of Science and Technology)

Zhao Yizheng Ren Huifang Chen Xianwei Zhao Jie

Chen Jiancong Yin Xiufeng

(Shanghai Chemical Plant)

ABSTRACT In this paper, the crosslinking PVC of insulation materials, especially the selection of multifunctional monomers and plasticizers has been investigated. The effect of radiation crosslinking PVC mixed with various multifunctional monomers and plasticizers has also been studied, the effect of the amount of various multifunctional monomers and plasticizers and of radiation dose, gel fraction, volume resistivity, all were studied, and loss weight after thermal aging and mechanical property of crosslinked PVC was determined as well. The crosslinked PVC insulation materials properties related with various monomers and plasticizers have been measured. The variety and amount of multifunctional monomers and plasticizers were evaluated and preliminarily the various properties of PVC was discussed summarily.

KEY WORDS Radiation crosslinking; Polyvinyl chloride; Plasticizer; Gel fraction; Diethylene glycol diacrylate; Tetraethylene glycol diacrylate; Trihydroxymethyl propane triacrylate; Trihydroxymethyl propane tri- α -methylacrylate.