

辐射交联聚氯乙烯绝缘材料的研究 II .

添加一缩二乙二醇二丙烯酸酯的影响

周积春 朱振康 施松远 冯幼芳 刘钰铭

(上海科学技术大学, 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 本文研究了聚氯乙烯(PVC)在添加一缩二乙二醇二丙烯酸酯双官能团单体(DGDA)条件下的辐射交联效应。辐射初期PVC的交联反应速度较快,当剂量达到40 kGy以后,凝胶含量达到最大值。在相同剂量条件下,PVC的凝胶含量、交联G值随DGDA添加量的增加而提高。

交联PVC比未交联PVC的体积电阻系数有明显的提高,说明PVC辐射交联后的电绝缘性能得到很大改善。交联后,它的机械性能也有一定的提高。

辐射交联PVC的热老化失重比未交联的PVC有较大的减少,而拉伸强度残留率 K_1 和断裂伸长率残留率 K_2 比未交联的PVC有较大提高,也就是说PVC交联后的耐温性提高了。

关键词 辐射引发, 辐射交联, 聚氯乙烯, 一缩二乙二醇二丙烯酸酯, 凝胶含量

引 言

聚氯乙烯在空气中辐射以裂解反应为主^[1~2];然后聚氯乙烯中添加多官能团单体,在高能射线作用下则以交联反应为主^[3~7]。聚氯乙烯交联后,线性分子结构改变成三维网状交联分子结构,这样提高了它的电绝缘性,耐热性和机械等性能可满足某些特殊需要。因而对此研究,已引起广泛的重视。

本文使用一缩二乙二醇二丙烯酸酯(DGDA)作为聚氯乙烯中的多官能团添加剂,邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为增塑剂,研究了辐射引发聚氯乙烯交联的增强效应。

实 验 部 分

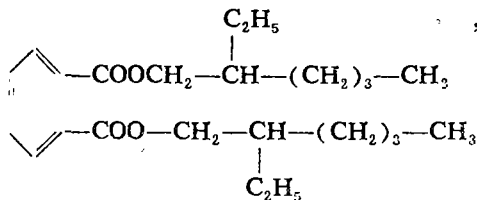
1. 主要原料和物理性能

聚氯乙烯选用上海天原化工厂R-501型,主要物理性能见表1。

表 1 PVC 的物理性能
Table 1 Physical properties of PVC

外 观	绝 对 粘 度 (20℃) 1%树脂 1,2 二氯乙烷溶液	分 子 量	电 导 率 10%树脂水萃取液	表观密度 (20℃)
Appearance	Absolute viscosity (20℃) 1,2-dichloroethane of 1% resin	Molecular weight	Electrical conductivity aqueous extract of 10% resin	Apparent density (20℃)
白色颗粒 White grain	1.90~2.10 C.P	1000~1100	$10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$	0.55 g/ml

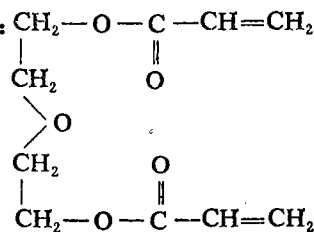
DOP 的分子式为:



, 由上海试剂一厂生产。它的体积电

阻系数大于 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

多官能团单体为一缩二乙二醇二丙烯酸酯, 简称 DGDA, 分子式为:



由上海科技大学研制。它的体积电阻系数小于 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2. 混炼和制片

将 PVC、DOP 和其他助剂按一定比例在 $160 \sim 165^\circ\text{C}$ 温度下于 $\phi 160 \times 320$ 小辊压机上混炼均匀, 然后在 45 吨压力成型机上, 170°C 压制成 1 mm 标准试片。

3. 辐照

将上述标准试片用电子静电加速器 (1.5 MeV , $100 \mu\text{A}$) 辐照, 剂量率为 14 Gy/s , 剂量为 $10 \sim 100 \text{ kGy}$, 辐照在室温、空气气氛下进行。

4. 凝胶含量测定

准确称取试样 $0.5 \sim 1.0 \text{ g}$, 剪成碎片, 置于不锈钢网中并放入索氏抽提器内, 以二氯乙烷为溶剂, 抽提 24 h, 抽提物真空干燥至恒重, 计算它的凝胶含量。

5. 热老化失重和 K_1 、 K_2 的测定

将试片于 LD-401 型老化箱内, $110 \pm 2^\circ\text{C}$, 48 小时后取出, 测定老化前后的试样重量、拉伸强度和断裂伸长率。分别计算热老化失重 (Δw)、拉伸强度残留率 (K_1) 和断裂伸长率残留率 (K_2)。

6. 红外光谱分析

将辐照前后的试片用红外光谱仪, Perkin-Elmer 582-B 型, 采用多次内反射装置 (简称 MIR), 以 KBr-5 晶体为内反射元件, 入射角 45° , 并用参比光来衰减器, 测定它们的红外光谱。

结果与讨论

1. 吸收剂量、DGDA 添加量与凝胶含量的关系

将 DGDA 双官能团单体加入 PVC 中, 在射线作用下进行交联反应, DGDA 添加份数在不同吸收剂量下的凝胶含量见图 1。

从图 1 可以看出四条曲线有相似的变化规律, 在辐射初期 PVC 的凝胶含量随着剂量的增加而增加较快, 即它们的交联反应速度较快; 当剂量到达 40 kGy 以后, 凝胶含量达到最大值, 这时再增加剂量, 凝胶含量变化较小。但随着剂量再增加, 交联反应仍在进行, 且有裂解反应产生。

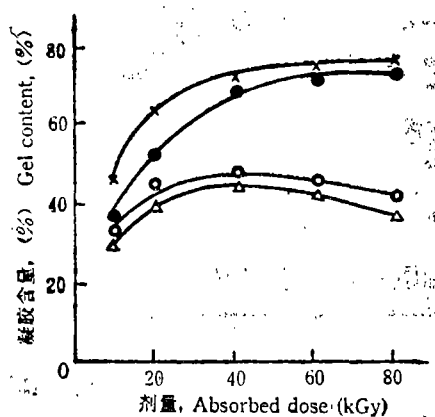


图 1 PVC(添加 DGDA)吸收剂量与凝胶含量的关系

△ DGDA 为 5 份; ○ DGDA 为 10 份;
● DGDA 为 20 份; × DGDA 为 30 份

Fig. 1 Dependence of gel content on absorbed dose

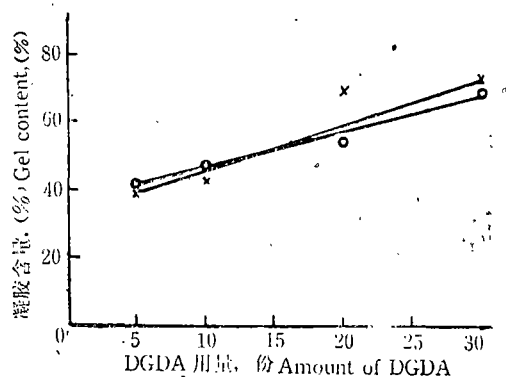
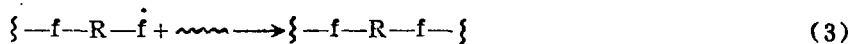
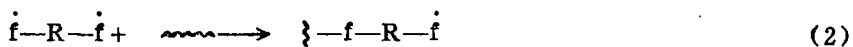
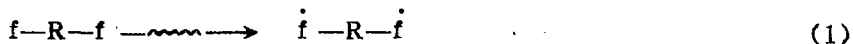


图 2 PVC 中 DGDA 添加量与凝胶含量的关系
○: 20 kGy; ×: 80 kGy.

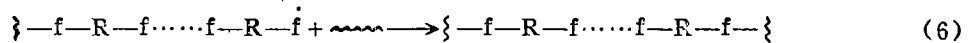
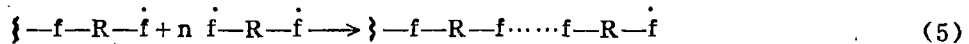
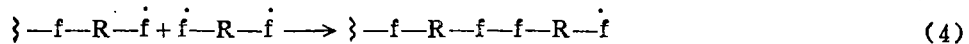
Fig. 2 Dependence of gel content on amount of DGDA

在相同吸收剂量下, PVC 的凝胶含量随着 DGDA 添加量的增加而线性地增加。见图 2, 即 PVC 的交联 G 值随着 PVC 中 DGDA 量的增加而增加。从 Charlesby 交联公式可知, 对于一聚合物来说, 凝胶剂量(达到凝胶点所需的剂量)与交联 G 值成反比。因此 PVC 的凝胶剂量随多官能团单体 DGDA 添加量的增加而降低。

在一定剂量下, PVC 的交联度指标(凝胶含量)随 DGDA 的增加而增加, 说明了 PVC 的辐射交联中 DGDA 是起着桥梁作用。PVC 是一个没有不饱和基团的线性高分子化合物, DGDA 是含有二个不饱和基团(二个烯丙基)的双官能团化合物。因此 DGDA 添加量越多, 体系中的不饱和度也就越多。在一定剂量下, 产生的烯丙基自由基也就越多, 烯丙基自由基与 PVC 反应的可能性增加, 形成的交联键也随之增加, 即 PVC 的交联度指标就增大。从上看 PVC 辐射交联与 PE(聚乙烯)辐射交联的机制不同。若以 $\sim$ 表示 PVC 的长链分子, 以 $f-R-f$ 代表双官能团单体(式中 f 为单体的官能团, 如烯丙基), 那末 PVC 的交联历程大致如下:



式(2)也可能再与多官能团自由基相互作用, 但最后仍形成交联:



上述机理说明多官能团单体($f-R-f$, 即本文中的 DGDA)在 PVC 辐射交联反应中起着桥梁作用。也说明了 PVC 的交联 G 值随 DGDA 添加量的增加而增加和 PVC 的凝胶剂量随 DGDA 添加量的增加而降低。

2. 辐射交联 PVC 的体积电阻系数

添加双官能团单体 DGDA 的 PVC 在不同吸收剂量下的体积电阻系数见表 2。

表 2 辐射交联 PVC(添加 DGDA)的体积电阻系数
Table 2. Volume resistivity (VR) of PVC blended with DGDA

体积电阻系数, VR (Ωcm)	剂量 Dose (kGy)					
		0	20	40	60	80
DGDA(用量) DGDA(Parts)						
5		2.6×10 ¹³	7.8×10 ¹⁴	8.2×10 ¹⁴	8.4×10 ¹⁴	6.5×10 ¹⁴
10		7.9×10 ¹²	6.1×10 ¹⁴	6.9×10 ¹⁴	6.3×10 ¹⁴	6.6×10 ¹⁴
20		9.3×10 ¹¹	7.0×10 ¹⁴	6.0×10 ¹⁴	8.3×10 ¹⁴	4.5×10 ¹⁴
30		1.8×10 ¹¹	7.2×10 ¹⁴	7.4×10 ¹⁴	7.5×10 ¹⁴	5.4×10 ¹⁴

* PVC 树脂为 100 份(Parts)

DGDA 的电绝缘性能较差, 它的体积电阻系数小于 $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 。交联前, PVC 体系的体积电阻系数随着 DGDA 添加量的增加而逐渐下降; 但交联后, 无论加入 5 份的 DGDA, 还是加入 30 份的 DGDA, PVC 体系的体积电阻系数都迅速上升到 $10^{14} \Omega \text{ cm}$ (表 2), 这也证实了 PVC 交联过程中, 多官能团单体 DGDA 参加了交联反应(起搭桥作用)。即证实了上述 PVC 在多官能团单体存在下的交联机制。

PVC 辐射交联后电绝缘性能迅速改善, 作为电线电缆的绝缘层是很有实用价值的。

表 2 可知, 吸收剂量在 20~100 kGy 范围内, 交联 PVC 的体积电阻系数与剂量的关系不大。

3. 辐射交联 PVC 的机械性能

添加 DGDA 的 PVC 体系在不同吸收剂量下的机械性能如表 3 所示。

表 3 辐射交联 PVC(添加 DGDA)的机械性能
Table 3. Mechanical properties of PVC blended with DGDA

剂量 Dose (kGy)		0		20		40		60		80	
机械性能		拉伸 强度	伸长 率	拉伸 强度	伸长 率	拉伸 强度	伸长 率	拉伸 强度	伸长 率	拉伸 强度	伸长 率
Mechanical properties		TS*	E**	TS	E	TS	E	TS	E	TS	E
		(kg/cm ²)	(%)	(kg/cm ²)	(%)	(kg/cm ²)	(%)	(kg/cm ²)	(%)	(kg/cm ²)	(%)
DGDA*** (parts) 添加量	5	285	234	297	188	316	192	314	184	294	187
	10	269	220	263	208	270	196	258	216	277	208
	20	250	276	307	208	309	208	319	196	321	156
	30	231	296	320	166	310	185	311	170	309	179

* TS—tensile strength, **E—elongation,

*** PVC 100 (parts)

交联前, 随着 DGDA 添加量增加, PVC 的拉伸强度降低, 断裂伸长率增大。交联后, PVC 的拉伸强度有所增加, 断裂伸长率略有减小。这是因为添加 DGDA 的 PVC 体系, 在射线作用下发生交联反应, 线性分子结构转变成三维网状分子结构。

4. 辐射交联 PVC 的热性能

PVC 中添加了 DGDA 后, 在一定剂量下, 它们的热老化失重 ΔW 、拉伸强度残留率 K_1 、断裂伸长率残留率 K_2 与 DGDA 添加量的关系如图 3, 图 4 和图 5 所示, 未交联 PVC 体系的关系也列在图中以之比较。

从图 3 可知, 含有 DGDA 的 PVC 经辐射交联后的热老化失重明显低于未交联 PVC 的热老化失重, 而从图 4 和图 5 可以看出, 辐射交联 PVC 的拉伸强度残留率和断裂伸长率残留率均比未交联 PVC 的拉伸强度残留率和断裂伸长率残留率要大。这些都是由于交联后, 由于分子结构的改变而引起了体系的热老化失重、拉伸强度残留率和断裂伸长率残留率的变化。

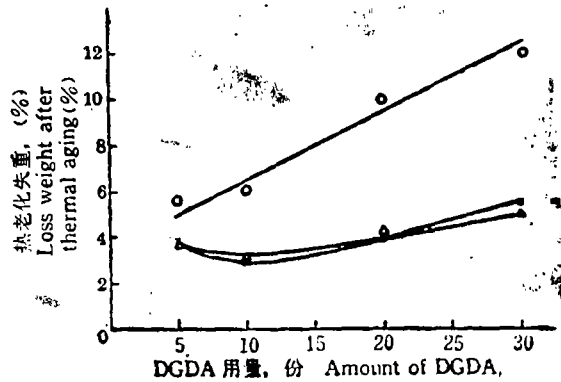


图 3 DGDA 添加量对热老化失重的影响

○: 未辐射; ×: 20 kGy; △: 80 kGy.

Fig. 3 Dependence of loss weight after thermal aging on amount of DGDA

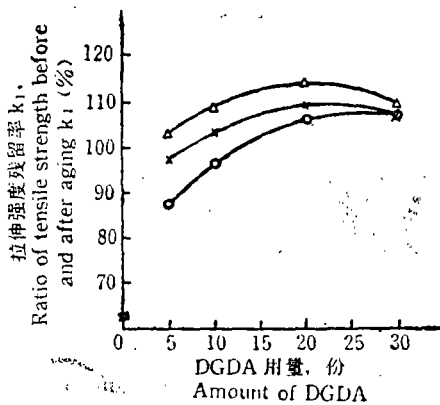


图 4 DGDA 添加量对拉伸强度残留率的影响

○: 未辐射; ×: 20 kGy; △: 80 kGy

Fig. 4. Effect of the amount of DGDA on ratio of PVC tensile strength before and after aging

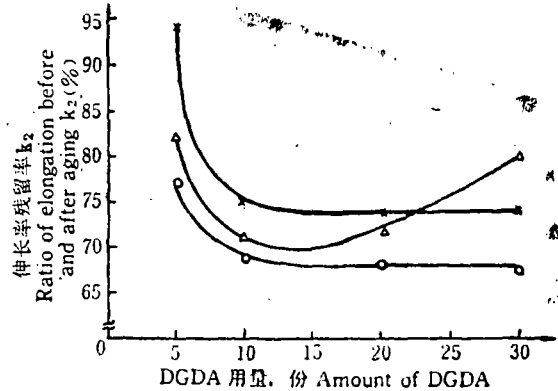


图 5 DGDA 添加量对伸长率残留率的影响

○: 未辐射; ×: 20 kGy; △: 80 kGy.

Fig. 5. Effect of the amount of DGDA on ratio of PVC elongation before and after aging

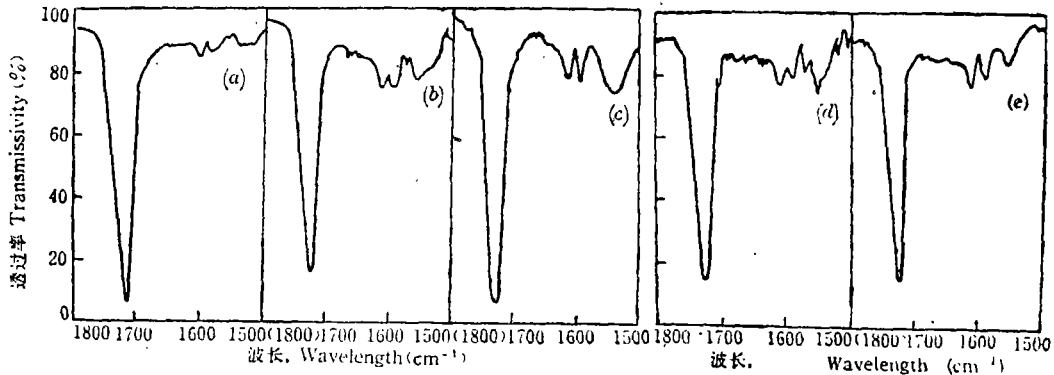


图 6 PVC、DOP、DGDA 体系的红外光谱图

a, 未辐照; b, 吸收剂量 20 kGy; c, 吸收剂量 40 kGy; d, 吸收剂量 60 kGy; e, 吸收剂量 100 kGy.

Fig. 6 I. R. spectrum of PVC, DOP and DGAD

图3、图4和图5说明了PVC辐射交联后的耐热性有一定的提高,这种耐热性的提高是十分可贵的,能使辐射交联PVC绝缘电线电缆在较高温度等级下长期使用。

5. 红外光谱分析

添加DGDA、DOP的PVC试片,经辐照(100 kGy)和未辐照的红外光谱图见图6。

从图6可以看出PVC在含有多官能团单体DGDA的情况下,经辐照形成共轭双键($1650\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)的反应基本可以忽略,说明了PVC在这种情况下主要是与DGDA发生反应形成交联键,使PVC由线性分子变成三维网状立体分子。

参 考 文 献

- [1] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, N. Y., 464, (1962).
- [2] A. Charlesby, Atomic Radiation & Polymers, Pergamon Press, N. Y., 312, (1960).
- [3] Z. Heu, and M. Ravlic, Radiat. Phys. Chem., 22, 619 (1983).
- [4] L. D. Loan, Radiat. Phys. Chem., 9, 253 (1977).
- [5] Khelevin, R. N., U. S. S. R., 357, 210 (1972).
- [6] Haglivara, Miyuti, Japan, Kakai, 75, 127, 975, (1975).
- [7] 获原幸, 原子力工业, 24 (7), 63. (1978).

(稿件收到日期: 1987年5月22日)

STUDY ON RADIATION CROSSLINKING OF PVC INSULATION MATERIALS PART II DGDA EFFECT

Zhou Jichun, Zhn Zhenkang, Shi Songyuan, Feng Youfang, Liu Yuming

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

Zhao Yizheng, Ren Huifang, Chen Xianwei, Zhao Jie

Chen Jiancong and Yin Xiufeng

(Shunghai Chemical Plant, Shanghai)

ABSTRACT This paper reports the effect of difunctional monomer, diethylene glycol diacrylate (DGDA) on radiation crosslinking of PVC.

Crosslinking of PVC proceeds very rapidly during the initial period of irradiation. When the dose reaches 40 kGy, it slows down and the gel content tends to level off. Under the same dose condition, PVC gel content and G value increase with increase of the amount of DGDA.

Radiation Crosslinked PVC has a good insulating property and mechanical property.

By comparing crosslinked PVC with uncrosslinked PVC, the loss weight after thermal aging of crosslinked PVC has a great decrease. But the tensile strength after aging (K_1) and the elongation after aging (K_2) of crosslinked PVC have a great increase respectively. It was also found that the heat-resisting property of PVC had been improved after being crosslinked.

KEY WORDS Radiation, Radiation Crosslinking, Polyvinyl chloride (PVC), Diethylene glycol diacrylate (DGDA), Gel content