

# 光交联低密度聚乙烯绝缘材料研究 I

## 光交联特征、反应条件和某些性能\*

瞿保钧 施文芳

(中国科技大学、合肥)

B. Rånby

(The Royal Institute of  
Technology, Sweden)

**摘要** 本文对光交联法研制 LDPE 绝缘材料作了初步探索:研究了 LDPE 熔融态光交联动力学特征,光引发体系强化交联的效率和机理;考察了温度、光强等反应条件对交联的影响;测定了光交联材料的交联密度、交联均匀性和某些物理性能。

**关键词** 光交联, 强化交联, 低密度聚乙烯, 凝胶含量, 交联密度, 均匀性, 力学性能

## 引言

聚乙烯(PE)交联最初由高能辐射法<sup>[1]</sup>开发,以后又发展了化学交联法<sup>[2,3]</sup>。这两种方法现已广泛应用于 PE 绝缘电线电缆、热收缩管以及薄膜和泡沫材料等。然而,高能辐射法的主要缺点是一次性投资高、工艺设备复杂以及安全防护条件苛刻,而化学法的热效低而交联反应时间长,且由于引入过氧化物等杂质而使绝缘材料的电性能、力学性能以及抗热氧和光氧化性能等明显下降。近年来,紫外技术越来越广泛应用于聚合物工业,许多传统的工艺技术正面临着紫外新技术的挑战。

PE 光交联自 Oster 等人<sup>[4]</sup>发现以来已有三十多年历史,但在商品生产上至今没有突破性的进展。到目前为止,有关 PE 厚样品(>1 mm)的光交联,国内外几乎没有文献或者专刊报道。从 1982 年以后,Rånby<sup>[5,6]</sup>实验室先后在高密度 PE(HDPE)<sup>[7]</sup>和低密度 PE(LDPE)<sup>[8]</sup>上的紫外光交联取得了某些突破性的进展。

本文从光交联法应用于电线电缆绝缘材料为出发点,以着重提高光交联速率、交联厚度和交联均匀性为目标,研究了 LDPE 光交联的动力学特征、光引发体系强化交联的效率和机理以及影响光交联反应的主要因素,并测定了交联产物(XLPE)的凝胶含量,交联密度、交联均匀性以及某些物理性能。

## 实验

### 1. 材料和试剂

本实验使用的三种商品 LDPE 样品是由瑞典 UNIFOS 化学公司提供,其物理特性和符号见表

• 国家自然科学基金和中国科技大学结构研究中心开放实验室资助项目

Tab 1. Properties of LDPE samples used

| Properties                  | DFDS <sub>6600</sub>                                            | S-118975 | DFDS <sub>47</sub> |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------|--------------------|
|                             | A                                                               | B        | C                  |
| Density(g/cm <sup>3</sup> ) | 0.924                                                           | 0.922    | 0.922              |
| MI                          | 0.2—0.3                                                         | ~2       | ~2                 |
| $M_n \times 10^{-4}$        | 4.2—4.4                                                         | 3.2      | 3.2                |
| $T_m(^{\circ}\text{C})$     | 115                                                             | 112      | 112                |
| Remark                      | No antioxidant DFDS 47 without antioxidant With 0.2% Santonox R |          |                    |

1. 表中 MI 值和抗氧剂含量是由该公司报告的;  $M_n$  是按照公式  $(M_n)^{1/2} = 188 - 30 \log(\text{MI})$  计算得到; 密度的测定根据 ASTM D 1505-68 密度梯度柱法;  $T_m$  是由 Perkin-Elmer DSC-2 仪测定的。

光引发剂: 二苯甲酮(BP) (KEBO Lab, Sweden)及其衍生物 2-氯苯酮(2-CBP)(Novakemi AB, Belgium)、4-氯苯酮(4-CBP) (Fluka AG, Switzerland)和 4,4'-二氯苯酮(4,4'-DCBP Novakemi AB, Belgium)这四种引发剂均为分析纯。交联剂: 三聚氰酸三烯丙酯(TAC) (Switzerland, 工业级)是从几种多官能团交联剂中挑选出来效率最好的<sup>[9]</sup>。以上材料和试剂均未纯化而直接使用。

## 2. 样品的制备和紫外辐照

将 50 g LDPE 和按一定配比的光引发剂、交联剂在 160—170℃ 温度下用 Brabender OHG 塑化仪共混均匀; 混好的配料在 135℃ 热压成 0.1—5.0 mm 厚度的各种标准试样。对照实验表明, 这种制样过程并不引发任何一种 LDPE 试样发生交联。

样品的紫外辐照在自制的紫外固化装置中进行<sup>[9]</sup>, 通常的光照条件为氮气氛、熔融态 (140℃) 和使用 2 kW Philips HPM-15 紫外高压汞灯, 样品离开光源的距离为 10 cm。

## 3. 凝胶含量和交联密度的测定

采用沸腾的二甲苯溶液抽提法<sup>[9]</sup>测定凝胶百分含量, 使用平衡溶胀法测定交联点间分子量  $M_c$ , 以表征交联密度<sup>[10,11]</sup>。

## 4. 物理性能测试

使用通用型材料测试机(100 KN INSTRON)在室温下以 10 mm/min 的拉伸速率测定交联材料(XLPE)的抗张强度和伸长率。一般取 5 个样品的平均值作为数据点。

# 结果和讨论

## 1. 光交联动力学特征

图 1 表示了在完全相同条件下制备的三种 LDPE 样品 A、B 和 C(表 1)的光交联动力学曲线, 可以看到: 紫外辐照并没有使纯 LDPE 树脂组(I)形成凝胶, 与此相反, 加入重量比分别为 1% 4-CBP 和 TAC 的样品组(II)则发生了快速交联, 其凝胶生成速率上升极快, 大约 15 s 光照就使 2 mm 厚 A、B、C 三种不同样品分别达到 55、65 和 72% 的凝胶含量(见图 1 中曲线所示)。随着光引发剂和交联剂的不断消耗, 20 s 后曲线上升速度变慢, 至 40 s 后曲线趋于平坦, 其凝胶含量最大值达 80% 以上。不同品种的 LDPE 动力学曲线变化规律是相同的, 其差别仅表现在交

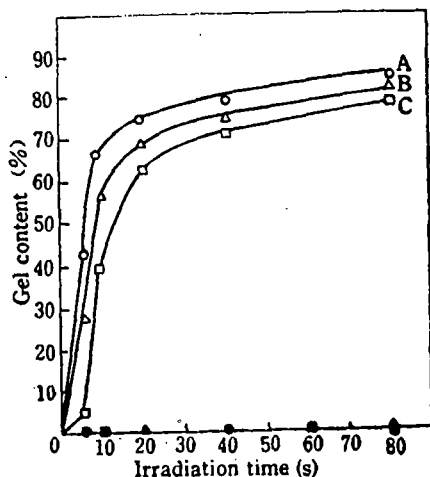


Fig 1. Kinetics of gel formation during photocrosslinking of LDPE.

Resin group (I): ● A, ▲ B, ■ C,  
Sample group (II): ○ A, △ B, □ C,

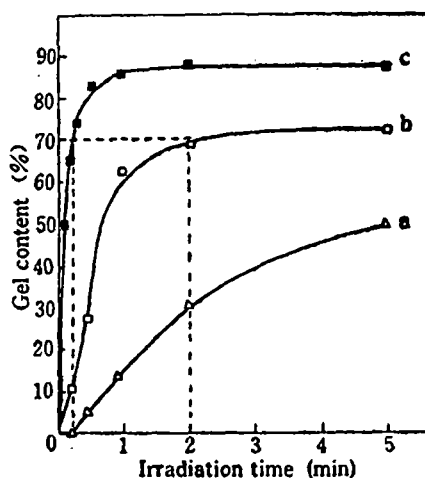


Fig 2. Enhanced photocrosslinking of LDPE.

a. 1% TAC; b. 1% 4-CBP;  
c. 1% 4-CBP + 1% TAC.

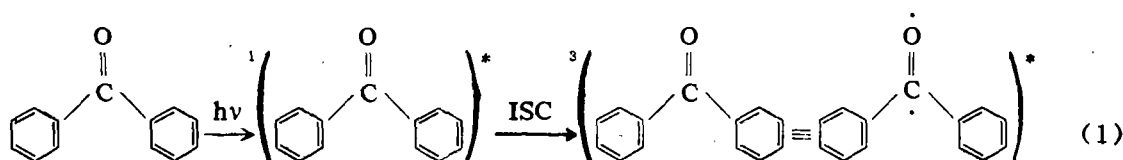
联速率上, 分子量较高的样品 A 的交联速率较快, 含有抗氧剂的样品 C 交联速率最低。抗氧剂降低了光交联引发速率, 但最终的凝胶含量未受明显的影响(见曲线 C)。

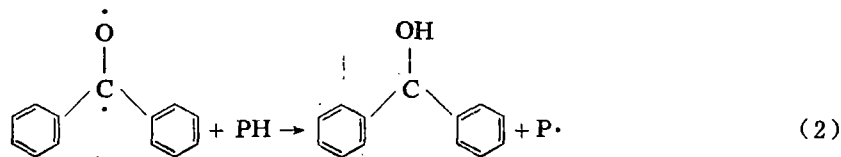
## 2. 强化交联的光引发体系

众所周知, 在通常情况下 PE 本身不具有紫外光吸收基因, 不容易为紫外光所交联。因此, PE 只有在合适的光引发剂或含有多官能团交联剂条件下紫外光照时, 才有可能引发交联形成三维网络结构。光交联法商品应用的关键之一就是要提高交联反应速度, 为此, 我们采用了强化交联的光引发体系, 即既使用光引发剂, 又使用多官能团交联剂, 以提高交联反应的引发效率。

图 2 比较了分别加入 TAC(1%), 4-CBP(1%) 和 4-CBP-TAC(各为 1%) 的样品 A 的三种引发体系的光交联动力学曲线。尽管已证明 TAC 在促进聚合物交联过程中十分有效<sup>[12]</sup>, 但由图可见, 若 TAC 单独使用时其凝胶形成速率很低(曲线 a), 仅加入 1% 4-CBP 的样品交联速率有了较大的提高, 但效率不佳, 大约 2 min 光照之后的凝胶含量才达到 70%(曲线 b)。当使用 4-CBP-TAC 引发体系时, 光交联进程得到了极大的强化(曲线 c)。这种强化光交联的特征, 是最初 20 s 辐照时间内光引发速率迅速增加和最终交联产物的凝胶含量显著增加, 比较曲线 c 和 b 可知, 若达到凝胶含量 70%, 前者还不到 15 s, 而后者则需要 2 min, 两者的交联速率相差 8 倍以上(见图中虚线)。因此, 这种增加不能用简单的代数和相加来解释, 而只能推测为 CBP-TAC 体系的强化交联机理。

(1) 当体系中只加入光引发剂(用 BP 表示), 其光交联反应机理为<sup>[13]</sup>:





式中 PH 代表 PE 大分子, BP 受紫外光激发跃迁至激发单重态 $^1(\text{BP})^*$ , 经系间穿越(ISC)至激发三态 $^3(\text{BP})^*$ , 而 $^3(\text{BP})^*$ 具有双自由基性质。这双基上的氧非常活泼, 容易从 PE 大分子链上夺取氢而形成大分子自由基( $\text{P}\cdot$ )和 Ketyl 自由基( $\text{K}\cdot$ ), 前者复合产生交联键。

(2) 当采用 4-CBP-TAC 引发体系时, 其反应机理如下:

(a) 引发反应:  $^3(\text{BP})^*$  夺氢作用产生引发自由基:



其中  $\text{T}\cdot$  表示由 TAC 形成的烯丙基自由基; PT 为  $\text{P}\cdot$  和  $\text{T}\cdot$  相结合形成的中间产物。

(b) 增长或聚合反应:  $\text{P}\cdot$  和  $\text{T}\cdot$  与 TAC 的反应:



其中  $\text{PT}\cdot$  为烯丙基自由基;  $\text{PT}_n\cdot$  为增长自由基。

(c) 强化交联反应: (2)、(4)、(5)、(6)、(7)和(8)式中各自由基(除  $\text{K}\cdot$  自由基外)相互复合成交联键。由于交联剂 TAC 参与光引发过程, 这就产生了两类交联反应, 一类是 LDPE 主要结构单元间直接交联, 另一类是通过 TAC 彼此联接, 而后的反应速度显著地高于前一种交联反应的速度, 这就是所谓的强化光交联反应。

最近对 TAC 交联机理的研究表明<sup>[14,15]</sup>, 上述的交联键是被联接到 TAC 的烯丙基上。

### 3. 影响光交联反应的主要因素

(1) 辐照强度 温度对交联反应速率的影响见图 3。

四种光引发剂的结果都表明: 光交联速率随着辐照温度的增加而增加。在 LDPE 熔点(115℃左右)附近, 速率增加最快; 至 140℃以上, 其凝胶含量达最大值。本研究的结果表明: 熔融态光交联不仅极大地提高了交联速率, 而且还增加了紫外光的穿透深度, 这是因为 PE 在常温下为半结晶态高聚物, 由于晶态对紫外光的散射作用, 不能穿透厚样品, 但它处于熔融态时, 晶态部分全部转变为透明的非晶态, 允许紫外光透过厚样品而发生交联。

由图还可以看到: 二苯酮及其衍生物引发交联的行为是相同的, 但它们在交联效率上有差别, 其有效性次序为:

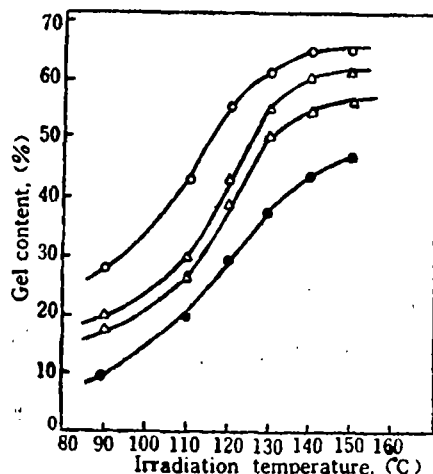
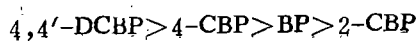


Fig 3. Effect of temperature on the photocrosslinking.

Initiators, 1%, TAC, 1%,  $t$ , 15 s  
 (○) 4,4'-DCBP, (△) 4-CBP,  
 (▲) BP, (●) 2-CBP,

(2) 光强度的影响 图4表示了两种功率(2 kW 和 1 kW)光源对样品 C 交联速率的影响。显然, 2 kW 光强的交联速率比 1 kW 快得多。如果以 30% 作为凝胶量的参考点(如图虚线所示), 2 kW 光源需辐照 20 s, 而 1 kW 则需要大约 76 s, 二者相差 4 倍, 即与其光强的平方成正比。这就是说, 光交联反应与光强是二级速率关系, 可见, 采用高功率输出的紫外光源对加速交联反应的进程是十分关键的。

#### 4. 光交联产物的某些特性

(1) 交联密度 XLPE 的交联密度, 用平衡溶胀法测定的溶胀比和按照 Flory-Rehner 方程得到<sup>[10]</sup>; 表征交联密度的交联点间分子量  $M_c$ 。可按如下方程计算<sup>[11]</sup>:

$$\frac{1}{M_c} = v^* \cdot \bar{V} \quad (16)$$

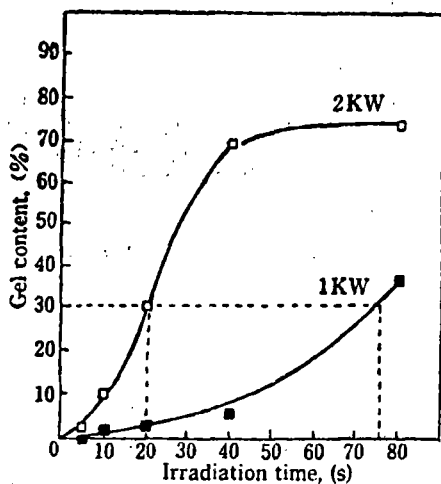


Fig 4. Effect of UV light intensity on photoinitiated rate

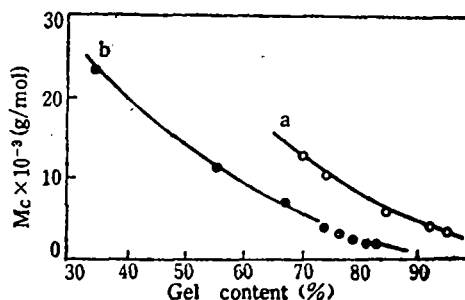


Fig 5. Variation of the molecular weight between crosslinks,  $M_c$ , with gel content. a. HDPE, b. LDPE.

式中  $v^*$  为交联密度,  $\bar{V}$  为 XLPE 样品的比体积。图 5 表示了交联 HDPE<sup>[7]</sup> 和 LDPE 的凝胶含量与  $M_c$  的关系曲线, 令人感兴趣的是 LDPE 的  $M_c$  值(曲线 b)明显低于 HDPE 相应的  $M_c$  值(曲线 a)。就是说, 与 HDPE 相比较, LDPE 只需要较少的交联点就可以获得相同的凝胶含量。这种差别可能是因为 LDPE 具有较多的支化结构的缘故。

(2) 交联均匀性 厚样品的交联均匀性具有实际应用的重要性, 当紫外光穿透样品时, 按照 Beer-Lambert 定律, 上层的光引发剂首先吸收光。因此, XLPE 绝缘层厚度的均匀性问题自然为人们所关注。

使用厚样品分层切片的方法来研究均匀性, 测定每层的凝胶含量随 UV 穿透深度的变化。图 6 表示了若干 XLPE 样品的结果。曲线 a 和 b 代表 HDPE, c 和 d 代表 LDPE。显而易见, 仅使用 4-CBP 样品的确存在着明显的不均匀性(曲线 b 和 d), 而使用 4-CBP-TAC 强化交联光引发体系的样品获得了明显改进的均匀性, 在 3 mm 厚度范围内的凝胶含量稳定在 70% 以上。因此, 多官能团交联剂 TAC 不仅起强化交联的作用, 极大提高了光交联引发速率, 而且还明显地改进了厚样品的交联均匀性。

(3) 力学性能 与交联材料相关的另一重要性能是力学强度的提高。图 7 表示了 XLPE 样品 A, 在常温下测定的断裂抗张强度和伸长率随辐照时间的变化曲线。表明抗张强度随辐照时间的增加而增加, 而伸长率则相应不断减少。抗张强度的增加在 UV 辐照 20 s 后逐渐趋于平坦, 40 s 后

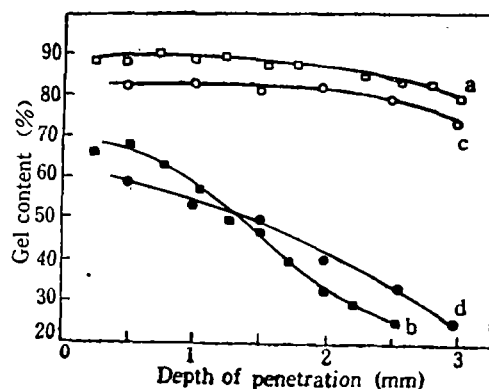


Fig 6. Homogeneity of photocrosslinked PE.

- a. HDPE + 1% 4-CBP + 1% TAC;  
 b. HDPE + 1% 4-CBP;  
 c. LDPE + 1% 4-CBP + 1% TAC;  
 d. LDPE + 1% 4-CBP.

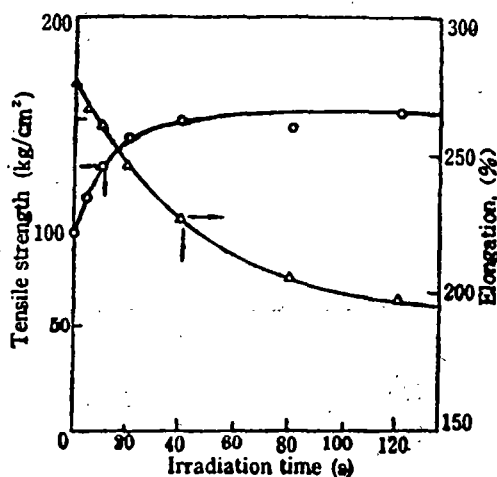


Fig 7. Changes of tensile strength and elongation with the irradiation time.

达到最大值, 这结果与图1中凝胶含量随辐照时间的变化规律完全相符合。

## 结 论

紫外光交联技术是LDPE的有效交联方法, 通过选择合适的光引发体系和反应条件, 可以使LDPE厚样品(3 mm左右), 在较短的光照时间(大约15 s)内, 获得满足交联电线电缆所需的交联度(70%以上)、以及满意的均匀性和力学性能。

## 参 考 文 献

- [1] A. Charlesby, Proc. Royal Soc., A 215, 187 (1952); Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, London, 1960.
- [2] R. W. Ivett, U. S. Pat., 2, 826, 570(1958).
- [3] H. G. Scott, Brit. Pat., 1, 286, 460(1972); H. G. Scott and J. F. Humphries, Modern Plastics, March, 82(1973).
- [4] G. Oster, J. Polym. Sci., 185(1956); Chem. Ed., B 2, 1181(1962).
- [5] B. Ranby, "Photochemistry of Polymers-New Trends and Possibilities" in "Polymer Science in the Next Decade" (Ed. O. Vogl.), Presented at the International Symposium Honoring Professor H. F., Mark, New York, May, 1985.
- [6] B. Ranby, Y. L. Chen, B. J. Qu and W. F. Shi, "Photoinitiated Crosslinking of Polymers". Presented at IUPAC International Symposium on "Polymers for Advanced Technologies" Ed. M. Lewin, VHC Publ., New York, N. Y., 1987, p162-181.
- [7] Chen Yonglie, Photocrosslinking of HDPE, Dissertation, Royal Institute of Technology in Sweden, September, 1988.
- [8] Qu Baojun, Photocrosslinking of LDPE, Dissertation, Royal Institute of Technology in Sweden, May 1987.
- [9] Qu Baojun and B. Rånby, to be published.
- [10] A. P. De Boer and A. J. Penning, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 187(1976).
- [11] Encyclopedia of polymer Science and Technology, Vol. 4, P 333, Interscience Publ., New York, London, 1976.
- [12] D., Simun Kova, R. Rado, O. Mlejnek, Conference, Prepr. Short Contrib., -Bratislava IUPAC

Int. Conf. Modif. Polym., 5 th. Vol. 1, 94(1979).

- [13] J. F. Rabek, *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical reactions in Polymers*, P. 272, John Wiley & Sons, 1987.
- [14] J. Hilborn, *Photocrosslinking of EPDM Elastomers*, Dissertation, Royal Institute of Technology in Sweden, May, 1987.
- [15] R. Howath, *Elektroizolacna Kablova Tech.*, 39(1), 14 (1986); cf. CA 106, 68188(1987).

(稿件收到日期: 1989年1月2日)

## STUDIES OF PHOTOCROSSLINKED LDPE AS AN INSULATING MATERIAL I. CHARACTER OF PHOTOCROSSLINKING, REACTIONAL CONDITIONS AND SOME PHYSICAL PROPERTIES

Qu Baojun and Shi Wenfang

(*University of Science and Technology of China, Hefei*)

B. Rånby)

(*The Royal Institute of Technology, Sweden*)

**ABSTRACT** This work has made an exploratory study on photocrosslinking of LDPE as an insulating material. The kinetic character of photocrosslinking of LDPE in the melt, the enhanced photocrosslinking efficiency and mechanism of photoinitiating system, and the condition of reaction affecting the crosslinking processes, such as irradiation temperature and UV light intensity etc., have been studied in this paper. The crosslinking density, homogeneity of crosslinking and some physical properties of photocrosslinked products were examined. The results obtained show that the technique of photocrosslinking of LDPE in the melt is quite promising for the manufacture of wire and cable.

**KEY WORDS** Photocrosslinking, Enhanced crosslinking, Low density polyethylene, Gel content, Crosslinking density, Homogeneity, Mechanical property