

聚氯乙烯辐射交联的研究

胡福敏 冯 文 邱加吉¹

(化工部成都有机硅研究中心, 成都 610041)

摘要 根据多官能团单体在PVC辐射交联过程中的消耗速度和PVC的溶胶分子量及其分子量分布在辐射交联过程中的变化, 探讨了PVC辐射交联的机理及其力学性能和热稳定性的变化。用ESR谱解释了交联PVC中自由基在老化后的消失情况。

关键词 辐射交联, 聚氯乙烯, 多官能团单体, 力学性能, 分子量分布, 三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯

聚氯乙烯(PVC)由于其大分子链结构的原因, 它的辐射化学交联产值较低(0.3—0.6交联键/100 eV), 所以对于PVC的交联要求高的辐照剂量。为了降低辐照剂量、减少PVC的辐射降解, 必须在多官能团单体的存在下, 才能使其交联。

关于PVC辐射交联的机理, 国内外已有不少报道, 然而对于其某些机理的假设尚有不一致的意见^[1-4]。本文试图以PVC辐射交联中多官能团单体双键消失的速度以及分子量的变化讨论PVC辐射交联的机理, 并解释PVC经辐射交联后力学性能和热稳定性的变化。

1 实 验 部 分

1.1 原材料

PVC: 北京化工二厂产品, 牌号SG 3; 偏苯三酸异辛酯(TOTM)、硬脂酸铅、硬脂酸、三盐基性硫酸铅(TBLS)均为市售商品; 三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTMA); 晨光制药厂实验室合成。

1.2 实验方法

PVC的配料在GH-10型高速混合机中以3000 r·min⁻¹的速度掺混(外套温度为80℃), 当配料温度升至120℃时, 停止外套加热器加热, 然后以500 r·min⁻¹的速度冷却5 min, 使配料进一步均相化。将已混的配料在XK-100型双辊炼胶机上进行辊压(160℃, 10 min、辊筒速比1:1.22), 制成的薄片在25吨平板硫化机上压片(温度170℃), 加热20 min, 在15吨压力下保温保压20 min, 保压冷却后制成平整薄片留作辐照及性能测试用试样。

试样在⁶⁰Co γ射线或JJ-2型静电加速器电子束下进行辐照。

凝胶含量(交联度)的测量: 先用乙醚在索氏抽提器内将含增塑剂的PVC抽提16 h, 然后在40℃下真空干燥至恒重(在试验中, 增塑剂几乎全部被提取)。抽提后的样品再以四氢呋喃抽提24 h, 然后将样品干燥至恒重。凝胶含量以去除增塑剂后PVC组成物中不溶部分的百分含量表示。

交联剂的反应程度(即不饱和键的转化率)用PE-580红外光谱仪测定。

四川省“七五”重点科研项目

¹ 四川大学1991年硕士生

收稿日期: 初稿 1993-08-23, 修改稿 1993-11-05

分子量分布由 Waters 150 C 凝胶渗透色谱仪测得。(流动相: THF, 流速: 1 ml/min, 测定温度: 30℃)。

辐射交联 PVC 老化前后的力学性能由国家合成树脂监督检验中心及四川电缆厂物检室测得。

辐射交联 PVC 老化前后的电子顺磁共振谱由四川大学测试中心测得。

热性能采用 Perkin-Elmer DSC-2 C 及 PGS-2 型 TG 测定。

2 结果与讨论

2.1 交联剂对 PVC 辐射交联的影响

采用 TMPTMA 多官能团单体为交联剂, 配方 (phr) 为: PVC 100、TOTM 50、TBLS 8、硬脂酸铅 0.5—1、TMPTMA 5—15, 辐照剂量 0—160 kGy。对 PVC 的辐射交联进行研究。

图 1 为 PVC 的凝胶含量随交联剂的含量及辐照剂量的变化而变化的情况。由图可见, 凝胶含量随交联剂含量和辐照剂量的增加而增大, 并且当辐照剂量达到 40 kGy 左右后, 凝胶含量的增加速度显著降低并趋于平稳。

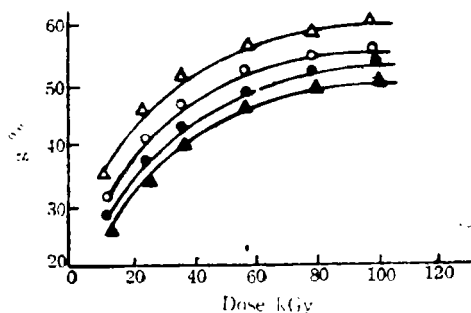


Fig 1. The relation between dose and gel contents of PVC TMPTMA contents (phr):
(▲) 7.5 (●) 10 (○) 12
(△) 15

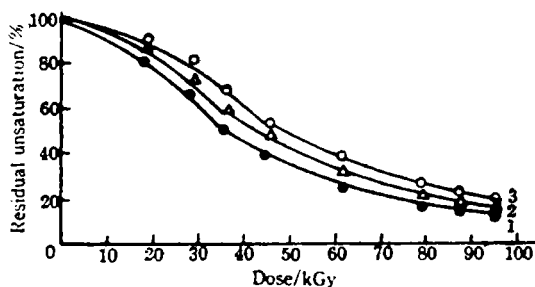


Fig 2. Influence of irradiation dose on residual unsaturation of TMPTMA
dose rate 1.22 Gy/sec
TMPTMA contents(phr):
(●) 5 (△) 10 (○) 15

2.2 TMPTMA 在 PVC 辐射交联中的消耗速度

用红外光谱研究辐射交联过程中, TMPTMA 剩余双键含量的变化情况。根据红外光谱图中 1640 cm^{-1} TMPTMA 双键特征峰的变化和辐照剂量的关系, 得到剩余双键含量与辐照剂量的关系图(图 2)。由图可见, 不同含量的 TMPTMA 在 PVC 辐射交联过程中, 其剩余双键含量百分比的变化虽然不同, 但是三条曲线变化的趋势是相似的, 即在交联的初期, 剩余双键变化速度较慢, 在 20 kGy 时开始加快速度, 到 40 kGy 以后速度逐渐降低, 说明 TMPTMA 双键的引发初期有一定的诱导期存在, 在后期则因 TMPTMA 双键的浓度降低而使分解速度变慢。此外, 在图中还可见到, 即使辐照剂量达到 100 kGy 时, 在交联 PVC 中仍有一定量未分解的剩余双键存在。

2.3 辐射交联对 PVC 溶胶分子量及其分子量分布的影响

用 GPC 测定了不同剂量下, 辐射交联 PVC 溶胶的分子量及其分布 (D)。从表 1 和图 3 可以见到, 剂量从 0.0 kGy 增至 32 kGy 时, 溶胶中的重均分子量 $\overline{M}_w$ 比数均分子量 $\overline{M}_n$ 减少得更快, 而且分子量分布 D 变窄, 说明 PVC 中的分子量较大的相对比分子量小的先参与交联。当剂量由

Tab 1. Influence of irradiation dose on molecular weight and its distribution of PVC sol

Dose/kGy	0.0	32.4	75.6	118.8
$\overline{M}_w$	92150	55405	40483	50267
$\overline{M}_n$	36344	26235	17192	25775
D	2.54	2.11	2.35	1.95

32.4 kGy 增加到 75.6 kGy 时, $\overline{M}_n$ 的减少却比 $\overline{M}_w$ 快, 即 D 值稍有增加, 说明此时分子量较小的 PVC 越来越多地参与凝胶的生成。由于分子量较小的 PVC 参与凝胶的生成对其凝胶含量的贡献不如分子量较大的 PVC, 因而在此辐照剂量范围中凝胶生成的速度较开始时有所降低。当剂量由 75.6 kGy 增加至 118.8 kGy 时, 溶胶中的 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 都变大, 说明剂量超过 75.6 kGy 时, 在 PVC 凝胶生成的同时, 包括已交联部分的 PVC 也开始分解, 产生分子量较高的可溶性 PVC。由此可见, PVC 在辐射交联过程中, 由于其分子量的分散性, 而使得不同分子量的 PVC 大分子对凝胶生成有不同的贡献, 因而研究 PVC 溶胶的分子量及其分布, 对凝胶生成的机理是一较有效的手段。

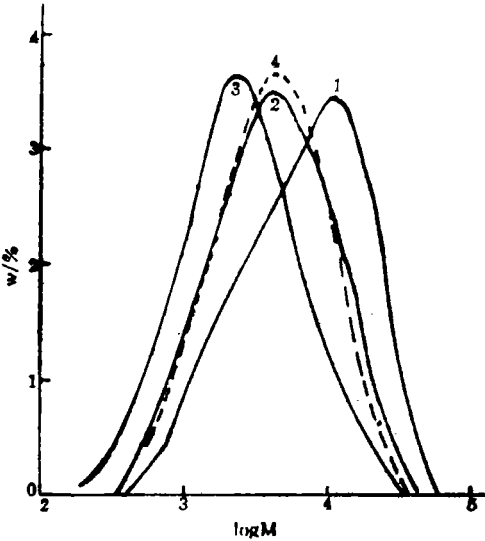


Fig 3. Influence of irradiation dose on molecular weight distribution of PVC sol dose (kGy): (1) 0 (2) 32.4 (3) 75.6 (4) 118.8

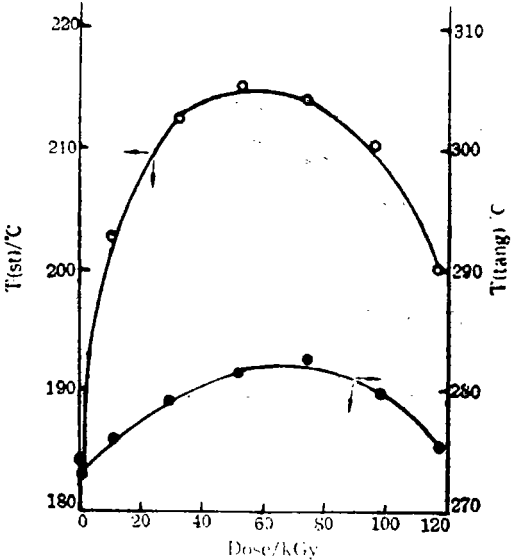


Fig 4. The relation between dose and destruction temperature of PVC
T(st): The starting destruction temperature of PVC, when its loss of weight is 1%
T(tang): The tangent line destruction temperature of PVC, when its loss of weight is changed suddenly

2.4 PVC 的辐射交联对其热稳定性的影响

图 4 为热失重 T_g 分析的结果。由图可见, 无论是 T_{st} 或是 T_{tan} 曲线均有一最高值, 说明开始阶段随着 PVC 凝胶的生成, PVC 的分解温度随之提高, 在 75.6 kGy 左右以后, 凝胶含量变化不明显, 但溶胶中 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 都有增加, 说明此时在凝胶生成的同时, 已交联部分 PVC 开始有显著的分解。此外, 凝胶中交联密度可能的变化以及交联 PVC 中含有降解的小分子都将造成分解温度逐渐降低, 这表明 PVC 在交联的后期, 还同时存在着明显的辐射降解过程。

2.5 耐热寿命的分析

采用了贺深泽等^[6]提出的，由一次 T_0 试验提供信息，经过表观动力学分析，快速评估材料耐热寿命的方法，得出不同剂量下交联 PVC 在不同温度等级下的耐热寿命，其结果如表 2 所示。由表可见，PVC 的耐热寿命随着温度的提高而下降很快，而随着辐照剂量变化的情况，与图 4 的变化相似，即在 75.6 kGy 时耐热性能最好，超过该剂量，由于同时存在 PVC 的降解，耐热性能下降。

Tab 2. The thermostable life (hr) of crosslinked PVC

Temperature/℃	Dose/kGy						
	0.0	10.8	32.4	54.0	75.6	97.2	118.9
50	80×10^3	3×10^5	9×10^5	2.5×10^6	6×10^6	3.7×10^6	2×10^6
100	2×10	4×10^3	6×10^3	1.6×10^3	3×10^3	2×10^3	1×10^3
130	1.4	20	17	50	70	57	36
150	0.3	2.2	2.9	6.1	7.2	6.8	4.4

2.6 辐射交联对 PVC 机械性能的影响

图 5、6 为交联 PVC 老化前后机械性能与辐照剂量的关系。随着剂量增加，交联 PVC 的拉伸强度和伸长率变化速度减慢，并趋于稳定。这些现象表明，机械强度变化规律与交联有着密切关系，当交联度变化较大时，PVC 的机械性能变化也较大，当交联度变化缓慢时，机械性能也显示了平坦的变化。

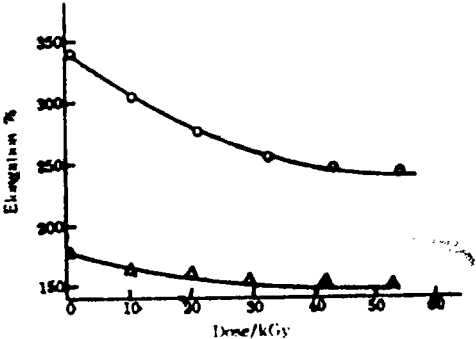
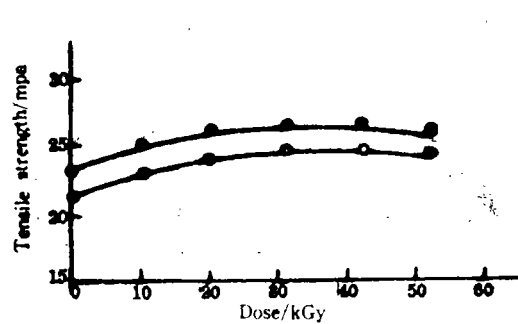


Fig 5. The relation between dose and tensile strength of PVC
(○) before aging (●) after aging

Fig 6. The relation between dose and elongation of PVC
(○) before aging (△) after aging

从图中还可看出，老化后拉伸强度提高和断裂伸长率降低，可能与 PVC 试样中尚残留活性自由基和多官能团单体剩余不饱和键有关。图 7 的 ESR 谱图进一步证实了这一点。从图中可以清楚地看到，老化后残留的自由基消失，反映了残留自由基在消失过程中产生了交联反应。这点很好地解释了老化后拉伸强度提高，断裂伸长率下降的原因。

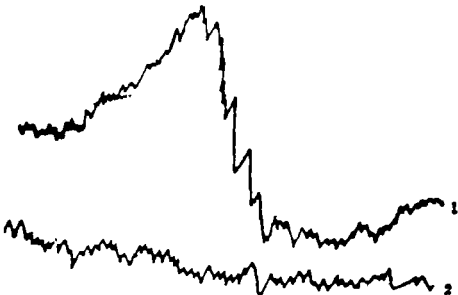


Fig 7. ESR spectrum of irradiated PVC before and after aging
(1)before aging (2) after aging

3 小 结

3.1 分析多官能团单体在 PVC 辐射交联过程中的消耗速度和 PVC 溶胶分子量及其分布, 有助于了解 PVC 辐射交联的机理。

3.2 PVC 的热稳定性及机械性能与其凝胶形成的过程有密切关系。

3.3 经 ESR 证实, PVC 老化前后机械性能的变化与残留的自由基有关。

参 考 文 献

- 1 Nethsinghe L P, Gilbert M. *Polymer*, 1988, 11: 1935
- 2 Nethsinghe L P, Gilbert M. *Polymer*, 1989, 1: 35
- 3 王铭钧, 殷 明, 张和康. 上海交通大学学报, 1990, 1: 101
- 4 Дакин ВИ, Шмакова НА. *Пласт. массы*, 1989, 4: 48
- 5 贺深泽. 塑料工业, 1989, 1: 47

A RESEARCH ON RADIATION CROSSLINKING OF POLYVINYL CHLORIDE

Hu Fumin Feng Wen Qiu Jiaji

(Chengdu Silicones Research Centre, the Ministry of Chemical Industry, Chengdu 610041)

ABSTRACT In this paper the mechanism of radiation crosslinking of polyvinyl chloride (PVC) and its changes of mechanical properties and thermostability have been discussed based on the changes of residual unsaturation of polyfunctional monomer and molecular weight of PVC sol during the radiation crosslinking of PVC. The disappearance of trapped free radicals in the XLPVC after aging has been explained by ESR spectrum.

KEYWORDS Radiation crosslinking, Polyvinyl chloride, Polyfunctional monomer, Mechanical property, Molecular weight distribution, Trimethylolpropane trimethacrylate