

# 残存的自由基对辐照交联聚氯乙烯(XLPVC)性能的影响

王铭钧 殷 明 张和康  
(上海交通大学)

PVC电线电缆料经辐照交联后,残存着很多自由基,在常温,甚至在120℃,这些自由基仍然保持稳定,消失很慢。然而,在XLPVC长期高温使用过程中这些自由基会进一步产生交联作用,使材料的性能发生变化,抗张强度增加,伸长率下降。XLPVC经136℃ 168h老化后,凝胶含量增加很多,并随着交联剂用量的增加,增加的百分率也变大。残存自由基的这种作用相当于PVC的交联率的增加,而使 $R_g$ 下降。老化前后,溶胶分数与剂量的关系均可用 $R(S+\sqrt{S})=B+AR^2$ 来表述。

关键词 辐射交联聚氯乙烯 残留自由基 热老化

聚氯乙烯通过辐照交联性能可得到显著的改善,一般表现在:①耐热性能大大提高。长期工作温度可从65—70℃提高到105℃,甚至更高,而短期耐热性,如耐焊接能力和抵抗因意外事故而发生的电流过载能力可达250—300℃。②机械性能因交联而提高,如抗张强度,耐磨性,特别是耐磨性为普通的PVC的10倍。③由于交联使XLPVC不溶不熔,可在高温环境下工作,如电线电缆绝缘层仍可保持其优良电气绝缘性能。④交联可改善耐环境老化能力,可提高耐溶剂性,耐油耐化学药品性能等等。

但辐照交联后在XLPVC中残存着很多自由基,在常温下,甚至在120℃下加热2h自由基仍然保持稳定。自由基消失很慢,可这些自由基在XLPVC长期高温使用过程中会进一步产生交联作用等,使材料性能发生变化。研究残存自由基对交联后聚合物性能的影响,对深入了解辐照交联后聚合物在长期高温下使用时性能变化的规律很有意义。

## 一、实 验

### 1. 样品的制备

将PVC树脂和增塑剂、交联剂、稳定剂、填料等混合均匀,然后塑化、压片,以不同的剂量辐照。

塑化时,前辊温度160℃,后辊温度165℃,塑化时间20min。压片时,先在温度180℃左右,压力150kg/cm<sup>2</sup>下热压20min,再在150kg/cm<sup>2</sup>,通水冷压5min。得厚度为1mm的试样薄片。

辐照电子束能量为1.5MeV,束流为70μA,辐照剂量分别为0.3、0.5、1、3、5和8×10<sup>4</sup>Gy。

### 2. 性能测试

(1) 老化试验 将样品切成哑铃片置于烘箱中,136℃下鼓风老化168h 将老化后的片子在23℃下保持4h以上,测其伸长率和抗张强度。

(2) 溶胶分数的测定 精确称取 0.5—1.0g 剪成丝状的试样, 放入洗净干燥恒重的不锈钢金属网中, 网眼大小为 100 目, 然后将其放入脂肪萃取器中, 以四氢呋喃作溶剂, 加热萃取 36h。然后将萃取后的试样连网一起在无乙醇中浸 30min 左右, 取出后先在 50℃ 的烘箱中初步干燥, 再在真空烘箱中 40℃ 完全干燥, 称取重量得凝胶量。

(3) 辐照后残存自由基量的测定 仪器: JES-FEIXG, JEOL LTD. JAPAN

将 1mm 厚的试样剪成约 3mm × 20mm 丝状, 做出不同辐射剂量辐照过的试样在不同温度及不同时间下的 ESR 谱。

## 二、结果与讨论

### 1. 辐照后 XLPVC 中残存的自由基

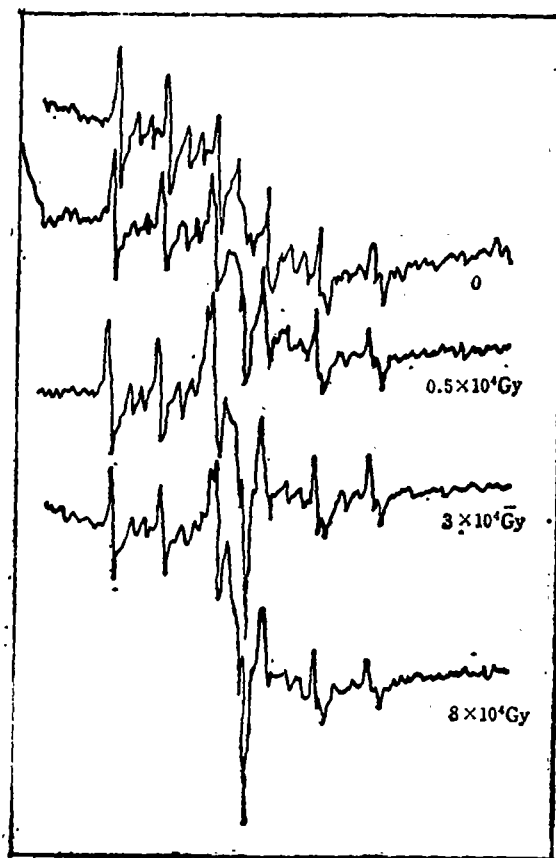


图 1 不同剂量辐照的 XLPVC ESR 图  
Fig. 1 ESR spectra of XLPVC irradiated with different dose

在辐照交联的 PVC 试样中, 除了无机填料及稳定剂外, 还有大量的增塑剂, 如 DOP, DIDP, 环氧大豆油及 TOTM 等等。由于纯 PVC 不能很好地辐照交联, 还需要加一定量的交联剂, 如 TMPTMA, TMPTA, 三缩乙二醇二丙烯酸酯及三缩乙二醇二甲基丙烯酸酯等。在这种混合体系中含有大量的 C—C, C—H, C—Cl 以及 C=C 键等, 当射线照射时可产生多种自由基, 它们相互交联生成网状结构的大分子, 而这些网状结构的大分子在辐照场中仍然可生成自由基。由于网状结构, 在常温下, 大分子自由基相互作用受到阻碍, 造成辐照后 XLPVC 中残存多种结构的自由基, 这些自由基一般情况下很稳定, 不容易消失, 随着辐照剂量的增加, 自由基也增多, 如图 1 所示。

由于辐照交联的 PVC 配方很复杂, 故残存的自由基不但结构多样, 而且很稳定。在 110℃ 及 120℃ 对试样进行不同时间热处理, 均未见自由基有明显的消失 (如图 2)。如长时间在高温下使用, 这些自由基还会进一步发生交联及裂解反应, 引起 XLPVC 性能及凝胶含量的变化。

### 2. 长时间高温处理 XLPVC 性能的变化

XL PVC 中残存着很多自由基, 当 136℃ 下连续处理试样 168h, 其性能变化如表 1 所示, 从表 1 中可见, 试样经过高温长时间处理后, 抗张强度  $\sigma$  增加, 伸长率  $\epsilon$  下降。抗张强度残率  $K_1$  和伸长率残率  $K_2$  随着剂量增加而变小。  $K_1$  在零剂量处最大, 这是因为交联剂均是含有多个双键的分子, 在 136℃ 保持 168h, 它们会起交联作用, 因此, 老化后的  $\sigma$  值比未老化的  $\sigma$  值有所增加。在老化过程中, XLPVC 里未参于交联的增塑剂要挥发一些, 产生失重, 也会使抗张强

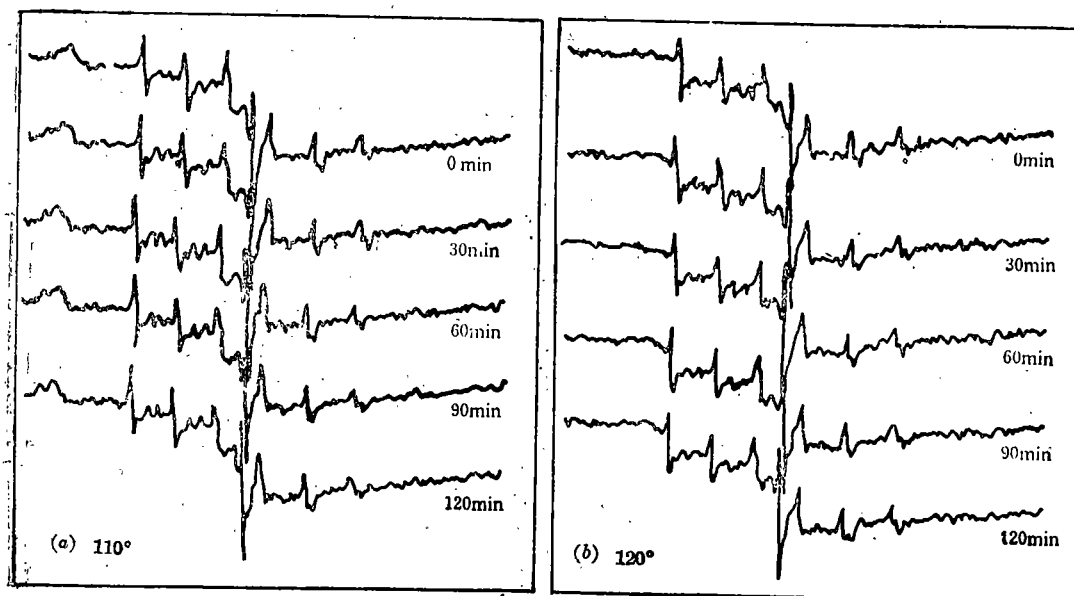


图2 110℃、120℃下不同热处理时间的XLPVC的ESR图  
Fig. 2 ESR spectra of XLPVC heated with different time at 110℃ or 120℃

表1 在136℃老化168h的各种XLPVC样品的性能  
Table 1 Properties of XLPVC samples aged at 136℃ for 168h

| 剂量<br>Dose       |          | 0                                 |                      |       |       | 3(kGy)                            |                      |       |       | 5(kGy)                            |                      |       |       |
|------------------|----------|-----------------------------------|----------------------|-------|-------|-----------------------------------|----------------------|-------|-------|-----------------------------------|----------------------|-------|-------|
| 性能<br>Properties |          | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ |
| 1                | B**<br>A | 189<br>202                        | 270<br>240           | 1.07  | 0.89  | 206<br>213                        | 270<br>250           | 1.03  | 0.93  | 207<br>216                        | 250<br>230           | 1.04  | 0.92  |
| 2                | B<br>A   | 179<br>188                        | 280<br>250           | 1.05  | 0.89  | 212<br>217                        | 250<br>230           | 1.02  | 0.92  | 212<br>214                        | 240<br>230           | 1.01  | 0.96  |
| 3                | B<br>A   | 179<br>195                        | 290<br>250           | 1.09  | 0.86  | 217<br>229                        | 240<br>230           | 1.06  | 0.96  | 215<br>221                        | 230<br>220           | 1.03  | 0.96  |
| 4*               | B<br>A   | 180<br>210                        | 210<br>210           | 1.17  | 1.00  | 223<br>233                        | 290<br>270           | 1.04  | 0.93  | 211<br>222                        | 220<br>210           | 1.05  | 0.95  |
| 剂量<br>Dose       |          | 10(kGy)                           |                      |       |       | 30(kGy)                           |                      |       |       | 50(kGy)                           |                      |       |       |
| 性能<br>Properties |          | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ |
| 1                | B<br>A   | 209<br>215                        | 250<br>230           | 1.03  | 0.92  | 203<br>205                        | 230<br>210           | 1.01  | 0.91  | 209<br>206                        | 230<br>200           | 0.99  | 0.87  |
| 2                | B<br>A   | 207<br>223                        | 240<br>230           | 1.03  | 0.96  | 211<br>206                        | 240<br>200           | 0.98  | 0.83  | 209<br>209                        | 220<br>170           | 1.00  | 0.77  |
| 3                | B<br>A   | 214<br>229                        | 230<br>210           | 1.07  | 0.91  | 211<br>225                        | 190<br>190           | 1.07  | 1.00  | 222<br>221                        | 200<br>170           | 1.00  | 0.85  |
| 4*               | B<br>A   | 174<br>209                        | 160<br>190           | 1.20  | 1.19  | 227<br>226                        | 260<br>240           | 1.00  | 0.92  | 206<br>201                        | 220<br>210           | 0.98  | 0.95  |

(续表)

| 剂量<br>Dose       |        | 80(kGy)                           |                      |       |       | 100(kGy)                          |                      |       |       | * 日本住友的 VM5240B 辐射交联的电线料经与本文配方1—3相同的辐射条件交联后在相同的测试条件及老化条件下测试的数据<br><br>** B 为老化前 A 为老化后<br><br>* VM5240B from Japan, irradiated and determined at the same condition as other samples.<br><br>** B-before ageing A-after ageing |
|------------------|--------|-----------------------------------|----------------------|-------|-------|-----------------------------------|----------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 性能<br>Properties |        | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ | $\sigma$<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | $\varepsilon$<br>(%) | $K_1$ | $K_2$ |                                                                                                                                                                                                                                |
| 1                | B<br>A | 206<br>194                        | 210<br>150           | 0.94  | 0.71  | 213<br>200                        | 230<br>130           | 0.94  | 0.57  |                                                                                                                                                                                                                                |
| 2                | B<br>A | 203<br>208                        | 190<br>160           | 1.02  | 0.84  | 216<br>212                        | 200<br>130           | 0.93  | 0.65  |                                                                                                                                                                                                                                |
| 3                | B<br>A | 222<br>211                        | 190<br>140           | 0.95  | 0.74  | 230<br>223                        | 180<br>110           | 0.97  | 0.61  |                                                                                                                                                                                                                                |
| 4*               | B<br>A | 223<br>222                        | 230<br>210           | 1.00  | 0.91  | 223<br>208                        | 210<br>180           | 0.93  | 0.86  |                                                                                                                                                                                                                                |

度增加一点, 伸长率减小。但这不是主要的, 表1数据表明, 主要是 XLPVC 中存在的自由基在起作用。这些自由基在长时间高温下会进一步产生交联反应, 从表2中凝胶分数的增加就说明了这点。凝胶分数的增加必定会带来抗张强度的增加和伸长率的下降。一般地,  $K_1$ 总大于100%, 而 $K_2$ 则小于100%。

表2 在136°C下老化168h的各种XLPVC样品的凝胶分数

Table 2 Gel fraction of XLPVC samples aged at 136°C for 168h

| 剂量(kGy)<br>Dose |   | 3     | 5     | 10    | 30    | 50    | 80    | 100   |
|-----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1               | B | 0.423 | 16.03 | 29.09 | 22.72 | 26.58 | 31.41 | 35.87 |
|                 | A | 0.687 |       |       | 34.83 | 42.61 | 51.30 | 65.37 |
| 2               | B | 21.13 | 27.48 | 27.80 | 37.47 | 43.40 | 53.21 | 53.59 |
|                 | A | 30.41 | 34.25 | 37.76 | 50.84 | 53.62 | 59.02 | 63.34 |
| 3               | B | 25.35 | 25.84 | 30.88 | 42.67 | 48.88 | 56.57 | 61.69 |
|                 | A | 35.38 | 39.40 | 44.40 | 51.81 | 56.61 | 59.81 | 74.68 |
| 4*              | B | 21.27 | 28.55 | 31.05 | 43.79 | 50.03 | 52.85 | 54.66 |
|                 | A | 39.56 | 43.14 | 46.38 | 57.02 | 62.24 | 63.56 | 64.71 |

B—老化前 A—老化后 B—before ageing A—after ageing

\* 详见表1。See Table 1.

### 3. 136°C168h老化前后溶胶分数与剂量的关系

聚乙烯加进各种助剂后, 其辐射交联规律不能以Charlesby-Pinner公式来描述<sup>[1]</sup>, 其交联参数需用其它方法求得, 以便从老化前后的参数值的差异对老化规律进行讨论。

表3 不同交联剂含量试样的凝胶剂量

Table 3 Gel dose of samples with different content of crosslinking agent

| 交联剂含量(份数)<br>Content of crosslinking agent (parts)          |   | 3                  | 6    | 8    | 10   | 13    |
|-------------------------------------------------------------|---|--------------------|------|------|------|-------|
| $R_g$ (Gy)                                                  | B | $6.75 \times 10^3$ | 27.0 | 11.0 | 6.33 | 1.48  |
|                                                             | A | $4.22 \times 10^3$ | 13.4 | 4.93 | 2.21 | 0.498 |
| 老化后 $R_g$ 值降低的百分数(%)<br>Percentage of $R_g$ value decreased |   | 37.5               | 50.4 | 55.2 | 65.1 | 66.4  |

B—老化前 A—老化后 B—before ageing A—after ageing

以 $\ln S$ 对 $\ln R$ 作图, 将曲线外延至 $\ln S=0$ 即 $S=1$ 时, 可得到 $S \rightarrow 1$ 时的剂量即为凝胶剂量 $R_g$ , 如图3所示。

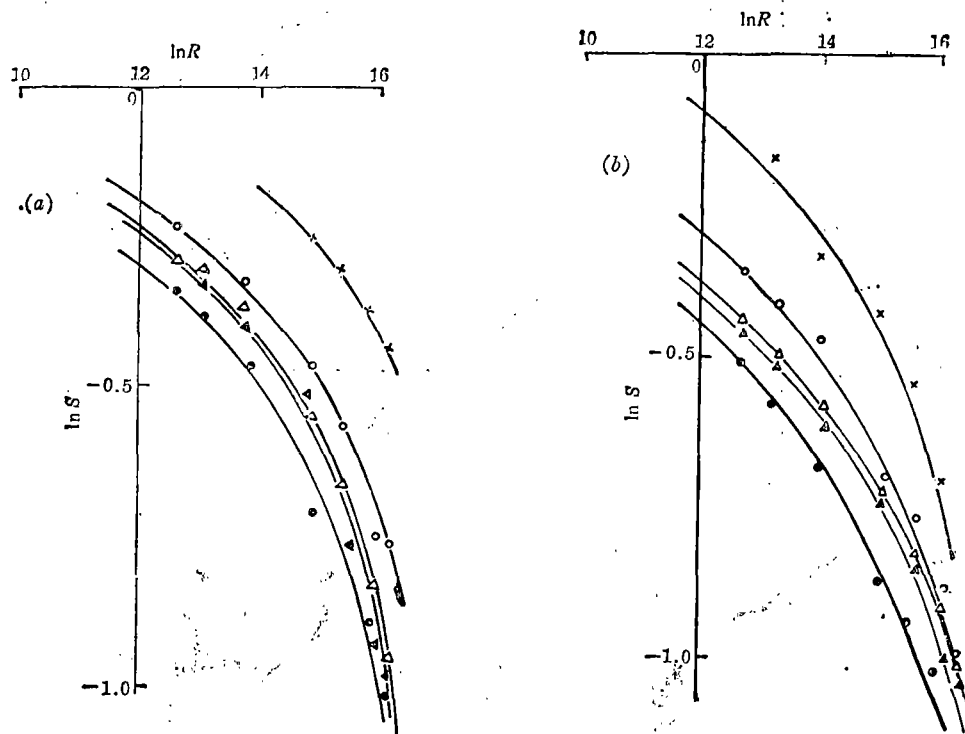


图3 聚氯乙烯辐射交联时交联剂含量对 $\ln S \sim \ln R$ 关系的影响

(a) 老化前 (b) 老化后。× 3份 O 6份 Δ 8份 ▲ 10份 ● 13份

Fig. 3 Effect of content of crosslinking agent on relationship between  $\ln S$  and  $\ln R$  of XL PVC

(a) before ageing (b) after ageing × with 3 parts of TMPTMA ▲ with 10 parts of TMPTMA  
O with 6 parts of TMPTMA Δ with 8 parts of TMPTMA ● with 13 parts of TMPTMA

从表3中数值可看出, 交联剂含量愈高,  $R_g$ 值愈低, 不但交联速度快, 而且在XLPVC中交联密度也高, 因此链段运动困难, 大分子自由基不易相互结合而终止, 残存多。当温度较高而时间又长, 则这些残存的自由基又会慢慢地使溶胶分子交联带入凝胶。所以, 老化后 $R_g$ 值降低的百分数随着交联剂含量愈高也愈大。

PVC中加入很多助剂, 使交联复杂化, 主要反映在 $R(S + \sqrt{S})$ 与 $R$ 不为线性关系, 如图4所示。造成这种情况是由于体系中总裂解度不与剂量成正比关系。一般地, 这种关系可表达为<sup>[2,8]</sup>。

$$R(S + \sqrt{S}) = B + AR^\beta$$

实验表明,  $B$ 相对于 $AR^\beta$ (特别在高剂量时)来说, 是很小的, 因此, 可以近似地认为

$$\ln R(S + \sqrt{S}) = \ln A + \beta \ln R$$

实验证明了以 $\ln R(S + \sqrt{S})$ 对 $\ln R$ 作图确实可得到一直线(如图5所示)。从斜率得老化前后 $\beta$ 值分别为0.875和0.870, 两者近乎相等。由此可得图6, 并得到老化前后的 $A$ 值分别为1.53和1.50。 $A$ 值反映了体系中交联与裂解的趋势。 $A$ 值越小, 交联趋势越大。相比之下, 说明残存自由基较倾向于交联。

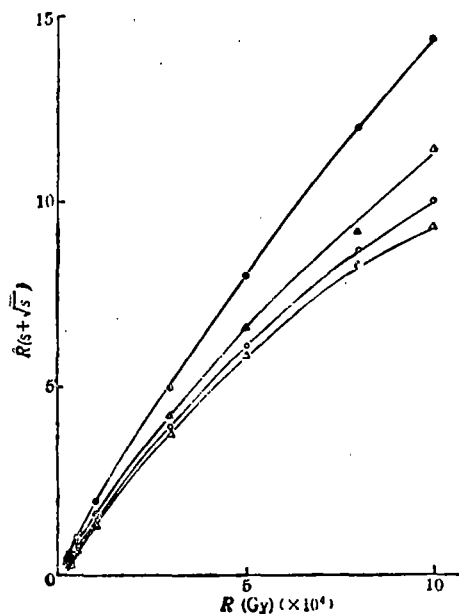


图4 聚氯乙烯辐射交联的  $R(S+\sqrt{S}) \sim R$  图  
 ● 3份 ▲ 6份 ○ 8份 △ 13份  
 Fig. 4 Relationship between  $R(S+\sqrt{S})$  and  $R$  of XLPVC  
 ● with 3 parts of TMPTMA ○ with 8 parts of TMPTMA ▲ with 6 parts of TMPTMA  
 △ with 13 parts of TMPTMA

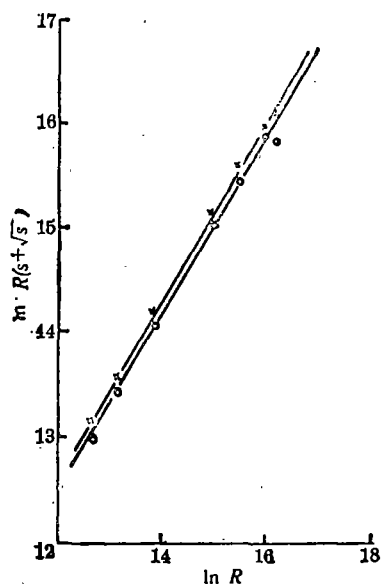


图5 8份交联剂的  $\ln R(S+\sqrt{S}) \sim \ln R$  关系  
 × 未老化 ○ 老化后  
 Fig. 5 Relationship between  $\ln R(S+\sqrt{S})$  and  $\ln R$  of XLPVC added with 8 parts of TMPTMA  
 × before ageing ○ after ageing

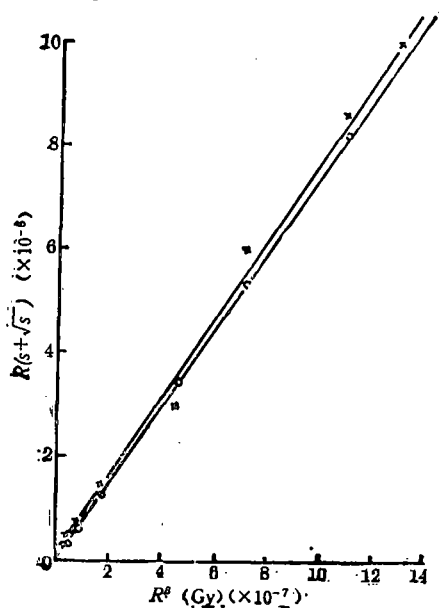


图6 8份交联剂的  $R(S+\sqrt{S}) \sim R$  关系  
 × 未老化 ○ 老化后  
 Fig. 6 Relationship between  $R(S+\sqrt{S})$  and  $R$  of XLPVC added with 8 parts of TMPTMA.  
 × before ageing ○ after ageing

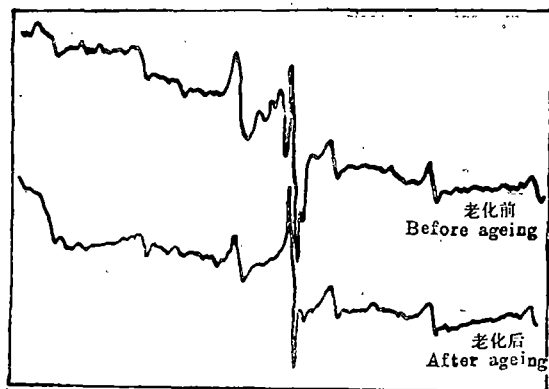


图7 老化前后XLPVC的ESR图  
 Fig. 7 ESR spectra of XLPVC before and after ageing.

辐照后残存在交联的PVC中的自由基是很稳定的, 在136°C老化168h, 虽然有很大一部分自由基消失了, 但仍然还残存着一部分未消失, 从图7的比较中可看得很清楚。

### 参 考 文 献

- [1] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249 (1959), 367.
- [2] 王铭钧和殷明, 辐射研究与辐射工艺学报, 待发表.
- [3] 张万喜等, 辐射研究与辐射工艺学报, 2(1984)4:1.

## The effect of residual free radicals on the properties of radiation crosslinked PVC (XLPVC)

Wang Mingjun    Yin Ming    Zhang Hekang

(Shanghai Jiaotong University)

### Abstract

Many free radicals remain in the materials of XLPVC-wire and cable. At room temperature, even at 120°C, they are still stable and disappear slowly. When XLPVC is aged at 136°C for 168h, the radicals make it crosslink further so that some of its properties are changed, e. g. the tensile strength is increased and the extension ratio decreased. Besides, the gel fraction is highly increased, and the increased percentage rises with the addition of crosslinking agent. This effect of residual free radicals corresponds to the rise in crosslinking efficiency of PVC and makes the gelation dose decrease. Before or after XLPVC is aged, the relationship between the sol fraction and the irradiation dose can be described by  $R(S + \sqrt{S}) = B + AR^2$ .

**Keywords:** radiation crosslinked polyvinyl chloride    residual free radical  
heat ageing

(1987年1月16日收到)

41-47