

光交联聚乙烯材料的光稳定性研究*

严庆 徐文英 Bengt Rånby**

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥, 230026)

摘 要

本文中用紫外光敏化的方法对低密度聚乙烯进行了交联, 并利用 ESCA 和 ATR-IR 等手段研究了交联后材料的光稳定性及其改进办法。

关键词 光交联、交联聚乙烯、光稳定性、ESCA、ATR

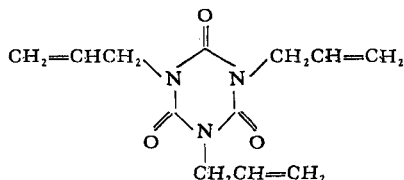
随着在电缆工业等领域中的应用日渐广泛, 交联聚乙烯作为一种对聚乙烯的改性材料已经引起了人们的普遍重视, 相应地发展了多种的交联生产工艺, 特别是近来由 Rånby 等人提出的紫外光敏化交联法^[1-2], 其简洁快速的特点使其具有良好的应用前景。但是, 在光交联方法中, 由于使用了紫外线这一特殊的加工手段, 光交联过程对材料稳定性的影响以及常规的稳定剂对光交联过程的影响将是光交联法应用于实际生产上时所不可回避的两个问题, 因此, 对材料光稳定性的研究有着特别重要的意义。本工作正是出于这一考虑, 运用光电子能谱 (ESCA) 和衰减反射红外光谱 (ATR-IR) 等表面分析手段, 与宏观的本体力学性能测试相结合, 对光交联材料的抗老化能力及其改进方法进行了探讨。

实 验 部 分

低密度聚乙烯树脂, LDPE 112 A-1 (燕山)。

光敏剂: 二苯甲酮, $\text{ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ph}$ 。

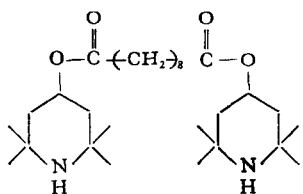
交联剂: 三聚异氰酸三烯丙基酯 (TAIC)



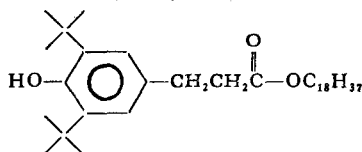
稳定剂:

1. 光稳定剂 Tinuvin 770 (受阻胺类)

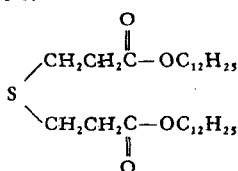
* 1989年3月16日收到; ** 瑞典皇家理工学院, 中国科学院客座教授。



2. 主抗氧化剂 Irganox 1076 (受阻酚类)



3. 辅抗氧化剂 DLTP (硫代酸酯类)



样品的制备与老化

将光敏剂、交联剂及所用的稳定剂与聚乙烯树脂按一定的比例 (见下表 1) 熔融混合后, 热压成 0.5 mm 厚的试片, 在氮气保护下于熔点以上 (130℃) 光照 30 秒钟。交联样品的凝胶含量 70% 左右。所用光源为上海亚明灯泡厂所产的 GGZ-1000 型直管高压汞灯, 功率 1000W, 灯与样品间距离 10cm。

表 1 交联剂及稳定剂与聚乙烯树脂的比例

样 品	0#	1#	2#	3#	4#	5#
交 联	—	+	+	+	+	+
Tinuvin 770 (%)	0	0	0.1	0	0	0.1
Irganox 1076 (%)	0	0	0	0.2	0.2	0.2
DLTP (%)	0	0	0	0	0.4	0.4

在日产的 WEL-6 × S-HC 人工加速气候老化箱中, 以 6kW 的氙灯对样品进行二十个昼夜的模拟太阳光老化试验。温度 $45 \pm 2^\circ\text{C}$, 湿度 $75 \pm 5\%$, 降水周期 18 次/120 分钟。

结构与性能测试

光电子能谱在 VG Scientific ESCALAB MK-II 型电子能谱仪上获得。红外光谱则是在 NICOLET 170SX 付里叶变换红外光谱仪上进行的, 采用 KRS-S ATR 附件, 入射角 45° 。

机械性能的变化在 Shimadzu DCS-5000 万能试验机上测试。样品均制成标准哑铃状, 拉伸速率 200mm/min。

结 果 与 讨 论

光交联对材料光稳定性的影响

从 ESCA 谱图 (图 1) 可以看到: 随着样品老化时间的增加, O_{1s} 峰不断增大, 说明

材料的老化是一个由表面开始的氧化不断积累的过程; 而与此同时在 C_{1s} 峰的高结合能

端所出现的拖尾则反映了氧化产物 $C-O$, $C=O$ 和 $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C-O \end{array}$ 等基团的生成。

如果以 O/C 原子数之比来衡量表面层氧化的程度, 结果表明, 未交联的样品 0# 含氧量高于交联的样品 1# (图 2)。

图 3 为样品的 ATR 红外光谱图。

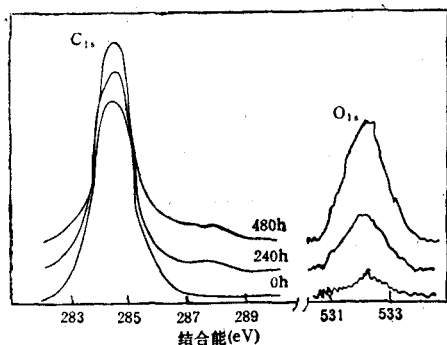


图 1 样品老化前后的 ESCA 图

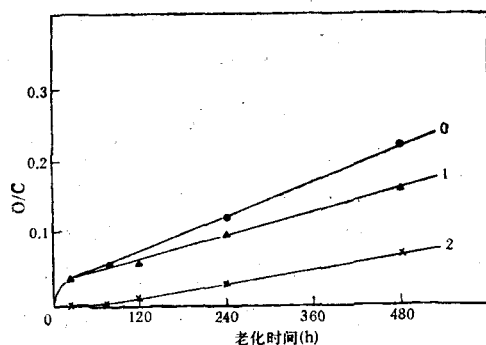


图 2 用 ESCA 测定的样品表面含氧量

—●— 样品 0#; —▲— 样品 1#;
—×— 样品 2#.

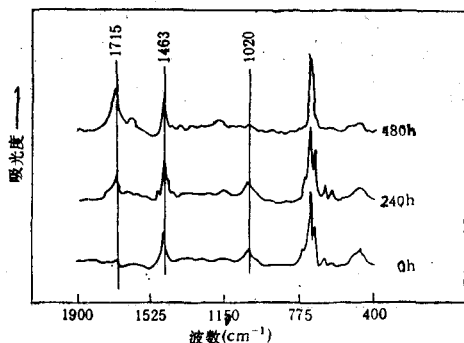
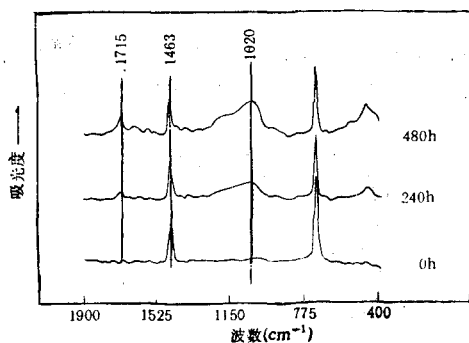


图 3 交联前后样品老化的 ATR 红外光谱图

(A) 样品 0#; (B) 样品 1#.

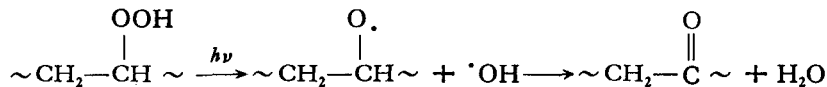
对比交联前后样品的老化情况, 显然两者在老化进程上存在着很大的差异: 除了共同的在 1715cm^{-1} 处的羰基吸收明显增强外, 未交联的样品 0# 还伴随着 $C-O$ 吸收 1020cm^{-1} 的增加; 而在此区域, 交联样品 1# 在老化前就存在着一个相当突出的 $C-O$ 峰, 不过这个峰却随着老化而逐渐消失。

如果以 1463cm^{-1} 的 $-CH_2-$ 振动的内标以消除反射途径或穿透深度所可能带来的误差, 我们将发现, 交联样品 1# 比未交联样品 0# 更容易被氧化。这一结论与从电子能谱所得到的结论恰恰相反!

为了解这一实验事实,我们必须清楚,ESCA 所收集的信息仅来自表面十几个纳米的深度范围内;而 ATR 的穿透深度在本实验条件下一般为几个微米以上。也即 ATR 相对于 ESCA 更多地反映了材料本体的结构与成分。

因此,由这两种方法所得到的不同结果正说明,未交联样品的氧化主要只集中于较浅的表面层里,而老化对于光交联后的样品则能够引起更迅速更深入的氧化,从而导致材料使用性能的更快地劣化(图 5)。

产生这样的结果,是因为在光交联的过程中,在紫外线的作用下,材料表面与吸附氧之间已经发生了所谓的“预氧化作用”,产生了包括氢过氧化物在内的一系列活性基团。这些活性基团在以后的老化过程中可以分解转化为羰基等,如:



交联样品在 ATR 中 C—O 峰的减弱以及 C=O 峰的迅速增强可以由此得到合理的解释。同时也说明在 ESCA 中交联样品的含氧量低于未交联样品可能是由于分解而得的小分子(如 H₂O)从表面逸失所造成的。

关于预氧化作用的假设,在我们测量样品的氧化诱导时间的实验中得到了证实。

稳定剂的作用

由于我们所选用的稳定剂在 300—400nm 的紫外波段均无明显的吸收,且用量甚小,因此从凝胶生成的速度和含量来看,它们对光交联时紫外光的引发干扰很小。

但是这少量的稳定剂的引入,特别是光稳定剂 Tinuvin 770,对抑制交联后材料的光氧化作用十分显著(图 2 曲线 C)。

从不同样品老化前后凝胶含量的变化情况来看(图 4),除了 Tinuvin 770 (2[#]) 具有明显的稳定作用,其它如抗氧化剂 Irganox 1076,无论是单独使用(3[#])或与 DLTP 配

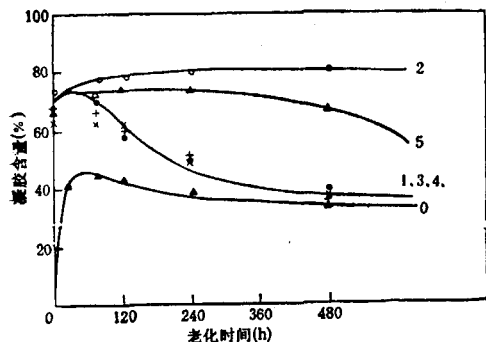


图 4 样品老化后凝胶含量的变化情况

样品: —▲— 0[#]; —●— 1[#]; —○— 2[#];
—×— 3[#]; —+— 4[#]; —△— 5[#]。

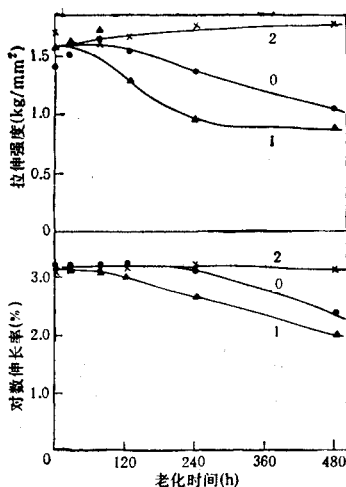


图 5 样品老化后机械性能的变化趋势

样品: —●— 0[#]; —▲— 1[#];
—×— 2[#]。

合使用(4[#]),其效果均不太理想,尽管我们也发现在抗热老化方面它们比 Tinuvin 770 优越。

尤其值得注意的是,由于各组分间的相互作用^[1],造成抗氧剂与光稳定剂混用时(5[#])部分地抵消了各自对光或热的稳定作用。这种反协同效应(antagonism)是我们必须尽量避免的。

力学性能测试的结果如图 5 所示,与结构分析完全吻合。不难看出,只需 ~0.1% 的光稳定剂,就可以大幅度地提高光交联材料的稳定性,使其甚至超过未交联的原始样品。只有这样,光交联的方法才真正具有其工业实用上的价值和意义。

参 考 文 献

- [1] Rånby, B. Chen, Y. L. Qu, B. J. and Shi, W. F. IUPAC International Symposium on Polymers for Advanced Technology, Jerusalem 1987.
- [2] Marshall, D. I. Geoge, E. I. and Turnipseed, J. M. *Polym. Eng. Sci.*, 1973 13, 415.
- [3] Allen, N. S. *New Trends in the Photochemistry of Polymers*, Elsevier, London, 1985, p. 209.

PHOTOSTABILITY OF PHOTOCROSSLINKED POLYETHYLENE

YAN Qing, XU Wenying and BENGT Rånby*

(University of Science and Technology of Chain, Hebei)

ABSTRACT

The photo-oxidation of the photocrosslinked polyethylene was studied with surface analyses of ESCA and ATR-IR. It was found that hindered piperidine stabilizer Tinuvin 770 can improve the stability of the material significantly without any interference to the photocrosslinking process.

Key words Photocrosslinking, Crosslinked polyethylene, Stabilization, ESCA, ATR-IR

* Dept. of Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Sweden. Visiting professor of Academia Sinica.