

广州电器科学研究所

技术资料

JISHU
ZILIAO

1964



第一机械工业部广州电器科学研究所編

内部資料・注意保存

技 術 資 料

第 四 期

1964年12月31日

内部资料 注意保存

目

試驗研究

电工仪表湿热試驗后的絕緣强度及絕緣电阻.....吳維明 (1)

湿热带電纜工业用聚氯乙炔塑料配方的研究

第六报 耐溫90℃聚氯乙炔塑料.....許曼立、季相发 (7)

化工防污秽的絕緣子涂料的研究.....朱立选、楼兆枋 (21)

同类金属接触偶和非同类金属接触偶的接触腐蝕性能的研究

第一报 天然大气条件下接触腐蝕的研究.....李德凤、陈祖仁、張淑媛 (28)

第二报 人工加速盐雾試驗条件下接触腐蝕的研究.....李德凤、陈祖仁、沈琴波 (47)

第三报 人工加速湿热試驗条件下接触腐蝕的研究.....李德凤、沈琴波、陈祖仁 (53)

第四报 人工加速工业气体試驗条件下接触腐蝕的研究.....李德凤、陈祖仁 (58)

文献綜述

国外化工厂腐蝕环境用电器设备概況.....于仁冲 (65)

翻譯文献

各种层压板和压塑料的耐热性試驗.....〔日本〕耐热区分专门委员会 (70)

电气设备热带化 (IV) 气候試驗方法与試驗设备 (摘要)

.....〔捷〕M. 雷赫特拉, B. 巴尔塔科娃 (89)

電工儀表濕熱試驗後的絕緣強度及絕緣電阻

吳維明

522.05
877 第

絕緣強度與絕緣電阻是熱帶電工儀表產品在濕熱試驗後需要考核的主要項目。電(D)152—60標準頒發試行以後，製造工廠對熱帶電工儀表在濕熱試驗後絕緣強度及絕緣電阻的測定條件與合格標準提出一些疑問與意見。主要有如下幾點，也是本文進行討論的內容。

1. 濕熱試驗後絕緣強度的測試條件與合格標準問題，如：耐壓試驗是否可在濕熱室(箱)內進行；試驗電壓標準可否提高到額定試驗電壓的75%或100%等。

2. 濕熱試驗後絕緣電阻的測試條件與合格標準問題。如：測定時的環境條件；樣品取出濕熱室(箱)後至開始測定絕緣電阻的時間等。

附：標準原文規定：由濕熱箱中取出半小時內進行測定，絕緣電阻應不低於0.5兆歐，並應能經受一分鐘的耐壓試驗，其試驗電壓為標準試驗電壓的50%。

為解決上述兩個問題，進行了一系列的試驗驗證。

一、試驗驗證方案：

1. 在濕熱試驗7週期後自箱中取出樣品，立即測定一次絕緣電阻，在10分鐘內每隔2分鐘測一次，在10至30分鐘內每隔5分鐘測一次，在30至60分鐘內每隔10分鐘測一次。

2. 在濕熱試驗14及21週期後，分別按上述順序再行測定。

3. 逢7、14及21週期在濕熱試驗箱內降溫前測定箱內樣品的絕緣電阻。

4. 樣品在濕熱試驗箱內降溫(至凝露狀態)一小時以50%的試驗電壓作耐壓試驗，通

過以後隨即施加100%的額定試驗電壓。(每次歷時一分鐘)。

5. 樣品自濕熱箱中取出後立即施加50%的額定試驗電壓作耐壓試驗，通過後隨即施加100%的額定試驗電壓(每次歷時一分鐘)，

6. 樣品自濕熱箱中取出後半小時至一小時內，按上一條的要求再行試驗。

7. 收集國外電工儀表標準及技術條件中對絕緣強度、絕緣電阻試驗方法與合格標準資料，並予以分析比較。

8. 統計分析 K_3 、 K_7 熱帶天然氣候暴露試驗中對絕緣強度與絕緣電阻的試驗結果，並與之比較。

二、試驗驗證結果：

1. 樣品經過濕熱試驗21個週期後，取出室(箱)外測得的絕緣電阻，從各類儀表樣品中選取了有代表性的幾種樣品的試驗結果繪成圖1，從圖中可以看出：

(1) 產品所用材料的差異，以及絕緣結構、漏電距離的不同，受潮以後測得的絕緣電阻相差很大。C7型0.5級精密儀表面板材料，採用547—T防霉塑料粉压制，由於其導電部份與外殼固定螺釘距離很近，測得絕緣電阻尚不到1兆歐。S1型單相電度表系金屬外殼，接線座的距離也較小，與1T1及61C1等開關板儀表比較，其絕緣電阻約低一次方。

(2) 絕緣電阻到達基本穩定時的數值一般為1~100兆歐。

(3) 從箱中取出樣品測定，絕緣電阻的回升速度是極不平穩的。剛從箱中取出的樣品表面，佈滿露珠，此時測得的絕緣電阻一般都

在1兆欧以下，有的低于0.5兆欧，不能代表样品受潮的真实情况。

样品从湿热箱中取出，因箱外空气温度与相对湿度都比湿热试验箱内低，故样品表面水份蒸发很快。从图1可见，四种样品的起始绝缘电阻均低于1兆欧，30分钟后才逐渐平稳，以C7型样品为例，如按原标准要求，在30分钟内测定，则绝缘电阻在0.1~0.9兆欧之间，可以合格也可以算不合格（合格标准为0.5兆欧）。显然这一规定不够严密。30分钟以后至60分钟时间内，绝缘电阻值基本稳定。

2. 湿热试验7与21週期后的绝缘情况如图2所示(选择有代表性的C7型0.5级仪表为例)。图2中可以看出7週期与21週期样品受潮程度是不一样的，回升后的绝缘电阻相差一个数量级。电(D)152-60标准规定型式试验为21週期，检查试验为7週期，而合格标准均为0.5兆欧是不合理的。另外，从曲线初始阶段可以看出，湿热试验7週期后，样品的受潮程度比21週期轻微，故绝缘电阻的回升速度也比21週期的快。

3. 湿热试验后绝缘电阻的测定环境条件问题：工厂反映同一种产品在秋末冬初干燥季节和黄梅季节测得的绝缘电阻差别较大，认为应在标准中规定测定时的环境温度与相对湿度，有一次在上海试验站防潮试验室对这一问题进行验证试验时是梅雨季节，室内相对湿度达

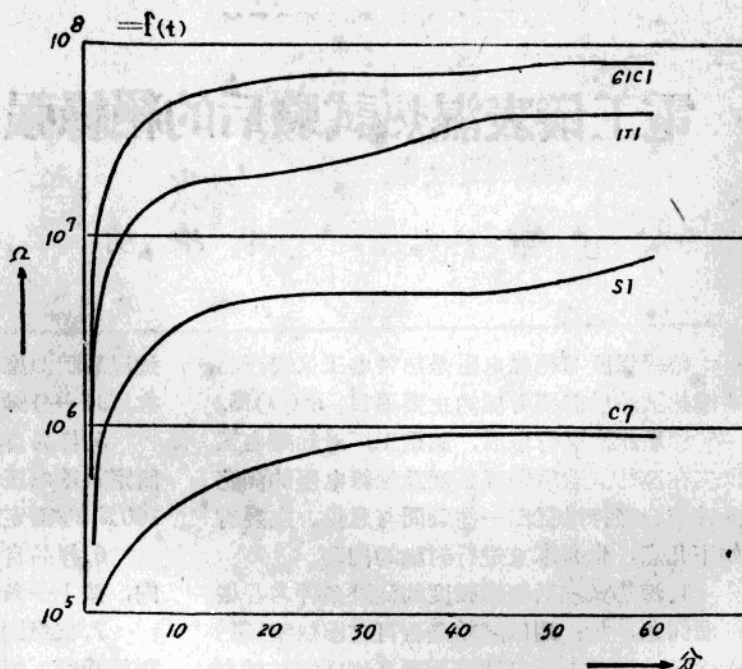


图1. 湿热试验21週期后取出一小时内绝缘电阻回升情况

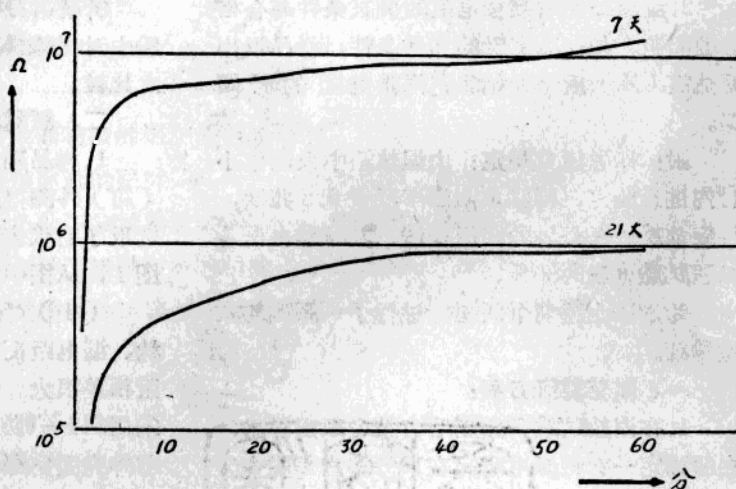


图2. C7型仪表湿热试验后绝缘电阻一小时内回升情况

98%左右，天气很闷热，忽然气候发生变化，刮西北风，室外相对湿度迅速下降，当时将试验室的窗户打开，室内相对湿度即下降至80%左右。在这一变化前后的绝缘电阻回升情况如图3所示。图中曲线在15分钟时亦随室内相对湿度下降急剧上升，这种现象是正常的。但是否

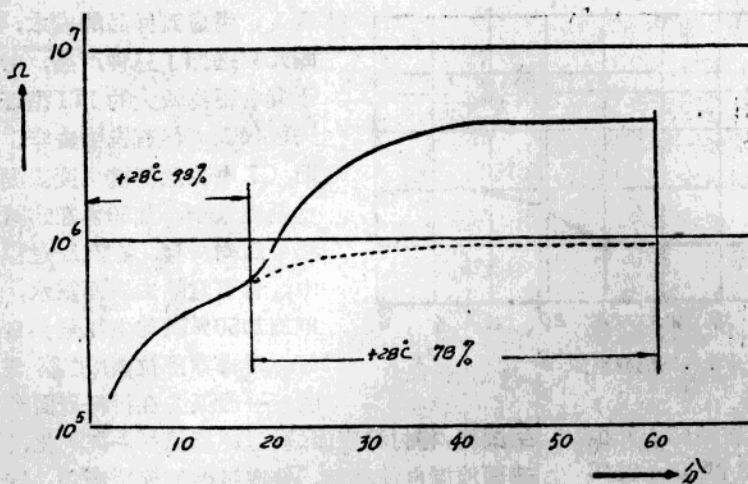


图3. 不同条件下测得绝缘电阻回升情况

有必要规定测定时的温湿度呢？还应商榷，因为目前即使作了规定，工厂也没有条件做到在某一恒定的温湿度下进行大量产品绝缘电阻的测定。再者，对一系列测定数据中分析得知，现在规定的合格标准 0.5 兆欧是最低的界限，

的绝缘结构，材料和绝缘间隙等的不同所引起的差别，并不明显。因此，在有凝露状态下测定的结果是不够真实的。在箱内测得的绝缘电阻，除了反映了绝缘材料受潮以外，更主要的是反映材料凝露所引起的表面洩漏现象。

是可以允许测定时环境条件的一些变化。

4. 在湿热试验室（箱）内测得绝缘电阻，要求在降温以前无凝露状态下进行，但实际上样品在湿热试验室（箱）内几乎24小时中（无论开机或停机）均有凝露（这一现象，留待试验方法的验证时研究），测定结果绘成图4。从图中21个周期中每週期的测定结果来看，四种代表性样品的绝缘电阻平均约从第13个周期后降至1兆欧以下。可见由于产品的

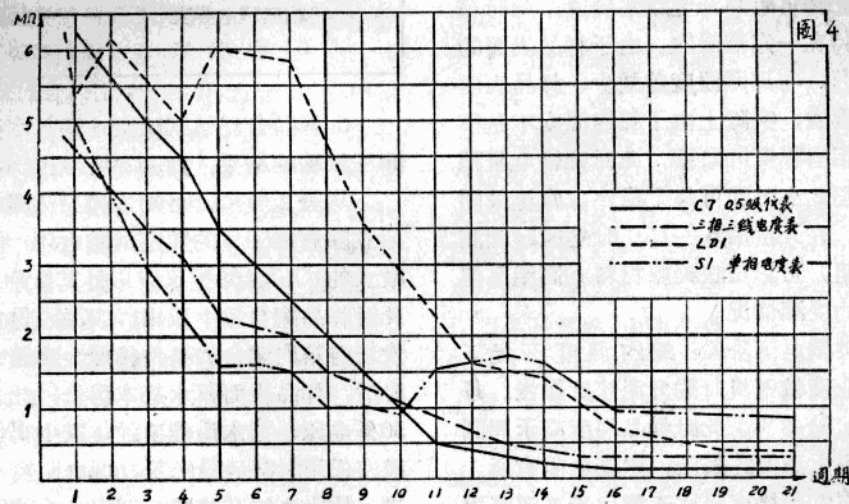


图4. 在湿热试验箱内测得绝缘电阻的下降情况

随着开机与停机，湿热试验室（箱）内的温度和相对湿度在一个周期（即24小时）内发生变化，此变化使样品不同程度的反复受潮，

为了探索在室（箱）内测得绝缘电阻的适宜时间，进行了如图5所示的试验。可以看出此曲线大致分为三个阶段：

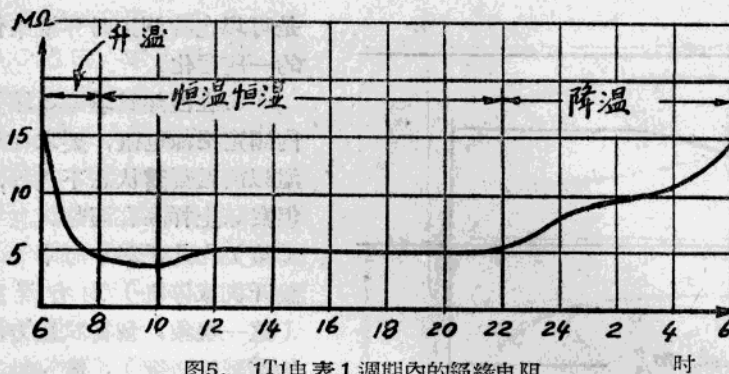


图5. 1T1电表1週期內的絕緣电阻

(1) 加溫加濕階段。開機後溫度上升很快，僅需約一小時的時間就使溫度從 $+26^{\circ}\text{C}$ （當時室溫）升至 $+40^{\circ}\text{C}$ ，此時樣品表面的溫度上升要滯後一段時間，即樣品表面溫度低於周圍溫度。因此，在表面產生凝露，使得樣品的絕緣电阻在開機後的一小時內下降速度最劇，以後的2~3小時內下降速度則緩慢，逐漸平穩，在這一階段所測得的絕緣电阻如前所述，決定於表面凝露，不能真正反映樣品受潮情況。

(2) 絕緣电阻回升至穩定階段：此時箱內溫濕度保持在一定範圍內。由於樣品表面的溫度逐漸上升，與周圍溫度差減少，樣品表面的露水漸漸蒸發，實際上由於箱內溫度不是很穩定，仍有相當程度的凝露，此時絕緣电阻稍有回升，約經2小時即可趨於穩定，直至關閉電源時為止。在開機後6~15小時這段時間測得的絕緣电阻，可以反映絕緣材料在高溫高濕條件下真正的受潮情況。

(3) 關閉電源階段：箱內溫度開始下降，但降溫速度較開機時的升溫速度緩慢。每小時約降低 $1.5\sim 2^{\circ}\text{C}$ ，此時樣品溫度高於周圍溫度，表面露水蒸發。因此，絕緣电阻有所上升。此時測得的絕緣电阻亦不能代表高溫高濕時材料的受潮情況。

5. 在濕熱試驗室（箱）內進行耐壓試驗。如前所述，箱內的相對濕度很高，使樣品在箱內長期凝露，這種狀態對絕緣強度試驗是很不適合的，既不可靠又不安全，驗證試驗的結果如

表1，考慮到樣品的成本，因此只選擇了三種產品，對於漏電距離較大的1T1型開關板儀表，沒有發生击穿，而C7电表及三綫電度表漏電距離較小，加50%額定試驗電壓均击穿。在試驗過程中，曾有意除去表面露水，則施加50%試驗電壓結果良好。對击穿部位的觀察證明：一般系先在材料表面產

生閃絡，將材料表面燒壞。絕緣材料一經炭化，表面洩漏電流增加，造成過電流保護跳閘。這一情況是一種假像，不能完全反映材料受潮後絕緣強度的情況，在箱內作耐壓試驗即僅施加50%電壓，結果已很不理想。因此無法再進行施加75%或100%的額定試驗電壓的試驗。

表1

樣品型號名稱	試驗結果
C7型0.5級儀表	1000伏击穿
三相三綫電度表	1000伏击穿
1T1型儀表	1000伏合格

6. 樣品自濕熱試驗室（箱）中取出後再作耐壓試驗的結果，如表2所示：

從表2所示，可知當樣品從濕熱箱中取出後立即施加50%的額定試驗電壓，除漏電距離較大的1C1及108型儀表以外其餘均击穿，因為此時樣品剛自箱中取出，表面水份來不及蒸發，與箱內測量的條件相似。在箱外放置半小時後，樣品表面露水基本消失，此時再施加50%電壓，基本均能通過，其中JNP電度表接綫座採用材料質量較差，漏電距離小，需要改進，HLI電流互感器，則因一次綫圈與二次綫圈絕緣結構與工藝處理尚不能滿足熱帶要求。故試驗時被击穿，這一情況與在 K_7 、 K_8 樣品棚作天然氣候暴露的樣品的初步試驗結果比較，因目前天然試驗只進行了約一年的時間，故還不宜最後肯定該兩種儀表的絕緣情況。

表2

样品型号名称	人工試驗結果			K7, K3 天然气候試驗 結果
	50%电压取出箱外立即施加	100%电压取出箱外立即施加	50%电压取出箱外0.5~1小时后施加	
1C1 开关板表	合格	合格	合格	合格
JNP电度表	击穿	—	击穿	—
108 万用表	合格	击穿	合格	合格
61C1 电表	击穿	—	合格	合格
LU—6	击穿	—	合格	—
C7 型 0.5 級儀表	—	—	合格	合格
D26 型 0.5 級儀表	击穿	—	合格	—
T10 型 0.5 級儀表	—	—	合格	合格
5050 型兆歐表	—	—	合格	合格
HL1 电流互感器	—	—	击穿	合格

註：表中空白处系因：①无样品

②已击穿不能繼續試驗

三、國外有关标准与技術条件中絕緣强度和絕緣电阻的一些規定。

1. 苏联国家标准 ГОСТ 1845—59 电工测量仪表一般技术条件中規定：

对于B組仪表，工作条件为溫度 $-40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度不超过 95%（当时溫度为 $+35^{\circ}\text{C}$ ）。这类型仪表在型式試驗和檢查試驗时，应进行高湿度条件下的耐压試驗。試驗条件为：样品在溫度 $+20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $95 \pm 3\%$ 下預先放置 6 小时，然后进行耐压試驗，試驗电压为标准条件下的約 75%。

B組仪表在型式試驗和檢查試驗时，絕緣电阻应符合如下要求：

(1) 当溫度为 $+20^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 95%，仪表的額定电压在 1000 伏以下时，絕緣电阻不应小于 2 兆欧，而仪表的額定电压每增滿或不滿 1000 伏时，絕緣电阻应增加 0.5 兆欧。

(2) 在周圍溫度为 $+60^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 95% 的作用下，經 48 小时后，取出 3 分鐘內測定絕緣电阻，額定电压在 1000 伏以下的，絕緣电阻不小于 0.5 兆欧，額定电压每增滿或不滿

1000 伏时，絕緣电阻增加 0.1 兆欧。

2. 日本工业标准 JIS C1214—1955 耐气候型交流积算电度表之构造中規定：电度表在型式試驗和檢查試驗时应測定高溫高湿条件下的絕緣强度和絕緣电阻，样品在溫度 $+40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $90 \pm 3\%$ 下加全負荷一小时，停歇一小时后，再加一小时，而后随即測定絕緣电阻（用 500 伏搖表測量应不低于 5 兆欧），并应能經受 2000 伏一分鐘的耐压試驗。

3. 国际电工委员会 13A208, 13B 207, 1962 年 7 月，“关于电子仪器，电气测量仪表和用电测量的仪器及其附件的安全要求推荐书（草案）”中規定：

产品在型式試驗时应进行湿度处理，处理条件为溫度 $+25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $93 \pm 2\%$ ，历时 48 小时。对防滴和防賡式仪表历时 168 小时（七天），在箱內或加以規定溫度的室內进行絕緣电阻和絕緣强度的試驗，用 500 伏搖表測量絕緣电阻应不小于 2 兆欧，并应能經受 100% 額定試驗电压的耐压試驗。

仅就收集到的这些資料对作絕緣强度試驗的样品应經受的試驗条件与合格标准綜合列于表 3，而絕緣电阻的測定条件与合格标准則列于表 4。

这些国家的規定互有差别，这是因为各国对热带电工仪表的研究步骤不一，有些資本主义国家为了侵略和擴張政策的需要，比較早的注意热带电工产品的研究工作，但大多偏重于电子设备及仪器，收集到的文献极少，由于电表仪器品种繁多，使用条件各异，目前尚未有一个国际上統一的热带电工仪表标准。从試驗条件上看，日本工业标准 JIS C1214—1955 年中規定与我国标准电 (D) 152—60 是接近的，相对湿度为 $90 \pm 3\%$ ，比我国規定的 $96 \pm 2\%$ 低一些，不会产生长期凝露，总的看来日本标准的規定比較合理。这一点留待湿熱試驗方法的研究中进一步考虑。試驗周期的規定都比我国标准电 (D) 152—60 規定的短，日本标准中所指的仪表是包括可以在热带气候条件下使用的，但其湿熱試驗的目的是考核产品在各种可能出現的湿熱气候

表3

絕緣強度試驗條件與合格標準

標準名稱	溫度 °C	相對濕度 %	期限 (小時)	合格標準額定 試驗電壓%	註
蘇聯 ГОСТ1845—59	+20±5	95±3	6	75	加負荷1小時,停1小時再加1小時 適用防滴式和防濺式儀表
日本 JIS C1214—1955	+40±2	90±3	3	100	
I. E. C. 13A 13B 1952.7	+25±1	93±2	48	100	
	+25±1	93±2	168	100	

表4

絕緣電阻試驗條件與合格標準

標準名稱	溫度 °C	相對濕度 %	期限 (小時)	合格標準 兆歐	註
蘇聯 ГОСТ1845—59	+20	95	—	2	每增滿或不滿1千伏加0.1兆歐
	+60	95	48	0.5	每增滿或不滿1千伏加0.1兆歐
日本 JIS C1214—1955	+40±2	90±3	3	5	適用於防滴防濺式儀表
I. E. C. 13A, 13B 1952.7	+25±1	93±2	48	2	
	+25±1	93±2	168	2	

條件下能安全良好的使用,是模擬試驗而不帶加速的性質,因此絕緣電阻的合格標準定為5兆歐。對我們現行的試驗方法來看,就太高一些。蘇聯標準中B組儀表從溫濕度條件來看是適用於熱帶氣候的,其上限溫度是+60°C,這比於熱帶的上限溫度+50°C還高一些,規定絕緣電阻的合格標準是按電表網路電壓1000伏作基數,以後每增加或不足1000伏,其合格標準也作相應的提高,這樣規定是比較合理的。

四、初步結論:

絕緣電阻與絕緣強度合格標準的制訂涉及濕熱試驗方法,絕緣材料的選用以及產品設計結構、漏電距離等。同時制訂時還應考慮到產品在熱帶氣候條件下實際運行的可靠性。限于條件,只能在按照現有的試驗方法的基礎上來驗證、分析。茲就上述驗證結果小結如下:

1. 絕緣電阻測定條件與合格標準:

在濕熱試驗室(箱)內測定絕緣電阻問題,如圖4所示,絕緣電阻均低於1兆歐,其中大部份低於0.5兆歐,已經不能滿足標準要求,這與天然氣候試驗結果不相符合。顯然在濕熱試驗室(箱)內測定條件過於嚴酷,取出箱外半小時內測定的情況如圖1,圖2所示,

由於在取出的時間太短,樣品表面的絕緣情況還很不穩定(一般需要在半小時以後才趨於平穩,蘇聯標準規定為3分鐘內進行)。故樣品的絕緣電阻測定時間應該規定一個範圍。又因為周圍環境條件對取出後的樣品的“正常化”速度有關,故合格標準應為一下限值,I. E. C. 推薦標準(草案)的規定為2兆歐,但因其試驗目的和方法和我國標準不同(是完全的氣候模擬且無凝露),故不能完全效仿,只作參考。如上述根據驗證結果應將熱帶電工儀表的絕緣電阻測定條件改為自濕熱試驗室(箱)中取出後半小時至一小時內測定。合格標準則應定為:當額定電壓在1000伏以下時,應不小於0.5兆歐,以後額定電壓每增滿或不滿1000伏時,合格標準應提高0.1兆歐。

2. 耐壓試驗的條件與合格標準:

在濕熱試驗室(箱)內測定絕緣強度結果如表1所示,即使施加50%的額定試驗電壓,由於箱內樣品表面的凝露會引起閃絡現象與揩干表面水份後試驗結果是不同的。因此在箱內進行耐壓試驗是不正確的,還是與測定絕緣電阻的條件一致較合適,至於試驗電壓的標準是與濕熱試驗的方法有著緊密的關係。從表2可

濕熱帶電纜工業用聚氯乙烯塑料配方的研究

第六報 耐溫90°C聚氯乙烯塑料

許曼立 季相發

協作單位：上海化工廠

前 言

聚氯乙烯塑料在國民經濟的發展中占有重要地位，它可以代替金屬、木材、棉織品、皮革，並且可以作為電纜電線的絕緣和保護層材料。這種塑料不僅價廉物美，資源豐富，而且加工方便，製品美觀。

聚氯乙烯塑料用於電纜工業，始於1935年，在這一工業部門中的用量與時俱增，從國外的發展情況來看，電纜工業總的趨勢是以聚氯乙烯塑料布電線代替橡皮布電線，例如日本1953年橡皮電線占42%，1961年下降為5.2%；聚氯乙烯塑料布電線，在同一時期卻由12%上升至82%。

見，取出箱外0.5~1小時內的試驗結果與K₁和K₂天然試驗結果較近似。若屬於模擬試驗，則試驗電壓應施加100%為宜。如蘇聯標準B組儀表在溫度 $+20 \pm 5^\circ\text{C}$ ，相對濕度 $95 \pm 3\%$ 下維持6小時，試驗電壓為75%，試驗條件只對相對濕度稍有加強的因素，若以我國的熱帶儀表的試驗方法作比較，溫度要比蘇聯B組儀表提高20°C，相對濕度相同，試驗周期則不是6小時，而是7天或21天，故絕緣強度試驗標準仍以50%試驗電壓為合理。

參 攷 文 獻

1. 日本工業規格 JIS C1214-1955 耐氣候型交

據“American Underwrits Laboratories Specification”的規定，PVC塑料絕緣線，按長期使用溫度可分為三類：80°C，90°C和105°C。而我國目前只能生產供應70°C使用的PVC塑料線，耐溫90°C聚氯乙烯塑料絕緣線，可以用作一般電機和電器的引出線，可用於環境溫度高而富有腐蝕性氣體的化工廠和船舶的電氣設備。為了適應我國工業的發展，研究這種塑料是有現實意義的。

由於樹脂的質量，增塑劑的品種，穩定劑和抗氧劑的選用都在很大程度上影響着塑料的質量，所以耐溫較高PVC塑料的研究，應當從上述幾個方面着手。

聚氯乙烯的降解已經有很多人研究過

流積算電力計の構造。

2. I. E. C. Recommendation for safety requirements for electronic, electrical and electrically measuring instruments and their accessories (草案) 1962. 7.
3. ГОСТ 1855-59 Приборы Электронизмерительных общие технические требования
4. 電 (D) 31-61 電工測量儀表一般技術條件
5. B. S. 89: 1954 Electrical indicating instruments.
6. I. E. C. 51 Recommendations for indicating electrical measuring instruments and their accessories 1960.

〔1-8〕，但关于它的老化原因和降解机理，文献上提出的看法不尽相同，观点分歧，甚至完全矛盾。例如 Scarborough〔9〕认为，氯化氢无论在氮或氧气中，对聚氯乙烯树脂的进一步分解，都有催化作用，但 Druessedow 和 Gibbs〔10〕却认为，只有在氧气存在下，HCl 才有催化作用；而 Arlmam〔11〕却证明，HCl 在任何情况下，都没有显明的催化作用。

再如，对聚氯乙烯在老化过程中的颜色变化，也意见纷纭。一般都把聚氯乙烯的发黑归因于多烯体系（共轭双键）的形成，有七个以上的共轭双键，便出现颜色（一克聚氯乙烯脱出 0.3—1 毫克的 HCl），Harrcks〔12〕主张，颜色的出现，由于聚氯乙烯在老化过程中生成甲艾茂（Fulvene），Novak〔13〕则认为由于生成胶体碳。

这里应当指出的是，以前 PVC 采用稳定剂，是根据 HCl 能加速 PVC 的分解这一概念出发的，所以稳定剂本身应当是酸的捕俘体，亦即能与 PVC 老化过程中所释出的 HCl 起作用，从而消除后者的不良的影响。然而，如果 Arlman 所得结论是正确的，那么 PVC 的稳定剂的作用又应如何加以解释呢？

关于 PVC 颜色的变化问题，如果 Harracks 和 Novak 的意见是正确的，那么亲双烯试剂能够消除或者削弱颜色的深度，又该怎么样来理解呢？

以上这些问题，倘若不很好地加以澄清，不仅在 PVC 的稳定理论方面造成混乱，而且对进一步提高 PVC 的稳定性也是不利的。

为了寻找更有效地提高 PVC 耐热的措施，我们着重研究了影响 PVC 树脂分解的因素，并根据发现的普遍规律来制订 90℃ PVC 塑料配方。

一、氧气和温度对 PVC 脱 HCl 的影响：

我国电缆工业都采用悬浮法树脂，因此本报告所用的树脂（Xo—1）也属于此类。本工作所用的增塑剂、稳定剂和抗氧化剂均系工业品。

为了研究不同因素对 PVC 降解的影响，我

们自行设计了一套 HCl 测定仪（图 1）。这套仪器能顺利地测定 PVC 的脱 HCl 的动力曲线。

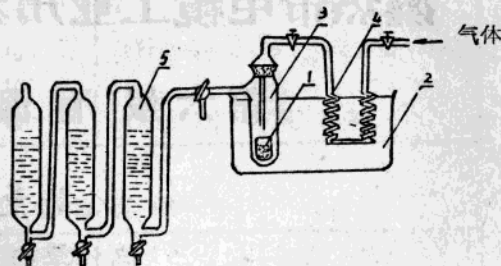


图1. HCl 测定仪示意图

- 1—样品； 2—加热器
- 3—样品管； 4—气体予热管
- 5—HCl 吸收器

图 2 描绘了 PVC 在不同气体内的脱 HCl 速度，无论在 170℃ 或 190℃，在氧气中的脱 HCl 速度，都比在氮气中来得快；而在相同介质中，190℃ 的脱 HCl 速度比 175℃ 大约快 3—5 倍。

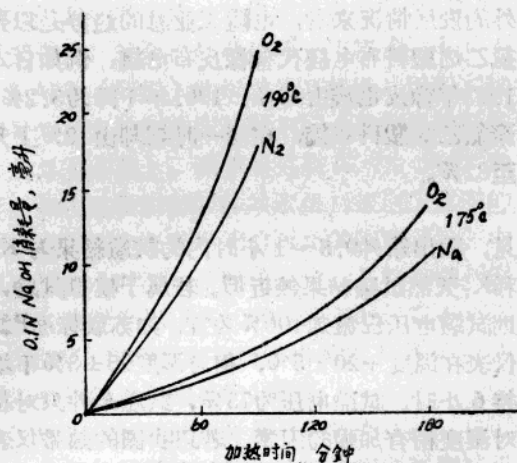
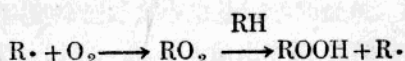
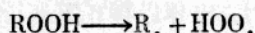


图2. 温度和介质对 PVC 脱 HCl 的影响

这是因为，脱 HCl 后的聚氯乙烯在氧的作用下，生成过氧化氢物，前者易于分解并生成游离基，从而发生了按游离基链锁机理进展的氧化作用：



以下事实可証明上述假說：

1. PVC中加入1%的二酞基丙烷（抗氧化剂）时，PVC在氧中的脱HCl速度显著降低（图3）。在氮气中，加与不加二酞基丙烷，脱HCl速度不发生变化。按照Эмануэль的意见^[14]，少量阻化剂能强烈地阻抑化学反应，是判断游离基鏈鎖机理的可靠标志。可見在氮气存在时，PVC的脱HCl純为热过程；二酞基丙烷的阻抑作用仅在于使游离基发生鏈的終止，而不抑制PVC受热后的脱HCl。这类似于聚合作用按游离基鏈鎖机理进行时才能終止聚合作用，若为离子型鏈鎖机理，它就不能終止聚合反应。

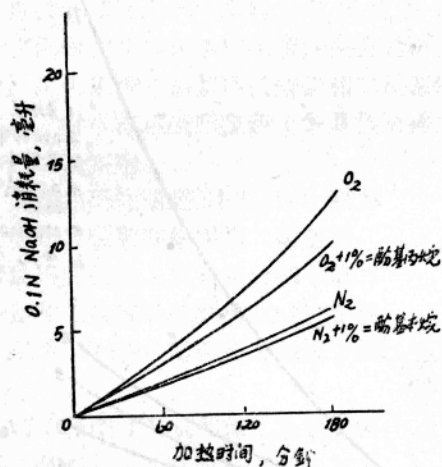


图3. 二酞基丙烷对PVC脱HCl的作用。

2. 与此相反，如果加入过氧化二苯甲醌，那么在这两种气体内的脱HCl速度，均显著增加（图4）。加热初期，二条曲线趋于一起，以后，氮气中的脱HCl又趋于平坦，逐渐回復正常梯度（图4未繪出）。这意味着过氧化二苯甲醌已消耗淨尽。Arlman 以前也曾发现，能供給游离基的物质会加速PVC的分解，而Winkler观察到一般的PVC稳定剂能終止游离

基的鏈鎖反应。所有这些现象，都有力地支持了PVC在氧气中受热，是分解成游离基的。

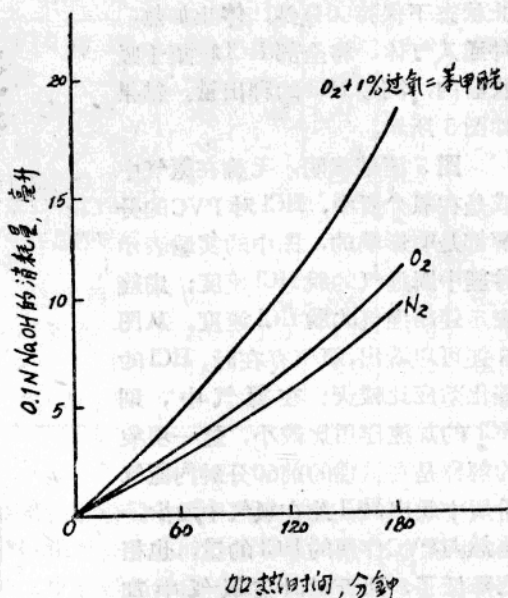


图4. 过氧化二苯甲醌对PVC脱HCl的影响

二、HCl对PVC脱氯化氢的影响：

Arlman^[11]，在研究HCl对PVC降解影响的时候采用了这些的試驗方法，即将已知量的HCl通入盛有PVC样品的器皿中去，然后测定PVC中析出的和通入的HCl的总量，再由总量中減去已知通入的HCl量。应该指出，自PVC中脱出的新生态的HCl，其活性比普通态的HCl要来得大，两者参与反应的能力，自然也不相同，因而我們对Arlman的結論发生怀疑。

我們研究这一問題时，采取了下述試驗方法，即PVC在加热过程中有一段时间不通入任何气体，而使整个反应器内布满了HCl气体。这样PVC的降解就相当于在HCl气体中进行，经过一定时间后，测定HCl总量，并与連續通入其他气体的释出量对比。

在試驗开始的一段时间内，完全按正常手續进行，即PVC样品在氮或氧的恒速气流中进

行加热 (190°C), 60 分钟后, 停止通气, 反应器皿中很快就弥漫着自 PVC 中逸出的 HCl 气体, 在这种静止状态下保持 60 分钟, 停止加热, 并通入气体, 将全部 HCl 收集于吸收器内, 测定 HCl 的释出量。结果如图 5 所示。

图 5 清楚表明, 无论在氮气中或是在氧介质中, HCl 对 PVC 的分解都是有影响的, 图中的实验表示曾经中断通气的脱 HCl 速度; 虚线表示连续通气的脱 HCl 速度。从图 5 还可以看出, 氧气存在时, HCl 的催化效应比较大; 在氮气中, 则 HCl 的加速作用比较小, 这一现象的解释是在试验的前 60 分钟内氮气介质中脱出 HCl 比在氧气中为少, 当然与 PVC 作用的 HCl 的量, 也相应降低了, 而开始时在氧气中加热, 除了析出的 HCl 的量较多之外, 正如前面所谈过的, 有可能生成容易脱 HCl 的结构或者产生具有引发作用的游离基。

三、聚氯乙烯塑料的稳定问题:

1. 树脂的提纯:

电缆工业多半采用悬浮法聚氯乙烯树脂, 在聚合过程中以过氧化二苯甲醌或偶氮异丁腈为引发剂。树脂的稳定性能, 在很大程度上决定于聚合条件。提高氯乙烯单体的纯度, 降低聚合温度, 减少催化剂或引发剂的用量, 都能改善聚合物的稳定性。PVC 的稳定性还随分子量的增加而提高。自树脂中彻底消除杂质, 诸如引发剂和催化剂, 也能显著影响聚合物的稳定性。

我们将 XO-1 (比粘度 2.1 厘泊) 型 PVC 树脂, 用不同的提纯方法来改进它的稳定性: 一是用蒸馏水洗滌; 二是用稀盐酸洗滌; 三是

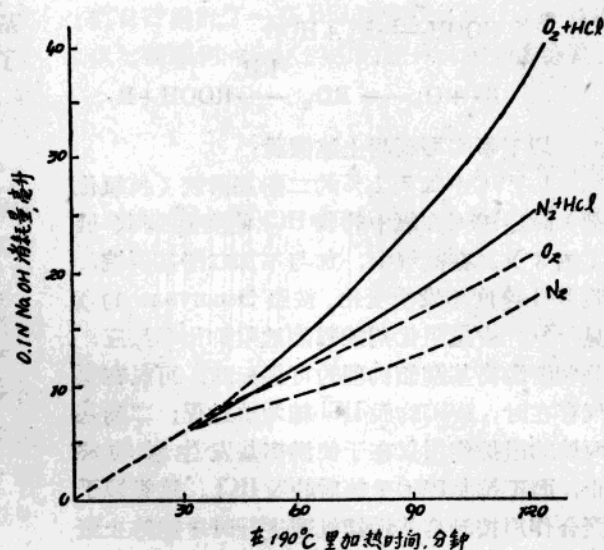


图 5. HCl 对聚氯乙烯分解的影响

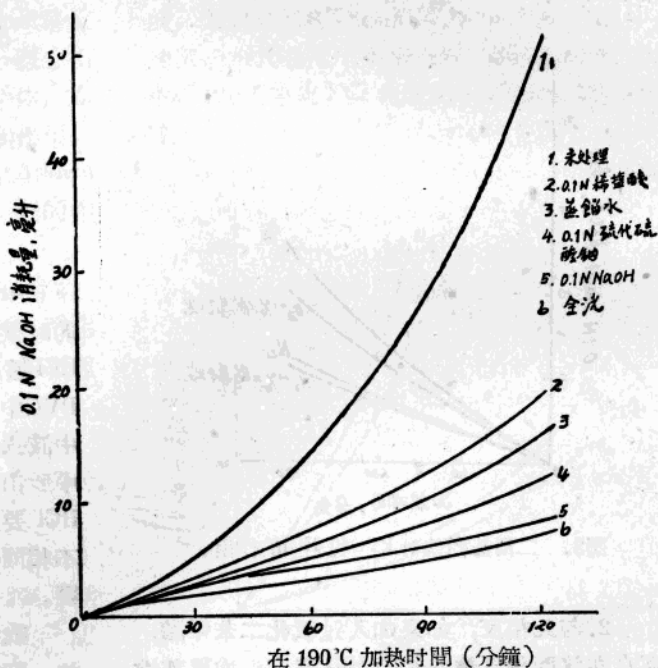


图 6. 不同提纯法对 PVC 热稳定性的影响

用稀的 NaOH 水溶液洗滌; 四是用硫代硫酸钠水溶液洗滌; 五是按上述四法进行全洗, 然后再以蒸馏水清洗。

图 6 表示经不同方法处理过的 PVC 树脂的脱 HCl 的动力曲线, 并与未经洗滌的控制样品

作了对比。从图6可以看出,洗涤之后,脱HCl速度明显降低,其中以全洗法为最优,在190℃历2小时后,脱HCl量比未经处理的样品,要降低六倍;仅以蒸馏水洗涤,也卓著成效,HCl量约降低3.5倍。

2. 稳定剂的选择:

(1) 稳定剂对PVC塑料热稳定性的影响:

无机中性铅盐和盐基性铅盐,在电缆工业用聚氯乙烯塑料中,有着广泛的应用。其中尤以硅酸铅、三盐基性硫酸铅($3\text{Pb}60 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、盐基性碳酸铅($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、二盐基性邻-苯二甲酸铅和盐基性亚磷酸铅为最著称。它们都是有效的热稳定剂⁽²⁰⁾,而且电气性能优越。

Murftt⁽²¹⁾认为,二盐基性苯二甲酸铅是配制90℃的PVC塑料的最有效稳定剂,Taylor⁽²²⁾则推荐高温用PVC塑料宜采用盐基性碳酸铅。我们曾在耐温70℃PVC塑料配方的研究中⁽²³⁾,主张采用三盐基性硫酸铅和二盐基性亚磷酸铅,并推荐以硬脂酸铅(兼具润滑能力)作为第二稳定剂。

我们在研究耐温90℃PVC配方时,仍然以硬脂酸铅作第二稳定剂,并着重研究铅白,二盐基性邻-苯二甲酸铅和三盐基性硫酸铅的稳定能力。采用的PVC塑料配方如表1所示。

图7和图8分别描绘了上述塑料样品(哑铃片,工作部分 $6.5 \times 20 \times 0.8$ 毫米)在120℃长期老化过程中,机械强度和相对伸长率的变化。从图7可以看出,以三盐基性硫酸铅配制的塑料,其机械强度随老化时间的增加而明显上升,而以铅白和二盐基性邻-苯二甲酸铅配成的塑料,机械强度变化不大。机械强度的增加,意味着塑料分子间力增长,是发生老化的标志。与此同时,其柔软性和相对伸长率却相应地下降。从图8可见,三

表1 耐温90℃PVC电缆料配方

配方代号 原料名称	27-1	27-2	#45	H-1-1	H-1-4
PVC树脂	100	100	100	100	100
聚酯	—	—	50	—	—
GU-59	45	45	—	45	45
铅白	8	—	8	—	—
二盐基性邻-苯二甲酸铅	—	8	—	—	—
三盐基性硫酸铅	—	—	—	8	8
二酞基丙烷	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬脂酸铅	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
石蜡	0.3	0.3	1.3	0.3	0.3
磷酸钙	—	—	—	—	5

盐基性硫酸铅的塑料制品,在120℃历时33天后,相对伸长率即降至零值,而二盐基性邻-苯二甲酸铅和铅白(27-2和27-1)却分别为250%和275%。

图9和图10代表塑料的 K_1 和 K_2 随老化时间的变化。

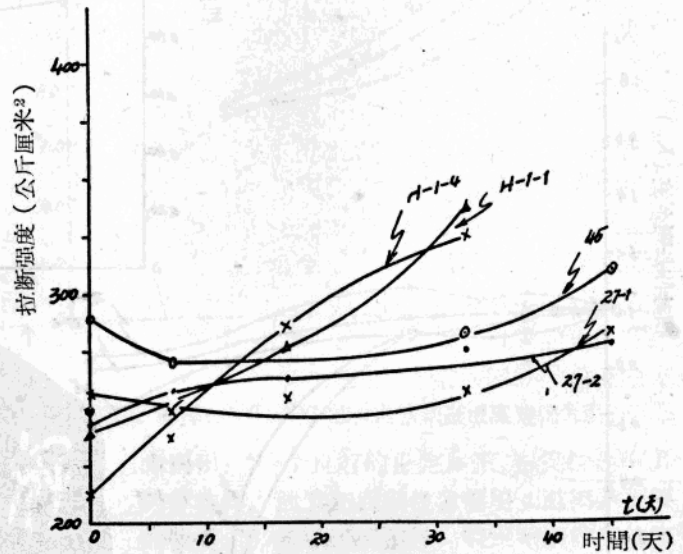


图7. 耐温(90℃)PVC塑料的拉断强度与热老化(120℃)时间的关系。

图11描繪了PVC 样品在 120℃ 老化过程中重量的变化。老化45天以后，H—1—1 样品的重量损失已高达17%以上，而27—1 和27—2 仅为8.6%和7.5%。

由此可見，就保持老化后的相对伸长率來說，以鉛白为最佳，其次为二盐基性邻—苯二甲酸鉛，三盐基性硫酸鉛为最劣；就重量变化而言，二盐基性邻—苯二甲酸鉛最佳，鉛白其次，三盐基性硫酸鉛亦居末位。因此，我們认为鉛白和一盐基性邻—苯二甲酸鉛 作为耐溫 90℃ 的PVC 电纜料的稳定剂，是比较适宜的。

(2) 稳定剂对PVC塑料电气性能的影响：

以PVC塑料作为电力电纜的緣緣材料最重大的困难是介質損失較高。在电场的作用下，絕緣由于介質損耗 P 而受热，絕緣材料內每立方厘米的体积所消耗的功率（按瓦計）为：

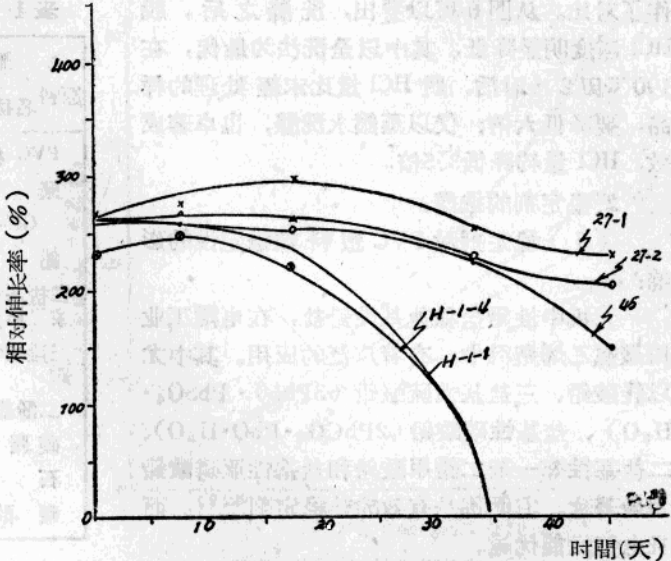
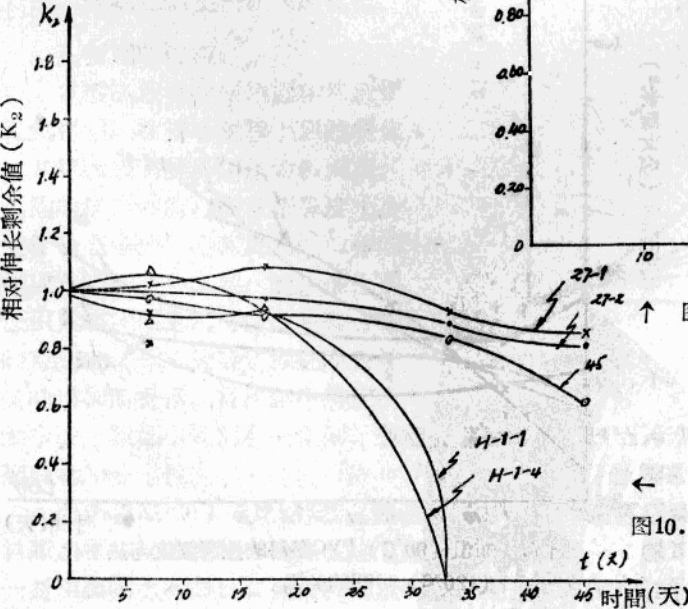


图8. 耐溫(90℃)PVC在120℃下热老化时伸长率的变化。

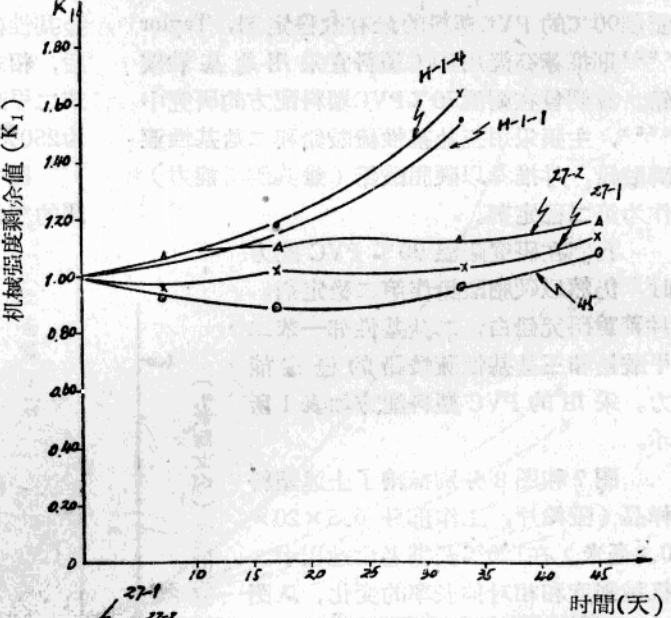


图9. 耐溫(90℃)PVC在120℃下热老化时 K₁ 的变化。

图10. 耐溫(90℃)PVC配方在120℃热老化时 K₂ 的变化。

$$P = E^2 \cdot f \cdot \frac{1}{1.8} \epsilon \cdot \text{tg} \delta \cdot 10^{12}$$

式中：E：电场强度；

f：交流电的频率；

ϵ ：介质常数；

$\text{tg} \delta$ ：介质损耗角正切。

如果 $\text{tg} \delta$ 随温度的上升而急剧增加，那就有导致热击穿的危险。

图12代表27—1、27—2和#45塑料的介电常数 ϵ 随温度的变化。在90℃时，27—1塑料的 ϵ 为12.6，27—2为14.8，而#45配方高达17.4。

图13描绘了温度对上述三种塑料的 $\text{tg} \delta$ 的影响。在50℃以下， $\text{tg} \delta$ 几乎不受温度的影响，但温度高于50℃时， $\text{tg} \delta$ 急剧上升。在90℃时27—2的 $\text{tg} \delta$ 值为0.83比30℃的 $\text{tg} \delta$ 增加7倍；27—1为0.60增加5倍。这些数据证明以铅白稳定剂的塑料，电气性能比含有二盐基性苯二甲酸铅的塑料为佳。

图14表示塑料的体积绝缘电阻系数 ρ_v 与温度的关系。在20℃，27—1和27—2的 ρ_v (欧姆·厘米)都在 10^{13} 以上，温度上升至105℃。 ρ_v 下降到 10^{10} 左右，以此两种稳定剂所配制的塑料，体积绝缘电阻系数几乎完全一致。

3. 抗氧剂对PVC稳定性能的影响：

前面已经证实，PVC在氧气中的老化是按游离基链锁反应进行的，并证明二酚基丙烷能阻抑PVC的脱HCl速度。

PVC绝缘电线电缆都是在空气中进行加工和运行的，因此氧对PVC的加速老化作用，将是不可避免的。Fox^[24]早在1949年 就曾正确

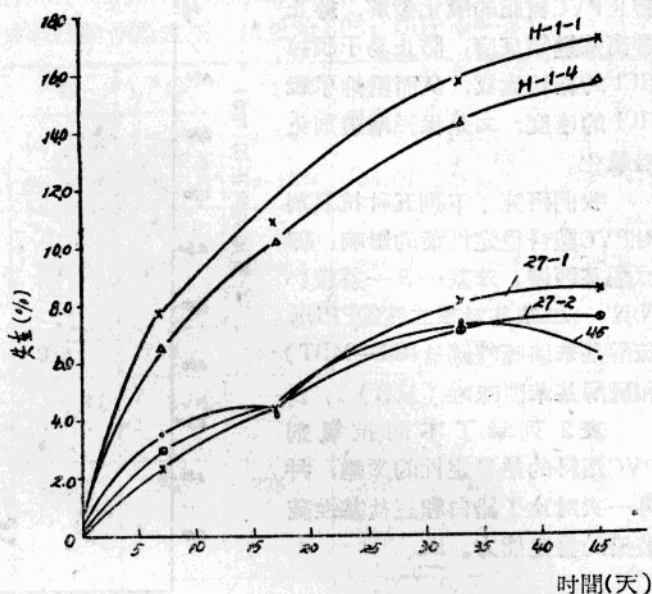


图11. 耐温(90℃)PVC在120℃热老化时相对失重的变化。

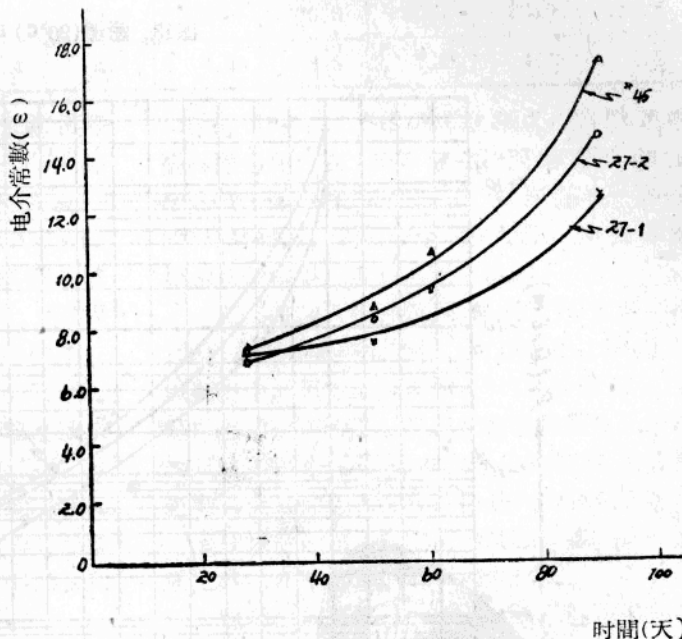


图12. 耐温(90℃) PVC的介电常数随温度变化关系。

地指出：“一个良好的稳定体系，不仅包含HCl的俘获体，而且还应该包含能阻止游离基反应的物质。”所以PVC塑料，特别耐温较高的塑料，采用抗氧剂，是具有实用价值的。

抗氧剂在PVC塑料中具有双重作用：一是

防止PVC树脂的氧化裂解，终止游离基链锁反应，防止易于脱掉HCl的结构生成，从而阻抑了脱HCl的速度；二是保护增塑剂免受氧化。

我们研究了下列五种抗氧剂对PVC塑料稳定性能的影响：即二酚基丙烷、苯基-β-萘胺、N,N'-二苯基对苯二胺(DPPD)，硫醇基苯骈噻唑鎓盐(Cd-MBT)和硫醇基苯骈咪唑(MB)。

表2列举了不同抗氧剂PVC塑料的热稳定性的影响，并再一次对比了铅白和三盐基性硫酸铅的稳定能力。

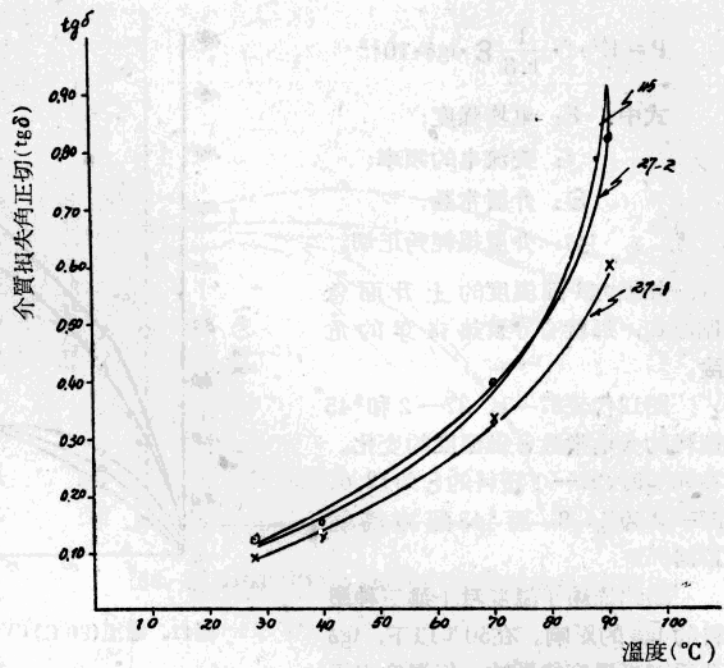


图13. 耐温(90°C) PVC的介質損耗角正切随溫度變化关系。

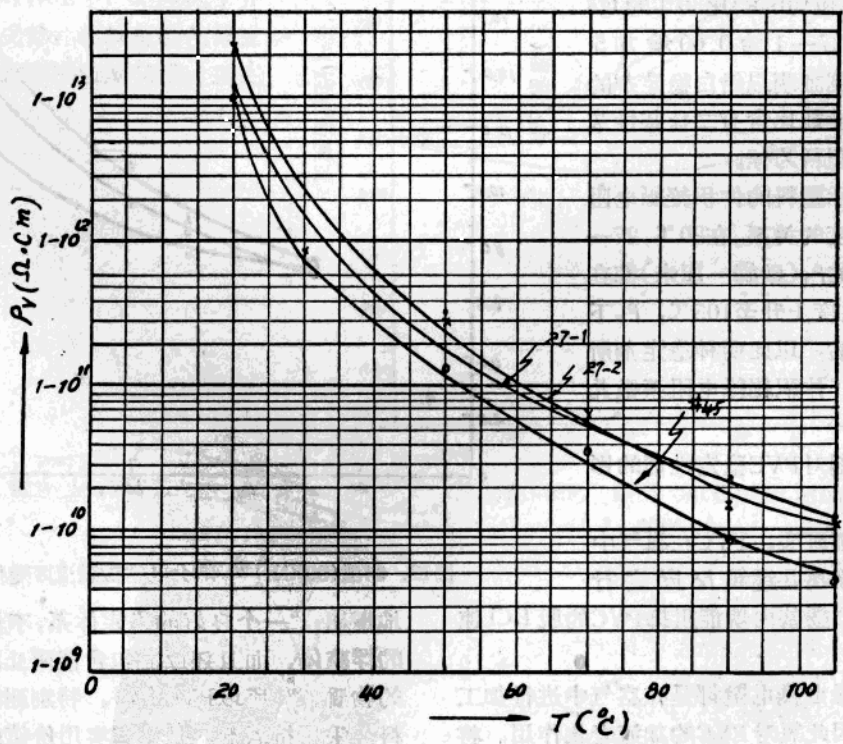


图14. 耐温(90°C) PVC的电阻系数(ρ_v)与温度的关系。

表2 不同抗氧剂对PVC塑料热稳定性的影响
(#10—#15 配方均以三盐基性硫酸铝作稳定剂, 用量为 8Phr, DOP 40Phr)

配 方 性 能 编 号 名 称	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17
	未加抗 氧 剂	1%二酚 基 丙 烷	1%苯基 β-萘胺	1%N,N' —二苯基 对苯二胺	2.5% Cd-MBT	1% M.B.	以鉛白为 稳定剂其 余同 #10	以鉛白作 稳定剂其 余同 #11
A.原始值								
1.机械强度 (公斤/厘米 ²)	228	231.6	228.8	237	244.4	245.8	246.8	228.6
2.伸长率 (%)	297.5	256	276	295	256	280.3	288	290
3.体积电阻系数 ρ, (欧姆·厘米10.14)	2.58	1.74	1.17	2.92	1.4	3.0	4.25	1.05
B. 120℃老化12天								
1.机械强度 (公斤/厘米 ²)	213	251	232.2	228	228	278	240	236
2.伸长率 (%)	191	194	205	212	198	65	240	250
3.伸长率剩余 (%)	64.5	76	74.5	72	70.5	25.4	83.5	86.5
4.重量损失 (%)	6.2	4.4	4.4	4.45	4.8	7.25	4.73	4.2

由表 2 可以看出, 二酚基丙烷, 苯基 β 萘胺, N,N'——二苯基对苯二胺和 Cd—MBT 都能显著改善塑料在老化过程中的重量损耗, 120℃老化12天以后, 从控制样品 (#10) 的 6.2%降至 4.4—4.8%; 并且将伸长率剩余值从 #10 样品的 64.5%提高至 70.5—76%。但 MB 却严重恶化塑料的热稳定性, 在相同条件下, 重量损失高达 7.25%, 伸长率剩余降到 25.4%。对比 #10 和 #16 配方, 可以看出鉛白的稳定效果不仅在以 GU—59 为增塑剂时优于三盐基性硫酸鉛, 而在以 DOP 为增塑剂时, 也比后者优越; 120℃老化12天后的重量损失分别为 4.73% 和 6.2%, 而伸长率剩余值分别为 64.5% 和 83.5%。

从表 2 还可看出, 不同抗氧剂对 PVC 塑料的电性能的影响不很显著。N, N'——二苯基对苯二胺和苯基 β-萘胺虽然都属芳胺类稳定剂, 但是它們对 PVC 塑料的颜色变化, 以及对 PVC 老化后伸长率剩余值的改善程度并不一致。在老化历程中, 含 N,N'——二苯基对苯

二胺的 #13 样品, 先出現黑色斑点, 然后迅速蔓延而损坏; 在 120℃老化18天以后, 伸长率急剧下降, 样品硬脆。而含苯基 β-萘胺的 #12 号样品, 表面颜色仅仅变深, 伸长率保持相当的水平, 直到 21 天才损坏。

图 15 是加入各种抗氧剂的 PVC 塑料, 在 120℃老化伸长率的变化。可以看出, 所試抗氧剂当中, 以二酚基丙烷 (#11) 为最佳, 它是白色的, 不污染, 可以配制各种颜色; 最差的是 MB 和 Cd—MBT。在热老化的初期, 所有防老剂都能阻抑 PVC 蜕化, 但是在 120℃历时 12 天到 18 以后, 除了二酚基丙烷和苯基—β—萘胺之外, 几乎都加速 PVC 的老化。

这种現象可以这样来解释: 即胺类能与 HCl 作用生成氯胺, 胺分子中与氮相联接的氢原子, 丧失了活性, 从而失去和游离基反应的能力:

