

强紫外光作用下 PVC/增韧剂体系 结构与性能的演变

皮红, 陈深情, 郭少云

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要 通过 UV, FTIR, DSC 及力学性能和色差的测试分析, 实时追踪了在紫外光老化过程中, 聚氯乙烯/氯化聚乙烯(PVC/CPE), 聚氯乙烯/丙烯酸酯类共聚物(PVC/ACR)及聚氯乙烯/丙烯腈-丁二烯苯乙烯共聚物(PVC/ABS)体系的微观结构和宏观性能的演变过程. 结果表明, 在光老化过程中, ACR 和 CPE 对 PVC 脱 HCl 生成共轭双键反应、氧化降解反应、交联反应及玻璃化转变温度(T_g)的变化等均有抑制作用, 而 ABS 则对这些反应起促进作用. 在宏观上表现为 ACR 和 CPE 的加入能提高体系的色泽稳定性, 体系的力学性能保持率较高. 而 ABS 的作用相反.

关键词 聚氯乙烯(PVC); 光老化; 增韧; 氧化; 降解; 交联; 微观结构

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)05-1029-06

聚氯乙烯(PVC)是一种典型的脆性材料, 为了满足使用性能的要求, 增韧改性剂是构成硬质聚乙烯材料一个不可或缺的组分. 常用的 PVC 增韧改性剂有丙烯酸酯类(ACR)、氯化聚乙烯(CPE)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS). 其中, ACR 是一种核-壳结构共聚物, 以聚丙烯酸丁酯为核, 以甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯聚合物为壳. CPE 是聚乙烯碳原子上的氢被氯原子部分取代后的无规氯化物, 是一种线性饱和型的大分子. 而 ABS 是一种结构中含有聚丁二烯不饱和双键组分的化合物. 引入三种不同结构的增韧改性剂, 可使 PVC 的组成和微观结构呈现不同的状态. 这种结构的变化, 在改善材料的脆性的同时, 也会对材料的耐紫外光性能产生影响. 关于这一影响规律的研究报道极少^[1-5], 而在相同紫外光老化条件下, 对常用增韧改性剂作用的比较研究则更未见报道.

PVC 是一种耐紫外光性能较差的材料^[6-13], 在光老化过程中, 分子发生的主要化学反应为氧化、交联与降解反应. 相应的微观结构变化为共轭双键和羰基的生成及分子链的断裂和交联, 这些变化导致体系的宏观性能发生改变. 本文选择对此类结构变化十分敏感的 FTIR, UV-Vis 和 DSC 等表征方法, 在人工加速紫外光老化条件下, 对 PVC/CPE, PVC/ACR 及 PVC/ABS 体系的老化过程进行实时追踪. 通过对演变过程中微观结构的实时表征, 以及色差和力学性能的测试, 研究三种 PVC/增韧体系在强紫外光老化过程中结构和性能的变化规律, 为 PVC 增韧剂的选择提供理论基础.

1 实验部分

1.1 原料

PVC(SG8, 四川省金路树脂有限公司); ACR(KM-355P, 美国罗门哈斯公司); ABS(338, 美国通用电气公司); CPE(A35, 山东淄博奥齐助剂有限公司), 其它助剂为市售产品.

1.2 试样制备

在制备的样品中, PVC 与 ACR, ABS 和 CPE 的质量比均为 100:9, 添加适量其它助剂. 将 PVC 分别与 ACR, ABS 及 CPE 进行混合、双辊塑炼[(170 ± 2) °C, 8 min]及模压[(180 ± 2) °C, 8 ~ 10 min]

收稿日期: 2008-12-02.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50533080)、国家“八六三”计划(批准号: 2006AA03Z542)和国家科技支撑计划(批准号: 2007BAE10B02)资助.

联系人简介: 郭少云, 男, 博士, 教授, 主要从事聚烯烃结构与性能研究. E-mail: nic7702@scu.edu.cn

成片, 切割制样备用. 同时制备空白样品用于平行实验.

1.3 老化条件

将试样置于老化箱中, 采用 500 W 高压汞灯, 照射量为 55 W/m^2 , 光波范围为 365 nm 左右, 老化温度为 $(50 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 表征

用四氢呋喃(THF)抽提样品至恒重, 用 $G_{\text{gel}} = (G_i/G_0) \times 100\%$ 计算凝胶含量(G_{gel}), 式中, G_0 为起始样品质量(g), G_i 为萃取后样品质量(g); 将试样用 THF 溶解后, 用紫外分光光度计(UV-2100, Japan)测定其在 200 ~ 550 nm 波长范围内的吸收峰; 刮取少量试样粉末, 与 KBr 研磨压片, 在红外光谱仪(Nicolet 5600, USA)上测试, 扫描 32 次, 分辨率 2 cm^{-1} ; 取 6 mg 左右的样品, 在热分析仪(DSC 204, Germany)上测试, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气氛, 流量为 $50 \text{ mL}/\text{min}$; 按 GB2409 标准使用 WSD-III 型全自动白度仪测试试样的颜色值, 色差值由 $\Delta E_n = \sqrt{(L_n - L_0)^2 + (a_n - a_0)^2 + (b_n - b_0)^2}$ 计算得到, 式中, ΔE_n 为老化 n 天后试样的色差值. L_0, a_0, b_0 为老化前样品的色度值; L_n, a_n, b_n 为老化 n 天后样品的色度值; 按照 GB/T2918 标准, 在 $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行状态调节 24 h, 然后再于 $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行力学性能实验; 按 GB1040 标准, 在 CMT4104 型电子万能材料试验机上进行拉伸性能测试, 拉伸速度为 $20 \text{ mm}/\text{min}$; 缺口冲击强度执行 GB/T1843 标准, 在 XJ-40A 冲击试验机上进行测定.

2 结果与讨论

2.1 增韧改性剂对 PVC 材料外观的影响

由图 1 可知, 在强紫外光作用下, PVC/增韧剂体系的色差变化规律与空白样相同, 随光老化时间延长, 体系颜色逐渐加深; 老化初期色差增加较快, 后期趋于平稳. 其中, PVC/ACR 体系的颜色变化率最小, 其次是 PVC/CPE 体系, 这两个体系的颜色稳定性都好于空白样. PVC/ABS 体系的颜色变化率很大, 老化 20 d 时, $\Delta E = 48$, 远高于空白样的 ΔE 值 31. 说明在相同的光老化条件下, ACR 和 CPE 的加入能抑制 PVC 颜色变黄, 使 PVC 体系具有一定的颜色稳定性, 而 ABS 的加入则会使 PVC 外观劣化, 体系颜色稳定性变差.

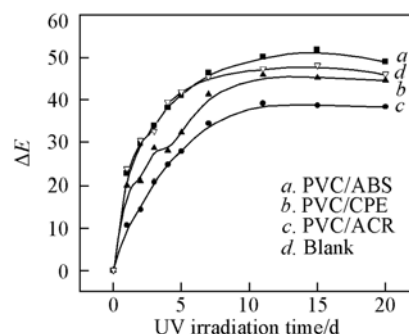


Fig. 1 Effect of UV irradiation time on color of samples

2.2 增韧改性剂对 PVC 材料力学性能的影响

以力学性能的保持率为指标表征增韧改性剂对 PVC 光老化性能的影响规律. 从冲击强度保持率来看[图 2(A)], 老化初期, 各体系的保持率均有一定的起伏, 但 5 ~ 7 d 后, 3 个体系的保持率都随老化时间的增加而呈单调下降. 经过 20 d 的加速光老化后, PVC/ACR 体系冲击强度保持率为 78%,

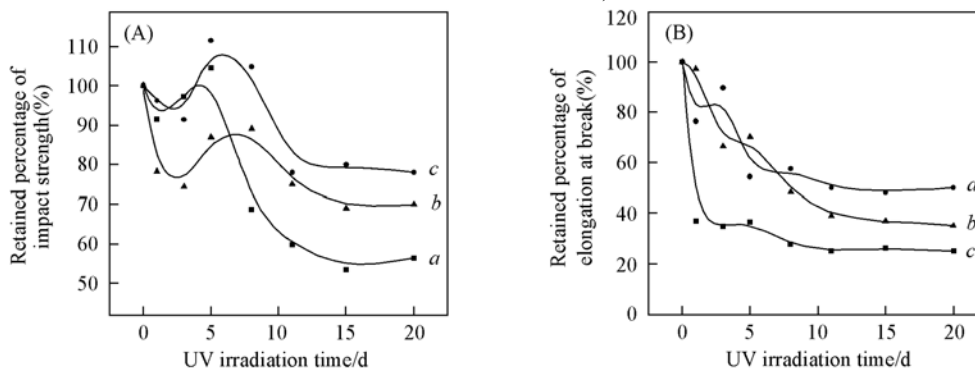


Fig. 2 Effect of UV irradiation time on retained percentage of impact strength(A) and elongation at break(B) of samples

a. PVC/ABS; b. PVC/CPE; c. PVC/ACR.

PVC/CPE 体系冲击强度保持率为 70%, PVC/ABS 体系冲击强度保持率仅为 55%, 由此说明, 在相同光老化条件下, PVC/ABS 体系冲击性能稳定性最差, PVC/ACR 体系最好, PVC/CPE 体系居中。

断裂伸长率保持率则随光老化时间增加呈单调降低的趋势[图 2(B)], 且前期下降较快, 后期较为平缓。经 20 d 光老化后, PVC/ACR 体系断裂伸长率保持率降低了 50%, PVC/CPE 体系断裂伸长率保持率降低了 65%, PVC/ABS 体系在老化 3 d 后, 断裂伸长率保持率就迅速降低了 75%。由此可见, ABS 对于体系的光稳定性十分不利。

从色变规律和力学指标变化规律来看, 各个体系均呈现出相同的变化趋势。辐照初期, 指标的变化非常剧烈, 大约到 15~20 d, 这些指标均趋向一个稳定值。这是因为 PVC 在紫外照射过程中的分子行为可以分为两个阶段: 第一阶段, 自 PVC 分子链上的弱结构点开始发生快速脱氯化氢, 形成共轭双键, 氧化和交联反应。这一阶段结束时, 表层的分子链结构发生了彻底的变化。表层分子不再是典型 PVC 结构。各种表征数据表明, 它们是一种稳定的含有较多羰基及较多共轭双键的交联结构。这种结构在受到强度不变的辐照时, 一定时间后会形成相对稳定的结构。第二阶段, 当辐射强度保持不变时, 深色且稳定的表层结构屏蔽了紫外光对内层 PVC 的进一步破坏, 表层的稳定结构又对不变强度的紫外辐照呈现稳定性能, 分子反应的概率下降到非常低的水平, 材料的性能表现出相对的稳定性, 因此这一阶段各种表征数据相对稳定。

2.3 共轭双键含量分析

由图 3 可见, PVC/增韧改性剂体系在紫外光辐照下主要生成 $n=3\sim 9$ 的共轭双键。由于试样的颜色变化主要取决于长共轭双键组分, 所以用 395 nm 处的吸收峰的变化率来说明 PVC/增韧改性剂体系的共轭双键产生的速率(图 4)。

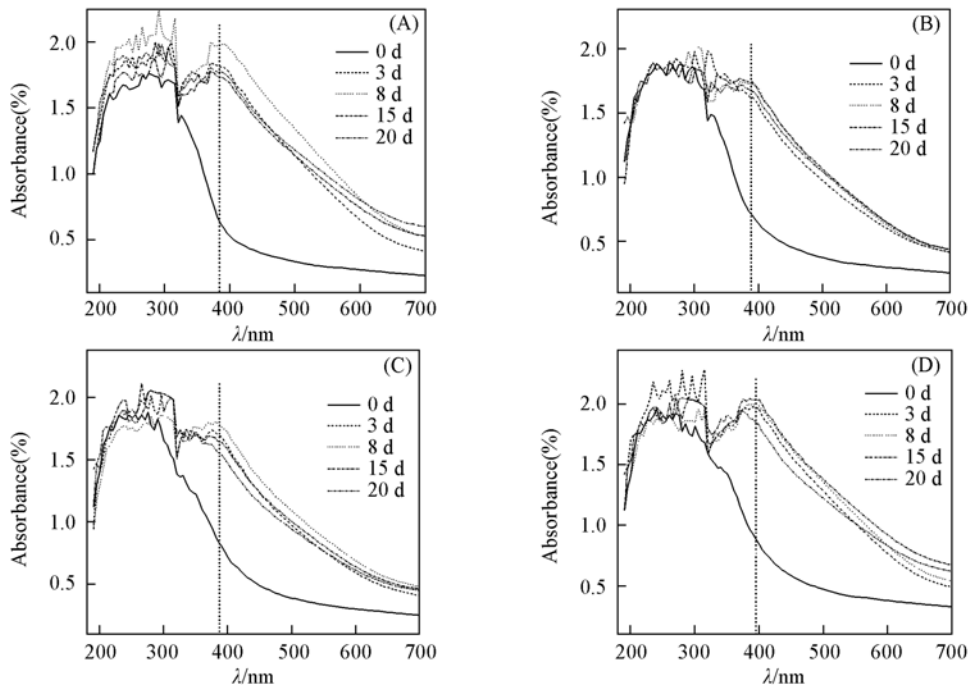


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of samples during irradiation

(A) PVC/ABS; (B) PVC/CPE; (C) PVC/ACR; (D) Blank.

由图 4 可知, 在相同光老化条件下, PVC/ACR 体系生成共轭双键的速率最慢, PVC/CPE 体系次之, 这两个体系生成共轭双键的速率均低于空白样, PVC/ABS 体系生成共轭双键的速率最快, 高于空白样品。这与体系外观颜色的变化规律相对应。对此进行分析可知, ACR 含有大量的酯键, 易于吸收紫外光的能量。而 ACR 中的大量醚键容易发生振动和自由旋转, 可释放和消耗掉大量吸收的能量。这一过程的发生能有效削弱紫外光对基体 PVC 的危害, 大大降低 PVC 受激发, 释放出 HCl, 产生共轭双键的几率, 使材料表现出较好的光稳定性。CPE 较 PVC 分子间作用力弱, 受紫外光辐照时, 先于 PVC 受到激发, 但其分子链柔顺性较好, 可以通过链的旋转运动, 将吸收的能量消耗掉, 这也可以对 PVC

基体起到较好的保护作用. 而 ABS 中含有聚丁二烯不饱和双键组分, 易于吸收光能, 引发自身链的断裂, 进而对基材产生活化作用, 促进其断链及降解反应的发生. 另一方面, PVC 分解产生的双键可以与丁二烯链段发生加成反应, 从而促进 PVC 降解, 释放出 HCl, 生成大量共轭双键, 使 PVC/ABS 的光稳定性能变得很差.

2.4 氧化反应分析

氧化反应是 PVC 光老化过程中的一个重要反应. PVC 在脱 HCl 后, 生成的双键受到辐照后, 在氧气的作用下, 会反应生成羰基, 这是老化试样含氧的一个主要原因. 因此, 试样生成双键越多, 氧化几率越大, 生成羰基量越多, 老化速度越快.

由图 5 可见, PVC/增韧改性剂体系在光老化过程中, 分子结构变化与空白样完全一致. 羰基结构随老化时间延长而不断增多, 1720 cm^{-1} 处的羰基吸收峰强度逐渐增强. 羰基指数更清楚地表明

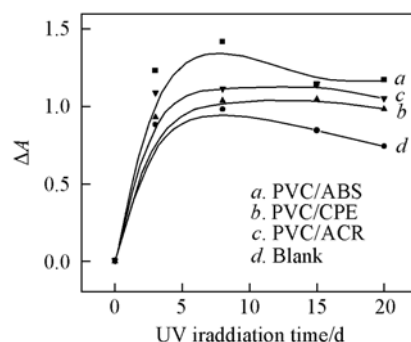


Fig. 4 Absorbance coefficients of samples versus irradiation time ($\lambda = 395 \text{ nm}$)

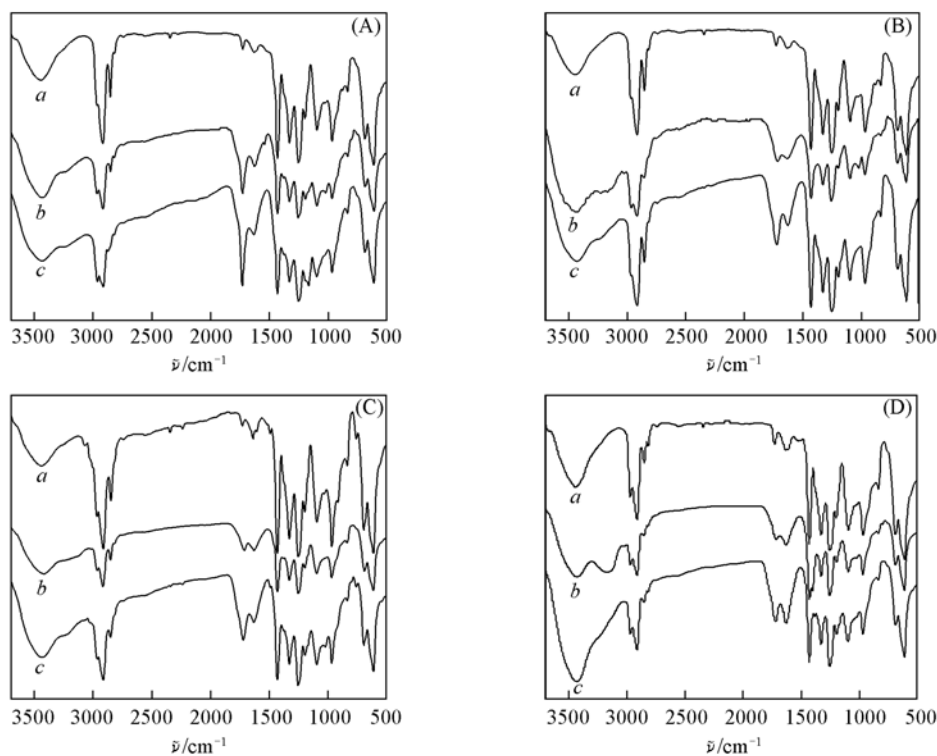


Fig. 5 Infrared spectra of samples during UV irradiation with different time

(A) PVC/ABS; (B) PVC/CPE; (C) PVC/ACR; (D) Blank. a. 0 d; b. 8 d; c. 20 d.

(表 1), PVC/ABS 体系的羰基指数增长最快, 经 20 d 老化后, 羰基含量高于空白样; PVC/ACR 体系和 PVC/CPE 体系羰基指数增长较慢, 老化 20 d 后, 羰基含量均小于空白样. 说明在相同光老化条件下, ACR 和 CPE 对体系的氧化反应有一定的抑制作用, 反之, ABS 则起到加速氧化反应的作用.

2.5 交联反应分析

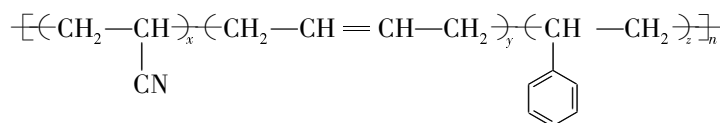
用凝胶含量表示试样的交联程度. 由图 6 可知, 经 20 d 老化后, PVC/ACR 体系和 PVC/CPE 体系的凝胶含量均小于空白样; PVC/ABS 体系的凝胶含量值最大, 高于空白样品和其它两个体系, 且在达

Table 1 Carbonyl index ($CI = A_{1720}/A_{1429}$) of samples during UV irradiation

UV irradiation time/d	PVC/ABS	PVC/ACR	PVC/CPE	Blank
0	0.13	0.121	0.077	0.114
8	0.889	0.241	0.246	0.250
20	1.153	0.547	0.474	0.561

到最大值继续辐照时呈明显的下降趋势.

ABS 具有如下分子结构:



每个丁二烯段含有一个双键, 所以 ABS 分子链上有较多的双键. PVC 在紫外辐照过程中形成的共轭双键容易与 ABS 分子链上的双键发生 Diels-Alder 加成反应, 所以增韧剂分子迅速进入交联网络, 导致凝胶含量迅速增大. 但 ABS 本身对紫外光不稳定, 当受紫外光照射一定程度后, ABS 分子链也开始降解, 使含有 ABS 体系的交联结构出现解离, 凝胶含量又开始下降. 而 CPE 和 ACR 都不具备 ABS 的双键结构, 所以它们不能参与交联反应, 这是导致三种增韧剂在凝胶含量表现出不同规律的根本原因.

2.6 玻璃化转变温度分析

老化前后玻璃化转变温度变化率 ΔT_g 可反映聚合物分子链降解程度. 由表 2 可知, 经光老化 20 d 后, PVC/增韧改性剂体系的 T_g 与老化前相比均有所降低, 表明老化的最终结果是使各体系的分子量下降. 其中, PVC/ABS 体系的玻璃化转变温度变化率 ΔT_g 最大(1.64), 大于空白样(1.10), PVC/CPE 体系的 ΔT_g 次之, PVC/ACR 体系的 ΔT_g 最小, 仅为 0.23, 后两个体系的 ΔT_g 均小于空白样. 表明在光老化过程中, ABS 的加入会促进 PVC 发生链降解反应, 而 CPE 和 ACR 对该反应有一定的抑制作用.

材料的力学性能对于结构的交联和降解十分敏感, 正是由于在光老化前期, 交联程度增加较快, 短时间内较降解略占上风, 使得在冲击强度保持率上出现局部增高. 随着老化时间的进一步延长, 结构以降解变化为主, 导致力学性能保持率最终呈下降趋势.

综上所述, 在相同光老化和同等添加量的条件下, PVC/增韧改性剂体系的外观颜色和力学性能保持率的变化规律相似. 随着老化时间的增加, 性能逐渐劣化. 但 ACR 和 CPE 对体系的色变有抑制作用, ABS 的作用相反. 体系冲击强度和断裂伸长率保持率从高到低的顺序为 ACR 体系 > CPE 体系 > ABS 体系. PVC/增韧改性剂体系的微观结构变化规律与空白样基本一致: 主要的化学反应有: 吸收光能后, 产生脱 HCl 生成共轭双键的反应、生成羰基的氧化反应、交联反应和降解反应. 变化趋势均为前期快, 后期趋于平稳. ABS 对上述反应有促进作用, 而 ACR 和 CPE 对上述反应有抑制作用.

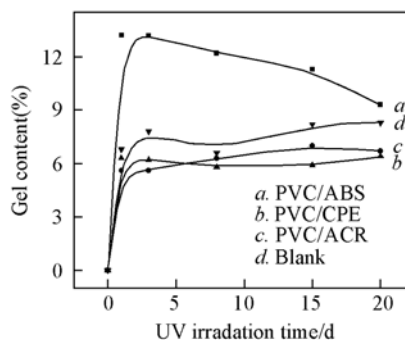


Fig. 6 Effect of UV irradiation on gel content of samples

Table 2 Irradiation time and dependence of DSC data

Sample	$T_{g,0}^a / ^\circ\text{C}$	$T_{g,20}^b / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g^c (\%)$
PVC/ABS	84.31	82.93	1.64
PVC/CPE	83.60	82.90	0.84
PVC/ACR	83.57	83.28	0.23
Blank	83.44	82.48	1.10

a. UV irradiation time is 0 d; b. UV irradiation time is 20 d;

c. $\Delta T_g = [(T_{g,0} - T_{g,20}) / T_{g,0}] \times 100\%$.

参 考 文 献

- [1] Chen X., Wang J., Shen J.. Polymer Degradation and Stability[J], 2005, **87**(3): 527—533
- [2] CHEN Xu-Dong(陈旭东), WANG Jia-Sheng(汪家胜), SHEN Jia-Rui(沈家瑞). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (中山大学学报, 自然科学学版)[J], 2003, **42**(5): 44—47
- [3] Tobin W., Vigeant F.. Plastics Compounding[J], 1981, **4**(5): 16—18
- [4] Jakubowicz I.. Polymer Testing[J], 2001, **20**(5): 545—551
- [5] Jakubowicz I., Moeller K.. Polymer Degradation and Stability[J], 1992, **36**(2): 111—120
- [6] Decker C., Balandier M.. Polymer Photochemistry[J], 1981, **1**(3): 221—232
- [7] Anton-Prinet C., Dubois J., Mur G., et al.. Polymer Degradation and Stability[J], 1998, **60**(2/3): 275—281

- [8] Anton-Prinet C. , Mur G. , Gay M. , *et al.* . Polymer Degradation and Stability[J] , 1998 , **60**(2/3) : 283—289
- [9] Anton-Prinet C. , Mur G. , Gay M. , *et al.* . Journal of Materials Science[J] , 1999 , **34**(2) : 379—384
- [10] Jean-Luc G. , Serge G. , Jacques L. . Macromolecules[J] , 1989 , **22**(6) : 2576—2581
- [11] Pimentel Real L. E. , Ferraria A. M. , Botelho do Rego A. M. . Polymer Testing[J] , 2007 , **26**(1) : 77—87
- [12] Real L. P. . Polymer Testing[J] , 2001 , **20**(7) : 789—794
- [13] Ito M. , Nagai K. . Polymer Degradation and Stability[J] , 2007 , **92**(2) : 260—270

Microstructure and Properties Development of Impact-modified PVC During Photoageing

PI Hong, CHEN Shen-Qing, GUO Shao-Yun *

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract The effects of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer(ABS) , acrylic resin(ACR) and chloride polyethylene(CPE) on photodehydrochlorination , photooxidative degradation and photocrosslinking of poly(vinyl chloride)(PVC) were investigated by UV-Vis, FTIR spectra and DSC. The gel content in exposed sample was estimated gravimetrically. The color change and mechanical properties of PVC during photoageing were also studied. It was found that compared with PVC, the polyene, the carbonyl and the gel content in both PVC/ACR and PVC/CPE blends became much lower after irradiated by UV. The ΔT_g of PVC/ACR blend and PVC/CPE blend were 79% and 24% lower than that of the blank, respectively. However, the reverse phenomena could be found in PVC/ABS blend. Especially, the gel content of PVC/ABS was much higher than that of PVC. These indicate that the addition of ACR and CPE decelerate photodehydrochlorination, photooxidation and photocrosslinking of PVC, while the addition of ABS accelerates the reactions. As a result, the PVC/ACR and PVC/CPE blends have higher color stability and mechanical properties than those of PVC/ABS blend during the photoageing.

Keywords Poly(vinyl chloride)(PVC); Photoageing; Impact-modifier; Oxidative; Degradation; Crosslinking; Microstructure

(Ed. : W, Z)