

# 紫外光辐照对软质聚氯乙烯结构及性能的影响

陈晓峰<sup>1</sup>, 黄斌<sup>1</sup>, 雷景新<sup>2</sup>

(1 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000;

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

**摘要:** 采用表面衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)、扫描电镜(SEM)、力学性能测试等方法研究了紫外光(UV)辐照对邻苯二甲酸二辛酯(DOP)增塑的软质聚氯乙烯(PVC)结构及性能的影响。结果表明,随着UV辐射时间的延长,分子链中引入了多种羰基官能团。数均分子量逐渐降低,重均分子量和Z均分子量先增大后逐渐减小,相对分子质量分布变宽。试样表面经历了粗糙、裂纹形成等形态破坏过程。UV辐照初期,试样的拉伸强度和断裂伸长率变化较小,进一步延长辐照时间,两者均显著降低。

**关键词:** 聚氯乙烯; 紫外光; 老化; 结构; 性能

**中图分类号:** TQ325.3

**文献标识码:** B

PVC是用量最大的高分子材料之一,但是由于其本身结构的缺陷,使其在加工和使用过程中的热氧、光氧稳定性较差,逐渐失去光泽、变色、龟裂和脆化等,使用性能逐渐下降,直至最后失去使用价值<sup>[1-2]</sup>。增塑剂是PVC材料的一种重要的添加剂,加入一定的增塑剂可以使PVC变得易于加工,制品的弹性和柔韧性也大大增加,但有关增塑剂对PVC光老化性能影响的研究较少。D. L. Gerrard等研究表明在辐照波长小于292 nm时,邻苯二甲酸酯类增塑剂可以延缓光致脱氯化氢反应;而当波长大于292 nm时,增塑剂对该反应则有加速效应<sup>[3-5]</sup>。W. Schnabel等发现邻苯二甲酸酯类增塑剂具有较高的光稳定性<sup>[6-7]</sup>,并且经254 nm紫外光辐照后,聚合物分子接有邻苯二甲酸酯的残片<sup>[8]</sup>。本文主要研究在复合稳定剂含量一定的情况下,DOP增塑的软质PVC材料UV光老化后结构和性能的变化。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

聚氯乙烯: SG3 宜宾天原股份有限公司产。

增塑剂 DOP: 齐鲁石化公司产。

复合稳定剂: Baeropan SMS 318 德国 Baerlocher公

司产。

### 1.2 实验仪器与设备

双辊筒塑炼机: SK-160B型,上海橡胶机械厂产。

半自动压力成型机: HP-63(D)型,上海西玛伟力橡塑机械厂有限公司产。

恒温干燥箱: KXH-101-1AB,中国上海科析仪器厂产。

紫外灯: 500 w 碘钨灯,波长: 320~450 nm,常州玉宇电光器材有限公司产。

红外光谱测试仪: Nicolet 560 美国 Nicolet公司产。

凝胶渗透色谱仪: Agilent 1100 美国 Agilent公司产。

扫描电子显微镜: JEOLJSM-5900LV型,日本 JEOL株式会社产。

Instron 万能材料实验机: 4302型, Instron公司产。

### 1.3 试样制备

在100份PVC树脂中加入4份复合稳定剂和60份DOP搅拌均匀,放入80℃左右的烘箱中制得干混料。将干混料在辊温为170±5℃的双辊塑炼机上混炼10 min制得软质PVC材料。采用半自动压力成型机将软质PVC材料在170℃下模压成型为不同厚度的片材。

将片材试样切成样条后, 采用紫外灯进行 UV 辐照, 样条与紫外灯的距离为 10 cm, 老化箱内温度控制在  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

### 1.4 性能测试与结构表征

将经 UV 照射不同时间后的试样采用红外光谱测试仪测定其表面衰减全反射红外吸收光谱 (ATR-FTIR)。

将试样经 UV 照射老化后, 用四氢呋喃溶解, 采用凝胶渗透色谱仪测定其相对分子质量和分子量分布。测试条件为: 流速  $1.0 \text{ ml/min}$ , 温度  $30^\circ\text{C}$ , 分离柱为  $100 \text{ nm}$  和  $1000 \text{ nm}$  的两个聚苯乙烯分离柱。

将试样经 UV 照射老化后, 采用扫描电子显微镜对试样的表面形态进行观察分析, 加速电压为  $20 \text{ KV}$ 。

将试样按 GB/T 13022-1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》切成哑铃形试样经 UV 照射老化后进行力学性能测试, 测试温度为  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , 拉伸速度为  $100 \text{ mm/min}$ 。

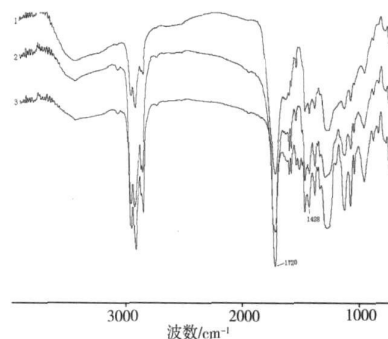
## 2 结果与讨论

### 2.1 软质 PVC 光老化前后的红外吸收光谱

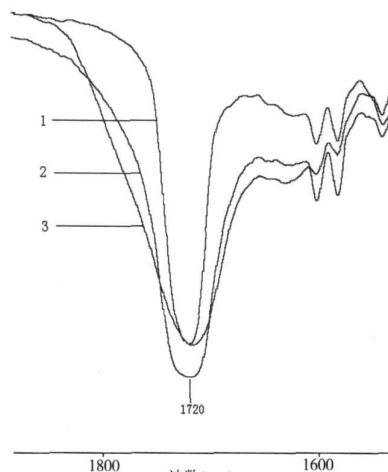
图 1 为软质 PVC 在 UV 照射时间为 0 h 4 h 8 h 的红外吸收光谱及其羰基吸收峰分谱图。起始试样在  $1720 \text{ cm}^{-1}$  处出现一个强的吸收峰, 这归属于增塑剂 DOP 分子中的酯羰基。在辐照 4 h 以后, 该羰基峰增强并且变宽; 辐照 8 h 以后, 该吸收峰继续变宽但强度减弱, 并且吸收峰顶部向低波数方向移动。这说明在辐照过程中, 有多种羰基化合物生成, 根据 J. L. Gardette 等人的研究<sup>[9]</sup>, 从  $1650 \text{ cm}^{-1}$  到  $1800 \text{ cm}^{-1}$  波数范围内, 生成了下列羰基:  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$  ( $1688 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{C}(=\text{O})-$  ( $1727 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$  ( $1735 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CHCl}-\text{C}(=\text{O})-\text{CHCl}-$  ( $1750 \text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$  ( $1780 \text{ cm}^{-1}$ ), 但由于 DOP 中酯羰基吸收峰较强, 掩盖了这些羰基的吸收峰。并且在老化开始时, 由于受到热和光的作用, DOP 向试样表面迁移, 浓度增大, 使得羰基吸收峰增强, 随后, 由于 DOP 挥发, 表面浓度降低, 吸收峰减弱。

### 2.2 软质 PVC 光老化前后的相对分子质量及分布变化

从图 2 和表 1 可以看到, 软质 PVC 在 UV 辐照 4 h 后, 其溶液 GPC 流提时间略有提前和延后, 其数均分子量 ( $\bar{M}_n$ ) 降低, 重均分子量 ( $\bar{M}_w$ ) 和 Z 均分子量 ( $\bar{M}_z$ ) 则略有增加, 说明在老化过程中, 断链和交联反应同时存在。而 UV 辐照 8 h 后, 其溶液 GPC 流提时间也存在提前和延后, 且平均相对分子质量都降低, 说明 4 h 以后, 以断链反应为主。并且随辐照时间延长,  $\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$  逐渐增大, 说明相对分子量分布逐渐变宽。



(a)

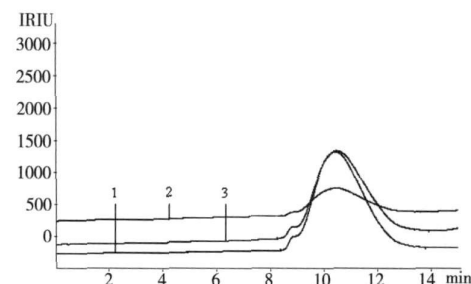


(b)

辐照时间/h: 1. 0 2. 4 3. 8

(a) 红外吸收全谱图 (b) 羰基吸收峰局部谱图

图 1 UV 辐照不同时间后软质 PVC 的红外谱图



辐照时间/h: 1. 0 2. 4 3. 8

图 2 UV 辐照不同时间后软质 PVC 的凝胶渗透色谱图

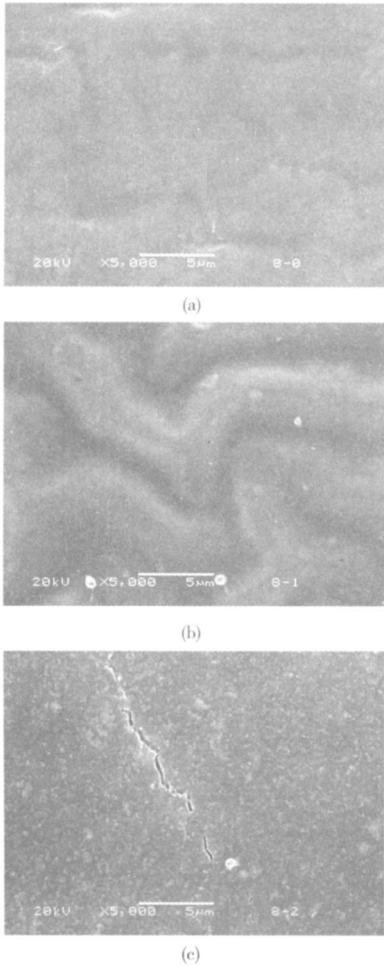
表 1 UV 辐照不同时间后软质 PVC 的平均相对分子质量

辐照时间, h	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
0	$1.03 \times 10^5$	$2.03 \times 10^5$	$3.52 \times 10^5$	1.73
4	$9.87 \times 10^4$	$2.08 \times 10^5$	$3.65 \times 10^5$	1.75
8	$8.44 \times 10^4$	$1.93 \times 10^5$	$3.58 \times 10^5$	1.85

### 2.3 软质 PVC 光老化前后的表面形态分析

图 3 分别为  $50^\circ\text{C}$  下空气中经 UV 照射 0 h 4 h 8 h 软质 PVC 老化后表面的 SEM 图。由图可看出, 在压板

时,由于模具表面不平整,使得试样表面略显不平整;经 UV 照射 4 h 后,由于黑板温度达到 78°C,分子链运动能力加强,趋于蜷曲,使得试样表面的纹路加深;经 UV 照射 8 h 后,试样表面的纹路消失,出现少量的裂纹和大量的颗粒物,说明其表面大分子发生了断链反应,并且 DOP 也挥发损失。



辐照时间/h: (a)0 (b)4 (c)8

图 3 UV 辐照不同时间后软质 PVC 表面的 SEM 图

#### 2.4 软质 PVC 光老化前后力学性能的变化

图 4 为软质 PVC 的拉伸强度和断裂伸长率与 UV 辐照时间的关系曲线。随着辐照时间的延长,试样的拉伸强度先略有下降并趋于平缓后逐渐减小,这主要是在 UV 辐照前期,试样中同时发生交联和断链反应,两者互相抵消使得拉伸强度变化较平缓;而后期软质 PVC 试样主要发生了断链反应,平均相对分子质量减小,从而导致拉伸强度降低。试样的断裂伸长率在辐照早期变化平缓,是由于试样表面还比较平整,而在后期,试样表面的粗糙和裂纹成为其物理结构上的缺陷,拉伸时成为应力集中点,使得材料的断裂伸长率降低。

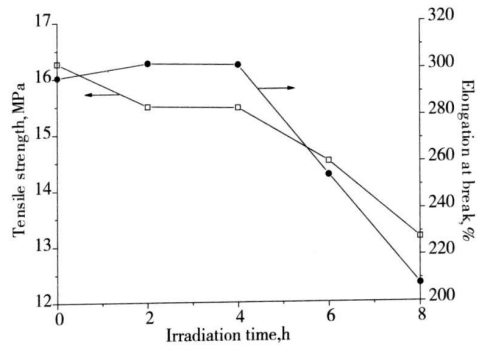


图 4 UV 辐照时间对软质 PVC 拉伸强度和断裂伸长率的影响

### 3 结论

(1) PVC 分子结构发生了明显的变化,光氧化反应使得试样中有酮、醛、酯等多种类型的羰基生成。

(2) 软质 PVC 材料同时经历了交联和断链反应,在光老化初期,其数均分子量减小,重均分子量和 Z 均分子量增大;而后期,断链反应占主导,其平均相对分子质量降低。

(3) 经紫外光辐照后,软质 PVC 材料表面经历了表面粗糙、裂纹形成及裂纹扩散的老化形态变化过程。

(4) 拉伸强度和断裂伸长率在光老化初期变化不大,在后期逐渐降低。

### 参考文献:

- [1] 郑震. 聚氯乙烯降解理论的进展 [J]. 塑料, 1999, 28(3): 8-14.
- [2] 钟世云, 许乾慰, 王公善. 聚合物降解与稳定化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [3] Gerrard D L, Bowley H J, Biggin I S, et al The effect of plasticisers on the photo-dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) [J]. Plast Rubber Process Appl 1986 6 97-100
- [4] Gerrard D L, Bowley H J, Williams K P J, et al The effect of aromatic plasticizers on the photodehydrochlorination of poly(vinyl chloride) II dialkyl phthalates [J]. J Vinyl Technol 1986 8: 43-45
- [5] Williams G E, Gerrard D L An investigation of some aspects of the photodegradation of plasticized PVC [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed 1983 21 1491-1504
- [6] Hazal G, Zhu Q Q, Schnabel W, et al On the photolysis of phthalic acid dialkyl esters a product analysis study [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1993 72 147-152
- [7] Hazal G, Zhu Q Q, Schnabel W, et al Photoreactions of phthalic acid dialkyl esters a flash photolysis study

- [ J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1992, 69, 33-39
- [ 8] Denizligil S, Schnabel W. Photooxidation of poly(vinyl chloride) at 254 nm in the absence and presence of phthalate plasticizers [ J]. *Angew Makromol Chem*, 1995, 229, 73-92
- [ 9] Gardette J L, Gaumont S, Lemaire J. Photooxidation of poly(vinyl chloride). I. A reexamination of the mechanism [ J]. *Macromolecules*, 1989, 22, 2576-2581

## Effect on Ultraviolet Irradiation on Structure and Properties of Soft Poly(vinyl chloride)

CHEN Xiao-feng<sup>1</sup>, HUANG Bin<sup>1</sup>, LEI Jing-xin<sup>2</sup>

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

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

**Abstract** Effect on ultraviolet light (UV) irradiation on the structure and properties of soft PVC was studied by means of ATR-FTIR, GPC, SEM and mechanical properties tests. With UV irradiation time increasing, the carbonyl groups were generated on PVC's molecular chains. The number-average molecular weight of PVC decreased constantly. The weight-average molecular weight and Z-average molecular weight increased to a maximum then decreased. Molecular weight distribution broadened. Surface of PVC samples became coarse and cracks formed. The tensile strength and elongation at break of PVC samples changed slightly at initial stage and then decreased.

**Key words** poly(vinyl chloride); ultraviolet light; aging; structure; property

(上接第 197 页)

## Fabrication and Photocatalytic Performance of Ag-TiO<sub>2</sub> Composite Film

ZHONG Jun-bao, MA Di

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract** Ag-TiO<sub>2</sub> composite film with 1.0% Ag loading supported on glass was fabricated by using the Sol-Gel method and the photocatalytic performance towards degradation of methyl orange (MO) was investigated. The results indicate that the optimal calcination temperature is 450°C and TiO<sub>2</sub> is anatase. Photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub> composite film is 2.25 times of that of TiO<sub>2</sub> film. The decolorization efficiency is the best when pH value is low. The kinetic results demonstrate that the decolorization reaction is a pseudo first-order reaction when the concentration of MO is below 10 mg/L and Langmuir-Hinshwood kinetic model (L-H) can well describe. The photocatalytic performance keeps stable after fifteen hours.

**Key words** Titanium dioxide; photocatalytic decolorization; methyl orange; composite film