

热稳定剂对 PVC 紫外光老化过程中微观结构 及宏观性能演变的影响*

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-Vis、FTIR、DSC、以及色差、力学性能的测试表征,实时追踪分析了在紫外光老化过程中,含 Pb、Sn 以及 Ca-Zn 热稳定剂的 PVC 体系微观结构和宏观性能的演变过程. 结果表明,在相同光老化条件下, PVC/Pb、PVC/Sn 和 PVC/Ca-Zn 体系的微观结构变化规律基本一致,过程中主要的化学反应是,大分子吸收光能后,发生脱 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;不同热稳定剂的作用,主要表现在对于微观结构变化的幅度和动力学过程的影响不同. 相应地,3 种体系的外观色差和力学性能的变化规律也相似,但色差的变化程度和速度以及老化后力学性能的保持率因所含热稳定剂的不同而不同,其中含 Sn 体系的颜色稳定性最好,含 Pb 体系的力学性能保持率最高.

关键词 聚氯乙烯(PVC), 光老化, 热稳定剂, 氧化, 降解, 交联

聚氯乙烯(PVC)的光老化是一个十分复杂的过程^[1~5],其中一个原因就是构成 PVC 材料的组分复杂,如热稳定剂、增韧改性剂等都是其中不可或缺的小分子助剂. 我们以往的研究已经证实,不同种类增韧改性剂的存在会对 PVC 光老化过程产生不同的影响^[6]. 关于热稳定剂对 PVC 光老化进程的影响,前人也进行过一些探索,如 Anton-Prinet 等发现^[7],以硬脂酸钙-锌为热稳定剂的 PVC 试样,在光老化过程中存在一个明显的诱导期,在诱导期内,由于热稳定剂对 HCl 的捕获作用,使得光老化现象不明显;而当热稳定剂耗尽,诱导期结束,试样中的共轭双键及羰基含量均快速增加,质量损失率明显加大,光化学反应效果显著. 且随温度增加,诱导期缩短,光化学反应速度加快、程度加深. Scott 等研究发现^[8~10],锡类热稳定剂因具体结构的差异,会对 PVC 的光老化过程产生不同程度的影响. 类似的结果在对其它类型热稳定剂的研究中也被发现^[11~15]. 总之,在热加工过程,同一类型热稳定剂对 PVC 的稳定作用大致相同;但成型后,在较低温度(<60℃)的紫外光辐照下,残存的各热稳定剂会因具体结构的差异给 PVC 光老化过程带来不同的影响. 总结发现,以往的研究多注重于某些特殊结构热稳定剂对 PVC 光老化过程的部分特定性能及结构变化的影响,而从 PVC 光老化的基本化学反应出发,

多角度探讨常规热稳定剂对其光老化过程微观结构及宏观性能演变的影响,并研究结构与性能变化的对应关系,同时进行动力学比较的工作还鲜见报道.

为此,本文以目前市场上最为通用的 3 大类热稳定剂(铅盐类热稳定剂 Pb、钙-锌热稳定剂 Ca-Zn、以及有机锡类热稳定剂 Sn)为研究对象,运用 FTIR、UV-Vis、DSC、色差、力学性能等测试表征手段,在人工加速光老化条件下,对 PVC/Pb、PVC/Sn 以及 PVC/Ca-Zn 体系的微观结构演变过程及宏观性能变化规律进行实时追踪分析,旨在从微观到宏观就常用热稳定剂对 PVC 光老化行为的影响规律有一个较为全面的认识.

1 实验部分

1.1 原料

PVC(SG8, 四川省金路树脂有限公司),三盐基硫酸铅和二盐基亚磷酸铅复合物(FZ100, 浙江温州天盛塑料助剂有限公司),硫醇基锡(T-395A, 北京阿科玛化学有限公司),钙锌复合热稳定剂(R8965R, Baerlocher company, 德国),硬脂酸(市售产品).

1.2 试样制备

在制备的样品中,PVC 与热稳定剂的质量比均为 100:3,添加适量的硬脂酸. 将 PVC 分别与铅

* 2009-06-15 收稿,2009-07-20 修稿;国家自然科学基金重点项目(基金项目 50533080)、国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2006AA03Z542)和国家科技支撑计划项目(项目号 2007BAE10B02)资助;** 通讯联系人,E-mail: nic7702@scu.edu.cn

盐稳定剂(Pb),有机锡稳定剂(Sn)及钙锌稳定剂(Ca-Zn)进行混合,双辊塑炼((170±2)℃/8min)及模压((180±2)℃/8~10min)成片,切割制样备用.

1.3 老化条件

将试样置于老化箱中,采用 500 W 高压汞灯,材料所受的照射量为 55 W/m²,光波范围在 365 nm 左右,老化箱中温度为(50±5)℃.

1.4 表征

用四氢呋喃(THF)抽提样品至恒重,用下式计算凝胶含量(G_{el}):

$$G_{el} = G_i / G_0 \times 100\%$$

式中, G_0 为样品初始质量(g), G_i 为萃取后样品质量(g).

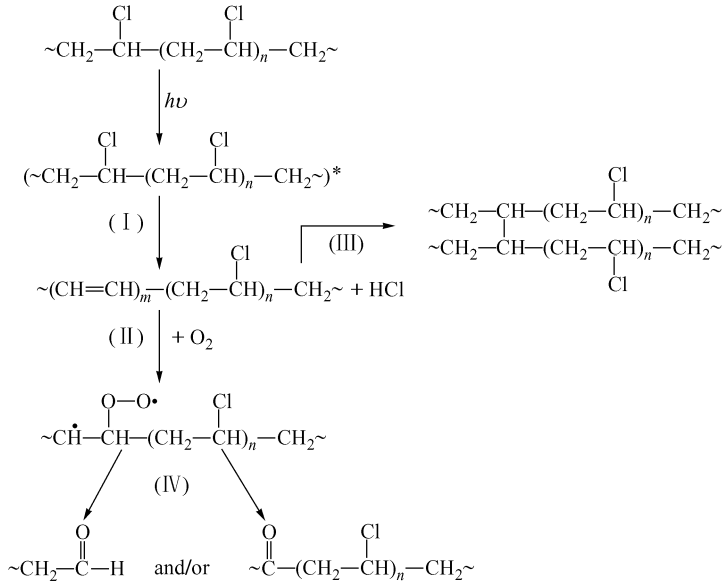
将试样用 THF 溶解后,用紫外分光光度计(UV-2100,Japan)测定其在 200~550 nm 波长范围内的吸收峰,用下式计算试样的吸光率(ΔA):

$$\Delta A = (A_t - A_0) / c$$

式中 A_t 和 A_0 分别为光照时间 t 和未光照时样品的吸光强度, c 为样品浓度.

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,用下式计算羰基指数(CI):

$$CI = A_{1720} / A_{1429}$$



Scheme 1 The main reaction of PVC during photoageing

在含不同热稳定剂的体系中,这一微观结构变化的总体趋势是相同的,如图 1 所示. PVC 分子链最主要的结构变化为,碳-碳共轭双键及含氧结

式中 A_{1720} 和 A_{1429} 分别为谱图中对应的羰基和亚甲基的吸收峰面积;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 K/min,氮气氛,流量为 50 mL/min;按 GB2409 标准使用 WSD-Ⅲ型全自动白度仪测试试样的颜色值. 样品的色差值由下式计算得到:

$$\Delta E_n = \sqrt{(L_n - L_0)^2 + (a_n - a_0)^2 + (b_n - b_0)^2}$$

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 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 mm/min;缺口冲击强度执行 GB/T1843 标准,在 XJ-40A 冲击实验机上进行测定.

2 结果与讨论

2.1 热稳定剂对 PVC 光老化过程微观结构演变的影响

PVC 在空气中受紫外光辐照后主要会发生如示意图 1 所示的光致脱 HCl 反应(I)、光致氧化反应(II)、交联及降解反应(III, IV),从而导致 PVC 的分子链上出现大量的碳-碳共轭双键和含氧结构单元,同时部分分子链发生交联和主链的断裂.

构单元随老化时间延长而不断增多,谱图中 1620 cm⁻¹处的碳-碳共轭双键吸收峰和 1720 cm⁻¹处的羰基吸收峰强度逐渐增强. 各类热稳定剂结构

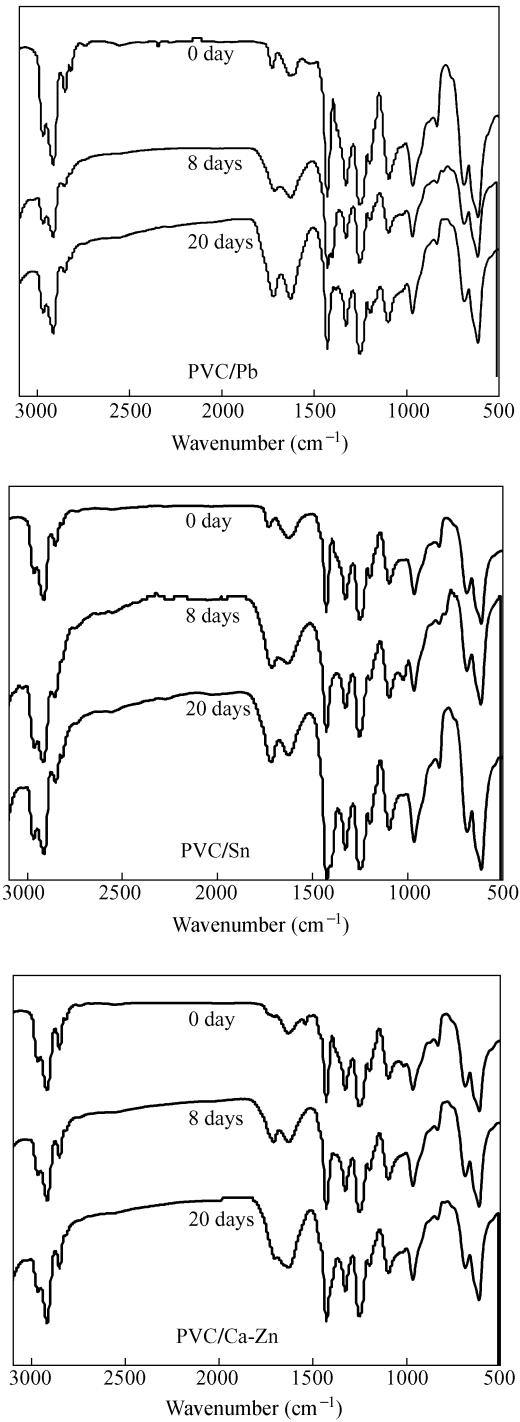


Fig. 1 Infrared spectra of samples during UV irradiation

的差异,主要表现在对于上述两种微观结构变化的幅度和动力学过程影响不同,如图 2 和表 1 所示.

由试样在紫外-可见光谱中吸光率随辐照时间的变化曲线(图 2)可见,Pb 和 Ca-Zn 对于光致脱 HCl 的稳定效果相对较弱,因而反应中生成的共轭双键量总体较多,生成的速率也较快,在紫外吸收谱图上显示出较高的吸收率,且曲线呈较陡

直的上升趋势.反之,含 Sn 的体系吸收率较低,曲线的上升趋势较缓.

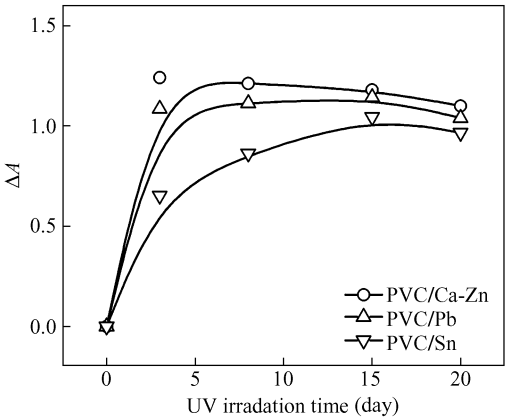


Fig. 2 Absorbance coefficients of samples versus irradiation time ($\lambda = 395\text{ nm}$)

而对于光氧化反应而言,Pb 则显示出更强的稳定化效果,这从羰基含量变化表(表 1)中可以清楚地反映出来.在表 1 中,含 Pb 体系的羰基指数增长最为缓慢,总的含量最小.而 Ca-Zn 因对氧化反应的抑制能力相对最弱,致使含 Ca-Zn 体系发生光氧化反应的机率最大,在主链中生成羰基结构单元的数量最多、速度最快.Sn 对分子光氧化的稳定作用居中,因而含 Sn 体系中羰基含量及生成速度居中.

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

UV irraddiation time (day)	PVC/Ca-Zn	PVC/Sn	PVC/Pb
0	0. 034	0. 125	0. 114
8	0. 236	0. 264	0. 250
20	0. 753	0. 662	0. 561

事实上,氧化降解是 PVC 分子链发生光降解反应的最主要途径.因此,分子链的氧化程度直接关联着分子链的降解程度.这里通过 PVC 玻璃化温度的降低来间接地表征分子链降解的情况.从表 2 可以清楚地看出,含 Pb 体系的 T_g 降低幅度最小,含 Ca-Zn 的最大,含 Sn 体系居中.表明,

Table 2 Irradiation time and dependence of DSC data

Sample	T_{g0}^a ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g20}^b ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_g^c ($\%$)
PVC/Ca-Zn	83. 0	79. 8	3. 9
PVC/Sn	78. 8	77. 9	1. 2
PVC/Pb	83. 6	82. 9	0. 8

^a UV irradiation time is 0 d; ^b UV irradiation time is 20 d; ^c $\Delta T_g = \frac{T_{g0} - T_{g20}}{T_{g0}} \times 100\%$

Pb 对于分子链降解的稳定作用最强,Sn 次之,Ca-Zn 最弱. 这与光氧化反应的规律完全一致.

PVC 光老化过程中分子链的交联反应,主要的影响因素有两个方面,一是反应物碳-碳共轭双键的浓度,二是碳-碳共轭双键进一步发生反应的活性. 体系中碳-碳共轭双键浓度越高,反应活性越大,分子链发生交联反应的速度越快,程度越高. 由前面的分析得出,Ca-Zn 对 PVC 脱 HCl 反应抑制作用最弱,使得体系中碳-碳共轭双键的浓度最大;对于碳-碳双键发生进一步的反应,Ca-Zn 的稳定化作用最小,致使碳-碳双键的活性相对最高,最终导致含 Ca-Zn 体系的分子交联程度最大,体系的凝胶含量最高. 而 Sn 和 Pb 因分别对 PVC 脱 HCl 反应抑制作用最强,和对碳-碳双键的进一步反应有很强的稳定作用,其综合的表现是使得 PVC 分子链的交联反应程度相近,且均低于含 Ca-Zn 的体系. 图 3(以凝胶含量表征样品交联程度)所示的实验结果证实了这一点.

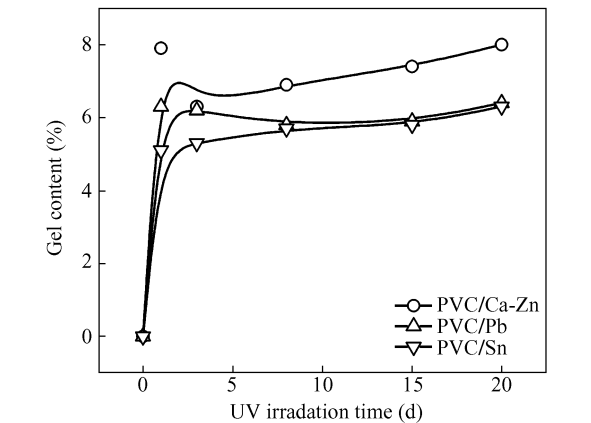


Fig. 3 Effect of UV irradiation on gel content of samples

总之,在空气中,含不同热稳定剂的 PVC 体系,受紫外光引发而发生的一系列化学反应相互影响相互制约,最终导致 PVC 的微观结构发生同步变化. 这是决定体系宏观性能变化的根本原因.

2.2 热稳定剂对 PVC 光老化过程宏观性能变化的影响

2.2.1 外观颜色的变化规律 由图 4(a)、(b) 可见,在相同光老化条件下,随着老化时间增加,3 种 PVC/热稳定剂体系的颜色均逐渐加深,色差逐渐增大,其中,含 Ca-Zn 体系的颜色变化最快最深,含 Sn 体系的颜色变化最小最慢,含 Pb 体系居中,这一变化规律与微观碳-碳共轭双键的变化规律完全一致. 这是因为,体系中碳-碳共轭双键的

长度和浓度是决定体系外观颜色的最主要因素,碳-碳共轭双键越长,浓度越大,颜色就越深.

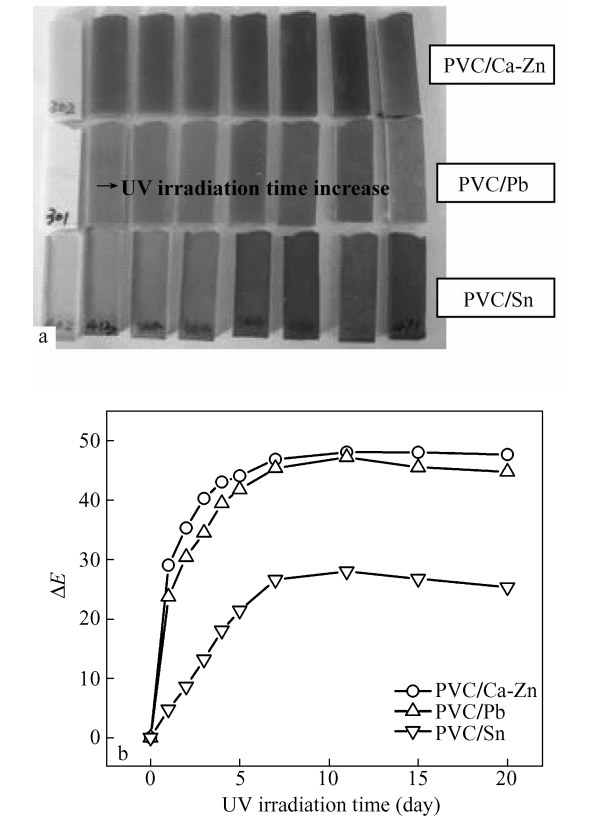


Fig. 4 Effect of UV irradiation time on color of samples: (a) photo and (b) curves of ΔE versus irradiation time

2.2.2 力学性能的变化规律 PVC 分子链的交联和降解将导致分子变硬变脆,这在力学性能上表现为断裂伸长率和冲击强度的下降. 由微观结构分析可知,在相同光老化条件下,含 Pb 体系中分子链的交联和降解程度最小,因此力学性能上表现为老化后 PVC/Pb 体系的断裂伸长率和冲击强度的保持率都最高. 一个需要关注的事实是,含 Sn 体系是透明的,这使得紫外光很容易向基体内部深入,导致内层基材的纵向破坏,这对于力学性能的保持非常不利,尤其是对于纵向缺陷很敏感的相应指标会显著下降. 图 5 所示的实验结果证实,含 Sn 体系的断裂伸长和冲击强度保持率最低,力学性能损失最为严重,含 Pb 体系的力学性能保持率最好.

3 结论

不同种类的热稳定剂会对紫外光老化过程中 PVC 的微观结构和宏观性能的演变规律产生不

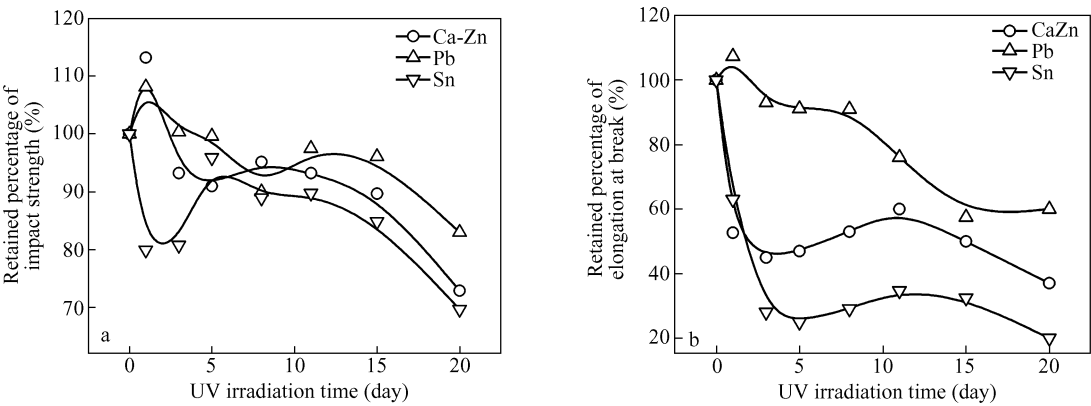


Fig. 5 Effect of UV irradiation time on retained percentage of impact strength (a) and elongation at break (b) of samples

同的影响. 其中,Sn 对于碳-碳共轭双键的生成抑制作用最强,Pb 对于碳-碳共轭双键的进一步氧化、交联和降解的抑制作用最强. 这是导致含 Pb 体系宏观力学性能保持率最高,含 Sn 体系外观颜色变化最低的主要原因. 而 Ca-Zn 对于 PVC 总体

稳定化作用较弱,因而含 Ca-Zn 体系的分子链发生交联和降解反应速度最快程度最大. 此外,透明体系有利于紫外光对基材内部层的破坏,这使得含 Sn 体系断裂伸长率和冲击强度保持率最低.

REFERENCES

1 Real L P, Polymer Test, 2001, 20(7): 789 ~ 794

2 Jean-Luc G, Serge G, Jacques L. Macromolecules, 1989, 22(6): 2576 ~ 2581

3 Pimentel Real L E, Ferrara A M, Botelho do Rego A M. Polym Test, 2007, 26(1): 77 ~ 87

4 Ito M, Nagai K. Polym Degrad Stab, 2007, 92(2): 260 ~ 270

5 Zhu Zhipeng(朱志鹏), Pi Hong(皮红), Guo Shaoyun(郭少云). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2008, 7(4): 128 ~ 132

6 Pi Hong(皮红), Chen Shenqing(陈深情), Guo Shaoyun(郭少云). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2009, 30(5): 1029 ~ 1034

7 Anton-Prinet C, Mur G, Gay M, Audouin L, Verdu J. Polym Degrad Stab, 1998, 60(2-3): 265 ~ 273

8 Cooray B B, Scott G. Polym Degrad Stab, 1980, 2(1): 35 ~ 51

9 Vymazal Z, Vymazalova Z. Eur Polym J, 1991, 27(11): 1265 ~ 1270

10 Wu C Y, Wicks D A. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(6): 2212 ~ 2214

11 Pimentel Real L E, Ferrara A M, Botelho do Rego A M. Polym Test, 2008, 27(6): 743 ~ 751

12 Kann Y, Billingham N C. Polym Degrad Stab, 2004, 85(3): 957 ~ 966

13 Vymazal Z. Plasty a Kaucuk, 1986, 9(23): 271 ~ 274

14 Strat G. Polym Degrad Stab, 2002, 76(1): 79 ~ 83

15 Lin Meijuan(林美娟), Zhang Wengong(章文贡), Wang Wen(王文). Modern Plastics Processing and Application(现代塑料加工应用), 2005, 17(1): 51 ~ 54

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES DEVELOPMENT OF
THERMALLY STABILIZED PVC DURING PHOTOAGEING

PI Hong, CHEN Shenqing, GUO Shaoyun

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

Abstract Three different poly(vinyl chloride) (PVC) formulations were submitted to photo ageing. The influence of the different thermal stabilizers was evaluated by means of ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra, fourier transform infrared (FTIR) spectra and differential scanning calorimetry (DSC). The gel content formed in exposed samples was estimated gravimetrically, and the color and mechanical properties changes of PVC during photoageing were studied. It was found that microstructures of three PVC/thermal stabilizer blends changed in the same tendency. As UV irradiation time increases, the conjugated polyene sequence, carbonyl group and the gel content increase, respectively. And the molecular weight decreases. Meanwhile, the yellowness index, the elongation at break and impact strength of the PVC sheets gradually decrease with increasing UV irradiation time. The main photochemical reactions include photo-dehydrochlorination, photo-oxidation, degradation and crosslinking. The degree and the kinetics of dehydrochlorination, oxidative, degradation and crosslinking during photoageing were different in three PVC/thermal stabilizer blends. Sn was the most efficient on restraining dehydrochlorination. Pb was the most stable in the reaction of oxidative degradation and crosslinking. As a result PVC/Sn blends showed higher color stability, and the retained percentage of impact strength and elongation at break of PVC/Pb blends were the highest among of the three blends.

Keywords Poly(vinyl chloride) (PVC), Photoageing, Thermal stabilizer, Oxidative, Degradation, Crosslinking