

PVC/MBS 共混物紫外光交联与降解研究^{*}

I. PVC/MBS 共混物紫外光解脱 HCl 反应动力学研究

陈旭东¹, 汪家胜², 沈家瑞²

(1. 中山大学高分子研究所//功能材料与复合材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 华南理工大学高分子材料科学与工程学, 广东 广州 510641)

摘要: 利用紫外可见光谱研究了 PVC/MBS 共混体系紫外光解脱 HCl 动力学。PVC 在紫外光照下脱 HCl 产生共轭双键 $(\text{CH}=\text{CH})_n$, n 值越大的共轭双键数量越少。随着 MBS 加入量的增加, 生成共轭双键的速率降低, 表明 MBS 有抑制 PVC 脱 HCl 的作用。

关键词: 聚氯乙烯; MBS; 紫外可见光谱; 光解脱氯化氢; 动力学

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 05-0044-03

PVC 及其聚合物共混物正广泛用于工业及日常生活各个方面, 然而 PVC 在使用过程中会出现老化现象。特别是太阳光中的紫外光能诱发表面的光化学反应, 再逐步向深层发展, 因而是引起大气老化最重要的原因^[1]。PVC 在紫外光照下会发生脱 HCl 反应, 生成具有不同双键数的共轭双键 $(\text{CH}=\text{CH})_n$, 从而导致 PVC 颜色加深^[2]。MBS 作为 PVC 制品的透明抗冲改性剂, 它在提高 PVC 抗冲性能的同时, 必然影响 PVC 在紫外光照下发生的光化学反应过程^[3]。本文作为 PVC/MBS 共混物紫外光交联与光降解系列研究工作之一, 利用紫外可见光谱研究了 PVC/MBS 共混体系紫外光解脱 HCl 动力学。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC 树脂: SG-5 型, 包头第一化工厂;

MBS 树脂: 本实验实合成产品;

TVS8831: 日本进口;

单硬脂酸甘油酯: 上海产。

1.2 PVC/MBS 样品制备

将 PVC、MBS 加工助剂等物料混合均匀后, 在双辊型炼机 175~180 °C 混炼 7 min, 然后在平板硫化机上模压 0.1 mm 和 1 mm 薄片和模压制成拉伸及冲击测试样。

1.3 光照条件

样品在空气中 25 °C 条件下, 用 250 W 高压汞灯辐照, 灯距 5 cm, 紫外光密度为 1.11 mW/cm²。

1.4 光谱测试

将 1 mm 薄片光照不同时间后用 Backman 紫外可见分光光度计测定紫外可见吸收光谱。

1.5 吸收光谱数据处理

在紫外-可见光谱图选取对应不同共轭双键结构 $(\text{CH}=\text{CH})_n$ 的波长处的吸光度。将吸光度除以薄膜厚度, 得到单位厚度的吸收度。根据 Lambert Beer 定律:

$$D_0 = \lg(I_0/I) = \epsilon cL \quad (1)$$

式中, I_0 入射光强度, I 为透射光强度, D_0 为吸收度; ϵ 为摩尔吸收系数; c 为样品中被测基团的浓度; L 为样品厚度; A 为单位厚度吸收度。

$$A = D_0/L = \epsilon c \quad (2)$$

对于特定基团, ϵ 是一个常数, 因此利用单位厚度的吸收度 A 与样品中被测定老化试样的紫外-可见光谱图的关系, 可得被测基团随老化时间变化情况。对于一个已选定吸收波长, 单位厚度吸收度随光照时间增加而增大, 其增加值 ΔA 有如下关系:

$$\Delta A = A_t - A_0 \quad (3)$$

式中, A_t 和 A_0 分别为光照时间 t 和未光照时样品单位厚度的吸收度, 利用样品不同光照时间 ΔA 随 t 变化可以研究 PVC 光化学反应的力学。

2 结果与讨论

2.1 PVC/MBS 共混物脱氯化氢反应

脱 HCl 是 PVC 在紫外光辐射下发生的重要反

* 收稿日期: 2003-04-02

基金项目: 广东省自然科学基金团队资助项目 (20003038)

作者简介: 陈旭东 (1967 年生), 男, 博士, 副教授, E-mail: cescad@zsu.edu.cn

应之一。PVC 在脱 HCl, 产生具有不同数量双键数 n 的共轭双键 $(CH=CH)_n$, 用紫外可见光谱可以表征 PVC 样品在紫外光照下产生的共轭双键谱带。对应于 $n=4, 5, 7, 8$ 和 9 的共轭双键, 它们的最大吸收波长为 $315, 328, 368, 394$ 和 $420\text{ nm}^{[2]}$ 。如图 1 所示, 在整个紫外光照过程中, 整个测试波长范围内, 各样品的吸收增强。不仅产生 n 值小的共轭双键, 也产生 n 值大的共轭双键, 然而, 从图 1 可以看出, 对于给定的光照时间, 各个样品的吸收峰强度随着波长的增大而降低。这表时在本实验条件下, n 值越大的共轭双键产生的数量越少。

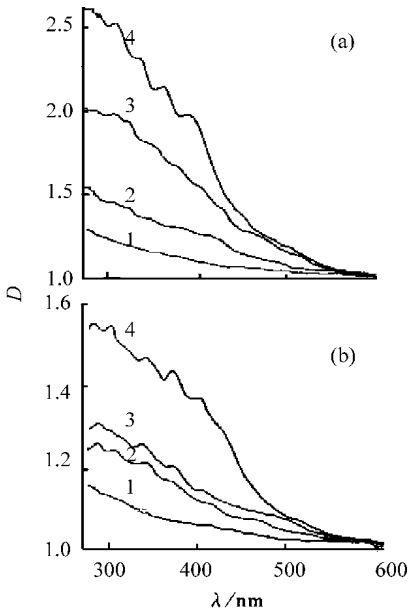


图 1 样品的吸收光谱图

Fig 1 The absorption spectra of samples
(a) 纯 PVC; (b) PVC/MBS 共混物 (100/8)
光照时间/h: (1) 0; (2) 2; (3) 4; (4) 6

图 2 为不同光照时间纯 PVC 和 PVC/MBS 共混物样品在 315 谱带的单位厚度吸光度变化曲线。通过比较不同光照时间纯 PVC 和 PVC/MBS 共混物样品在 315, 328, 368, 394 和 420 nm 谱带的单位厚度吸光度变化值, 可以发现, 随着光照时间增加, 纯 PVC 和 MBS 改性的 PVC 在各波长的吸光度值随光照时间增加而增加, 同时可以从曲线看出, 纯 PVC 中形成共轭双键的速度较含有 MBS 改性剂的 PVC 样品中形成共轭双键快。从图 2 还可知道, 加入 1% 的 MBS 便可大大地降低 PVC 中共轭双键生成速率。随着 MBS 加入量的增加, 生成共轭双键的速率降低。

透明的 PVC 样品在紫外光照下发生变色, 文献[2]认为, 当共轭双键数多于 4~5 个单元时, PVC 明显变色。随着光照时间明显延长, 越多多烯

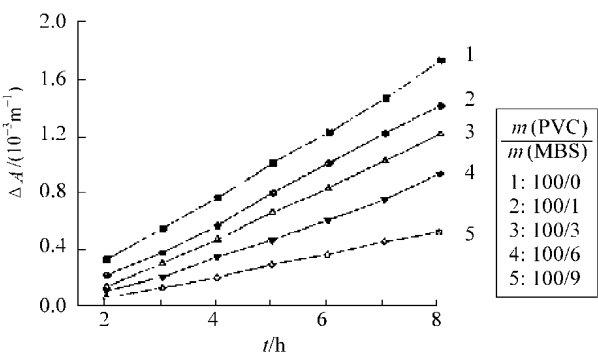


图 2 纯 PVC 及 PVC/MBS 共混物
吸光系数随光照时间的变化

Fig 2 Variation of absorbance coefficients vs
irradiation time of pure and PVC/MBS blends
 $\lambda = 315\text{ nm}$

分子共轭双键数增加, 样品的着色移向颜色强度增加的方向 (紫增色效应)。变色是因为足够长的共轭双键产生激发, 随后它们在室温下就已转变成三线态。同一光照时间下, 随着 MBS 用量增加, PVC/MBS 共混物样品的颜色越浅, 这正是由于 MBS 抑制了 PVC 脱 HCl 的结果。

文献[2]在研究 PVC 热分解脱 HCl 时发现, PVC 热分解脱 HCl 主要以游离基链式机理进行, 聚苯乙烯和 PMMA 提高 PVC 热稳定性是因为 PS 和 PMMA 能与 Cl 游离基反应, 生成更耐热的接枝聚合物的原因。事实上, 在光化学作用下, PVC 脱 HCl 的游离基反应机率更高, 因此本文认为, MBS 之所以抑制 PVC 脱 HCl, 是由于 MBS 中含有 PS 和 PMMA 聚合物链段, 而 PS 存在可与 Cl 游离基反应的叔 H 原子, 起到捕集游离基的作用, 因此可以稳定 PVC。同时, 对于 PMMA, Cl 游离基能渗入到 PMMA 中, 引发 PMMA 解聚, 生成 MMA, 从而发生 PMMA 与 Cl 反应时与 PVC 竞争。因而 PVC 脱 HCl 时需要再次引发产生 Cl 游离基, 因此这也许正是 MBS 减轻 PVC 颜色深度和延缓 HCl 析出的原因。图 2 中所表征的是样品单位厚度吸收度随着光照时间的变化, 而单位厚度的吸收度的变化是表征共轭双键 $(CH=CH)_n$ 浓度的一个量度, 它被作为老化程度的一个指标。从图 2 知, ΔA 随紫外光照时间 t 的增加呈线性关系:

$$\Delta A = kt + b$$

k 为共轭双键生成速率常数。将各个光照时间的 ΔA 对其光照时间 t 作图, 从斜率则求得共轭双键生成速率常数 k , 如图 2 所示和各直线的斜率即可求出 k 值, 列于表 1 中。

表 1 共轭双键生成速率常数

Tah 1 Rate constant forming the conjugated double bond

$\frac{m(\text{PVC})}{m(\text{MBS})}$	不同 λ/nm 下的 k/h^{-1}				
	315	328	368	390	420
100/0	0.241	0.242	0.171	0.159	0.118
100/1	0.204	0.154	0.131	0.121	0.097
100/3	0.184	0.127	0.103	0.097	0.079
100/6	0.140	0.111	0.086	0.075	0.064
100/9	0.088	0.086	0.070	0.053	0.053

从表 1 可以看出, 随着吸收波长 λ 的增加, 即双键数 n 值增大, 其共轭双键的生成速率常数减小。另外, 随着 MBS 用量的增加, 各吸收波长的共轭双键的生成速率常数均降低, 这更进一步证实了 MBS 有抑制 PVC 脱 HCl 的作用。

3 结 论

PVC 在紫外光照下脱 HCl 产生共轭双键 ($\text{CH}=\text{CH}$) $_n$, 双键数 n 值增大, 其共轭双键的生成速率常数 k 减小。少量 MBS 便可大大地降低

PVC 中共轭双键生成速率, 且随着 MBS 用量的增加, 各吸收波长的共轭双键的生成速率常数均降低, 表明 MBS 具有抑制 PVC 脱 HCl 的作用。MBS 之所以抑制 PVC 脱 HCl, 由于 MBS 中含有 PS 和 PMMA, 其中 PS 存在 Cl 反应的叔 H 原子, 起到捕集游离基的作用; 而对于 PMMA, Cl 游离基能渗入到 PMMA 中, 引发 PMMA 解聚, 生成 MMA, 从而发生 PMMA 与 Cl 反应时与 PVC 竞争。因而 PVC 脱 HCl 时需要再次引发产生 Cl, 从而 MBS 减轻 PVC 脱 HCl。

参考文献:

[1] DAVIS A, SINS D. Weathering of polymers[M] . New York: Wiley, 1983.

[2] 明斯格尔 K C, 费多谢耶娃 T T. 聚氯乙烯的降解与稳定[M] . 马文杰, 黄子铮, 译. 北京: 轻工业出版社, 1985.

[3] 陈旭东, 汪家胜, 沈家瑞, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯核壳结构乳液聚合过程表面张力研究[J] . 塑料工业, 1999, 27(1) : 33.

Photocrosslinking and Photodegradation of Poly (vinyl chloride) Blends with a Methyl Methacrylate Butadiene Styrene Copolymer

I . Photodehydrochlorination Kinetics of PVC/MBS Blends under UV irradiation

CHEN Xu dong¹, WANG Jia sheng², SHEN Jia rui²

(1. Institute of Polymer Science //Key Laboratory of Polymeric Composites and

Functional Materials of Ministry of Education, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Polymer Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Photodehydrochlorination kinetics of PVC /MBS blends under UV irradiation was investigated with ultraviolet spectrophotometry. PVC forms ($\text{CH}=\text{CH}$) $_n$ due to dehydrochlorination under UV irradiaton, the amount of conjugated double bonds decreases with the increase of n value. The rate constant of forming conjugated double bonds decreases with the addition of MBS, and it was found that MBS restrains the photodehydrochlorination of PVC.

Key words: poly (vinyl chloride); methyl methacrylate butadiene styrene copolymer; ultraviolet spectrophotometry; photodehydrochlorination; kinetics