

接枝型耐紫外线老化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的 制备及其性能研究

李建喜 张聪 陈涛 李林繁 李景烨

(中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

摘要 将4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮(AHB)作为紫外光吸收剂与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)以不同比例共混后通过平板硫化机压成1 mm厚的片材,空气氛围中,以 $4.4 \times 10^5 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 的剂量率对其进行辐照,将AHB以化学键方式接枝固定在EVA中。采用GB/T 1040-2006方法考察共混片材的机械性能,FT-IR光谱表征共混膜中AHB的存在,紫外光谱考察紫外线吸收性能,光学显微镜观察片材拉断后的截面形貌。结果表明,随AHB的含量从0 phr增加至2 phr,材料的断裂伸长率从586%上升至772%;同时抗张强度从32.1 MPa下降至22.4 MPa;添加1份(每100份聚合物)紫外吸收剂的EVA抗紫外老化性能显著优于未添加的样品。

关键词 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA), 4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮(AHB), 紫外吸收, 固相接枝, 电子束辐射
中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rj.32.060302

高分子材料,特别是电线护套,长期在户外使用,由于受到日光的照射,而使高分子材料降解,进而会导致产品外观变坏、机械性能下降等。添加紫外线吸收剂能够抑制这种光老化作用,从而延长高分子产品的使用寿命^[1-5]。

二苯甲酮类紫外线吸收剂是近年来研究最广泛的光屏蔽剂,由于其紫外光吸收效率高,价格便宜,原料易得,因此已有多个品种商业化,如:UV-P、UV-O、UV-9和UVP-327等^[6-8]。一般认为二苯甲酮类吸收紫外线的机理为^[9-11]:分子中的羰基与羟基产生分子内氢键,构成一个螯合环,当分子受紫外线照射时吸收能量,分子内氢键破坏,螯合环开环,将紫外光能转化为热能并释放(见图1),此外,分子中的羰基受激发发生异构化,也会消耗一部分能量。由于二苯酮的光致互变使光能转为热能,消耗了吸收的能量而恢复到初始分子结构,因此可以长时间使用而不会影响其性能。

商品用紫外线吸收剂多数为小分子助剂,在其使用过程中由于受外界环境的影响,如热、雨水等作用很容易迁移出来^[12-13]。本文采用AHB是UV-O的衍生物,结构式如图2。

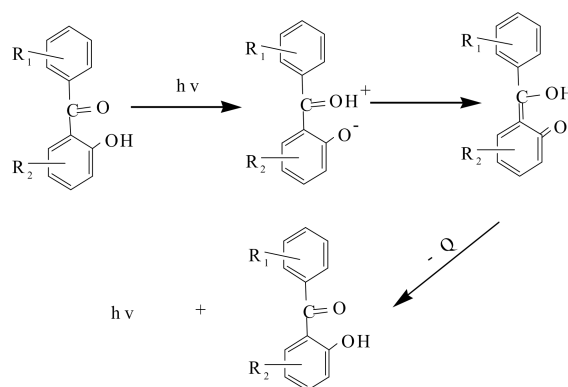


图1 二苯甲酮类的紫外线吸收机理
(R_1 , R_2 分别为烷基或烷氧基)

Fig.1 UV absorption mechanism of benzophenone derivatives

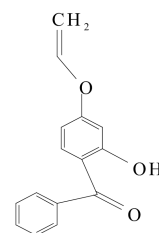


图2 AHB的化学结构式
Fig.2 Chemical structure of AHB

基金资助: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA02040302)和国家自然科学基金(11175234, 11105210)资助

第一作者: 李建喜, 男, 1983年10月出生, 2009年于许昌学院获得学士学位, 现为中国科学院上海应用物理研究所博士研究生

通讯作者: 张聪, 男, 副研究员, E-mail: zhangcong@sinap.ac.cn; 李林繁, 男, 副研究员, E-mail: lilinfan@sinap.ac.cn

收稿日期: 收稿 2014-09-03; 修回 2014-10-23

因其分子结构中带有双键,在引发剂或辐射作用下能将光稳定剂官能团接枝在聚合物主链上,使之以化学键方式“永久”地固定在聚合物制品中,从而防止其迁移、挥发和抽出损失。EVA 由于其具有良好的物理和化学性能常被用来制作电线电缆的外护套^[14-15]。本研究以 AHB 为紫外吸收剂与 EVA 共混,通过电子束辐射,制备出耐紫外老化的 EVA 线缆并考察了它的机械性能和耐紫外线稳定性。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA),美国杜邦公司生产,牌号 EVA265,VA=28,MI=3.0 g/10 min; 4-丙烯氧基-2-羟基二苯甲酮(AHB),上海宝曼生物科技有限公司生产;丙酮,国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯;XH-401 型双辊机,东莞市锡华检测仪器有限公司;100T 平板硫化机,郑州汇生机械设备有限公司;KFG-1 型电子加速器,2.5 MeV 20 mA,常熟市电缆厂;万能材料测试仪,东莞海达仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),NICOLET AVATAR 370 型;Axio Imager M2 m 型光学显微镜,德国蔡司。

1.2 实验过程与方法

1.2.1 样品制备

取 100 份 EVA 分别与 0.5、1.0、1.5 和 2.0 份的 AHB 在双辊机上 90 °C 下共混 10 min,然后在平板硫化机上于 10 MPa、110 °C 下压成 1 mm 厚的片材(预压 3 min 热压 2 min)。

1.2.2 辐照

将 1 mm 厚的片材置于 KFG-1 型电子加速器下,空气氛围,吸收剂量为 100 kGy,剂量率为 $4.4 \times 10^5 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.2.3 接枝率的计算

辐照后的样品在索氏抽提器中用丙酮抽提 24 h,然后放入真空干燥箱中,60 °C 干燥至恒重。接枝率(r_G , %)按式(1)计算:

$$r_G = \frac{(100 + X)W_2 - 100W_1}{100W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 是样品抽提前重量; W_2 是样品抽提后重量; X 是抽提前样品中含 AHB 的份数。

1.2.4 紫外光稳定性

样品加工成哑铃的形状,置于 30 W 的紫外灯箱内,主要辐射光波长为 365 nm,样品距灯管高度为 10 cm,连续照射不同时间。

1.3 样品测试方法

1.3.1 机械性能

根据 GB/T 1040-2006 进行制样,成哑铃形,拉力 500 N,速率 $250 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,每个样品平行测试 5 个,取平均值。

1.3.2 FT-IR 测试

将辐照好的片剪下一块($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)在 110 °C 下压成薄膜(厚约 60 μm)。用透射模式测定 EVA 样品的红外光谱,仪器工作条件为:分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描范围 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.3 UV 吸收测试

将 1.3.2 中压成的薄膜置于 U-3010 光谱仪进行紫外光谱测试。扫描波长范围为 400–220 nm 扫描速度 $600 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,步长 1 nm。

1.3.4 形貌

样品吸收紫外光后,取力学性能测试拉断后的样品,放在光学显微镜下观察,放大倍数为 50 倍。

2 结果与讨论

2.1 不同 AHB 含量对 EVA 力学性能的影响

图 3 和图 4 分别给出了不同 AHB 含量对 EVA 断裂伸长率和抗张强度的影响。

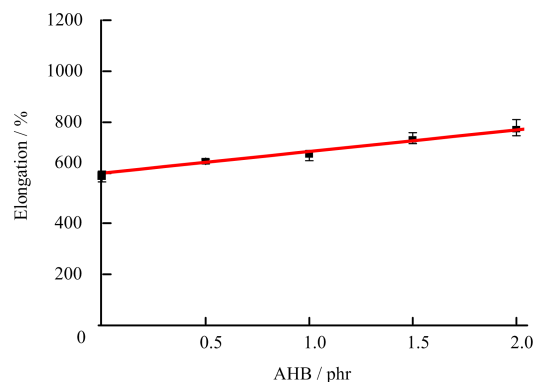


图 3 不同 AHB 含量下 EVA 的断裂伸长率
Fig.3 Elongation of EVA at different content of AHB

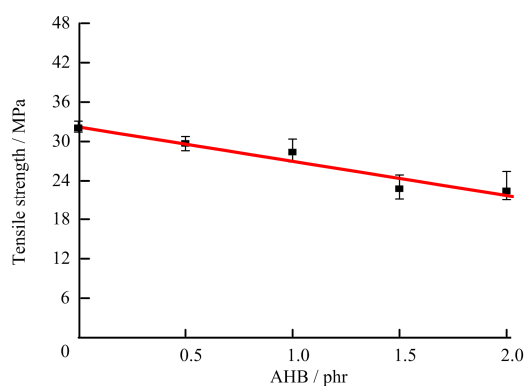


图4 不同 AHB 含量下 EVA 的抗张强度
Fig.4 Tensile strength of EVA with different content of AHB

从图 3 和图 4 中可以看出,随着 AHB 含量的增加,断裂伸长率呈逐渐上升趋势;同时,随着 AHB 含量的增加,抗张强度呈逐渐下降趋势。这是因为 AHB 支链的存在使得原紧密排列的 EVA 主链间距增大,有利于聚合物分子链运动,因此随着 AHB 含量的增加,断裂伸长率上升而抗张强度却下降。

2.2 不同 AHB 含量下 EVA 复合材料的 FTIR 分析

图 5 是不同材料的红外光谱曲线。图 5 中 AHB 的红外曲线显示,在 3450 cm^{-1} 处是酚羟基的伸缩振动吸收峰; 1630 cm^{-1} 可归为二甲苯酮 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动吸收峰; 1600 cm^{-1} 、 1580 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} 和 1446 cm^{-1} 是苯环的骨架振动吸收; 1149 cm^{-1} 和 1127 cm^{-1} 为酯中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收; 911 cm^{-1} 处为端烯 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收特征峰^[16-17]。EVA 的红外曲线中,在 3450 cm^{-1} 处是聚合反应残留的醇羟基的伸缩振动吸收峰; 2925 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 分别对应 $-\text{CH}_2-$ 的对称和非对称伸缩振动吸收峰; 1732 cm^{-1} 为酯 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; 1242 cm^{-1} 和 1013 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; 1462 cm^{-1} 、 1370 cm^{-1} 和 718 cm^{-1} 分别是 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲变形和摇摆变形^[18-19]。

当加入不同份数的 AHB 时,红外曲线上,在 1630 cm^{-1} 处出现一个新的峰可归为 AHB 的 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动吸收峰,其它的峰,诸如苯环等的吸收峰,由于 AHB 的含量较少,这些峰均被 EVA 的峰所覆盖;由于添加的份数越多 AHB 在 EVA 基体中的浓度越高,所以在 1630 cm^{-1} 处峰的强度增强, 1630 cm^{-1} 处峰的出现,同时也证明了 AHB 已分散到 EVA 基材中。

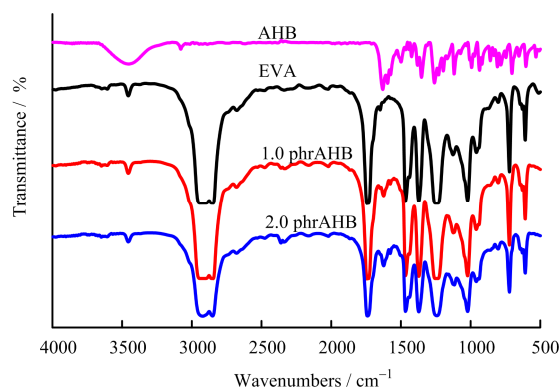


图5 EVA 及其复合材料的红外光谱
Fig.5 FTIR spectra of AHB, EVA and EVA composites

2.3 不同 AHB 含量下 EVA 复合材料的紫外分析

EVA 及其复合材料的紫外吸收谱图见图 6,可以看出复合材料与 EVA 相比较,在 243 nm 、 290 nm 和 325 nm 波长处有明显的强吸收。其中, 325 nm 波长处的吸收是 AHB 分子中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的, 243 nm 和 290 nm 波长处为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的^[20]。紫外吸收的强度随 AHB 的含量上升而增强,可以证明, AHB 可以作为 EVA 的紫外吸收剂。

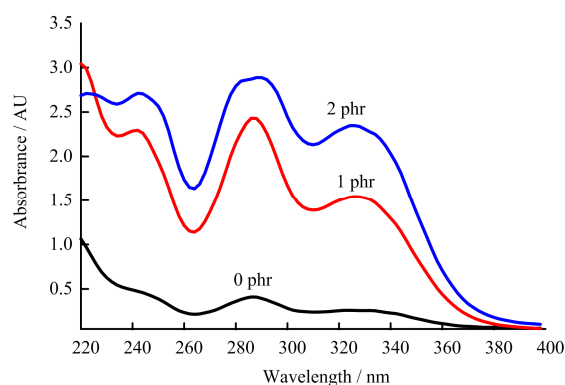


图6 EVA 及其复合材料的紫外光谱
Fig.6 UV spectra of EVA and EVA composites

2.4 不同 AHB 含量对接率的影响

图 7 是不同 AHB 含量在 100 kGy 电子束辐照下的接枝率曲线。从图 7 中看到,接枝率随着 AHB 浓度的上升而上升。这是因为当 AHB 的浓度增加时,其与 EVA 的接触点增加,辐照时接枝反应点增加,所以在 $0-2.0\text{ phr}$ 的含量范围内,接枝率呈上升趋势。图 8 给出了相同 AHB 含量下(1.0 phr),未辐照的样品(0 kGy)和辐照 100 kGy 的样品,经丙酮抽

提 24 h 后的红外光谱图。可以看出辐照 100 kGy 的曲线比 0 kGy 的曲线, 在 1630 cm^{-1} 处多出了新的吸收峰, 该峰可归为 AHB 的 C=O 基团的伸缩振动吸收峰; 它的出现, 证明了接枝的成功。

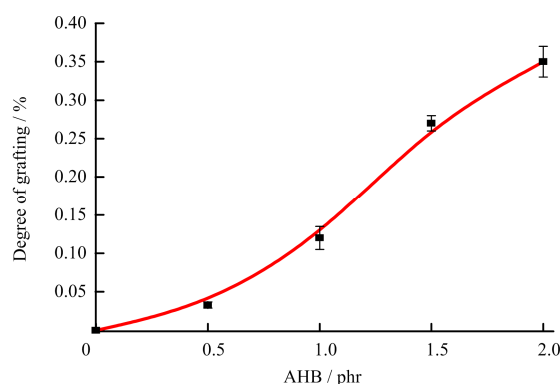


图 7 在 100 kGy 吸收剂量下不同 AHB 含量的接枝率
Fig.7 Effect of AHB content on degree of grafting at 100 kGy absorbed dose

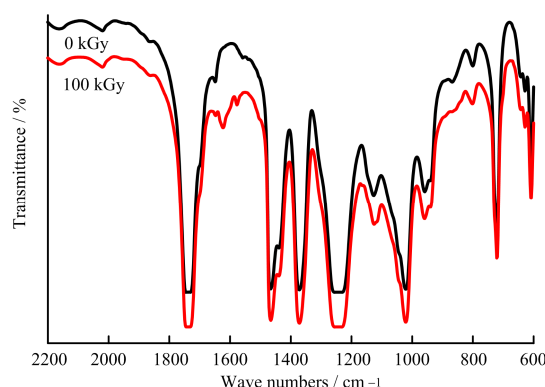


图 8 丙酮抽提 24 h 的红外光谱
Fig.8 FTIR spectra of EVA composites extracted by acetone for 24 h

2.5 紫外光稳定性分析

通过机械性能(断裂伸长率和抗张强度)的变化来评估 EVA 及其与 AHB 复合材料的紫外光稳定性。图 9 是 EVA 及其复合材料在不同紫外光照射时间下的断裂伸长率, 从图 9 中可以看出, EVA 样品在不同紫外光照射下断裂伸长率迅速下降, 在 0 h 到 216 h 断裂伸长率从 588%下降至 58%; 而加入 1.0 份的复合材料, 其断裂伸长率保持基本不变。图 10 给出的是 EVA 及其与 AHB 复合材料在不同紫外光照射时间下的断裂强度, 可以看出 EVA 的抗张强度随紫外光照射时间迅速下降, 从 32.1 MPa 下降

至 3.5 MPa; 而加入 1.0 份的复合材料, 其抗张强度随紫外光照射时间的增加呈略微下降, 从 28.3 MPa 下降至 23.5 MPa。

由于饱和烃不吸收波长大于 250 nm 以上的光, 而具有双键(发色基团)的结构可吸收波长较长的光, 尤其是碳原子与杂原子之间形成的双键, 例如含羰基的化合物可吸收波长大于 290 nm 的光。而波长大于 290 nm 的光可以导致聚合物降解^[21]。当波长为 365 nm 的紫外光照射样品时, 纯 EVA 吸收光能并发生降解反应, 分子链断裂, 在材料受力过程中形成应力缺口, 如图 11(a), 因此导致其断裂伸长率和抗张强度下降; 而添加 AHB 紫外吸收剂的样品, 由于 AHB 吸收了紫外光能, 有效地保护了 EVA 基材, 只有样品表面发生降解, 如图 11(b)所示, 所以紫外光照射对 EVA/AHB 复合材料断裂伸长率和抗张强度的影响不大。

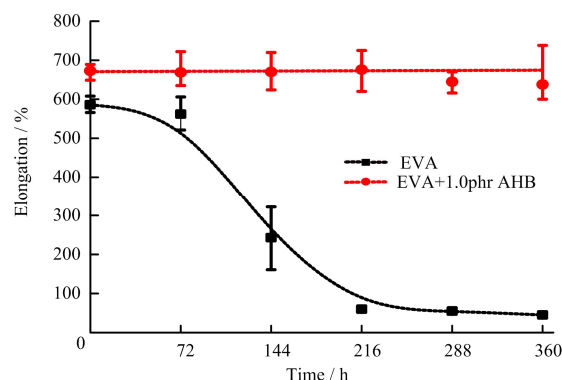


图 9 不同紫外辐照时间下的断裂伸长率
Fig.9 Elongation of EVA and EVA composites at different UV absorbed time points

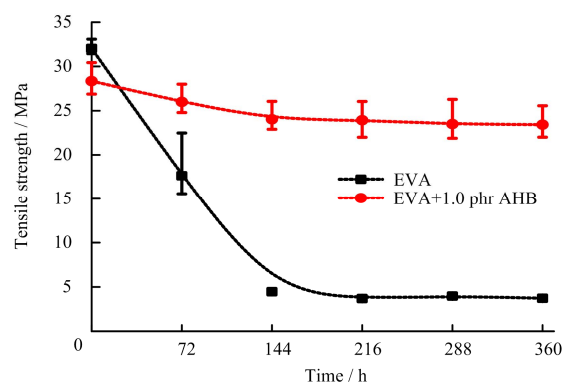


图 10 不同紫外辐照时间下的抗张强度
Fig.10 Tensile strength of EVA and EVA composites at different UV absorbed time points

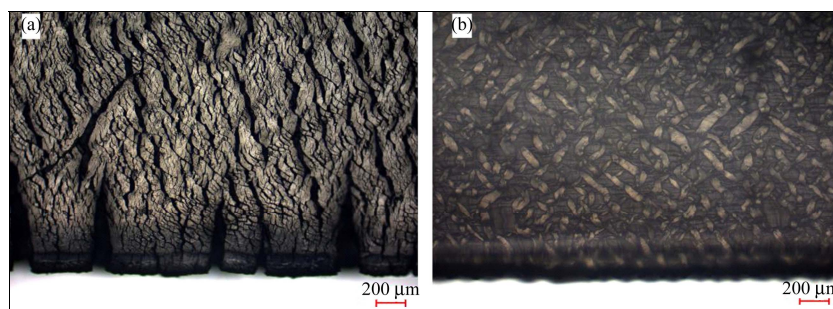


图 11 EVA(a)及其复合材料(b)断裂后的光学照片
Fig.11 Optical images of EVA (a) and EVA composites (b) at UV absorbed time points 288 h after break

3 结论

通过固体辐射接枝法成功地将紫外吸收剂 AHB 接枝到电缆材料 EVA 上，使其永久地固定在材料中。研究了不同紫外吸收剂含量对断裂伸长率和抗张强度的影响，结果表明断裂伸长率随紫外吸收剂含量的上升而上升，同时抗张强度却呈下降趋势；红外光谱分析表明 AHB 成功接枝到 EVA 上；紫外光稳定性分析结果表明，紫外吸收剂 AHB 的加入能很好地保护 EVA 基材。

参考文献

- 1 于淑娟, 郑玉斌, 闫莉, 等. 二苯甲酮类聚乙二醇基水溶型紫外线吸收剂的合成与表征 [J]. 高校化学工程学报, 2007, **21**(5): 891-895.
YU Shujuan, ZHENG Yubin, YAN Li, *et al.* Synthesis and characteristic of water-soluble ultraviolet absorbers containing benzophenone and polyethyleneglycol groups [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, **21**(5): 891-895.
- 2 吕本莲, 马军营, 段文录, 等. 紫外线吸收剂 2, 2, 4-三羟基二苯甲酮的合成 [J]. 精细与专用化学品, 2007, **15**(05): 15-17.
LYU Benlian, MA Junying, DUAN Wenlu, *et al.* Synthesis of ultraviolet absorbent 2, 2, 4-trihydroxybenzophenone [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007, **15**(05): 15-17.
- 3 卢莲英, 汪敦佳, 杨辉. 紫外线吸收剂 4,4-二羟基二苯甲酮的合成 [J]. 化学世界, 2005(07): 428-430.
LU Lianying, WANG Dunjia, YANG Hui. Synthesis of an ultraviolet absorbent 4, 4-dihydroxybenzophenone [J]. Chemistry World, 2005(07): 428-430.
- 4 秦吉喜, 胡志勇, 朱海林, 等. 含二苯甲酮类高分子水溶性紫外线吸收剂的合成与表征 [J]. 应用化工, 2009, **38**(3): 418-420.
QIN Jixi, HU Zhiyong, ZHU Hailin, *et al.* Synthesis and characterization of water-soluble copolymer ultraviolet absorber with group of benzophenone [J]. Applied Chemical Industry, 2009, **38**(3): 418-420.
- 5 刘忠泽. 二苯甲酮系列产品的合成及应用 [J]. 精细化工中间体, 2002, **32**(2): 7-14.
LIU Zhongze. Synthesis and application of benzophenone series [J]. Fine Chemical Intermediates, 2002, **32**(2): 7-14.
- 6 郭振宇, 雷建华, 丁著明. 二苯酮类紫外线吸收剂的研究进展 [J]. 塑料助剂, 2007(5): 8-11.
GUO Zhenyu, LEI Jianhua, DING Zhuming. Advances in research on benzophenones UV absorber [J]. Plastic Additives, 2007(5): 8-11.
- 7 宁培森, 王克昌, 丁著明. 二苯甲酮类紫外线吸收剂的发展趋势 [J]. 塑料助剂, 2008(2): 7-11, 21.
NING Peisen, WANG Kechang, DING Zhuming. The situation and developing trend of benzophenone derivatives ultraviolet absorber [J]. Plastic Additives, 2008(2): 7-11, 21.
- 8 丁著明, 刘丽湘, 周淑静. 紫外线吸收剂的研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2005, **13**(13): 5-10.
DING Zhuming, LIU Lixiang, ZHOU Shujing. Research progress on ultraviolet stabilizers [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2005, **13**(13): 5-10.
- 9 程其时, 马永国. 二苯甲酮类紫外线吸收剂发展趋势 [J]. 中国塑料, 1990, **4**(2): 3-11.
CHENG Qishi, MA Yongguo. The development trend of benzophenone type ultraviolet absorbers [J]. China Plastic, 1990, **4**(2): 3-11.
- 10 刘杰, 周蓉. 防紫外辐射织物防护机理的探讨与研究 [J]. 天津纺织科技, 2009, **41**(4): 22-25.
LIU Jie, ZHOU Rong. Discussion and research on protection mechanism of fabric UV radiation [J]. Tianjin Textile Science & Technology, 2009, **41**(4): 22-25.

- 11 黄方千, 李强林, 杨东洁, 等. 有机紫外线吸收剂研究进展 [J]. 印染, 2011(20): 47-52.
HUANG Fangqian, LI Qianglin, YANG Dongjie, *et al.* Development of organic ultraviolet absorbers [J]. Dyeing & Finishing, 2011(20): 47-52.
- 12 沈华, 郭玉良, 金雅, 等. 反应性紫外线吸收剂研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(18), 1-7.
SHEN Hua, GUO Yuliang, JIN Ya, *et al.* Research progress of reactive UV absorber [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007, 15(18): 1-7.
- 13 赵义, 淡宜. 反应型紫外线吸收剂的制备及高分子化 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 74-77.
ZHAO Yi, DAN Yi. Synthesis of a reactive UV-stabilizer and its application in styrene polymers [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(5): 74-77.
- 14 Boguski J, Przybytniak G, Łyczko K. New monitoring by thermogravimetry for radiation degradation of EVA [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014(100): 49-53.
- 15 Larché J F, Gallot G, Boudiaf-Lomri L, *et al.* Evidence of surface accumulation of fillers during the photo-oxidation of flame retardant ATH filled EVA used for cable applications [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014(103): 63-68.
- 16 安秋风, 路得待, 李明涛. 二苯甲酮类紫外线吸收基聚硅氧烷的合成与表征 [J]. 精细化工, 2005(10): 724-728.
AN Qiufeng, LU Dedai, LI Mingtao. Synthesis and characterization of polysiloxane benzophenone ultraviolet absorption [J]. Fine Chemicals, 2005(10): 724- 728.
- 17 秦吉喜, 胡志勇, 朱海林, 等. 二苯甲酮类高分子水溶性紫外线吸收剂的合成与表征 [J]. 天津化工, 2009, 23(2): 32-33.
QIN Jixi, HU Zhiyong, ZHU Hailin, *et al.* Synthesis and characterization of water-soluble copolymer ultraviolet absorber with group of benzophenone [J]. Tianjin Chemical Industry, 2009, 23(2): 32-33.
- 18 Lei Ye, Yueying Miao, Hong Yan, *et al.* The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013(98): 868-874.
- 19 Thai Hoang, Nguyen Thuy Chinh¹, Nguyen Thi Thu Trang, *et al.* Effects of maleic anhydride grafted ethylene/vinyl acetate copolymer (eva) on the properties of eva/silica nanocomposites [J]. Macromolecular Research, 2013, 21(11): 1210-1217.
- 20 郑春阳, 郑静, 范玲, 等. B-二酮类UV-A紫外线吸收剂的合成 [J]. 化学试剂, 2006, 28(9): 538-540.
ZHENG Chunyang, ZHENG Jing, FAN Ling, *et al.* Synthesis of B-diketone compounds for UV-A ultraviolet absorbent [J]. Chemical Reagent, 2006, 28(9): 538-540.
- 21 周大纲, 谢鹤成. 塑料老化与防老化技术 [M]. 中国轻工业出版社, 1998. Page:108-124.
ZHOU Dagang, XIE Gecheng. Plastic aging and anti-aging technology [M]. China Light Industry Press, 1998: 108-124.

Preparation of the permanent anti-UV-aging ethylene-vinyl acetate copolymer

LI Jianxi ZHANG Cong CHEN Tao LI Linfan LI Jingye

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT 4-Allyloxy-2-hydroxybenzophenone(AHB), the grafting type ultraviolet absorber was blended with EVA by melting extrusion. After mixing, the composites were hot-pressed to sheets with a thickness of 1 mm. And then the sheets were irradiated by electron-beam for 100 kGy at dose rate $4.4 \times 10^5 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$. This study focuses on AHB effects on the mechanical properties according to GB/T 1040-2006, and resistance to ultraviolet aging properties of the cable material by FT-IR and UV. The results showed that the breaking elongation of the material increased from 586% to 772%, while the tensile strength decreased simultaneously, from 32.1 MPa to 22.4 MPa, with the raising of AHB content from 0% to 2%. The performance of EVA with 1 phr ultraviolet absorber is significantly superior to the pristine on the mechanical properties under UV- irradiation at different times.

KEYWORDS Ethylene-vinyl acetate copolymer, 4-Allyloxy-2-hydroxybenzophenone, Ultraviolet absorption, Solid phase graft, Electron beam radiation

CLC TL13