

聚氯乙烯光交联研究 I.

交联剂及光敏剂存在下的交联反应

刘京斌 陆宪良 曹 瑾

(华东化工学院, 上海 200237)

摘要 在以二苯甲酮(BP)为光敏剂, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)为交联剂存在下, 研究了聚氯乙烯的紫外辐射交联过程; 考察了光敏剂和交联剂的用量、光辐照温度、光照时间、光照气氛和增塑剂等因素对交联过程的影响。发现其凝胶产率随辐照时间的延长和交联剂用量的增加而增大, 辐照温度较高、交联剂用量大则交联密度也较大, 增塑剂能促进交联反应的进行。

关键词 聚氯乙烯, 紫外光辐照, 光交联, 交联剂, 光敏剂

Pinner^[1] 提出了加多官能单体于聚氯乙烯中进行高能辐射交联, 有效地降低了辐射交联剂量, 提高了交联效率, 抑制了 PVC 的辐射裂解, 使辐射交联 PVC 方法得以实现工业化。如果能利用紫外光交联 PVC, 将会更具有实用意义。

人们早就进行过紫外光改性聚氯乙烯的研究和利用, 但尚缺乏系统研究。本文主要研究了聚氯乙烯在光敏化剂和交联剂存在下的引发和交联过程, 并探讨了交联理论。

1 实验部分

1.1 试验原料

1.1.1 聚氯乙烯树脂(PVC) 悬浮聚合 PVC 树脂, SG 3 型, $\overline{M}_n = 55013$, $\overline{M}_w = 113817$, 上海天原化工厂生产。

1.1.2 多官能不饱和单体 一缩二乙二醇二丙烯酸酯(DGDA)、二缩三乙二醇二丙烯酸酯(TGDA)、乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA), 华东化工学院应用化学研究所研制。

1.1.3 光敏剂 二苯甲酮(BP), 上海试剂总厂生产, 化学纯, 用前未经提纯。

1.1.4 增塑剂 偏苯三酸三辛酯(TOTM), 上海东方化工厂生产。

1.2 聚氯乙烯试样的制备

聚氯乙烯树脂、多官能不饱和单体、光敏剂、增塑剂和稳定剂等按一定的比例混和均匀, 在 150—160℃ 下用双辊压机混炼, 再用平板硫化机, 160—165℃、100 kg/cm² 下, 压成约 0.3 mm 厚的样片。

1.3 紫外光辐照

在自制的紫外光辐射装置中, 于一定温度下, 氮气或空气中, 辐照试样一定时间。紫外光源为 GGZ 型 1000 W 高压汞灯, 灯与试样距离为 100 mm。

收稿日期: 1991-09-19

1.4 增塑剂和凝胶的提取

被辐照试样剪成细丝,称取 0.5—0.6 g 置于 100 目不锈钢网提篮中,用 Soxhlet 脂肪抽取器,以乙醚(AR)为溶剂,抽取 20 h。抽取后试样于 45℃ 真空干燥器中干燥恒重,从提取前后试样失重,得知增塑剂的抽出率。

对上述被乙醚抽取后的试样,用干燥过的四氢呋喃(THF)(AR)继续抽提 24 h。不溶的残留物干燥称重,则实际凝胶含量为:

$$\text{gel} = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0} \times 100\%$$

其中, w_0 为不锈钢提篮重, w_1 为经乙醚抽取后的试样重, w_2 为最后经四氢呋喃抽取后的残留物重。

1.5 交联密度的测定

用溶胀法测定交联密度 ν 和交联点间的分子量 $\bar{M}_c$ 。样品于丁酮中, 26℃ 下, 溶胀 7 d, 然后, 取出称重, 干燥后再称重, ν 和 $\bar{M}_c$ 可由 Flory-Rehner 方程求得^[2]。该条件下 PVC 与溶剂的作用参数 $\chi = 0.41$ 。

1.6 元素分析

分析干燥凝胶中氯元素的含量, 以决定凝胶中聚氯乙烯的含量。

1.7 溶胶试样分子量

样品用 THF 提取, 然后用甲醇沉淀、洗涤, 再置于 40℃ 下真空干燥, 制得溶胶样品。溶胶样品用重蒸过的 THF 配制 0.2%—0.3% 的 PVC 溶液, 用凝胶色谱仪(GPC)测定其分子量。

1.8 红外光谱测定

在空气和氮气中辐照的试样, 用 ATR 方法测定被辐照样品的红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 交联剂和光敏剂在交联反应中的协同效应

聚氯乙烯中同时混入少量光敏剂和交联剂, 经 UV 辐照后, 其凝胶含量迅速增加, 见图 1。

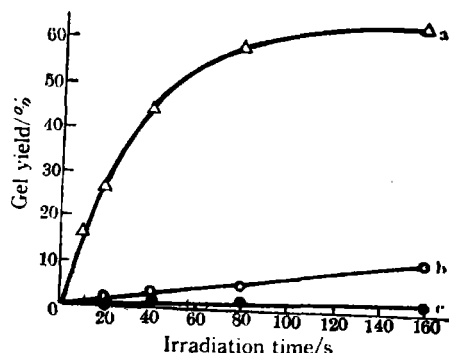


Fig 1. Effect of crosslinking agent and photoinitiator on gel yield
irradiation condition: $125 \pm 5^\circ\text{C}$, N_2
(a) PVC: TMPTMA:BP = 100:10:1
(b) PVC: TMPTMA = 100:10
(c) PVC: BP = 100:1

因为试样中存在光敏剂能极大地增强体系对紫外光的吸收能力, 同时产生更多的活性物质, 引发交联反应。交联剂为活性较大的多官能团不饱和单体, 在引发剂的作用下, 将迅速发生自聚合和与 PVC 大分子链的接枝反应, 有效地抑制了 PVC 的光降解, 使得大分子形成了三维网状的交联体。光敏剂和交联剂分别单独存在时效果不明显(b、c), 但是, 同时使用则会产生协同效应, 效果显著。

图 2 为光敏剂用量对凝胶产率的影响, 由图 2 可见, 本体系光敏剂含量若按 PVC 量计为 1%—2% 较为合适, 能充分地吸收 1000 W 高压汞灯的光能, 引发交联。因为光敏剂在引发交联的同时, 也引发其降解, 所以过多的光敏

剂对 PVC 有害。

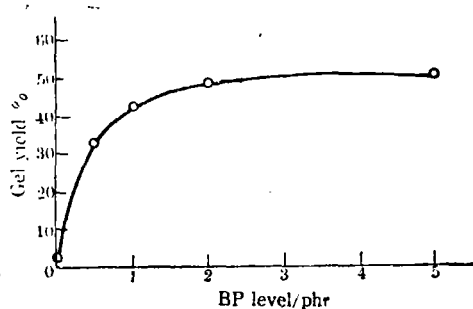


Fig 2. Influence of BP level on gel yield irradiation condition, $125 \pm 5^\circ\text{C}$, N_2 , 40 s

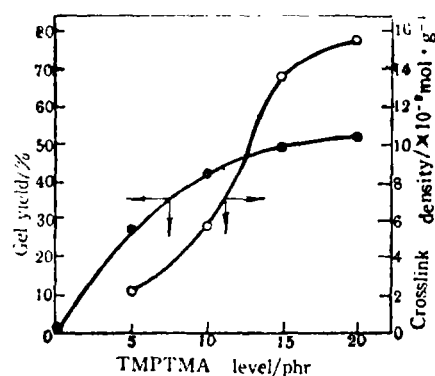


Fig 3. Influence of TMPTMA level on gel yield irradiation condition, $125 \pm 5^\circ\text{C}$, N_2 , 40 s

图3为交联剂用量对凝胶产率的影响, 增加交联剂用量不仅能有效地抑制降解, 提高凝胶产率, 而且能提高交联体的交联密度(见表1)。

Tab 1. Effect of TMPTMA level on crosslink structure

TMPTMA level /phr	gel/%	$\bar{M}_c$	$v(\times 10^{-5})$	PVC content in gel/%
5	38.1	11826	3.5516	72.4
10	35.4	9326	4.5034	/
15	34.2	5674	7.4023	52.3
20	35.7	4819	8.7157	51.6

Irradiation condition, $125 \pm 5^\circ\text{C}$, N_2 PVC:TMPTMA:BP = 100:TMPTMA(phr):1

可以明显地看到, 因交联剂用量不同, 相同凝胶含量试样的交联密度和凝胶中 PVC 的含量则不一样。随着交联剂的增加, 提高了 PVC 与交联剂的接枝共聚, 使得每个 PVC 分子链上有更多的交联剂单体, 这些单体均聚, PVC 分子进入交联网络, 因而交联密度增大。此外, TMPTMA 也是一种增塑剂, 能促进分子的运动, 提高交联速率; 但 TMPTMA 浓度太大, 凝胶产率不会更大(见图3), 故应选择适当的交联剂用量。

2.2 不同类型交联剂的交联反应

三官能不饱和单体比二官能单体有更大的反应活性(见图4) PVC:交联剂:BP = 100:10:1。TMPTA 与 TMPTMA 也有差别, 由于 TMPTA 活性更大^[3], 因而 TMPTA 消耗速度快, 致使 20 s 后凝胶含量增加不大, 相反地, TMPTMA 活性稍低, 消耗速度慢, 有更多的单体与 PVC 分子结合, 交联结构中有更多的 PVC 大分子, 其凝胶产率较高, 故而本实验主要选用 TMPTMA 为交联剂。

2.3 温度对凝胶生成影响

图5表示随着辐照温度增加, 其凝胶含量增大, PVC:TMPTMA:BP = 100:10:1。因为温度使其相态发生变化, 增加了高分子链段和链分子的运动以及交联分子在链间的运动, 使交联剂有更多的机会把大分子连接起来, 因此凝胶含量增加。

另外, 在较高的温度, 130°C 下, 经光照后, 每个三官能单体内有更多的不饱和双键参加了

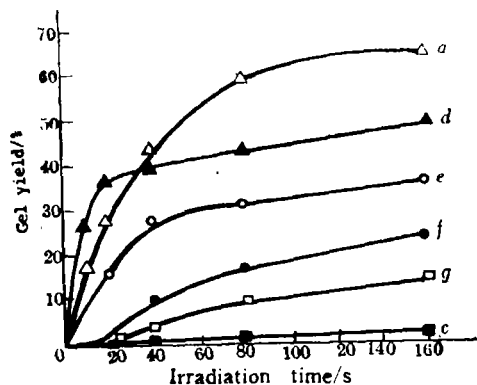


Fig 4. Effect of different crosslinking agent on gel yield (a) TMPTMA (c) no (d) TMPTA (e) EGDA (f) DGDA

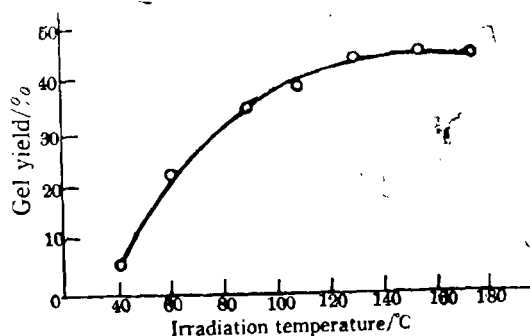
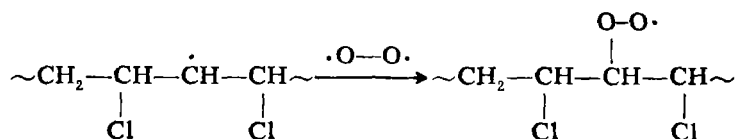
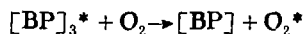


Fig 5. Influence of irradiation temperature on gel yield (PVC+BP+TMPTMA, N₂, 40 s)

反应, 参与交联网络的形成, 提高了交联密度, $\bar{M}_c = 9326$, 凝胶含量 35.4%; 而 60°C 下光照, $\bar{M}_c = 11433$, 凝胶含量 36.5%。并且高温会使 PVC 更易降解, 所以必须选择适当的温度。

2.4 气氛的影响

在空气和氮气的气氛中, 光交联反应的凝胶产率如图 6 所示。由于空气中氧的存在, 一方面, 通过淬灭三线态光敏剂, 降低光敏剂的引发速率^[4]; 另一方面氧分子与大分子自由基作用, 发生与 PVC 交联反应相竞争的氧化降解反应。



Ranby 和 Rabek 等^[5]用 ESR 研究了 PVC 光氧化机理, 发现有过氧自由基($\text{ROO}\cdot$)的存在。氧化反应受到氧的浓度、氧向膜中扩散的速度等因素所控制, 如果辐照时间短, 则影响会很小。图 7 为试样在两种气氛中辐照 40 s 后, 被辐照表面的 ATR 谱, 没有十分明显的过氧峰和区别, 因此, 在短时间内氧的影响可忽略。

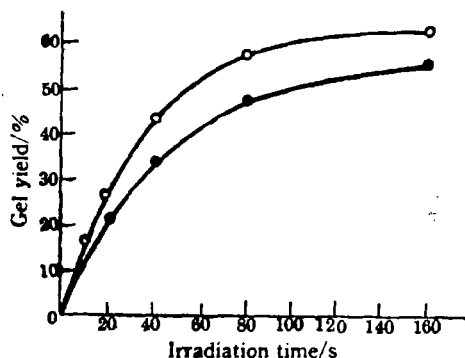


Fig 6. Influence of irradiation atmosphere on gel yield (PVC+TMPTMA+BP, 125±5°C) (○) N₂ (●) air

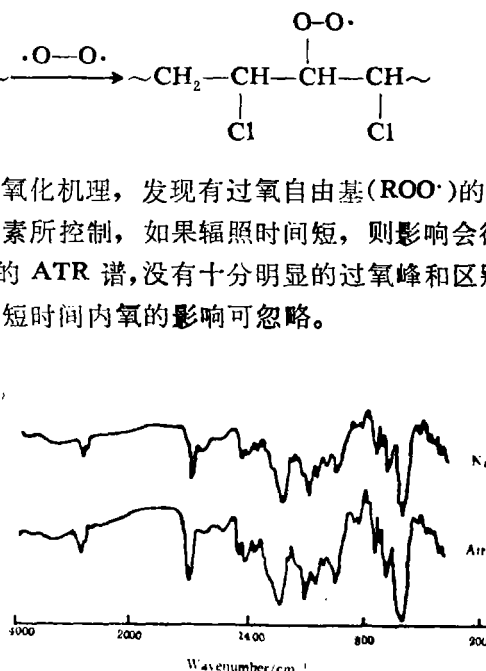


Fig 7. Infrared spectrogram of irradiated surface radiation condition: 125±5°C, 40 s

2.5 增塑剂的影响

试样经乙醚抽提后有 92% 以上的增塑剂可被抽提出, 仅有极少量的增塑剂存在于凝胶中, 它们有可能因光敏剂的抽氢而结合在凝胶中。在紫外光辐照反应中增塑剂则起较大的作用, 如图 8 所示。增加增塑剂不仅能提高凝胶产率, 而且, 还能减慢光对 PVC 脱 HCl 着色反应, 不含 TOTM 试样辐照 20 s 已开始着色。增塑剂的存在会降低试样的玻璃化温度、增加高分子链的流动性、高分子与交联剂相接触的机会, 从而增进了交联反应、抑制了脱 HCl 的降解反应。另外, 由于芳香族增塑剂的共轭性, 对 $\lambda < 270 \text{ nm}$ 的光有一定的吸收, 这些光对 PVC 交联有一定贡献, 但它们的有害性更大^[6], 更易导致 PVC 降解。增塑剂在此除了加速分子运动外, 还能起到“滤去”有害光的光稳定作用。

2.6 试样的厚度和交联深度

由于紫外光比高能射线(电子束、 γ 射线)的能量低得多, 因此其穿透能力相当弱, 其降解也仅在表层 0.2 mm 内, 如果 PVC 中加入光敏剂和交联剂, 则“透过”的深度会有所增加, 图 9 所示几种厚度的试样, 虽然不透明, 但随着辐照时间的延长, 交联反应向更深处进行。较厚的试样每 0.4 mm 切开, 在 0.4、0.8 和 1.2 mm 深度处的凝胶含量分别为 58.0%、47.1% 和 34.5%, 可见交联反应已达到一定的深度。

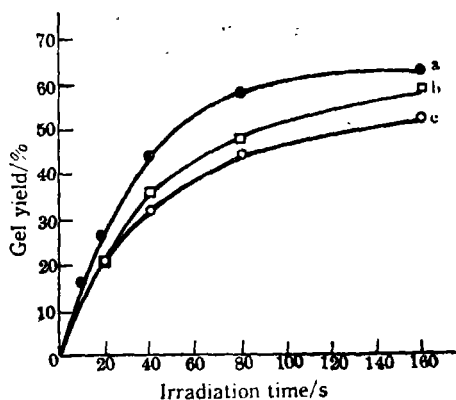


Fig 8. Influence of TOTM level on gel yield
irradiation condition, $125 \pm 5^\circ\text{C}$ N_2
(a) 30 phr TOTM
(b) 15 phr TOTM (c) no TOTM

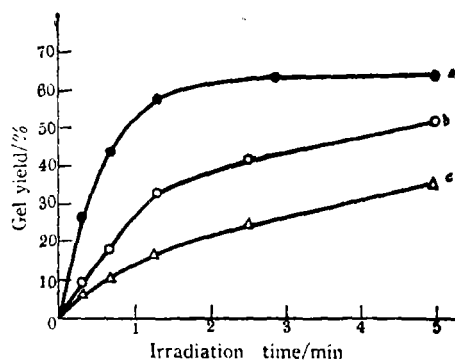


Fig 9. Effect of sample thickness irradiation
condition, $125 \pm 5^\circ\text{C}$ N_2 thickness
(a) 0.30 mm (b) 0.75 mm (c) 1.25 mm

2.7 溶胶的分子量

表 2 为交联后溶胶分子量的变化, 随着辐照时间延长, 溶胶分子量下降, 与高能辐射交联溶胶分子量随剂量变化一致, 这可能是由于无规交联的等几率性, 溶胶中链长较长的分子先进入凝胶的结果。分子量分布没有明显变宽, 说明光交联时光降解是很弱的, 这是优于高能辐射交联之处。

2.8 PVC 光引发交联机理

引发过程: 二苯甲酮的紫外吸收主要在 $254 \text{ nm}(\pi \rightarrow \pi^*)$ 和 $340 \text{ nm}(n \rightarrow \pi^*)$, 由于 $n \rightarrow \pi^*$ 的能级差较小, 单线态寿命较长, 因而三线态易生成且稳定。所以, 虽然二苯甲酮 254 nm 的吸收系数比 340 nm 的大, 但是 340 nm 吸收对光化反应的贡献也是很大的^[7]。对 PVC, 254 nm 有利于脱 HCl, 因此 340 nm 光在 PVC 引发交联中更是重要。

被激发的三线态二苯甲酮抽氢生成引发反应的自由基, 可以抽氢生成 TMPTMA 自由基或

Tab 2. Molar mass data for THF soluble fraction

Irradiation time/s	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
0	55000	11400	2.07
20	52100	10100	1.94
40	42600	88200	2.07
160	40700	85200	2.09

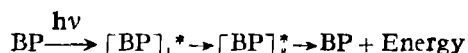
Irradiation condition: $125 \pm 5^\circ\text{C}$, N_2 PVC: TMPTMA: BP = 100:10:1

PVC 烯丙基自由基, 或抽氢生成烷基自由基, 对 PVC 分子抽氢更为重要。

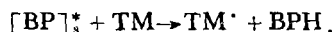
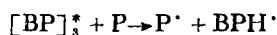
交联过程: 引发自由基中, 烷基自由基有更高的活性, 更易与交联剂单体双键加合, 进行接枝和聚合反应。由于单体有较高的活性, 因此随着反应的进行, 接枝链的结合, 交联网络逐步形成, 网络中 PVC 分子的含量逐渐增加。与此同时, 大分子链自由基的化合, 二苯甲基羰基与烷基、烯丙基自由基的化合, 体系中自由基数量减少, 速度减慢至链终止。通过进一步的辐射, 虽有交联反应, 但由于单体的消耗, 以脱 HCl 链断裂的降解反应为主。

由此, 推论反应式可表示如下:

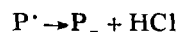
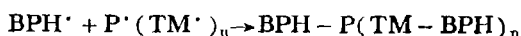
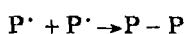
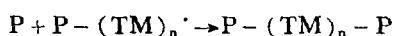
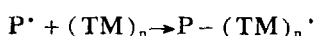
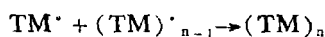
光激发:



链引发:



交联、链终止和降解:



其中, P^* 为 PVC 大分子自由基, TM^* 为 TMPTMA 单体自由基。

由于交联反应比较复杂, PVC 又易降解, 更增加了其复杂性。由其推得的机理可见, PVC 中光敏剂和交联剂的协同作用, 使紫外光交联 PVC 成为可能。如果两大分子与交联剂相结合则交联网络形成。由上推得的反应式可见交联反应大多为 PVC 与交联剂接枝化合, 因而交联剂与 PVC 的接枝反应在交联过程中起着相当大的作用。

3 结 论

混入光敏剂和交联剂的聚氯乙烯所发生的紫外光辐射交联, 由于光敏剂和交联剂的协同效应, 提高了交联速率和增加了交联深度, 且有效地抑制了光致 PVC 降解。增加交联剂的用量, 适当提高温度和延长辐照时间, 可以提高凝胶产率, 并且能改变其交联结构。增塑剂能有效地促进交联反应。

参 考 文 献

- 1 Pinner S H. Nature, 1959, 183: 1108
- 2 Flory P J, Renher J. J. Chem. Phys., 1943, 11: 527
- 3 Roffey C G; 黄毓礼等译. 光聚合高分子材料及应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1990
- 4 Hanrahan M J. RedTech, 1990. Report: 14
- 5 Ranby B, Rabek J F, Canback G. J. Makromol. Sci. Chem., 1978, 12: 587
- 6 Verdu V. J. Makromol. Sci. Chem., 1978, 121: 551
- 7 Charlesby A. Grace C S etc.. Proc. Royal. Soc. Landon, Ser. A, 1962, 268: 205

STUDY ON PHOTOCROSSLINKING OF POLYVINYL CHLORIDE (PVC) I. THE CROSSLINKING REACTION OF PVC WITH PHOTOINITIATOR AND CROSSLINKING AGENT

Liu Jingbin Lu Xianliang Cao Jin

(East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237)

ABSTRACT The photocrosslinking of PVC with benzophenone as photoinitiator and trimethylolpropanetrimethacrylate (TMPTMA) as crosslinking agent has been examined. Various factors affecting the crosslinking process (the concentration of photoinitiator and crosslinking agent, irradiation temperature and time, atmosphere, plasticizer) were investigated. Gel yield increased with increased irradiation time and TMPTMA content. Crosslink density increased at higher irradiation temperature and TMPTMA content. The rates of PVC crosslinking reaction were enhanced with the plasticizer.

KEYWORDS Polyvinyl chloride, UV-irradiation, Photocrosslinking,
Photoinitiator, Crosslinking agent