

用红外光谱法研究聚氯乙烯的增塑机理

张美珍 王桂花

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 傅立叶变换红外光谱法用于探测增塑聚氯乙烯(PVC)的构象和结晶的变化。研究中采用的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和癸二酸二辛酯(DOS)。用差谱技术在除去增塑剂对总的红外光谱的贡献后,研究在 $600 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内由 PVC 增塑作用引起的构象变化。将增塑的 PVC 与未增塑的 PVC 光谱进行比较,结果发现增塑 PVC 的光谱中某些 C—Cl 伸缩振动光谱带有明显的位移,这个结论突出了增塑 PVC 的构象变化,这种变化取决于增塑剂的用量和种类。通过 1426 cm^{-1} (TTTT 构象、结晶)和 1434 cm^{-1} (无定形)吸收带的吸收度比值,研究了由 PVC 增塑作用引起的结晶变化,比值的大小与增塑剂的用量和增塑 PVC 的存放时间有关。根据构象和结晶度的变化可以确定增塑剂的增塑效果,为选择增塑剂提供了理论依据。

关键词: 聚氯乙烯; 增塑剂; 红外光谱

中图分类号: TQ 326.4

聚氯乙烯(PVC)在增塑剂的作用下,由硬质材料逐渐变成软质橡胶材料。虽然这是众所周知的事实,但其机理还不是很清楚,通常认为是溶剂化作用的结果。文献报道^[1,2]由红外光谱研究表明碳氯伸缩振动对 PVC 的构象变化是敏感的,由于增塑的结果使其发生向低频位移。本文利用红外光谱法探讨常用的三种增塑剂在常温下对 PVC 的增塑作用机理以及差别,为选择增塑剂提供理论依据。

1 实验

1.1 样品来源和制备

PVC, SG-4 型,北京化工二厂;增塑剂 DOP、DBP 和 DOS, 工业品,北京化工三厂。

将加有不同比例增塑剂的 PVC 溶于四氢呋喃(THF)中,然后滴在载玻片上形成液膜,在空气中挥发 THF 后形成薄膜,在 60°C 下真空干燥。由于 DOP、DBP 及 THF 在 1065 cm^{-1} 附近处均有吸收峰存在,故增塑 PVC 膜要干燥至 1065 cm^{-1} 处的峰强度不再变化时为止^[1,2]。膜厚控制在 $50 \mu\text{m}$ 左右。

1.2 仪器

美国 Nicolet 5DXC 型 FT-IR 光谱仪,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 30。

1.3 差示技术

用红外光谱仪测含增塑剂各为 30% (质量分

数,下同)的 PVC 红外光谱图和增塑剂的红外光谱图。然后用增塑后的 PVC 红外光谱差示掉增塑剂的红外光谱。各种增塑剂的特征谱带为:DOP 1600 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} ; DBP 1600 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} ; DOS 1462 cm^{-1} 。

将上述谱带减至基线,得到一组差谱。由于 C=O 和 C—Cl 键之间的相互作用,故 C=O 谱带不能全扣除。

1.4 加热跟踪技术

将增塑 PVC 膜夹在可变温度池的二块 KBr 盐片之间,测量 PVC 膜在加热过程中的光谱变化,温度从 50°C 升至 120°C ,间隔 20°C 、 30°C 测定一次光谱,然后减去相应的增塑剂光谱,得到 3 组不同温度下的 PVC 差谱。

2 结果与讨论

PVC 的红外光谱在 $700 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 区域有 3 条 C—Cl 伸缩振动谱带,分别对应于 PVC 分子链的构象^[1,3], 613 cm^{-1} 为 TT 构象, 639 cm^{-1} 为 TTTT 构象, 695 cm^{-1} 为 TGTG 构象(G 为左右式构象, T 为反式构象)。增塑 PVC 由于增塑剂的作用,其构象将发生变化。

2.1 增塑 PVC 的结构与红外光谱谱频的关系

2.1.1 常温下的关系 由增塑 PVC 光谱图差示掉增塑剂光谱图后得到 C—Cl 伸缩振动谱带(表 1)。

由表 1 可见,增塑后 PVC 的 C—Cl 谱频发生了

表1 增塑 PVC 的 C—Cl 区间谱频的变化
Table 1 The changes of spectra in C—Cl region in plasticized PVC

样品	/cm ⁻¹		
	TGTG	TTTT	TT
PVC	694.46	636.89	613.19
PVC/DOP	693.39	637.21	612.72
PVC/DBP	691.53	636.0	614.07
PVC/DOS	693.79	637.09	614.13

$m(\text{DOP}) = m(\text{PVC}) = 30/100$

位移,其 694.46 cm⁻¹向低频位移的大小次序为:(PVC/DBP) > (PVC/DOP) > (PVC/DOS)。

谱带位移可以表征塑化程度,位移越大,说明 PVC 与增塑剂的相容性越好。谱频向低频位移的原因是由于 PVC 中的 C—Cl 基团与增塑剂的极性基团相互作用,降低了 C—Cl 键的键力常数。这也可以从溶解度参数()等加以解释,本实验中增塑剂相当于溶剂,PVC 相当于溶质。 $\chi_{\text{PVC}} = (19.44 \sim 19.85) \times 10^3 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$; $\chi_{\text{DOP}} = (18.26 \sim 18.38) \times 10^3 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$; $\chi_{\text{DBP}} = (19.76 \sim 19.39) \times 10^3 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$; $\chi_{\text{DOS}} = (17.00 \sim 17.04) \times 10^3 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。由值比较,PVC 与 DBP 最接近,而与 DOS 相差最远,这与谱频位移的次序相符,由此可见在常温下 DBP 对 PVC 的增塑效果最好,DOS 最差。

2.1.2 加热过程中的关系 增塑剂含量均为 30% 的 PVC 膜在加热池中加热跟踪,得到 3 组差示掉增塑剂后的谱图,根据差示图,绘出了 TGTG 构象的 C—Cl 谱频与温度的关系曲线(见图 1)。从图 1 可见,三种增塑 PVC 在受热状态下,其 PVC 的构象变

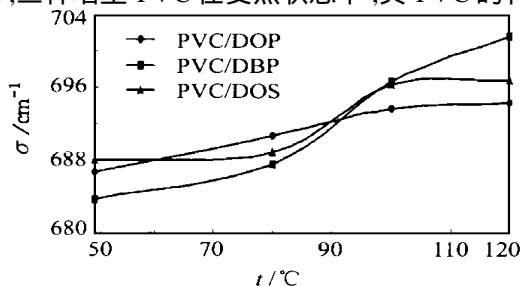


图1 增塑 PVC 中反映 TGTG 谱带的位移与温度的关系曲线

Fig. 1 The dependence of shifts of reflecting TGTG bands on temperature in plasticized PVC with different plasticizers

化规律相同,即随温度上升,归属 TGTG 构象的谱频发生向高频位移的现象,这是由于增塑 PVC 内的非晶区随温度上升重新排列成为较高能级的结构^[1]。从频率值看,DOP 增塑的 PVC 向高频位移的幅度最小,而 DBP 增塑的 PVC 在 100 °C 以后向高频位移的幅度最大,即在高温下 DOP 增塑的 PVC 稳定构象相对最高,而 DBP 增塑的 PVC 最低,这与常温下测得的结果恰好相反。由于 DBP 在高温下的挥发性和油抽出性较大,使其与 PVC 的相容性明显下降。这就从稳定构象的变化解释了国内普遍使用 DOP 作为增塑剂,而不是 DBP 的原因。

2.2 增塑剂用量对 PVC 微观结构的影响

2.2.1 对构象的影响 将不同用量的 DOP 增塑 PVC 后测得的红外谱图差示掉 DOP 谱图后得到 PVC 谱图,根据谱频位移绘制了一条 DOP 含量与 PVC 构象变化的关系曲线(见图 2)。由图 2 可知,随 DOP 含量的上升,归属 TGTG 构象的谱频向低频位移,使结构更趋稳定^[1,3]。

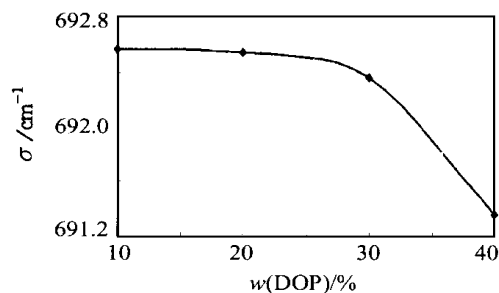


图2 DOP 含量对 PVC 的 TGTG 谱带位移的影响

Fig. 2 The effect of the DOP content on shifts of reflecting TGTG bands in plasticized PVC

2.2.2 对结晶度的影响 工业上通用的 PVC 为无定型聚合物,结晶度只有 5% 左右。PVC 红外谱图中,1427 cm⁻¹和 1435 cm⁻¹为亚甲基的变形振动,1427 cm⁻¹表征结晶谱带,同时也表征 PVC 的全反式 TTTT 构象,而 1435 cm⁻¹为非晶谱带^[1,2]。用吸光度(A)之比表征相对结晶含量或 TTTT 全反式结构的相对含量。

根据不同 DOP 用量和增塑 PVC 存放时间长短,分别计算差谱的 A_{1427}/A_{1435} 比值,将结果列于表 2、3。

由表 2 可见,随 DOP 用量的上升, A_{1427}/A_{1435} 的比值上升;由表 3 可见,延长存放时间,亦能使其

表 2 DOP 含量对增塑 PVC 的 A_{1427}/A_{1435} 比值的影响Table 2 The effect of DOP content on the ratio of A_{1427} to A_{1435} in plasticized PVC

w (DOP)	A_{1427}/A_{1435}
0	1.14
0.1	1.26
0.2	1.27
0.3	1.27
0.4	1.28

注: A_{1427} 为结晶谱带的吸光度, A_{1435} 为非结晶谱带的吸光度表 3 DOP 增塑 PVC 存放时间对 A_{1427}/A_{1435} 比值的影响Table 3 The effect of storing time on the ratio of A_{1427} to A_{1435} for plasticized PVC

存放时间 / h	A_{1427}/A_{1435}
72	1.24
192	1.40
576	1.47

* $m(\text{DOP})/m(\text{PVC}) = 30/100$

比值上升。这是由于增塑剂减少了 PVC 分子间的作用力,特别是增塑时间的延长有利于 PVC 链段的充分运动,使其向稳定构象转变,即全反式 TTTT 构象增加,有助于无定型区形成局部结晶,而增塑剂往往在无定型区间起作用,对原结晶区影响很小^[1,2],故增塑的结果提高了 PVC 的结晶度,使增塑 PVC 有可能形成类似于网络结构^[1],其结晶部分为结点,这就解释了增塑剂能对 PVC 起增韧作用的原因。

参 考 文 献

- [1] Theodorou M, Jasse B. Fourier-transform infrared study of conformational changes in plasticized poly (vinyl chloride). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1983, 21: 2263 ~ 2274
- [2] Tabb D L, Koenig J L. Fourier-transform infrared study of plasticized and unplasticized poly (vinyl chloride). *Macromolecules*, 1975(8): 929 ~ 934
- [3] 沈德言. 红外光谱在分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982. 290

Study of the mechanism in plasticized PVC with infrared spectrography

ZHANG Mei-zhen WANG Gui-hua

(College of materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used for studying conformational and crystal change in plasticized poly (vinyl chloride) (PVC). Three plasticizers were used: namely dioctyl phthalate (DOP), di-n-butyl phthalate (DBP) and di(-2-ethyl-hexyl) sebacate (DOS). The conformational change induced by plasticization of PVC was studied in the $600 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ range after eliminating the plasticizer contribution to the total spectrum with subtraction technique. It is found that the wave-number shifts of some (C-Cl) stretching vibration are evident in plasticized PVC in comparison with unplasticized sample. The result emphasizes conformational change in plasticized PVC. This change depends on the amount and kinds of plasticizers used. The crystal change induced by plasticization of PVC was investigated by the ratio change of the absorption at the 1426 cm^{-1} (TTTT, crystal) and 1434 cm^{-1} (amorphous) bands. This change depends upon the amount of plasticizer used and also storage time of plasticized PVC. The plasticizing effect of plasticizers may be specified according to the conformational structure and the crystal change. Thus, they provide a FT-IR, TTTT theoretical basis for selecting plasticizers.

Key words: PVC; plasticizer; infrared spectrography (IR)