

文章编号:1673-2812(2019)06-0928-06

## 聚乙烯醇缩丁醛的热氧老化机理

钟建永,李志辉,丁玲,梁梨花,邹友思

(厦门大学材料学院,福建 厦门 361005)

**【摘要】** 对聚乙烯醇缩丁醛(PVB)进行热氧老化试验,采用三种表征方法,从化学结构变化的角度对PVB的热氧老化机理进行研究。研究表明:PVB的抗热氧老化性能较差,其羟基、羰基、缩丁醛基均对热敏感。老化前期PVB主要发生降解,首先是在热的作用下,羟基氧化、酯基分解、缩醛环受热开环生成烷氧自由基,然后生成酮、醛,生成的自由基可以诱导分子链断裂并夺取PVB中活泼的氢原子进而又生成自由基。老化后期PVB老化反应以交联为主。热氧老化1d即生成醛,羟基、酯羰基开始减少,老化2d生成酮,缩醛环老化6d急剧减少,在长达30d的热氧老化过程中未产生烯烃。以羰基相对甲基伸缩振动峰的吸光度 $A_{1732}/A_{1378}$ 来表征PVB的老化程度,建立了本实验条件下的热氧老化方程。

**【关键词】** 聚乙烯醇缩丁醛(PVB); 热氧老化; 老化机理;  $^1\text{H-NMR}$ ; FTIR

中图分类号:O631

文献标识码:A

DOI:10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2019.06.013

## Study on Thermo-oxidative Aging Mechanism of Polyvinyl Butyral

ZHONG Jianyong, LI Zhihui, DING Ling, LIANG Lihua, ZOU Yousi

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**【Abstract】** Thermo-oxidative(TO) aging test for polyvinyl butyral (PVB) was carried out. Chemical structure changes of PVB in the TO aging process were studied by means of three characterizations:  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR and UV-Vis. TO aging mechanism of PVB was discussed. The results showed that PVB had poor anti-TO aging performance and the hydroxyl, carbonyl and butyral group of its three functional groups were sensitive to heat. In the early stage of aging, PVB was mainly degraded. Firstly, under the effect of heat, hydroxyls were oxidized and ester groups were decomposed. Then acetal rings were opened. The three reactions produced alkoxy radicals and then ketones and aldehydes in further aging process. Alkoxy radicals induced molecular chains rupture. They could also capture active hydrogen atoms in PVB and then produced radicals again. In the later stage of aging, aging reaction of PVB was mainly crosslinking. At 1 d after TO aging, aldehydes were produced. Hydroxyls and ester carbonyls began to decrease. At 2 d after TO aging, ketones were produced. At 6 d after TO aging, acetal rings sharply decreased. During 30 d after TO aging, no olefins were produced. The degree of aging was characterized by the ratio of the absorbance of the carbonyl to that of the methyl,  $A_{1732}/A_{1378}$ . The TO aging equation was established under the experimental conditions.

**【Key words】** polyvinyl butyral (PVB); thermo-oxidative (TO) aging; aging mechanism;  $^1\text{H-NMR}$ ; FTIR

收稿日期:2017-12-27;修订日期:2018-03-26

作者简介:钟建永(1993-),硕士研究生,主要从事聚乙烯醇缩丁醛老化方面的研究。E-mail:691337275@qq.com。

通讯作者:邹友思,教授,E-mail:yszou@xmu.edu.cn。

## 1 引言

聚乙烯醇缩丁醛(polyvinyl butyral, PVB)是一种热塑性树脂,具有一定的化学稳定性,良好的透明度,耐热、耐寒、耐光、耐水。成膜性能优异,具有很高的拉伸强度和抗冲击强度,与各种材料都有良好的粘结力,广泛应用于安全玻璃、涂料、粘合剂和工程塑料等领域<sup>[1-2]</sup>,特别是以 PVB 树脂为原料制得的 PVB 中间膜大量用于飞机、汽车安全玻璃和建筑幕墙玻璃<sup>[3]</sup>。

PVB 树脂由聚乙烯醇(PVA)和正丁醛缩合得到<sup>[4]</sup>,其中 PVA 由聚醋酸乙烯酯(PVAc)醇解得到,这两种反应均不能反应完全,故 PVB 分子中含有缩丁醛基、醇羟基以及醋酸乙烯酯基三种官能团<sup>[5-6]</sup>。醇羟基和 PVAc 受热都不稳定,-OH 在空气中受热易被氧化,-COO-由于是弱键受热易分解生成自由基,从而引发 PVB 的老化反应。PVB 膜需在较高温度(150~200℃)下加工生产,而 PVB 树脂的分解温度又较低(230℃),所以热氧老化对 PVB 膜的影响较大,受其影响会出现发黏、发黄和硬化等老化行为<sup>[7]</sup>,并散发出难闻气味,膜的透明度变小、性能降低。同时 PVB 膜用作安全玻璃中间膜后受到紫外光的辐射也会加速老化,从而降低使用寿命<sup>[8]</sup>。

研究 PVB 的老化机理,从根本上了解 PVB 的老化过程,有助于开发新型防老化技术,提高材料的耐老化性,延长其使用寿命,具有重要的意义。目前,国内外对 PVB 的老化研究很少,且主要集中于老化对力学性能的影响。本研究使用建筑玻璃幕墙 PVB 中间膜(不含增塑剂)作为研究对象,对试样进行热氧老化处理,通过核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FIR)、紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)三种表征方法,从化学结构变化的角度对 PVB 的热氧老化机理进行深入研究。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

PVB 中间膜,膜厚约 0.9mm;甲醇,分析纯;氘代三氯甲烷(CDCl<sub>3</sub>)(D>99.8%,TMS:0.03%)。

### 2.2 实验设备和仪器

Nicolet Avatar iS10 型 FTIR;Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振波谱仪;UV-2500 型 UV-Vis;DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱;GQ70E 型红外线快速干燥器;BT25S 型电子天平。

### 2.3 老化实验

根据国家标准 GB/T 3512-2001<sup>[9]</sup>(热空气加速老化和耐热试验标准),将 PVB 中间膜置于电热恒温鼓风干燥箱中进行热氧老化实验,老化温度为 120℃,老化不同时间后进行表征。

### 2.4 测试与表征

对不同老化时间的试样进行<sup>1</sup>H-NMR 测试,溶剂为氘代三氯甲烷,内标为四甲基硅烷。

对不同老化时间的试样表面进行 FTIR 测试,扫描范围为 525~4000cm<sup>-1</sup>。

称取 10mg 不同老化时间的试样溶于 10mL 甲醇中,测试试样的 UV-Vis。

## 3 结果与讨论

### 3.1 <sup>1</sup>H-NMR 表征

图 1 为 PVB 的化学结构及<sup>1</sup>H-NMR 图谱。对图谱的化学位移进行归属: $\delta=0.00$  处为内标 TMS 的特征峰, $\delta=7.28$  处为溶剂 CDCl<sub>3</sub> 的特征峰, $\delta=0.90$  处为缩丁醛基末端甲基质子, $\delta=1.27$ 、 $\delta=1.40$ 、 $\delta=1.60$  处为 PVB 分子所有亚甲基质子,其中  $\delta=1.27$ 、 $\delta=1.40$  处为缩醛侧基上的亚甲基质子峰, $\delta=1.60$  处为 PVB 主链上的亚甲基质子, $\delta=2.30$  处为酯羰基的  $\alpha$ -H 峰, $\delta=4.45\sim 3.60$  处为 PVB 主链上的次甲基质子和醇羟基质子峰, $\delta=4.90\sim 4.45$  处为缩醛环中(O-CH-O)的质子峰<sup>[5,10]</sup>。

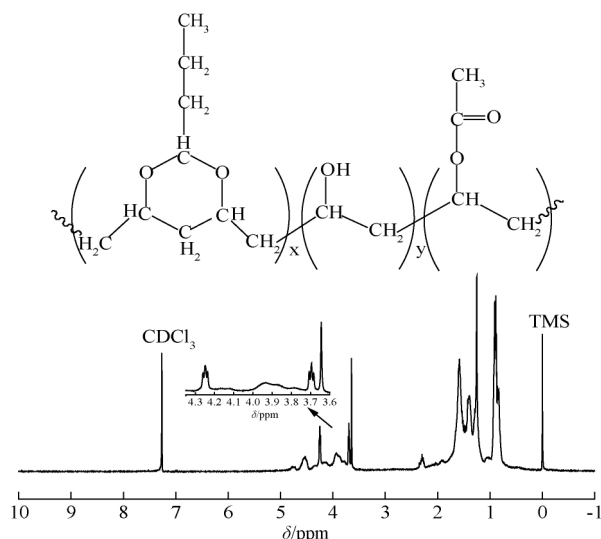


图 1 PVB 的化学结构及<sup>1</sup>H-NMR 图谱

Fig.1 Chemical structure and <sup>1</sup>H-NMR spectrum for PVB (without aging)

图 2(a)为热氧老化过程 PVB 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图变化图,图 2(b)~(d)为其局部放大图。如图 2(b)所示,热氧老化仅 1d,即出现  $\delta=9.78$  处的醛氢峰,证明老

化过程中生成了醛。从图 2(c)可以看出,  $\delta = 4.45 \sim 3.60$  处的醇羟基质子峰随热氧老化时间的延长而减弱, 老化 1d 峰就开始减弱, 说明醇羟基对热敏感。老化过程为羟基首先在热和氧的作用下发生氧化, 生成烷氧自由基, 一部分烷氧自由基发生  $\beta$ -断裂生成酮, 另一部分自由基诱导分子链发生  $\beta$ -断裂生成醛(如图 2(b), 在  $\delta = 9.78$  处出现醛氢峰), 使得 PVB 降解, 分子量降低。如图 2(d)所示,  $\delta = 2.30$  处的酯羰基  $\alpha$ -H 峰同样随热氧老化时间的延长而减弱, 老化 1d 峰开始减弱, 说明酯基发生分解; 老化 2d 形成  $\delta = 2.37$  处的峰较为明显, 归属为生成的酮、醛羰基  $\alpha$ -H, 随热氧老化时间的延长,  $\delta = 2.37$  处的峰先增强后减弱, 是因为前期生成酮、醛增加, 后生成的酮、醛又发生反应和部分挥发。故羰基对热敏感。老化过程是 PVB 链上的酯基受热 C-O 键断裂生成烷氧自由基, 进而生成酮、醛。新生成的羰基等生色团使 PVB 黄变<sup>[11]</sup>, 随热氧老化进行黄变逐渐加深, 经历了透明  $\rightarrow$  微黄  $\rightarrow$  黄  $\rightarrow$  褐的颜

色转变。从图 2(c)看出,  $\delta = 4.90 \sim 4.45$  处缩醛环中(O-CH-O)的质子峰随老化进行逐渐减弱, 老化 6d 峰急剧减小, 说明缩醛环也对热敏感。老化过程是缩醛环受热开环, C-O 键断裂生成烷氧自由基。由此可知, PVB 中羟基、羰基、缩丁醛基这三种官能团均对热敏感<sup>[12-13]</sup>。从图 2(a)可以看出, PVB 在长达 30d 的热氧老化过程中并未产生任何的烯氢峰( $\delta = 6 \sim 5$ ), 说明并没有如文献[8]所说的热氧老化过程中产生了碳碳双键。故 PVB 在热氧老化过程中, 前期主要发生链降解反应, PVB 主链及侧链被破坏, 分子量降低, 后期产生的烷氧自由基逐渐减少, 诱导高分子链降解减少, 并且聚合物的自由基相互碰撞发生链终止反应, 以交联为主<sup>[14]</sup>。发生交联的另一证据是 PVB 在  $\text{CDCl}_3$  中的溶解度逐渐下降, 老化 6d 后样品无法全部溶解, 核磁氢谱中谱峰信号逐渐变弱(见图 2(c)), 且老化后期的样品在氯仿和二甲基甲酰胺两种溶剂中不能溶解仅能发生溶胀也能证明这一结论。

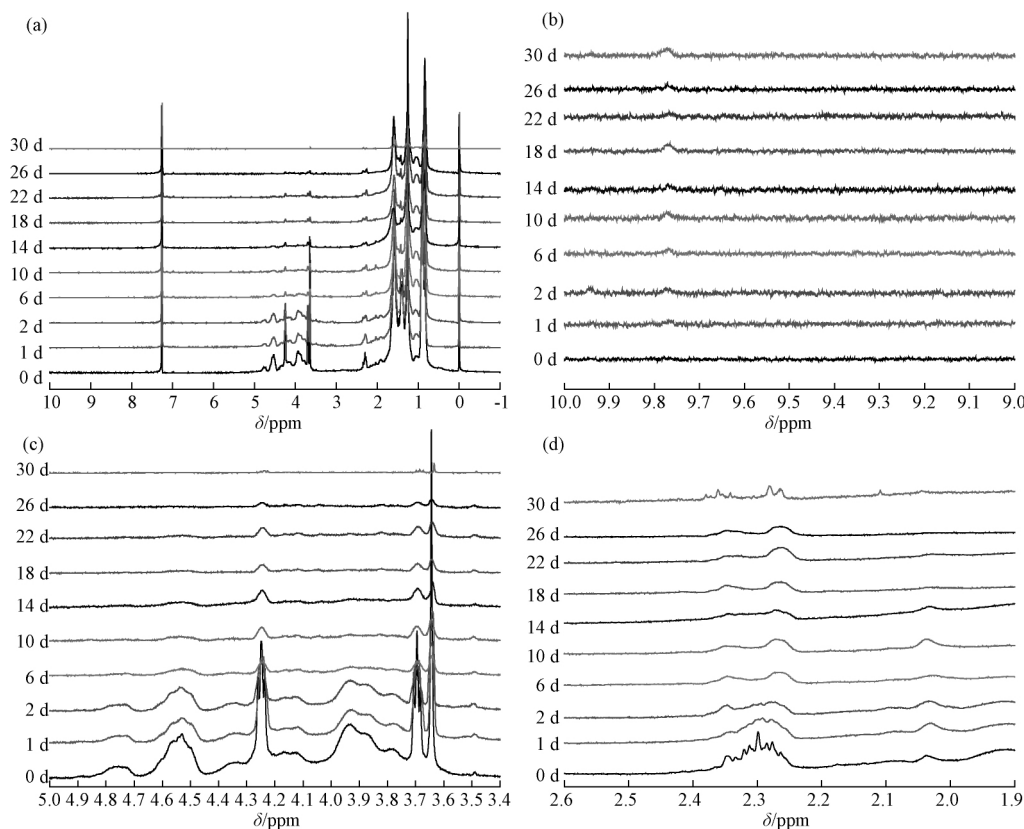


图 2 热氧老化过程 PVB 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图变化及局部放大图(其中(a)为全谱图,  $\delta = 10 \sim -1$ ; (b)为醛氢峰放大图,  $\delta = 10.0 \sim 9.0$ ; (c)为羟基质子峰、缩醛环中(O-CH-O)质子峰放大图,  $\delta = 5.0 \sim 3.4$ ; (d)为羰基  $\alpha$ -H 峰放大图,  $\delta = 2.6 \sim 1.9$ )  
 Fig.2 Changes in <sup>1</sup>H-NMR spectra for PVB in the process of aging(in detail) ((a) full spectrum,  $\delta = 10 \sim -1$ ; (b) aldehyde hydrogen,  $\delta = 10.0 \sim 9.0$ ; (c) hydroxy protons and dioxymethine (O-CH-O) protons in the acetal ring,  $\delta = 5.0 \sim 3.4$ ; (d) carbonyl  $\alpha$ -H,  $\delta = 2.6 \sim 1.9$ )

### 3.2 FTIR 表征

图 3 为热氧老化过程 PVB 的红外谱图。对图中 PVB 的未老化试样(0 d)进行归属, 其中  $3463\text{cm}^{-1}$  处

为醇羟基 O-H 伸缩振动;  $2956$  和  $2871\text{cm}^{-1}$  处分别对应于甲基中 C-H 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动;  $2934\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基中 C-H 的不对称伸缩振动;

1458 $\text{cm}^{-1}$ 处为甲基的不对称弯曲振动和亚甲基的弯曲振动; 1378 $\text{cm}^{-1}$ 处为甲基的对称弯曲振动; 1732 $\text{cm}^{-1}$ 处为酯羰基 C=O 伸缩振动<sup>[12]</sup>; 1104 和 996 $\text{cm}^{-1}$ 处为缩醛环 C-O 伸缩振动。

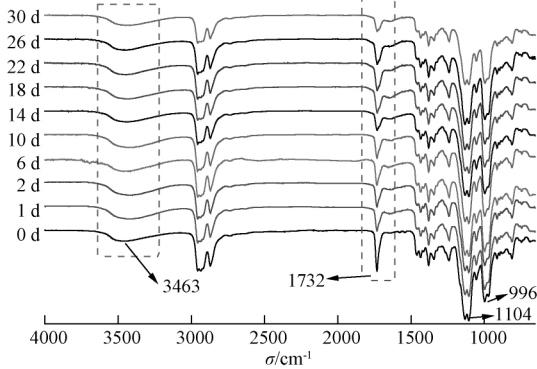


图 3 热氧老化过程 PVB 的红外谱图

Fig.3 Changes in FTIR spectra for PVB in the process of aging

图 4 为热氧老化过程 PVB 的红外谱图局部放大图。如图 4(a)所示, 3463 $\text{cm}^{-1}$ 处醇羟基 O-H 伸缩振动峰的强度随热氧老化时间的延长而减弱, 说明醇羟基对热敏感。如图 4(b)所示, 1732 $\text{cm}^{-1}$ 处酯羰基 C=O 伸

缩振动峰随老化进行强度减弱、变宽, 并向低波数移动, 老化后期这种减弱有所放缓。老化 2d 在 1716 $\text{cm}^{-1}$ 处出现肩峰, 归属于酮羰基 C=O 伸缩振动, 老化后期伸缩振动峰已位移至 1729 $\text{cm}^{-1}$ 处, 归属于醛羰基 C=O 伸缩振动, 证明了热氧老化过程中生成了醛和酮, 所以导致羰基峰向低波数移动, 并没有如文献[8]所述向高波数移动。以缩醛环 C-O 伸缩振动峰相对甲基伸缩振动峰的吸光度  $A_{1104}/A_{1378}$  来表征热氧老化过程中缩醛环的变化, 以  $A_{1104}/A_{1378}$  对老化时间作图, 得到图 5(a)。如图 3 和图 5(a)所示, 1104 和 996 $\text{cm}^{-1}$ 处缩醛环 C-O 伸缩振动峰为强吸收峰, 随着老化进行, 其强度有所减弱, 红外谱图中缩醛环 C-O 的伸缩振动峰减弱没有像<sup>1</sup>H-NMR 谱图那么显著, 是因为新生成酮、醛羰基和甲基之间的 C-C 伸缩振动峰以及酯的 C-O-C 伸缩振动峰与缩醛环 C-O 伸缩振动峰部分重叠。老化前后的红外谱图中均没有产生 C=C 伸缩振动峰 (1680~1620 $\text{cm}^{-1}$ ), 说明 PVB 在 30d 的热氧老化过程中未产生碳碳双键, 即无烯烃产生, 其结果与<sup>1</sup>H-NMR 谱图结果相同。

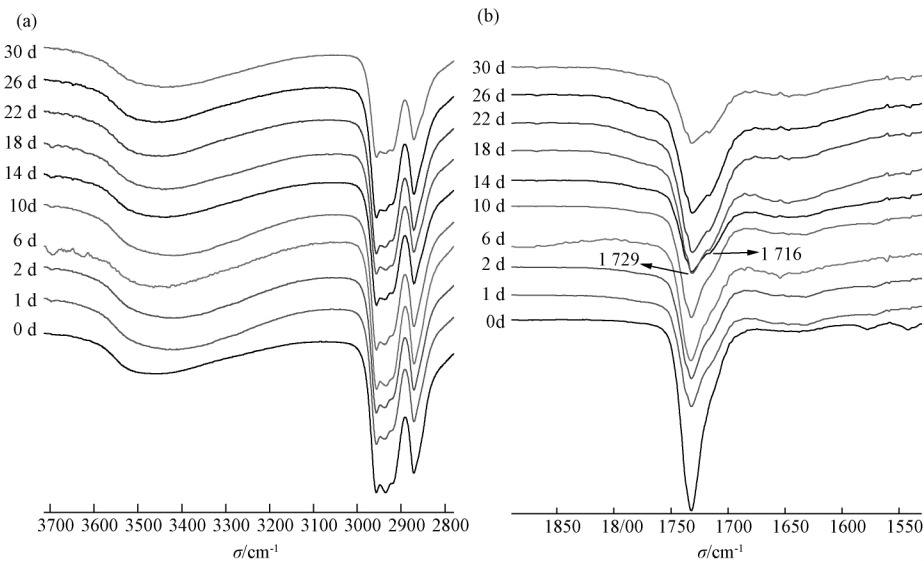


图 4 热氧老化过程 PVB 的红外谱图局部放大(a)羟基, 3700~2800 $\text{cm}^{-1}$ ; (b)羰基, 1850~1550 $\text{cm}^{-1}$

Fig.4 Changes in FTIR spectra for PVB in the process of aging (in detail)

(a) hydroxyl, 3700~2800 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) carbonyl, 1850~1550 $\text{cm}^{-1}$

以羰基相对甲基伸缩振动峰的吸光度  $A_{1732}/A_{1378}$  来表征 PVB 的老化程度, 吸光度比值  $A_{1732}/A_{1378}$  表示热氧老化过程中羰基相对含量的变化, 用  $P$  表示, 其中  $A_{1732}$  和  $A_{1378}$  分别表示波数在 1732 和 1378 $\text{cm}^{-1}$  处的吸光度, 以  $A_{1732}/A_{1378}$  为纵坐标, 老化时间  $t$  为横坐标, 作图得到  $P$  与  $t$  的关系图(图 5(b))。从图 5(b)可知, 老化前期  $A_{1732}/A_{1378}$  值急剧减小, 老化后期变化则较为平缓。因为在老化前期

PVB 中酯基分解, 同时新生成的酮和醛发生反应和部分挥发, 导致羰基含量在此阶段减少较快, 后期分子链以交联为主, 生成酮和醛逐渐减少, 含量趋于平稳。  $A_{1732}/A_{1378}$  值随时间呈非线性变化, 对其进行非线性拟合得到拟合曲线, 得到实验条件下 PVB 在热氧老化过程中羰基相对甲基的吸光度  $A_{1732}/A_{1378}$  随老化时间变化的老化方程:

$$P = 1.0540 * t^{-0.1520} \quad (R^2 = 0.9304) \quad (1)$$

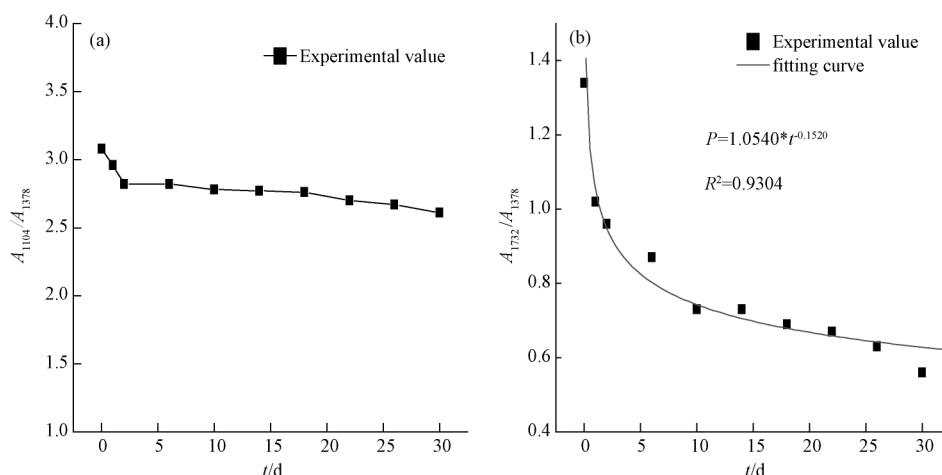


图 5 热氧老化过程中(a) $A_{1104}/A_{1378}$ 和(b) $A_{1732}/A_{1378}$ 随老化时间的变化  
Fig.5 Changes in absorbance for (a)  $A_{1104}/A_{1378}$  and (b)  $A_{1732}/A_{1378}$  in the process of aging

其中,  $P$  为羰基相对甲基的吸光度  $A_{1732}/A_{1378}$ ;  $t$  为老化时间。  $P$  值越小, 羰基相对含量越低, 老化越严重。

以每个样品羰基相对含量与原样羰基相对含量的比值(即羰基残存率)为纵坐标, 老化时间  $t$  为横坐标, 作图得到羰基残存率与老化时间的关系图, 如图 6 所示。图 5(b) 中, 老化 30 d 后  $P$  为 0.54, 对应图 6 羰基残存率是 42%, 说明 PVB 经过 30d 的热氧老化后, 羰基残存率只有 42%, 羰基相对含量较低, 老化较严重。故  $P$  也进一步表示为羰基残存率。

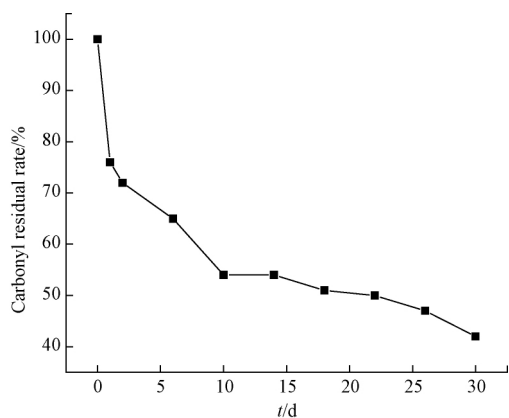


图 6 热氧老化过程中羰基残存率随老化时间的变化  
Fig.6 Changes for carbonyl residual rate in the process of aging

### 3.3 UV-Vis 表征

图 7 为热氧老化过程中 PVB 的 UV-Vis 光谱。从图可见, 未老化的 PVB 在 350nm 处有一个吸收峰, 是由酯羰基  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁产生<sup>[15]</sup>。随着老化时间的延长, 350nm 处酯羰基吸收峰逐渐变弱, 老化 1d 峰即减弱, 说明老化过程中酯羰基被分解。老化 2d, 在 280nm 附近出现了一个归属于酮和醛羰基的吸收峰,

随老化时间延长峰的强度增强, 后逐渐减弱, 这是因为老化前期生成酮和醛逐渐增加, 老化后期以交联为主, 生成酮和醛减少, 且酮、醛又发生反应和部分挥发。随老化进行, PVB 黄变颜色加深, 溶解度下降, 老化 6d 样品就不能完全溶解, 也说明了 PVB 老化前期主要发生降解, 后期以交联为主。

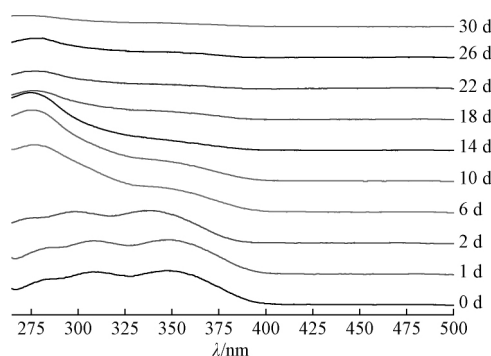


图 7 热氧老化过程 PVB 的紫外-可见吸收光谱  
Fig.7 Changes in UV-Vis spectra for PVB in the process of aging

### 3.4 老化机理

根据  $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR 以及 UV-Vis 谱图的表征结果, 得到可能的 PVB 热氧老化机理, 如图 8 所示。老化前期 PVB 主要发生降解, 首先是 PVB 链上的羟基在热和氧的作用下氧化生成烷氧自由基, 酯基受热 C-O 键发生断裂生成烷氧自由基, 上述两个反应生成的烷氧自由基一部分发生  $\beta$ -断裂生成酮, 另一部分诱导分子链发生  $\beta$ -断裂生成醛, 使得 PVB 降解, 分子量降低。同时随老化继续进行主链上的缩醛环受热开环, C-O 键断裂生成烷氧自由基。老化过程中生成的自由基可以诱导分子链断裂并夺取 PVB 中活泼的氢原子进而又生成自由基。老化后期聚合物自由基相互碰撞发生链终止反应, 反应以交联为主。

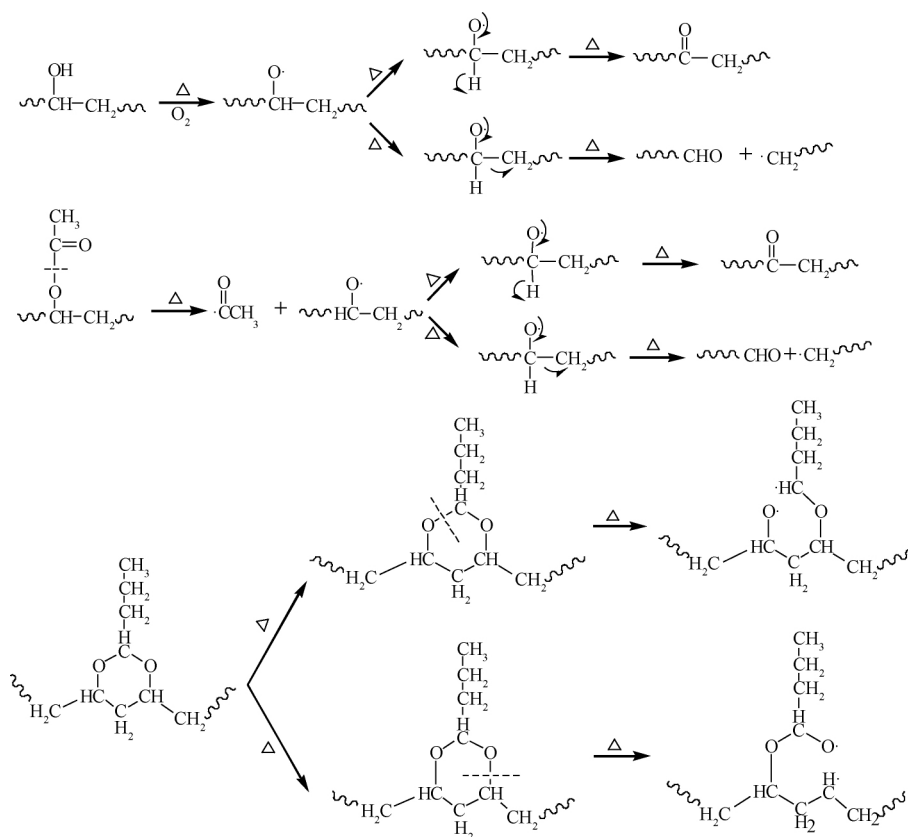


图 8 PVB 的热氧老化机理示意图

Fig.8 Thermo-oxidative aging mechanism for PVB

## 4 结 论

1. PVB 热氧老化前期主要发生降解,首先是在热的作用下,羟基氧化、酯基分解、缩醛环受热开环生成烷氧自由基,再进一步生成酮、醛。老化反应后期以交联为主。热氧老化 1d 即生成醛,羟基、酯羰基开始减少;老化 2d 生成酮,老化 6d 缩醛环急剧减少,在长达 30d 的热氧老化过程中未产生烯烃。PVB 中的羟基、羰基、缩醛环均对热敏感,故 PVB 在生产和使用过程中要防止热氧老化的影响。

2. 用羰基相对甲基伸缩振动峰的吸光度  $A_{1732}/A_{1378}$  来表征 PVB 的老化程度,并建立了本实验条件下的热氧老化方程。

## 参 考 文 献

- [1] 朱晓亮. 太阳能电池封装用 PVB 胶膜的制备及性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
- [2] Hajian M, Koohmarch G A, et al. Investigation of factors affecting synthesis of polyvinyl butyral by Taguchi method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(6): 3592~3597.
- [3] 冯海刚. 安全玻璃夹层用 PVB 膜片生产工艺配方的设计[J]. 塑料工业, 2005, 33(7): 29~31.
- [4] Lin X, Yan S, Zhou B, et al. Highly efficient synthesis of polyvinyl butyral (PVB) using a membrane dispersion

microreactor system and recycling reaction technology[J]. Green Chemistry, 2017, 19(9): 2155~2163.

- [5] 马倩. 聚乙烯醇缩丁醛的合成及其废水处理[D]. 大连:大连理工大学, 2011.
- [6] 焦淑丽. 聚乙烯醇缩丁醛热分解动力学及抗氧化剂对其热分解影响的研究[D]. 南京:南京理工大学, 2012.
- [7] 曹慧林, 苑会林, 王凤霞. 聚乙烯醇缩丁醛薄膜老化机理研究[J]. 塑料, 2006, 1: 68~72.
- [8] 曹慧林. 高黏度 PVB 树脂及薄膜的制备[D]. 北京:北京化工大学, 2006.
- [9] 硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验[S]. GB/T 3512-2001.
- [10] Fernandez M D, Fernandez M J, Hoces P. Synthesis of poly(vinyl butyral)s in homogeneous phase and their thermal properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 5007~5017.
- [11] 刘志存. PVB 膜片影响夹层玻璃质量的几点看法[J]. 玻璃, 2015, 42(6): 25~27.
- [12] El-Din N M S, Sabaa M W. Thermal degradation of poly(vinyl butyral) la-minated safety glass[J]. Polymer Degradation & Stability, 1995, 47(2): 283~288.
- [13] Mohamed N A, Sabaa M W. Thermal degradation behaviour of poly(vinyl chloride)-poly(vinyl butyral) blends[J]. European Polymer Journal, 1999, 35(9): 1731~1737.
- [14] 李新法, 沈百拴, 陈建勋, 等. PVB 的热行为及其热降解过程[J]. 河南科学, 1994(2): 111~115.
- [15] 周乐, 刘荣, 陈弦, 等. 聚乙烯醇缩丁醛热稳定性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(6): 839~842.