

硬聚氯乙烯在硝酸和硫酸中的老化*

唐福培 苏亦姝**

(化工部合成材料老化研究所, 广州)

摘 要

用红外与紫外光谱法、热分析和分子量测定研究了硬聚氯乙烯在硝酸和硫酸中的老化。发现这是一个复杂的物理-化学过程。渗透到塑料内的介质使添加剂及聚合物的不稳定化学键发生转化反应, 不单改变材料的化学组成与结构, 还会改变其物理形态。后者对硬聚氯乙烯制品在化学介质中的使用耐久性的影响很大。

关键词 介质老化、硝酸、硫酸、脱氯化氢作用、硬聚氯乙烯

为解决聚合物应用上某些技术问题, 需要针对性地研究氧以外其它化学介质对聚合物材料降解的影响^[1-4]。硬聚氯乙烯(R-PVC)作为化学建材户外使用时, 会遭受起源于 NO_2 或 SO_2 酸雨的间断性侵蚀; 而作为耐腐蚀材料制成的化工装置更会连续受硝酸或硫酸等介质的作用。为此本文进行了这方面的研究工作。

实 验 部 分

1. 样品制备

以四氢呋喃为溶剂, 将纯化的PVC树脂(悬浮法聚合, 广州化工厂产品)流延成厚度为 $30\mu\text{m}$ 的薄膜; 在厚度4mm的R-PVC板(上海化工厂生产)的中间层切取厚度为 $50\mu\text{m}$ 的薄片; 用超速离心法与沉淀法(沉淀剂甲醇)自R-PVC的四氢呋喃溶液分离聚合物组分。

2. 试验方法

把纯PVC薄膜分别在如下介质中挂片试验: 25°C , 65% HNO_3 或1atm的 NO_2 ; 60°C , 98% $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或热空气。把R-PVC薄片与厚板进行 25°C 的65% HNO_3 和 60°C 的98% H_2SO_4 的挂片试验。

3. 样品测试

光谱测试分别在Perkin-Elmer公司的577型红外分光光度计和Lambda-5型紫外分光光度计进行, 吸光度用基线法计算。

用日本理学电机(株)标准型TG-DSC仪测定样品的热重与微分热重曲线, 测定

* 1986年11月19日收到。

** 何明仪参加了部分工作。

PVC 的分解脱氯化氢特征峰温度 T_c 和积分上限温度 T_f 。利用 Doyle 法^[5] 确定积分标准化分数 A^* , 定义 $T_c/T_f(1-A^*)$ 为热稳定指数值 $S^{[6]}$ 。

分子量测定: 以四氢呋喃为溶剂, 用乌氏粘度计按一点法测定 PVC 的特性粘数 η_{sp} , 再按 $[\eta] = 2.19 \times 10^{-3} \bar{M}_v^{0.59}$ 计算粘均分子量 $\bar{M}_v$ 。

结果与讨论

1. R-PVC 在硝酸中的老化

1. 纯 PVC 在硝酸中的降解 用红外光谱法追踪 PVC 薄膜在硝酸浸泡过程中化学结构的变化(图 1), 检测到归属氮氧基团^[7]的新谱带: (1) 亚硝酸酯基 $3300 \rightarrow 3200 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ 振动的泛频), 1675 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}=\text{O}}$); (2) 硝基: 1560 cm^{-1} (ν_{NO_2}) 与 1370 cm^{-1} (ν_{NO_2}); (3) 硝酸酯基: 1650 cm^{-1} (ν_{NO_2}) 与 1270 cm^{-1} (ν_{NO_2})。随着浸泡时间的增长, $-\text{NO}_2$ 与 $-\text{ONO}_2$ 的生成量达到极大值, 而 $-\text{ONO}$ 越过极大值又缓缓下降(图 2)。已发现 PVC 链上接上的一 ONO , 通过室温存放会很快完全分解。

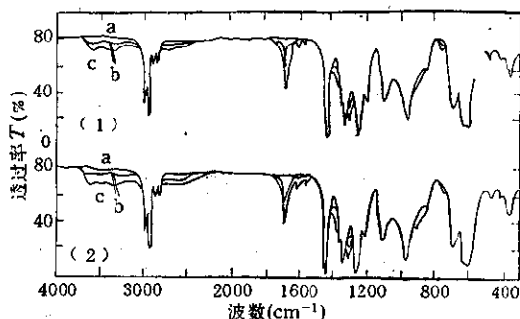


图 1 PVC 薄膜老化的红外光谱

(1) 在 HNO_3 中, 浓度 65%; a 原始; b. 26h; c. 205h; (2) 在 1atm NO_2 中, a. 原始; b. 26h c. 205h

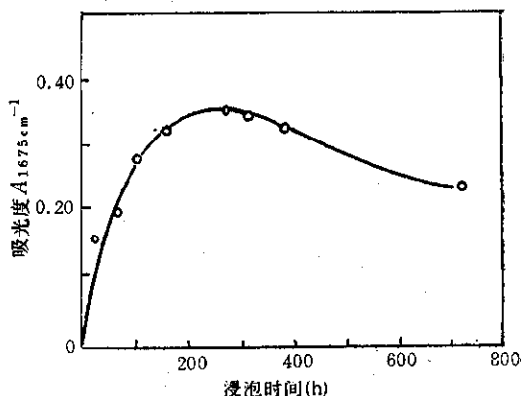
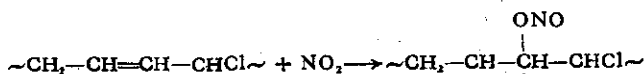


图 2 PVC 链上的亚硝基团生成

已浸泡 240 小时的 PVC 薄膜的分子量, 从 7.78×10^4 稍增至 8.13×10^4 。未浸泡样品热稳定指数值 5.67, 浸泡 500 天后仍有 5.57。

曝露在 NO_2 中的纯 PVC 膜的化学变化与在硝酸中浸泡时相同。可见硝酸对 PVC 的作用是通过 NO_2 攻击聚合物链内数目有限的潜在的活性中心, 即在聚合时生成的双键结构。据报道^[8] 悬浮法 PVC 每 1000 链节约含 0.8 个链内双键。 NO_2 通过加成反应沿着 PVC 主链局部生成含氮氧基团的支链, 不出现主链的无规断裂, 不影响聚合物的稳定性。可能的反应是:



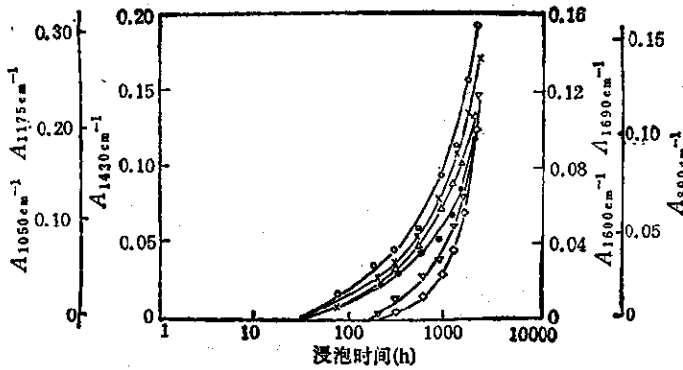


图5 H_2SO_4 浸泡过程中 PVC 链内含硫氧基团、含氧基团-S 双键的生成
 60°C , 98% H_2SO_4 ; $\circ$ 1430 cm^{-1} ; $\times$ 1175 cm^{-1} ; $\triangle$ 1050 cm^{-1} ; $\bullet$ 890 cm^{-1} ;
 ∇ 1690 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1}

个不清晰的吸收峰,光密度随波长而降低。随着作用时间的增长,双键增多或有烯丙基的取代基生成,吸收越来越向长波转移,而且强度大幅度增加。PVC 在浸泡过程中的电子吸收光谱反映了上述过程(图4)。用红外差示光谱法跟踪 PVC 分子结构的变化,发现有新的吸收叠加在 PVC 谱带上。其中同步地出现与增长的是中心位于 3050、1430、1175、1050 与 890 cm^{-1} 处的宽带,其中一些可归属为^[7] 磺酸、磺酸酯基或硫酸酯基的 $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{as}}$ 和 $\nu_{\text{SO}_2}^{\text{s}}$ 。此外还出现两个宽峰,一个中心在 1600 cm^{-1} ,另一个是由 1740 与 1715 cm^{-1} 的“肩”和 1690 cm^{-1} 的峰颠组成的不同类型羰基化合物之叠加谱带^[10](图5)。据不饱和化合物的红外结构分析^[7] 较长的共轭会使 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 移向低波数,在 1650—1580 cm^{-1} 区域形成宽峰,和羰基共轭会使它的吸收强度增加。因此,在 1600 与 1690 cm^{-1} 处同时出现强度相当的吸收表明,浸泡试样生成了多烯和不饱和羰基结构。另外,1715 与 1740 cm^{-1} 吸收认为 PVC 链上出现氯代酸与氯代酮^[11]。

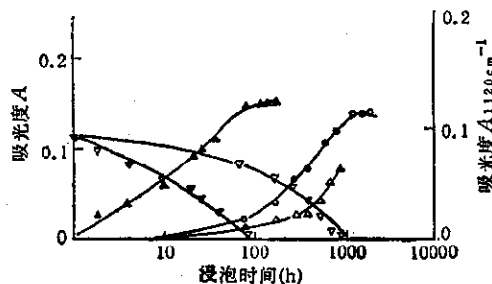


图6 在硫酸或硝酸的浸泡过程中 R-PVC 内热稳定剂的转化
 25°C , 65% HNO_3 中: $\blacktriangle$ 1705 cm^{-1} ; $\blacktriangledown$ 1530 cm^{-1} ; 60°C , 98% H_2SO_4 中: $\triangle$ 1705 cm^{-1} ;
 ∇ 1530 cm^{-1} ; $\circ$ 1120 cm^{-1}

可以认为,硫酸催化 PVC 热分解脱氯化氢,使聚合物生成大量的链内 β -氯烯丙基链段和不同长度的多烯结构。环境介质攻击这些活性中心,使 PVC 链进一步发生原子团转化,在局部不断生成含硫氧基团和含氧基团。

2. R-PVC 在硫酸中的老化历程 用红外光谱法追踪 R-PVC 在硫酸浸泡过程中各

组分的化学变化证实,不断向塑料中扩散的硫酸,首先与热稳定剂反应,然后使 PVC 链局部发生转化反应,导致上节所描述的结构变化。硫酸分别和硬酯酸皂 (1530cm^{-1}) 或三盐基铅盐反应生成硬酯酸 (1705cm^{-1}) 或相应的硫酸盐 ($1120\text{cm}^{-1}\text{SO}_4^{2-}$)。但是, 1530cm^{-1} 吸收已消失和 1120cm^{-1} 吸收已达最大值时, 1705cm^{-1} 吸收强度仍然有限(图 6),表明生成的硬酯酸不断从塑料溶出。这种物理过程对工作介质是硫酸的化工装置的使用耐久性影响尤大。尽管用 R-PVC 薄膜在硫酸和硝酸中的短期挂片试验表明,硫酸在塑料内的扩散比硝酸慢九倍左右(图 6),但长期运转的 R-PVC 装置,以硫酸为工作介质其腐蚀层的发展比硝酸要快得多^[12,13]。其原因是硬酯酸在硫酸中会被溶出,而在硝酸中却不会。溶出硬酯酸后,在体系内留下微孔,为介质渗透提供了孔道。

致谢 本所谭锡勋、陈妙瑜和周志芬同志协作测定热稳定指数值、紫外光谱和分子量,谨申谢忱。

参 考 文 献

- [1] Brewis, D. M., *J. Materials Sci.*, **1968**, 637, 262.
- [2] Jellinek, H. H. G., "The Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers" Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978, p. 432.
- [3] Rueda, D. R., *Macromol. Chem.*, **1981**, 182, 2905.
- [4] Brandrup, J., *Kunststoffe*, **1975**, 65, 881.
- [5] Doyle, C. D., *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 77.
- [6] 谭锡勋、幸志强,“用热分析法评定硝酸吸收塔 R-PVC 材料老化深度的研究”待发表。
- [7] 王宗明,“实用红外光谱学”,石油化学工业出版社,北京,1978 年,第 240、213、254、164 页。
- [8] Минскер, К. С., *Пласт. Массы*, **1976**, (1), 1921.
- [9] К. С. 明斯格著,“聚氯乙烯的降解与稳定”,(中译本),轻工业出版社,北京,1986 年第 60 页。
- [10] 唐福培、何明仪,“聚乙烯光老化与热老化过程结构变化的差异”,全国高分子科学论文报告会摘要汇编,下册,1980 年,苏州。
- [11] 唐福培、何明仪,老化通讯,1979, (2), 2.
- [12] 姜培孚、唐福培,“中日化工材料技术交流会资料汇编”,化工出版社,北京,1982 年,第 102 页。
- [13] 唐福培、苏亦姝,“R-PVC 制化工装置介质腐蚀层深度的测定”,中国腐蚀与防护学会第二届耐蚀塑料与橡胶学术报告会,安徽歙县,1984 年。

THE AGEING OF RIGID POLYVINYL CHLORIDE AGGRAVATED BY NITRIC AND SULFURIC ACIDS

TANG Fupei and SU Yishu

(Institute of Synthetic Materials Ageing, Ministry of Chemical Industry of China, Guangzhou)

ABSTRACT

The ageing of rigid polyvinyl chloride (R-PVC) aggravated by nitric and sulfuric acids was studied by IR, UV Spectroscopy, thermo-analysis and molecular weight determination. It was found that a number of groups, such as $-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{ONO}$ were incorporated into the backbone of the PVC chain. These groups cause the transition reaction of the instable bonding between the stabilizers and the PVC chain. This not only changes the composition of the materials but also changes the physical conformation. The latter deeply influence the duration of R-PVC Products used in chemical environment.

Key words Ageing, Rigid polyvinyl, Nitric acid, Sulfuric acid