

· 研究简报 ·

氯化聚氯乙烯热稳定性研究

IV. 红外光谱法对稳定剂作用的研究*

马文光 张正柏** 杭国培

(合肥工业大学化工系, 合肥)

关键词 红外光谱、氯化聚氯乙烯、热稳定性

有专利报道^[1]在使用聚氯乙烯(PVC)常用热稳定剂的同时,再使用碱金属磷酸盐作为助稳定剂,两者协同作用于氯化聚氯乙烯(CPVC)可获得较好的热稳定效果。本工作选用月桂酸二丁基锡(DBTL)和硬酯酸铅(PbSt₂)分别单独作用和与磷酸氢二钠(DSP)协同作用于CPVC,对不同热解程度的样品进行红外光谱研究表明,某些特征吸收值,随受热时间增加而呈现的有规律的变化,可以代表主稳定剂有效成分的消耗和稳定反应产物的生成。DSP的加入明显减缓了主稳定剂有效成分的消耗速度。电导法和转矩式Brabender流变仪测试结果证实DBTL, PbSt₂和DSP的协同稳定效果明显好于各自单独的热稳定效果。

材料: 氯化聚氯乙烯,含氯量64.5%,安徽省化工研究所提供;硬酯酸铅、月桂酸二丁基锡、磷酸氢二钠等均为试剂级,未作进一步处理。

样品制作: 按配方要求将样品在100—120℃下高速混合,再按不同的热处理温度与时间分别在氮气和空气下热处理后,采用KBr压片技术制红外测试样,每个样片中含4 mg样品加100 mg KBr。

测试: 红外光谱测试使用PE 783型红外光谱仪;电导法的仪器装配与测试参照文献[2];Brabender流变仪测试使用仪器是PLE 651型,测试初始温度204℃,转头转速35 rpm。

1. DBTL 稳定体系的作用

纯DBTL在1570 cm⁻¹处有一强的红外光谱吸收峰,这代表SnOCOR的吸收强度^[3]。纯CPVC的红外光谱图中,在1450—1800 cm⁻¹之间没有吸收峰。CPVC经过一定时间的热解后其红外光谱图中1600 cm⁻¹附近因分子链上双键增加其吸收度稍有改变;在空气中热解时,因分子链发生氧化产生少量的酯基而使1700 cm⁻¹附近吸收值也略有增加,而这些吸收值的变化在稳定剂的有效作用期内是极不明显的。在100份CPVC中加入4份DBTL后,其1450—1800 cm⁻¹的红外谱图如图1中曲线a所示,图中吸收值是相对于1800 cm⁻¹的吸收值。曲线a的1590 cm⁻¹处的吸收值代表了SnOCOR的

* 1988年12月21日收到; ** 现在上海石油化工研究所工作。

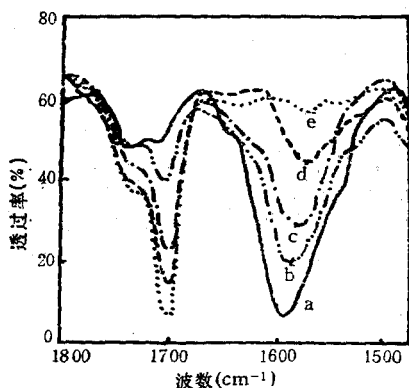


图1 DBTL 稳定的 CPVC 热解后的红外光谱图 (190℃)

热解时间 (min): (a), 0 (b), 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20

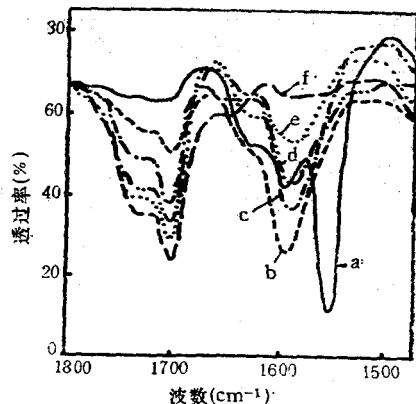


图2 DBTL + DSP 稳定的 CPVC 体系 190℃ 受热后的红外光谱图

受热时间 (min): (a) 0; (b) 5; (c) 15; (d) 20; (e) 40; (f) 60.

吸收强度,它是 DBTL 的有效稳定成份。随热解时间增加, $A_{1590}-A_{1570}$ 降低, A_{1700} 与 A_{1740} 上升,这标志着在稳定过程中 SnOCOR 与 HCl 反应生成 RCOOH (A_{1700}),同时部分 $-\text{OCOR}$ 取代了大分子链上的不稳定氯形成酯键 $-\text{OCOR}$ (A_{1740})。这一结果与 Van Hoang Tran 等用 4-氯-2-己烯和 DBTL 相互作用并经过热处理后所得的红外光谱图相似^[3]。当样品在 190℃ 下热解 20 分钟以后其红外谱图如曲线 c 所示,此时 A_{1570} 已很小,体系也不具有稳定作用,这将在稳定效果的评价中得到证实。

在上述 DBTL 单组份稳定的 CPVC 体系中再加入 2 份 DSP 后, DBTL 有效组份的作用得到加强,代表有效组份浓度的特征吸收值 A_{1590} 随热解时间增加而减弱的趋势变慢,如图 2 所示,同时标志稳定反应产物浓度的吸收值 A_{1700} 和 A_{1740} 也增加缓慢。在 190℃ 下加热 60 分钟以后, A_{1590} 才基本消失,如图 2 曲线 f 所示。这些结果说明 DSP 的加入增强了 DBTL 有效组份的作用,较多的 $\text{ROCO}-$ 去取代大分子链上不稳定氯形成酯键而使 A_{1740} 相对较高,因而使分子链上 HCl 的脱除量减少,降低了 RCOOH 的生成而使 A_{1700} 相对较低,从而使稳定效果显著提高。

2. PbSt_2 稳定体系的作用

PbSt_2 的红外谱图中 1500 cm^{-1} 处有一强的吸收峰,这可归因于 RCOO^- 的伸缩振动^[4],对 100 份 CPVC 中加入 4 份 PbSt_2 的样品进行不同程度的热解后,其红外谱图中 A_{1510} 随热解程度增加而减小,同时 A_{1700} 和 A_{1735} 在不断增加,在 180℃ 下热解 40 分钟后, 1510 cm^{-1} 处已无峰值,这标志着体系已无稳定性。在使用 PbSt_2 的同时再使用 2 份 DSP 的 CPVC 稳定体系的红外谱图中 RCOO^- 的吸收峰从 1510 cm^{-1} 移到了 1555 cm^{-1} ,而且吸收强度增大。 A_{1555} 随受热时间增加降低缓慢,在 180℃ 下热解 40 分钟时, 1555 cm^{-1} 处尚有较强的吸收峰, A_{1700} 也低于单组份体系的相应值,这些也说明 DSP 的加入强化了 PbSt_2 有效组份的作用,其机理与 DBTL 体系是相似的。

3. 宏观稳定效果评价

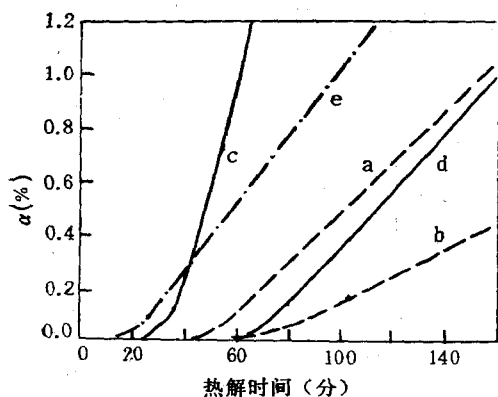


图3 CPVC 稳定体系热脱 HCl 趋势图
180℃: (a、b) PbSt₂、PbSt₂ + DSP; 190℃: (c、d) DBTL、DBTL + DSP; (e) DSP.

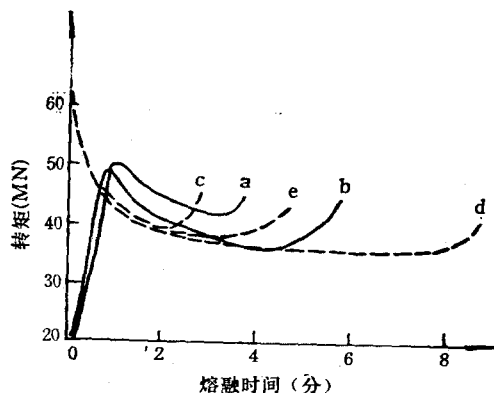


图4 CPVC 稳定体系的 Brabender 流变曲线
(a、b) 4份 PbSt₂、4份 PbSt₂ + 2份 DSP 体系;
(c、d) 2份 DBTL、2份 DBTL + 2份 DSP 体系;
(e) 2份 DSP 体系.

对上述两个体系的红外光谱分析表明, DSP 的加入明显地减缓了主稳定剂有效组份的消耗,宏观稳定效果的评价也证明 DSP 的加入可以显著地提高 CPVC 体系的热稳定性。图3是用 HCl 释放吸收电导法测得的 CPVC 稳定体系受热后 HCl 脱除相对百分率 α' 对受热时间的关系曲线,其中稳定期 (t_s) 和 t_s 过后的 HCl 脱除速率 α' 是评价体系静态热稳定性的主要指标,分析图3可知,单独使用2份 DSP 的 CPVC 体系,190℃ 下的 t_s 和 α' 分别为14分钟和0.794%/h;而单独使用4份 DBTL 的 CPVC 190℃ 下的 t_s 虽有提高,但 α' 却明显高于前者;当把2份 DSP 与4份 DBTL 共同作用于 CPVC 后,190℃ 下 t_s 可达62.5分钟,同时 α' 降到0.621%/h,达到了协同稳定的效果。同样2份 DSP 的加入,可以把4份 PbSt₂ 稳定的 CPVC 在180℃ 下的 t_s 从44分钟提高到66分钟, α' 从0.571%/h降低到0.286%/h。值得注意的是,图3中 a、b、c、d 四条曲线的 t_s 值分别与其相对应的红外谱图中 1510 cm⁻¹ 或 1590 cm⁻¹ 的吸收峰消失的时间大致相等,从而可以证实红外光谱测试可以对 PbSt₂、DBTL 稳定体系的有效成份在试样中的消耗程度进行跟踪,这样就可以根据某些特征吸收值的变化来确定体系的潜在稳定能力,为实际加工过程提供指导。

图4是上述稳定体系的 Brabender 流变曲线,从图上可见,无论是 DSP 还是 PbSt₂ 或 DBTL,其单独的动态热稳定效果均差于协同的稳定效果,复合稳定体系可以把相应的单组份体系的动态热稳定时间提高2—4倍。

从上述结果可以推测 DSP 可能和主稳定剂发生了某种反应使其有效成份的作用得到了更好地发挥。

参 考 文 献

- [1] Dalal. G. T, *J. Vinyl*, **1985**, V7(1), 36.
- [2] Taubinger. R.P. and Allsopp. M. W., *Polymer Testing*, **1986**, 6, 337.
- [3] Hoang Tran Van, Michel. A. and Guyot. A., *Polym. Degradation and Stability*, **1984**, 9, 73.
- [4] 沈德言,《红外光谱在分子研究中的应用》,科学出版社,北京, **1982**, 67.

STUDY ON THE THERMAL STABILITY OF CHLORINATED POLYVINYL CHLORIDE (CPVC)

IV. An Investigation of the Effect of Stabilizer by IR Analysis

MA Wenguang, ZHANG Zhengbai and HANG Guopei

(Department of Chemical Engineering, Hebei Polytechnical University, Hebei)

ABSTRACT

Infrared spectra ($1800\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) were studied for CPVC stabilized with Pb stearate(I), dibutyltin dilaurate (II) and di-sodium hydrophosphate (III) as a secondary stabilizer along with(I) or (II), and previously subjected to different degree of thermal degradation. Infrared spectroscopy made it possible to follow the consumption of the effective ingredient of the primary stabilizer during thermal decomposition by means of a band assigned to the stretching vibration of RCOO^- (1510 or 1590 cm^{-1}). The secondary stabilizers slow down the consumption. Conductometric measurements and Brabender torque rheometer tests confirmed the above results.

Key words Infrared spectroscopy, Chlorinated polyvinyl chloride, Thermal stabilization