

聚氯乙烯树脂的不饱和度和 热稳定性的关系*

沈德言 胡兴洲 英新芳 齐菊英 周小蜀

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用紫外-可见光谱法表征了不同来源的聚氯乙烯树脂(PVC)的热稳定性,用一氯化碘加成法测量了PVC的总的双键含量,用红外光谱法测量了PVC的孤立双键和共轭双键的相对含量.结果表明,PVC在加工期间的初期着色行为和长期热稳定性并不直接相关,前者取决于PVC分子链中共轭双键的含量,而后者则和孤立双键的含量有关.

关键词 聚氯乙烯,热稳定性,初期着色,不饱和度,紫外-可见光谱,红外光谱

聚氯乙烯(PVC)是最常用的塑料品种之一,有着优良的耐酸碱、耐磨、耐燃及绝缘等性能,但其光、热稳定性差.PVC在正常的加工、贮存和使用过程中都会因脱氯化氢而降解和交联,致使力学和化学性能下降,并产生颜色.有很多研究报道涉及PVC的结构缺陷与热稳定性的关系^[1~5].

PVC树脂在加工过程中着色变黄是一个生产上严重的需要解决的问题.这种加工过程的初期着色和产品在长期使用过程的热稳定性有何关系,目前尚不清楚.本文建立了一种用紫外-可见光谱测量PVC试样老化变色程度的方法,特别适用于初期变色研究.并用红外光谱测量了其孤立双键和共轭双键的相对含量.结果表明,PVC树脂的初期着色和长期热稳定性并没有直接的关系,两者分别与PVC分子链中共轭双键和孤立双键的含量有着内在联系.

1 实验部分

1.1 试样

五种PVC粉料来源于国内外不同厂家,分别编号为S1、S2、S3、S4、S5.用凝胶渗透色谱(GPC)测量的数均分子量 $\bar{M}_n$,重均分子量 $\bar{M}_w$ 和用核磁共振(NMR)测量其 α -质子谱所得到的立构规整度数据列在表1中.

Table 1 The molecular weights and tacticities of PVC samples

Samples	Molecular weights		Contents of triad		
	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	mm	mr	rr
S1	4.60	9.70	31.1	46.2	22.7
S2	4.74	10.60	29.7	46.0	24.3
S3	4.12	8.62	32.8	43.5	23.7
S4	4.40	9.21	31.0	46.4	22.6
S5	3.79	7.22	29.1	47.6	23.3

* 1995-07-18 收稿;1996-01-26 修回

1.2 热稳定性测量

取 100 份 PVC 树脂, 30 份邻苯二甲酸二丁酯及 1 份硬脂酸钡, 混合均匀后, 在双辊上压制厚度为 0.5 mm 的试片, 加工温度为 150~155℃, 加工时间为 2 min. 将制成的试片置于老化实验箱中, 分别在 150℃ 和 170℃ 恒定温度下受热, 每隔一定的时间取出试样, 用 Unicam SP-1750 紫外分光光度计测得其紫外-可见吸收(350~700 nm)的变化, 以此表征 PVC 老化的程度.

1.3 不饱和度测量

1.3.1 一氯化碘加成法^[6] 取 0.4 g PVC 粉料溶于 40 ml, 1, 2-二氯乙烷中配成溶液 I. 取 16.24 g 一氯化碘溶于 100 ml 三氯甲烷中(溶液浓度为 1 mol/L)配成溶液 II. 取 12 ml 溶液 II 与溶液 I 混合, 混合液在室温下搅拌 15 min, 待充分反应后倒入到 1 l 甲醇中, 搅拌沉淀后, 将甲醇倒掉, 如此多次, 直到甲醇无色, 然后将反应物过滤, 并在真空烘箱中干燥.

称取 200 mg 加碘后的 PVC 粉末, 溶于 10 ml 的四氢呋喃中. 待溶解均匀后, 取 0.1 ml 溶液均匀滴在直径 30 mm 的圆形定量滤纸上. 并分别配制浓度为 0.004%、0.01%、0.02%、0.04% 和 0.1% 的碘酸钾水溶液, 取 0.1 ml 滴在相同直径的定量滤纸上作为测量碘绝对含量的标准. 使用荧光 X-射线光谱仪测量加成到 PVC 上的碘含量, 并换算成双键含量.

1.3.2 红外光谱法 PVC 粉末在 50℃ 真空烘箱中干燥一天后, 各称取 50 mg, 分别用玛瑙研钵研细, 压成直径为 13 mm, 厚度约为 0.3 mm 的薄片, 用 Bruker 公司的 IFS-113V 型傅立叶变换红外光谱仪测量, 使用 MCT 检测器, 光谱分辨率为 2 cm⁻¹, 扫描 200 次.

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

PVC 的降解机理研究表明, 当 PVC 分子链上存在有不饱和双键时, 会形成活性中心, 在光和热的作用下, 就会发生连续脱氯化氢反应, 形成长的共轭双键链段. 当共轭双键链段的长度大约超过 8 个以上时就会吸收可见光, 从而使材料产生颜色^[7,8]. 随着老化程度不断增加, 材料将从无色依次变为浅黄色、黄色、黄橙色、红橙色、红色和褐色. 材料也随之降解、交联、变脆, 性能下降.

但是通过颜色的变化很难定量地评估 PVC 样品老化的程度, 特别是在初期老化阶段. 通过实验探索, 我们发展了一种通过测量受热过程中 PVC 试样紫外-可见吸收的变化来表征其热稳定性的方法, 这种方法能比较准确的反映样品整个受热过程颜色的变化规律, 尤其能比较准确地表征试样早期着色的程度. 即测算 PVC 试片不同受热时间的紫外-可见光谱, 计算在 350~700 nm 区间吸光度曲线下的总面积 S , 再扣除未经热处理前试片的吸收的贡献($S-S_0$), 所得到的增量 ΔS 对时间 t 作图, 得到的 $\Delta S-t$ 曲线就可用来表示样品的变色程度.

图 1 和图 2 分别给出上述五个试样在 150℃ 和 170℃ 恒定温度下的 $\Delta S-t$ 图. 可以看出, 在这两个温度下, 每种试样吸收变化的趋势是相同的. 而对不同试样, 吸收变化规律是不同的. S_4 和 S_5 的 $\Delta S-t$ 曲线具有明显的突变, 在突变点以前的期间内, 吸收很小; 突变

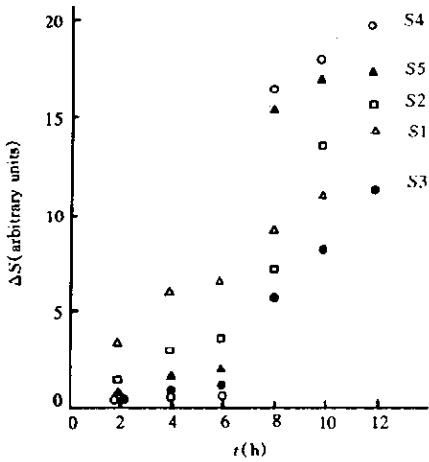


Fig. 1 Variation of UV-visible absorption intensities between 350 ~ 700 nm of PVC samples as annealed at 150°C for different times

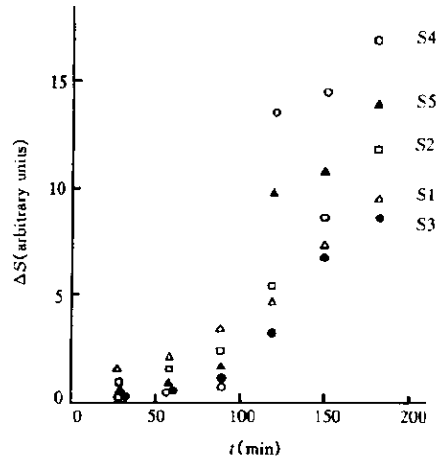


Fig. 2 Variation of UV-visible absorption intensities between 350 ~ 700 nm of PVC samples as annealed at 150°C for different times

点后,吸收达到很大的值.S1 和 S2 试样在受热最初阶段,吸收就比较大,对应于颜色相对较深.但由于其变化较平缓,吸收突变不明显,到后期颜色反而比 S4 和 S5 浅.S3 是另一种情况,它不具有明显的突变,而且吸收一直比较低,仅后期增加比较快.从加工初期着色观点考虑,由于热加工时间一般不会太长,最重要的是老化初期的颜色变化. $\Delta S-t$ 图能为我们提供这方面的数据.

综合以上实现结果,对于上述五种 PVC 树脂的热稳定性可以得出如下结论.从初期着色来看,试样 S1 最差, S2 次之,以下依次为 S5、S3 和 S4.而从后期变色程度看,试样 S4 最差, S5 次之,以下依次为 S2、S1 和 S3.

2.2 不饱和度

图 3 为上述五种 PVC 试样在 $1700 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ 区域的红外光谱.根据文献报道^[3],PVC 分子链中孤立双键的红外吸收谱带位于 1667 cm^{-1} .但在图 3 的红外光谱中可看到各试样除了在 1667 cm^{-1} 处有吸收外,在 $1650 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ 范围内均有宽度、强度和波数位置各不相同的吸收谱带.这些谱带应对应于不同长度的共轭双键链段的吸收^[9].由于各种 PVC 试样中所含共轭双键链段的数量和长度分布各不相同,故所产生

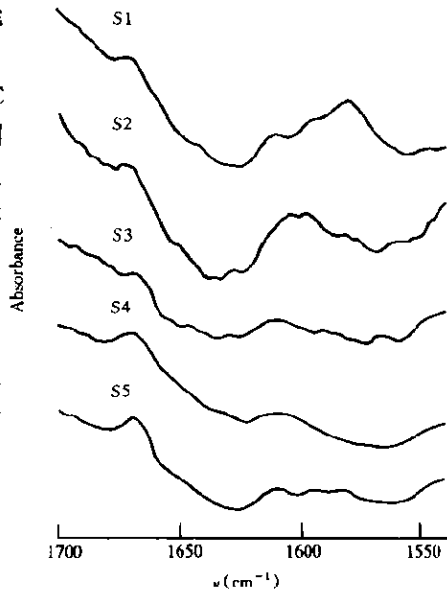


Fig. 3 Infrared spectra of PVC samples in $-\text{C}=\text{C}-$ stretching region

的吸收谱带的位置、强度和形状也差异很大,而且其吸收率要比孤立双键的大得多.故我们只能用谱带的积分吸光度分别表示各种 PVC 试样的孤立双键和共轭双键的相对含量.所得结果连同用 ICI 加成法测量的总的双键含量一并列在表 2 中.

Table 2 Data on unsaturation in PVC samples

Samples	ICI addition		Integrated absorbance of IR bands	
	Total number of double bonds (mol/g $\times 10^5$)		1667 cm^{-1}	1650 ~ 1560 cm^{-1}
			(isolated double bonds)	(conjugated double bonds)
S1	4.0		1.8	14.5
S2	4.2		2.2	11.8
S3	3.5		1.7	3.9
S4	5.3		3.1	3.4
S5	5.0		2.8	5.0

从表 2 可知,在五个 PVC 试样中,其总的双键和孤立双键含量多少的顺序相同,说明其共轭双键的含量相对较少.共轭双键的含量从大到小依次为 S1、S2、S5、S3 和 S4,与紫外-可见光谱测量的老化着色实验结果比较,这个顺序与试样初期着色情况相同.而孤立双键的含量从大到小依次为 S4、S5、S2、S1 和 S3,这个顺序与试样长时间老化变色程度的情况相同.

根据上述实验结果,我们可得出如下结论,即 PVC 树脂在加工期间的初期着色行为与其分子链中共轭双键的含量有关;而孤立双键的含量对树脂的长期热稳定性有着重要的影响.这是由于孤立的双键只是一个活性中心,其电子能级吸收在远紫外区.只有共轭双键链段的长度大约超过 8 个以上时,其吸收才会接近可见光区域,产生颜色.如果热处理时间较短,孤立的双键还没有足够的时间长成 $N > 8$ 的共轭双键链段.故在热老化初期,含共轭双键段多的 S1 和 S2 试样的初期抗着色性能较差.当长时间热老化后,对于含有较多孤立双键的 S4 和 S5 试样,由于每个孤立双键都会形成一个活性中心,逐渐形成成长的共轭链段,当这些共轭键链段的长度达到 8 个以上时,就会吸收可见光,使试样的颜色突然的加深,深度反而超过其它试样.而孤立双键含量较少的 S3 和 S1 试样,其颜色变深过程比较平稳.

总之,通过上述实验可以很好地解释不同 PVC 试样的热老化行为.也说明要克服 PVC 树脂在加工过程的初期着色问题,必须设法减少树脂中共轭双键的数量.

REFERENCES

- 1 Muknerjee A K, Gupta A. J Macromol Sci-Rev in Macromol Chem, 1981, C20(2):309~331
- 2 Hjertberg T, Sorvik E M. Polymer, 1983, 24(6):685~692
- 3 Guyot A. Pure Appl Chem, 1985, 57(6):833~844
- 4 He Z, Hu X, Sun G. Polym Degrad Stab, 1989, 24(2):127~135
- 5 He Zuoyun(何祚云), Hu Xingzhou(胡兴洲), Pan Jiangqing(潘江庆), Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (2):246~250; 1993, (1):80~86
- 6 Hildenbrand P, Ahrens W, Brandstetter F, et al. J Macromol Sci-Chem, 1982, A17(7):1093~1106
- 7 Braun D, Thallmaier M. Makromol Chem, 1966, 99:59~75
- 8 Minsker K S, Krats E O, Pakhomova I K. Vysokomol Soedin, 1970, A12(3):483~490
- 9 Bellamy L J. The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Third Ed, Chapman and Hall, London:1975, P44~45

STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE UNSATURATION AND THERMAL STABILITY OF POLYVINYL CHLORIDE

SHEN Deyan, HU Xingzhou, YING Xinfang, QI Juying, ZHOU Xiaoshu
(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The integrated areas of UV-visible absorption in 350~700 nm region have been used to characterize the thermal stability of PVC samples. The integrated absorbance of IR bands at 1667 cm^{-1} and 1650~1560 cm^{-1} have been used to measure the contents of isolated double bonds and conjugated polyene of PVC samples respectively. The results indicates that the coloration during the initial thermal degradation stage of PVC is dependent on the contents of conjugated polyene and the coloration during long-term thermal degradation is related to the contents of isolated double bonds.

Key words Polyvinyl chloride, Thermal stability, Initial coloration, Unsaturation, UV-visible spectroscopy, Infrared spectroscopy