

PVC 材料及其制品的快速定性定量分析方法

周淑华 刘懿莉 周志诚 谭亮红 王 进
(株洲时代新材料科技股份有限公司技术中心, 株洲 412007)

摘要 详细介绍利用红外光谱分析法和热重分析法快速定性定量分析 PVC 材料及其制品的方法。对于未知样品先用裂解法制样进行红外光谱分析初步定性,再用溶解法制样进行红外光谱分析验证; PVC 材料热分解过程较复杂,不能直接从热重检测结果(TG 曲线)读出各组分含量,需将检测结果通过线性回归方程计算得出 PVC 的含量,PVC 含量在 30% ~80% 范围内具有较好的线性关系($R=0.9983$)。与传统的分离、分析方法相比,此方法具有方便、快速、分析结果准确的优点。

关键词 红外光谱 热重分析 聚氯乙烯 定性定量分析

随着高分子材料的迅速发展,塑料的应用越来越广泛,在高分子材料成分剖析中,经常遇到未知塑料成分分析的问题。人们常将傅立叶红外光谱(FTIR)、差示扫描量热(DSC)、热重分析(TG)等分析手段相结合来对塑料制品进行快速定性定量分析。其方法是将样品直接热裂解或刮下少量粉末用 KBr 压片进行 FTIR 初步定性分析,再用 DSC 测定其熔点或玻璃化转变温度(T_g)证实定性分析结果,然后用 TG 定量分析。定性定量分析的结果基本上能满足产品开发工作的需要。

聚氯乙烯(PVC)的情况比较特殊,一是 PVC 制品中往往加入了无机填料和对红外光具有较强吸收的酯类增塑剂,由于增塑剂和无机填料的干扰,按上述方法直接用 FTIR 分析较困难;二是 PVC 为非结晶物质,用 DSC 分析观察不到熔融、结晶峰,玻璃化转变也不明显,不能测出其熔点或 T_g 来验证 FTIR 分析结果;三是 PVC 热分解过程较复杂,在增塑剂等有机助剂挥发出来的同时,还会有 PVC 分解的氯化氢(HCl)气体挥发出来,这给定量分析带来了困难。针对 PVC 制品的这些特殊性,笔者经反复试验和分析,总结出一套 PVC 快速定性定量分析方法,并且已经成功地应用于检测工作。

1 实验部分

1.1 样品配方及加工方法

样品配方见表 1。

用德国产 Brabendar 加工性能试验仪将表 1 所列配方物料混合、熔融、制样,温度为 170℃,加压砝码重 5 kg,转子转速为 40 r/min,混合时间为 30 min。

1.2 实验仪器

FTIR 仪: WQF-410 型,北京第二光学仪器厂;

表 1 样品配方 g							
原 料	样品编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
PVC	60	55	50	45	40	30	25
碳酸钙	3	3	3	3	3	5	10
钛白粉	2	2	2	2	2	5	10
邻苯二甲酸二辛酯	7	12	17	22	27	30	25
稳定剂	3	3	3	3	3	3	3

注:以上原料都是外购工业品。

TG 仪: TG 209c 型,德国耐驰公司。

1.3 实验方法

1.3.1 FTIR 分析^[1]

热裂解制样法 FTIR 分析:取剪碎的样品约 0.5 g 放入小玻璃试管中,将试管在酒精灯下缓慢加热赶走其中的空气,继续加热至样品裂解,用经蒸馏水湿润过的 pH 试纸测试裂解气的酸碱性,用玻璃棒沾取裂解液均匀涂在 KBr 盐片上进行 FTIR 分析。

溶解制样法 FTIR 分析:取剪碎的样品约 0.2 g 放入 10 mL 玻璃试管中,加入约 2 mL 四氢呋喃,搅拌至有机物完全溶解,加入适量无水乙醇析出絮状物,用玻璃棒将絮状物取出,弃去溶液和未溶解的无机物。絮状物再用四氢呋喃溶解、无水乙醇析出,如此重复数次,所得絮状物再用四氢呋喃溶解(必要时离心去除无机成分),用玻璃棒沾取清液均匀涂在 KBr 盐片上,在红外灯下将溶剂挥发后进行 FTIR 分析。

1.3.2 TG 分析^[2]

取剪碎的样品约 10 mg,按照 GB/T 14837-1993 的方法进行实验,即在氮气环境下以 10℃/min 升温速率由 20℃升温至 300℃,恒温 10 min;再继续

以 20℃/min 的升温速率升温至 550℃,恒温 15 min;再改为空气环境,继续以 20℃/min 的升温速率升温至 650℃,恒温 10 min。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

2.1.1 制样方法的选择及 FTIR 初步定性分析

在未知高分子材料样品成分分析中,由于事先不知样品的溶解性和熔点,不便于用溶解法和热压膜法制样。

硬质 PVC 塑料可刮下粉末后用 KBr 压片,但酯类增塑剂和无机填料会干扰谱图解析;而软质 PVC 制品中含酯类增塑剂的量更多,不能用 KBr 压片法制样。所以在不清楚样品成分的情况下,最好的办法是先用热裂解制样法进行 FTIR 分析,这样可以初步推测样品中可能的成分,以便确定进一步分析的方法。

本实验用热裂解制样法进行 FTIR 分析后,发现其谱图(见图 1)显示的主要是酯类物质的特征,也有 PVC 的特征,如在 813.743、700 cm⁻¹ 处为 PVC 裂解产物引起的吸收峰。裂解气呈强酸性,用镊子取少量样品燃烧,发现火焰根部呈绿色,燃烧后期自熄,说明其中可能有 Cl 元素存在。

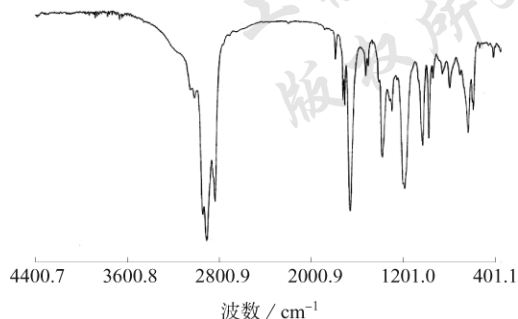


图 1 PVC 样品直接裂解液的 FTIR 谱图

所以初步推测样品主体成分可能为 PVC。可以用四氢呋喃溶解,采用溶解制样法进行 FTIR 分析。

2.1.2 FTIR 准确定性分析

溶解制样法制样去掉了大部分增塑剂和无机填料,FTIR 谱图(见图 2)显示的主要是 PVC 的特征,在 2975、2935、2913、2867 cm⁻¹ 处归属于饱和 C—H 伸缩振动;在 1435 cm⁻¹、1427 cm⁻¹ 处归属于 CH₂ 变形振动;在 1333、1254 cm⁻¹ 处归属于 CHCl 中的 C—H 弯曲振动;在 964 cm⁻¹ 处归属于 CH₂ 摇摆振动;在 1099 cm⁻¹ 处归属于 C—C 伸缩振动;在 695、637 cm⁻¹ 和 615 cm⁻¹ 处归属于 C—Cl 伸缩振动,与

PVC 标准谱图一致^[3]。

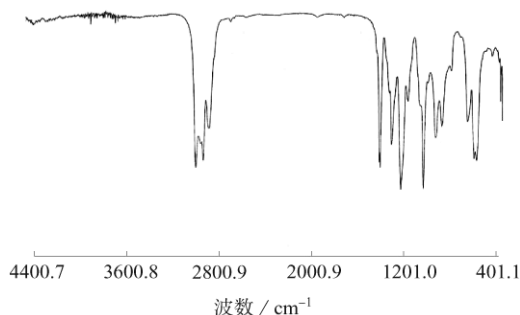


图 2 PVC 样品分离后溶解制样的 FTIR 谱图

2.2 定量分析

2.2.1 原理

从纯 PVC 粉料的 TG 分析可以看出, PVC 在 300℃ 之前就开始分解。而高分子材料中的有机添加剂一般在 300℃ 之前挥发出来,样品中的部分 HCl 气体和有机添加剂同时失重,不能直接从 TG 曲线上读出样品中 PVC 或有机添加剂的含量。

PVC 完全失去 HCl 后剩下 CH_2CH_2 , 如果能从 TG 曲线上读出 CH_2CH_2 的失重率,则可根据 PVC 单元结构中各原子的质量贡献计算出样品中的 PVC 含量。实际上, PVC 在氮气环境下分解有残炭量, CH_2CH_2 的含量应包括其在氮气环境的失重和残炭量,对于不含无机填料的样品, TG 曲线上的残余量即为残炭量。对于含无机填料的样品,在空气环境中、650℃ 之前可以将纯残炭氧化完全。所以在氮气环境下样品停止失重后改用空气环境,并升温至 650℃ 保温至停止失重,此间失重率即为残炭量。650℃ 后的剩余物主要是无机填料。

PVC 理论检出含量(W_1)可按式(1)计算:

$$W_1 = (C + D) \times 62.5 / 26 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C —— CH_2CH_2 在氮气环境下的失重率, %;

D ——残炭量, %;

62.5——PVC 结构单元的摩尔质量, g/mol;

26—— CH_2CH_2 的摩尔质量, g/mol。

2.2.2 计算方法

图 3 是 PVC 样品的 TG 分析曲线。图 3 中,第 1 部分失重主要包括有机添加剂(如增塑剂等)和部分从 PVC 中分解出来的 HCl(A);第 2 部分失重主要是 PVC 中分解出来的 HCl(B);第 3 部分失重主要是由 PVC 失去 HCl 后的 CH_2CH_2 失重引

起的(C);第4部分失重主要是PVC在氮气环境下未分解完全的残炭量(D),是由 CH_2CH_2 引起的;剩余部分主要为无机填料。

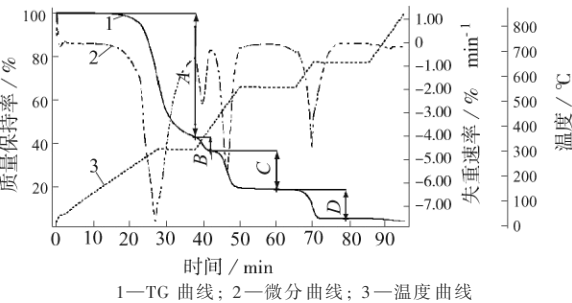


图3 PVC样品的TG及温度曲线

实验表明,PVC的分解并不是在HCl完全分解出来后 CH_2CH_2 才开始分解的,而是两种分解反应有部分同时进行,所以式(1)需要修正。用1.1中7个配方样品进行分析,以理论检出含量(W_1)为横坐标,实际配方含量(W_0)为纵坐标作回归线,得出实际检出含量(W_2)计算的回归方程,结果见表2。

表2 各样品的回归方程

项目	样品编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
C/%	21.0	19.8	17.8	16.2	14.6	11.1	8.9
D/%	15.7	13.7	13.4	12.6	11.5	11.3	11.0
W_1 /%	88.2	80.5	75.0	69.2	62.7	53.8	47.8
W_2 /%	81.5	72.6	66.2	59.6	52.1	41.8	34.9
W_0 /%	80.0	73.3	66.7	60.0	53.3	41.1	34.2
偏差/%	+1.5	-0.7	-0.5	-0.4	-1.2	+0.7	+0.7

修正后的PVC含量(W_2)按式(2)计算:

$$W_2 = (1.1532 \times W_1 - 20.244) \times 100\% \quad (2)$$

相关系数 $R = 0.9983$

1[#]样品和5[#]样品偏差较大,可能与加工过程有关。6[#]、7[#]样品的制备和分析时间与其它5个样品的制备和分析时间相隔较长,可能是影响线性关系的一个因素。不过该误差范围及检测精度可以满足产品开发和生产的需要。

2.2.3 应用实例

为了改善PVC从半成品到成品的加工特性,达到提高产品质量的目的,有些PVC制品在加工过程中加入了聚合物型加工添加剂。在TG分析时这些加工添加剂和PVC一起热分解,使分析结果偏高。所以,对于有聚合物型加工添加剂的制品,在计算理论检出含量(W_1)时需要减去这部分失重,即按式(3)进行计算:

$$W_1 = (C + D - N) \times 62.5/26 \times 100\% \quad (3)$$

式中: N ——聚合物型加工添加剂的含量,%。

为了验证定量分析方法的可靠性,对已知PVC含量的PVC管材进行了分析,按投料量计算:该样品中实际聚合物型加工添加剂(E/VAC)含量为3.3%,PVC含量(即 W_0)为80.6%。所绘制的TG曲线如图4所示。图4中,C为22.8%,D为17.6%,由于已知样品 N 为3.3%,按式(3)算出 W_1 为89.2%;按式(2)算出PVC含量 W_2 为82.6%。检测含量与实际含量相差+2.0%。该偏差一方面来自分析误差,另一方面可能来自生产过程,因为该样品是大批量生产的,在生产过程中要经过多道工序和多次计量。

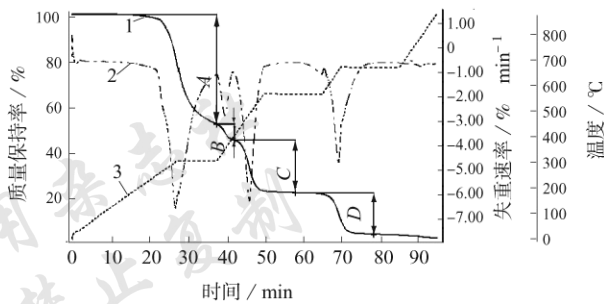


图4 PVC管材的TG及温度曲线

3 分析步骤

通过以上分析总结出采用FTIR和TG分析PVC的步骤为以下几点:

- (1) 首先观察样品的燃烧现象、热裂解气的酸碱性,并测试样品的裂解液FTIR谱图,作出初步判断。
- (2) 用PVC的溶剂四氢呋喃和非溶剂无水乙醇等分离样品中干扰FTIR分析的有机添加剂和无机填料。
- (3) 溶解制样测试FTIR谱图,得出定性分析结果。

(4) 在一定条件^[2]下对样品进行TG分析:①一般将PVC样品按式(1)计算出PVC的理论检出含量 W_1 ,再按式(2)计算出PVC的实际检出含量 W_2 ;②对于添加聚合物型加工添加剂的硬质PVC制品,首先要根据该产品的配方原则估计出其中聚合物型加工添加剂的含量 N ,再按式(3)计算出PVC的理论检出含量 W_1 ,再按式(2)计算出PVC的实际检出含量 W_2 。

实践表明,该定量分析方法适用于PVC含量为35%~80%范围内的PVC材料和PVC制品,分析结

果能满足产品开发和生产的需要。

4 结论

采用傅立叶红外光谱和热重分析对 PVC 材料及其制品的快速定性定量分析方法较传统分离、分析方法具有方便、快速、分析结果准确的优点。对于含聚合物型加工添加剂的制品,其定量分析的误差主要来源于聚合物型加工添加剂的类型和用量估计

的准确性。

参考文献

- 1 GB/T 6040-2002 红外光谱分析方法通则.
- 2 GB/T 14837-1993 橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法.
- 3 薛奇.高分子结构研究中的光谱方法.北京:高等教育出版社,1995.

QUICK QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF PVC MATERIAL AND PVC PRODUCT

Zhou Shuhua, Liu Yili, Zhou Zhicheng, Tan Lianghong, Wang Jin
(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT The method of quick qualitative and quantitative analysis of PVC material and PVC product by FTIR analysis and thermal-weight analysis was described in detail. For the unknown samples, the pyrolyzate is identified primarily by FTIR spectrometric qualitative analysis, then the primary result is validated by that the solute is identified by FTIR spectrometric qualitative analysis. The process of pyrolysis of PVC material is complicated. The content of components can't be showed rightly by the sample curve of thermal-weight analysis. The content of PVC may be worked out by the result of thermal-weight determination. There is good linear relationship in the range 30% - 80% content of PVC ($R = 0.9983$). The method is more quick and convenient than traditional methods with reliable result.

KEYWORDS infrared spectroscopy, thermal-weight analysis, PVC, qualitative and quantitative analysis

碳纤维增强酚醛树脂耐磨性优

在 2004 年 10 月 22 日德国杜塞尔多夫举办的 K 2004 (国际塑料橡胶工业展览会)上,比利时 Vynocolit 公司推出了一种新的可成型加工的短纤维增强酚醛树脂配混料“Vynotec”。这种新材料的性能同价格昂贵的碳纤维增强聚醚醚酮(PEEK)和聚醚醚酰胺(PEI)热塑性材料的性能相当甚至更优。Vynotec 最引人关注的性能是其优良的耐磨性。试验表明,Vynotec 的磨损量仅为碳纤维增强 PEEK 的 3% ~ 6%,而且 Vynotec 在高温下仍可保持原有的低摩擦系数。Vynotec 另一个优点是其杰出的耐热性,在 150℃下连续使用后表面仍无变化,力学性能也没有下降。Vynotec 的密度为 1.35 ~ 1.55 g/cm³,是相对刚性较高的高性能材料。(唐伟家)

PP 推动美国注模树脂需求增长

据总部位于美国克里夫兰的 Freedonia 集团 2004 年 10 月公开的最新研究报告称,未来 4 年美国注模用聚丙烯(PP)的需求量将以每年 4.6% 的平均增速继续增加,即由 2003 年的 230 万 t 增加至 2008 年的 290 万 t。

全美所有热塑性注模树脂需求增速平均为 3.3%/a,将由 2003 年的 620 万 t 增加至 2008 年的 730 万 t。由于 PP 在强度和透明性等方面的优势,将继续保持注模树脂用量最大的位置,今后其在食品包装方面将继续增加。高密度聚乙烯(HDPE)平均增速预计为 2.3%/a,将由 2003 年的 110 万 t 增加至 2008 年的 120 万 t,其需求增加将集中在工业用包装领域。其它树脂如聚苯乙烯(PS)年均增速约 2%,而聚碳酸酯(PC)需求将增长较快,因为光盘 CD 和 DVD 需求增长一

直较为迅速。

(贺兴)

汽车将拉动 PPA 制品市场

微型化和动力强劲化作为汽车发展的一个方向,对汽车的某些部件的耐温性能提出了更高的要求,这为耐高温尼龙带来了商机。新型汽车的引擎箱内部空间越来越小,配件却越来越密集,强动力产生了更多的热量,但是更小的自由空间限制了空气流通,这样就产生了高温。为此,设计者将材料的选择转向了半芳族聚酰胺(PPA)——一种耐高温尼龙,这种材料可以耐 200℃的持续高温,并且还能保持良好的尺寸稳定性。不止是在汽车引擎箱,汽车的制动装置和离合器组件同样也有用耐高温尼龙代替金属和热固性材料的趋势。这些都将会加大对 PPA 这种耐高温尼龙材料的需求量,从而拉动 PPA 制品市场。(李伟国)

韩国食品包装将禁用聚氯乙烯

韩国环保署近日宣布,将禁止聚氯乙烯(PVC)用作食品包装材料。

目前,从三明治到韩国寿司等各类快餐和传统小吃都使用 PVC 包装。基于材料来源和回收的政策,政府部门正重新评定这种材料,意在提出 2005 年即可付诸实施的法规,PVC 涂层的包装材料也在禁止之列。

官方的这种关注来自两方面。首先,众多宣传称这种包装材料会对人体产生潜在的生理危害。其次,PVC 材料的存在增加了聚乙烯和聚丙烯回收的难度。

据了解,瑞士早在 12 年前就禁止使用 PVC 作为食品包装材料。日本也在 2000 年杜绝了 PVC 食品包装。(张征)