

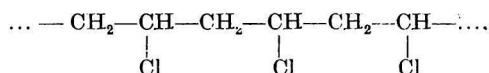
# ŠTÚDIUM STABILITY POLYVINYLCHLORIDU (I) INFRAČERVENÉ SPEKTRUM

ŠTEFAN VARGA

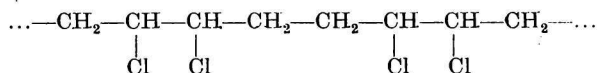
Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Zložitý proces zmien prebiehajúcich v polyvinylchloride pri jeho starnutí možno výhodne sledovať metódou infračervenej spektroskopie. Táto metóda umožňuje posudzovať štruktúru látky po stránke kvalitatívnej, pričom súčasné sledovanie kvantitatívnych zmien vedie k uzávierom o reakčnej kinetike. Štúdium starnutia polyvinylchloridu, vykonané z tohto hľadiska, je obsahom tejto série prác.

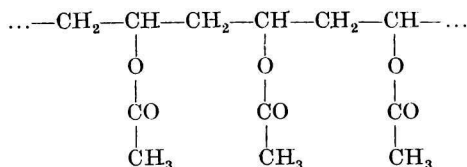
Základným problémom, s ktorým súvisia fyzikálne a chemické vlastnosti polyvinylchloridu, je jeho štruktúra, ktorá je daná reakciami výrobného procesu (polymerizácie vinylchloridu). Práce H. Staudingera a M. Häberleho [1] vedú k tomu, že chlórové atómy v molekule PVC nie sú len vo vzájomnej polohe 1,3:



ale aj v polohe 1,2:



Staudinger [2] predpokladá, že rozloženie chlórových atómov odpovedá v prevažnej miere polohe 1,3, pričom vychádza z analógie polymerizačného procesu vinylchloridu a vinylacetátu:



Tento predpoklad potvrdili aj Fierz — David a Zollinger [3], ktorí previedli polyvinylchlorid na polyvinylalkohol. Kyselina šťaveľová v reakčných produktoch oxydácie je dôkazom polohy substituentov 1,3.

K súhlasným výsledkom dospeli Staudinger [4, 10], Marvel [5, 9], Losev [6], Koršak a Zamjatinová [7, 8]. Napriek týmto experimentálnym dôkazom nie je však vylúčené, že časť — pravdepodobne veľmi malá — monomérnych článkov sa viaže aj v polohe 1,2.

Uvedenými metódami stanovená štruktúra polyvinylchloridu dobre súhlasí s uzávermi vyplývajúcimi zo štúdia jeho ultrafialového spektra [9].

Starnutie polyvinylchloridu nastáva vplyvom prijatej energie (teplo, svetlo, mechanické namáhanie). Navonok sa to prejavuje stmavnutím pôvodne bezfarebnej látky. Súčasne sa menia aj mechanické vlastnosti. Postupne klesá pevnosť, stráca sa elasticnosť, látka sa stáva lepkavou a po dlhšom čase stvrdne, prípadne sa stáva krehkou. Merateľným faktorom je aj postupne klesajúca rozpustnosť polyméru.

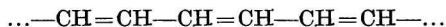
Uvedené fyzikálne zmeny sú dôsledkom zmien v chemickej štruktúre, ku ktorým vedú tieto procesy:

1. Odštiepovanie chlorovodíka a vznik dvojitej väzby alebo vzájomné viazanie susedných makromolekúl,

2. oxydačné odbúravanie polyméru.

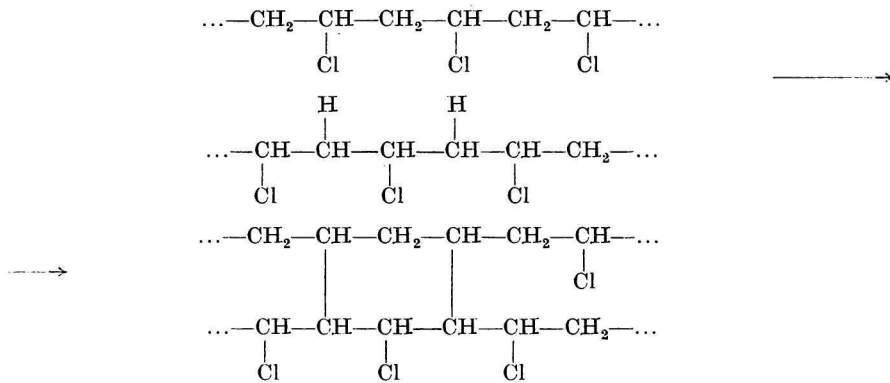
Odštiepovanie chlóru vo forme plynného chlorovodíka môže prebiehať dvoma spôsobmi:

a) Pri uvoľnení HCl z jediného reťazca vzniká polyénová štruktúra



Takto vzniknuté zlúčeniny s konjugovanou dvojitou väzbou sú farebné. Čím hlbšie je odbúrание polyméru, tým intenzívnejšia je i farba [11].

b) Chlorovodík sa môže odštiepiť aj z dvoch susedných reťazcov polyméru:



za vytvárania sieťovej štruktúry. Vznik trojrozmerného polyméru študovali Drindberg a Bočarovová [12] sledovaním poklesu rozpustnosti polyvinylchloridu v chlórbenzéne.

Chemické metódy sledovania stability polyvinylchloridu sa zakladajú prevažne na stanovení množstva odštiepeného chlorovodíka (Meixnerova a Siemens-Schuckertova metóda). Ale ani chemické metódy ani metódy založené na sledovaní mechanických vlastností neposkytujú obraz o štruktúrnych zmenách polyméru v priebehu starnutia. Určitý obraz o týchto zmenách dávajú predovšetkým spektrálne metódy. Zmeny v ultrafialovom

spektre študovali Fox a spolupracovníci [13]. Značnú absorpciu zistili pri 2730 Å, čo potvrdzuje prítomnosť karbonylových skupín, ktoré vznikli oxydáciou polyénovej sústavy, ako na to poukazuje Mack [14]. Na doterajšie údaje o použití infračervenej spektroskopie sa poukáže v príslušných kapitolách. Tu treba zdôrazniť, že tieto práce neboli kvantitatívne.

### Experimentálna časť

Celéspektrálne štúdium sa vykonalo na tuhých fóliách. Tieto sa pripravovali metódou, ktorú vypracovali a opísali Kellö a Tkáč [15]. Roztok polyméru sa naniesie na doštičku z NaCl, rozpúšťadlo sa pri rýchlej rotácii odparí a na doštičke zostáva polymér vo forme rovnomerného filmu. Viacnásobným opakovaním uvedeného procesu sa získa film o žiadanej hrúbke. Pre prípravu filmu sa najlepšie osvedčil tetrahydrofurán (dvakrát destilovaný, frakcia 65,0—65,5 °C). Vhodnou koncentráciou je 5—10 %, keď viskozita roztoku zaručuje rýchlu prípravu a rovnomernú hrúbku vzoriek. Hrúbka filmu sa kontrolovala spektrograficky podľa kalibračnej krivky závislosti extinkcie kontrolného pásu od hrúbky. Hrúbka série filmov sa zmerala dotykovým meracím prístrojom s presnosťou  $\pm 0,004$  mm. Za hrúbkový kontrolný pás sa zvolil absorpčný pás pri  $7,50 \mu$  (vlnôčet  $1334 \text{ cm}^{-1}$ ).

Hodnoty extinkcií kontrolného pásu sú zostavené v tab. 1. Kalibračná krivka je na obr. 1. Lineárna závislosť je v súhlase s Lambertovým zákonom:

$$A = k_{\nu} \cdot D,$$

kde  $A$  = korigovaná extinkcia,  $D$  = hrúbka filmu,  $k_{\nu}$  = extinkčný koeficient pri kmitočte  $\nu$ .

T a b u l k a 1

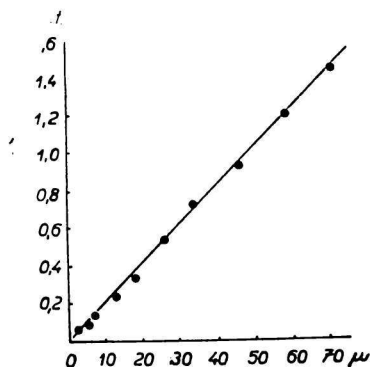
| Hrúbka filmu<br>$\mu$ | Extinkcia | Korekcia na rozptyl<br>svetla | Korigovaná<br>extinkcia |
|-----------------------|-----------|-------------------------------|-------------------------|
| 1,6                   | 0,107     | 0,062                         | 0,045                   |
| 4,2                   | 0,139     | 0,064                         | 0,075                   |
| 5,4                   | 0,175     | 0,060                         | 0,115                   |
| 11,3                  | 0,284     | 0,064                         | 0,220                   |
| 16,2                  | 0,389     | 0,074                         | 0,315                   |
| 24,6                  | 0,585     | 0,080                         | 0,505                   |
| 31,7                  | 0,775     | 0,080                         | 0,690                   |
| 44,3                  | 0,998     | 0,098                         | 0,900                   |
| 56,7                  | 1,261     | 0,091                         | 1,170                   |
| 68,4                  | 1,501     | 0,091                         | 1,410                   |

Pri všetkých meraniach sa použil polyvinylchlorid československej (PVC-S) a polyvinylchlorid nemeckej výroby (PCU-G). Obidve vzorky boli práškovité. Pri ich výrobe sa použil persíran draselný ako iniciátor. Stabilizované boli dvoma percentami uhličitanu sodného.

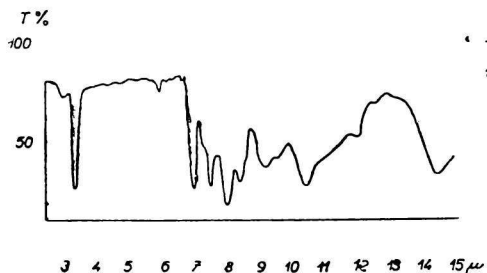
Pracovalo sa na jednolúčovom infračervenom spektrometri výroby Perkin-Elmer, model 12 C s NaCl optikou.

Infračervené spektrum domáceho polyvinylchloridu v oblasti  $2,5\text{--}15,0\ \mu$  je uvedené na obr. 2 a nemeckého polyvinylchloridu na obr. 3. Tieto spektrá dobre súhlasia so spektrami PVC suspendovaného v nujole, uvádzanými v literatúre [16, 17].

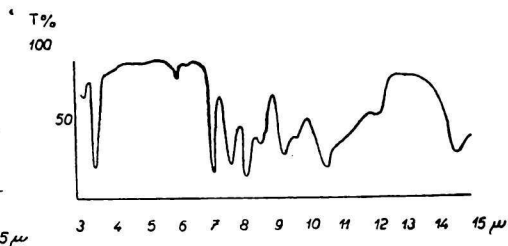
Vzorky filmov spolu s nosnou doštičkou z NaCl sa dlhšiu dobu uchovávali vo vzdušnom termostate pri zvýšenej teplote. Spektrum PVC-S udržiavaného 87 hodín pri teplote v intervale  $140\text{--}190\ ^\circ\text{C}$  je uvedené na obr. 4 a spektrum PCU-G udržiavaného 100 hodín pri teplote  $180\ ^\circ\text{C}$  je na obr. 5. Spektrá pôvodných vzoriek sú vyznačené prerušovanou čiarou.



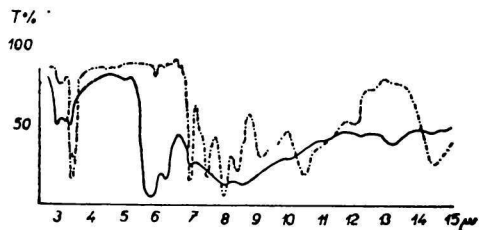
Obr. 1.



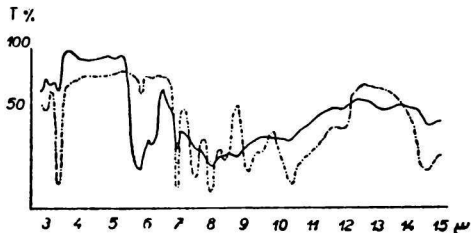
Obr. 2.



Obr. 3.



Obr. 4.



Obr. 5.

## Diskusia

Infračervené spektrá obidvoch vzoriek sú okrem nepatrných odchýlok v podstate rovnaké.

Oblasť asi pri  $2,90\ \mu$  patrí absorpcii hydroxylovej skupiny. Pozorovať tu dva pásy: pás pri  $2,88\ \mu$  odpovedá valenčnému kmitaniu hydroxylovej skupiny v karboxylovom, prípadne hydroperoxydickej skupine. Absorpčný pás pri  $3,01\ \mu$  prislúcha kmitaniu hydroxylovej skupiny vo vode. Voda sa dostala do vzorky alebo už v priebehu samej výroby polyméru, alebo kondenzáciou vodnej pary zo vzduchu pri príprave filmu.

Ďalšia oblasť je charakteristická pre valenčné kmitanie C—H skupín. Absorpčný pás tejto skupiny je pri  $3,29\ \mu$ . Je to veľmi intenzívny pás a patrí predovšetkým kmitaniu C—H väzby v metylénovej a sčasti aj v metylovej skupine.

Spektrálna oblasť  $3,5\text{--}5,5\ \mu$  je prakticky bez absorpcie. Táto oblasť je vhodná na sledovanie veľkosti rozptylu (výpočet korekcie). Pri  $5,88\ \mu$  je málo intenzívny pás, ktorý prislúcha kmitaniu C=O skupiny. Prítomnosť tejto skupiny svedčí o určitej oxydácii polyméru už aj v pôvodnom filme. Okrem tohto pásu, ktorý je charakteristický pre ketonickú skupinu C=O, prítomné sú aj pásy aldehydickej ( $5,73\ \mu$ ) a karboxylovej ( $5,90\ \mu$ ) skupiny C=O. Pri vlnovej dĺžke  $6,18\text{--}6,20\ \mu$  je pozorovateľný absorpčný pás, ktorý hovorí o prítomnosti dvojitej väzby (C=C). To je dôsledok prítomnosti koncových vinylových skupín, ako aj prípadného odštiepovania chlorovodíka.

Pri  $6,97\ \mu$  je veľmi intenzívny absorpčný pás deformačného kmitania metylénovej ( $\text{CH}_2$ ) skupiny. Málo intenzívny absorpčný pás v rozmedzí  $7,2\text{--}7,3\ \mu$  patrí deformačnému kmitaniu metylovej ( $\text{CH}_3$ ) skupiny. Prítomnosť metylovej skupiny nasvedčuje tomu, že v polyvinylchloride ide o vetvenie polyméru.

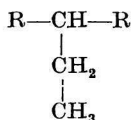
Ďalšia, na absorpčné pásy bohatá oblasť prislúcha pestrej variácii skeletálnych kmitaní. Do tejto oblasti spadá hlboký absorpčný pás pri  $7,50\ \mu$ , ktorý sa použil na spektrálne meranie hrúbky filmu. Veľmi intenzívny pás pri  $7,93\ \mu$ , ktorý je charakteristický pre PVC a ktorému obdoba chýba v spektre ostatných vinylových polymérov, pripisuje sa prítomnosti chlórových atómov [18]. Pravdepodobne ide o kmitanie atómovej skupiny  $\text{CHCl}$ .

Absorpčné pásy medzi  $8\text{--}9\ \mu$  patria podľa všetkého kmitaniu skupín C—O. Podľa Sutherlandových [19] meraní na rozličných makromolekulách sa absorpčné pásy medzi vlnovými dĺžkami  $8,5\text{--}12,5\ \mu$  môžu pripisovať kmitaniu C—C väzieb.

Podľa Karjakina [20] absorpcia pri  $10,8\text{--}10,9\ \mu$  prislúcha pravdepodobne kmitaniu peroxydickej skupiny (C—O—O—C). Pás o pomerne malej intenzite v blízkosti  $11\ \mu$  charakterizuje vinylovú skupinu ( $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ).

Asi pri  $12\ \mu$  je absorpčný pás, ktorý podľa všetkého je obrazom kmitania hydroperoxydickej skupiny ( $\text{C—O—O—H}$ ). Dokazujú to aj práce B. G. Achhammera [17], A. V. Karjakina [20], L. H. Crossa [21] a O. D. Shrevea [22].

Pri  $13,15\ \mu$  je tak isto málo intenzívna absorpcia, ktorá je spojená s vetvením polymérnej molekuly a môže sa pripísať skupine



Rozdiely v spektre domáceho a nemeckého polyvinylchloridu vyplývajú zo skutočnosti, že nemecký výrobok bol dokonalejšie stabilizovaný, lebo v spektre filmu PCU-G pásy hydroxylovej ( $2,88\ \mu$ ), karbonylovej ( $5,81\ \mu$ ) a metylovej ( $7,25\ \mu$ ) skupiny, ako aj pás pri  $13,15\ \mu$  je menej intenzívny než v spektre PVC-S.

Štrukturálne zmeny, ku ktorým dochádza pri hlbokom tepelno-oxydačnom odbúrání za vyššie uvedených podmienok, prejavujú sa na spektrách zmenou hodnoty absorpcie niektorých pásov.

Absorpčný pás  $\text{O—H}$  skupiny ( $2,88\ \mu$ ) narastá, čo je prejavom oxydácie makromolekuly spolu s intenzívnym rastom skupiny  $\text{C=O}$ . V oblasti absorpcie karbonylových skupín sa prehlbujú zo začiatku absorpčné pásy pri  $5,73\ \mu$  (aldehydická skupina  $\text{C=O}$ ), pri  $5,81\ \mu$  (ketonická skupina  $\text{C=O}$ ), ba aj pri  $5,90\ \mu$  (karboxylová skupina  $\text{C=O}$ ). V neskorších obdobiach starnutia maximum absorpcie širokého absorpčného pásu karbonylovej skupiny je pri  $5,81\ \mu$ . Tento absorpčný pás obzvlášť pri vyššej absorpcii v značnej miere prekrýva absorpciu dvojitej väzby ( $6,18\ \mu$ ).

Súbežne s uvedenými zmenami rastie v spektre absorpčný pás dvojitých väzieb, čo súvisí s odštiepovaním chlorovodíka. Toto odštiepovanie je späté aj so zmenami v absorpčných pásoch skupiny  $\text{CH}_2$  ( $6,97\ \mu$ ) a skupiny  $\text{CH}_3$  ( $7,25\ \mu$ ), ako aj v páse pri  $13,15\ \mu$ . Možno to pripísať vetveniu polyméru v priebehu starnutia.

Ďalšie zmeny sú pozorovateľné v oblasti skeletálnych kmitaní. Prejavujú sa najmä v prehľbovaní pásov vinylovej, hydroperoxydickej a peroxydickej skupiny.

Zmeny v spektrách obidvoch skúmaných vzoriek sú počas tepelno-oxydačného odbúrání v podstate zhodné.

### Súhrn

Pre štúdium štruktúry a kinetiky starnutia PVC sa použila infračervená spektroskopia. Meralo sa na tuhých filmoch o hrúbke  $30\text{--}40\ \mu$ . V prvej časti

série prác sa opisuje príprava vzoriek, infračervené spektrum a zmeny v spektre v priebehu intenzívneho tepelno-oxydačného odbúrania polyvinylchloridu.

## ИЗУЧЕНИЕ СТОЙКОСТИ ПОЛИХЛОРВИНИЛА (I) ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР

ШТЕФАН ВАРГА

Кафедра физической химии Словацкого Политехнического института  
в Братиславе

### Выводы

Для изучения строения и кинетики старения полихлорвинила применен метод инфракрасной спектроскопии. Измерения проводились на твердых фильмах толщины 30—40  $\mu$ . В первой части серии этих работ описан метод приготовления образцов, инфракрасный спектр и изменения в спектре в течении интенсивного термическо-окислительной деструкции полихлорвинила.

Поступило в редакцию 15. 6. 1956 г.

## STUDIUM DER STABILITÄT VON POLYVINYLCHLORID (I) INFRAROTES SPEKTRUM

ŠTEFAN VARGA

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

### Zusammenfassung

Für das Studium der Struktur und Kinetik des Alterns von PVC wurde die Infrarotspektrographie herangezogen. Die Messungen wurden an steifen Filmen mit einer Dicke von 30—40  $\mu$  durchgeführt. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Herstellung der Muster, das infrarote Spektrum und die Änderungen im Spektrum im Verlaufe eines intensiven wärme-oxydativen Abbaus des Polyvinylchlorids beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 15. 6. 1956

### LITERATÚRA

1. Staudinger H., Häberle M., Makromol. Chem. 9, 35 (1952). 2. Staudinger H., Schneiders J., Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939). 3. Fierz—David H. E., Zöllinger H., Helv. chim. Acta 28, 455 (1945). 4. Staudinger H., Frey K., Stark W., Chem. Ber. 60, 1782 (1927). 5. Marvel C. S., Denon C. E., J. am. chem. Soc. 60, 1045 (1938). 6. Losev I. P., Trostjanskaja E. B., Ž. obšč. Chim. 17, 122 (1947). 7. Koršak V. V., Zamjatina V. A., Ž. prikl. Chim. 14, 809 (1941). 8. Koršak V. V., Zamjatina V. A., Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk 110 (1946). 9. Marvel C. S., Sampel J. N., Roy M. F., J. am. chem. Soc. 61, 3241 (1939). 10. Staudinger H., Brunner M., Feist N., Helv. chim. Acta 13, 805 (1930).

11. Boyer R. F., J. phys. colloid Chem. 51, 80 (1947). 12. Drindberg A. J., Bočarova A. M., Ž. prikl. Chim. 26, 1056 (1953). 13. Fox V. W., Hendricks J. G., Ratti H. J., Ind. Eng. Chem. 41, 1774 (1949). 14. Mack G. P., Kunststoffe 43, 94 (1953). 15.

Kellö V., Tkáč A., Chem. Zvesti 7, 129 (1953). 16. Thompson H. W., Torkington P., Trans. Faraday Soc. 41, 246 (1945). 17. Achhammer B. G., Anal. Chem. 24, 1925 (1952). 18. Elliot A., Ambrosse E. I., Temple R. B., J. chem. Phys. 16, 877 (1948). 19. Sheppard N., Sutherland G. B. B. M., Disc. Faraday Soc. 41, 261 (1945). 20. Karjakin A. V., Nikitin V. A., Ivanov K. J., Ž. fiz. Chim. 27, 1856 (1953). 21. Cross L. H., Richards R. B., Willis H. A., Disc. Faraday Soc. 9, 235 (1950). 22. Shreve O. D., Heether M. R., Knight H. B., Swern D., Anal. Chem. 23, 282 (1951).

Došlo do redakcie 15. 6. 1956