

การสลายตัวของโพลี (ไวนิล คลอไรด์) ในสารละลาย เนื่องจากแสง



นางสาวสุภาภรณ์ ตันจ้อย

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


พ.ศ. 2529

ISBN 974-566-969-5

013516

1802757x

PHOTODEGRADATION OF POLY (VINYL CHLORIDE) IN SOLUTION



Miss Supaporn Tanjoy

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry
Graduate School

Chulalongkorn University

1986

ISBN 974-566-969-5

Thesis Title Photodegradation of Poly (vinyl chloride) in solution
By Miss Supaporn Tanjoy
Department Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

S. Bhisul
.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Sorachai Bhisabutra, Ph.D.)
Acting Associate Dean for Academic Affairs
for
Acting Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Padet Sidisunthorn
.....Chairman
(Professor Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

Korbratna Kriausakul
.....Member
(Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.)

Pipat Karntiang
.....Member
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Sup. Tantay
.....Member
(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสลายตัวของโพลี (ไวนิล คลอไรด์) ในสารละลายเนื่องจากแสง
ชื่อผู้ผลิต	นางสาวสุภาภรณ์ ตันจ้อย
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2528



บทคัดย่อ

ตัวอย่าง พี วี ซี จากอิมพีเรียล เคมิคัล อินดัสทรี, ประเทศออสเตรเลีย (ไอ ซี ไอ 1, ไอ ซี ไอ 2) และบริษัทไทยพลาสติกและเคมีภัณฑ์, ประเทศไทย (ที พี 1, ที พี 2 และ ที พี 3) ได้จำแนกด้วยวิธีการหาความหนืดของสารละลาย เจือจางซึ่งทำให้สามารถหาค่าองศาของ โพลีเมอไรเซชันของตัวอย่าง พี วี ซี ได้จากการคำนวณ เท่ากับ 1,024 , 1,888 , 1,072 , 1,408 และ 1,920 สำหรับ พี วี ซี-ไอ ซี ไอ 1, พี วี ซี-ไอ ซี ไอ 2, พี วี ซี-ที พี 1, พี วี ซี-ที พี 2 และ พี วี ซี-ที พี 3 ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้ เครื่องมือพิเศษได้ออกแบบขึ้นมาสำหรับตรวจวัดไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ให้ออกมาจากปฏิกิริยา โดยอาศัยเครื่องมือที่ใช้วัดการนำไฟฟ้า ไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้น ปรากฏว่า ได้จากการสลายตัวของ พี วี ซี เนื่องจากแสง พบว่า ปริมาณไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ได้ ลดลง เมื่อองศาของโพลีเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นและจะเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ พี วี ซี เพิ่มขึ้น สารเติมแต่งที่เติมลงไปจะช่วยลดไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้น

การเปลี่ยนสีระหว่างการสลายตัวของ พี วี ซี เนื่องจากแสง สัมพันธ์กันกับการเกิดพันธะคู่แบบคอนจูเกตขึ้นในโซ่โพลีเมอร์โดยวิธีทางสเปกโตรสโคปีในช่วงอุลตราไวโอเลต เมื่อสารละลาย พี วี ซี สลายตัวเนื่องจากแสงในบรรยากาศของออกซิเจน สารที่สลายตัวจะแสดงแถบการดูดกลืนใกล้กับช่วง $1,700 \text{ เซนต์เมตร}^{-1}$ ปรากฏการณ์นี้แสดงว่า เมื่อมีออกซิเจนอยู่จะเกิดโครงสร้างของคาร์บอนิลในโซ่โพลีเมอร์

ผลการศึกษาี้เปรียบเทียบกับผลงานอื่นๆ แสดงให้เห็นว่า แนวโน้มของการสลายตัวเนื่องจากแสงของ พี วี ซี ในรูปของแข็ง เหมือนกับในสารละลาย ดังนั้น กลไกสำหรับการสลายตัวของพี วี ซี ในสารละลายน่าจะเหมือนกับการสลายตัวของ พี วี ซี พิล์ม หรือ พี วี ซี ที่เป็นของแข็ง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเกิดผ่านขั้นเริ่มต้นซึ่งสารเจือปนใน พี วี ซี ะเป็นตัวริเริ่ม โมเลกุลแรกของไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ให้ออกมาจะช่วยให้อไฮโดรเจนคลอไรด์โมเลกุลอื่นหลุดออกง่ายขึ้น

Thesis Title Photodegradation of Poly (vinyl chloride) in solution
 Name Miss Supaporn Tanjoy
 Thesis Advisor Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
 Department Chemistry
 Academic Year 1985



ABSTRACT

PVC samples from Imperial Chemical Industries, Australia (ICI 1, ICI 2) and Thai Plastic & Chemical Co.Ltd., Thailand (TP 1, TP 2, and TP 3) were characterized by their dilute solution viscosities. The degrees of polymerization were calculated to be 1,024; 1,880; 1,072; 1,408 and 1,920 for PVC-ICI 1, PVC-ICI 2, PVC-TP 1, PVC-TP 2 and PVC-TP 3 respectively.

In this research work, a specific apparatus was designed so that the hydrogen chloride, produced from the reaction, could concurrently detected conductometrically. The formation of hydrogen chloride was proved to evolve from the photodegradation of PVC. It has been found that the amount of hydrogen chloride produced decreases with increasing degree of polymerization but increases with higher PVC concentration. In the presence of intentionally added additives, the hydrogen chloride formation is suppressed.

The discolouration during the photodehydrochlorination of PVC is associated with the formation of conjugated double bonds within the polymer chain as revealed by ultraviolet spectroscopy. When the PVC solution was photodegraded under an oxygen atmosphere, the degraded material exhibited the absorption bands near $1,700 \text{ cm}^{-1}$. This suggests that in the presence of oxygen, carbonyl groups are generated in the polymer chain.

Comparison of the results from this study with other works reveal that the trends of photodegradation of PVC both in solid form and in solution are similar. Consequently, the mechanism for the photodegradation of PVC in solution presumably similar to the photodegradation of PVC film or solid PVC. That is the reaction occurs via the initiation step in which the impurities in the PVC serves as an initiator. The first molecule of hydrogen chloride produced then facilitate further elimination of another hydrogen chloride molecule.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deep gratitude to Assistant Professor Dr. Supawan Tantayanon for her helpful guiding, advising, and encouraging throughout the course of this research. The author wishes to thank Dr. Bela Ternai and Thai Plastic & Chemical Co., Ltd. for the donation of PVC samples. The author also thanks the thesis committee for their comments. Finally, the author wishes to thank Professor Dr. Tab Nilanidhi Foundation for granting a scholarship and Dr. Buarech Khamthong for financial support in part for this thesis.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	vi
ACKNOWLEDGEMENT.....	vii
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF FIGURES.....	xvi
LIST OF SCHEMES.....	xix
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 Poly (vinyl chloride).....	1
1.2 Preparation of poly (vinyl chloride).....	2
1.3 Deterioration of poly (vinyl chloride).....	4
1.4 Photodegradation of solid poly (vinyl chloride).....	7
II: EXPERIMENTALS.....	9
2.1 Materials.....	9
2.2 Apparatus and Instruments.....	9
2.3 Molecular weight determination of PVC sample....	10
2.4 Typical procedure for the photodegradation study.....	14
2.5 Preliminary study of photodegradation of PVC....	16
2.6 Control experiments for photodegradation study...	18
2.6.1 In the absence of light.....	18
2.6.2 No poly (vinyl chloride).....	19
2.6.3 Without bubbling nitrogen during irradiation.....	20

	PAGE
2.7 The factors influencing the photodegradation of PVC.....	22
2.7.1 Degree of polymerization.....	22
2.7.2 Concentration of PVC.....	24
2.7.3 In the presence of additives.....	26
2.7.3.1 Plasticizer; Dioctyl phthalate..	26
2.7.3.2 Stabilizer; TINUVIN P.....	27
2.7.3.3 Pigments; Titanium dioxide, Carbon black.....	28
2.8 Standard hydrochloric acid.....	30
2.8.1 Preparation of secondary standard 0.001 M sodium hydroxide.....	30
2.8.2 Preparation of various concentrations of hydrochloric acid.....	32
2.8.3 Relationship between concentration of standard hydrochloric acid and the corres- ponding conductivity.....	39
2.9 Spectroscopic study for determination of PVC photodegradation product.....	42
2.9.1 Ultraviolet spectroscopic study.....	42
2.9.1.1 Photodegradation of PVC in nitrogen.....	42
2.9.1.2 Photodegradation of PVC in oxygen.....	42
2.9.2 The infrared spectroscopic study.....	43
2.9.2.1 Photodegradation of PVC in nitrogen.....	43

2.9.2.2 Photodegradation of PVC in oxygen.....	43
III: RESULTS AND DISSCUSSION	
3.1 Poly (vinyl chloride) samples.....	44
3.2 Preliminary investigation of the photodegradation Study.....	54
3.3 Factorsthat influence the PVC photodegradation..	63
3.3.1 Degree of polymerization of PVC.....	63
3.3.2 Concentration of PVC.....	69
3.3.3 Added additives.....	74
3.4 PVC photodegradation product.....	89
IV: CONCLUSION.....	99
REFERENCES.....	102
APPENDIX.....	106
VITA.....	108

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2-1	Flow time of tetrahydrofuran.....	11
2-2	Flow time of PVC-ICI 1 solution at various concentrations.....	12
2-3	Flow time of PVC-ICI 2 solution at various concentrations.....	12
2-4	Flow time of PVC-TP 1 solution at various concentrations.....	13
2-5	Flow time of PVC-TP 2 solution at various concentrations.....	13
2-6	Flow time of PVC-TP 3 solution at various concentrations.....	13
2-7	The relationship between irradiation time and conductivity for PVC-ICI 1 in nitrogen.....	17
2-8	The relationship between irradiation time and conductivity for PVC-TP 1 in nitrogen.....	18
2-9	Conductivity in the absence of light.....	19
2-10	Conductivity in the absence of PVC.....	20
2-11	Conductivity in the absence of bubbling nitrogen during irradiation.....	21
2-12	Conductivity after 4 hours of irradiation.....	22
2-13	Relationship between conductivity and irradiation time for PVC-ICI.....	23
2-14	Relationship between conductivity and irradiation time for PVC-TP.....	24
2-15	Relationship between conductivity and irradiation	

TABLE	PAGE
time for PVC-ICI 1 at various concentrations.....	25
2-16 Relationship between conductivity and irradiation time for PVC-TP 1 at various concentrations.....	26
2-17 Relationship between conductivity and irradiation time for the solution of PVC-ICI 2 in the absence and in the presence of DOP.....	27
2-18 Relationship between conductivity and irradiation time for the solution of PVC-ICI 2 in the absence and in the presence of TINUVIN P.....	28
2-19 Relationship between conductivity and irradiation time for the solution of PVC-ICI 2 in the absence and in the presence of titanium dioxide.....	29
2-20 Relationship between conductivity and irradiation time for the solution of PVC-ICI 2 in the absence and in the presence of carbon black or titanium dioxide.....	30
2-21 Conductometric titration data for 25 ml of 0,0001 M potassium hydrogen phthalate with approximately 0.001 M sodium hydroxide.....	31
2-22 Conductometric titration data for approximately 0.0001 M hydrochloric acid.....	33
2-23 Conductometric titration data for approximately 0.0005 M hydrochloric acid.....	34
2-24 Conductometric titration data for approximately 0.0010 M hydrochloric acid.....	35
2-25 Conductometric titration data for approximately 0.0015 M hydrochloric acid.....	36
2-26 Conductometric titration data for approximately	

TABLE

	PAGE
0.0020 M hydrochloric acid.....	37
2-27 Relationship between concentration of standard hydrochloric acid and the corresponding conductivity.....	40
3-1 The inherent viscosity of PVC-ICI 1 at various concentrations.....	45
3-2 The inherent viscosity of PVC-ICI 2 at various concentrations.....	45
3-3 The inherent viscosity of PVC-TP 1 at various concentrations.....	46
3-4 The inherent viscosity of PVC-TP 2 at various concentrations.....	46
3-5 The inherent viscosity of PVC-TP 3 at various concentrations.....	47
3-6 Viscosity average molecular weight and degree of polymerization of PVC samples.....	53
3-7 The relationship between irradiation time and concentration of PVC-ICI 1 in nitrogen.....	56
3-8 The relationship between irradiation time and concentration of PVC-TP 1 in nitrogen.....	58
3-9 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and time for PVC-ICI 1 after 4 hours of irradiation.....	61
3-10 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and irradiation time for PVC-ICI at various degrees of polymerization.....	64
3-11 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and irradiation time for	

TABLE	PAGE
PVC-TP at various degrees of polymerization.....	67
3-12 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and irradiation time for PVC-ICI 1 at various concentrations.....	70
3-13 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and irradiation time for PVC-TP 1 at various concentrations.....	72
3-14 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and irradiation time in the absence and in the presence of DOP: PVC-ICI 2...	75
3-15 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and irradiation time in the presence and in the absence of TINUVIN P: PVC-ICI 2.....	80
3-16 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced in the absence and in the presence of carbon black or titanium dioxide....	85
3-17 Relationship between concentration of hydrogen chloride produced and irradiation time in the presence and in the absence of titanium dioxide: PVC-ICI 2.....	86

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1-1	Spectral energy distribution of daylight.....	5
2-1	Ubbelohde viscometer.....	10
2-2	Apparatus for the photodegradation study.....	15
2-3	Conductometric titration of approximately 0.001 M NaOH with 0.001 M potassium hydrogen phthalate....	32
2-4	Conductometric titration of approximately 0.0003 M HCl with 0.0025 M NaOH.....	38
2-5	Conductometric titration of approximately 0.0006 M HCl with 0.0025 M NaOH.....	38
2-6	Conductometric titration of approximately 0.0009 M HCl with 0.0025 M NaOH.....	38
2-7	Conductometric titration of approximately 0.0015 M HCl with 0.0025 M NaOH.....	38
2-8	Conductometric titration of approximately 0.0020 M HCl with 0.0025 M NaOH.....	39
2-9	Concentration-conductivity profile.....	41
3-1	The plot of the amount of PVC-ICI 1 in tetrahydrofuran with the corresponding inherent viscosity...	48
3-2	The plot of the amount of PVC-ICI 2 in tetrahydrofuran with the corresponding inherent viscosity...	49
3-3	The plot of the amount of PVC-TP 1 in tetrahydrofuran with the corresponding inherent viscosity...	50
3-4	The plot of the amount of PVC-TP 2 in tetrahydrofuran with the corresponding inherent viscosity...	51
3-5	The plot of the amount of PVC-TP 3 in tetrahydro-	

FIGURE	PAGE
furan with the corresponding inherent viscosity..	52
3-6 Concentration of hydrogen chloride produced at various time PVC-ICI 1 (repetition).....	57
3-7 Concentration of hydrogen chloride produced at various time: PVC-TP 1 (repetition).....	59
3-8 Concentration of hydrogen chloride produced at various time after 4 hours of irradiation: PVC-ICI 2.....	62
3-9 The effect of degree of polymerization on the PVC photodegradation: PVC-ICI 1 (DP 1,024) and PVC-ICI 2 (DP 1,885).....	65
3-10 The effect of degree of polymerization on the PVC photodegradation: PVC-TP 1 (DP 1,072), PVC-TP 2 (DP 1,536) and PVC-TP 3 (DP 1,904).....	68
3-11 The effect of concentration on the PVC photodegradation PVC-ICI 1.....	71
3-12 The effect of concentration on the PVC photodegradation PVC-TP 1.....	73
3-13 The effect of DOP on the PVC photodegradation: PVC-ICI 2.....	76
3-14 Absorption spectrum of DOP.....	78
3-15 The effect of TINUVIN P on the PVC photodegradation: PVC-ICI 2.....	81
3-16 Absorption spectrum of TINUVIN P.....	83
3-17 The comparison of PVC photodegradation in the presence of titanium with carbon black.....	87
3-18 The effect of titanium dioxide on the PVC photo-	

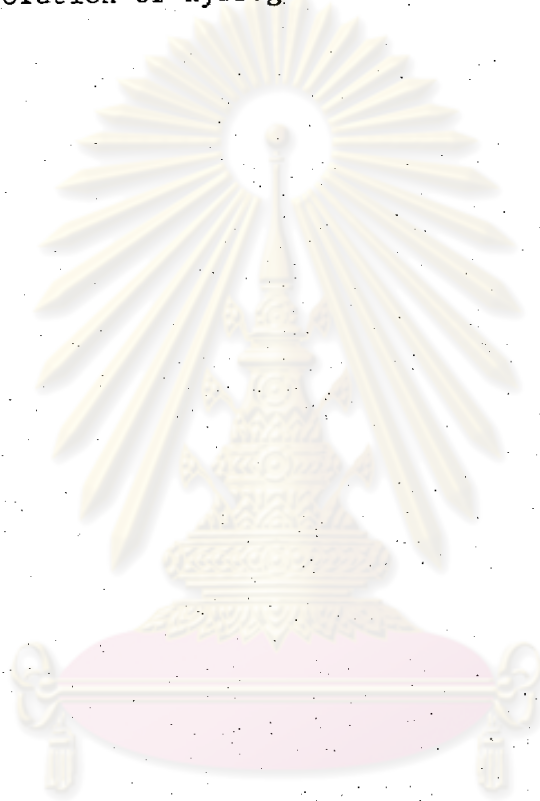
FIGURE	PAGE
degradation: PVC-ICI 2.....	88
3-19 Absorption spectra of PVC after irradiation in nitrogen: PVC-ICI 2.....	91
3-20 Absorption spectra of PVC after irradiation in oxygen: PVC-ICI 2	92
3-21 Infrared spectrum of PVC before irradiation.....	96
3-22 Infrared spectrum of PVC after irradiation for 8 hours in nitrogen.....	97
3-23 Infrared spectrum of PVC after irradiation for 8 hours in oxygen.....	98



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

SCHEME		PAGE
1-1	Polymerization of vinyl chloride.....	3
1-2	Evolution of hydrogen chloride in PVC.....	6



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย