

EVA、PVAc 的水解行为与热稳定性研究

胡 银*, 陈智群, 常 海, 潘 清, 王 明, 任春燕

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要:采用加速热水解、化学滴定法、红外光谱法、热重以及差示扫描量热法对比研究了聚醋酸乙烯酯(PVAc)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)的水解动力学和热稳定性。结果表明:PVAc 的水解速率是 EVA 的 25~30 倍,这是由于 EVA 分子结构中乙烯链的引入降低了酯基密度,与酯基相邻的双键的空间保护作用,使得 EVA 获得良好的水解稳定性,同时,也大大增加了分子结构的稳定性。PVAc 粘结剂在长贮过程中容易发生降解,而 EVA 粘结剂可显著改善弹药的长贮失效。

关键词:红外光谱; 热重; 差示扫描量热; 聚醋酸乙烯酯; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 水解

高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive, PBX)中高分子粘结剂结构的稳定性与炸药的力学性能、安全与爆轰性能密切相关。

有文献^[1~4]报道,在炸药长贮过程中,高分子降解可能引起武器失效,通过分析失效的根源是战斗部装药中所使用的粘结剂聚醋酸乙烯酯在酸性环境下长贮分解为醋酸引起引信金属件腐蚀导致弹药失效。由于粘结剂对武器效能起到举足轻重的作用,深入研究粘结剂稳定性对于炸药的贮存和使用均具有重要的意义。

然而,迄今为止,还没有对高分子粘结剂结构稳定性的综合研究。目前研究其稳定性的技术手段主要有老化分析法^[5,6]、差示扫描量热(DSC)法和热重(TG)分析法^[7,8],对高聚物受热、水等外界环境应力条件下的稳定性研究很少^[9]。

近些年来,乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer, EVA)在炸药中的应用越来越引起国外的重视^[10],EVA 较聚醋酸乙烯酯(PVAc)具有良好的柔韧性、弹性、低温可挠性、粘着性、耐化学药品性和耐候性,已用于塑料粘结炸药配方。国内正在进行以黑索金(环三亚甲基三硝胺, RDX)、EVA、铝粉的压装炸药配方和工艺,由于 EVA 中含有醋酸乙烯酯结构单元,尚待研究长贮中其结构稳定性问题^[10]。

针对弹药长贮性能研究的需要,本研究对比分析了 EVA 和 PVAc 的水解动力学和热稳定性,通过研究其水解动力学、热性能规律,PVAc 的水解速率是 EVA 的 25~30 倍;热重分析和差示扫描量热分析研究结果表明,EVA 的热稳定性高于 PVAc,认为 EVA 作为炸药粘结剂组份较 PVAc 在弹药装药中的长贮稳定性大大提高。

1 实验部分

1.1 实验试剂来源

PVAc(数均相对分子质量 20000~55000,工业品,化学结构见图 1);EVA(28-150,数均相对分子质量 3500~4500,工业品,化学结构见图 2);石油醚(分析纯);丙酮(分析纯);NaOH 溶液(1.0mol/L);HCl 溶液(0.5mol/L)。

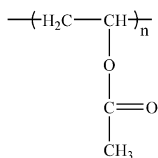
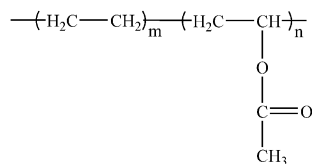


图 1 PVAc 的化学结构

Figure 1 Chemical structure of PVAc

图 2 EVA($m/n=18/7$)的化学结构Figure 2 Chemical structure of EVA($m/n=18/7$)

1.2 实验仪器

NEXUS 870 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 仪器公司;2950 同步热分析仪,美国 TA 仪器公司;NETZSCH 204 差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰仪器公司。

1.3 实验制备

1.3.1 EVA 水解试样的制备 准确称取 1.0g EVA 试样(精确至 0.0001g),置于底瓶内,加入 25mL 石油醚,在 60℃ 恒温水浴中冷凝回流,待完全溶解,挥干溶剂。即得到 EVA 水解试样。

1.3.2 PVAc 水解试样的制备 准确称取 1.0g PVAc 试样(精确至 0.0001g),置于底瓶内,加入 25mL 丙酮,在 60℃ 恒温水浴中冷凝回流,待完全溶解,挥干溶剂。即得到 PVAc 水解试样。

1.4 测试与表征

(1)结构特征:采用红外光谱(FT-IR)法进行表征(光谱范围:4000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} ;分辨率:4 cm^{-1} ,32 次扫描;检测器为 MCT-A 型);

(2)热稳定性:采用热重分析法与差示扫描量热法进行表征。(升温速率:10℃·min $^{-1}$,N $_2$ 气氛,TA2950 热重分析仪 N $_2$ 流量 60mL·min $^{-1}$,NETZSCH 204 差示扫描量热仪 N $_2$ 流量 40mL·min $^{-1}$);

(3)水解动力学:采用化学滴定法进行表征(在制得的水解试样中加入 1.0mol/L 浓度的碱液 20mL。水解过程生成的醋酸被碱液中和,通过测试不同水解时间下醋酸消耗的碱量,换算出生成的醋酸量,获得水解动力学曲线)。

2 结果与讨论

2.1 PVAc 和 EVA 的水解动力学比较分析

EVA 与 PVAc 的结构相似之处在于均有乙酰氧基,炸药用 PVAc 是由醋酸乙烯酯聚合而成的透明珠状热塑性树脂,由于高聚物单元结构中极性基团乙酰氧基存在于每个聚合单元,化学活性较高;EVA 是由乙烯、醋酸乙烯酯聚合而成的透明珠状热塑性树脂,由于聚合单元结构中存在非极性乙烯基,其稳定性提高。

由于聚合单元中极性基团乙酰氧基的存在,PVAc 和 EVA 都可能存在水解反应的可能性,在酸性或碱性环境下易降解为聚乙烯醇(PVA)和醋酸(HAc)。由于乙酰氧基在 EVA、PVAc 中所处的化学环境不同,水解动力学过程不同,在酸性条件时,其水解反应式见式(1)、式(2)。

2.1.1 PVAc 水解前后的结构表征 PVAc、水解产物 PVAc-2 的红外光谱图如图 3 所示(水解产物均为 75℃ 水解 18h 后再沉淀后的高分子)。

图 3 的 PVAc 红外光谱图中,1729 cm^{-1} 的强吸收归属于酯基的 C=O 伸缩振动,1224 cm^{-1} 和 1018 cm^{-1} 归属于酯基的 C—O 伸缩振动。PVAc 水解产物的红外光谱图在 3277 cm^{-1} 出现明显的羟基吸收峰,并且 1224 cm^{-1} 处的特征吸收随之减弱,1729 cm^{-1} 处的特征吸收几乎消失,表明 PVAc 发生水解并生成 PVA。

2.1.2 EVA 水解前后的结构表征 EVA、水解产物 EVA-2 的红外光谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,水解前后,EVA 的吸收峰没有明显变化,表明 EVA 水解程度很小。

2.1.3 PVAc 和 EVA 的水解动力学行为 将 EVA、PVAc 的水解试样在 60℃ 恒温水浴中水解不同时

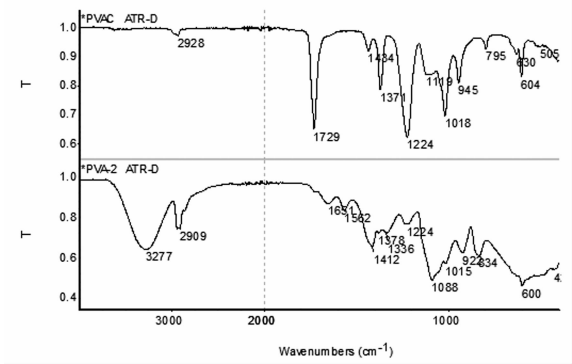
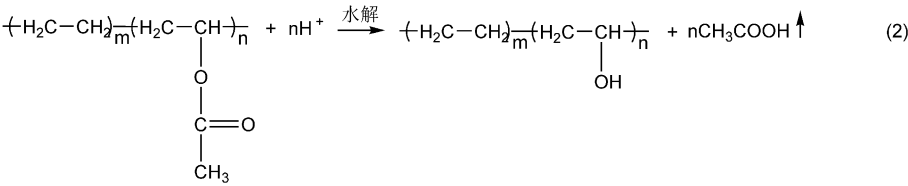
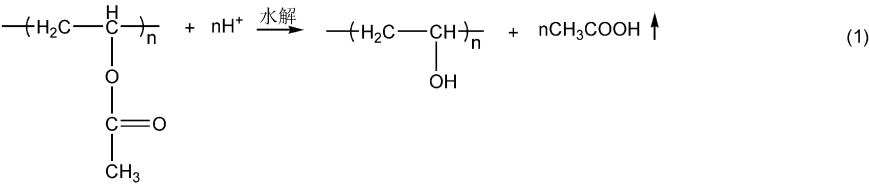


图 3 PVAc 水解前、后红外光谱对比图

Figure 3 IR spectrums of PVAc and its hydrolysis product

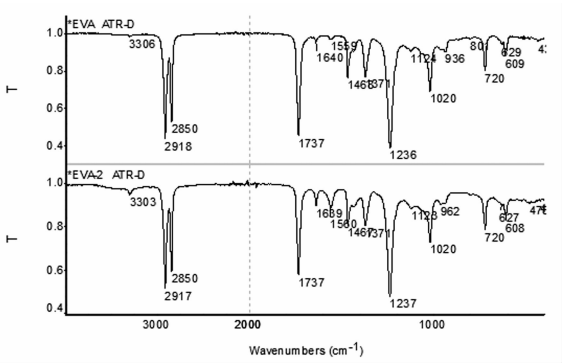


图 4 EVA 水解前、后红外光谱对比图

Figure 4 IR spectrums of EVA and its hydrolysis product

间,EVA、PVAc 水解率见表 1,通过对加速水解过程中降解产物醋酸含量分析,EVA 和 PVAc 的水解动力学对比曲线见图 5,由曲线的拟合线性方程见表 2。

表 1 EVA 和 PVAc 不同碱水解时间的水解率

Table 1 Hydrolysis ratio of EVA and PVAc at different alkali hydrolysis time

水解时间(h)	EVA 水解率(VAc 水解量 mg/g)	PVAc 水解率(VAc 水解量 mg/g)
8	0. 83	6
15	1. 04	16
18	1. 23	22
28	1. 57	32. 2
35	1. 76	35. 4
45	1. 83	40

表 2 EVA 和 PVAc 的水解对比动力学曲线拟合方程表

Table 2 Hydrolysis kinetic equation of EVA and PVAc

样品名称	水解反应拟合方程(水解率①~时间)
PVAc	Y=0. 995X
EVA	Y=0. 050X

① 水解率计算公式为： $\frac{G \cdot VA\%}{M} = \frac{C(V_0 - V)}{1000} \times 100\%$ ； $VA\% = \frac{MC(V_0 - V)}{G \times 1000} \times 100\% = \frac{86.09 \times C(V_0 - V)}{G \times 1000} \times 100\%$ （式中：G：EVA 或者 PVAc 试样的质量/g；M：醋酸乙烯酯的相对分子质量(86.09)；C：滴定盐酸的浓度/mol·L⁻¹；V₀ 滴定空白样所消耗的盐酸体积/mL；V 滴定水解液所消耗的盐酸体积/mL。）

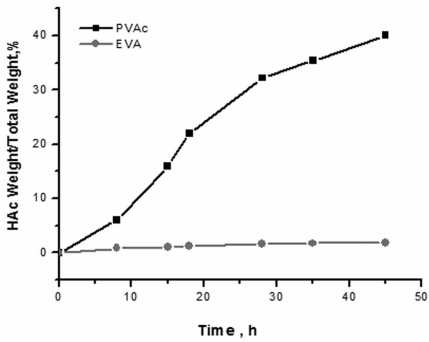


图 5 EVA 和 PVAc 的水解动力学对比曲线
Figure 5 Hydrolysis kinetic contrast curve for EVA and PVAc

拟合动力学曲线的斜率可表征水解速率,其斜率越大,水解速率越大。由曲线斜率的比值计算可知:PVAc 的水解反应速率是 EVA(VAc 含量为 28%)的 25~30 倍。

2.1.4 PVAc 和 EVA 的水解稳定性分析

- 相比 PVAc,EVA 由于化学结构上的特点:
- (1)酯基密度小。EVA 和 PVAc 一样,可水解的基团为其分子结构中含有的酯基($-C=O$),而 EVA 中 VAc 含量仅为 28%,因此酯基相对含量(以酯基密度 mol/100g 表示)的多少将直接影响它们的水解稳定性;
 - (2)酯基相邻基团的空间保护作用。EVA 为乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物,乙烯链段由于不含极性的酯基、醚基,不存在易被质子、电子攻击或氧化的基团,同时烯烃键具有疏水性,因而该类结构具有良好的水解稳定性。

2.2 PVAc 和 EVA 的热稳定性对比分析

图 6、7 分别为 PVAc 和 EVA 的 TG 对比曲线以及 DSC 对比曲线。由图可以看出,TG 和 DSC 实验均证实了 EVA 较 PVAc 有较好的热稳定性。

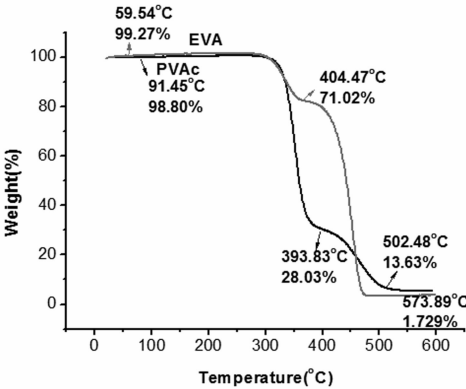


图 6 EVA 和 PVAc 的 TG 对比曲线
Figure 6 TG contrast curve for EVA and PVAc

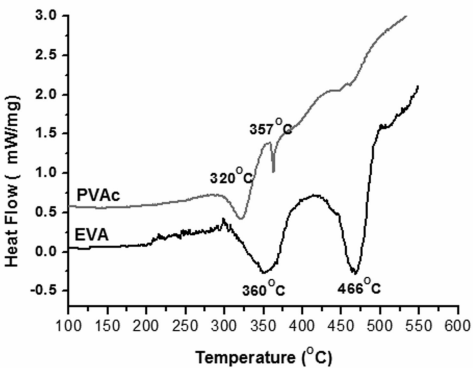


图 7 EVA 和 PVAc 的 DSC 对比曲线
Figure 7 DSC contrast curve for EVA and PVAc

聚合物热降解取决于聚合物分子结构而有不同的方式。当聚合物受热后导致分子中所有振动方式被激发,热能较均匀地分布于聚合物的各个链节,而使最弱的键首先断裂,结果产生大分子游离基,再经分子内或分子间反应,产生二次反应产物。

EVA 和 PVAc 高聚物均存在侧基乙酰氧基的单元结构,由其化学结构分析,它们可能的降解机理应该为两步:第一阶段:低温区的侧基乙酰氧基(VAc)降解;第二阶段:高温区的主链乙烯降解。

由高聚物分子式计算得 PVAc 中 VAc 含量为 69.4%,EVA 中 VAc 含量为 28%。在热重分析第一阶段失重表明:EVA 在 404.47℃失重了 28.25%,PVAc 在 393.83℃失重了 70.77%,失重量与 VAc 含量一致,也证明了其侧基断链为第一阶段分解特征,且 EVA 的分解峰温高于 PVAc 分解峰温 11℃,说明由于聚乙烯链的加入,稍微增加了乙酰氧基的稳定性,从而改善了其分子结构的稳定性。

热重分析第二阶段失重表明:EVA 在 573.89℃失重了 69.29%,PVAc 在 502.5℃失重了 14.4%,为聚乙烯主链断裂,失重量与乙烯含量相当,且 EVA 的分解峰温高于 PVAc 分解峰温 71℃,这是因为 EVA 第一阶段分解产生了热稳定性较高的多烯结构主链,且为交联结构,热稳定性比较高。因此,说明 EVA 聚乙烯主链分子骨架的稳定性远远高于 PVAc,DSC 实验也证明了同样的结论(见图 6,表 3)

表 3 DSC 和 TG 的稳定性对比结果表
Table 3 Thermal stability comparision of EVA and PVAc

名称	TG 分析数据	DSC 分析数据
EVA	在 404.47℃失重 28.25%,573.89℃失重 69.29%	$T_{P1}=351.3^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{P2}=466.8^{\circ}\text{C}$ 有两个吸热峰
PVAc	在 393.83℃失重 70.77%,502.5℃失重 14.4%	$T_{P1}=319.2^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{P2}=357.7^{\circ}\text{C}$

3 结论

(1)对比研究了 PVAc 和 EVA 的加速热水解行为,结果表明 PVAc 的水解速率是 EVA 的 25~30 倍,这与乙酰氧基在 EVA、PVAc 中所处的化学环境不同导致水解动力学过程不同的结论是一致的。这是由于 EVA 分子结构中乙烯链的引入降低了酯基密度,且与酯基相邻的双键的空间保护作用,使得 EVA 获得良好的水解稳定性;

(2)对比研究了 PVAc 和 EVA 的热稳定性,结果表明 PVAc 的热稳定性均低于 EVA。这是由于 EVA 分子结构中聚乙烯链的引入,大大增加了其分子结构的稳定性。相比 PVAc,认为 EVA 粘结剂可大大降低弹药长贮失效。

参考文献:

[1] 张栋,钟培道. 失效分析. 北京:国防工业出版社,2005.
[2] 严楠. 失效分析与预防,2006,1(1):10~13.
[3] 陈智群,王克勇,李惠元,衡淑云,张皋. 火工品,2008(1):49~52.
[4] 陈智群,王明,王克勇,徐敏. 含能材料,2008,16(4):383~386.
[5] 韦兴文,李敬明,涂小珍,王培,周筱雨. 含能材料,2010,18(2):157~161.
[6] 黄奕刚,王晓川,郑敏侠,王蒯,姜燕. 含能材料,2002,10(2):81~83.
[7] 唐启恒,艾青松,李晓东,何吉宇,杨荣杰. 聚氨酯工业,2013,28(6):13~17.
[8] 李爱元,张慧波,张永春,孙向东. 中国胶黏剂,2010,19(8):10~14.
[9] 陈浩,赫玉欣,张玉清. 化学与黏合,2008,30(4):29~32.
[10] Dagley I J, Parker R P, Montell L, Louey C N. AD-A246348,1992.
[11] 王晓峰,戴蓉兰,涂健. 火工品,2002,1(1):19~21.

Hydrolysis Behavior and Thermal Stability of PVAc and EVA

HU Yin^{*}, CHEN Zhi-qun, CHANG Hai, PAN Qing, WANG Ming, REN Chun-yan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Hydrolysis kinetics and thermal stability of Ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) and Polyvinyl acetate (PVAc) have been studied comparatively. by using thermal hydrolysis, chemical titration, infrared spectrum, thermogravimetry analysis and Differential scanning calorimetry(DSC). The result shows that the hydrolysis rates of PVAc is about 25~30 times faster than EVA, it is due to the introduction of vinyl chain in the molecular structure of EVA reduces the acetoxy density, and space effect of double bond adjacent to the acetoxy group, making EVA get good hydrolysis stability. At the same time, greatly increasing the thermal stability of the molecular structure. Therefore, PVAc is peculiarly prone to degraded during the long storage process. However, EVA could dramatically improve the long term storage failure of the cartridge.

Key words: IR spectrum; Thermogravimetry; Differential scanning calorimetry; Polyvinyl acetate; Ethylene-vinyl acetate copolymers; Hydrolysis