

偏氯乙烯-氯乙烯悬浮共聚物的结晶与熔融性能*

袁 助 黄志明 单国荣 翁志学

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 研究了聚合温度、共聚物组成、低分子助剂用量等对偏氯乙烯(VDC)-氯乙烯(VC)悬浮共聚树脂的结晶度、熔融峰温度的影响,并用 Florry 的聚合物熔点降低理论预测共聚树脂熔点随共聚组成、低分子助剂用量的变化规律,为 VDC-VC 悬浮共聚树脂的合成工艺条件和加工性能的改善提供理论基础。

关键词 VDC-VC 悬浮共聚物, 熔点, 结晶度

偏氯乙烯(VDC)-氯乙烯(VC)悬浮共聚树脂制成的膜不仅具有无毒、无嗅、柔软、耐化学性好等优点,而且还对氧气、水蒸气等气体具有优良的阻隔性能,是食品包装的理想材料.1936年第一种 VDC-VC 共聚物问世,随后几年美国 Dow 化学公司使该包装材料商品化;50年代日本、英国、德国也开发了多种 VDC 共聚树脂和薄膜产品.我国从80年代开始研究 VDC-VC 悬浮共聚树脂的合成工艺和性能,但得到产品的吹膜性差,其原因就是对各种共聚组成 VDC-VC 共聚树脂的结晶和熔融性能研究不够.但是共聚树脂的结晶和熔融性能又是影响加工性能的一个重要因素.Gunderson 等^[1]曾用差示扫描量热仪(DSC)和热台光学显微镜研究了3种 VDC-VC 共聚物结晶动力学,发现 VDC 用量越多,结晶速率越快,但仅考虑单体投料比,而缺少共聚组成方面的工作;VDC/VC 共聚合竞聚率相差较大(如45℃时 $r_{VDC} = 2.98$ 、 $r_{VC} = 0.175$ ^[2]),在聚合过程中的共聚组成变化较大,而且该共聚单体不能全部反应,单体投料不能完全反映共聚组成,因此 Gunderson 等的工作仍有缺陷.

本文结合共聚合工艺,研究聚合温度和聚合方式、共聚组成及加工助剂用量对树脂结晶及熔融性能的影响.

1 实验

1.1 原料和聚合

偏氯乙烯由萧山联发电化厂提供,使用前经常压精馏提纯;氯乙烯由杭州电化厂提供;实验所

用引发剂为过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)、过氧化二月桂酰、过氧化异丙苯新癸酸酯由天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司提供.

在5L不锈钢高压反应釜中加入水和分散剂溶液,密封后检查气密性,抽真空、充氮、排氧.加入计量好的 VC、VDC、引发剂以及各种助剂.然后加热至反应温度或程序控温,至一定转化率后,冷却、泄压、出料.将产物树脂洗涤干净后脱水、烘干即得样品.

1.2 表征

用 DMX500 型核磁共振仪测定 VDC-VC 共聚物的组成,溶剂为氘代四氢呋喃.分析核磁共振谱图,由峰面积计算出氯乙烯单体单元与偏氯乙烯单体单元的相对比例(或摩尔分数).VDC-VC 共聚树脂的核磁共振氢谱可以分为两个区域:2.0~4.2 为 $-\text{CH}_2-$ 的区域,4.4~5.2 为 $-\text{CHCl}-$ 的区域.定义 A_1 为化学位移 2.0~4.2 的峰面积、 A_2 为化学位移 4.4~5.2 的峰面积,则共聚物中 VC 链节质量百分含量为:

$$\text{VC}\% = \frac{62.5 \times 2 \times A_2}{62.5 \times 2 \times A_2 + 97 \times (A_1 - 2 \times A_2)} \times 100\%$$

用 Perkin Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪(DSC)测定共聚物的结晶度以及熔融峰温度,测试条件为升温范围 50~200℃,升温速率 10 K/min, N_2 保护.结晶度 X_c 计算式为:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100\%$$

其中, ΔH 为共聚物的总熔融热, ΔH_0 为全部结晶

共聚物的总熔融热。

2 结果与讨论

2.1 聚合温度对树脂结晶及熔融的影响

从不同的 VDC-VC 共聚合工艺角度,分别提出恒温、升温 and 降温等方法,得到不同转化速率和分子量要求的树脂^[3]。但聚合温度会影响共聚物分子链的结构和规整程度,进而影响树脂的熔融性能。

图 1 和表 1 为相同配方、不同恒定温度以及升温聚合得到树脂的熔融曲线以及熔融峰温度。

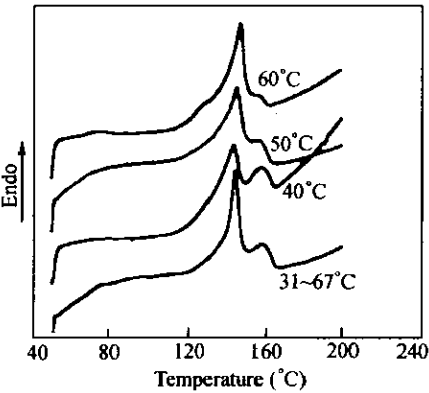


Fig.1 Melting curves of VDC-VC copolymer prepared at various copolymerization temperatures

由图 1 和表 1 可知,恒温聚合和变温聚合得到树脂的 DSC 熔融曲线有较大差异。恒温聚合时,随着聚合温度的升高,低温峰结晶温度逐步升高,高温峰逐步降低,且高温峰的比例减少。这是因为随着聚合温度升高,VDC、VC 的竞聚率均增加,但 VC 的增加较快^[2],得到共聚树脂的共聚组成和共聚物序列结构均匀、低温峰和高温峰的峰位更接近。但是高温聚合得到树脂的分子量低、形成膜的强度差;而低温聚合虽能克服这两个缺陷,但聚合速度慢、共聚物结构不均匀。升温聚合结合两者的优点,既能保持高温聚合速度快优势,又能体现低温聚合得到分子量高^[4]、阻隔性好、结构均匀的树脂的特点;而且升温聚合得到树脂的 DSC 熔融曲线高低温峰比例适中,既适合 VDC-VC 共聚树脂加工,又使加工后的膜具有较高阻隔性能,由此可见,要合成熔融行为合适、膜综合性能优良的 VDC-VC 共聚树脂,应该采用升温聚合。

Table 1 Melting temperature of VDC-VC copolymer prepared at various copolymerization temperatures

Copolymerization temperature (°C)	Low melting temperature (°C)	High melting temperature (°C)	Area ratio of high to low melting temperature
40	144.6	158.7	28:72
50	146.4	157.3	17:83
60	148.7	155.7	6:94
Temperature programmed work from 31 °C to 67 °C	145.1	159.2	26:74

2.2 共聚组成对结晶度及熔融峰温度的影响

由 DSC 得到的 VDC 均聚物和不同 VC 共聚组成的 VDC-VC 共聚物的熔融曲线见图 2。可见,VDC 均聚物的熔融曲线存在两个熔融峰,表明有两种结晶结构存在,其中高规整度部分的熔融温度较高,而有缺陷的低规整度部分的熔融温度较低,Wessling 实验中也得到同样结果^[5]。随着共聚物中 VC 单元质量含量(F_{VC})的增加,熔融曲线低温峰面积增加,低温峰对应的温度降低;高温峰面积减少,高温峰对应温度降低。如果共聚物中 VC 单元质量含量进一步增加,熔融曲线的高温峰将完全消失。

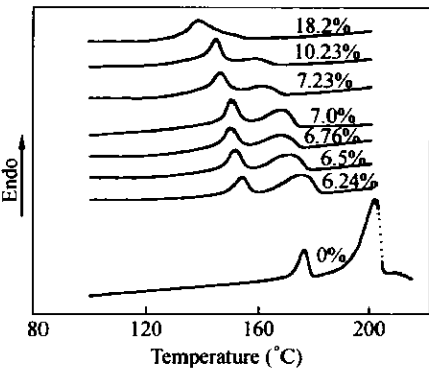


Fig. 2 Melting curves of VDC-VC copolymer with various copolymer compositions
The numbers beside the curves are the weight present of VC copolymer composition.

在引入共聚单体 VC 后,降低了链的规整性,使结晶区的缺陷增加,导致高规整度部分熔融温度降低,峰面积减少,低规整度部分的熔融温度也同时降低,但峰面积有所增加,说明部分高规整度结晶区已转化成低结晶区,并随着 VC 含量的增加,高规整度结晶区完全转化成低结晶区。

图 2 中各样品的结晶度和熔融峰对应的温度见表 2。

根据 Flory 的熔点降低理论^[6,7],由能结晶的组分 A 和不能结晶的组分 B 所组成的共聚物,熔点 T_m 与序列增长几率 p 之间的关系式为:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-R}{\Delta H_u} \ln p$$

对于序列分布为无规的共聚物, p 与 A 组分的摩

尔分数 x_A 相等,即

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-R}{\Delta H_u} \ln x_A$$

当不能结晶的组分 x_B 很小时,有

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \cong \frac{R}{\Delta H_u} x_B$$

Table 2 Crystallinity and melting temperature of VDC-VC copolymer with various VC copolymer compositions (weight present)

$F_{VC}(\%)$	Crystallinity(%)	Low melting temperature(℃)	High melting temperature(℃)	Area ratio of high to low melting temperature
0	—	176.3	201.9	84:16
6.24	61.2	154.0	174.7	69:31
6.50	57.0	151.5	170.7	57:43
6.76	55.7	150.3	167.6	50:50
7.00	57.6	150.5	167.9	52:48
7.23	54.7	146.5	161.3	32:68
10.23	40.2	145.2	159.2	26:74

假设 VDC-VC 悬浮共聚物为无规共聚物,VC 单元质量含量较小时,主要影响共聚物高规整结晶部分.因此, ΔH_u 就要减掉低规整结晶的部分,由 VDC 均聚物的熔融曲线算得低规整度结晶熔融热为总熔融热的 16%,则 ΔH_u 取均聚物的 84%.PVDC 均聚物的总熔融热为 6275 J/mol^[5],理论计算 VDC-VC 共聚物的熔点随组成变化的规律,见图 3 曲线.

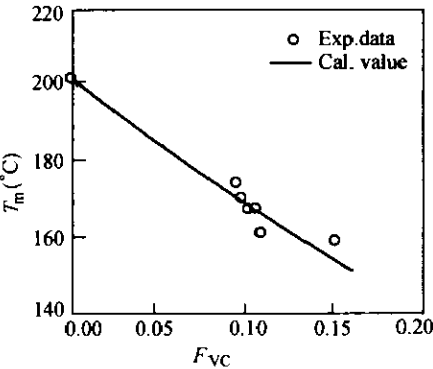


Fig. 3 Melting point of theoretical calculated value and experimental data for VDC-VC copolymer with various VC copolymer compositions(weight present)

VDC 均聚物的熔点取 202℃^[5],VDC-VC 共聚物的熔点取 DSC 熔融曲线高温峰对应的温度,由图 3 可见,VDC-VC 共聚物的熔点与理论计算值基本一致.

2.3 低分子助剂对树脂熔融峰温度及结晶度的影响

VDC-VC 悬浮共聚树脂加工时必须加入增塑剂、热稳定剂等低分子加工助剂,这些低分子助剂

会影响树脂的熔融性能和熔融温度.环氧大豆油(ESO)兼具增塑剂和热稳定剂的效果,因此本文采用 ESO,并在聚合时加入,使 ESO 能均匀分布于 VDC-VC 共聚物树脂中.不同加工助剂(ESO)用量的 VDC-VC 共聚物的熔融曲线见图 4,ESO 用量对熔融峰温度的影响见图 5.

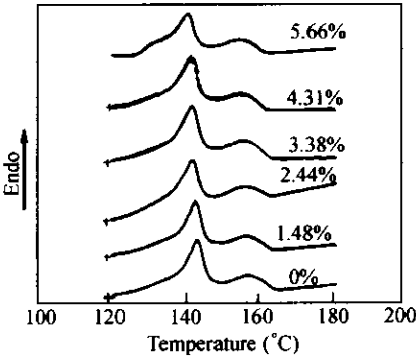


Fig. 4 Melting curves of VDC-VC copolymer with various ESO concentrations
The numbers beside the curves are the weight present of ESO.

随 ESO 用量的增加,低温峰和高温峰对应温度均下降.ESO 用量的增加,ESO 更多地进入到聚合物分子与分子之间,增加了晶区缺陷,使得高温峰温度和低温峰温度下降,但树脂的熔融曲线的形状几乎没有改变.

由图 5 可知,随着 ESO 用量的增加,高温峰温度和低温峰温度下降,树脂的熔融热并没有减少,结晶度也没下降.低温峰与高温峰的面积之比几乎不随 ESO 用量的增加而改变,因此,ESO 对 VDC-VC 共聚物高规整度结晶与低规整度结晶的

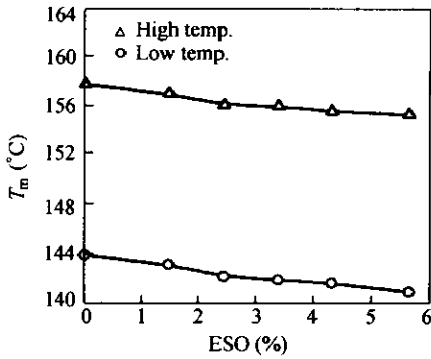


Fig. 5 Effect of ESO concentration on the melting point of VDC-VC copolymer

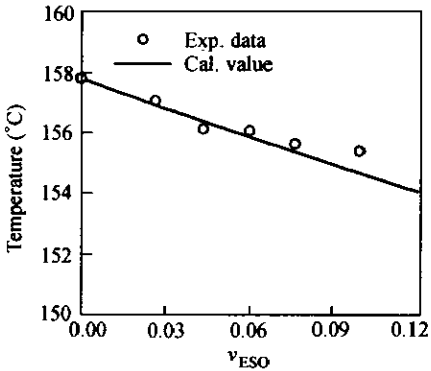


Fig. 6 Melting point of theoretical calculated value and experimental data for VDC-VC copolymer with various ESO volume fractions

破坏程度基本一致。

根据 Flory 的熔点降低理论^[6-8],当分子量无限大时,完全结晶的纯聚合物(其平衡熔点为 T_m^0) 在等温状态下,熔融成完全非晶态时每摩尔链节焓变(ΔH_u)和熵变(ΔS_u)符合式 $\Delta H_u = T_m^0 \Delta S_u$ 。

若以纯粹的非晶态时每摩尔链节的化学势 μ_u^0 作为标准状态,则任何温度 T 时与其纯结晶态的 μ_u^c 相差为:

$$\mu_u^0 - \mu_u^c = \Delta H_u - T\Delta S = \Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_m^0}\right)$$

在非晶态液体中含有少量稀释剂,则其化学势能 μ_u 与 μ_u^0 的差,按照高分子溶液理论应与稀释剂的体积分数 V_1 有关:

$$\mu_u^0 - \mu_u = RT \left(\frac{V_u}{V_1} \right) (v_1 - \chi_1 v_1^2)$$

式中 V_u 为聚合物链节的摩尔体积, V_1 为稀释剂的摩尔体积, χ_1 为聚合物与稀释剂的相互作用参数, v_1 为稀释剂的体积分数。

在熔点 T_m 时,正在熔融的结晶聚合物与非晶聚合物-稀释剂体系恰好相互平衡,即在此温度下 μ_u^0 与 μ_u 相等,于是得:

$$\Delta H_u \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0}\right) = RT \left(\frac{V_u}{V_1} \right) (v_1 - \chi_1 v_1^2)$$

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_1} (v_1 - \chi_1 v_1^2)$$

利用上式计算共聚物熔点下降与稀释剂加入量的关系, ΔH_u 为 ESO 用量为 0 时的 VDC-VC 共聚物的熔融焓,本实验中的 VDC-VC 共聚物的结晶度为 40% 左右,因此 ΔH_u 的值为 VDC 均聚物熔融焓^[5] (6275 J/mol) 的 40%; V_u 为 VDC-VC 共聚物的摩尔体积,已知 PVC 和 PVDC 均聚物的摩尔体积为 45.2 和 58.0 cm³/mol^[9],则以共聚组成为权重的 $V_u = 56.7$ cm³/mol; V_1 为 ESO 的摩尔体积,由基团贡献法^[9] 确定 $V_1 = 1055$ cm³/mol; χ_1 为 ESO 与 VDC-VC 共聚物的相互作用参数,由 $\chi_1 = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$ 计算, δ_1 、 δ_2 为 VDC-VC 共聚物、ESO 的溶解度参数,由基团贡献法^[9] 确定,经计算 χ_1 为 0.515. VDC-VC 共聚物的熔点随 ESO 用量变化的理论计算值与实验值的比较见图 6。

由图 6 可知, VDC-VC 共聚物中加入 ESO 后,在 ESO 用量较少 ($v_1 < 0.1$) 的情况下,可以用 Flory 的熔点下降理论预测共聚物熔点变化;而 ESO 用量较大 ($v_1 > 0.1$) 后偏差较大。

REFERENCES

- 1 Gunderson J J, Von Wald G A. *Polymer*, 1993, 34(10): 2185 ~ 2191
- 2 Liu Longxiao(刘龙孝), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). *Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料)*, 1993, 10(2): 19 ~ 22
- 3 Schuetz J E, Shelburg W D. Fr Patent, C08f, 1540804. 1968-09-27
- 4 Weng Zhixue(翁志学), Liu Longxiao(刘龙孝), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). *Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报)*, 1993, 44(1): 73 ~ 79
- 5 Wessling R A. *Polyvinylidene Chloride*. New York: Gordon & Breach Science Publisher, 1977. 772
- 6 Qian Baogong(钱保功), Xu Guanfan(许观藩), Yu Fusheng(余赋生). *Transitions and Relaxations of Polymers(高聚物的转变与松弛)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1986. 197 ~ 198
- 7 Wu Herong(吴和融), Wang Binfang(王彬芳). *Polymer Physics(高分子物理学)*. Shanghai(上海): Chemical Engineering Institute of Eastern China Press(华东化工学院出版社), 1990. 177 ~ 178
- 8 Pan Jianyuan(潘鉴元), Xi Shiping(席世平), Huang Shaohui(黄少慧). *Polymer Physics(高分子物理)*. Guangzhou(广州): Guangdong Science and Technology Press(广东科技出版社), 1981. 184 ~ 185
- 9 Van Krevelen D W. *Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure(聚合物的性质——性质的估算及其与化学结构的关系)*. Translated by Xu Yuanze(许元泽), Zhao Delu(赵得禄), Wu Dacheng(吴大诚). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1981. 34 ~ 36

CRYSTALLINE AND MELTING PROPERTIES OF VINYLIDENE CHLORIDE-VINYL CHLORIDE COPOLYMERS

YUAN Zhu, HUANG Zhiming, SHAN Guorong, WENG Zhixue

(Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The vinylidene chloride(VDC)-vinyl chloride(VC) copolymer is an excellent oxygen and moisture barrier resin available today for food packaging. The copolymer is usually obtained by suspension copolymerization. VDC-VC copolymers may have troubles in film-forming. The problem is related with the scarcity of the crystalline and melting properties for VDC-VC copolymers. In the present paper, the effects of copolymerization temperature, composition of VDC-VC copolymers and the amount of epoxidized soybean oil(ESO) on the crystallinity and melting point were investigated. It was found that there were two melting peaks of VDC-VC copolymers, and the high melting peak disappeared with increasing copolymerization temperature and VC monomer concentration. A suitable VDC-VC copolymer resin with good processing and melting properties can be obtained by temperature-raising copolymerization technology. The melting point and crystallinity of VDC-VC copolymers and high temperature peak area decreased with increasing the VC composition. The melting point of VDC-VC copolymers decreased with increasing the ESO concentration, but the area ratio of the high to low temperature peaks was not changed. With the Flory's melting point theory, the effects of copolymer composition and ESO concentration on the decreasing of crystalline temperature were predicted, and the theoretical calculated results were in agreement with the experimental data.

Key words Vinylidene-vinyl chloride copolymer, Melting point, Crystallinity