

增塑化学微交联聚氯乙烯中化学交联 和物理交联的协同作用

包永忠 翁志学 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所 杭州 310027)

摘 要 由氯乙烯/邻苯二甲酸二烯丙基酯(VC/DAP)悬浮共聚合成了化学微交联聚氯乙烯(PVC)树脂,并进行增塑加工.共聚得到的化学交联PVC具有溶胶/凝胶分配特性,交联密度较低;化学交联PVC的溶胶和凝胶均存在分子链缠结作用,尤其当凝胶含量较高时,物理缠结对凝胶交联密度有较大贡献.化学交联对增塑PVC结晶性的影响较小,因此在增塑化学微交联PVC中同时存在化学交联网络和以分子链物理缠结点和微晶为交联点的物理交联网络,两者协同影响增塑PVC材料的性能.

关键词 聚氯乙烯,凝胶,溶胶,化学交联,物理交联

软质聚氯乙烯(PVC)具有类似交联橡胶的粘弹特性,具有大的形变和迅速回复形变的能力,通常认为这是由于软质PVC中存在微晶交联^[1].但是,相对交联橡胶,软质PVC的弹性不足、高温受载条件下易发生粘性流动、使用温度不高.为了克服这些缺陷,可以通过辐射交联和加工过程加交联剂交联的方法,在软质PVC中引入化学交联结构^[2-5].采用以上交联方法往往会加剧PVC的分解和变色,而且制得的交联PVC的交联密度较高,难以二次加工.在氯乙烯(VC)聚合过程中加入交联单体,通过控制交联单体浓度、聚合温度和聚合转化率等参数,可以制得具有凝胶/溶胶分配、交联密度较低的化学微交联PVC树脂^[6,7].这类PVC树脂经增塑加工后,具有较优的弹性和二次加工性,具有热塑性弹性体的基本特性.

本文通过氯乙烯/邻苯二甲酸二烯丙基酯(VC/DAP)悬浮共聚合成化学微交联PVC并进行增塑加工,研究增塑化学微交联PVC化学交联和物理交联的特性及化学交联、物理交联对材料性能的协同影响.

1 实验部分

1.1 化学微交联PVC的合成

以二次甲醇精制的过氧化二碳酸二环己酯(DCPD)为引发剂,羟丙基甲基纤维素(HPMC, 65SH50)和聚乙烯醇(PVA, KH20)为分散剂,在5L高压反应釜中进行VC/DAP悬浮共聚,聚合温度控制在设定温度的 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内,聚合转化率控制在75~85%之间.

1.2 PVC 树脂结构表征

1.2.1 凝胶含量 精确称量一定重量的干燥树脂,在索氏抽提器中用四氢呋喃(THF)抽提 24h 以上,不溶物干燥后称重,不溶物重量与树脂重量之比即为凝胶含量。

1.2.2 溶胶平均聚合度 蒸馏除去抽提液中 THF,干燥得到溶胶组分,按国际 GB/T5761-93 测定溶胶平均聚合度,溶剂硝基苯。

1.2.3 凝胶交联密度 将定量 PVC 凝胶置于带刻度的试管中,用足够量的 THF 在 60℃ 和室温下分别溶胀 1h 和 24h,离心沉淀(转速 3000rpm)后读取溶胀 PVC 凝胶体积,计算得到凝胶的体积溶胀度(Q_v),按以下 Flory-Rehner 方程计算凝胶交联点之间平均分子量($\overline{M}_c$)^[8]:

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 = - \frac{\rho V_1}{M_c} v_2^{1/3}$$

其中 $v_2 = 1/Q_v$,为 PVC 凝胶占溶胀体系的体积比, χ 为 PVC 与 THF 溶剂的相互作用参数(取 $\chi = 0.14$ ^[9]), V_1 为 THF 的摩尔体积, ρ 为 PVC 的密度($\rho = 1.4\text{g/cm}^3$)。PVC 凝胶的交联密度: $\nu = \rho/\overline{M}_c$ 。

1.3 PVC 加工和性能测定

将 100 份 PVC 树脂、3.0~5.0 份三盐基性硫酸铅(TBLS)、1.0 份硬脂酸铅(PbSt)和 80 份邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)混合,在双辊塑炼机上塑化加工,再用压机压制得到 PVC 试样,用于性能测定。

采用 Perkin 公司 DSC-7 型差示扫描量热仪(DSC)测定增塑 PVC 试样的结晶度,具体方法见文献^[10]。在自制的温度-形变测试仪上测定增塑 PVC 试样的温度-形变行为,升温速率 2℃ 左右,圆形推针直径为 3mm,载荷 244.5g,作用在试样上的压力为 0.34MPa。采用毛细管流变仪测定 PVC 的流变特性,毛细管为 $\Phi = 1\text{mm} \times 40\text{mm}$,无入口等校正。按日本标准 JIS K6301 测试 PVC 的压缩永久变形率,处理条件为 70℃、22h。

2 结果与讨论

2.1 化学微交联 PVC 树脂的化学交联结构

凝胶含量(W_g)、凝胶交联密度(ν)、凝胶交联点之间平均分子量($\overline{M}_c$)和溶胶平均聚合度(DP)是表征交联聚合物的重要参数。对于不同条件聚合的交联 PVC 树脂,其溶胶平均聚合度、凝胶含量、凝胶交联点之间平均分子量和凝胶交联密度如表 1 所示。由表可见,聚合条件(DAP 浓度、聚合温度)对 VC/DAP 悬浮共聚合成的化学交联 PVC 树脂的结构有很大影响。对于相同聚合温度合成的化学交联 PVC 树脂,凝胶含量和凝胶交联密度随 DAP 浓度增大而增大,而溶胶平均聚合度和交联点之间的平均分子量下降。

在 VC/DAP 悬浮共聚成交联 PVC 树脂过程中,化学交联过程与微观、宏观成粒过程同时进行,得到的是 PVC 微凝胶,而且交联 PVC 树脂的凝胶交联密度普遍小于辐射交联 PVC^[2],因此称为化学微交联 PVC。当化学微交联 PVC 增塑加工后,由于凝胶吸收增塑剂而溶胀,交联密度又下降。

2.2 化学微交联 PVC 的物理交联作用

所谓 PVC 的物理交联作用是指以微晶结构和链缠结点为交联点、具有热可逆性的交

联结构.

Table 1 Structure parametres of chemical crosslinked PVC resin

	Polymerization temperature (°C)	f_0 of DAP (mmol/mol VC)	Gel fraction (%)	DP of sol	M_c of gel (10^5 g/mol)	ν of gel (10^{-5} mol/cm ³)
C0	45	0	0	1732	—	—
C1	45	0.505	8.73	2790	6.09	0.23
C2	45	0.667	32.7	1634	3.18	0.44
C3	45	0.783	43.7	1404	2.15	0.65
C4	45	1.010	53.1	1038	1.47	0.95
C5	45	1.015	55.5	1060	1.32	1.06
C6	45	1.523	72.1	656	0.86	1.63
C7	45	2.513	88.9	253	0.25	5.60
C8	50	0.503	7.5	2756	7.78	0.18
C9	50	0.622	24.4	1095	3.68	0.38
C10	50	0.911	30.1	800	3.50	0.40
C11	50	0.995	50.9	679	1.44	0.97
C12	50	2.025	80.0	344	0.48	2.92
C13	60	0.637	18.5	1165	5.39	0.26
C14	60	1.089	32.0	1065	3.18	0.44
C15	60	1.523	55.0	646	1.41	0.99
C16	60	2.477	76.0	465	0.70	2.00

由于化学微交联 PVC 的溶胶平均分子量和凝胶交联点之间的平均分子量均大于 PVC 链缠结临界分子量(为 6250g/mol)^[11];而 VC 悬浮聚合又具有两相聚合的特点^[12],即聚合从很低转化率开始就在单体富相和聚合物富相进行,直至单体富相消失,在整个聚合过程中,PVC 被单体溶胀,玻璃化温度较低,PVC 分子链具有较高的活动性,因此化学微交联 PVC 具有形成链缠结的条件.

对于化学微交联 PVC 树脂,溶胶分子链缠结密度随平均分子量的增加而增加.对于 PVC 凝胶,根据链缠结点四个方向连接的链段的特性,可把缠结点分为如图 1 所示的四类,(1)~(4)缠结点分别由一、二、三和四个方向与凝胶链段相连.(1)~(3)缠结点在溶胀度测定中可以解缠,因此对由溶胀度计算的凝胶交联密度没有贡献,而只有四个方向均与凝胶链段连接的(4)类缠结点,即有效缠结点,对凝胶交联密度才有贡献.显然,链缠结对 PVC 凝胶交联密度的贡献与凝胶含量的四次方成正比.图 2 为不同交联 PVC 的凝胶含量与凝胶交联密度的关系.

由图 2 可见,当凝胶含量相对较低时,凝胶交联密度随凝胶含量的增加而缓慢增加,当凝胶含量较高时,凝胶交联密度随凝胶含量的增加而快速上升.根据 Liu 等^[13]的模型,可以计算不同 DAP 浓度(凝胶含量)时有效化学交联密度,对照可以发现,在高凝胶含量时,由溶胀度计算的凝胶交联密度远大于化学交联密度,由此也证明 PVC 凝胶中确实存在分子链的

物理缠结. 图 1 中(2)、(3)类链缠结点凝胶交联密度无贡献,但却具有连接 PVC 凝胶和 PVC 溶胶的作用,从而把凝胶的化学交联网络和溶胶物理交联网络联系起来.

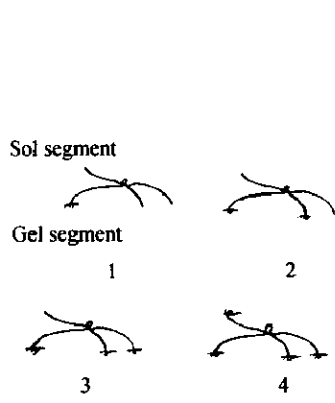


Fig. 1 Classification of chain entanglements

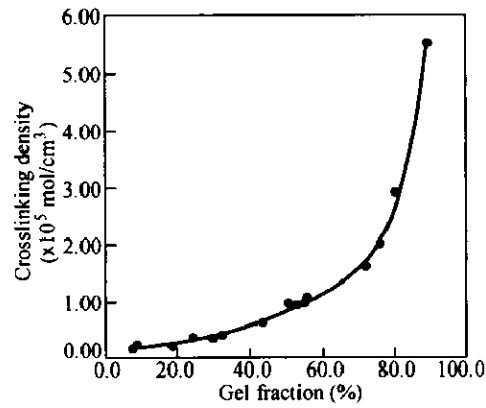


Fig. 2 The relationships of gel fraction and the crosslinking density of gel for crosslinked PVC

PVC 微晶结构是使 PVC 形成物理交联作用的另一原因. PVC 树脂的结晶度一般在 5%~10% 之间,在 PVC 加工过程中,部分原始结晶熔融,同时在加工及冷却过程中又形成二次结晶,PVC 二次结晶对增塑 PVC 的粘弹性能有很大影响^[1].加工配方、加工条件和热处理条件对 PVC 的二次结晶均有影响,为了比较不同 PVC 的二次结晶性,可以采用退火强化结晶的方法^[10].表 2 为不同增塑 PVC 在不同退火时间下的二次结晶度(X_c)和结晶熔融峰温(T_m).

Table 2 X_c and T_m of plasticized and crosslinked PVC after annealing treatment *

Annealing time (min)	C0($W_g = 0$)		C2($W_g = 32.7\%$)		C6($W_g = 72.1\%$)	
	$X_c(\%)$	$T_m(^{\circ}C)$	$X_c(\%)$	$T_m(^{\circ}C)$	$X_c(\%)$	$T_m(^{\circ}C)$
10	1.32	137.6	1.18	137.7	1.12	137.9
20	1.82	139.7	1.64	139.6	1.53	139.1
30	2.14	140.0	1.96	140.2	1.89	140.2
60	2.80	141.0	2.23	141.2	2.05	141.3
90	2.95	141.6	2.62	141.8	2.44	141.9

* annealing temperature = 125℃

由表 2 可见,在相同条件下,随 PVC 化学交联程度(凝胶含量)的增加,增塑 PVC 的二次结晶度略有下降,而二次结晶熔融峰温变化不大. Hjertberg 等^[14]研究发现对于高度交联 PVC,其 T_m 有很大增加,并认为化学交联降低了分子链段的活动性. PVC 微晶交联点之间的平均分子量为 5000~6250(80~100 个 VC 单元)^[15],而化学微交联 PVC 凝胶交联点之间平均分子量远大于此值,因此化学微交联对 PVC 二次结晶性的影响并不明显,化学微交联 PVC 仍具有形成微晶交联的能力.

2.3 增塑化学微交联 PVC 的结构模型

以上讨论说明在增塑化学微交联 PVC 中, 不仅存在化学交联网络, 同时存在以微晶和链缠结点为交联点的物理交联网络, 由此得到其结构模型如图 3 所示.

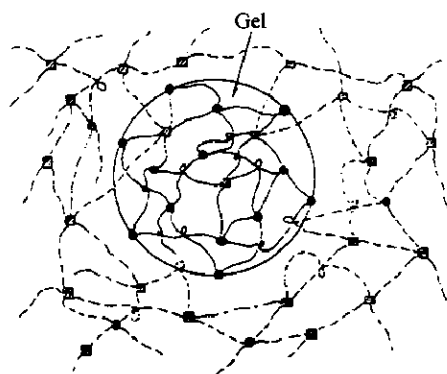


Fig. 3 The structure model of plasticized and chemical crosslinked PVC

● chemical crosslinking point; ◻ microcrystalline crosslinking point; ∞ entanglement point

根据以上结构模型, 增塑化学微交联 PVC 具有被增塑剂溶胀的溶胶、凝胶两相和化学交联网络和物理交联两网络. 化学交联网络仅存在于凝胶相中, 而物理交联网络贯穿凝胶、溶胶两相, 从而把凝胶和溶胶相连接起来. 化学交联网络和物理交联网络同时影响材料的粘弹性能, 化学交联网络对材料弹性的贡献主要取决于凝胶含量和凝胶交联密度, 而物理交联网络对弹性的贡献主要决定于 PVC 的结晶度和缠结密度, 缠结密度主要决定于溶胶平均分子量和凝胶交联点之间的平均分子量.

2.4 化学交联和物理交联对增塑化学微交联 PVC 性能的协同影响

增塑化学微交联 PVC 中同时存在化学交联和物理交联结构, 同时影响材料的性能. 图 4、图 5 分别为不同凝胶含量增塑 PVC 试样的剪切应力与表观粘度、形变(针入度)与温度的关系.

由图 4 可见, 化学微交联 PVC 的表观粘度大于未交联 PVC, 随着凝胶含量(化学交联程度)的增加, 表观粘度增加. 由于交联大大降低了 PVC 的加工流动性, 因此实用化学微交联 PVC 树脂的凝胶含量不能过高.

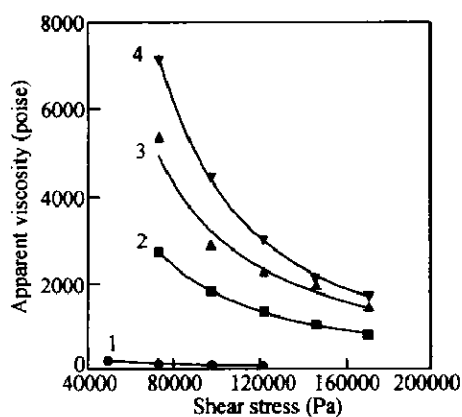


Fig. 4 Effect of gel fraction on the apparent-shear stress curves of plasticized PVC at 184°C

1) S1000 ($W_g = 0$); 2) C9 ($W_g = 24.4\%$);
3) C4 ($W_g = 53.1\%$); 4) C6 ($W_g = 72.1\%$)

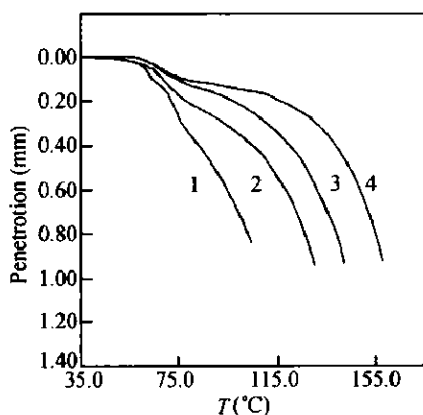


Fig. 5 Effect of the gel fraction on the penetration-temperature curve of plasticized PVC

1) S1000 ($W_g = 0$); 2) C9 ($W_g = 24.4\%$);
3) C4 ($W_g = 53.1\%$); 4) C6 ($W_g = 72.1\%$)

由图 5 可见,随着凝胶含量(化学交联程度)的增加,相同温度下增塑 PVC 的形变值减少,尺寸稳定性和软化温度(定义为温度-形变曲线上形变开始快速增加的温度)提高.结合文献[16]PVC 聚合度和结晶性对温度-形变行为的影响,可以认为化学交联和物理交联同时影响增塑 PVC 的温度-形变特性.

Table 3 Effects of structure factors on the permanent compression set of plasticized and chemical crosslinked PVC

Sample code	Gel fraction (%)	DP of sol	Permanent compression set (%)
C0	0	1732	64.2
C1	8.7	2790	54.6
C9	24.4	1095	60.6
C10	30.1	800	58.7
C2	32.7	1634	56.8
C11	50.9	679	55.0
C4	53.1	1038	54.2
C6	72.1	656	52.1

表 3 列举了凝胶含量和溶胶聚合度不同的增塑 PVC 试样的压缩永久变形率.可见,当交联 PVC 凝胶含量或溶胶聚合度增加时,增塑 PVC 的压缩永久变形率减小,即回弹性增加.由此,也说明了化学交联和物理交联对增塑化学微交联 PVC 弹性的协同影响.

REFERENCES

- Gilbert M. J. Macro Sci-Review, 1994, C34(1): 77~135
- Nethsinghe L. P., Gilbert M. Polymer, 1988, 29: 1935~1939
- Hu Fuming(胡福敏), Feng Wen(冯文), Qiu Jiagi(邱加吉). Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1994, 12(3): 146~150
- Behal M. J. Appl Polym Sci, 1989, 37: 429~442
- Hjertberg T, Dahl R, Sorvik E. J. Appl Polym Sci, 1989, 37: 1239~1251
- Shin-Etsu Chem Industry Co Ltd. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP Patent, C08L27/06, 59-430451. 1984-03-09
- Denki Kagaku Kogyo K. K. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP Patent C08L27/06, 57-100153. 1982-06-22
- Flory P. J. J. Chem Phys, 1950, 18: 108~111
- Brandrup J. Immergut E. H. Edited. Polymer Handbook, 2nd. Londong: John Wiley and Sons, 1975. IV, 132
- Bao Y, Weng Z, Huang Z, Pan Z. International Polymer Processing, 1996, 11(4): 369~372
- Aharoni S. M. Macromol, 1986, 19: 426~434
- Xie Tuyu(谢土余), Yu Zaizhang(于在璋), Cai Qizhen(蔡启振), Pan Zuren(潘祖仁). Journal Chemical Industry and Engineering(中国化工学报), 1984, (2): 93~99
- LUO Yingwu, Weng Zhixue, Huang Zhiming, Pang Zuren. J. Appl Polym Sci, 1997, 64: 1691~1699
- Hjertberg T, Dahl R. J. Appl Polym Sci, 1991, 42: 107~113
- Guzeyev V. V., Malinskii Yu. M., Shkalenko Zh. I. Polym Sci USSR, 1975, 17: 2124~2132
- Huang Zhiming(黄永明), Bao Yongzhong(包永忠), Weng Zhixue(翁志学), Pan Zuren(潘祖仁). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15(2): 109~112

COOPERATION BETWEEN CHEMICAL AND PHYSICAL CROSSLINKING IN PLASTICIZED AND LIGHTLY CHEMICAL CROSSLINKED POLY(VINYL CHLORIDE)

BAO Yongzhong, WENG Zhixue, HUANG Zhiming, PAN Zuren

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Chemical by crosslinked PVC was synthesized by vinyl chloride/diallyl phthalate (VC/DAP) suspension copolymerization and processed to prepare plasticized sample. PVC prepared by VC/DAP copolymerization was composed of gel and sol fraction and the crosslinking density of gel was lower. It confirmed that chain entanglements existed in both gel phase and sol phase. PVC still exhibited the recrystallization ability as it was lightly chemical by crosslinked. The structure model of plasticized and lightly chemical by crosslinked PVC was proposed, in which chemical crosslink network and physical crosslink network formed by chain entanglements and micro-crystallites were cooperated each other. The rheological, temperature-deformation behavior and permanent compression set of plasticized and lightly chemical by crosslinked PVC were influenced by chemical and physical crosslinking.

Key words Poly(vinyl chloride), Gel, Sol, Chemical crosslinking, Physical crosslinking