

聚氯乙烯的热可逆共价交联*

李玉斌 陈晓农 张 洋 焦书科**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 利用环戊二烯(CPD)在常温下自动二聚形成双环戊二烯(DCPD)、在高温下 DCPD 又可解聚成 CDD 的热可逆 Diels-Alder 反应,合成了 DCPD 二羧酸衍生物,并将其引作聚氯乙烯(PVC)的共价交联,研究了交联剂种类和用量对交联程度、力学性能和流动特性的影响及交联产物的热可逆转化行为,制得了力学性能和耐热性均有所提高的热可逆共价交联 PVC。

关键词 热可逆共价交联,双环戊二烯二羧酸衍生物,解交联反应,力学性能

聚氯乙烯(PVC)是产量仅次于聚烯烃的第二大合成树脂。以 PVC 为基础的塑料具有强度高、耐磨、难燃、耐腐蚀等优点,但仍存在热稳定性差、易老化、耐热性低($T_g \sim 80^\circ\text{C}$)及软制品的回弹率低等固有缺陷。改善其热稳定性的常用方法是加入铅盐等稳定剂以吸收、稳定分解放出的 HCl,而提高其耐热性的习用方法是以化学(共聚、接枝)或物理法(光或辐射)使之交联。这些方法虽由来已久且行之有效,但从 PVC 精细分子结构的观点,PVC 的热分解往往是从含活性氯(烯丙基氯或叔碳氯等)的结构缺陷处开始,引起自催化脱 HCl 的连续老化过程,因此设法消除这种(少量)活性氯将可有效地提高 PVC 的热稳定性;交联虽可有效地提高 PVC 的强度和耐热性,但其最严重的后果是使 PVC 丧失了热塑性,由此使 PVC 变为不可再次回收利用的热固性塑料。基于这一分析,本文采用了能发生热可逆交联和解聚的双环戊二烯二羧酸盐,通过与活性氯反应引作 PVC 的共价交联,以期提高 PVC 的热稳定性、耐热性并保持其热塑性。1973 年 Harumi 等^[1,2]曾以 CPDNa 或 CPDLi 与 PVC 反应,以期制得侧基带 CPD 基的 PVC,由于所用的 CPDNa(Li)碱性太强,诱发了 PVC 的脱 HCl 反应,导致主链产生共轭双键和烯丙基氯,反而降低了 PVC 的热稳定性。

1 实验部分

1.1 原料及规格

聚氯乙烯(PVC),SG-5,SG-3 型,工业一级

品,北京化工二厂;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),石蜡,三盐基硫酸铅、二盐基硫酸铅、二月桂酸二丁基锡均为工业品,北京化工三厂;马来酸酐(MA),CP,北京防化研究院工厂;四氢呋喃(THF),二甲基甲酰胺(DMF),均为 AR,北京化工厂;四甲基溴化铵(TMAB),十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB),AR,中国医药公司北京采购供应站;苄基三甲基溴化铵(BTMAB),AR,瑞士进口;聚乙二醇(PEG),日本进口分装,分子量分别为 1000,6000,20000 等;双环戊二烯二羧酸(DCPDCA)及其盐(DCPDCK),本实验室自制,白色粉末,解二聚温度 196°C 。

1.2 仪器设备

单螺杆挤出机 P-651 型,法国;注射机 M20-55-1 型,奥克兰有限公司;表面温度计 WREA 891M 型,上海自动化仪表三厂;双辊炼胶机 SK-160B 型,上海橡胶机械厂;250 吨平板硫化机 XQLB 型,上海第一橡胶机械厂;拉力试验机 XLL-250 型,广州材料试验机厂;材料试验机 Instron-3211 型,英国。

1.3 PVC 试样的交联成型

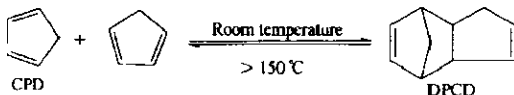
基本配方(phr)为 PVC100, DOP40, 石蜡 0.5, 铅盐 2, PEG3, 交联剂(DCPD(COOM)₂) 0~5, 有机锡 1。按配方配比混合好的物料在开放式炼胶机上于 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ 塑炼 5~10min, 下片(0.5~1mm 厚), 将片材剪成模具大小(约 40g), 于 $170 \sim 190^\circ\text{C}$ 热压一定时间后, 迅速冷却, 再于 1274~1470N 下冷却 4min, 启模、取出试片, 测定各项物性参数。

* 1999-08-30 收稿, 1999-10-31 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 59773003)和北京市自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人

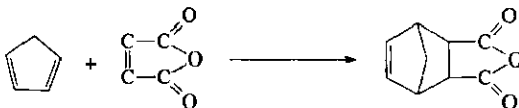
1.4 性能测试

1.4.1 凝胶含量 取 0.5g 交联试样,置于滤纸袋内以 THF 为溶剂,在索氏萃取器中回流萃取 12h,干燥至恒重,计算不溶物量得凝胶含量(G%).

1.4.2 反应溶解性 双环戊二烯可发生如下温敏可逆反应:



在高温下解聚形成的 CPD 优先与加入的马来酸酐(MA)发生 Diels-Alder 反应,阻止了 CPD 的二聚,使之停留在线型分子状态,保持其可溶性.



聚适量交联产物,置于滤纸袋内,加入适量(约 100mL)DMF 和少量 MA,于 153℃ 反应 6h,以减重法测定不溶物和可溶物含量,不溶物为热不可逆的永久交联(wt%),可溶物为热可逆共价交联(wt%).

1.4.3 交联物结构测定 以交联物与 KBr 共研磨压片,于 Nicolet-5DXC FTIR 上测定.

1.4.4 DSC 分析 用 PE 公司 DSC-2C 型差示扫描量热仪测定.测定条件: N₂ 气氛、室温 ~ 250℃;升温速度为 10℃ /min.

1.4.5 交联 PVC 的流变性能 用 Instron 3211 流变仪测定,毛细管直径 0.126cm,长度 7.639cm,活塞直径 0.9525cm,测定温度 T = 190℃.

1.4.6 交联 PVC 的力学性能和耐热性 拉伸按 GB10420-92 测定,硬 PVC 拉伸速度取 50mm/min,软 PVC 取 250mm/min.

2 结果与讨论

2.1 交联反应速度

除交联剂 DCPD(COOK)₂ 的用量分别为 1 份(曲线 1)、3 份(曲线 2)、5 份(曲线 3)外,其它均同基本配方,在盘式硫化仪膜腔内于 190℃ 测定软 PVC 的交联进程(图 1).

图 1 的结果表明,PVC 的交联进程随交联剂用量的增大、反应时间的延长而加快,但反应速度较慢,直至 36min 后,扭矩仍在上升,远未达到扭

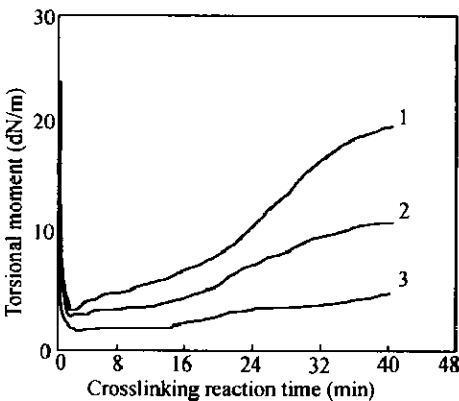


Fig. 1 Effect of crosslinking agent amount on crosslinking progress of PVC

矩不变的恒定交联度,此时交联聚合物的形成量分别为 9.4、15.5、26.3,这显然是由于 PVC 链中的活性氯很少(PVC 中平均 1000 个链节有一个烯丙基氯,70 个链节中有一支化点活性氯^[3,4])与羧酸盐相遇的机率少,且反应速度较慢所致.这一反应速度显然是 PVC 加工所不能接受的.

2.2 影响交联速度的因素

2.2.1 催化剂 鉴于 PVC 与交联剂的熔融反应速度太慢,反应温度也高,故在软 PVC 配方中加入季铵类化合物,使之在较低温度下提高交联速度率,所得结果示于表 1.

Table 1 The effect of ammonium salts on crosslinking rate		
Cat. and its amount (phr)	Reaction conditions* (℃ × min)	Gel content (%)
0	170 × 20	5.256
TMAB(1.0)	170 × 20	26.61
BTMAB(0.3)	170 × 20	47.88
TMAM(1) + PEG(E)	190 × 10	68.98
HDTMB(0.3)	170 × 20	89.80

* DCPDCK:1.5phr
BTMAB: benzyl trimethyl ammonium bromide; TMAB: tetramethyl ammonium bromide; HDTMAB: hexadecyl trimethyl ammonium bromide; PEG-polyethylene glycol

表 1 的数据表明,在较低的反应温度下各种季铵盐均能显著提高交联速率,催化剂的活性顺序为 HDTMAB>BTMAB>TMAB.实验中发现, HDTMAB 和 BTMAB 的催化效率虽高,由于它在高温下分解,导致复杂的副反应,不仅产生刺鼻气体,而且成使产物变黑,而 TMAB 却无上述弊端,因而就综合效果而论宜首选 TMAB-PEG 体系.

2.2.2 活化剂 在实验中偶然发现,若在软 PVC 配方中加入少量 PEG(表 1)可有效地提高

凝胶含量,为此采用基本配方并加入 2phr 的 DCPDCK,研究了 TMAB 与 PEG 的对比对凝胶含量的影响(见表 2)。

Table 2 Effect of TMAB and activator on crosslinking rate

No.	Recipe(phr)	Gel content(%)
1	B+ TMAB(0) + PEG(0)	8.30
2	B+ TMAB(0) + PEG(2.0)	18.30
3	B+ TMAB(2.0) + PEG(0)	27.34
4	B+ TMAB(0.5) + PEG(1.5)	40.09
5	B+ TMAB(1.0) + PEG(1.5)	34.20
6	B+ TMAB(1.5) + PEG(0.5)	51.74

B: basic recipe; T = 190℃; t = 14min

表 2 的数据表明,与不加催化剂和活化剂的 No.1 相比,TMAB 和 PEG 均有显著提高凝胶含量的作用;从 No. 2 与 No. 3 的对比可以看出,PEG 的作用仅次于催化剂,调节二者的用量比,可有效地控制 PVC 的凝胶含量和交联速率.似可认为 PEG 和冠醚一样,可通过多个氧原子与 K⁺ 的络合,使羧酸盐变为高活性的裸阴离子.从这个意义上说,PEG 可称作交联反应的活化剂。

2.3 反应温度和反应时间对交联反应的影响

采用基本配方,DCPDCK 的用量为 1.2phr, T = 190℃, t = 10min,所得结果示于表 3。

Table 3 The effect of reaction temperature and time on gel content of crosslinked PVC

T(℃)	180	188	190	200
t(min)	10	5	10	15
Gel content(%)	43.8	5.04	51.84	53.05
			73.93	60.44

表 3 的数据表明,提高反应温度、延长反应时间均可有效地提高凝胶含量,对交联进程来说可以近似地认为,温度与时间等效,对 PVC 的加工特性来说,为避免热分解导致的老化变色,采用高温短时间更宜。

2.4 交联剂用量的影响

按软制品基本配方,加入不同量(Phr)的 DCCPDCK,将 PVC 配料于 190℃ 模压 10min 的实验结果列于图 2。

图 2 的数据表明,PVC 的凝胶含量随交联剂用量的增多而增大.鉴于 PVC 原有的活性氯较少,且交联剂用量导致凝胶含量增大的趋势变缓,故交联剂用量一般控制在 5phr 以下。

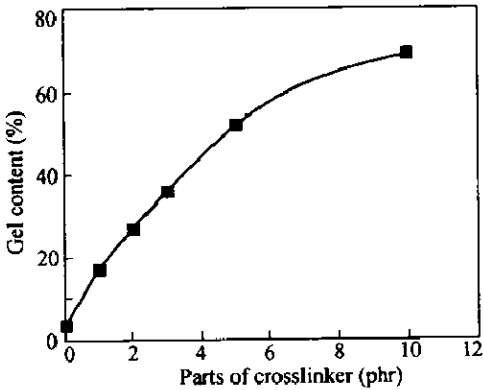


Fig. 2 Relationship between the crosslinking agent amount (phr) and gel content of PVC

2.5 交联剂用量对 PVC 软制品力学性能的影响

按图 2 相同的配方和工艺条件所得软 PVC 试片的力学性能及其凝胶含量列于表 4。

Table 4 Mechanical properties of crosslinked PVC*

No.	DCPDCK (phr)	Gel content (%)	σ (MPa)	ε (%)	P.S (%)
P0	0	0	15.45	115	48
P1	1	41.93	18.11	212	38
P2	2	94.22	18.46	184	23
P3	3	45.63	18.10	192	30
P5	5	52.48	18.13	166	25

* σ: Tensile strength; ε: Elongation; P.S: Permanent set

表 4 的结果表明,对软 PVC,其凝胶含量随交联剂用量的增多而增大,与未加交联剂的试片相比,试片的力学性能随交联剂用量的增加而显著提高(σ 增大,ε 增大,P.S 下降),充分显示出交联对 PVC 强伸性能的改性作用,在实验的用量范围内,σ 最高可提高 20% (3.01MPa),ε 提高 69%,永变大幅度下降.物性变化趋势符合交联网络的一般规律。

2.6 交联 PVC 的流变特性

取表 4 中 P0、P1 和 P3 试样在 Instron 上测定流变性质,得图 3 所示结果。

图 3 的数据表明,交联剂用量愈多(从 2 到 4phr),相应剪切速率下的剪切应力越大,表明交联导致分子链难以形变,但在实验范围内增大的幅度很小,特别是当剪切速率大于 10³(1/s)时,三者更趋接近,表明由于 DCPD 交联在高温下的解聚,从而使交联 PVC 和普通热塑性 PVC 具有相似地流变行为和加工性能。

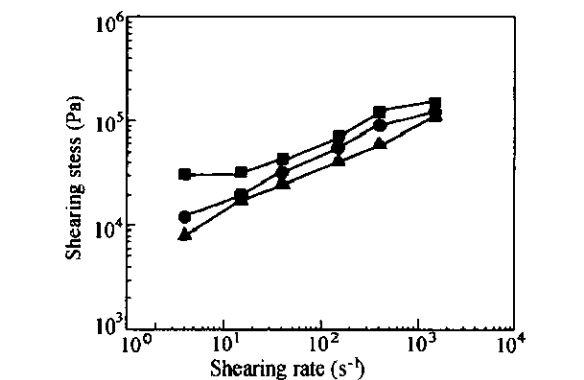


Fig. 3 Flow curves of different crosslinked PVC at 190℃

■ Uncrosslinked PVC; ● Crosslinked PVC with 2 phr DCPDCK; ▲ Crosslinked PVC with 4 phr DCPDCK

2.7 交联 PVC 的热可逆转化行为

取不同交联剂用量、不同凝胶含量的交联 PVC,用反应溶解法和 DSC 测定其反应溶解性和热解吸热峰来表征交联 PVC 的热可逆转化行为,所得结果列于表 5 和图 4.

Table 5 The reactive solubility of crosslinked PVC with DCPDCK

No.	DCPDCK (phr)	Insoluble in DMF (wt%)		Solubility in DMF + MA at 153℃ (%)
		DMF	DMF + MA(153℃)	
0	2.0*	62.00	61.80	0.3
1	1.5	39.55	16.40	58.5
2	2.0	49.30	12.35	74.9
3	3.0	61.39	18.21	70.3
4	4.0	69.75	29.09	58.3

* Potassium adipate

表 5 的数据表明,(1)交联 PVC 的凝胶含量(不溶于 DMF)随交联剂用量的增多而增大,在实

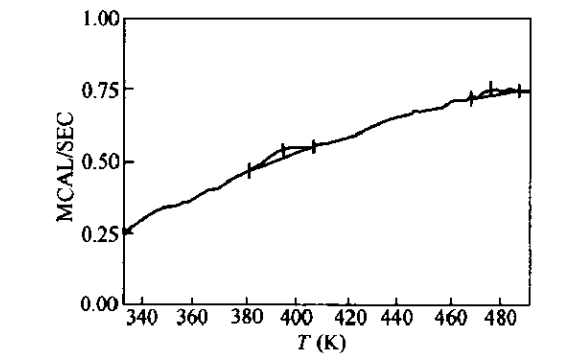


Fig. 4 The DSC spectrum of crosslinked sample 3 in Table 5

验的范围内,不溶物含量为 40%~70%;(2)与不可逆的共价交联(0#,己二酸钾)相比,DCPD 环在高温下解聚转变为 CPD 与 MA 的加成物而溶解的百分率均在 58%以上,最高可达 74.9%,说明所得交联 PVC,大部分为热可逆共价交联,或者说该交联 PVC 具有热可逆转化特性.至于 25%~40%的热不可逆交联,可能是由于解聚形成的 CPD 在高温下均聚或由 PVC 分解导致的副反应所造成的.

取表 5 中 3# 试样进行 DSC 分析(见图 4).

由图 4 可见 DSC 谱在 390~415K(117~142℃)和 470~495K(197~222℃)出现了两个吸热峰,前者接近于 DCPDCK 的初始解聚温度(150℃),后者接近分解速度最快的 T_d (218℃^[5]).二者均表明,以 DCPDCK 交联的 PVC 所含的共价交联键在高温下可以发生解聚形成 CPD.

有关 PVC 经共价交联后热稳定性和耐热性能的改善以及其热塑性的保持将另文报道.

REFERENCES

1 Harumi A,Shyuzo K. Japan patent,C126(3)F11,昭 48—36,293. 1973-05-28

2 Takeshita Yasuhiro,Uoi Michitake,Hirai Yoshiyaki. Ger patent,C08fdg,2164002. 1972-07-13

3 Cotman J D Jr,Ann N Y. Acad Sci,1953,57:417~421

4 Lindenschmidt G. Angew Makronol Chem,1975,47(741):79~83

5 Chen Xiaonong(陈晓农),Jiao Shuke(焦书科). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业). 1997,20(1):344~348

A STUDY ON THERMALLY REVERSIBLE COVALENT CROSSLINKING OF POLYVINYL CHLORIDE

LI Yubin, CHEN Xiaonong, ZHANG Yang, JIAO Shuke

(*College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Based on the thermally reversible Diels-Alder reaction between the cyclopentadiene and dicyclopentadiene, the dicyclopentadienyl dicarboxiate derivatives were synthesized by usual organic reaction, and it was taken into PVC molecular chain as a covalent crosslinking agent. The effects of crosslinking agent, catalyst and activator on the crosslinking rate, mechanical properties and the flow feature of crosslinked PVC were also investigated in detail. It has been found that when PVC was reacted with crosslinking agent in the melt directly, the crosslinking rate was low (crosslinking reaction taking place at 190℃ for 36min, the gel content of the system was only 26.3%), when the ammonium salt as catalyst and polyglycol as activator were added into the reaction system at a optimum ratio, the crosslinking rate can raise 7~9 times. The crosslinked PVC not only has good thermally conversion behavior through the analysis of reaction solubility, DSC and flow curves, but also exhibits flow behavior similar to uncrosslinked PVC. Based on the recipe of soft PVC, thermally reversible covalent crosslinked PVC with better mechanical properties in comparison with the original one was prepared.

Key words Thermally reversible covalent crosslinking, Dicyclopentadienyl dicarboxlate, Retrocrosslinking reaction, Mechanical properties of PVC