

悬浮法聚氯乙烯颗粒形成的研究*

赵劲松**

(锦西化工厂研究所)

摘 要

本文提出一个新的悬浮聚氯乙烯 (PVC) 颗粒形成的看法。在搅拌的剪应力作用下, 氯乙烯 (VC) 以约 1μ 直径的小滴分散于水中。聚合作用在这些小滴中进行。当转化率达到约 25% 时, 相互凝聚成约 100μ 直径的 PVC 粒子。这个形成的看法用悬浮 PVC 树脂的电子显微镜照片予以证实。同时, 由文献资料的树脂比表面数据, 也证明了这个形成看法的正确性。

经电镜研究表明, 悬浮聚氯乙烯 (PVC) 树脂粒子是直径约 100μ 的颗粒, 此颗粒由直径约 1μ 的原粒子所组成。而原粒子又由更小的直径为 $500-1000\text{A}$ 的区域结构所组成, 如图所示^[1]。

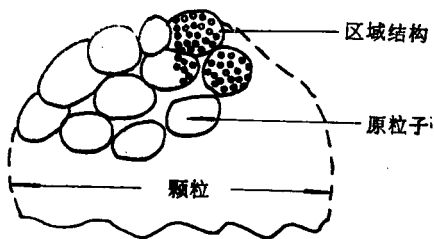


图1 悬浮 PVC 粒子结构示意图

这种结构的颗粒如何形成的呢? 国内外学者都认为, 所有单体在进行悬浮聚合时都遵守如下机理, 氯乙烯 (VC) 也不例外^[2]。

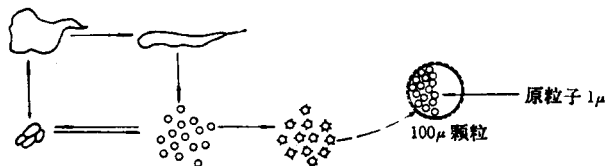


图2 悬浮 PVC 颗粒形成经典图

经 6opr 等人对 VC 本体聚合的研究表明, PVC 大分子在 VC 中不溶解, 便沉析出

* 1980年3月20日收到。

** 现在徐州电化厂工作。

来,经过区域结构的中间阶段而形成原粒子,原粒子经过凝聚作用而形成颗粒^[3]。传统的观念认为悬浮聚合是小范围的本体聚合,从而认为 VC 悬浮聚合也遵守 VC 本体聚合的规律性,原粒子也是经过区域结构的中间阶段从 100μ 的液珠中析出来的^[4,5,6]。

我认为悬浮 PVC 颗粒不是按上述途径生成的,下面谈我的观点和工作。

实 验 部 分

1. 聚合

VC 悬浮聚合实验在 16 立升不锈钢高压釜中进行。所用原料 VC、过氧化二碳酸二环己酯 (DCPD)、明胶、甲基纤维素 (MC)、羟乙基纤维素 (HEC)、十二烷基硫酸钠 (SLS)、聚乙烯醇 (PVA) 等,全是我厂生产用原料。采用正常的生产操作,聚合温度 50°C ,聚合时间近 6 小时。聚合配方如下。

表 1 聚 合 配 方

编 号	VC (公斤)	H ₂ O(公斤)	DCPD (克)	分散剂(克)	备 注*
1	4	6.5	5.4	明胶 4	
2	4	6.5	5.4	明胶 3.7	加 SLS 0.3 克
3	4	6.5	5.4	MC 4	不同转化率取样;测放热曲线
4	4	6.5	5.4	MC 20	
5	4	6.5	5.4	MC 40	
6	4	6.5	5.4	MC 2 MEC 2	
7	4	6.5	5.4	HEC 4	搅拌转速 500 (转/分)
8	4	6.5	5.4	HEC 4	
9	4	6.5	5.4	PVC 4	

* 除 No. 7 外,搅拌转速都是 300 转/分。

2. 电镜观察

直接观察 把树脂样品放在玛瑙研钵中适当研磨,然后移于已复有碳膜的铜载网上,进入电镜。电镜型号为日本造 Hitachi HU-11 A 透射式电镜。

复型法 (1) 断面复型法:把树脂样品用环氧树脂包埋,固化后用保险刀修理,暴露断面。然后进行二次复型,把复型放在铜载网上,进入电镜。电镜型号为上海新跃 DXA 4-10 透射电镜。(2) 直接复型法:树脂粉未经包埋,直接二次复型,把复型放在铜载网上,进入电镜。电镜型号为上海新跃 DXA4-10 透射电镜。

3. 普通光学显微镜观察和照像

结 果 和 讨 论

根据实验的观察,本文提出一个新的悬浮法 PVC 成粒的看法,如图 3 所示。

分散于水中的 VC,由于机械搅拌的剪应力作用,破裂形成微小的、不稳定的微珠

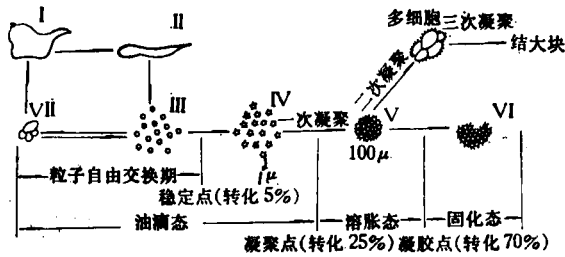


图3 新悬浮法 PVC 成粒图

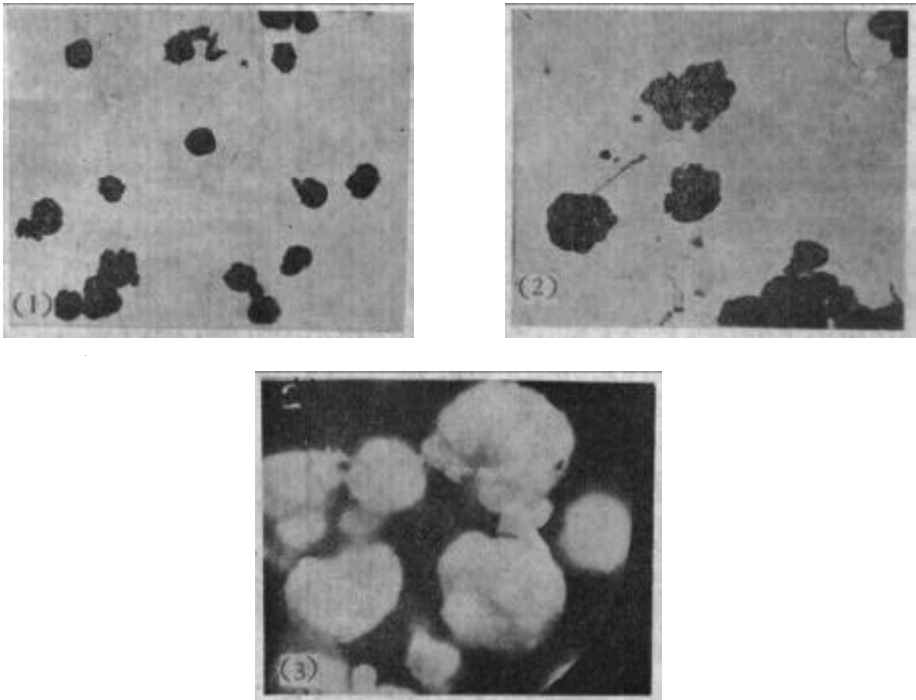


图4 不同转化率的悬浮 PVC 颗粒形态

- (1) 转化率 5.4% 的 PVC 的透射电镜照片,黑球为原粒子, 5000 \times ;
- (2) 转化率 17.8% 的 PVC 的透射电镜照片,黑球为原粒子, 5000 \times ;
- (3) 转化率 37.8% 的 PVC 光学显微镜照片,白球为颗粒 100 \times .

III. III 与 VII 的频繁分裂与合并, 使引发剂在 III 中均一化, 对产品粒度分布影响极大^[7]. 根据 Barclay 的工作^[5], 我认为转化率在 $\sim 5\%$ 时, III 外吸附了相当量的分散剂, 上述分裂合并过程结束, III 变成 IV, 粒子稳定下来. 如图 4(1)、(2) 就属于粒子 IV.

转化率达到 $\sim 25\%$ 时, IV 的内聚力增大, 粒子 IV 凝聚成粒子 V, 以降低体系的表面能. 图 4(3) 就是粒子 V. 粒子 V 的总表面能与搅拌功平衡后, 粒子就不再粘结增大了. 粒子 V 属于溶胀态. 当转化率达到 $\sim 70\%$ 时, 出现凝胶点, V 变成固化态的粒子 VI. 里面含有直径 $\sim 1\mu$ 的小球为原粒子, 它是由 III、IV 演化而来的.

粒子 V 形成以后, 水相剩余之分散剂继续在粒子表面吸附, 形成外皮, 如图 5(a)、(b)、(c) 所示. 悬浮 PVC 粒子有外皮, 这已为中外学者所充分肯定, 认为这是与本体

PVC 粒子结构的根本区别^[4,5,6]。如果 V 形成以后,水相剩余之分散剂极少,V 外不能形成可观的皮,如图 5 (d)、(e)、(f)、(g) 所示。

为了证明图 5 中的无皮悬浮 PVC 粒子照片不是偶然所得,对表 1 中各聚合体系所

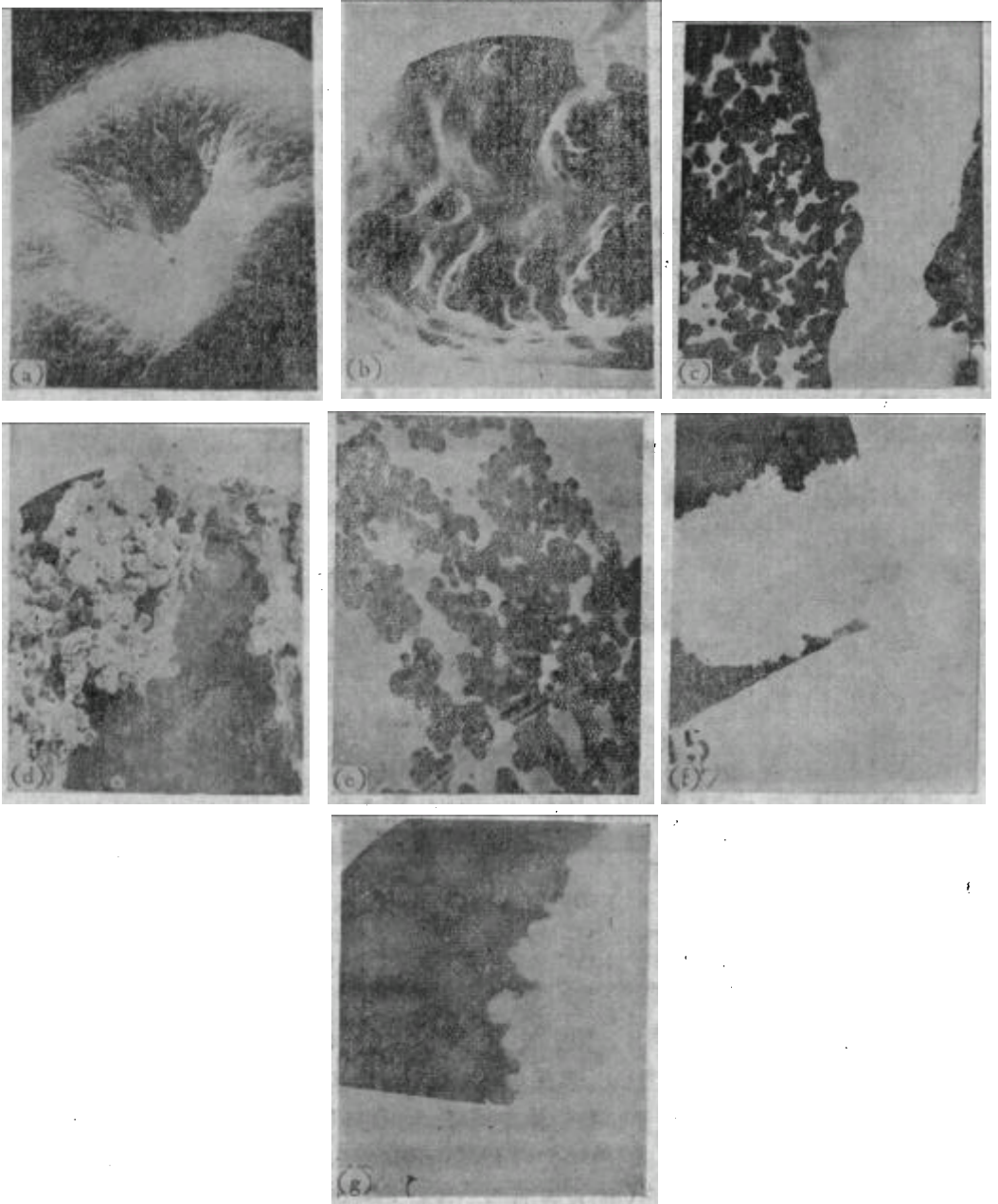


图 5 有皮悬浮 PVC 粒子和无皮悬浮 PVC 粒子的电镜照片

(a) 有皮粒子表面电镜扫描照片 $600\times$; (b) 薄皮粒子表面电镜直接复型照片 $4000\times$; (c) 有皮粒子超薄切片电镜透射照片(黑点为原粒子,边缘的黑条为皮) $2000\times$; (d) 无皮粒子表面电镜直接复型照片(白点为原粒子) $4000\times$; (e) 无皮粒子超薄切片电镜透射照片(右上角为边缘,黑点为原粒子) $2000\times$; (f) 单个无皮粒子电镜透射照片(边缘的毛刺状物是原粒子) $400\times$; (g) 无皮粒子边缘电镜透射照片(黑底为碳膜,白色是粒子,边缘的白色凸起物是原粒子) $4000\times$ 。

生产的产品,在 450 倍光学显微镜下观察,结果如下。

表 2 悬浮 PVC 粒子有无外皮的观察结果

样品号	观 察 结 果			
	60 目粒子	100 目粒子	160 目粒子	200 目粒子
1	有皮	有皮	有皮	似乎无皮
2	有皮	似乎无皮	无皮	无皮
3	似乎无皮	无皮	无皮	无皮
4	有皮	有皮	有皮	无皮
5	有皮	有皮	有皮	有皮
6	似乎无皮	似乎无皮	似乎无皮	似乎无皮
7	似乎无皮	似乎无皮	无皮	显著无皮
8	似乎无皮	似乎无皮	似乎无皮	似乎无皮
9	似乎无皮	无皮	无皮	显著无皮

Gammon 和 Lewis 曾报道用特殊分散剂可得到无皮的悬浮 PVC 粒子^[8]。锦西化工厂研究院和杭州电化厂也发现了无皮的悬浮 PVC 粒子存在。

如果 V 形成以后,水相剩余之分散剂少到如此程度,以至粒子 V 本身也不能稳定,在转化率进一步提高时,将发生二次凝聚生成“多细胞”,如图 6(A) 所示。生成“多细胞”后,如果体系的表面能还不能与搅拌功平衡,就将进一步发生三次凝聚,结成大块,如图 6(B) 所示。



图 6 悬浮 PVC 的“多细胞”和结块照片
(A) “多细胞”结构 100×; (B) 结块 100×。

III、IV 的大小取决于搅拌能力与分散体系的界面张力。搅拌给体系作多大的功,体系就应具备相应的表面能。如果分散体系不变,而增强搅拌,体系的表面能与搅拌功相平衡时 III、IV 的直径就要减小。如图 7(2) 中的原粒子比图 7(1) 中的原粒子大 2.5 倍左右。如果搅拌不变,而让体系界面张力减小,表面能与搅拌功相平衡时 III、IV 的直径要减小,如图 8(1) 的原粒子就比图 8(2) 的原粒子要大。此图看起来不太明显,但电镜观察时效果却十分明显。证实了 Захарова 等的结果^[9]。

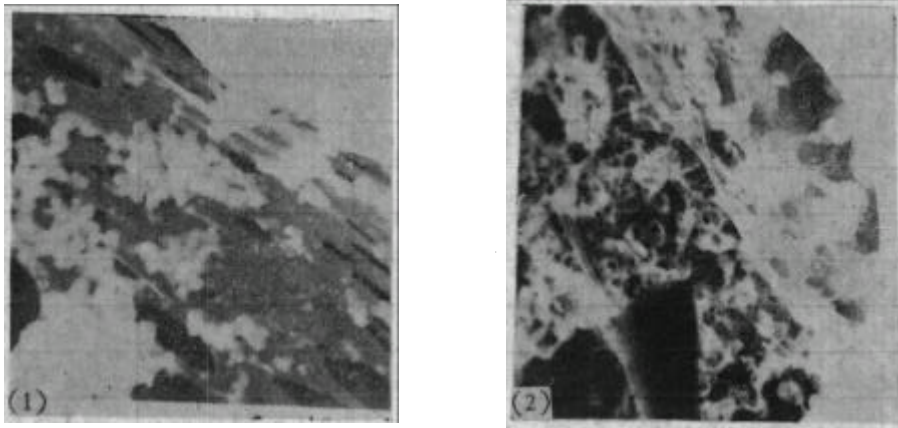


图 7 搅拌转速对原粒子大小的影响

(1) 搅拌转速 500 转/分所产生的 PVC 粒子的电镜透射照片(白点为原粒子,它是颗粒直接复型时发生破裂,原粒子粘在膜上所成的透射现象), 1000 \times ; (2) 搅拌转速 300(转/分)所产生的 PVC 粒子的断面电镜复型照片, 4000 \times 。

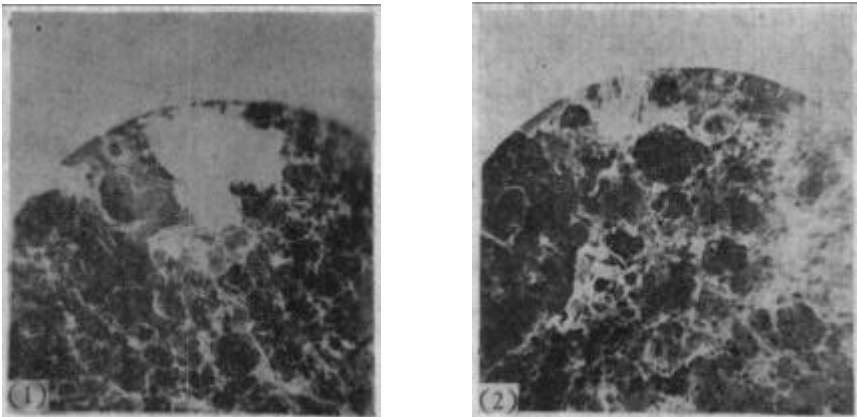


图 8 表面活性剂对悬浮 PVC 原粒子大小的影响

(1) 明胶分散体系所产生的 PVC 粒子的断面电镜复型照片; (2) 明胶-SLS 分散体系所产生的 PVC 粒子的断面电镜复型照片, 4000 \times 。

新机理与经典机理之间的主要差别就是存在凝聚过程,直径约 1μ 的原粒子 IV 凝聚成直径约 100μ 的颗粒 V。这点不仅用上述的悬浮 PVC 的电镜照片予以证实,而且悬浮 PVC 聚合过程中树脂比表面与转化率的关系也证明了这点。表 3 是 Ravey (Rogozinski) 和 Waterman 等测定的数据^[10]。

表 3 中,比表面在转化率 21.8—37.7% 之间发生突变,显然在此发生了凝聚作用。这与图 4 的结论一致。凝聚前的比表面,应为原粒子之比表面,按表面平滑直径为 2μ 的球计算应为 3.3 (米²/克)。凝聚后的比表面应为颗粒的比表面,按直径 100μ 的球计算应为 0.06 (米²/克)。

用悬浮 PVC 成粒新看法可以比较好地解释搅拌作用、聚合温度、引发剂活性、分散剂分子量、分散剂表面活性、表面活性剂和分散剂用量、复合分散剂、复合引发剂和操作

表3 悬浮 PVC 树脂的比表面与转化率之关系

转化率(%)	比表面(米 ² /克)	凝聚点存在部位
12.5	2.3	凝聚作用发生在转化率为 21.8—37.7(%) 之间
12.6	2.1	
14.3	2.9	
18.5	2.2	
20.8	1.5	
21.8	2.3	
37.7	0.75	
54.0	0.7	
59.2	0.7	
61.5	0.5	
63.6	0.3	
72.7	0.4	
77.6	0.24	
83.2	0.28	
84.7	0.4	
88.5	0.25	

诸因素对颗粒形态,以及对粒度分布的影响,并探讨 VC 悬浮聚合中结块现象的本质^[7]。

致谢 本工作得到中国科学院化学研究所王葆仁教授的指导;先后得到锦西化工厂研究院、石油化工科学研究院电镜组和哈尔滨工业大学电镜组的支持;文中还取了上海燎原化工厂的两张电镜照片,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] プラスチック年鉴, (1970), 22.
- [2] Albright, L. F., *Chem. Eng.*, **74**(10), 151(1967).
- [3] Борт, Д. Н., др, н. *Высокомолекуляр. Соед.*, **10**, 2574 (1968).
- [4] Eliassaf, J., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A8**(2), 459(1974).
- [5] Barclay, L. M., *Angew. Makromol. Chem.*, **52**, 1(1976).
- [6] 上海燎原化工厂等, *塑料工业*, 1976(6), 26.
- [7] 赵劲松, *塑料工业*, 1980(3), 39.
- [8] *Brit. Pat.*, 1,379, 404(1975); *Chem. Abstr.*, **82**, 157000r (1975).
- [9] Захарова, З. С., др, н. *Тр. Хим. Хим. Технол.*, (**3**), 73 (1972), *Chem. Abstr.*, **80**, 3823h(1974).
- [10] Ravey(Rogozinski), M., Waterman, J. A., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2821 (1974).

THE STUDY OF FORMATION OF GRAINS IN SUSPENSION POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE

Zhao Jingsong

(Institute of Chemical Industry, Jinxi Chemical Works)

ABSTRACT

A mechanism of grain formation in vinyl chloride suspension polymerization is proposed. By agitation, the liquid vinyl chloride is suspended in water as small droplets (the diameters of the small droplets are about $1\ \mu$) in which the polymerization takes place. The small droplets agglomerated to the grains (the diameters of the grains are about $100\ \mu$) at about 25% conversion.

Correctness of the mechanism is proved by using electron micrograph and by adopting reference data of specific surface of the resin.