

## 氯乙烯/邻苯二甲酸二烯丙基酯悬浮共聚特征\*

包永忠 黄志明 翁志学 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所 杭州 310027)

**摘 要** 对45℃时的氯乙烯/邻苯二甲酸二烯丙基酯(VC/DAP)的悬浮共聚进行了研究,得到表观竞聚率  $r_{VC} = 0.769$ 、 $r_{DAP} = 0.374$ 。凝胶点对应的 DAP 临界起始浓度在 0.466~0.493mmol/mol VC 之间(聚合转化率为 80~85%),当 DAP 起始浓度小于临界浓度时,VC/DAP 共聚物均为溶胶,溶胶平均聚合度随 DAP 起始浓度和聚合转化率的提高而增大;当 DAP 起始浓度大于临界浓度时,共聚物由溶胶和凝胶组成,凝胶含量随 DAP 浓度和聚合转化率的提高而增加,溶胶聚合度则随 DAP 浓度的提高而减小。在凝胶点前,共聚物的分子量分布随 DAP 浓度的增加而变宽;凝胶点以后,分子量分布随 DAP 浓度的增加而变窄。

**关键词** 氯乙烯,邻苯二甲酸二烯丙基酯,悬浮共聚,凝胶,溶胶

聚氯乙烯热塑性弹性体(PVC-TPE)具有强度高、压缩永久变形和热变性小、回弹性好等特点,是一类性能优良的新型材料<sup>[1,2]</sup>。高聚合度 PVC 和交联 PVC 是制备 PVC-TPE 的重要基体树脂,可以采用以微量二(多)烯类单体作扩链剂(或交联剂)与氯乙烯(VC)悬浮共聚的方法进行合成。七十年代以后,日本一些公司相继发表了许多有关 VC 与二烯单体悬浮共聚合合成高聚合度 PVC 和交联 PVC 的专利,其中最常用的二烯单体为邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP)<sup>[3~5]</sup>。目前,有关 VC/DAP 悬浮共聚合合成高聚合度 PVC 和交联 PVC 的信息主要见诸于专利报道,对共聚规律的系统研究尚不多见。

本文以高聚合度 PVC 和交联 PVC 的工业开发为背景,对45℃时 VC/DAP 的悬浮共聚进行了研究,在实验得到 VC/DAP 共聚表观竞聚率的基础上,着重研究 DAP 共聚单体起始浓度和聚合转化率对凝胶点前后共聚物溶胶/凝胶分配、溶胶平均聚合度和分子量分布的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验用主要试剂及规格

氯乙烯(VC),聚合级;邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP), $n_D^{25^\circ\text{C}} = 1.5170$ ;分散剂为羟丙基甲基纤维素(HPMC, 65SH50)和聚乙烯醇(PVA, KH20);引发剂为过氧化二碳酸二环己酯(DCPD),二次甲醇精制;甲醇、乙醇、硝基苯、四氢呋喃均为分析纯;以去离子水作分散介质。

### 1.2 聚合

聚合在 5L 高压釜和 200ml 不锈钢封管中进行,采用倒加料方式。聚合温度控制在 45

\* 1996-03-30 收稿;1996-11-18 修稿;国家自然科学基金资助项目

$\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  以内。

### 1.3 聚合物组成和结构分析

**共聚物组成:**由封管聚合得到不同组成的 VC/DAP 共聚物,控制聚合转化率在 10% 以下,分别用甲醇沉淀和乙醇萃取共聚物,以除去未反应单体,真空干燥后对共聚物进行元素分析,由元素分析结果计算共聚物组成。

**共聚物凝胶含量:**精确称取一定重量的共聚树脂,在索氏抽提器中用四氢呋喃抽提 24h 以上,不溶物干燥后称重,计算其重量百分含量。蒸干抽提液得到溶胶组分。

**共聚物(溶胶)平均聚合度和分子量分布:**平均聚合度(DP)按国标 GB/T 5761-93 测定;分子量分布采用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定,溶剂四氢呋喃,温度  $25^{\circ}\text{C}$ ,柱子为  $10^2\text{nm}$ 、 $10^4\text{nm}$  和线性柱,进样量  $60\mu\text{l}$ (浓度 1% 左右),流速  $1.5\text{ml/min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 VC/DAP 悬浮共聚的表现竞聚率

VC/DAP 共聚属单烯/二烯自由基共聚,除了分子间交联反应外,还可能存在分子内交联等反应,从而使反应趋于复杂。Matsumoto 等<sup>[6]</sup>对 VC/DAP 溶液共聚合( $60^{\circ}\text{C}$ , 苯为溶剂)进行了研究,由包含环化反应的共聚组成方程和 Mayo-Lewis 方程求得的竞聚率分别为  $r_{\text{VC}} = 1.68$ 、 $r_{\text{DAP}} = 0.38$  和  $r_{\text{VC}} = 1.68$ 、 $r_{\text{DAP}} = 0.33$ ,可见两者差别不大,说明对于 VC/DAP 共聚,Mayo-Lewis 方程基本适用。

有关 VC/DAP 悬浮共聚的竞聚率报道较少,本文对此进行了研究。表 1 为 VC/DAP 在  $45^{\circ}\text{C}$  悬浮共聚时,进料单体中 DAP 摩尔组成( $f_2$ )与对应的低转化率( $<10\%$ )共聚物中的 DAP 摩尔组成( $F_2$ )。

Table 1 Mole fractions of DAP in feed and in corresponding VC/DAP copolymers

|                     |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $f_2(\text{mol}\%)$ | 0.2215 | 0.3217 | 0.4252 | 0.5323 | 0.5773 | 0.6227 | 0.7279 | 0.8168 |
| $F_2(\text{mol}\%)$ | 0.2273 | 0.3390 | 0.3605 | 0.4204 | 0.5232 | 0.5313 | 0.6085 | 0.6939 |

在低转化率时,可对 DAP 分子的两个双键作等活性处理,并采用 Mayo-Lewis 方程计算 VC/DAP 共聚的竞聚率,由此得到的竞聚率特称为表现竞聚率。根据表 1 数据,经非线性最小二乘法拟合得到 VC/DAP  $45^{\circ}\text{C}$  悬浮共聚的表现竞聚率  $r_{\text{VC}} = 0.769$ 、 $r_{\text{DAP}} = 0.374$ ,与以上 Matsumoto 等的结果相比, $r_{\text{VC}}$  值偏小, $r_{\text{DAP}}$  值很接近,造成差别的原因是聚合温度和聚合方式的不同。

### 2.2 凝胶点前 DAP 起始浓度对共聚物平均聚合度的影响

VC/DAP 共聚过程中存在凝胶点。凝胶点前得到的共聚物均为溶胶,而凝胶点后共聚物具有溶胶/凝胶两相分配的特性。定义一定聚合温度、聚合转化率时,凝胶点对应的 DAP 起始浓度( $f_{20}$ )为临界浓度( $f_{cr}$ )。实验得到  $45^{\circ}\text{C}$ 、聚合转化率为  $80\sim 85\%$  时,DAP 的  $f_{cr}$  在  $0.466\sim 0.493\text{mmol/mol}$  VC 之间。图 1 为  $f_{20}$  小于  $f_{cr}$  时, $f_{20}$  对共聚物 DP 的影响。

由图 1 可见,当  $f_{20}$  较小时,DP 随  $f_{20}$  的增加稍有增加;当  $f_{20}$  接近  $f_{cr}$  时,DP 增加很快。VC 与 DAP 共聚时,DAP 的一个双键先参与共聚,形成含有悬挂双键的 PVC 大分子基链,悬挂双键仍具有反应活性,可继续引发链增长或与大分子自由基终止,生成含有长

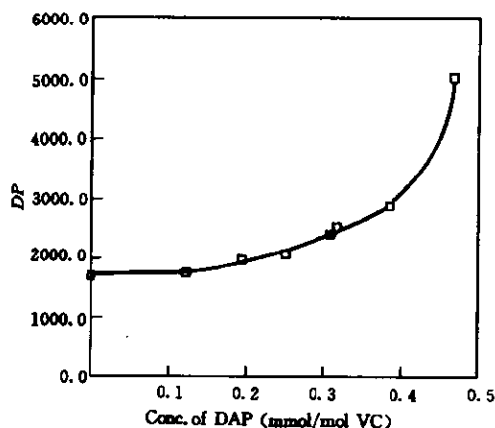


Fig. 1 Effects of  $f_{20} (< f_{cr})$  on DP of VC/DAP copolymer

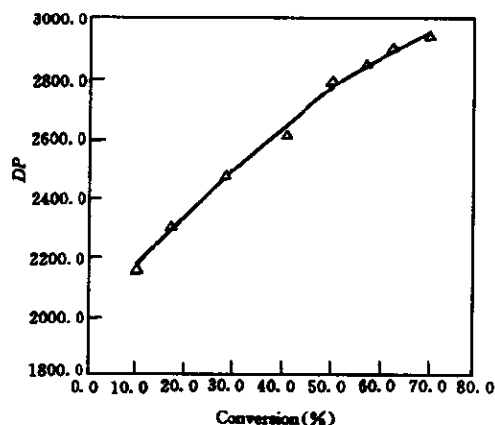


Fig. 2 Effects of final conversion on DP of VC/DAP copolymer  
( $f_{20} = 0.427 \text{ mmol/mol VC}$ )

支链的 PVC 大分子,使 PVC 的平均聚合度增大;同时支链结构中也可含有悬挂双键,进一步生成二次以上的支化.当  $f_{20}$  增加时,形成的 PVC 基链含有较多的 DAP 分子和悬挂双键,基链间也就具有较大的扩链几率,因此平均聚合度上升较大.根据以上实验结果,可以选择低于  $f_{cr}$  的合适 DAP 浓度,合成不含凝胶的高聚合度 PVC.

### 2.3 凝胶点前聚合转化率对共聚物平均聚合度的影响

对于 VC 均聚反应,PVC 树脂的平均聚合度主要由聚合温度决定,当聚合温度恒定时,平均聚合度基本不随聚合转化率而变<sup>[7]</sup>.对于 VC/DAP 共聚,除了聚合温度的影响外,可以预计聚合转化率对平均聚合度的影响.图 2 为 DAP 起始浓度  $f_{20}$  小于  $f_{cr}$  时,聚合转化率对共聚物平均聚合度的影响.

由图可见,VC/DAP 共聚物的平均聚合度随聚合转化率的增大而上升,由于 VC/DAP 共聚的竞聚率  $r_{VC} > r_{DAP}$ ,且  $r_{VC}$ 、 $r_{DAP}$  均小于 1,随着聚合的进行,VC 单体消耗较快,DAP 浓度相应增加,后期形成的 PVC 基链中 DAP 和悬挂双键浓度将增加,扩链几率也增加;并且对于早期形成的 PVC 基链,其扩链程度也随聚合转化率的增加而增大,因此 VC/DAP 共聚物的平均聚合度随转化率的提高而增加.

### 2.4 凝胶点后 DAP 起始浓度对共聚物凝胶含量和溶胶平均聚合度的影响

当 DAP 的起始浓度继续增加时,PVC 基链上 DAP 和悬挂双键浓度亦随之增加,这样 PVC 基链间的扩链大到一定程度时,就会形成分子量无限大、不溶于任何溶剂的 VC/DAP 共聚物,即凝胶组分.这时 DAP 起到了扩链和交联的双重作用.图 3 所示为 DAP 的  $f_{20}$  大于  $f_{cr}$  时, $f_{20}$  对共聚物凝胶含量和溶胶聚合度的影响.

由图可见,凝胶含量随 DAP 浓度的增加而增加,而溶胶平均聚合度却随之下降;当 DAP 浓度大到一定值时,溶胶平均聚合度甚至下降到小于相同温度下均聚 PVC 的聚合度.由于 PVC 基链长度具有一定的分布,长基链具有更多的悬挂双键和更大的交联几率,

因此凝胶主要是由长基链交联而成,而短的 PVC 链相对集中于溶胶中,因此平均聚合度下降.根据以上结果,可选择大于  $f_{cr}$  的 DAP 起始浓度,合成具有一定凝胶含量及对应溶胶聚合度的微交联 PVC 树脂,提供新品种.

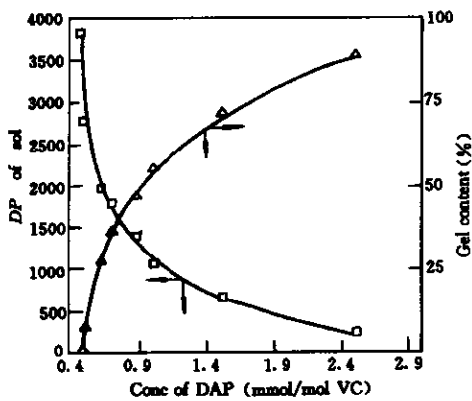


Fig. 3 Effects of  $f_{20}(>f_{cr})$  on gel content and sol DP of VC/DAP copolymer

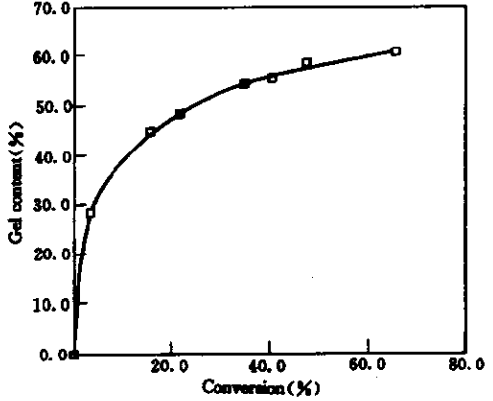


Fig. 4 Effects of final conversion on the gel content of VC/DAP copolymer ( $f_{20}=1.137\text{mmol/mol VC}$ )

2.5 凝胶点后聚合转化率对共聚物凝胶含量的影响

凝胶点后,聚合转化率对 VC/DAP 共聚物凝胶含量的影响如图 4 所示.由图 4 可见,当 DAP 起始浓度大于  $f_{cr}$  时,VC/DAP 共聚物的凝胶含量随聚合转化率的提高而增加,这是由于 PVC 基链间的交联几率随聚合转化率的提高而增大.

2.6 DAP 起始浓度对溶胶分子量分布的影响

由 GPC 测得不同 DAP 起始浓度的 VC/DAP 共聚物(溶胶)的分子量分布指数如表 2 所示.

| Table 2 Effect of initial concentrations of DAP on MWD of sol of VC/DAP copolymers |      |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $f_{20}(\text{mmol/mol VC})$                                                       | 0    | 0.122 | 0.250 | 0.386 | 0.505 | 0.666 | 1.522 | 2.513 |
| Index of MWD                                                                       | 1.75 | 1.95  | 2.40  | 2.86  | 3.00  | 2.09  | 1.71  | 1.57  |

由表可见,分子量分布先随 DAP 起始浓度的增加而变宽,大致当  $f_{20}$  与  $f_{cr}$  接近时,分子量分布达到最大,其后分子量分布随 DAP 起始浓度的增加而变窄.这也可由 VC/DAP 的共聚机理得到解释,当  $f_{20}<f_{cr}$  时,通过 DAP 的扩链作用形成分子量增加、带有支化结构的 PVC 分子链,DAP 浓度越大,PVC 分子链的支化度越大,分子量分布也越宽;当  $f_{20}>f_{cr}$  时,通过 DAP 的扩链和交联作用而形成具有溶胶/凝胶分配的 PVC 树脂,由于凝胶主要由长的 PVC 分子链构成,而溶胶中短分子链相对集中,因此分子量分布反而随 DAP 浓度的增加而变窄.

## REFERENCES

- 1 Sigemura Y, Terashima K. Japan Plastics, 1983, 34(8):47~51
- 2 Kotoda S, Oshima M. Japan Plastics, 1991, 42(10):51~54
- 3 Sumitomo Bakelite Co. Ltd., Sumitomo Chem. Co. Ltd. Belg Pat. BE patent, C08L, 872, 599, 1979, 3, 30
- 4 Shin-Etsu Chem. Industry Co Ltd Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP patent, C08L27/06, 59-430451, 1984, 3, 9
- 5 Denki Kagaku Kogyo K K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP patent, C08L27/06, 57-100153, 1982, 6, 22
- 6 Matsumoto A, Ise T, Oiwa M. Nippon Kagaku Kaishi, 1972, (1), 209~211
- 7 Xie T Y, Hamielec A E, Wood P E, et al. Polymer, 1991, 32(6):1098~1111

## THE FEATURES OF VINYL CHLORIDE/DIALLYL PHTHALATE SUSPENSION COPOLYMERIZATION

BAO Yongzhong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue, PAN Zuren

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

**Abstract** Vinyl chloride/diallyl phthalate (VC/DAP) suspension copolymerizations were carried out in a 5L autoclave and 200ml stainless steel reactors at temperature of 45℃. The apparent reactivity ratios of VC and DAP were calculated as  $r_{VC}=0.769$ ,  $r_{DAP}=0.374$ . The existence of the gel point of the VC/DAP copolymerization system was ascertained and the critical initial concentration of DAP ( $f_{cr}$ ) at which gel began to form was in range of 0.466~0.493mmol/mol VC. The degree of polymerization ( $DP$ ) and indexes of distribution of molecular weight ( $MWD$ ) of copolymer increased as the initial concentration of DAP ( $f_{20}$ ) increased when  $f_{20}$  was less than  $f_{cr}$ , and  $DP$  also increased with increase of conversion. When  $f_{20}$  was larger than  $f_{cr}$ ,  $DP$  and indexes of  $MWD$  of sol fraction decreased as  $f_{20}$  increased, but the gel content increased, the gel content also increased as conversion increased.

**Key words** Vinyl chloride, Diallyl phthalate, Suspension copolymerization, Sol, Gel