

# 聚氯乙烯结构缺陷和热不稳定性之间关系的研究

## 2. 各种结构缺陷含量和热脱氯化氢速率之间的关系\*

何祚云\*\* 胡兴洲 潘江庆

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码: 100080)

### 摘 要

本工作采用溴加成法、酚解法、FTIR 法及臭氧裂解法分别测定了五种不饱和蒸气压下聚合的 PVC 样品 (u-PVC) 和五种商品 PVC 样品 (s-PVC) 的总双键、总不稳定氯、孤立双键和内部双键的含量。通过研究结构缺陷和 PVC 的平均分子量及脱 HCl 速率的相互关系,揭示了不饱和和总双键值,总不稳定氯和孤立双键含量彼此的相关性是建立在它们分别与  $1/\bar{M}_n$  的相关性基础上,从而得出了这三种定量值测得的主要都是端基烯丙基氯结构。根据三者对脱 HCl 速率的良好线性相关性,首次提出了端基烯丙基氯结构在 HCl 催化作用下异构化成内部烯丙基氯从而成为脱 HCl 速率主要原因的机理。

**关键词** 聚氯乙烯、结构缺陷、脱氯化氢、热不稳定性

在以前的工作中<sup>[1]</sup>,我们报道了在单体不饱和蒸汽压下 PVC 样品 (u-PVC) 的合成及其热不稳定性与分子量之间的关系,发现单体不饱和蒸汽压值,聚合物的分子量和热脱 HCl 速率之间存在确定相关性,而且对所有样品(包括 u-PVC 和商品样品 s-PVC),热脱 HCl 速率和  $1/\bar{M}_n$  之间存在直线关系。通过对这些实验结果及在不饱和蒸汽压下聚合时结构缺陷形成过程的分析,我们提出了端基烯丙基氯结构是 PVC 热不稳定的主要根源的初步结论。本工作通过对 PVC 样品各种结构缺陷含量和脱 HCl 速率的测定,分析了各种结构缺陷对脱 HCl 速率的贡献大小,从而进一步证明了我们提出的端基烯丙基氯结构是 PVC 热不稳定的主要根源的结论。

## 实 验 部 分

### 1. 样品来源

u-PVC 样品和 s-PVC 样品和文献[1]相同,样品的分子量和脱 HCl 速率也同于文献[1]。

### 2. PVC 各种结构缺陷含量的测定

总不稳定氯(原子,  $Cl_L$ ) 包括烯丙基氯和叔氯,而前者又包括内部烯丙基氯和端基

\* 1991年5月15日收到;国家自然科学基金资助项目; \*\* 现在巴陵石油化工有限公司研究院

烯丙基氯。这种不稳定氯可与苯酚发生取代反应, 通过测定酚取代样品的紫外吸收可求出其含量。样品的处理和标准曲线参照文献[2], 样品配成 0.9g/100ml 的 THF 溶液, 在 Unicam SP-1750 紫外分光光度计上测其在 285nm 处的吸收值, 按以下公式计算  $Cl_L$  的含量:

$$Cl_L/1000VC = [(F \times 62.5)/C] \times 1000 \quad (1)$$

$$F = 5.6 \times A \times 10^{-5} \quad (2)$$

式中  $Cl_L/1000VC$  为每 1000 个 VC 单体单元所含的总不稳定氯原子数;  $C$  为 PVC 溶液浓度 (g PVC/100ml);  $F$  为被测定的每 100 ml THF 溶液中取代酚的当量;  $A$  为溶液的吸光度。

内部双键的测定采用低温臭氧裂解法<sup>[3]</sup>, 该方法是基于臭氧在  $-20^\circ\text{C}$  时仅打断分子链中不饱和  $C=C$  键而不会打断饱和键, 根据臭氧裂解后 PVC 分子量的降低可以计算出双键的含量。计算公式为:

$$(C=C)_{int}/1000VC = (1/\bar{M}_n - 1/(\bar{M}_n)_0) \times 62500 \quad (3)$$

式中  $(C=C)_{int}/1000VC$  为每 1000 个单体单元所含的内部双键数;  $\bar{M}_n$  及  $(\bar{M}_n)_0$  分别代表裂解前后 PVC 样品的数均分子量。

总双键含量测定采用 Morikawa<sup>[4]</sup> 提出的 HgAc 催化溴加成法。过量的  $Br_2$  与分子链上的双键发生催化加成反应, 然后用  $Na_2S_2O_3$  进行反滴定。总双键含量的计算公式为:

$$(C=C)_T/1000VC = (V_0 - V)M \times 62500/2m \quad (4)$$

式中  $(C=C)_T/1000VC$  为每 1000 个单体单元含有的总双键数;  $V_0$  及  $V$  分别代表空白及样品所消耗的  $Na_2S_2O_3$  溶液的毫升数;  $M$  为  $Na_2S_2O_3$  溶液的浓度;  $m$  为 PVC 样品的重量 (g)。

孤立双键相对含量测定在 Bruker 公司生产的 IFS-113V 型 FIIR 仪上进行。样品采用浇铸法制成的膜片, 膜厚约  $100\mu\text{m}$ 。测定样品膜在  $1667\text{cm}^{-1}$  的双键特征伸缩振动峰, 仪器分辨率  $2\text{cm}^{-1}$ , 扫描 500 次。孤立双键的相对定量以吸光值和膜厚的比值来确定 ( $A/d$ )。

样品的共轭多烯含量测定采用紫外光谱法。取约 60mg PVC [配成 10ml THF 溶液 (THF 需经新蒸馏), 以 THF 纯溶剂作参比, 用光程 10mm 的样品池, 测定 229nm (二烯) 及 278nm (三烯) 两个吸收峰的吸收值, 根据文献[5]提供的二烯和三烯峰的消光系数值  $\epsilon_{\text{max}, n=2} = 13042$  及  $\epsilon_{\text{max}, n=3} = 45863$ , 可以求出共轭二烯和三烯的含量。测定所用紫外分光光度计型号同前。

端基双键是根据差值法计算求得的。考虑到共轭双键的重复值, 其计算公式如下:

$$(C=C)_{ter} = (C=C)_T - (C=C)_{int} - \langle C=C \rangle_2 - 2\langle C=C \rangle_3 \quad (5)$$

式中  $(C=C)_{ter}$  代表端基双键含量;  $\langle C=C \rangle_2$  及  $\langle C=C \rangle_3$  分别表示共轭二烯和三烯的含量 (以上含量均为每 1000 个单体单元含有的结构缺陷数)。

## 结果和讨论

### 1. 各种结构缺陷对脱 HCl 速率的影响

表 1 列出了各种 PVC 样品的结构缺陷含量和脱 HCl 速率的测定值。由于 u-PVC 样品是在不同单体不饱和蒸气压下聚合得到的, 它们的缺陷结构含量较大, 彼此间相差也明显; 商品样品 s-PVC 的结构缺陷含量较低, 彼此间差值也较小。各种样品的  $Cl_L$ ,  $(C=C)_T$  和  $(C=C)_{ter}$  含量比较接近, 它们三者都包含了端基烯丙基氯结构, 相比之下, 内部双键要低得多。

Tab. 1 The structural defects and the rates of dehydrochlorination of different PVC samples

Sample	$\frac{P_m^*}{P_0}$	$\frac{Cl_L^*}{1000VC}$	$\frac{(C=C)_T}{1000VC}$	$\frac{(C=C)_{ter}}{1000VC}$	$\frac{(C=C)_{int}}{1000VC}$	$\frac{-(C=C)_2}{1000VC}$	$\frac{-(C=C)_3}{1000VC}$	De-HCl*** ( $\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$ )
u-1	0.97	0.97	1.56	0.98	0.36	0.11	0.05	1.28
u-2	0.88	1.34	2.52	1.59	0.67	0.20	0.03	2.59
u-3	0.76	3.00	3.22	2.43	0.60	0.15	0.02	3.65
u-4	0.64	3.50	4.12	3.03	0.67	0.23	0.10	4.94
u-5	0.52	5.60	5.33	4.50	0.64	0.095	0.05	6.40
s-1		0.72	1.90	1.10	0.20	0.18	0.16	0.88
s-2		—	3.06	2.28	0.25	0.28	0.12	1.68
s-3		0.81	3.22	—	—	0.23	0.05	1.64
s-4		1.23	3.26	2.70	0.52	0.04	0.01	1.69
s-5		1.25	3.85	3.11	0.62	0.08	0.02	2.21

\* The ratio of actual vapor pressure of monomer VC during polymerization to its saturation vapor pressure at the temperature of polymerization; \*\* The total content of labile chlorine; \*\*\* The rate of dehydrochlorination

图 1 示出 u-PVC 样品聚合时单体不饱和蒸气压值与样品中两种结构缺陷的关系。由图可见, 随单体不饱和蒸气压值的降低, 分子链端基双键和总不稳定氯含量增加。这些

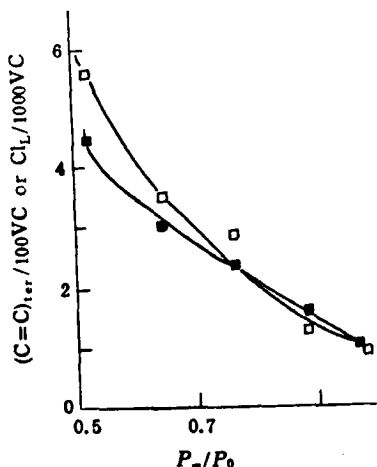


Fig. 1 The correlation of the contents of structural defects of U-PVC samples with the unsaturation vapor pressure values of VC monomer during polymerization

-□- total labile chlorine; -■- terminal double bonds

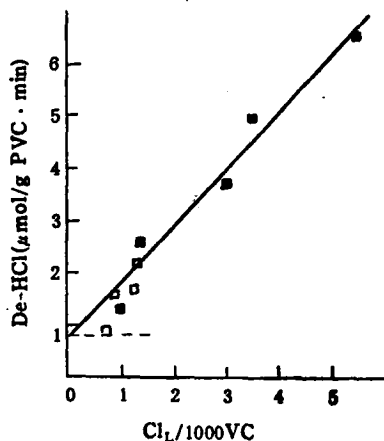


Fig. 2 The correlation of the rates of dehydrochlorination of PVC samples with the contents of total labile chlorine atoms

-□- s-PVC; -■- u-PVC

结果与本工作第一部分所述的 u-PVC 分子量和不饱和蒸气压值的关系以及提出的端基烯丙基氯结构缺陷形成机理的分析是一致的。

总不稳定氯含量与脱 HCl 速率 (De-HCl) 的关系示于图 2。随总不稳定氯含量的增加, PVC 样品脱 HCl 速率加快, 且两者有较好的线性相关性(相关系数为 0.98)(s-PVC 样品中有个别点偏离直线较大, 这可能是由于该样品的不稳定氯含量和脱 HCl 速率都非常小, 测量误差较大的原因)。就 s-PVC 来讲其 De-HCl ~ Cl<sub>L</sub> 曲线的斜率较大, 可能是 s-PVC 中不稳定氯对 De-HCl 贡献较大引起的, 这在表 2 中得到了证明。脱 HCl

Tab. 2 The rates of dehydrochlorination of several PVC samples before and after phenol-substitution

Sample	(De-HCl) <sub>0</sub> ( $\mu\text{mol/gPVC}\cdot\text{min}$ )	De-HCl ( $\mu\text{mol/gPVC}\cdot\text{min}$ )	$\frac{(\text{De-HCl})_s - \text{De-HCl}}{(\text{De-HCl})_s} (\%)$	De-HCl resulted from unit labile chlorine
u-1	1.28	0.30	76	1.00
u-2	3.65	0.90	76	0.93
u-4	4.94	1.25	75	1.06
s-5	2.21	0.66	70	1.20

\* (De-HCl)<sub>0</sub> and De-HCl represent the rate of dehydrochlorination of PVC sample before and after phenol-substitution, respectively

速率和总不稳定氯的线性关系可用下式表示:

$$\text{De-HCl} = 1.05\text{Cl}_L + 0.85 \quad (6)$$

根据式(6), 单位 Cl<sub>L</sub> 引起的 De-HCl 为 1.05  $\mu\text{mol/g PVC}\cdot\text{min}$ 。为了更进一步阐明不稳定氯对 PVC 热不稳定性贡献, 测定了苯酚取代后各样品的热脱 HCl 速率, 结果列于表 2 中, 经苯酚取代后 PVC 的热稳定性明显改善, 脱 HCl 速率降低 70—80%, 不稳定氯以外其它因素引起的脱 HCl 只占 20—30%, 可见总不稳定氯是影响 PVC 脱 HCl 的主要原因。根据苯酚取代不稳定氯原子后 PVC 脱 HCl 速率的降低, 可计算出每单位氯原子引起的脱 HCl 速率平均值为 1.05  $\mu\text{mol HCl/gPVC}\cdot\text{min}$ , 与式(6)的结果吻合。表 2 还说明 s-PVC 的单位不稳定氯对 De-HCl 速率的贡献比 u-PVC 要大。

内部双键和脱 HCl 速率的相关性比总不稳定氯对 De-HCl 的相关性差得多, 无疑内部双键可以引发脱 HCl, 但由于其含量少(表 1), 对 PVC 脱 HCl 的贡献不是主要的, 所以它不是引起 PVC 脱 HCl 的主要原因。

在实验中发现经溴化后 PVC 样品在 229nm 和 278nm 两处的紫外吸收峰消失, 说明溴加成测定的总双键含量包含了共轭双键, 它是分子链上所有 C=C 官能团的总数。从图 3 可见, 总双键含量对脱 HCl 速率的影响在 u-PVC 和 s-PVC 的场合是不一样的, 这种差异可用表 2 中 s-PVC 单位不稳定氯引起的 De-HCl 速率比 u-PVC 大来解释, 因为不稳定氯主要为烯丙基氯结构, 但 s-PVC 和 u-PVC 的 (C=C)<sub>T</sub> 与 De-HCl 速率的线性相关性都相当好, 而且随总双键含量的增加, 脱 HCl 速率加快, 说明总双键也是引发脱 HCl 的主要原因。图 3 的线性关系可用式(7)和(8)表示, 式中的常数项为负值可能是溴加成反滴定测定的系统误差所致。

$$\text{u-PVC De-HCl} = 1.35(\text{C}=\text{C})_T - 0.80 \quad (7)$$

$$\text{s-PVC De-HCl} = 0.68(\text{C}=\text{C})_T - 0.35 \quad (8)$$

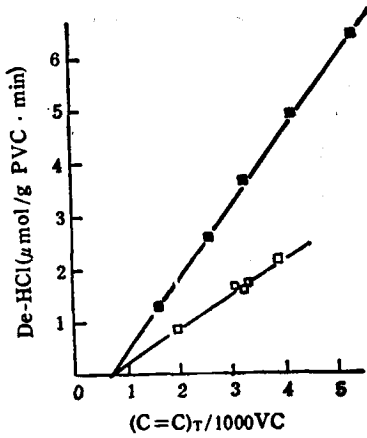


Fig. 3 The correlation of the rates of dehydrochlorination of PVC samples with the contents of total double bonds  
-□- S-PVC; -■- u-PVC

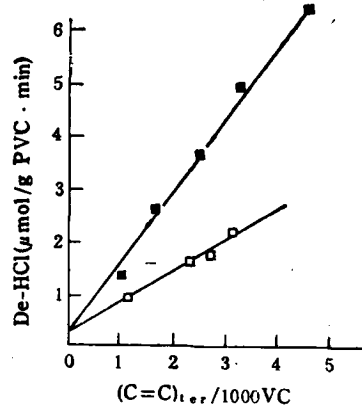


Fig. 4 The correlation of the rates of dehydrochlorination with contents of terminal double bonds  
-□- s-PVC; -■- u-PVC

各种 PVC 样品在紫外区 229nm 和 278nm 处有两个吸收峰,按照 Braun 和 Sonderrhof<sup>[7]</sup> 对降解 PVC 中共轭多烯紫外可见光谱归属的讨论,这两个峰分别是由共轭二烯和共轭三烯引起的,表 1 中列出了二烯和三烯的浓度分别为 0.1—0.3/1000VC 及 0.01—0.10/1000VC。显然它们能引发 PVC 脱 HCl 并形成更长的共轭多烯,但由于初始含量很低,因而对 PVC 脱 HCl 不起主要作用。

图 4 给出由差值法求出的端基双键含量与脱 HCl 速率的关系曲线。可以看出,端基双键(即端基烯丙基氯)含量和脱 HCl 速率之间有相当好的线性关系。这种线性关系可表示如下:

$$\text{u-PVC De-HCl} = 1.35(\text{C}=\text{C})_{\text{ter}} + 0.30 \quad (8')$$

$$\text{s-PVC De-HCl} = 0.66(\text{C}=\text{C})_{\text{ter}} + 0.30 \quad (9)$$

比较(8,9)两式和(6,7)两式,可以看出,单位端基双键(端基烯丙基氯)对 PVC 样品脱 HCl 速率的贡献和单位总双键对脱 HCl 的贡献是一致的。

## 2. 几种结构缺陷的相互关系及它们与分子量的关系

孤立双键包括在总不稳定氯和总双键含量中,由于分子链中共轭双键和叔氯含量较低,所以上述各结构缺陷含量应有较好的对应关系,图 5 的结果证明了这一点。上述三者彼此作图都可得到较好的线性相关性。

图 6,7 示出了  $\text{Cl}_L$  和  $(\text{C}=\text{C})_T$  与  $1/\bar{M}_n$  的关系曲线,结合图 5 可以看出,  $(\text{C}=\text{C})_{\text{iso}}$ ,  $\text{Cl}_L$ ,  $(\text{C}=\text{C})_T$  三种结构缺陷含量随分子量降低而增

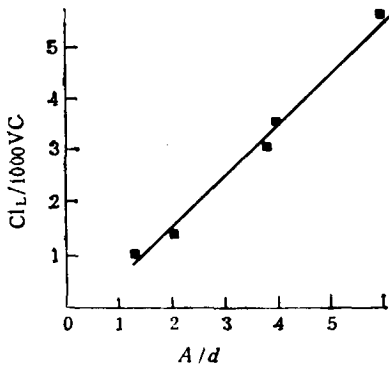


Fig. 5 The correlation between the contents of isolated double bonds and the total labile chlorine atoms of u-PVC samples

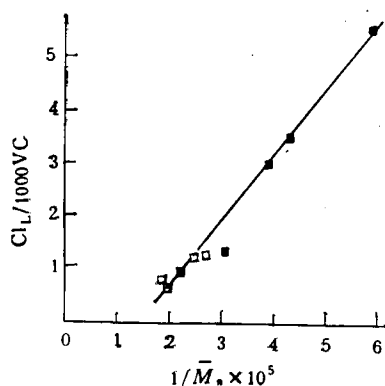


Fig. 6 The correlation between the contents of total labile chlorine atoms and the molecular weights of PVC samples

-□- s-PVC; -■- u-PVC

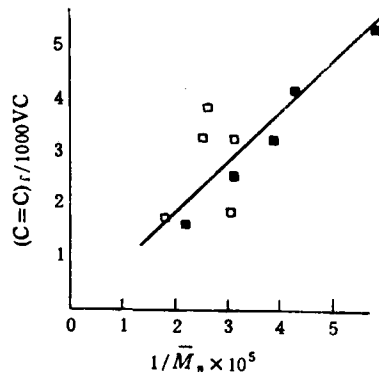
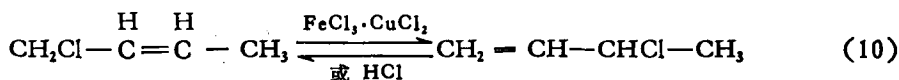


Fig. 7 The correlation between the contents of total double bonds and the molecular weights of PVC samples

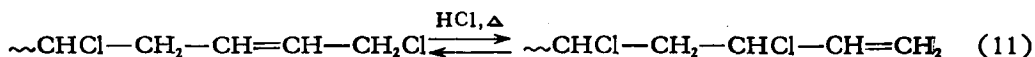
加,且与  $1/\bar{M}_n$  有较好的线性相关性,可以认为,它们主要应为端基烯丙基氯结构,这就进一步证明了我们在以前的报道中<sup>[4]</sup>得出的结论。

### 3. 端基烯丙基氯结构作为 PVC 脱 HCl 的主要根源的进一步解释

端基烯丙基氯结构之所以成为 PVC 脱 HCl 的主要根源,除了它的含量高的原因外,可能还与它被催化异构化成内部烯丙基氯结构有关,早在 1937 年, Kharasch<sup>[9]</sup> 等在研究 HCl 对丁二烯的加成反应时就发现 1-氯-2-丁烯和 3-氯-1-丁烯之间可以相互异构化,这种可逆的平衡异构化反应必须在有催化剂的存在下才能进行(式 10),如在 HCl 气氛下的  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$  等,甚至单独的 HCl 对这种异构化反应都起催化作用。而在没有催化剂作用时两种异构体都比较稳定。



同时 Kharasch 还指出,温度升高仲氯结构(相当于内部烯丙基氯结构)含量将增加。已经证明,内部烯丙基氯极不稳定,它很容易引发 PVC 脱 HCl,使多烯增长<sup>[9,10]</sup>。而 1-氯-2-丁烯可看作 PVC 端基烯丙基氯的模型化合物,它催化转化为 3-氯-1-丁烯的反应就相当于 PVC 端基烯丙基氯结构向内部烯丙基结构的转化。因此我们提出了一种由端基烯丙基氯结构在 PVC 分子链上异构化为内部烯丙基氯结构的机理,如下式所示:



我们设想,在 HCl 存在及加热的条件下,这个异构化反应将容易进行。催化剂 HCl 可由某种原因引起的少量脱 HCl 反应(如分子链中原存在的少量内部烯丙基氯结构引起的脱 HCl 反应)而来。PVC 脱 HCl 反应动力学曲线上存在诱导期的原因可能即与此有关<sup>[11]</sup>。HCl 可促进 PVC 热降解,这是文献上普遍接受的观点。

综上所述,端基烯丙基氯作为 PVC 脱 HCl 的主要根源是由于它的内容大,同时也

由于它可能在 HCl 催化下高温时易异构化为内部烯丙基氯的结果。

### 参 考 文 献

- [1] 何祚云、胡兴洲、毛健文、潘江庆, 全国高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 1138
- [2] Robiela, G., Buruiana, E. C., Caraculacu, A., *Eur. Polym. J.*, 1977, 21, 855
- [3] Minsker, K. S., *Polym. Degrad. Stab.*, 1986, 16, 99
- [4] Morikawa, T., *Kagaku to Kogyo (Osaka)*, 1967, 41, 169
- [5] Daniels, V. D., Rees, N. H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 2115
- [6] 中国科学院化学研究所, 聚氯乙烯树脂质量改进合作研究资料, 1985, P. 16
- [7] Braun, D., Sonderhof, D., *Polym. Bull.*, 1985, 14, 39
- [8] Kharasch, M. S., Kritchevsky, J., Mayo, F. R., *J. Org. Chem.*, 1937, 2, 489
- [9] Abbas, K. B., Sorvik, E. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 2395
- [10] Minsker, K. S., *Vysokomol. Soyed.*, 1973, A15, 866
- [11] He Zuoyun, Hu Xingzhou, Sun Gang, *Polym. Degrad. Stab.*, 1989, 24, 127

## STUDIES ON THE RELATION BETWEEN THE STRUCTURAL DEFECTS AND THERMAL INSTABILITY OF POLY (VINYL CHLORIDE)

### 2. THE RELATION BETWEEN THE CONTENTS OF DIFFERENT STRUCTURAL DEFECTS AND DEHYDROCHLORINATION RATES OF PVC

HE Zuoyun, HU Xingzhou, PAN Jiangqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

#### ABSTRACT

The contents of different structural defects of five PVC samples, obtained by polymerization at monomer unsaturation vapor pressure, and five commercial PVC samples were determined. The total number of double bonds ( $C=C_T$ ) and labile chlorine atoms ( $Cl_L$ ) were determined by bromine addition and phenolysis methods, respectively. The determination of internal double bonds ( $C=C_{int}$ ) and isolated double bonds ( $C=C_{iso}$ ) was carried out by means of ozonolysis and FTIR methods. It was found that the dehydrochlorination rates of PVC samples depended linearly on the content of  $Cl_L$ ,  $C=C_T$  and  $(C=C)_{iso}$ , respectively. In addition, the contents of these three structural defects were all correlated linearly with  $1/\bar{M}_n$ , so most parts of them would be the same defect—terminal allyl chlorine. Therefore, the main source of thermal dehydrochlorination of PVC could be attributed to the presence of terminal allyl chlorine groups. A mechanism, that in the presence of HCl as catalyst the terminal allyl chlorine can be isomerized into internal allyl chlorine, was proposed to explain the main role of terminal allyl chlorine in the thermal dehydrochlorination of PVC.

**Key words** Poly(vinyl chloride), Structural defect, Dehydrochlorination rate, Thermal instability