

· 研究简报 ·

聚氯乙烯结构缺陷和热不稳定性之间关系的研究

I. 在单体不饱和蒸汽压下聚氯乙烯的合成及其热稳定性与分子量之间的关系*

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)

关键词 聚氯乙烯, 结构缺陷, 脱氯化氢速率, 热不稳定性

聚氯乙烯 (PVC) 容易发生脱氯化氢的热降解。研究者普遍认为, 这是由于 PVC 分子链中存在结构缺陷而引起的。对究竟何种结构缺陷是引起 PVC 热不稳定的主要根源这一重要问题, 虽然已有许多研究者进行过研究, 但由于他们得到的结果往往各不相同, 因而迄今未能达到一个明确一致的结论。如 Minsker^[1] 认为羰基烯丙基氯结构是引发脱 HCl 的主要原因。但 Starnes^[2] 却持相反意见。Hjertberg^[3] 在其报告中指出叔氯和支化结构是引发脱 HCl 的主要原因。Suzuki 和 Nakamura^[4] 发现总双键含量和脱 HCl 速率有较好的线性关系, 而 Boissel^[5] 则没有得到同样的结果。这种不一致的原因, 在很大程度上是由于被研究对象多为商品 PVC 样品, 其各种结构缺陷含量太低, 不同样品的结构缺陷含量相差又不够明显, 致使准确测定和准确比较都存在一定的困难。本工作试图通过改变聚合条件以增大样品结构缺陷含量和彼此的差值的方法来进一步研究这一问题。采用的方法是降低聚合时单体的蒸汽压值, 使分子链在增长过程中由于单体缺乏度不同而引起不同的链转移反应, 以产生不同含量的结构缺陷。继而在此基础上研究结构缺陷含量和脱 HCl 速率之间的关系, 以求揭示出引发脱 HCl 反应的主要根源。本文将报道这种合成的 PVC 和商品 PVC 热不稳定性与分子量之间的关系, 并讨论结构缺陷形成的机理。在第二部分, 我们将报道 PVC 各种结构缺陷含量与热脱 HCl 速率之间关系的研究结果, 讨论 PVC 热不稳定性主要根源的问题。

实验

不饱和蒸汽压下聚合的样品 (U-PVC) 的制备是在两个 5 升级耐压不锈钢容器内进行的。其一是聚合釜, 其二是单体贮存罐, 后者的作用是在聚合时使单体贮存温度低于聚合温度从而以不飽和蒸汽供给聚合釜单体。先用高压 N_2 将 1080 ml 氯乙烯单体压至贮罐中, 在聚合釜中投入工业纯化水 2700 ml, 分散剂 60-Sh 50 (1.0%) 250 ml, 引发剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ 3.0g。聚合温度保持 $55 \pm 0.5^\circ C$, 此时 VC 饱和蒸汽压应为 $8.8 \times 10^5 Pa$, 实际上由于单体以液体形式在贮罐中, 而控制贮罐的温度低于聚合温度, 打开连接聚合釜和贮存罐连接阀时, 从聚合釜压力表上可看出反应在低于 $8.8 \times 10^5 Pa$ 下进行。只要贮存

* 1991年5月15日收到; 受国家自然科学基金资助; 曾在1989年成都高分子学术年会上宣读。

** 现在巴陵石油化工公司研究院工作。

罐内原料足够, 贮存罐温度不变, 聚合不饱和蒸汽压值是恒定的。不饱和蒸汽压的降低程度是通过调节贮罐的温度来控制的。这样制得聚合不饱和蒸汽压值为 (8.54、7.74、6.69、5.63、4.58) $\times 10^5$ Pa 的五个 U-PVC 样品。样品测试前水洗净恒重。

S-PVC 是一般悬浮法制备的 PVC 树脂, 其中 S-1 (牌号为 XS-2) 系天津化工厂产品; S-2 (牌号 TK 800) 为日本产品; S-3 (牌号 XS-5) 为大沽化工厂产品; S-4 (牌号 XS-5) 为北京化工二厂生产; S-5 (牌号 700 E) 为日本制造。

热脱 HCl 速率测定采用电导法, 详见文献[6]。由于溶液脱 HCl 速率受溶剂性质影响较大, 本工作中采用固体粉末进行脱 HCl 测定, 各种 PVC 样品用量为 200 mg, 电导池吸收用去离子水 80 ml 载气流速为 60 ml/min。

样品的分子量和分子量分布是用 GPC 法 (所用仪器为 Waters 244 型) 进行测定的。用示差折光仪测级分量, 色谱柱为 shodexA 80M + precolumn, 淋洗剂和溶剂采用过滤后的无水四氢呋喃, 淋洗剂流速为 1 ml/min, 溶液浓度为 0.5% (W/V), 进样量为 100 μ l, 分子量 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w/\bar{M}_n 计算在牌号为紫金-II 号的计算机上进行。分子量的标定是以窄分布的聚苯乙烯标样进行测定的。

结果和讨论

表 1 给出了 U-PVC 和 S-PVC 的分子量, 分子量分布及脱 HCl 速率(De-HCl)的测定结果。可以看出, U-PVC 样品的 De-HCl 较大, 而且样品间彼此相差也较明显(从 1.28—6.42 μ mol HCl/g PVC. min), 而 S-PVC 样品的 De-HCl 则很小, 且彼此差值也较小(0.88—2.21 μ mol HCl/g PVC. min), 其中 S-2, S-3, S-4 的 De-HCl 几乎相等。显然, 对于研究 PVC 结构缺陷和脱 HCl 速率之间的关系, U-PVC 比 S-PVC 更加适宜。

图 1 示出 U-PVC 样品分子量和分子量分布与聚合时单体不饱和蒸汽压值的关系。由图可见, 随单体不饱和蒸汽压值的增加, U-PVC 的分子量逐步增加, 而分子量分布的变化则经过一个极大值。这种变化是容易理解的。当 $P_m/P_0 = 0.97$ 时, 单体含量接近饱和, 大量大分子链聚合中心能得到单体使链继续增长, 链转移反应少, 因而聚合的 PVC 样品 \bar{M}_n 较大, 而分子量分布较窄, 其 \bar{M}_w/\bar{M}_n (2.32) 接近于 S-PVC 样品的值 (1.92—2.37)。当 P_m/P_0 减小时, 聚合相中一部分大分子链自由基将因得不到足够单体而发生链转移, 使分子量降低而分子量分布加宽。当 P_m/P_0 值很低时, 各链自由基普遍缺乏单体增长, 单体缺乏度趋于接近, 链转移反应发生较多, 结果形成了分子量较小而分子量分布也较窄的聚合物样品。在某一适中的 P_m/P_0 值, 一部分聚合中心可得到足够单体而使链继续增长, 而相当一部分聚合中心得不到足够单体而发生链转移, 结果形成分子量居中而分子量分布较宽的聚合物。这就是在图 1 中分子量分布曲线出现极大值的原因。由于发生链转移反应, 聚合物分子链上将生成各种结构缺陷, 造成对 PVC 热稳定性的影响。

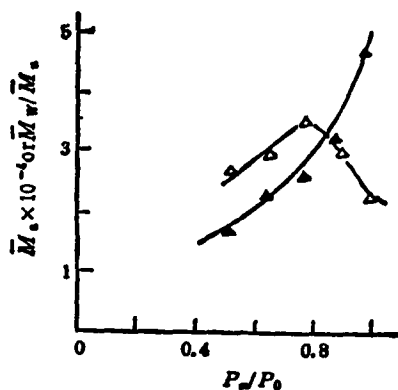


图 1 $\bar{M}_n(\Delta)$ 与 $\bar{M}_w/\bar{M}_n(\Delta)$ 随聚合时不饱和蒸汽压值的变化

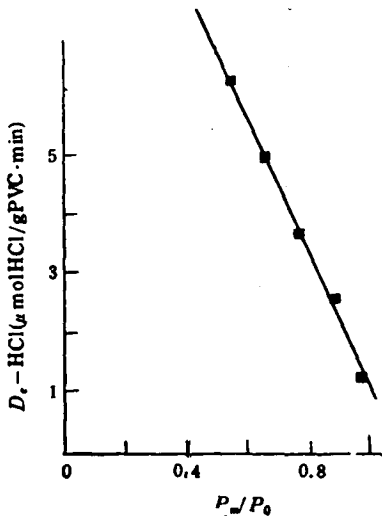
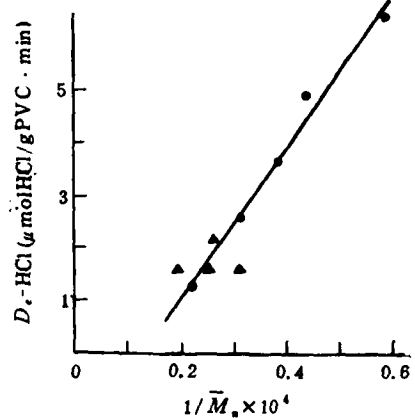
表 1 U-PVC 的聚合条件及各种 PVC 样品的分子量、分子量分布和脱 HCl 速率

样品号	P_m/P_0 *	聚合时间** (h)	产品回收量 (g)	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	De-HCl ($\mu\text{mol HCl/g}\cdot\text{min}$)
U-1	0.97	5	330	10.9	4.50	2.32	1.28
U-2	0.88	8	480	10.0	3.23	3.10	2.59
U-3	0.76	7	410	9.14	2.60	3.51	3.65
U-4	0.64	7	560	6.92	2.35	2.95	4.96
U-5	0.52	8	380	4.76	1.73	2.75	6.04
S-1				11.6	5.26	2.20	0.88
S-2				10.6	5.39	1.96	1.68
S-3				7.68	3.23	2.37	1.64
S-4				8.01	4.02	1.99	1.69
S-5				7.40	3.84	1.92	2.21

* 聚合时单体实际蒸气压值和该聚合温度下单体饱和蒸气压值之比；

** 指聚合时处于不饱和蒸气压值的时间

U-PVC 样品脱 HCl 速率和聚合时不饱和蒸气压值的关系示于图 2 中。随聚合时不饱和蒸气压值的降低,样品脱 HCl 速率依次增大,两者间存在较好的线性关系。可见在不饱和蒸气压下聚合时链转移反应的增加,确实使结构缺陷增加而导致脱 HCl 反应的加快。从图 2 还可见,当 $P_m/P_0 = 1$ 时, De-HCl 并不等于零(约为 $1 \mu\text{mol HCl/g PVC}\cdot\text{min}$)。这部分脱 HCl 反应可能由三个原因引起:(1)在饱和蒸气压下的聚合仍然会有少量链转移反应发生,因而仍有少量结构缺陷。(2)在常规聚合反应后期,由于单体蒸气压下降造成实际上的不饱和蒸气压下的聚合,这在工业聚合工艺中是难免的。(3)可能发生 PVC 大分子规整链的统计自由脱 HCl,即非结构缺陷引发的随机脱 HCl。

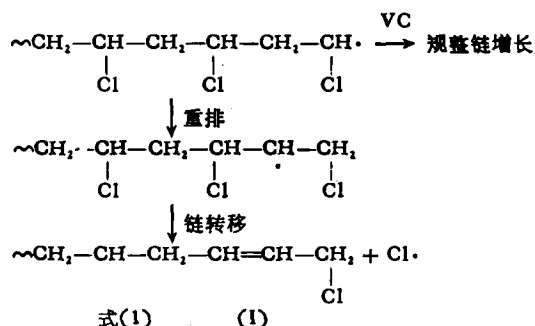
图 2 De-HCl 和 P_m/P_0 的关系曲线图 3 PVC 样品 De-HCl 与 $1/\bar{M}_n$ 关系

●- U-PVC; ▲- S-PVC

用所有 PVC 样品(包括 U-PVC 和 S-PVC) 的脱 HCl 速率对分子量的倒数 ($1/\bar{M}_n$) 作图,可以得到一条直线(图 3)。即说明 De-HCl 和 $1/\bar{M}_n$ 有较好的线性相关性。

而 $1/\bar{M}_n$ 与高分子化合物端基含量是成正比的, 这就说明链端基结构在脱 HCl 中具有非常重要的作用。从图 3 中还可看到, 这种相关性对 S-PVC 样品来说要比对 U-PVC 样品差得多。

众所周知, PVC 分子链上主要存在两种端基结构缺陷, 即头-头结构 ($\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) 和端基烯丙基氯结构 ($\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$), 此外尚有少量引发剂链端。已经证明, $\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 结构是相当稳定的^[1], 而引发剂链端也不是引起脱 HCl 的主要因素^[2]。因此有理由认为, 分子量大小对脱 HCl 速率的影响主要反映了端基烯丙基氯的作用。可以认为, 在单体不饱和蒸气压下导致了形成端基烯丙基氯结构的副反应, 其过程如下:



在单体缺乏的情况下, 形成结构缺陷 (I) 的反应与规整链增长反应相竞争, 而且这种端基烯丙基氯结构是在大分子链自由基经过一次链重排和链转移后形成的, 因此它的产生受单体缺乏度影响更大。在 VC 聚合的自由基链转移副反应中^[3], 也只有形成结构缺陷 (I) 的副反应发生大分子链自由基变成小分子自由基而引起分子量的降低。由此推测出, 随单体不饱和和蒸气压值降低, 端基烯丙基氯结构含量增加, 样品的分子量降低。样品的脱 HCl 速率的增加主要是端基烯丙基氯结构含量的增加所引起。

参 考 文 献

- [1] Minsker, K. S., Lisitskii, V., Zaikov, G. E., *Vysokomol. Soyed.*, 1981, A23, 483
- [2] Statnes, W. H., in "Developments in Polymer Degradation-3", N. Grassie Ed., Applied Sciences Publishers, London, 1981, 135
- [3] Hiertberg, T., Sörvik, E. M., *Polymer*, 1988, 24, 685
- [4] Suzuki, T., Nakamura, M., *Jap. Plast.*, 1970, 4, 16
- [5] Boissel, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 855
- [6] He Zuoyun, Hu Xingzhou, Sun Gang, *Polym. Degrad. Stab.*, 1989, 24, 127
- [7] 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

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

I. THE SYNTHESIS OF PVC AT MONOMER UNSATURATION VAPOR PRESSURE AND RELATION BETWEEN ITS IN STABILITY AND MOLECULAR WEIGHT

HE Zuoyun, HU Xingzhou, PAN Jiangqing

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

ABSTRACT

Five PVC samples (U-PVC) were prepared in water suspended system at monomer unsaturation vapor pressure. The molecular weights and dehydrochlorination rates (De-HCl) of these samples and five commercial PVC samples (S-PVC) were determined. Experimental data showed that the thermal stabilities and molecular weights of U-PVC samples decreased with decreasing the monomer unsaturation vapor pressure (P_m/P_0) in the preparation process. It was found also that there was a good linear correlation between $1/\bar{M}_n$, De-HCl and P_m/P_0 . This result indicated the important role of the terminal structural defect in the dehydrochlorination of PVC. The mechanism of formation of terminal structural defects was discussed.

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