

# 聚合温度对聚氯乙烯树脂结构和性能的影响\*

包永忠 翁志学 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州, 310027)

**摘要** 采用凝胶渗透色谱法、 $^{13}\text{C}$  NMR 和 DSC 法测定了悬浮聚合 PVC 树脂的平均分子量、间规度、结晶度和玻璃化温度。结果表明: 聚合温度下降, PVC 的平均分子量上升, 分子量的对数值与聚合温度的倒数成正比; PVC 的间规度和结晶度均增大, 在形成结晶的间规链段的最短长度( $\xi_{\text{min}}$ )为6时, 由间规度计算的结晶度理论值与测定值接近; 分子量和结晶度增加的共同作用, 使 PVC 的玻璃化转变温度上升。

**关键词** 聚氯乙烯, 聚合温度, 平均分子量, 间规度, 结晶度

**分类号** O 631.1

聚氯乙烯(PVC)作为通用树脂之一, 其应用技术已相对比较成熟, 但有关其结构和性能关系的研究仍很活跃。由于自由基向单体链转移是决定均聚 PVC 树脂分子量的主要反应, 因此, 在恒温聚合条件下, PVC 的平均分子量主要依赖于聚合温度, 而聚合方式(悬浮、乳液和本体)、单体转化率和引发剂浓度等的影响较小<sup>[1~3]</sup>。另一方面, 对 PVC 树脂的结构和性能, 尤其是 PVC 的立构规整性和结晶性能的研究发现, 通用 PVC 树脂的立构规整度虽然较低(55%左右)<sup>[4]</sup>, 但结晶度却相对较高(10%左右)<sup>[5]</sup>, 而且 PVC 的结晶结构对树脂和制品的性能均有很大影响。此外, 聚合温度也是影响 PVC 的立构规整度和结晶度的重要因素。

本文采用悬浮聚合法, 在不同温度合成 PVC 树脂, 对 PVC 树脂的结构(平均分子量、间规度)和性能(结晶度、玻璃化转变温度)进行表征, 并讨论聚合温度对其结构和性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 聚合实验

采用聚合级氯乙烯(VCl)单体, 以重结晶的过氧化二碳酸二环己酯(DCPD)和偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 羟丙基甲基纤维素(HPMC, 65SH50)和部分醇解聚乙烯醇(PVA, KH20)复合作分散剂, 在5 L 高压反应釜中聚合得到 PVC 树脂。具体聚合条件见表1。

Table 1 Polymerization condition for synthesis of PVC resin

Run	$r(\text{polyn})$ /	$w(\text{DCPD})$ (in 1 000 g VCl)	$r(\text{polyn})$ /h	Conversion (%)	Run	$r(\text{polyn})$ /	$w(\text{DCPD})$ (in 1 000 g VCl)	$r(\text{polyn})$ /h	Conversion (%)
1	15	16.85	11.5	—	6	45	1.74	6.7	80.2
2	25	12.89	7.0	79.5	7	50	1.15	4.6	79.8
3	30	1.85	20.3	77.5	8	60	0.30	6.0	78.8
4	35	5.43	6.5	78.9	9	65	0.99*	4.3	81.2
5	40	1.77	7.4	83.5					

\* AIBN was used as the initiator.

收稿日期: 1996-10-09 联系人及第一作者: 包永忠, 男, 30岁, 博士研究生

\* 国家自然科学基金(批准号: 29 290 508)资助课题

## 1.2 PVC 树脂结构和性能表征

1.2.1 平均分子量 用Water-150C 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定, 采用 $10^2$  nm、线性和 $10^5$  nm 三根柱(其中线性柱由不同孔径微凝胶组合而成, 测定聚苯乙烯的有效分子量范围为2000 ~  $10^7$ ), 溶剂为四氢呋喃, 以已知分子量的窄分布聚苯乙烯作标样, 测试温度为25 , 进样量为浓度0.1%左右的溶液1.0  $\mu$ L.

1.2.2 间规度 以氘代邻二氯苯溶剂溶解PVC 树脂(浓度为10%左右), 用FX-90Q 型核磁共振波谱仪测试, 观察 $^{13}\text{C}$  核, D 锁核, 噪声去偶, 测试温度100~ 120 , 观察频率22.5 MHz, 脉冲宽度7  $\mu$ s, 累加次数6 000次左右, 以六甲基二硅氧烷作内标物, 由谱图上有关多元组的面积计算间规度

1.2.3 结晶度和玻璃化温度 采用Perkin 公司DSC-7型差示扫描量热仪, 以氮气作保护气氛, 扫描升温速度为20 /min, 对谱图进行分析得到PVC 试样的玻璃化温度和结晶熔融焓( $H_u$ ),  $H_u$ 除以全晶PVC 的熔融焓( $H_u^0$ )即可计算得到PVC 试样的结晶度( $X_c$ ),  $H_u^0$ 取值43.89 J/g<sup>[6]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合温度对PVC 树脂平均分子量的影响

由GPC 测定得到PVC 树脂的重均分子量( $\overline{M}_w$ )、数均分子量( $\overline{M}_n$ )和粘均分子量( $\overline{M}_v$ ), 聚合温度对各种平均分子量和平均分子量的对数的影响如图1(A)和图1(B)所示

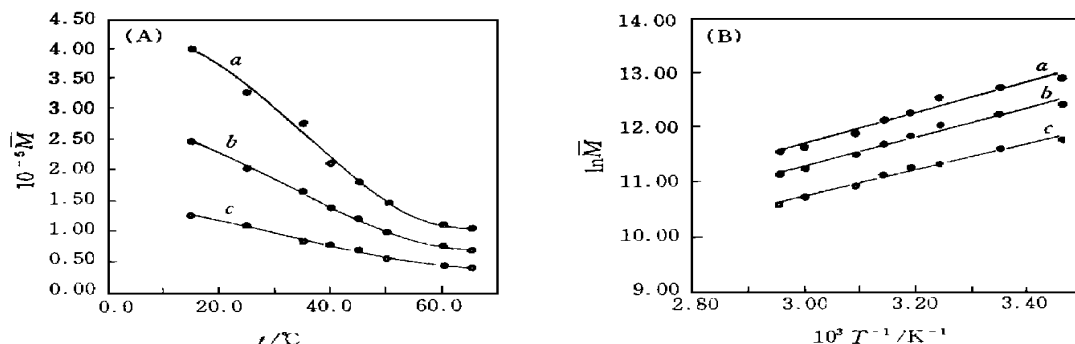


Fig 1 Influence of polymerization temperature on the average molecular weight of PVC

a  $\overline{M}_v$ ; b  $\overline{M}_w$ ; c  $\overline{M}_n$

由图1可见, PVC 树脂的各种平均分子量随聚合温度的上升而下降。VC 悬浮聚合属自由基聚合, PVC 聚合物的瞬间平均聚合度DP 为链增长反应速率与链终止速率之比。当VC 悬浮聚合体系中不存在溶剂和链转移剂时, 大分子自由基主要通过向单体及引发剂的链转移反应而终止, 因此有

$$\frac{1}{DP} = C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

式中 $C_M$  为自由基向单体链转移反应常数,  $C_I$  为向引发剂链转移反应常数,  $[I]$  为引发剂浓度,  $[M]$  为单体浓度。对于通常的VC 聚合,  $C_I[I]/[M]$  值远远小于 $C_M$  值, DP 与 $C_M$  的倒数成正比, 而 $C_M$  与温度的关系符合Arrhenius 方程, 于是有

$$DP = 1/C_M = A \exp(-E/RT)$$

式中A 为常数, E 为活化能, R 为理想气体常数, T 为绝对温度。由于PVC 的平均聚合度

基本不随聚合转化率而变, 因此, 累积平均聚合度及平均分子量与聚合温度也有类似关系, 即平均聚合度的对数与聚合温度的倒数成正比

2.2 聚合温度对 PVC 树脂的间规度的影响

PVC 树脂(聚合温度25 )的<sup>13</sup>C NMR 谱图如图2(A)所示, 谱图的主要特征峰包含不同序列结构的次甲基和亚甲基共振位移峰。根据文献<sup>[7]</sup>, 将不同位移峰所对应的三元组和四元组分别标识在谱图[图2(B)、(C)]上, 由于使用内标物和实验条件不同, 各峰的位移值与文献结果并不一致。在本实验条件下, 次甲基各序列结构的位移峰已得到较好的分离, 而亚甲基各序列峰还有较大的重叠。

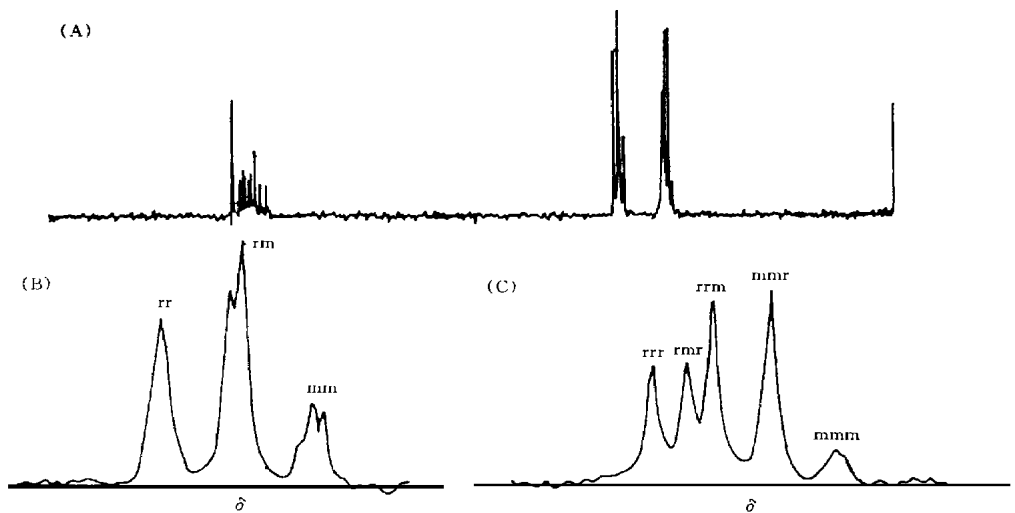


Fig 2 <sup>13</sup>C NMR spectra of PVC(A), methyne carbon (B) and methylene carbon (C)

次甲基的间规(rr)序列的主峰为五元组mrm 的位移峰, 其位移 $\delta=55.29$ , 另外还有2个不明显的肩峰, 分别为五元组rrm ( $\delta=55.34$ )和rrrr( $\delta=55.19$ )的位移峰; 杂规(m)序列包含 $\delta=54.46$ 和 $\delta=54.31$ 两个峰; 而无规(mm)序列则包含3个峰, 分别为五元组mmmm ( $\delta=53.58$ )、mmm ( $\delta=53.48$ )和mmr( $\delta=53.34$ )的位移峰。

亚甲基则包含四元组 rrr( $\delta=45.98$ )、m r( $\delta=45.58$ )、rm ( $\delta=45.29$ )、mm r( $\delta=44.27$ )和mmm ( $\delta=43.64$ ,  $\delta=43.44$ ) 诸峰。对于25 聚合的 PVC, m m 峰与mm r 峰重叠, 而65 聚合的 PVC 有一小的肩峰。

由于次甲基峰分离较好, 而亚甲基峰重叠较大, 因此采用次甲基的不同序列峰的面积比计算 PVC 的间规度, 间规度( $\alpha$ )的计算公式为

$$\alpha = P_r = (rr) + 0.5(mm)$$

式中(rr)、(m)分别为三元组 rr、m 位移峰占次甲基峰总面积的比例。不同聚合温度 PVC 的(rr)、(m)、(mm)及 $\alpha$ 的值如表2所示。

Table 2 Proportion of diad and syndiotacticity of PVC polymerized at different temperatures

<i>t</i> (polyn)/	(rr) (%)	(m) (%)	(mm) (%)	$\alpha$ (%)
25	31.9	50.2	17.9	57.0
45	31.4	48.2	20.4	55.5
65	29.4	48.5	23.0	53.5

由表2可见, 间规序列比例随着聚合温度下降而增加, 而无规序列比例则下降, 间规度上

升.

### 2.3 聚合温度对PVC树脂结晶度的影响和结晶组成

前文<sup>[8]</sup>已介绍了DSC法测定PVC结晶度. PVC树脂结晶熔融峰的主要特征是熔融温度范围较宽, 这与PVC树脂存在不同规整程度的多种结晶结构有关. 不同PVC树脂的结晶度与其聚合温度的关系如图3所示. 可见, 随着聚合温度的上升, PVC树脂的结晶度线性下降.

一般认为, 聚合物结晶相由立构规整性分子链段组成. 根据Fordham方程<sup>[9]</sup>, 可由间规度 $\alpha$ 计算长度为 $N$ 的间规链段的比例( $F_{\text{syndio}}^N$ ), 即

$$F_{\text{syndio}}^N = N(1 - \alpha)^2 \alpha^N$$

由上式可计算出 $\alpha$ 为53.5%、55.5%、57.0%的PVC的 $F_{\text{syndio}}^N$ 与 $N$ 的关系(见图4).

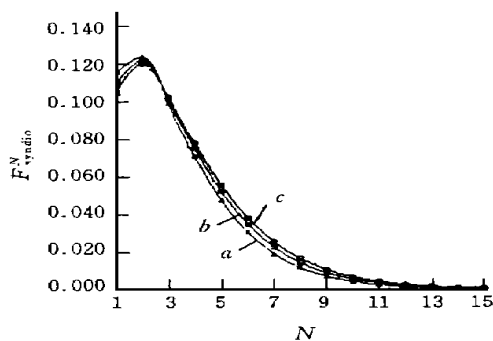


Fig 4 Concentration of the sequence syndiotactic chain segments

a.  $\alpha = 53.5\%$ ; b.  $\alpha = 55.5\%$ ; c.  $\alpha = 57.0\%$ .

同时, PVC分子可以看作是由间规部分和无规部分组成的共聚物, 根据Flory的部分结晶聚合物的结晶理论, 形成结晶相的间规链段存在一最短链段长度( $\xi_{\text{min}}$ ), 只有长度(链节数)大于等于 $\xi_{\text{min}}$ 的间规链段才能参与结晶, 由此可计算得到不同 $\xi_{\text{min}}$ 所对应的最大结晶度理论值<sup>[10]</sup>. 对于 $\alpha$ 为53.5%、55.5%、57.0%的PVC,  $\xi_{\text{min}}$ 与最大结晶度理论值的关系如图5所示.

一般结晶聚合物的 $\xi_{\text{min}}$ 为8~12, 而图5表明PVC树脂在 $\xi_{\text{min}}$ 为8~12时最大理论结晶度值小于测定结晶度值(如 $\xi_{\text{min}} = 8$ 时;  $\alpha = 53.5\%$ 、对于55.5%、57.0%的PVC, 其最大理论结晶度分别为2.85%、3.70%、4.48%,

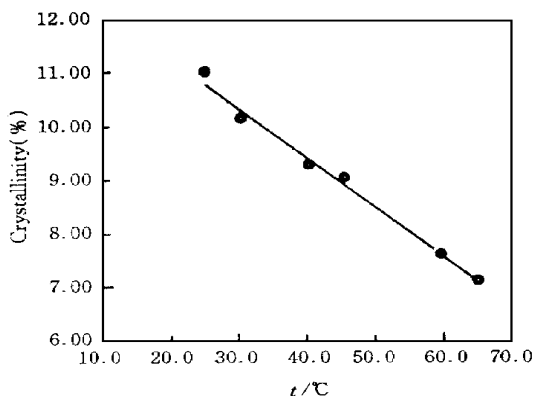


Fig 3 Effect of polymerization temperature on the crystallinity of PVC resin

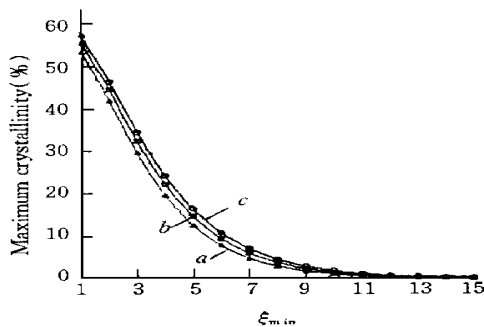


Fig 5 Maximum degree of crystallinity at different  $\xi_{\text{min}}$

a.  $\alpha = 53.5\%$ ; b.  $\alpha = 55.5\%$ ; c.  $\alpha = 57.0\%$ .

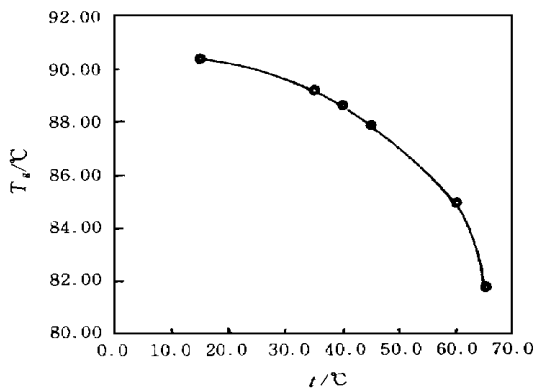


Fig 6 Influence of polymerization temperature on  $T_g$  of PVC resin

实测值则分别为 7.17%、9.07% 和 11.0%); 当  $\xi_{\min}$  等于 6 时, 最大理论结晶度值分别为 7.79%、9.42%、10.81%, 与实测值接近。通常在  $\xi_{\min}$  较小情况下形成的结晶, 结晶结构不规整, 而 PVC 树脂在 DSC 测定时较宽温度范围结晶熔融峰和 X 射线衍射中宽化衍射峰的出现, 都证明了 PVC 结晶结构的不规整性。

## 2.4 聚合温度对 PVC 树脂玻璃化转变温度的影响

由图 6 可见, 随着聚合温度的下降,  $T_g$  先是较快地上升, 随后上升趋缓。 $T_g$  反映分子链段的微观运动, 分子量等结构因素对其有一定影响。当 PVC 的聚合温度下降时, 分子量和结晶度都相应增加, 由于分子间相互缠结和微晶交联产生的分子链段间的约束作用随之增加, 因而  $T_g$  上升。郭少云等<sup>[11]</sup>亦发现低分子量、低结晶度 PVC 的  $T_g$  较低。

## 参 考 文 献

- 1 Vidotto G., Crosato-Arnaldi A., Talamini, G. Makromol. Chem., 1968, **114**: 217
- 2 Abdel-Alin A. H., Hamielec A. E. J. Appl. Polym. Sci., 1972, **16**: 783
- 3 Cebollada A. F., Schmidt M. J., Farber J. N. *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1989, **37**: 145
- 4 Titow W. V. PVC Technology, 4 Ed., London: Elsevier, 1984: 450
- 5 Dawson P. C., Gilbert M., Maddams W. F. J. Polym. Sci.: Polym. Phys., 1991, **29**: 1407
- 6 Ohta S., Kajiyama T., Takayanagi M. Polym. Eng. Sci., 1976, **16**: 465
- 7 King J., Bower D. I., Maddams W. F. *et al.* Makromol. Chem., 1983, **184**: 879
- 8 HUANG ZhiMing (黄志明), BAO Yong-Zhong (包永忠), WENG ZhiXue (翁志学) *et al.* Polym. Mater. Eng. Sci. (高分子材料科学与工程), 1997, in press
- 9 Fordham J. W. L. J. Polym. Sci., 1959, **39**: 321
- 10 Flory P. J. Trans. Faraday Soc., 1955, **51**: 848
- 11 GUO Shao-Yun (郭少云), XU Xi (徐 僖). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1994, **15**(1): 127

## Influences of Polymerization Temperature on Some Structures and Properties of Poly(vinyl chloride) Resin

BAO Yong-Zhong\*, WENG Zhi-Xue, HUANG ZhiMing, PAN Zu-Ren

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

**Abstract** Poly(vinyl chloride) (PVC) resins were synthesized at different polymerization temperatures ( $T$ ) by suspension process. The average molecular weight ( $\overline{M}$ ), syndiotacticity, crystallinity and glass transition temperature ( $T_g$ ) of PVC resin were characterized by GPC,  $^{13}\text{C}$  NMR and DSC methods. The results showed that  $\overline{M}$  decreased as  $T$  increased, the logarithmic values of  $\overline{M}$  were proportional to the reciprocal of  $T$ , the syndiotacticity, crystallinity and  $T_g$  increased with decreasing of  $T$ , the calculated crystallinity based on the syndiotacticity approached to the experimental value in the case of the value of the minimum sequence length for syndiotactic chain segment contributing to the crystallites was 6.

**Keywords** Poly(vinyl chloride), Polymerization temperature, The average molecular weight, Syndiotacticity, Crystallinity (Ed: H, L)