氯化聚乙烯弹性体的固相法合成

赵季若* 冯 莺 马 钢 曹桂芳
(青岛化工学院氯化聚合物研究室 青岛 266042)

摘 要 讨论了以固相法合成氯化聚乙烯(CPE)弹性体的过程. 实验结果表明,以固相氯化反应所得的 CPE,其大分子链上 Cl 取代基的分布比水相悬浮法更均匀. 氯化过程的温度直接影响氯化速度及分子结构,如残留结晶、氯分布等. 而聚乙烯颗粒表面与内部的氯化程度取决于氯化速度. 大分子链上 Cl 取代基对邻近基团的氯化起阻碍作用.

关键词 氯化聚乙烯,固相法,氯化温度,氯化速度,残留结晶,氯分布

氯化聚乙烯(CPE)是聚乙烯的衍生物,其性质随聚乙烯分子量、氯含量、氯化温度和氯化方法而异. CPE 的研究及工业化产品以水相悬浮法居多. 1986 年我国首先用固相法以工业化规模生产了 CPE. 固相法 CPE 合成过程不同于水相悬浮法. 前者为气-固反应过程,后者为液-固反应过程. 反应温度将影响 CPE 的分子结构、氯化反应速度. 进而改变固体颗粒内部和外部氯化均匀程度,以及 CPE 的性能. 可采用红外光谱法[1]、核磁共振法[2],差热分析[3]等研究 CPE 结构如氯原子的序列分布与结晶的破坏. 本文报道以固相法合成氯化聚乙烯(CPE)弱性体的过程.

1 实验部分

高密度聚乙烯(L0555P,辽阳石油化纤公司). 氯气(青岛化工厂),工业级. 水相悬浮法 CPE(135A,维坊化工厂). 固相法 CPE 合成按文献[4]. 氯含量为(35±0.5)%.

CPE 合成的 4 种温度,低温:(110±1)℃;高温:(138±1)℃;二段:(110±1)℃氯化至含量(17±0.5)%后(138±1)℃氯化至完;三段:(110±1)℃氯化至氯含量(5±0.5)%后(138±1)℃氯化至氯含量(26±0.5)%,再降至(105±1)℃氯化至完.

氯化速度的测定以体系放出的 HCl g/min 量表征氯化反应速度. 溶剩值(TAC)测定是将 CPE 轧成薄片,精确称取 0.1～0.2 g,用玻璃布包好,放置于甲苯和丙酮的混合液(1∶1)中,加热回流 3 h,取出烘干恒重后称重,按 TAC=(未溶解料重/原来料重)×100% 计算. 氯含量测定参考文献[5]方法.

所用仪器有岛津 DTA-50 仪器; PEDSC-2C 差示扫描量热仪(上海电缆研究所测试),升温速率 20℃/min,氮气氛; 瑞士 Bruker FT/AC-80 型核磁共振仪.

2 结果与讨论

2.1 气-固与液-固反应过程

对 PE 进行氯化反应,气-固反应过程(搅拌状态下固态与气态之间的反应)的实质是固体在气体的氛围中与气体充分接触进行反应,在一定的条件下,可在颗粒的内部和外部同时进行反应. 而液-固反应过程为气体溶于液相中,然后与固体接触进行反应. 水相悬浮法即为液-固

1996-03-25 收稿,1996-08-07 修回

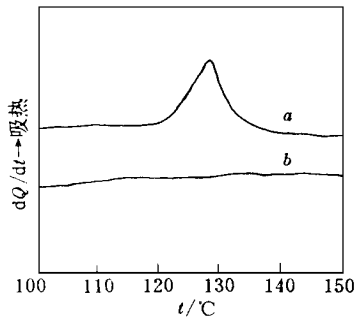


图 1 水相法(*a*)与固相法(*b*)CPE 的 DSC 曲线

反应过程. 一般认为, 前者结晶破坏程度不如后者, 因此后者产物取代基分布更具有无规性, 大分子链更加柔顺. 但实验结果表明, 以搅拌方式进行的气-固反应 CPE 取代基的均匀程度大大高于液-固反应. 图 1 为两种产物的 DSC 曲线. 从图中可以看到液-固反应过程的产物在 127℃处有一结晶熔融峰. 而气-固反应产物则没有. 这说明通过气-固反应可将结晶破坏, 使 CPE 大分子不存在结晶. 对结晶高分子来说, 由于低分子不能扩散进入完整的晶格, 反应首先在非晶区发生, 或在晶区与非晶区边缘以及不完整晶区(次结晶区)发生反应[6]. 因此如在反应过程 PE 分子链上的结晶没有同时完全被破坏则取代基分布的均匀性将受到影响. 图 1 表明气-固反应过程比液-固反应过程可更完全的破坏 PE 的结晶, 因此取代基分布更均匀.

图 2 谱图也表明, 气-固反应的产物取代基分布的均匀程度要高于液-固反应的产物. 根据文献[2]、图 2 可知 CPE 的亚甲基(α, β, γ)分布(%)为 气-固反应法: 40, 24.6, 34.5; 液-固反应: 14.7, 11.7, 73.6.

对含氯量 35%的 CPE, 若氯化绝对均匀, 则平均每 5 个碳原子上取代一个氯原子(35%/35.5∶65%/14= 1∶5). CPE 分子结构为

—CHCl—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CHCl—

也就是说氯化绝对均匀时, 只存在 α、β 亚甲基, 摩尔比为 1∶1. 而 γ 亚甲基(与次甲基相连的第 3 个亚甲基)基本不存在. 从图 2 可见液-固反应产物的 γ 亚甲基含量远大于气-固反应产物. 由此可证明气-固反应过程氯分布的均匀性.

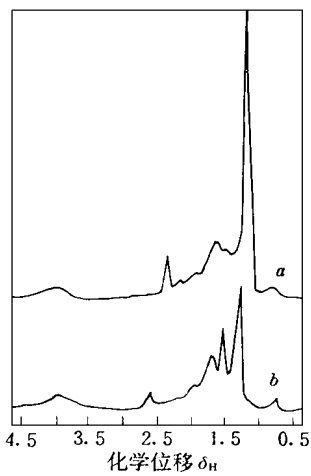


图 2 水相法(*a*)与固相法(*b*)CPE 的 ^{1}H NMR 谱图

2.2 氯化温度对 **CPE** 的影响

2.2.1 *残留结晶* 氯化温度对 CPE 中残留的结晶有直接影响. 控制氯化温度可对 CPE 的残留结晶进行控制. 本文采用低温、高温、两段、三段的氯化温度进行 CPE 的合成, 其 TAC 值(%)分别为 45, 71, 6.6 和 1.9. DSC 曲线见图 3. 低温氯化的 TAC 值较高, 其余 TAC 值均较小. PE 的结晶熔点范围是 125.2～140.2℃. 当氯化温度低于该范围时, 氯化过程结晶得不到破坏. 由于 Cl 不可能进入晶区, 因此结晶部分始终为 PE 结构. 随着氯化程度的加深, 氯原子密集在非晶区, 所得 CPE 为 CPE-PE 嵌段结构. 后 3 种温度条件下的气化反应已不局限于非晶区, 结晶结构的破坏是在高温阶段. 这 3 种条件下的反应过程均经过高温段, 晶区被熔化并发生氯化反应. 由于氯原子的存在, 使结晶区不可能重新恢复. DSC 曲线也证明了这一点, 残留结晶的变化或大小主要取决于氯化温度.

2.2.2 *氯分布* 氯化反应温度不仅仅影响 CPE 的残留结晶, 也对 CPE 的微观结构如氯分布产生影响. 采用核磁共振氢谱对高温、二段、三段 3 种方式所得样品进行测试(低温 CPE 因嵌段结构不溶于氘代氯仿, 未能测试), 观察氯分布的情况. 图 4 为不同氯化温度所得 CPE 的核磁共振氢谱. 由文献[5]及图 4 列出 35% 氯含量的 CPE 亚甲基(α, β, γ)分布为高温: 40, 24.

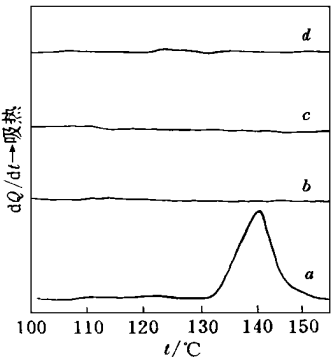


图 3　不同合成温度下 CPE 的 DSC 曲线

a. 低温; *b*. 高温; *c*. 两段; *d*. 三段

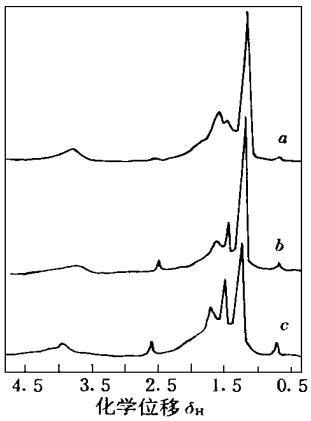


图 4　不同合成温度 CPE 的 H NMR 谱图

a. 高温; *b*. 两段; *c*. 三段

6, 34.5; 两段: 18.5, 24.3, 57.2; 三段: 52.6, 21.0, 26.4. 从CPE 亚甲基分布可看出, 以三段氯化得到的 CPE 其氯分布相对比较均匀. 高温可使结晶区熔融之后与非晶区同时被氯化, 氯取代的位置对整个分子链是随机的, 不局限在某一段. 而短暂高温之后的低温氯化, 结晶不可能马上恢复同时表面氯化的选择性降低, 其结果使氯进入大分子链具有无规性. 而高温氯化过程, 尽管可完全破坏 PE 的结晶, 但表面氯化程度大大增大, 使氯分布的均匀性不如三段氯化. 两段氯化由于低温段进行的较长, 该段氯化的结果使 Cl 进入大分子链具有选择性, 仅限于非晶区. 直到高温段结晶全被破坏这一段才被氯化. 因此其氯分布相对也不够均匀.

2.3　氯化温度对氯化速度的影响

PE 的氯化速度与氯化过程每一段氯化温度的高低直接相关. 一般讲, 当温度升高时, 反应速度加快. 我们以 HCl 脱除快慢来表征氯化速度. 如图 5, 氯化前期, 温度升高使氯化速度加快. 但在氯化中后期, 影响氯化速度不仅是该阶段的氯化温度, 还与氯化前期的氯化温度高低有关. 即此阶段氯化速度取决于颗粒表面氯化程度及该阶段的氯化温度. 而颗粒表面的氯化程度与前一段的氯化速度直接相关(如图 6).

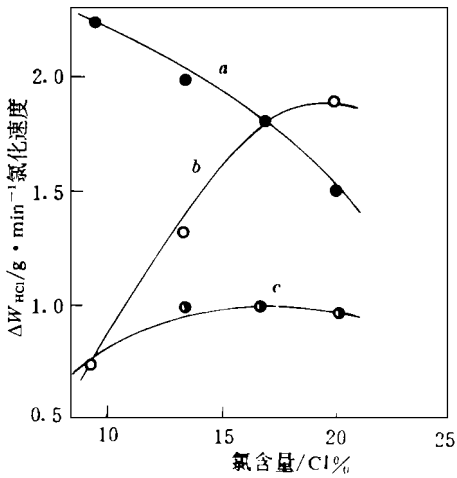


图 5　CPE 氯化前期的氯化速度

a. 高温; *b*. 三段; *c*. 两段

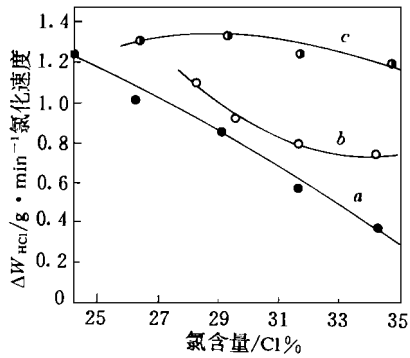


图 6　CPE 氯化中后期的氯化速度

a. 高温; *b*. 三段; *c*. 两段

氯化中后期随氯化程度的加深, 氯化速度均下降, 但其下降的幅度与前期的氯化温度有关. 两段、三段氯化的氯化速度的降低均不如高温氯化显著. 两段氯化的后阶段的氯化温度与高温氯化的氯化温度相同, 但由于两段氯化的前一段为低温氯化其氯化速度较低, 不易造成颗粒表面高度氯化使得后期氯化在颗粒内部与外部较均匀的进行, 以至氯化速度降低的不显著. 图 6 的曲线 c 证明了这一点. 三段氯化前期氯化经过了高温, 分子链上的结晶得到破坏, 虽然氯化中后期的氯化温度降至(110±1) ℃, 但结晶的恢复不可能在瞬间完成, 同时氯化前期高温段持续时间较短. 使该阶段的氯化反应可在整个分子链上进行, 因此虽然此时氯化温度较低, 但氯化速度却高于高温氯化时的速度.

感谢: 本文的核磁共振谱测试与分析, 陈滇宝教授给予很大的帮助, 在此表示感谢.

参 考 文 献

1 Quenum B M, Berticat P, Vallet G. *Polym J*, 1975; **7**(3): 277
2 Edward G. Brame. *J Polym Sci*, 1971; A-1, **9**: 2051
3 Dragan G H. *J Polym Sci Symposi*, 1978; **64**: 141
4 赵季若, 冯莺, 顾娟英等. 青岛化工学院学报, 1995; **16**(1): 27
5 成都科学技术大学分析化学教研组. 分析化学实验. 上海: 人民教育出版社, 1992: 101
6 Bikson . *J Poly Sci, Phys Ed*, 1981; **19**: 361

Chlorinated Polyethylene Elastomer Synthesized by A Solid State Method

Zhao Jiruo*, Feng Ying, Ma Gang, Chao Guifang
(*Research Laboratory of Chemical Polymers, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao* 266042)

Abstract In this paper the chlorinated polyethylene(CPE) elastomer is synthesized by a solid state method. Results show that the chlorine distribution of CPE prepared by the solid state method is more homogeneous than that of CPE prepared by an aqueous suspension method. The chlorine distribution in the molecular chain, the residual crystallinity and the chlorination speed are affected by the reaction temperature. The degree of chlorination on the surface and in the bulk of polyethylene grains depends on the chlorination speed. The chlorine substitution on the macro molecular chain obstructs the chlorination of neighboring H-atoms.

Keywords chlorinated polyethylene, solid state method, chlorination temperature, chlorination speed, residual crystallinity, chlorine distribution