

研究简报

聚氯乙烯中烯丙基氯含量的研究

张美珍 王桂花 郝丽丽

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用电位滴定法测定了聚氯乙烯(PVC)中的烯丙基氯含量, 研究了烯丙基氯含量与 PVC 相对分子质量的关系; 用氯仿萃取了 PVC 中不同相对分子质量的级分, 测定了二个级分的烯丙基氯含量。结果发现聚合物中较低相对分子质量部分的烯丙基氯含量比较高相对分子质量部分的高。表明在聚合反应中控制相对分子质量分布是很重要的, 为了提高 PVC 的热稳定性, 在氯乙烯聚合反应中要减少低相对分子质量部分的 PVC 的生成。

关键词: PVC; 烯丙基氯; 弱结构

中图分类号: TQ 325.3

引 言

聚氯乙烯(PVC)是世界五大通用塑料之一, 有着广泛的用途。但 PVC 在加工过程中不太稳定, 极易发生脱 HCl 的降解, 其重要原因是由于 PVC 链中存在着多种弱结构, 如头—头结构、过氧结构、活性氯结构等。活性氯结构包括叔氯和烯丙基氯结构, 其中烯丙基氯结构的含量远远高于叔氯结构的含量, 并极易诱发 PVC 脱 HCl^[1]。本文用电位滴定法测定了烯丙基氯含量, 并研究了烯丙基氯含量与 PVC 相对分子质量的关系, 以指导 PVC 生产过程优化。

1 实验

1.1 主要原材料

PVC SG5, 上海氯碱厂; PVC SG4, 大沽化工厂; 硝酸银, 分析纯, 北京化工厂; 氯化钠, 基准试剂, 北京化工厂。

1.2 测试方法

1.2.1 电位滴定法测定 PVC 中的烯丙基氯含量
称取约 1 g PVC 树脂(精确到 0.000 1 g), 放入 80 mL 烧瓶中, 然后加入 25 mL 环己酮及 1.00 mL 浓度为 0.010 12 mol/L 的硝酸银标准溶液。接着将烧

瓶放入 80 ℃ 水浴中, 加热 4 h, 使 PVC 中的烯丙基氯与硝酸银充分反应。将反应液转移到 200 mL 烧杯中, 随后用丁酮将烧杯中的溶液稀释至 80 mL, 并加入 4 滴浓硝酸。将电位计所连接的电极浸入溶液中, 5 min 后以氯化钠标准溶液回滴未反应的硝酸银, 滴定的同时记录氯化钠的消耗量及相应的电位值。电位变化/氯化钠滴加体积之比达到最大值时即为滴定终点。

为了准确测定 PVC 中的烯丙基氯含量, 必须消除 PVC 中含氯杂质对测定值的影响, 为此进行了空白实验。方法与上述相同, 但 PVC 样品与硝酸银的反应在室温下进行。

1.2.2 PVC 样品的分级 称取约 400 g PVC SG4 样品于烧杯中, 加入 100 mL 氯仿, 在常温下溶胀 48 h, 再于 55 ℃ 下加热 4 h, 然后对上述样品进行抽滤, 将滤液用甲醇进行分级沉淀, 得到两组相对分子质量不同的 PVC 树脂样品 2、3。

1.2.3 相对分子质量及相对分子质量分布的测定
将样品 1(PVC SG4 原样)、样品 2、样品 3 分别溶于四氢呋喃中(制得质量浓度 约为 0.2 % 的 PVC 溶液), 用 GPC 测其相对分子质量及相对分子质量分布。

2 结果与讨论

2.1 PVC 中烯丙基氯含量的研究

由于硝酸银与 PVC 反应时, 仅与其中的烯丙

收稿日期: 1999-09-06

基金项目: 国家“九五”重点科技攻关项目(965510105)

第一作者: 女, 1942 年生, 副教授

基氯作用^[1]，本文采用电位滴定法测定了上海氯碱总厂的 PVC SG5 树脂。

2.1.1 PVC 样品与硝酸银溶液在 80 ℃ 下的反应

PVC 样品质量 (m_y) 为 1.027 9 g，PVC 样液(由 PVC 与硝酸银标准溶液于 80 ℃ 发生反应)在滴定过程中消耗的氯化钠标准液的量及电位变化见表 1。

表 1 PVC 样品的测试结果

Table 1 The measurement results for PVC sample

氯化钠标准 溶液消耗量 / mL	相邻滴加操 作的体积差 / mL	电位计 示数 / V	相邻滴加操作 引起的电位差 / V	电位差 体积差 / (V · mL ⁻¹)
0.00	—	- 0.104 2	—	—
1.95	1.95	- 0.097 7	0.006 5	0.003
3.92	1.97	- 0.082 2	0.015 5	0.008
4.91	0.99	- 0.071 9	0.010 3	0.010
5.90	0.99	- 0.051 4	0.020 5	0.021
6.20	0.30	- 0.045 0	0.006 4	0.021
6.39	0.19	- 0.038 0	0.007 0	0.037
6.89	0.50	- 0.010 4	0.027 6	0.055
7.09	0.20	0.007 6	0.018 0	0.090
7.34	0.25	0.050 2	0.042 4	0.17
7.50	0.16	0.086 0	0.035 8	0.22
7.68	0.18	0.110 2	0.024 2	0.13
7.87	0.19	0.118 0	0.007 8	0.041
8.30	0.43	0.128 0	0.010 0	0.023
8.90	0.60	0.139 0	0.011 0	0.018

滴定等当点时氯化钠标准溶液的消耗量 (V_y) 可根据表 1 数据得出：

$$V_y = 7.50 \text{ (mL)} + \{0.18 \times [0.22 / (0.22 + 0.13)]\} \text{ (mL)} = 7.61 \text{ (mL)}$$

即 V_y 值与电位差/体积差最大时对应的消耗体积等数值有关。

2.1.2 PVC 样品与硝酸银溶液在常温下的反应

PVC 样品质量 (m_c) 为 1.000 3 g。以同样的方法滴加 PVC 样液，可得滴定等当点时氯化钠标准液的消耗量 V_c ，其值为 7.97 mL。

由以上两个实验可得到 PVC 样品分子结构中的烯丙基氯的量 n (mol，指 1 000 个氯乙烯 (VC) 单元中的量)：

$$n(\text{烯丙基氯}) = \frac{[V_c / m_c - V_y / m_y] \times c(\text{NaCl})}{1 / M(\text{VC})} = \frac{[(7.97 \text{ (mL)} / 1.000 3 \text{ (g)} - 7.61 \text{ (mL)} / 1.027 9 \text{ (g)})] \times 0.010 12 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}}{1 / 62.5 \text{ (g/mol)}}$$

$$0.010 12 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = 0.357 \text{ mol / 1 000 mol (VC 单元)}$$

式中 $c(\text{NaCl})$ 为 NaCl 的浓度 (mol/L)； $M(\text{VC})$ 为氯乙烯单元的相对分子质量 62.5 g/mol。数量级相同，说明本实验可行。

2.2 PVC 相对分子质量与烯丙基氯含量的关系

烯丙基氯结构中的绝大多数是端基烯丙基氯结构(末端双键结构)，这些端基烯丙基氯结构是由大分子自由基向单体转移而形成的。因为单体链转移反应是氯乙烯聚合过程中最重要的链终止方式，所以末端烯丙基氯结构的含量会随相对分子质量的增大而减少，相应的总烯丙基氯含量会随相对分子质量的增大而减少。

为了进一步研究烯丙基氯与相对分子质量的对应关系，本文分别测定了按 1.2.2 分级的 PVC 样品及原样 PVC 样品的相对分子质量和烯丙基氯含量，如表 2 所示。

表 2 PVC 原样和用氯仿萃取分级样品的烯丙基氯含量

Table 2 The chloroallyl group content of initial PVC and the fractions after extraction with chloroform

样品	\bar{M}_n	\bar{M}_w	n (烯丙基氯) / mol
1	59 567	89 290	0.211
2	18 625	33 560	0.419
3	17 500	28 521	0.422

由表 2 可见，PVC 相对分子质量愈大，其分子结构中的烯丙基氯含量愈少。为此，在 PVC 生产中要控制相对分子质量分布，尽量减少低相对分子质量部分的 PVC 生成，以提高 PVC 的热稳定性。

何祚云等^[2]曾用酚取代法测定了 PVC 中总的活性氯含量，并得出了总活性氯与数均相对分子质量的倒数是正比的结论。分析本文实验结果可以进一步确认烯丙基氯结构是 PVC 的主要的链末端结构。

3 结束语

本文利用电位滴定法测定 PVC 中的烯丙基氯，结果证明 PVC 中确实存在着影响 PVC 热稳定性的弱结构烯丙基氯。同时表明 PVC 低相对分子质量部分的烯丙基氯含量多，可确认 PVC 中链末端的主要结构为烯丙基氯。为此在 PVC 生产过程中要严格控制相对分子质量分布，应尽量减少低相对分子质量的 PVC 产生，以提高 PVC 的热稳定性。

(下转第 97 页)

Synthesis of 1,1'-bis[(diphenylphosphino)methyl]ferrocene

CAO Wei-liang ZOU Jin CHEN Xi-rong SUN Fa-qun ZHANG Jing-chang

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : A new synthesis route for 1,1'-bis[(diphenylphosphino)methyl]ferrocene(DPMF) was designed. The preparation method of DPMF and the influences of various factors on the reactions were also discussed in detail. The product was characterized by IR spectroscopy. The result shows that the synthesis route and preparation method is reasonable.

Key words : bidentate ligands ; organic synthesis ; 1,1'-bis[(diphenylphosphino)methyl]ferrocene

(上接第 93 页)

参 考 文 献

[1] Vymazal Z, Mastny L. Study of the effect of the chloroallyl group content on the thermal dehydrochlori-

nation of PVC. Eur Polymer J, 1985, 21(8): 747 ~ 751

[2] 何祚云, 胡兴洲, 潘江范. 聚氯乙烯弱结构和热不稳定性之间关系的研究. 高分子学报, 1992, (2): 246

Study on chloroallyl group content in PVC

ZHANG Mei-zhen WANG Gui-hua QIE Li-li

(College of materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : In this paper, the chloroallyl group content of PVC have been determined by potentiometric titration and the correlation between chloroallyl group content and molecular weight has been studied. Fractions of PVC of different molecular weight have been isolated from the polymer by extraction fractionatin using chloroform. The chloroallyl group content has been determined for the two fractions solved in chloroform. It is found that the content of chloroallyl groups for the lower molecular weight extracts is larger than that for the higher molecular weight extracts. The results show that the controlled distribution of molecular weight of PVC is of prime importance in the polymerization reaction. Further, in the polymerization reaction of vinyl chloride, the lower molecular weight fraction should be decreased in order to increase thermal stability of PVC.

Key words : poly(vinyl chloride) ; chloroallyl group ; structural defects