

# 醋酸乙烯酯辐射乳液聚合Ⅲ 聚合产物及其水解产物的结构与性能

程纪渝 孙家珍 张自成

(中国科学院长春应用化学研究所)

**摘要** 本文测定了辐射引发乳液聚合所得聚醋酸乙烯酯(PVAc)及其水解产物聚乙烯醇(PVA)的立规结构, 序列结构, 结晶度, 溶解度, 断裂强度, 伸长率, 钢-钢粘结强度, 热转变温度等, 并与化学法聚合产物的相应结构与性能作了比较, 发现辐射法产物具有头-头结构含量较低, 结晶度大, 粘接强度较高等特点, 并讨论了结构与性能之间的关系。

**关键词** 聚醋酸乙烯酯; 聚乙烯醇; 乳液聚合; 辐射聚合; 聚合物结构; 聚合物性能。

## 引言

对于辐射乳液聚合所得 PVAc 和 PVA 结构与性能的研究, 至今尚未见报导。前报<sup>[1]</sup>我们测定了这种聚合所得 PVAc 和 PVA 的分子量和支化度。本文将报导其立规结构和序列结构, 以及上述各种一级结构对聚合物性能的影响。同时还与化学法聚合产物的相应结构和性能作了比较。

## 实验方法

辐射聚合用  $^{60}\text{Co}\gamma$  射线引发, 化学聚合用  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  引发, 按常规方法进行聚合。用 NMR 法<sup>[2]</sup>测定 PVAc 的立规结构。用 IR 法<sup>[3]</sup>测定 PVA 的立规结构。用粘度法<sup>[4]</sup>测定 PVA 中头-头结构含量(即序列结构)。用 Sakurada<sup>[5]</sup>提出的 IR 法测定 PVA 的结晶度。PVA 的溶解度用重量法测定, 即, 干试样重量与 70℃ 水中浸泡 60 min 后的湿试样重量之差与干试样重量之比的百分数定义为溶解百分数。PVA 的断裂强度和伸长率在 DL-1000 B 型电子拉力试验机上测定。PVAc 的粘接强度是将 5 % 的 PVAc 丙酮溶液涂在钢片上粘接后用 ZDM 型拉力机测定。PVAc 和 PVA 的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 熔点( $T_m$ )和分解温度( $T_d$ )分别用 DSC 法和 DTA 法测定。

## 结果与讨论

### 1. 立规结构和序列结构

聚合物的一级结构包括分子量、支化结构、立规结构和序列结构。我们在前报中已表明, 由于辐射乳液聚合可在较低温度下进行, 因此产物的分子量较高, 支化度较小。表 1 列出辐射法与化学法产物 PVAc 及其水解产物 PVA 立规结构的测定结果。由于化学法文献报导较多, 所以表中只给了一组数据作比较。从表中可以看出, 在同一温度下, 不同转化率时所得聚合物的立规结构

• 现在中国科学院成都有机化学研究所

表 1 PVAc 和 PVA 的立规结构  
Table 1 The tacticity of PVAc and PVA

| 聚合温度<br>Temp. of polymerization<br>(°C) | 转化率<br>Conversion<br>(%) | 立构规整度 Tacticity (%) |    |    |     |    |    |
|-----------------------------------------|--------------------------|---------------------|----|----|-----|----|----|
|                                         |                          | PVAc                |    |    | PVA |    |    |
|                                         |                          | S                   | I  | H  | S   | I  | H* |
| 60**                                    | 94                       | 33                  | 20 | 47 | 33  | 24 | 43 |
| 60                                      | 84                       | 32                  | 23 | 45 | 32  | 26 | 42 |
| 20                                      | 95                       | 38                  | 16 | 46 | 38  | 18 | 44 |
| 2                                       | 94                       | 40                  | 14 | 46 | 41  | 15 | 44 |
| 2                                       | 78                       |                     |    |    | 41  | 14 | 45 |
| 2                                       | 52                       |                     |    |    | 38  | 18 | 44 |
| 2                                       | 27                       |                     |    |    | 41  | 15 | 44 |

\* S. (Syndiotacticity) 间同立规度; I. (Isotacticity) 全同立规度; H. (Heterotacticity) 无规度;

\*\* 化学法聚合

大致相同, 而不同温度下所得产物的立规结构略有差别。这是由于全同结构相邻取代基靠得较近, 相互作用能量较高, 故高温下全同结构较多。但是从整个分子来看, 辐射法产物和化学法产物相似, 都是典型的无规聚合物。图 1 所示的辐射法 PVA 头-头结构测定结果表明, 温度越低, 头-头结构含量越少, 转化率影响较小。本文用化学法聚合(60°C)转化率 94% 时所得 PVA 的头-头结构含量测定值为 0.95%。比辐射法产物的结果略高。

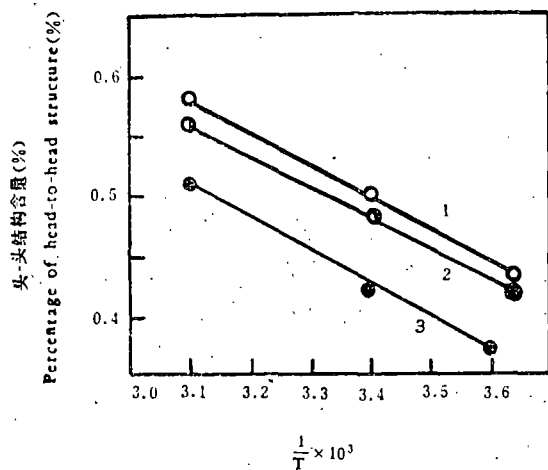


图 1 聚合温度对 PVA 头-头结构含量的影响  
Fig. 1 Effect of the temperature of polymerization on the 1, 2-diol content of PVA  
转化率(Conversion): 1, 93%; 2, 55%; 3, 25%

## 2. PVA 的结晶度和溶解度

测定了具有不同分子量、支化度和头-头结构含量的 PVA 的结晶度和溶解度, 发现分子量和支化度对结晶度和溶解度的影响无明显规律。头-头结构含量越大, 结晶度越小, 溶解度越大(见图 2)。头-头结构破坏了分子链的规整性, 因此分子结晶受到影响。化学法产物(聚合温度 60°C, 转化率 94%)结晶度和溶解度测定值为 14% 和 89%, 与辐射法产物相比, 其结晶度较小, 溶解度较大。这是由于前者头-头结构含量较高。将同一试样在不同温度下退火, 可使试样结晶度增高, 溶解度降低(见表 2)。这说明 PVA 的溶解度主要取决于结晶度, 后者则取决于头-头结构含量。

## 3. PVAc 和 PVA 的热转变温度

表 3 列出了各试样的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 熔点( $T_m$ )和分解温度( $T_d$ )。Wiley<sup>[6]</sup>曾指出, 当 PVAc 的分子量大于  $10^5$  时, 分子量对  $T_g$  便无显著影响。表 3 的数据证实了这一点。表 3 和图 3 都表明, 支化度越小,  $T_g$  越小。这是由于支化度增大将导致自由体积增大, 从而  $T_g$  减小<sup>[7]</sup>。另外, 试比较 20°C 聚合, 转化率 95% 的辐射法产物的  $T_g$ , 与 60°C 聚合, 转化率 94% 的化学法产物的  $T_g$ , 前者略高于后者。因为辐射法能在

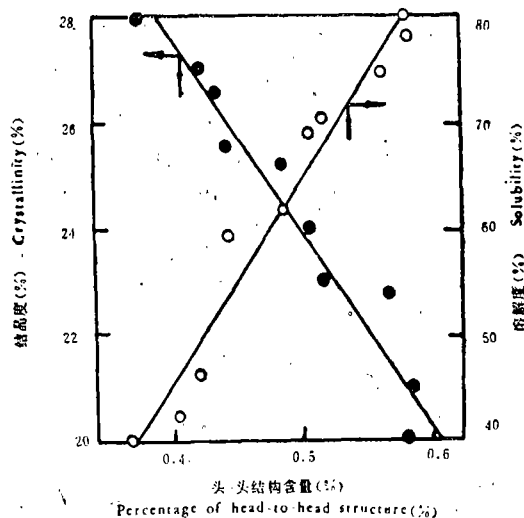


图2 头-头结构含量对PVA结晶度和溶解度的影响

Fig. 2 Effect of the 1,2-diol content on the crystallinity and solubility of PVA

较低温度下聚合, 所以能得到  $T_g$  较高的聚合物。

#### 4. PVA 的断裂强度和伸长率

图4、5所示PVA的断裂强度、伸长率与其头-头结构、聚合度、支化度等的关系。由图可见, 头-头结构含量越高, PVA的断裂强度越低, 大致呈线性关系。这是由于头-头结构破坏了分子间排列的规整性, 使结晶出现缺陷造成的。图5表明, 断裂强度、伸长率与聚合度、支化度之间具有较复杂的关系, 在聚合度和支化度处于一定范围时, PVA的断裂强度和伸长率变化很小。

#### 5. PVAc 的粘接性能

测定了各种PVAc试样粘接钢片的粘接力, 发现除了分子量外, PVAc的其他结构因素对粘

表2 PVA结晶度对其溶解度的影响

Table 2 Effect of the crystallinity on the solubility of PVA

| 聚合温度<br>Temp. of polymerization<br>(°C) | 转化率<br>Conversion<br>(%) | 退火温度<br>Temp. of annealing<br>(°C) | 结晶度<br>Crystallinity<br>(%) | 溶解度<br>Solubility<br>(%) |
|-----------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 2                                       | 94                       | —                                  | 25                          | 62                       |
|                                         |                          | 80                                 | 37                          | 41                       |
|                                         |                          | 120                                | 54                          | 29                       |
|                                         |                          | 150                                | 64                          | 18                       |
| 50                                      | 92                       | —                                  | 20                          | 80                       |
|                                         |                          | 80                                 | 28                          | 60                       |
|                                         |                          | 120                                | 38                          | 43                       |
|                                         |                          | 150                                | 47                          | 26                       |

表 3 PVAc 和 PVA 的  $T_g$ 、 $T_m$  和  $T_d$   
Table 3  $T_g$ ,  $T_m$  and  $T_d$  of PVAc and PVA

| 聚合物<br>Polymer | 聚合温度<br>Temp. of<br>polymerization<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 转化率<br>Conversion<br>(%) | 聚合度<br>Degree of<br>polymerization<br>( $\times 10^{-4}$ ) | 支化度<br>Degree of<br>Branching<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $T_g$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_m$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_d$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|----------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| PVAc           | 20                                                           | 25                       | 0.92                                                       | 0.55                                                  | 46                              | —                               | —                               |
|                |                                                              | 56                       | 0.99                                                       | 0.99                                                  | 45                              | —                               | —                               |
|                |                                                              | 95                       | 1.62                                                       | 3.92                                                  | 38                              | —                               | —                               |
|                | 50                                                           | 23                       | 0.61                                                       | 0.68                                                  | 45                              | —                               | 297                             |
|                |                                                              | 55                       | 0.71                                                       | 1.13                                                  | 44                              | —                               | 295                             |
|                |                                                              | 92                       | 1.04                                                       | 5.01                                                  | 34                              | —                               | 289                             |
| PVA            | 60                                                           | 84                       | 0.88                                                       | 2.91                                                  | 40                              | —                               | 294                             |
|                |                                                              | 94*                      | 0.72                                                       | 7.13                                                  | 29                              | —                               | 284                             |
|                | 20                                                           | 25                       | 0.68                                                       | 0.17                                                  | —                               | —                               | 239                             |
|                |                                                              | 56                       | 0.59                                                       | 0.30                                                  | 84                              | 226                             | 234                             |
|                | 60                                                           | 84                       | 0.32                                                       | 0.87                                                  | 78                              | 219                             | 223                             |
|                |                                                              | 94                       | 0.16                                                       | 2.14                                                  | 70                              | 213                             | 218                             |

\* 化学法聚合

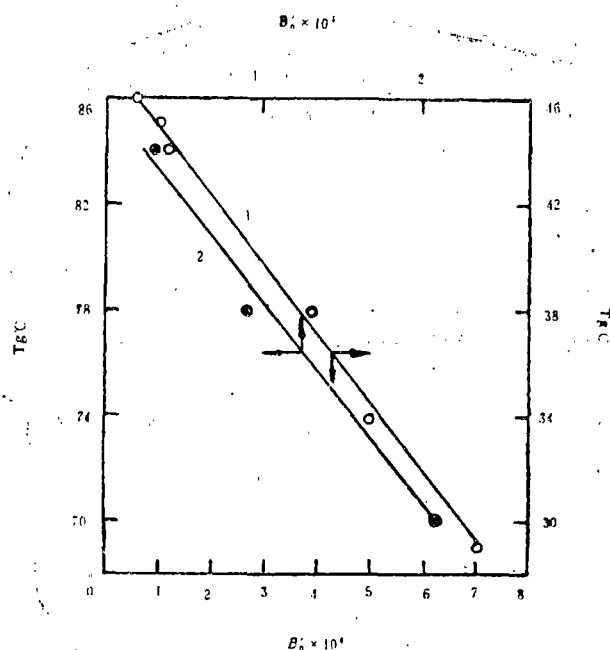


图 3 PVAc 和 PVA 的  $T_g$  与支化度的关系  
Fig. 3 Relationship between  $T_g$  and degree of branching of PVAc and PVA  
1, PVAc 2, PVA

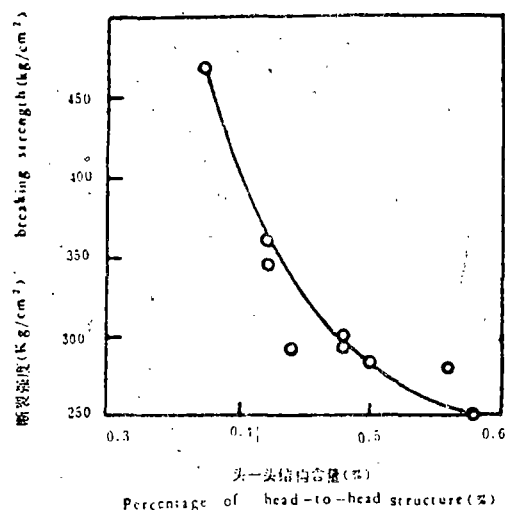


图 4 PVA 头-头结构对断裂强度的影响  
Fig. 4 Effect of 1,2-diol content of PVA on the breaking strength

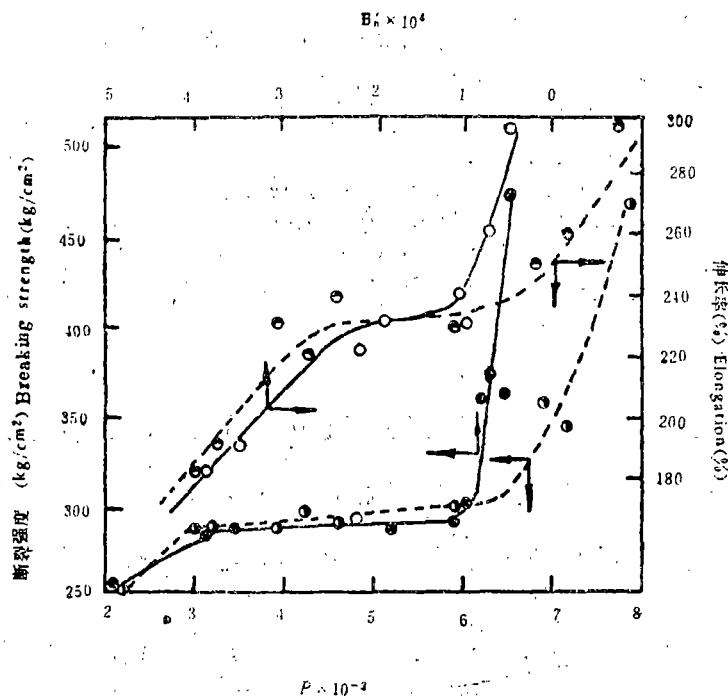


图5 PVA 的断裂强度和伸长率与聚合度、支化度的关系

Fig. 5 Relationship between the breaking strength, elongation and the degree of polymerization, degree of branching of PVA

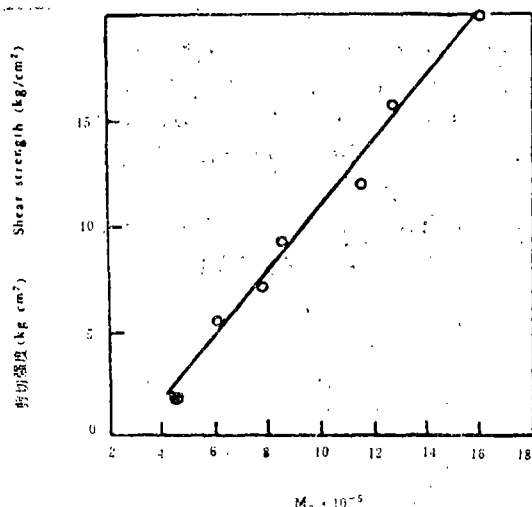


图6 PVAc 的剪切强度与分子量的关系

Fig. 6 Relationship between the shear strength and the molecular weight of PVAc

● 化学法 Chemically induced  
○ 辐射法 Radiation induced

接力学无明显影响规律存在。PVAc 的粘接力(用粘接钢片后的剪切力表示)与分子量之间的关系示于图6,由图可见,分子量越高,粘接力越强。另外,所有辐射法产物的粘接力均高于化学法产物的粘接力。

## 结 论

(1) 辐射乳液聚合所得 PVAc 和 PVA 与化学法聚合产物具有相似的立规结构,但前者头-头结构含量略低,支化度略低,分子量较高<sup>[1]</sup>,这些都是辐射法聚合产物结构上的特点。

(2) 辐射法聚合产物与化学法聚合产物在性能上的差异是:前者结晶度较大,溶解度较小,  $T_g$  较高,粘接性较好等。

(3) PVA 的溶解度主要依赖于结晶度。结晶度,断裂强度主要取决于头-头结构含量。PVAc 的  $T_g$  主要受支化度的影响,粘接力主要受分子量的影响。

## 参 考 文 献

- [1] 程纪渝, 孙家珍, 张自成, 高分子通讯(待发表).  
[2] F. A. Bovey, *J. Polymer Sci.*, 44, 173 (1960).  
[3] T. F. Kenney, *J. Polymer Sci.*, A 1, 4, 679 (1966).  
[4] P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, 3, 880 (1948); 5, 267 (1950).  
[5] J. Sakurada, *Bull. Res. Inst. Chem. Fibers, Kyoto Univ.*, 14, 37 (1975).  
[6] R. H. Wiley, *J. Polymer Sci.*, 11, 221 (1953).  
[7] R. F. Bpyer, *Polymer Preprints.*, 6 (2), 503 (1965).

(1984年3月14日收到)

## RADIATION INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE Ⅲ. STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY (VINYL ACETATE) AND POLY (VINYL ALCOHOL)

Cheng Jiyu · Sun Jiazhen · Chang Zicheng  
(Changchueng Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

**ABSTRACT** Poly (vinyl acetate)-PVAc and poly (vinyl alcohol)-PVA derived therefrom has been prepared by means of radiation induced emulsion polymerization as well as chemically initiated. The structure and properties of PVAc and PVA obtained by both methods are compared. It was found that PVAc prepared by radiation polymerization has lower 1, 2-diol content, higher degree of crystallinity, lower solubility in water, higher steel-steel adhesive strength, higher glass transition temperature and so on. Results of experiments showed some structure-property relationship of PVAc and PVA. For example, the solubility of PVA is mainly dependent on its crystallinity, which depends on the 1, 2-diol content. The  $T_g$  and adhesive strength also depend on the degree of branching and molecular weight, respectively.

**KEY WORDS** Polyvinyl acetate; Polyvinyl alcohol; Emulsion polymerization, Radiation induced polymerization; Structure of polymer; Properties of polymer.