

## 含氯聚合物的热稳定和热降解

林 珩,张 军\*,董 奇,张春芳

(南京工业大学 材料科学与工程学院,江苏 南京 210009)

摘要:综述了部分含氯聚合物的热稳定性和热降解研究进展,着重介绍了氯化聚乙烯、聚偏氯乙烯、氯磺化聚乙烯、氯丁橡胶、氯化天然橡胶、氯化聚丙烯等受热脱氯化氢的过程和机理,对上述含氯聚合物材料的热稳定和热降解,运用现代分析方法,如:差示扫描量热法、差热分析、热重分析法等进行了研究。

关键词:含氯聚合物,热稳定性,热降解,脱氯化氢,综述

中图分类号:TQ 314.2 文献标识码:A 文章编号:1000-1255(2003)-04-0254-06

含氯聚合物是一类新型的高分子材料。以聚氯乙烯为代表的含氯聚合物,具有优异的加工性能、物理机械性能、化学稳定性以及耐燃性等,加之,氯的原料丰富易得,含氯聚合物的制备方法一般也不很复杂,因此含氯聚合物近年来得到了迅速发展,其应用范围已经涉及国民经济的各个领域。目前,在美国、日本、德国、俄罗斯、英国和意大利等国家,将含氯聚合物制成各种各样弹性体制品、塑料制品、薄膜、涂料、黏合剂等,广泛应用于国民经济各部门、科学技术各领域以及日常生活的各方面。由此可见,作为高分子材料中的一个独立分支,含氯聚合物已经成为高分子材料工业中很重要的一部分。

由于含氯聚合物分子中含有氯原子,因此在加工过程中(一般为高温状态)存在着热降解的问题,即在加工时含氯聚合物容易脱出氯化氢气体。这个过程不但会直接影响到材料的性质,而且对设备和仪器都有腐蚀作用。因此针对含氯聚合物的热稳定性研究也是当今备受关注的。目前,作为塑料工业支柱材料之一的聚氯乙烯(PVC),已经得到了相当深刻、透彻的研究。本文将主要针对除聚氯乙烯以外的其他一些含氯聚合物,如:氯化聚乙烯(CPE)、聚偏氯乙烯(PVDC)、氯磺化聚乙烯(CSM)、氯化天然橡胶(CNR)、氯丁橡胶(CR)等的热降解和热稳定性研究进展进行了介绍。

## 1 部分含氯聚合物的热稳定性研究

### 1.1 CPE

顿佐夫等<sup>[1]</sup>在介绍研究氯化聚合物在加热时

的化学转化时,提出CPE在惰性介质中的稳定性很差,随着氯含量的增加,其初始脱氯化氢的速率会加快,并且随时间推移,CPE的降解速率陡然下降,最终达到极限(因为降解的同时形成了网状结构)。根据CPE降解的机理以及动力学研究,推测其脱氯化氢的过程为一级反应,且活化能很低,135~168℃时大约是29.7 kJ/mol。在170℃下,其热氧化稳定性取决于原料的类型、工艺和氯含量。另外,粉状试样的脱氯化氢的速率要比模压的试样快很多,如果有路易斯酸存在,CPE的脱氯化氢速度会加快。其中 $ZnCl_2$ 是最有效的催化剂。此时,金属氯化物和聚合物分子链中氯原子之间形成络合物,于是大分子中的C—Cl削弱,造成氯原子脱离的可能,同时又对下一步的脱氯化氢过程活化。CPE的氯化程度越高,其吸氧速率就越低。添加抗氧化剂后,CPE的氧化就会出现一个诱导期,同时脱氯化氢速度降低。

Ismat<sup>[2]</sup>在从事CPE热降解的研究时,专门针对三氧化二锑对CPE脱氯化氢速率的影响进行了实验。实验是在2个温度(150℃和180℃)下、纯氮或纯氧的气氛中进行的,主要分析2种不同氯含量(质量分数分别为45%和36%)的CPE脱氯化氢的速率。对于CPE粉料的实验结果表明,含氯45%的CPE在氮气氛中脱氯化氢的速率是含氯36%的CPE的14倍,而在氧气中只有

收稿日期 2002-06-24;修订日期 2003-03-11。

作者简介:林珩,男,1979年生,硕士研究生。现从事高分子材料改性方面的研究。

\* 通讯联系人。

4倍。而成型的CPE脱氯化氢的速率又比粉料CPE要慢。加入三氧化二锑以后,反应初始阶段只放出很少量的氯化氢,无论在何种气氛中其反应速率都很快。随着三氧化二锑用量的增加,这种初始阶段的持续时间就越长,但是三氧化二锑用量越大,紧随初始阶段后的氯化氢的加速释放就会越快。该实验给在降解过程中存在三氯化锑形成和分解的现象提供了有利的依据。

邹从炎等<sup>[3]</sup>在研究固相法低度氯化聚乙烯(LCPE)的性能时提出,LCPE脱氯化氢的速度不仅随着氯含量的增加而增加,而且随着温度的升高而加快,另外,其脱氯化氢的速度基本上不随时间而变化。同时还发现,在一定温度下,LCPE脱氯化氢会出现明显的前期快后期慢的现象。这是由于氯的大量脱去和老化产生的交联阻止了脱氯化氢的缘故。他在研究LCPE脱氯化氢反应的动力学时<sup>[4]</sup>发现在190℃的氮气介质中,当氯质量分数小于8.8%时,其脱氯化氢的反应为一级反应,反应速率常数为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ;当氯质量分数大于20%时,其脱氯化氢的反应为二级反应,反应速率常数为 $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;反应温度为170~230℃时,其脱氯化氢反应的活化能为149 kJ/mol。

楼剑锋等<sup>[5]</sup>在用差热分析(DTA)和热失重法(TG)研究ACS(丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯)树脂的热性能时发现,CPE的热降解机理为脱氯化氢、氧化降解,在空气中CPE在逐渐地脱氯化氢的过程同时发生了氧化反应。

Nichols等<sup>[6]</sup>在研究老化对CPE和CSM断裂作用的影响时,着重针对CPE和CSM硫化体系的热氧老化作用进行了较细致的研究。实验主要是通过差示扫描量热法(DSC)测定等温诱导时间以及测定作为化合物性能参数的临界撕裂强度随老化时间和温度的变化,来计算出老化速率。由诱导时间和撕裂强度实验所得出的速率常数显示出典型的阿累尼乌斯性质。在240℃下的2个实验,所得的速率常数呈一直线,说明2个实验所发生的反应相同,CPE和CSM的活化能分别为108 kJ/mol和88 kJ/mol。在高于240℃时,CPE和CSM的活化能分别变为232 kJ/mol和190 kJ/mol,从而导致降解机理也发生明显的改变。未老化时,炭黑填充CPE的临界撕裂强度是炭黑填充CSM的1.5倍,在等温状态下,CSM的

老化速度大约是CPE的2倍,而撕裂强度的减少则主要是因为弹性体网络中的附加交联。对于弹性体材料的线性加速测试而言,结合氧化诱导时间和临界撕裂强度的测试方法是明显有优势的。

我们在研究中发现,在不用铅盐或金属皂类热稳定剂的时候,CPE的热分解温度较低、热分解时间较短,但是一旦加入了铅盐或金属皂类热稳定剂,便可以很有效地提高CPE的热分解温度、延长热分解时间。另外,在有过氧化物存在时,将会导致加速CPE的脱氯化氢反应的发生,因此必须同时加入酸吸收剂,比如氧化镁等。

## 1.2 PVDC

Hsieh等<sup>[7]</sup>在研究乳液聚合的PVDC在热降解的初始阶段(即脱氯化氢的量少于1%)的动力学时,测试了在空气或其他气流保护下,160℃和180℃时的氢氧化钾溶液pH值的变化。结果表明,PVDC的热降解过程可分为3个阶段,第1个阶段由脱氯化氢的转变少于0.1%开始,且转变为0.1%~1%,这个阶段相当于一个诱导期,这期间的诱导时间长短取决于气氛的种类和降解温度等因素。第2和第3阶段都是零级反应,并且导致规整的聚合物发生变色和交联,该零级降解反应的平均表观活化能为88.2 kJ/mol,并且与气氛的种类无关。自由基诱导脱氯化氢的机理可以很好地解释整个实验所得的降解动力学数据。已降解样品的黏度随降解的深入而迅速增加,并且不溶于良溶剂。他们还在研究PVDC结晶过程中的热降解的影响时,用TGA和DSC对PVDC进行热分析,结果发现在2 min内使PVDC从210℃的温度下退火,并不出现明显的降解<sup>[8]</sup>。而接着在210℃下的重结晶行为也与热处理无关,且不受相对分子质量的影响。包括低温下脱氯化氢的降解,以及210℃时熔融时间超过2 min的较高温度下的烯炔间的分子内环化和分子间交联,也都会造成TGA和DSC热谱图中的重量损失以及热交换。而开始于210℃、降解超过2 min的PVDC的重结晶则主要依赖于相对分子质量。由于交联程度的增加,210℃下的结晶度会随着熔融时间而降低。并且偏光显微镜图以及红外光谱中显示了晶核现象的存在,这是由于烯炔的环化生成三氯代苯造成的。维持于210℃超过2 min后才开始重结晶的PVDC的结晶度实际上依赖于相对分子质量、在210℃下的熔融时间以及环化或交联的

类型。

Chiu 等<sup>[9]</sup>在研究 PVDC 的脱氯化氢反应时,提出将 PVDC 与溶解于苯中的 KF 和 KOH 混合,反应可以使得 PVDC 薄膜非均相地脱氯化氢。溶液与过量的水合盐接触,在 80 °C 下这个三相反应速率非常快,每个单体单元转移一个氯原子可以在 1 h 内完成。进一步的脱氯化氢可导致三键的形成,以及由于分子内 1 号位上的氢原子和 6 号位上的氯原子发生脱氯化氢反应而引起体系的芳构化。当 KOH 被用作脱氯化氢介质时,先前的反应为主反应,而在 KF/CaO 体系内后来的反应为主反应。初始脱氯化氢反应的表现活化能大约有 27.72 kJ/mol。

Betso 等<sup>[10]</sup>在研究偏氯乙烯共聚物的脱氯化氢降解时,认为热诱导脱氯化氢对于偏氯乙烯共聚物来说是一种明显的降解方式。在空气中剪切力的作用下,对于偏氯乙烯/氯乙烯以及偏氯乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物来说,氧化性断链和交联都是显著的过程。这两个过程都依赖于剪切速率和温度。这种剪切应力依赖性可以通过一个动力学表达式建立起一个模型,这个表达方式将剪切应力合并入校正过的阿累尼乌斯系数因素中。与氯乙烯/偏氯乙烯共聚物相比,偏氯乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物更容易受到氧化性断链的影响,这大概是因为暴露的甲基丙烯酸酯单元受到了加速的氧化攻击。这些材料在空气中的剪切诱导降解过程可以通过早期明显的伴随着交联的断链来表征,而这种交联是影响降解时间的一个很重要的因素。而在无氧的环境中剪切的降解反应则非常简单,尽管交联与在空气中相似,但不存在氧化性断链。

Farr 等<sup>[11]</sup>在从事头-头构型的 PVDC 的热降解动力学研究时,提出用 TGA 对头-头和头-尾构型的 PVDC 进行表征,结果发现头-头构型的主要反应(此时重量损失很快)的温度是 315 ~ 370 °C,此后反应速率变慢,而头-尾构型的主要反应则在 210 ~ 270 °C。另外,头-头和头-尾构型的 PVDC 的热降解(脱氯化氢)活化能分别为 159.6 kJ/mol 和 130.2 kJ/mol。

### 1.3 CSM

顿佐夫等<sup>[1]</sup>根据 Смит 的研究结果,提出 CSM 的热降解过程可分为 3 个阶段进行:(1) 低温下发生氯磺酰基的析出和分解,生成二氧化硫

和氯化氢(2) 中等温度时,发生脱氯化氢反应,该过程与氯化聚乙烯相似(3) 随着温度进一步提高,聚合物的分子链发生断裂。CSM 中的硫,大多以 SO<sub>2</sub> 的形式析出,在 150 °C 下,二氧化硫的析出过程比氯化氢的析出更为强烈。过氧化物以及锌、铁、铝等的氧化物对 CSM 的降解具有活化作用。掺加 0.5 质量份以下的普通填料,对聚合物的降解不影响。另外,在加热时的环境介质中除去氧,对二氧化硫的析出速度几乎没有影响,但脱氯化氢的速度却慢了 3/4。可见,氧对脱二氧化硫没有影响,但对脱氯化氢具有活化作用。据 Смит 称,CSM 降解时也会产生环状结构。从反应系统中除去氯化氢,将导致聚合物的氧化和交联反应的速度以及可能引起结构变化的其他反应的速度降低,因此,要考虑掺加氯化氢吸收剂,如氧化镁等。

李新法等<sup>[12]</sup>用 TG、DTG 和 DSC 研究了 CSM 的热行为和热降解过程,结果表明,CSM 的热降解温度和失重 50% 的温度均随着升温速率升高而增高,在氮气氛和空气中,CSM 分别为 3 步和 4 步降解。这是因为在空气中由于氧的存在,氧化结构如过氧化物、羟基和羰基等引入了 CSM 主链上,这些基团可以和邻近的氯原子作用,并加速脱氯化氢反应。

Minsker 等<sup>[13,14]</sup>在从事 CSM 热降解的特性研究时,着重研究了氯含量为 3% ~ 40%、硫含量为 1.4% ~ 2.2% (均为质量分数)的 CSM 热降解的动力学,结果发现这些聚合物的不稳定性主要是由于 CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl 基团上 β 位的 CHCl 结构的活性所导致的。

Chailan 等<sup>[15]</sup>在研究 CSM 的热降解对其黏弹性和介电性的影响时,对 CSM 材料在 90 ~ 135 °C 的范围内进行了热老化测试,其动态力学弛豫、弹性模量以及介电弛豫对热老化都很敏感。对材料弛豫过程的定量分析表明几种弛豫现象均很相似。作者以文献所得的数据以及活化能的值为基础,根据聚合物主链上氯原子的脱离(即脱氯化氢)量对他们的实验结果进行了解释。另外,作者还发现已经热降解的 CSM 在加工过程中表现出新的介电性能。

Shah 等<sup>[16]</sup>在研究弹性体加速老化和降解的动力学时,发现随着老化时间的延长,降解的动力学也随着拉伸强度、扯断伸长率以及硬度的变化

而变化。并且降解动力学还受环境中的氧含量影响。这些影响主要取决于聚合物主链结构和硫化时添加的抗氧化剂的量。结果表明,要想取得加速老化实验设计的成功,必须先预测 CSM 的整个硫化时间。

另外, Donskoy 等<sup>[17]</sup>在研究 CSM 的混合物的热稳定性和可燃性时,主要针对一些作为稳定剂和阻燃剂的金属氧化物对 CSM 弹性体的热性能和可燃性的影响进行了研究。在标准条件下,通过测定弹性体的水平和垂直燃烧的氧指数来判断其可燃性,并且用热偶探针对燃烧时火焰温度的层面进行测定,以得到最佳的配方。另外,他们还计算了从火焰到聚合物表面的热流量,以及通过测定热震性来衡量其阻燃性能,同时也讨论了阻燃的机理。

#### 1.4 CR

Miroslav 等<sup>[18]</sup>在研究 CR 及其与 PVC 的热硫化反应时,认为在很高温下 CR 形成网络状结构的主要因素是受热和机械力的作用。CR 在 150~200 °C 的温度范围内进行热硫化时,可以发现 2 种反应,并且可以测定这些反应的动力学参数。当 CR 受到剪切应力作用时,即使处于相对较低的温度(90~150 °C),降解产生交联的速度也相当快。另外,还针对 CR/PVC 共混物进行了热硫化的研究。

Kalidaha 等<sup>[19]</sup>在研究 CR 及其与三元乙丙橡胶(EPDM)共混物的老化和降解时,通过 TGA、SEM、DMA 等方法对试样进行了表征,TGA 的结果显示出共混物的初次降解温度较高,从老化和未老化的共混物形态的 SEM 照片可以明显看出,在硫化过程中形成了一个较密的网状结构形态。

Anachkov 等<sup>[20]</sup>在研究 CR 在溶液中的臭氧降解反应时,认为部分臭氧降解的 CR 的热稳定性主要取决于其链中过氧化物类型的官能团热分解活化能的大小,这比经过类似处理的顺式 1,4-聚丁二烯要差很多。并且 CR 能够高效地降解与臭氧的用量是密不可分的,通过硫化结构与臭氧消耗量的动力学对比,发现反应机理并不是主要受臭氧老化的硫化产物所产生的抵抗的影响。

Kleps 等<sup>[21]</sup>在研究 CR 的热降解时,主要研究了氧化锌在其中的影响。结果发现,氧化锌的用量对其热稳定性、降解速率、降解温度及其性能影响较大,而且主要是影响降解过程第 1 步的氯原

子的脱离过程。

Budrugaac 等<sup>[22]</sup>针对 CR 的热稳定性进行了研究,主要是通过测定在空气中残留变形的常数偏差来研究 CR 的加速热降解。实验结果主要是通过随反应速率改变温度的阿累尼乌斯模型的方法得到。老化过程的表现活化能依赖于热降解的程度。在速率常数的前指数因素和活化能(老化补偿效应)之间存在一个线性关系。CR 的热分析是通过各种各样加热速度来测定的。在非等温条件下的热氧降解过程中,作为转化度影响因素的表现活化能也是变化的。这些热分析的结果与研究残留变形的常数偏差所得到的数据有关,以至于橡胶的机械老化也与受热形成的挥发性产物有关。

#### 1.5 CNR

Li 等<sup>[23~26]</sup>用傅里叶变换红外光谱法和热失重分析法研究了 CNR 的热降解和热氧降解过程。结果发现,CNR 的热分解过程有 2 个失重阶段,分别发生于两个明显的温度范围,即 160~390 °C 和 390~850 °C。CNR 的热降解为一步反应,在 160~390 °C 时 CNR 发生脱氯化氢反应,在 390 °C 时 CNR 仍有质量分数为 0.35 的残留物存在,而且较稳定。CNR 的热氧降解为 2 步反应,在 160~390 °C 时,反应气相产物主要是氯化氢及少量的二氧化碳;在 390~575 °C 时,在氧气氛里所发生的主要是主分子链的氧化降解,而在氮气氛中就没有该阶段。另外,他们在研究新型乳胶法制备 CNR 在不同气氛下的热分解动力学时,讨论了升温速率与降解温度以及降解速率的关系,并求出了反应动力学参数,得出 CNR 脱氯化氢的反应级数是 1.1,反应活化能为 101.7 kJ/mol。

#### 1.6 CPP

顿佐夫等<sup>[1]</sup>还介绍了 CPP 的热降解情况。当 CPP 在 100~238 °C 的温度范围内热降解时,仅发生聚合物的脱氯化氢过程,而当温度超过 250 °C 时,还会发生聚合物主链的 C—C 断裂。在 100~250 °C 的温度范围内,氯化聚丙烯脱氯化氢反应的活化能为 33.5 kJ/mol。此时脱氯化氢的机理与 CPE 的情况相似,也是按离子型机理发生的,另外还存在 C—Cl 与双键的副反应。这一反应的结果通常导致交联的产生,因此同 CPE 一样, CPP 也存在一个“降解极限”,并且温度越高,极限也越高。

朱诚身等<sup>[27]</sup>用 TG、DTG、DSC 法研究了低氯化聚丙烯 (Cl-PP) 的热降解, 结果发现在空气、N<sub>2</sub> 气流中线形升温时, 随氯含量的增加, 主链脱氯化氢的失重率增大, 而主链的降解失重率减少; N<sub>2</sub> 中平衡热降解温度  $T_{0.1}^0$ ,  $T_{p1}^0$  随氯含量提高而下降, 而  $T_{p2}^0$ ,  $T_{p3}^0$  与其无关; 空气中  $T_{p1}^0$ ,  $T_{p2}^0$  随氯含量的提高而下降,  $T_{0.1}^0$ ,  $T_{p3}^0$  与其无关。另外, 他们还发现<sup>[28]</sup>, 于空气中在不同升温速率时的热降解过程, 可分为 4 步反应, 且随着升温速率的增大, 降解温度线形升高, 失重率变化不大。同时, 他们还结合反应热效应, 讨论了反应的机理。(其中  $T_{0.1}^0$  为失重为 10% 时的温度即起始温度,  $T_p$  为峰值温度,  $T_{p1}^0$ ,  $T_{p2}^0$ ,  $T_{p3}^0$  为 3 个峰值温度外推至升温速率为 0 时的平衡温度)。

Mukherjee 等<sup>[29]</sup>在用 TGA 和 DTA 研究氯化无规聚丙烯的热性能时候, 提出随着氯含量的增加, 初始分解温度、完全分解温度和活化能均有提高。并且无规氯化聚丙烯在空气中的热稳定性要比在氮气中差, 这主要归因于在空气中存在热氧降解。DTA 谱图显示出随着氯化程度的增加, 初始分解温度、玻璃化转变温度和聚合物熔融温度均有所提高, 并且他们针对这些现象的原因进行了讨论。

Li 等<sup>[30]</sup>在研究氯化无规聚丙烯的结构与热稳定性和热降解的时候, 运用 TGA 分析了一系列的氯化无规聚丙烯的热降解过程, 在与无规聚丙烯进行比较时, 发现氯质量分数小于 30% 的氯化无规聚丙烯有非常好的热稳定性, 而氯含量更高的热稳定性则较差。另外, 氯化无规聚丙烯的失重包括了 3 个主要的阶段, 并且每个阶段都有其相应的降解机理。第 1 阶段主要是脱氯化氢的过程, 第 2 阶段主要是残留的聚丙烯部分发生降解, 最后一阶段主要是由于脱氯化氢而形成的不饱和键二次降解。

## 2 结束语

当今社会的高分子材料工业, 其研究方向的重点将不再放在探索和合成新的高分子材料, 而是转向对现有材料的改性和提高上。含氯聚合物的生产迅速发展, 也证明了这种趋势。也正是因为含氯聚合物在加工过程中受热会发生脱氯化氢的反应, 针对含氯聚合物的热稳定性和热降解的研究才会备受关注。目前, 在高分子材料工业

领域已经成为独立分支的含氯聚合物的热降解和热稳定性研究, 已经受到国内外大多数学者的高度重视, 这一方面的研究工作必将进一步推动含氯聚合物的应用。

## 参考文献:

- 1 顿佐夫 A A, 洛佐维克 Г Я, 诺维茨卡亚 С П. 氯化聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 45 ~ 55
- 2 Ismat A A. Degradation of chlorinated polyethylene (I): Effect of antimony oxide on the rate of dehydrochlorination[J]. J Polym Sci, Part A-1, 1972, 10(3): 881 ~ 894
- 3 邹从炎, 何培新, 张超灿, 等. 固相法低度氯化聚乙烯结构与性能的研究[J]. 合成树脂及塑料, 1993, 10(4): 15 ~ 20
- 4 邹从炎. 低度氯化聚乙烯脱氯化氢反应动力学研究 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1994, 28(2): 221 ~ 226
- 5 楼剑锋, 翁志学, 黄志明, 等. ACS 树脂的结构与热性能 [J]. 合成树脂及塑料, 1993, 10(4): 41 ~ 45
- 6 Nichols M E, Pett R A. Effects of aging on the fracture behavior of chlorinated polyethylene and chlorosulfonated polyethylene[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(4): 619 ~ 628
- 7 Hsieh T H, Ho K S. Thermal dehydrochlorination of poly(vinylidene chloride) [J]. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1999, 37(13): 2035 ~ 2044
- 8 Hsieh T H, Ho K S. Effects of thermal stability on the crystallization behavior of poly(vinylidene chloride) [J]. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1999, 37(16): 3269 ~ 3276
- 9 Chiu Y S, Joseph J G, David V. Dehydrochlorination of polyvinylidene chloride in the presence of crown ether as a phase transfer agent[J]. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1985, 23(4): 1193 ~ 1202
- 10 Betso S R, Berdasco J A, Debney M F, et al. Shear degradation of vinylidene chloride copolymers[J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51(5): 781 ~ 805
- 11 Farr M R, Harrison I R. A study of thermal degradation kinetics of H-H poly(vinylidene chloride) [J]. J Polym Sci, Part C, Polym Lett, 1986, 24(6): 257 ~ 261
- 12 李新法, 沈百栓, 陈建勋, 等. 氯磺化聚乙烯的热行为和热降解过程[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(3): 132 ~ 135
- 13 Minsker K S, Steklova A M, Zaikov G E. Peculiarities of the thermal degradation of chlorosulfonated polyethylene[J]. Polym Degrad Stab, 1990, 28(3): 227 ~ 233
- 14 Minsker K S, Steklova A M, Zaikov G E. Peculiarities of the thermal degradation of chlorosulfonated polyethylene[J]. Polym-Plastics Technology and Engineering, 1997, 36(2): 325 ~ 332
- 15 Chailan J F, Boiteux G, Chauchard J, et al. Effects of thermal degradation on the viscoelastic and dielectric properties of chlorosulfonated polyethylene compounds[J]. Polym Degrad

- Stab ,1995 48(1) 51 ~ 65
- 16 Shah C S ,Patni M J ,Pandia M V. Accelerated aging and degradation kinetics of elastomers[J]. Polym Sci , Symp Proc Polym/91 ,1991 ,1 :405 ~ 410
- 17 Donskoy A A ,Shashkina M A . Thermal stability and flammability of sulfochlorinated polyethylene compositions[J]. Int J Polym Mater ,1994 24(1 ~ 4) :157 ~ 166
- 18 Miroslav B, Vratislav D. Thermovulcanization of polychloroprene rubber and its blends with poly(vinylidene chloride) [J]. J Appl Polym Sci ,1988 35(2) :507 ~ 515
- 19 Kalidaha A K , Sen A K . Aging and degradation of polychloroprene and its blend with EPDM[J]. Polym Degrad Stab ,1993 39(2) :179 ~ 186
- 20 Anachkov M P ,Rakovsky S K ,Stefanova R V , et al. Ozone degradation of polychloroprene rubber in solution[J]. Polym Degrad Stab ,1993 41(2) :185 ~ 190
- 21 Kleps T ,Jarozynsky D ,Piaskiewicz M . Investigation of the influence of zinc oxide on thermal degradation of polychloroprene[J]. J Therm Anal ,1990 36(3) :1 213 ~ 1 221
- 22 Budrugaec P ,Ciutacu S. Thermal degradation of polychloroprene rubber[J]. Polym Degrad Stab ,1991 33(3) :377 ~ 386
- 23 Zhong J P ,Li S D ,Yu H P ,et al. Study on preparation of chlorinated natural rubber from latex and its thermal stability[J]. J Appl Polym Sci ,1999 73(14) :2 863 ~ 2 867
- 24 Zhong J P ,Li S D ,Yu H P ,et al. Thermooxidative decomposition and its kinetics on chlorinated natural rubber from latex[J]. J Appl Polym Sci ,2001 81(6) :1 305 ~ 1 309
- 25 Li S D ,Cheung M K ,Zhong J P ,et al. Effect of atmosphere on the thermal decomposition of chlorinated natural rubber from latex [J]. J Appl Polym Sci ,2001 82(10) :2 590 ~ 2 598
- 26 杨丹,贾德民,李思东. 氯化天然橡胶的结构与氯化机理[J]. 合成橡胶工业,2002,25(2):123 ~ 126
- 27 朱诚身,张宜红,陈建勋,等. 不同氯含量氯化聚丙烯的热降解[J]. 高分子材料科学与工程,1997,13(1):75 ~ 78
- 28 张宜红,朱诚身,王经武,等. 氯化聚丙烯热降解研究[J]. 高分子材料科学与工程,1995,11(6):86 ~ 89
- 29 Mukherjee A K ,Patri M . Thermal studies on chlorinated atactic polypropylene[J]. J Macromol Sci ,Part A ,1989 ,26(1) :213 ~ 226
- 30 Li W S , Shi L H. Structure - thermal stability relationship and thermal degradation of chlorinated atactic polypropylene[J]. Polym Degrad Stab ,1988 22(4) :375 ~ 385

## Thermal stability and degradation of chlorine - containing polymers

Lin Heng, Zhang Jun, Dong Qi, Zhang Chunfang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The research development of thermal stability and degradation of some chlorine - containing polymers were reviewed with 30 references. The processing and mechanism of dehydrochlorination of some polymers, such as chlorinated polyethylene, poly(vinylidene chloride), chlorosulfonated polyethylene, polychloroprene, chlorinated natural rubber and chlorinated polypropylene were discussed. The re-

searches of thermal stability and degradation of these polymers were also provided by using modern analysis, such as differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, thermogravimetry analysis, and so on.

**Keywords:** chlorine - containing polymer; thermal stability; thermal degradation; dehydrochlorination; review

### ● 国外动态 ●

据“Rubber World, 2003, 228(1): 19”报道, 美国 Goodyear Tire & Rubber 公司采用新型第三单体丙烯酸羟烷基酯衍生物制备了乳液聚合丁苯橡胶(ESBR)。丙烯酸羟烷基酯衍生物可选用甲基丙烯酸的 2-羟乙酯、2-羟丙酯、3-羟丙酯、3-氯-2-羟丙酯、3-苯氧基-2-羟丙酯、羟丁酯、羟己酯、羟辛酯, 羟甲基(甲基)丙烯酰胺、2-羟乙基(或 2-羟丙基)(甲基)丙烯酰胺, 二丙二

醇的衣康酸酯, 羟甲基乙烯基酮等。该 ESBR 中结合的羟烷基丙烯酸酯单体质量分数为 0.1% ~ 15%, 丁苯胶组分的相对数均分子量为 50 000 ~ 150 000, 其光散射与折射率之比为 1.8 ~ 3.9。该 ESBR 可用作制造轮胎胎面的胶料, 它具有类似于溶聚丁苯橡胶的滚动阻力和胎面磨耗性, 牵引特性也得到了提高。

(兰州石化公司石油化工研究院 赵玉中 供稿)