

# 用分子量分布研究聚氯乙烯的热老化

潘鑑元 关桂荷

## 摘 要

本文用分子量分布的方法研究温度、时间及介质对聚氯乙烯热老化过程的影响。结果说明在空气介质中，聚氯乙烯的热老化，在200°C以下，1小时以内时，在脱氯化氢的同时以氧化降解为主；随着时间及温度的增加，交联出现，并逐渐占优势。在氮气介质中，聚氯乙烯的热老化，以脱氯化氢及交联占优势。

聚氯乙烯具有很多优良性质：如对水、酸碱、氧化剂的稳定性<sup>[1]</sup>，冲击强度大，电绝缘性好等等。但聚氯乙烯本身却有一个严重的缺点，在加工和使用过程中，由于热、光、氧的作用，容易产生外观变色，物理机械性能变坏，最后失去使用价值。这就是长期以来存在的聚氯乙烯老化问题。促使聚氯乙烯老化的各种因素是其加工及使用过程中不可避免的。因此，弄清老化过程及机理，以便找出适宜的防护措施，从而改进聚合及加工方法，以延长使用寿命，有其重要的理论和实际意义。

聚氯乙烯分子是通过内部结构及外界影响而引起老化的；反过来，老化结果，又使聚氯乙烯结构、化学成分、分子量及分布发生变化。这些因果关系是错综复杂的。虽然研究聚氯乙烯老化问题的时间不短，工作也相当多，但意见纷纷<sup>[1-7]</sup>。聚氯乙烯的热分解属于侧链的热解聚类型<sup>[8]</sup>，整个过程发生脱氯化氢，氧化裂解，交联等<sup>[3]</sup>。

关于脱氯化氢的机理问题，看法渐趋一致，多数人赞成游离基型的机理，因它能解释离子型反应机理无法解释的事实<sup>[5]</sup>。但异议还是有：如认为氮气中聚氯乙烯热降解是纯粹离子型反应，而氧气中除纯粹热分解氯化氢外，还存在氧催化游离机连锁反应<sup>[7,9]</sup>。最近 A. Crssats 等<sup>[6]</sup>用不同分子量聚氯乙烯脱氯化氢，并配合脱氯化氢前后红外光谱的研究，得到一个与过去公认聚氯乙烯脱氯化氢是拉链式反应相反的结论。

氧的作用，除了前面所述的加速聚氯乙烯热脱氯化氢外，在热老化初期，还使聚氯乙烯氧化，在大分子中生成其他基团，如酮、醛、酸、而且引起大分子链的断

本文于1965年9月3日收到。

裂。这些反应都属游离基反应<sup>[10]</sup>。

聚氯乙炔的交联問題前人已作过不少工作，对聚氯乙炔溶液<sup>[11]</sup>，薄膜<sup>[12]</sup>，以及有催化剂存在下聚氯乙炔的交联<sup>[13]</sup>等的研究表明，在較高溫度下聚氯乙炔脱氯化氢的結果形成双键，大分子間双键互相作用而形成三維结构的交联产物；在空气中的氧对聚氯乙炔交联不起实际作用，仅仅是溫度及加热時間起作用<sup>[12]</sup>。由于在溶液中大分子运动及大分子間双键相互作用机率較大，固体中大分子間相互作用因空間阻碍而降低；所以交联进行的快慢是：溶液>薄膜>固体树脂。

过去有人指出<sup>[11]</sup>：不同介質中（ $N_2$ ， $O_2$ ）聚氯乙炔热解聚过程是不同的。氮气中交联及键断裂过程是同时发生的，随着溫度升高，加热時間延长交联占优势。氧气中，氧化結果，催化脱氯化氢，使双键断裂，裂解过程占优势。有人提出<sup>[14]</sup>：聚氯乙炔在氮气中加热主要是发生交联，在氧气中加热，最初阶段是聚氯乙炔裂解，然后是交联。

不管老化过程如何，脱氯化氢，断键，交联是肯定的。断键及交联的产生，聚合物的分子量就会变化<sup>[15,15]</sup>。过去人們主要采用分子量的变化来衡量断键及交联。但因分子量仅是一个統計平均值，高聚物存在多分散性，分子量不同的高分子对裂解及交联的反应能力不同，其結果不但平均分子量有变化，而且引起聚合物分子量分布也有变化<sup>[14]</sup>。单测定平均分子量的变化，不足以滿足我們对試样内部詳細变化情况的了解。近年来，人們开始采用分子量分布变化来说明聚氯乙炔塑化时的机械降解<sup>[16]</sup>，及光<sup>[17]</sup>， $\gamma$ 射线<sup>[18]</sup>对聚氯乙炔断键及交联的影响。直至目前为止，用分子量分布研究聚氯乙炔热老化过程的断键及交联仍很少报导。然而这方面的研究在理論和实践中都有现实意义，尤其是对于生产实际，因为聚氯乙炔的加工成型过程，实际上就是一个热老化过程；所以掌握在加工成型条件下树脂内部分子量分布变化情况，无论对产品质量的控制以及改进加工成型条件，提高产品质量都有重要意义。在前人工作基础上，本工作以国产聚氯乙炔加工成型条件（溫度 $200^\circ C$ 以下，時間1小时內）为基础，研究聚氯乙炔热老化过程中各种因素如溫度、時間、介質对分子量分布的影响，从而判断其降解交联的过程。

样品：国产悬浮聚合的聚氯乙炔树脂，含氯量56.7%，灰分1.1%。

试剂：化学純环己酮，經純化<sup>[19]</sup>粗分餾取 $155^\circ C-156^\circ C$ 餾分作分級用；用10个理論板的分餾柱分餾，取 $154.5^\circ C-155^\circ C$ 餾分，測 $n_D^{31^\circ C}=1.4463$ ，作为測定粘度用。分析純乙二醇：用固体KOH干燥24小时，减压分餾2次， $n_D^{31^\circ C}=1.4287$ 。分析純甲醇： $n_D^{29^\circ C}=1.3270$ 。分析純丙酮。

## 实验及結果

### I 聚氯乙炔的热老化及溶解度

聚氯乙烯的热老化实验是用横式脱HCl装置<sup>[9]</sup>在空气及氮气中,170°C、180°C,190°C,200°C的恒温条件下各做5个不同加热时间的实验。热老化后聚氯乙烯的颜色变化由淡紫→黄色→棕色→黑色。在相同条件下,在氮气介质中热老化后样品的颜色比空气介质中老化的深,如果这种颜色变化是聚氯乙烯生成共轭双键的反映,这表明氮气中老化的样品生成的共轭双键数目应该相应地比空气介质中为多。但事实上按脱出HCl量换算成每个大分子生成的双键平均数目来看却相反。

聚氯乙烯经热老化后,测定其溶解度。称取经老化的样品100毫克,放在磨口试管中,加入10ml环己酮,在70°C恒温水浴中加热30小时,然后过滤,把不溶物在70°C真空干燥至恒重。溶解度 =  $\left[1 - \frac{\text{不溶物重(毫克)}}{100(\text{毫克})}\right] 100/100$ 。据溶解度测定的

结果,可画出开始出现不溶物的热老化时间对老化温度的曲线(见图1),曲线的左下方是聚氯乙烯全溶区域,曲线右上方是不能100%溶解的区域。我们称此曲线为聚氯乙烯热老化后溶解度的临界曲线。这曲线对空气及氮气介质中均适用。由于样品全溶或至少溶解95%以上(因为分级损失容许在5%以内)时测出的分子量分布才能反映该样品中变化情况。所以图1亦可作为选择老化条件的依据。

#### II 分子量分布的测定:

聚氯乙烯分子量分布的测定方法很多<sup>[20-22]</sup>,根据我们工作<sup>[23]</sup>结果,我们选用方法简单,操作方便的沉淀分级法,以环己酮—乙二醇为分级体系,在33°C(或30°C)的恒温水浴中,一次分级沉淀得6—8个级分,用粘度法测定原试样及各级分的特性粘度(用图解外推法求出),选用日本远藤隆一等<sup>[24]</sup>订定的 $[\eta]-M$ 关系式: $[\eta] = 2.165 \times 10^{-4} \times M^{0.746}$ ,30°C,环己酮中。通过上式计算出分子量后,采用董履和函数近似法处理分级数据<sup>[23]</sup>。所有数据列于表1中。按表1结果绘出分子量分布曲线(见后面讨论部分)。从累积分布曲线上求出 $\overline{M}_w$ , $\overline{M}_n$ <sup>[21]</sup>及 $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ (即为该试样的分子量分布宽度),将全部试样分子量微分分布曲线的峰值对应的分子量,峰高,及分布宽度列成表2,利用称

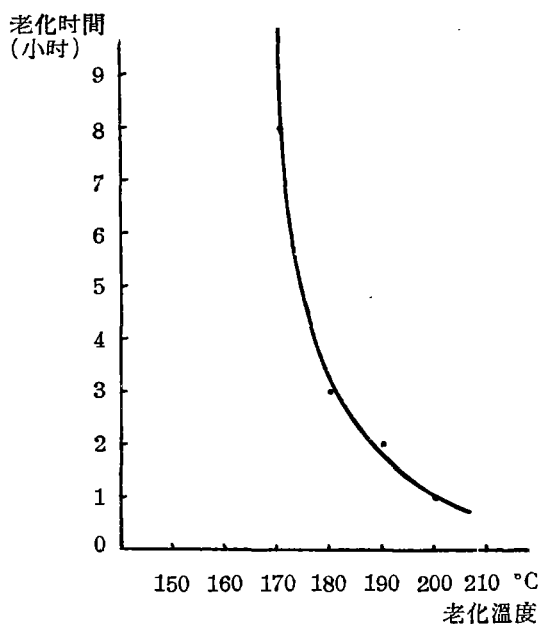


图1 pvc热老化后溶解度临界曲线

重法〔注〕將每一個老化后的样品与相同分級条件的未老化原样品的分子量微分分布曲綫相比較，計算出老化后某一分子量范围内增加或減小的重量百分数，一起列入表2。

### Ⅱ 聚氯乙炔热机械曲綫測定

用光电式温度—形变仪〔25〕，間压法进行样品的温度形变的測定。得热机械曲綫如图10,11所示。

## 討 論

聚氯乙炔热老化后内部变化如何？根据热老化前后分子量分布变化可作如下的探討：

### （一）热老化温度的影响

由聚氯乙炔在空气中，170°C，180°C，190°C热老化1小时后分子量分布的变化（图2）看出：不同温度短時間老化后与原样品比較，分子量分布曲綫都只有一个峰，且峰的位置变化不大（表2），随着温度升高，微分分布曲綫宽度变窄，

$\frac{\overline{M}_w}{M_n}$  变小。表2看出在空气中，170°C，1小时老化后与原样品A的微分分布曲綫

相比較，老化后，分子量从 $12 \times 10^4$ — $25.8 \times 10^4$ 处是增加2.3%，大分子量部分从 $26 \times 10^4$ — $33 \times 10^4$ 是减小0.8%。小分子量部分从 $0.5 \times 10^4$ — $6.9 \times 10^4$ 也减小2.5%，因为大分子部分減小的量不多，不足以說明由于大分子降解而使中等分子增加。由于小分子部分减小2.5%，可以設想：小量大分子的断裂及小分子的再結合或交联而使中等分子量部分增加。但总的变化是很微小的。从热老化后平均特性粘度 $[\eta]$ （图4）改变很小也得到証明。

温度升高至180°C时，結果与170°C时情况相类似，发生大分子鏈的断裂，小分子間以及小分子与断裂后的分子間的結合，結果生成中等分子。但从增加的数量及范围来看，断裂开始占优势。平均 $[\eta]$ 的下降（图4）也說明这点。

温度繼續升高，190°C，1小时，分子量分布曲綫的变化比170°C，180°C时更明显。这时，分子的断裂已經从大分子量部分开始扩展到中等分子量部分（即 $13 \times 10^4$ — $33 \times 10^4$ 部分減小了11.5%）；小分子量部分（ $2 \times 10^4$ — $7.5 \times 10^4$ ）增加8.2%，中等分子量部分（ $9.5 \times 10^4$ — $13.2 \times 10^4$ ）增加1.7%。据此，可以說此时降解已經占优势，而且降解的数量及程度都較大，不但大分子断裂成中等分子，而且后者更进一步断裂成为較小分子。此时其平均 $[\eta]$ 应该更小，图4正好說明这降解占优势。

〔注〕所謂称重法是用厚薄均匀的紙，將微分分布曲綫所占的面积剪下，称重得整个試样的总重量，將老化前后样品的微分分布曲綫重合在一起，將不重合之处剪下称重便为老化后增加或減小的部分。增加或減小部分与总重量相比得增加或減小的重量百分数。由于老化前后总重量几乎相等，統一起見，取未老化原样品总重来比較。

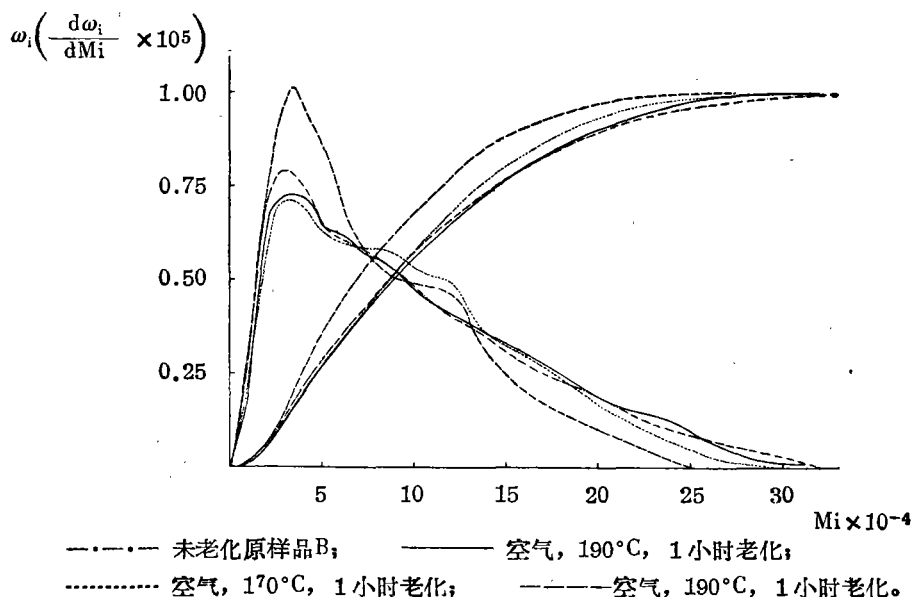


图 2 空气, 老化温度对pvc分子量分布的影响

以上分析, 说明空气中聚氯乙烯短时间老化的老化, 降解及再结合可能是同时存在的, 随着温度升高, 降解逐渐处于主导地位。大分子量部分经断链后生成中等分子及小分子, 而中等分子在更激烈的条件下会进一步断裂为较小分子。但在一定的温度范围内有趋向于一个定值的倾向。温度的升高有助于脱氯化氢, 增大大分子链的热运动以及氧化裂解。当然温度升高也有利于分子间的结合, 但分子间结合比起降解是次要的多。高聚物的分子链愈长, 弱点相对的愈多<sup>[14]</sup>, 断链的可能性愈大; 这是一般的规律<sup>[15]</sup>。从我们实验结果表明大分子量的聚氯乙烯的断链显然多发生在链的中部, 因而最初生成中等的分子, 中等分子再降解成较小的分子。随着高聚物分子长度的减短, 断链的倾向也减小, 所以在一定温度下, 断链并非无限度进行下去, 达到一定程度后, 便在某一分子量范围内稳定下来, 在上述情况下分子量范围是 $2 \times 10^4 - 7 \times 10^4$ 。

### (二) 热老化时间的影响

在空气中, 180°C老化 1 小时及 3 小时和在 150°C老化 8 小时的聚氯乙烯样品进行了分子量分布的测定, 结果如图 3。从图 3 可以看到, 老化前后都是一峰分布; 在空气中, 180°C老化 1 小时及 3 小时的样品与原样品 A 比较, 微分分布曲线上峰的位置变化不大, 且分布宽度变窄(表 2)。而空气中, 150°C老化 8 小时, 分布峰的位置则移向较低分子量部分, 但其分布宽度  $\frac{\bar{M}_w}{M_n}$  有所增加(参看表 2)。

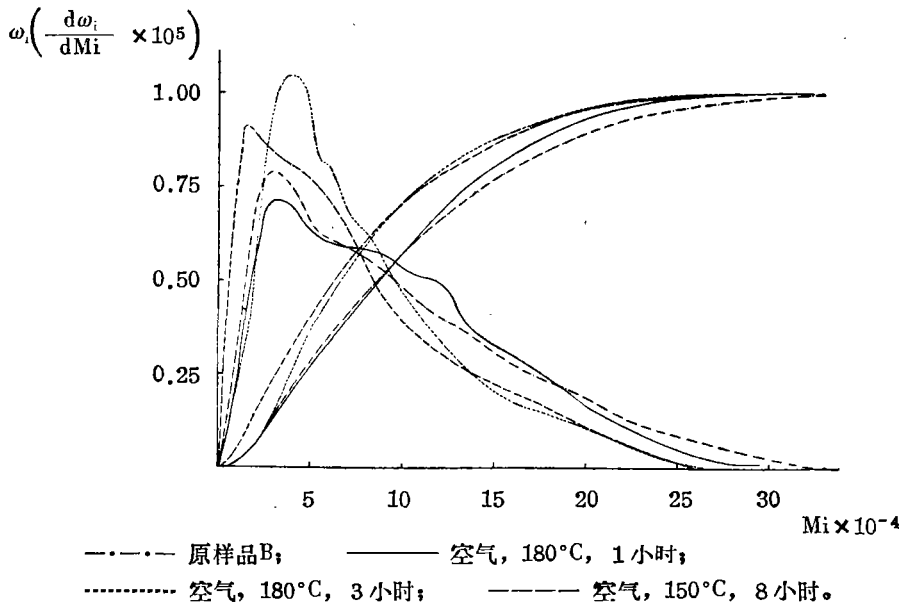


图3 空气中, 老化时间对pvc分子量分布的影响

前面已经分析过, 在空气中, 180°C 老化 1 小时后, 聚氯乙烯断键及再结合是同时存在的, 而降解开始占优势。随着老化时间增长, 如 180°C, 3 小时, 情况与 190°C 老化 1 小时的相似, 也是降解占优势。从微分分布曲线及表 2 表明: 中等分子量部分的增加主要是从大分子量部分断裂而来, 老化时间增长, 分子量降解无论从分子量范围及数量上都是扩大, 整个现象与升高温度时的情况相类似。从图 5 也看到, 随着老化时间增长,  $[\eta]$  降低, 也说明降解的趋势。150°C 在空气中老化 8 小时脱出的氯化氢很少, 只有 0.29%, 颜色也只是呈淡黄色, 所以单从颜色及生成平均双键数目的角度出发, 可以认为老化程度是不深的。但从分子量分布曲线来分析 (图 3), 微分分布曲线的峰向低分子量移动。与原样品 A 比较, 分子量  $7.7 \times 10^4 - 33 \times 10^4$  范围内减小 16%, 而低分子量端从  $0 - 7.7 \times 10^4$  却增加 12% (表 2)。这些情况都反映出虽然老化温度不高, 脱氯化氢的量很少, 颜色变化也不显著, 但由于老化时间增长时, 大分子降解仍占重要地位。老化前后平均特性粘度  $[\eta]$  的降低 (从原样品 1.11 分升/克降至 0.96 分升/克) 也证明这点。

### (三) 热老化介质的影响

从 PVC 热老化及溶剂度测定表明, 在相同的温度、时间下, 无论是脱氯化氢的量及生成的双键数目, 都是空气中比氮气中多。按理双键数目增多, 颜色应变得深些, 但事实上空气中热老化后的颜色比氮气中的要浅。这表明: 空气中虽然生成较多的双键, 但这些双键不是固定不变的, 它会因其他原因而在后期被破坏, 实有双

键数目反而减小,所以显色就不够显著。另外,从不同介质中热老化过程平均特性粘度的变化(图4,5),也说明不同介质对热老化有不同的影响。为了显示其中的差别,进行了在氮气中热老化后分子量分布的变化的探讨。

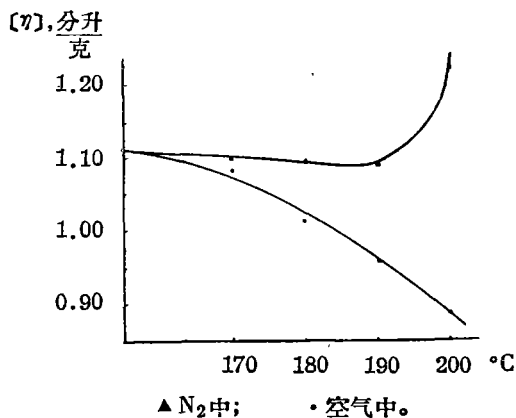


图4 不同介质中,相同时间(1小时),不同老化温度与特性粘度的关系。

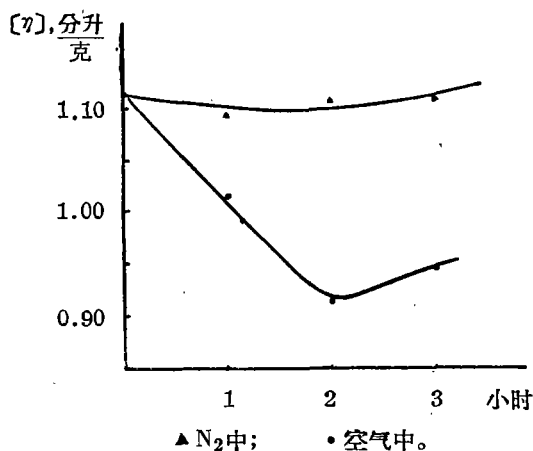


图5 不同介质,180°C,老化时间与特性粘度的关系。

图6是在氮气中,180°C,1小时及3小时后聚氯乙烯分子量分布的变化。与原样品A比较,整个分布曲线变化不明显,正如表2所列出,分布宽度  $\frac{\bar{M}_w}{M_n}$ ,峰对应

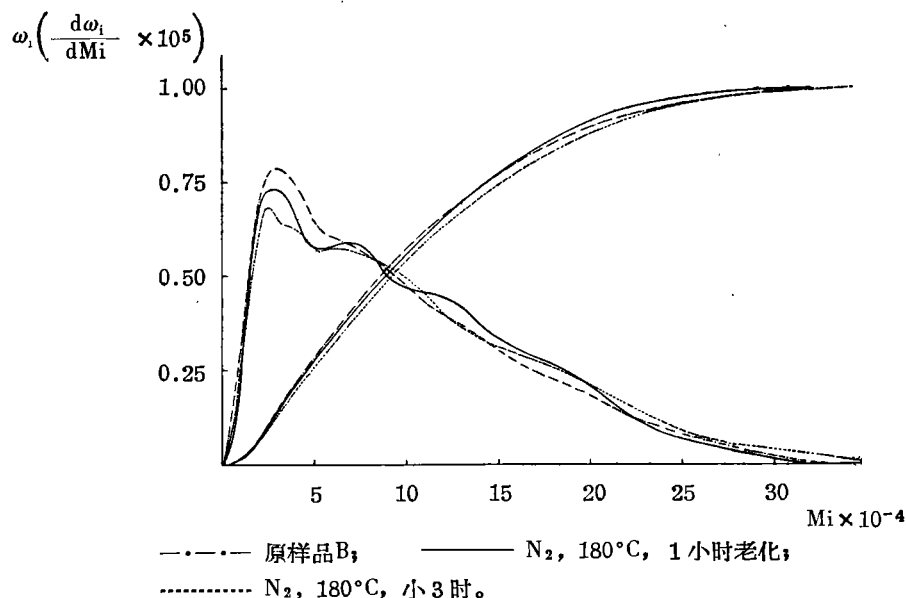


图6 N<sub>2</sub>中, 老化时间对pvc分子量分布的影响

的分子量等等, 都改变不多。180°C, 老化1小时后, 小分子端 ( $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ ) 减少了2.7%,  $8.5 \times 10^4 - 10.3 \times 10^4$  减少0.3%, 大分子量端 ( $22.5 \times 10^4 \sim 33 \times 10^4$ ) 减少1%, 中等分子量部分 ( $10.3 \times 10^4 - 22.3 \times 10^4$ ) 增加3.4%。这些数字表明整条曲线减少(或增加)的量很少, 而这些微小变化仅反映出分子间及小分子与断裂的大分子间的再结合是占优势的。随着老化时间增长(氮气中, 180°C, 3小时), 分子量微分分布曲线上, 小分子量部分(从0— $8.5 \times 10^4$ ) 减少5.1%, 而  $9 \times 10^4 - 12 \times 10^4$  增加0.7%,  $14.5 \times 10^4 - 35 \times 10^4$  的大分子量部分增加3.7%。此时断链很少发生。即是说分子间的再结合或交联占优势。并已开始出现微量的不溶物。

图7是在氮气中, 150°C, 老化8小时后与原样品B[注]的分子量分布曲线的比较。变化也很少。此时分子间的结合占优势, 断链也几乎没有发生。

在相同的时间及温度下老化, 介质不同, 其分子量分布是不同的。如图8, 9所示。这说明空气中的氧是造成这种差别的根本原因。虽然氧存在会加速脱氯化氢, 但由于氧存在使双键断裂, 而使双键数目减小及分子量降低, 分子量分布变窄; 双键减少, 影响颜色不如在氮气中老化时深。氮气介质中热老化后分子量分布变化不大, 使我们进一步弄清, 为什么在空气中升高温度及增加老化时间能促使降解程度加深, 这主要都是由氧所起的作用, 无氧存在下, 虽然老化时间增长, 也无降解发生。

[注]因为N<sub>2</sub>, 150°C, 8小时老化后的样品是在30°C分级, 所以要与相同分级条件的原样品B作比较。

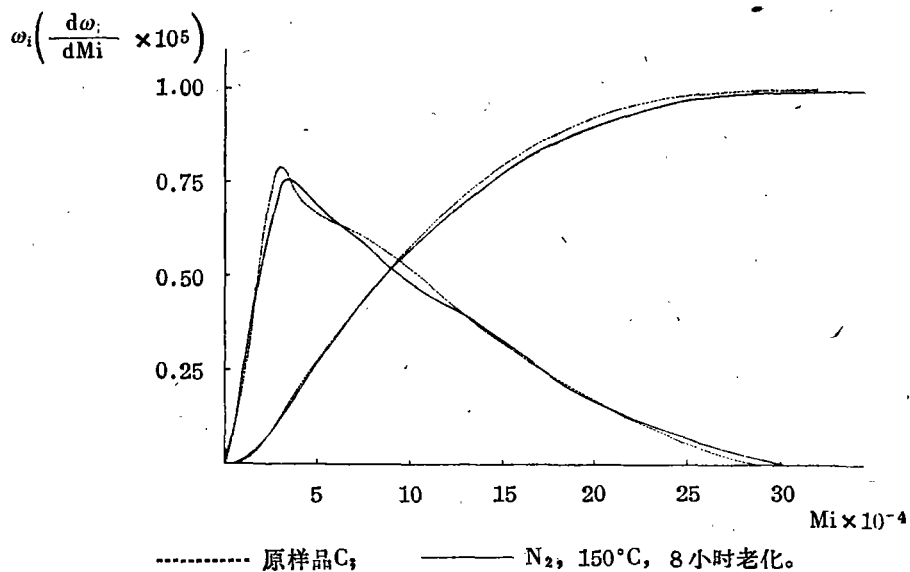


图 7 N<sub>2</sub>, 150°C, 老化 8 小时的 pvc 分子量分布与样品 c 的分子量分布比较

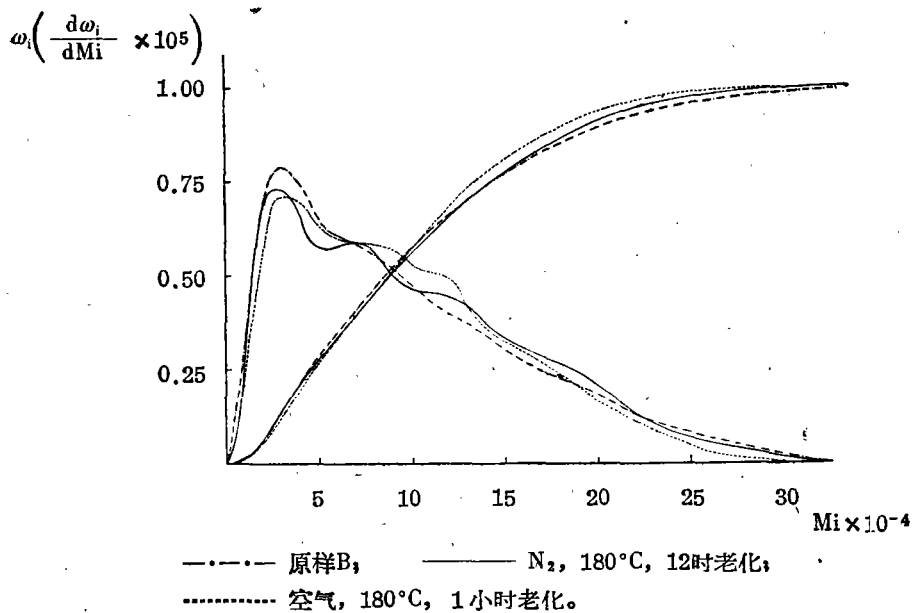


图 8 介质对 pvc 老化后分子量分布的影响

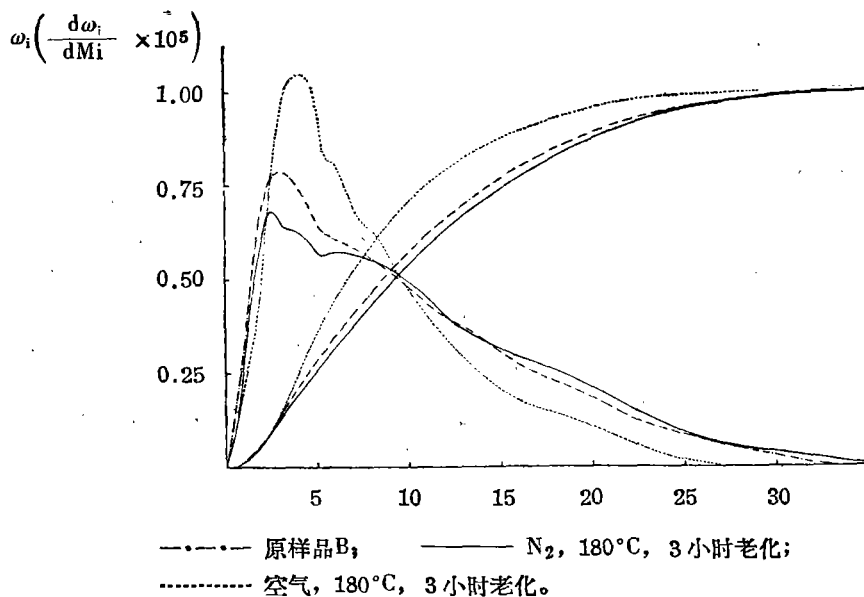


图9 不同介质对老化后的pvc分子量分布的影响

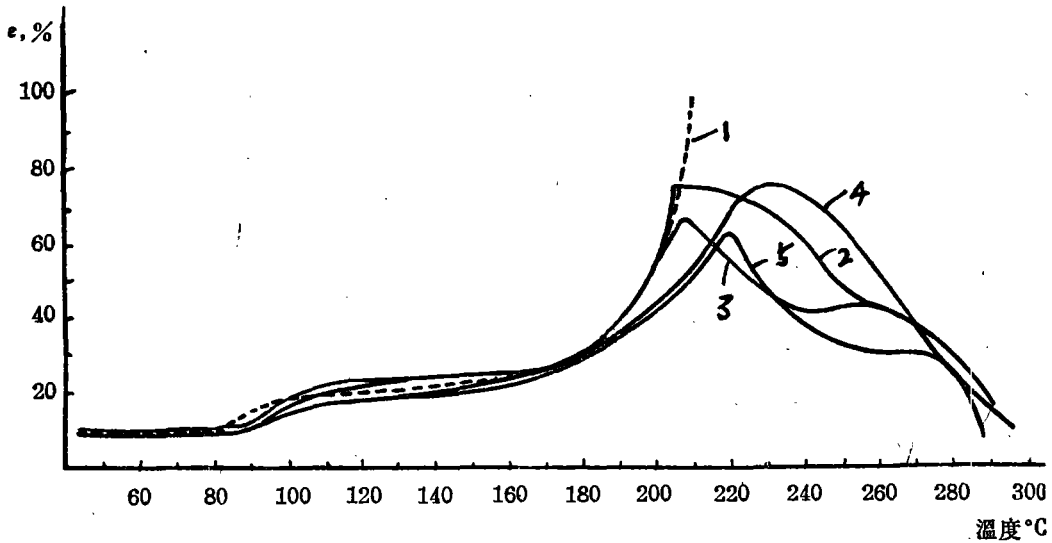
不过，氧加速脱氯化氢的作用在一定高温及时间下比破坏双键所产生的降解作用快，于是生成的双键随温度及时间增加而不断增多，温度升高，时间增长，都有利于分子运动及分子间相互碰撞，也即交联可能性增大。所以经过一定温度及时间后，不管空气或氮气中，最终都生成交联产物。

#### (四) 聚氯乙烯热老化后热机械行为的研究

前面所研究的分子量分布样品是控制在不可溶物出现前的热老化产物的。因此大量交联是不可能的。不过，从对它们的分子量分布的分析中，发现有分子再结合及轻度交联，为了进一步证实，我们测定了不同介质，不同温度和时间的凝胶出现前聚氯乙烯热老化后样品的热机械曲线。结果见图10,11。图10表明：空气中经不同温度及时间热老化后，聚氯乙烯的热机械行为与未老化的样品不同，玻璃态化温度 $T_g$ 比原样品稍高，流动温度 $T_f$ 变化不大，不过粘流时的形变曲线倾斜度却随着老化时间增加及温度升高而有规律地减小。且都在粘流形变到一定值后出现形变骤降的后交联现象。图11是在氮气介质中，180°C经不同时间老化后的情况，同样，粘流形变曲线倾斜度也是随时间增加而减小，粘流形变到一定后也有后交联现象。

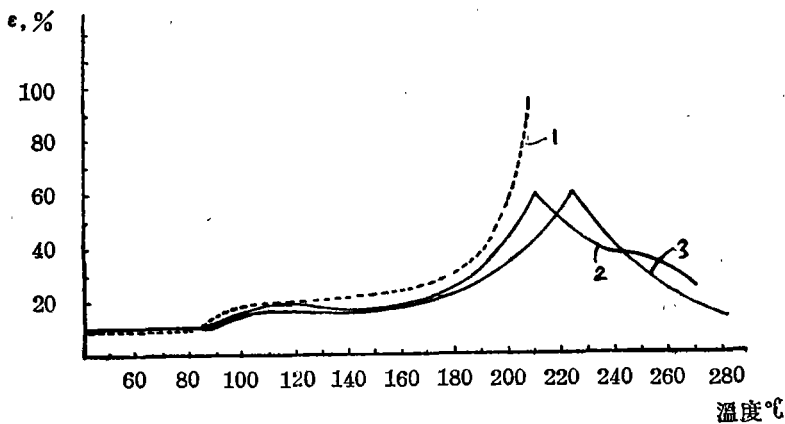
这现象对于氮气中热老化后的热机械行为是容易理解的，氮气中热老化是以分子再结合及交联为主，几乎没有产生断链，所以 $T_f$ 是不变或会稍稍升高。pvc受热脱氯化氢，使分子链的共轭双键数目可能增加，分子链趋于僵硬，分子链变硬及轻度交联都使分子链受作用力时形变困难，所以粘流形变曲线的倾斜度减小。另方

面，在粘流温度时，分子链间彼此碰撞机会增加，分子链间双键互相作用的结果出现后交联现象。



1.原样品(pvc); 2.170°C, 1小时老化; 3.180°C, 1小时老化;  
4.190°C, 1小时老化; 5.180°C, 3小时老化。

图10 空气介质中，pvc热老化后的热机械曲线



1.pvc原样品; 2.180°C, 1小时老化; 3.180°C, 3小时老化。

图11 氮气中，pvc热老化后的热机械曲线

正如前面討論過，空氣中，聚氯乙烯在凝膠出現前是以氧化降解為主，按理應使分子量降低，使熱機械曲線上 $T_g$ 降低。但現在實驗事實卻與氮氣中老化情況相類似。如何理解這種現象呢？我們認為，脫氯化氫貫穿在整個熱老化過程中，同時產生雙鍵，分子間交聯，分子斷裂及再結合，雖然由雙鍵間相互作用所生成的交聯是隨着溫度升高及時間增長而增加，但在上述分子量分布測定的條件下（脫HCl量小於2%）交聯量極少，所以在分子量分布上未能明顯地反映出來，但在熱機械曲線上可以反映出來。

## 結 論

I 分子量分布研究中證明：

(1) 聚氯乙烯在空氣中熱老化，在凝膠出現前的階段中，隨着老化溫度升高及時間增長，分子量分布寬度基本上趨向變窄。在 $N_2$ 中熱老化，則分子量分布寬度變化不大。

(2) 聚氯乙烯在凝膠出現前，在空氣及氮氣中熱老化經歷不同的過程：在空氣中，以氧化裂解為主，並且隨溫度及時間的增加，裂解更嚴重；在氮氣中則以再結合或交聯為主，而氧的存在是造成這兩種差別的根本原因。

II 聚氯乙烯熱老化後的溶解度及熱機械行為的研究都說明：無論在空氣或氮氣中熱老化，隨着時間的增長，交聯愈多，最終都會出現不溶物。

## 參 考 文 獻

- [1] Ю. И. Вайнштейн, Коррозия Пластических материалов и резин, 34—42。
- [2] В. В. Коршака, Итоги Науки, 6, 360。
- [3] М. Б. Нейман, Старение и Стабилизация Полимеров, 133。
- [4] 李曼孚, 關於聚氯乙烯老化及穩定文獻報告。(未發表)(1964)。
- [5] 陸軼男, 關於聚氯乙烯老化文獻報告。(未發表)(1964)。
- [6] A. Crssats, A. Rnaldi, G. Palma, J. Applied polymer Science, 8, No2, 747—754 (1964)。
- [7] 許曼立, 季相發, 電纜工業用聚氯乙烯塑料穩定性研究, Ас6, 244, 廣州電器科學研究所(1963.10)。
- [8] 水谷久一等, 李福綿譯, 聚合與解聚合反應, §8, 234。
- [9] 潘鑑元等, 聚氯乙烯熱穩定的研究, I 聚氯乙烯加熱脫氯化氫, 中山大學第六次科學討論會論文, (1963)。
- [10] Имото, Хидэдзи, Хим. Техноло. Полимеров, No1, 12 (1963)

- [11] A. A. Берлин, И. И. Денкер, ЖПХ, 24, No3, 308 (1951)。  
[12] A. Я. Дринберг, А. М. Бочарова, Ж. прикл. Химии, 26, 1056 (1953)。  
[13] Bewingtona, Norrisk, J. chem. Soc., 771 (1948)。  
[14] A. С. Кузьминский, Усп. Хим., 24, No7, 842 (1955)。  
[15] В. В. 科尔沙克, 高分子化合物化学, 科学出版社, § 5, 3.3。  
[16] A. A. Берлин, В. Ф. Просвиркина, 《Пласт. Массы》, No5, 4—7 (1964)。  
[17] 木村規, 高分子化学(日本), 20卷, 216号, 257 (1963)。  
[18] 木村規, 高分子化学(日本), 20卷213号, 65 (1963)。  
[19] Н. Н. Тихомировой, Органические Растворители, 131, 362; 112, 335。  
[20] В. В. Коршак, Методы Определения Молекулярных Соединений, 30, 680。  
[21] 錢人元等, 高聚物的分子量測定, 科学出版社, (1958)。  
[22] 中山大学高分子物理讲义, (1960—1961)。  
[23] 潘鑑元等, 比較两种溶剂体系中聚氯乙烯的分級, (未发表)(1955)。  
[24] 远藤隆一, 高分子化学, 118, 196号, 477 (1961)。  
[25] 潘鑑元等, 高聚物热机械性质的研究, 中山大学第五次科学討論会論文 (1962)。

## Investigation of Thermal Degradation of Pvc by Molecular Weight Distribution

Pan Chien—yuan, Kwan Kwei—ho

### Abstract

The molecular weight distribution of pvc before and after thermal degradation in different medium ( $N_2$  and air) with different temperature ( $150^\circ C$ — $190^\circ C$ ) and time of heating (within 1 hr.) has been investigated. From the molecular weight distribution curves it is shown that during the process of thermal degradation of pvc, the macromolecules undergo both

chain scission and recombination or crosslinking, and that in air chain scission due to oxidation is predominant, while recombination becomes notable in nitrogen. At higher temperature or longer time of heating, the amount of insoluble product increases, i. e. crosslinking predominates either in air or in nitrogen.