

分类号：
学号：20222107089

密 级：内部1年
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



氯乙烯与含氮杂环单体的共聚及性能研究

学位申请人

李晓伟

指导教师

魏忠教授

于二雷副教授

申请学位类别

材料与化工硕士

专业名称

材料与化工

研究领域

高分子功能材料

所在学院

化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年6月

分类号：
学号：20222107089

密 级：内部1年
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



氯乙烯与含氮杂环单体的共聚及性能研究

学位申请人	李晓伟
指导教师	魏忠教授
	于二雷副教授
申请学位类别	材料与化工硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	高分子功能材料
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年6月

**Study on copolymerization and properties of vinyl chloride and
nitrogen-containing heterocyclic monomers**

A Dissertation Submitted to
Shihezi University
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Chemical Material and Chemical Engineering

By

Li xiaowei
(Materials and Chemical Engineering)

Dissertation Supervisor: Prof. Wei zhong
Assoc. Prof. Yuerlei

June,2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：李魏伟

时间：2025年5月19日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：李魏伟

时间：2025年5月19日

导师签名：于二雷

时间：2025年5月19日

摘要

氯乙烯（VC）作为一种重要的工业单体，其均聚物聚氯乙烯（PVC）因具有优异的耐化学腐蚀性、可加工性和低成本等特点，被广泛应用于电子封装、汽车内饰、通讯工程等领域。然而，传统 PVC 材料也存在一些固有缺陷，如燃烧时会释放有毒气体、脆性高、功能单一等，限制了其在高端领域的应用。含氮杂环单体通常具有独特的化学性质和功能特性，引入含氮杂环单体可增强聚合物的功能性，满足不同应用需求。为拓展其性能和应用范围，本文选用不同含氮杂环单体制备了氯乙烯共聚物，主要研究内容如下：

（1）为解决 PVC 材料热稳定性较差，同时燃烧时会释放有毒气体，本章节通过悬浮共聚得到了氯乙烯和 N-乙烯基咪唑（VK）的共聚物 P（VC-VK），并研究了在不同添加量下共聚物的热性能、阻燃性能和力学性能。结果发现， $T_{5\%}$ 由纯 PVC 的 232.9°C 提升至 239.9°C， T_{max} 显著提升，从纯 PVC 的 266.9°C 提升至 295.1°C，具有较好的热稳定性；与纯 PVC 相比，极限氧指数由 22.8% 提升至 24%，点火时间从 9 s 提升至 69 s，总烟释放量从 38.403 m² 降低至 8.601 m²，总热释放量从 11.027 kw/m² 降低至 5.534 kw/m²，阻燃抑烟性得到明显提升；P(VC-VK)膜的体积电阻率从纯 PVC 膜的 $3.263 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 提高到 $6.15 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ ，绝缘性能得到进一步提升。

（2）为解决 P（VC-VK）共聚材料力学性能差，在阻燃的同时提高材料导电性以拓宽其功能性，本章节通过悬浮共聚得到了氯乙烯和 1-乙烯基咪唑（VIM）的共聚物 P（VC-VIM），并研究了在不同添加量下共聚物的热性能、阻燃性能和力学性能。结果发现， $T_{5\%}$ 从 232.9°C 降低到 195.7°C， T_{max} 从 262.3°C 降低到 225.8°C，热稳定性有所降低；拉伸强度从 41.275 MPa 提升至 92.51 MPa，断裂伸长率从 19.05% 降低至 6.5%，聚合物材料的刚性得到提升；极限氧指数由 24.5% 提升至 27.1%，点火时间从 16 s 提升至 57 s，总烟释放量从 631.979 m² 降低至 163.913 m²，总热释放量从 11.61 kw/m² 降低至 9.18 kw/m²，阻燃抑烟性得到明显提升；相比于纯 PVC 膜，P(VC-VIM)膜的电导率从 $1.927 \times 10^{-14} \text{Scm}^{-1}$ 提高至 $5.14 \times 10^{-11} \text{Scm}^{-1}$ ，聚合物材料达到导电聚合物的标准。

（3）为进一步提高 P（VC-VIM）聚合物的抑烟性能，本章节通过悬浮共聚得到了氯乙烯、1-乙烯基咪唑和乙烯基膦酸二乙酯（DEVP）的共聚物 P（VC-VIM-DEVP），并研究了在不同 DEVP 添加量下共聚物的热性能、阻燃性能和力学性能。结果发现， $T_{5\%}$ 从 232.9°C 降低到 195.7°C， T_{max} 从 262.3°C 降低到 215.7°C，热稳定性有所降低；拉伸强度从 41.465 MPa 降低至 19.524 MPa，添加量为 5 wt% 时，断裂伸长率从 18.77% 提升至最大值 35.67%，聚合物材料的塑性得到提升；极限氧指数从 22.8% 提升至 25%，点火时间从 9 s 提升至 69 s，在添加量为 5 wt% 时，总烟释放量从 38.403 m² 降低至 0.806 m²，总热释放量有所升高，从 11.027 kw/m² 提高至 20.537 kw/m²，抑烟性能得到显著提升。

关键词：聚氯乙烯；悬浮聚合；含氮杂环；阻燃性能；抑烟性能

Abstract

Vinyl chloride (VC), as an important industrial monomer, its homopolymer polyvinyl chloride (PVC) is widely used in fields such as electronic packaging, automotive interiors, and communication engineering due to its excellent chemical resistance, processability, and low cost. However, traditional PVC materials also have some inherent drawbacks, such as the release of toxic gases during combustion, high brittleness, and single functionality, which limit their application in high-end fields. Nitrogen-containing heterocyclic monomers usually possess unique chemical properties and functional characteristics. Incorporating nitrogen-containing heterocyclic monomers can enhance the functionality of polymers and meet different application requirements. To expand its performance and application scope, in this thesis, different nitrogen-containing heterocyclic monomers were selected to prepare vinyl chloride copolymers. The main research contents are as follows:

(1) To address the poor thermal stability of PVC materials and the release of toxic gases during combustion, this chapter obtained the copolymer P(VC-VK) of vinyl chloride (VC) and 1-vinyl carbazole (VK) through suspension copolymerization, and studied the thermal performance, flame retardancy, and mechanical properties of the copolymer under different VK addition amounts. The results showed that $T_{5\%}$ increased from 232.9°C of pure PVC to 239.9°C, and T_{maxl} significantly increased from 266.9°C of pure PVC to 295.1°C, demonstrating good thermal stability. Compared with pure PVC, the limiting oxygen index increased from 22.8% to 24%, the ignition time increased from 9 s to 69 s, the total smoke release decreased from 38.403 m² to 8.601 m², and the total heat release decreased from 11.027 kw/m² to 5.534 kw/m², indicating a significant improvement in flame retardancy and smoke suppression. The volume resistivity of P(VC-VK) film increased from 3.263×10¹³ Ω·m of pure PVC film to 6.15×10¹³ Ω·m, further enhancing the insulation performance.

(2) To solve the poor mechanical properties of P(VC-VK) copolymer materials and improve the conductivity of the material while maintaining flame retardancy to broaden its functionality, this chapter obtained the copolymer P(VC-VIM) of vinyl chloride (VC) and 1-vinyl imidazole (VIM) through suspension copolymerization, and studied the thermal performance, flame retardancy, and mechanical properties of the copolymer under different VIM addition amounts. The results showed that $T_{5\%}$ decreased from 232.9°C to 195.7°C, and T_{maxl} decreased from 262.3°C to 225.8°C, indicating a decrease in thermal stability. The tensile strength increased from 41.275 MPa to 92.51 MPa, and the elongation at break decreased from 19.05% to 6.5%, enhancing the rigidity of the polymer material. The limiting oxygen index

increased from 24.5% to 27.1%, the ignition time increased from 16 s to 57 s, the total smoke release decreased from 631.979 m² to 163.913 m², and the total heat release decreased from 11.61 kw/m² to 9.18 kw/m², significantly improving the flame retardancy and smoke suppression. Compared with pure PVC film, the conductivity of P(VC-VIM) film increased from 1.927×10⁻¹⁴ Scm⁻¹ to 5.14×10⁻¹¹ Scm⁻¹, reaching the standard of conductive polymers.

(3) To further improve the smoke suppression performance of P(VC-VIM) polymer, this chapter obtained the copolymer P(VC-VIM-DEVP) of vinyl chloride (VC), 1-vinyl imidazole (VIM), and diethyl vinyl phosphate (DEVP) through suspension copolymerization, and studied the thermal performance, flame retardancy, and mechanical properties of the copolymer under different DEVP addition amounts. It was found that $T_{5\%}$ decreased from 232.9°C to 195.7°C, and T_{max1} decreased from 262.3°C to 215.7°C, indicating a reduction in thermal stability. The tensile strength dropped from 41.465 MPa to 19.524 MPa. When the DEVP addition was 5 wt%, the elongation at break increased from 18.77% to the maximum value of 35.67%, enhancing the plastic deformation capacity of the polymer material. The limiting oxygen index rose from 22.8% to 25%, and the ignition time increased from 9 s to 69 s. When the addition was 5 wt%, the total smoke release decreased from 38.403 m² to 0.806 m², while the total heat release increased from 11.027 kw/m² to 20.537 kw/m², significantly improving the smoke suppression performance.

Key words: Polyvinyl chloride; Suspension polymerization; Nitrogenous heterocyclic ring; Flame retardancy; Smoke suppression performance

目录

摘要	I
Abstract	II
第一章 文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 聚氯乙烯	1
1.2.1 聚氯乙烯性质	1
1.2.2 聚氯乙烯合成方法	2
1.2.3 国内外研究现状	3
1.3 氯乙烯共聚方法	4
1.3.1 接枝共聚	4
1.3.2 嵌段共聚	4
1.3.3 交替共聚	4
1.3.4 无规共聚	5
1.4 氯乙烯共聚树脂研究现状	5
1.4.1 氯乙烯-乙烯酯类共聚物	5
1.4.2 氯乙烯-丙烯酸酯类共聚物	6
1.4.3 氯乙烯-乙烯基醚类共聚物	6
1.4.4 氯乙烯-含氮杂环类共聚物	7
1.5 PVC 材料阻燃抑烟性能改性	错误! 未定义书签。
1.5.1 PVC 材料燃烧机理	8
1.5.2 PVC 材料阻燃抑烟机理	9
1.5.3 PVC 材料阻燃抑烟方法	10
1.5.3.1 添加型阻燃剂	10
1.5.3.2 表面涂层阻燃处理	11
1.5.3.3 反应型阻燃改性	12
1.6 PVC 材料多功能改性	8
1.6.1 PVC 材料绝缘机理	13
1.6.2 PVC 材料导电机理	13
1.7 选题依据及研究内容	13
1.7.1 选题依据	13

1.7.2 研究内容	14
第二章 实验部分	16
2.1 实验试剂	16
2.2 实验仪器	17
2.3 测试与分析	17
2.3.1 凝胶渗透色谱测试 (GPC)	17
2.3.2 核磁共振测试 ($^1\text{H-NMR}$)	18
2.3.3 傅利叶红外光谱 (FT-IR)	18
2.3.4 差示扫描量热仪测试 (DSC)	18
2.3.5 热失重法 (TG)	18
2.3.6 体积电阻率测试	18
2.3.7 力学性能测试	19
2.3.8 极限氧指数 (LOI) 测试	19
2.3.9 锥形量热仪测试 (CCT)	19
2.3.10 激光粒度分布仪测试	19
2.3.11 刚果红试验分析测试	19
2.3.12 吸油率测试	20
2.3.13 表观密度测试	20
第三章 P (VC-VK) 共聚物的制备及性能表征	21
3.1 引言	21
3.2 实验部分	22
3.2.1 P(VC-VK)树脂的制备	22
3.2.2 P(VC-VK)树脂的纯化	22
3.2.3 PVC 和 P(VC-VK)膜的制备	22
3.3 结果讨论	23
3.3.1 P(VC-VK)的结构表征	23
3.3.1.1 P(VC-VK)的红外光谱	23
3.3.1.2 P(VC-VK)的核磁共振氢谱	24
3.3.1.3 聚合物分子量的测定	24
3.3.1.4 聚合物颗粒特性	25
3.3.2 P(VC-VK)的性能表征	27
3.3.2.1 P(VC-VK)的热稳定性	27
3.3.2.2 P(VC-VK)的玻璃化转变温度	28
3.3.2.3 P(VC-VK)膜的力学性能	28

3.3.2.4 P(VC-VK)的极限氧指数	29
3.3.2.5 P(VC-VK)的烟释放量	30
3.3.2.6 P(VC-VK)的电阻率	31
3.1 本章小结	31
第四章 P(VC-VIM)共聚物的制备及性能表征	33
4.1 引言	33
4.2 实验部分	34
4.2.1 P(VC-VIM)树脂的制备	34
4.2.2 P(VC-VIM)树脂的纯化	34
4.2.3 PVC 和 P(VC-VIM)试片的制备	34
4.2.4 PVC 和 P(VC-VIM)膜的制备	34
4.2.5 PVC 和 P(VC-VIM)膜的离子交换	35
4.3 结果讨论	35
4.3.1 P(VC-VIM)的结构表征	35
4.3.1.1 P(VC-VIM)的红外光谱	35
4.3.1.2 P(VC-VIM)的核磁共振氢谱	36
4.3.1.3 聚合物分子量的测定	36
4.3.1.4 聚合物颗粒特性	37
4.3.2 P(VC-VIM)的性能表征	38
4.3.2.1 P(VC-VIM)的热稳定性	38
4.3.2.2 P(VC-VIM)的玻璃化转变温度	40
4.3.2.3 P(VC-VIM)膜的力学性能	40
4.3.2.4 P(VC-VIM)的极限氧指数	41
4.3.2.5 P(VC-VIM)的烟释放量	42
4.3.2.6 P(VC-VIM)的电导率	43
4.4 本章小结	44
第五章 P(VC-VIM-DEVP)共聚物的制备及性能表征	45
5.1 引言	45
5.2 实验部分	46
5.2.1 P(VC-VIM-DEVP)树脂的制备	46
5.2.2 P(VC-VIM-DEVP)树脂的纯化	46
5.2.3 PVC 和 P(VC-VIM-DEVP)膜的制备	46
5.3 结果讨论	47
5.3.1 P(VC-VIM-DEVP)的结构表征	47

5.3.1.1 P(VC-VIM-DEVP)的红外光谱	47
5.3.1.2 P(VC-VIM-DEVP)的核磁共振氢谱	48
5.3.1.3 聚合物分子量的测定	49
5.3.1.4 聚合物颗粒特性	50
5.3.2 P(VC-VIM-DEVP)的性能表征	50
5.3.2.1 P(VC-VIM-DEVP)的热稳定性	50
5.3.2.2 P(VC-VIM-DEVP)的玻璃化转变温度	53
5.3.2.3 P(VC-VIM-DEVP)膜的力学性能	53
5.3.2.4 P(VC-VIM-DEVP)的极限氧指数	54
5.3.2.5 P(VC-VIM-DEVP)的烟释放量	55
5.3.2.6 P(VC-VIM-DEVP)的电导率	56
5.4 本章小结	57
第六章 总结	58

第一章 文献综述

1.1 引言

氯乙烯（Vinyl Chloride）作为全球第三大乙烯基单体，其均聚物聚氯乙烯（PVC）产业已形成万亿级市场规模。据国际塑料协会统计，2023 年全球 PVC 产能突破 6500 万吨，我国以占比超 40% 的产能位居全球首位，消费量年均增速达 6.2%，广泛应用于建筑管材、电线电缆、医用器械及汽车内饰等领域^[1-3]。然而，传统聚氯乙烯材料也存在一些固有缺陷，如热稳定性较差、脆性较高、功能单一等，限制了其在高端领域的应用。为拓展其性能和应用范围，对于氯乙烯专用树脂的研发一直以来都是备受国家关注的一个热门课题^[4]。

PVC 分子链中高达 56.8% 的氯含量赋予其本质阻燃性，但增塑剂引入导致软质 PVC 氧指数骤降，且燃烧时释放的 HCl 气体浓度可达 300~500 ppm，伴随二噁英等剧毒物质生成，其烟密度（Ds）超过 600，远超安全标准。这种“阻燃性悖论”造成 PVC 在火灾中的实际危险性显著提升，使得行业向功能化、高性能化转型。因此，提升 PVC 的阻燃性和抑制烟释放量（简称“阻燃抑烟”），成为了高性能化和功能化研究的关键方向，也是社会发展的迫切需求。

1.2 聚氯乙烯

1.2.1 聚氯乙烯性质

聚氯乙烯（Poly vinyl Chloride）是一种加聚反应形成的线性高分子材料，由氯乙烯单体自由基聚合而成，外观上是一种白色或淡黄色粉末，无臭无味。硬质 PVC 的密度约为 1.38~1.45 g/cm³，软质 PVC 因增塑剂含量不同，密度略低（1.16~1.35 g/cm³）。表观密度为 0.4~0.65 g/cm³，颗粒的粒径与生产方法有关，一般悬浮法得到的 PVC 颗粒大小为 60~180 μm^[5]。分子结构式如图 1-1 所示。

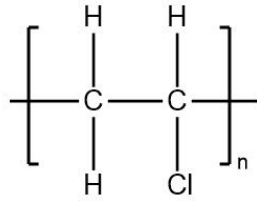


图 1-1 PVC 分子结构式，其中 n 表示聚合度

Figure 1-1 PVC molecular structure formula, where n represents the degree of polymerization

PVC 的分子量范围较广，分子量在 40000 g/mol~150000 g/mol，分子量分布 (PDI) 约为 2~3。分子量越高，材料的机械强度越大，但加工性能下降。氯原子直接连接在主链碳原子上，赋予 PVC 极性。PVC 具有优异的耐化学腐蚀性、电绝缘性、高阻燃性等，同时其机械性能可调，硬质 PVC 强度高，软质 PVC 柔韧性好，再加上成本低，原料来源广泛。被广泛应用在建筑、交通、汽车工业、医疗器材等领域^[6,7]。然而，传统聚氯乙烯材料也存在一些致命缺点，如热稳定性差、脆性较高，燃烧时会释放有毒气体。PVC 材料耐候性差，在紫外线照射下发生光氧化反应，导致分子链断裂和性能下降。热稳定性差，加工过程中易分解，需添加热稳定剂（如铅盐、有机锡）改善加工性能。不加增塑剂的 PVC 的缺口冲击强度极低，仅有 1~3 KJ/m²，而添加增塑剂的软质 PVC 会发生迁移导致软质 PVC 性能下降^[8]。同时 PVC 材料虽然具有高阻燃性，但其燃烧时会释放有毒气体（如 HCl、二噁英等），严重威胁火灾环境下的生命安全，限制了其在高端领域的应用^[9,10]。

1.2.2 聚氯乙烯合成方法

聚氯乙烯作为典型的热塑性高分子材料，其工业化生产主要依托自由基聚合实现。具体分为悬浮聚合法、微悬浮聚合法、乳液聚合法、本体聚合法和溶液聚合法^[11]。目前工业生产中悬浮共聚法占据主导地位，约占总生产量的 80%，剩下两种主要方法为乳液聚合法和本体聚合法，各占生产量的 10%^[12-14]。微悬浮聚合法常常用于聚氯乙烯糊树脂的合成。在工业生产中溶液聚合法仅适用于直接使用聚合物溶液的场所，如涂料、胶黏剂等。

在工业上使用的最早的氯乙烯聚合方法是本体聚合方法^[15]。本体聚合是指只加入少量引发剂后，单体直接在热、光条件下进行聚合的方法，由于聚合过程中没有溶剂的干扰，因此聚合物的纯度高，杂质少。但是由于聚合过程中热量难挥发，容易发生“爆聚”现象，聚合物形态难以控制，容易形成块状或颗粒状，破坏树脂性能，因此通过本体聚合法制备聚氯乙烯的生产线并没有得到大规模推广^[16]。

乳液聚合方法和微悬浮聚合法目前大多适用于生产 PVC 糊树脂。聚合工艺中, 使用乳化剂并通过机械搅拌的作用, 将单体分散在水中形成乳液体系, 随后通过引发剂引发单体聚合的方法为乳液聚合法。乳液聚合聚合速度快, 分散体系稳定, 但是聚合物分离析出过程繁杂。反应器壁及管道容易堵塞。助剂种类多, 用量大^[17]。乳液聚合过程中, 水溶性引发剂在水相中催化单体形成低聚物, 随后这些低聚物分子通过扩散作用迁移到胶束中引发 VCM 的链增长反应^[18-20]。微悬浮聚合法是传统悬浮聚合的一种衍生方法, 结合了悬浮聚合与乳液聚合的分散机理, 核心目标是制备粒径更小、分布更均匀的聚合物颗粒^[21]。

目前 PVC 树脂应用最广泛合成的方法是悬浮聚合方法^[22]。单体与引发剂的溶液在搅拌的作用下以分散液滴的形式悬浮于水相中聚合的方法称为悬浮聚合法。首先对氯乙烯单体进行加压液化处理, 通过机械搅拌和分散剂的作用使单体均匀分散在水相中形成液滴。然后由油性引发剂引发, 一般选用半衰期为 2~3 h 的偶氮类或过氧化物类作为引发剂。为了避免聚合过程中出现“爆聚”现象和保证聚合物分子量的均匀性, 需要精确地控制反应的温度^[23]。悬浮聚合操作简单, 产品分子量分布稳定, 聚合物分子量分布较窄, 相对分子质量较高等优点, 被广泛应用于 PVC 的生产中。

1.2.3 国内外研究现状

聚氯乙烯的工业化生产始于 20 世纪 30 年代。此后, 随着自由基聚合、悬浮聚合等技术的成熟, PVC 逐渐成为全球重要的通用塑料。

在 20 世纪初期, 全球聚氯乙烯产业开启了功能化改性技术的系统化探索。研究者通过调节 PVC 分子量与表观密度、创新大分子化学反应体系、引入新型改性组分等跨维度技术路径, 系统化开展物理改性与共聚反应的协同研究。进入中期发展阶段, 产业界已突破多项功能型 PVC 制备核心技术, 成功推出耐油、消光、抗辐照等高附加值产品。医疗卫生领域专用 PVC 树脂、高击穿场强电绝缘材料以及耐高温、耐候、超高抗冲型工程塑料等品类, 有效满足了航空航天、医疗器械等新兴领域的技术需求, 标志着材料改性技术质的飞跃。

我国 PVC 工业化起步较晚, 较欧美国家晚了近半个世纪。20 世纪 80 年代通过引进日本信越化学、欧洲 EVC 公司悬浮法技术, 实现了生产规模从万吨级向十万吨级的跨越。技术路线上形成悬浮法主导、乳液法为辅的格局, 其中糊树脂通过引进日本钟渊化学微悬浮法实现产能突破, 但高端牌号如医用级树脂仍依赖进口^[24]。

在应用领域, PVC 树脂主要用于建材、汽车内饰、包装和电线电缆。近年来, 国内高聚合度树脂在汽车密封条、医用导管等领域的应用逐步增加, 但产品性能与国外仍存在差距^[25]。

1.3 氯乙烯共聚方法

聚氯乙烯共聚物通过引入第二单体构建共聚结构,可调控分子链序列的柔顺性与分子间作用力。共聚物的结构设计决定材料宏观性能。合成方法按照共聚物结构可分为接枝共聚物,嵌段共聚物,交替共聚物和无规共聚物^[26-29]。

1.3.1 接枝共聚

接枝共聚是通过化学反应将单体接枝到聚氯乙烯主链上,形成接枝共聚物。常用的接枝方法包括化学引发剂引发的自由基接枝^[30]、离子化辐射接枝^[31]等。接枝共聚物的性能主要取决于接枝率和接枝链的长度^[32]。接枝第二单体可以显著改善 PVC 的耐热性、机械强度和化学稳定性。但由于其合成复杂,需多步反应,且自由基接枝效率低于 20%、结构不均匀,化学交联导致熔体流变行为复杂,加工窗口窄、成本较高,目前仅停留在实验室规模。

1.3.2 嵌段共聚

嵌段共聚是通过逐步聚合反应,将 VC 单体与其他单体连接成嵌段结构,嵌段共聚物的性能可以通过调节嵌段长度和比例进行精确调控,由于其化学键连接的链段不易分离,力学性能提升较高,兼具高弹性模量的同时也具有更强的韧性,使得其适用于各种苛刻环境^[33]。但嵌段共聚物在高温剪切下链段容易解离,导致重复加工性能差,同时由于合成复杂、设备投资成本高、研究难度大,目前仅停留在实验室规模。

1.3.3 交替共聚

交替共聚是通过控制聚合反应,使 VC 单体与其他单体以交替的方式排列在聚合物链中。这种方法通常需要使用特殊的催化剂或引发剂,以确保单体的交替排列。因其具有均匀的分子结构,通常表现出良好的热稳定性和机械性能^[34]。但由于其合成条件苛刻、单体选择性高,难以实现多种单体的交替共聚、合成成本较高,通常难以实现工业化生产。

1.3.4 无规共聚

无规共聚是通过自由基聚合反应，使 VC 单体与其他单体随机排列在聚合物链中。无规共聚物的合成过程相对简单，通常不需要特殊的催化剂。无规共聚物的性能主要取决于单体的组成和比例，通常具有良好的综合性能，如强度高，透明度高^[35]。此外，无规共聚物的加工性能优良。虽然无规共聚物由于其无定形结构导致拉伸强度下降，其力学强度低于嵌段或交替共聚物。同时在长期使用中可能发生局部相分离。但因其加工性能好，物理性质调节方便，成本低廉而被广泛应用于工业生产中，无规共聚通过一步自由基溶液/悬浮聚合即可完成，反应条件温和。相较接枝/嵌段共聚的活性聚合技术，设备能耗降低 40%以上，适合规模化生产。是 PVC 工业生产中最主要的共聚方法之一^[36,37]。

1.4 氯乙烯共聚树脂研究现状

1.4.1 氯乙烯-乙烯酯类共聚物

氯醋树脂是最早工业化的共聚物之一，与 PVC 糊树脂相比，氯醋糊树脂由于在 PVC 中嵌入了醋酸乙烯酯分子，均聚物中紧密堆积的氯乙烯链段刚性结构遭到了破坏，减弱了分子间的极性，降低了分子间的引力，使其性能发生了变化^[38]。

Ma 等^[39]报道了氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚糊树脂（简称氯醋糊树脂）的合成方法，通过乳液聚合和微悬浮共聚合法合成了两种不同方法生产的氯醋糊树脂，将其和其他 PVC 糊树脂进行对比，研究表明，氯醋糊树脂对比其他 PVC 糊树脂加工性能更佳。

Yan 等^[40]对引入改性剂聚氯乙烯-醋酸乙烯酯（P(VC-VA)）制备的 PVC 凝胶的性能进行了详细研究。将改性 PVC 凝胶（PVAG）与传统凝胶（PVCG）在相对介电常数、机械模量和机电驱动性能方面进行了比较。引入改性剂的聚氯乙烯的相对介电常数测试结果如图 1-2 所示，实验结果表明，P(VC-VA)的引入提高了 PVC 凝胶的介电常数并降低了驱动电场强度。介电常数从 4.77 增加到 7.3。机电驱动性能提高 150%。