

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.022

氰尿酸钙/锌和乙酰丙酮锌复合热稳定剂在PVC中的应用

彭涵, 王宁, 王选伦

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 为克服聚氯乙烯(PVC)在实际加工中热稳定性差的问题,通过沉淀法与溶剂热法合成了氰尿酸锌(Zn-CA)、氰尿酸钙(Ca-CA)和乙酰丙酮锌[Zn(acac)₂],并对合成样品进行表征。分别在Zn-CA和Zn(acac)₂中加入合适的辅助稳定剂、增塑剂和抗氧化剂等助剂,探究单一锌盐作用时对PVC热稳定性能的影响。再引入钙盐,将Ca-CA分别与Zn-CA、Zn(acac)₂进行二元复配,构建钙/锌复配体系,探究它们对PVC热稳定性的协同作用,得到一种高效环保的PVC钙/锌复合热稳定剂。通过热老化烘箱法、刚果红试纸法和转矩流变仪法测试复合热稳定剂对PVC的静、动态热稳定性能的影响。结果表明,Zn-CA、Zn(acac)₂与Ca-CA之间存在协同作用,二元复配后对PVC热稳定性的稳定作用明显高于锌盐单独作用,Ca-CA/Zn(acac)₂复合体系最佳钙/锌质量比为4:1,PVC试样初期白度最佳,热老化过程中颜色能够持续稳定60 min,比纯样热稳定时间提升了0.5倍,刚果红变色时间达到1 861 s,比纯样变色时间延长了4.46倍。该体系通过“Ca²⁺中和HCl抑制自催化、Zn²⁺配位稳定分子链、棒状/层状结构改善分散”的三重协同作用,优化了PVC的热稳定性与加工性,且无铅无镉、成本低廉,有望替代传统钙/锌皂体系应用于PVC加工领域。

关键词: 聚氯乙烯; 氰尿酸锌; 氰尿酸钙; 乙酰丙酮锌; 钙/锌复合热稳定剂

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0171-11

Application of calcium/zinc cyanurate and zinc acetylacetonate composite heat stabilizer in PVC

PENG Han, WANG Ning, WANG Xuanlun

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract : To overcome the problem of poor thermal stability of polyvinyl chloride (PVC) in practical processing, zinc cyanurate (Zn-CA), calcium cyanurate (Ca-CA) and zinc acetylacetonate [Zn(acac)₂] were synthesized by precipitation and solvent-thermal methods, and the synthesized samples were characterized. Zn-CA and Zn(acac)₂ were added with suitable auxiliary stabilizers, plasticizers, and antioxidants, respectively, to explore the effect of the single zinc salt on the thermal stability properties of PVC when acting. Ca-CA was binary compounded with Zn-CA and Zn(acac)₂ to construct the calcium/zinc compound system to investigate their synergistic effects on the thermal stability of PVC, and to obtain a kind of highly efficient and environmentally friendly calcium/zinc composite heat stabilizer for PVC. The static and dynamic thermal stability of the composite heat stabilizer on PVC was tested by the thermal aging oven method, congo red paper method, and torque rheometer method. The results show that there is the synergistic effect between Zn-CA, Zn(acac)₂ and Ca-CA, and the stabilizing effect of the binary compound on the thermal stabilities of PVC is significantly higher than that of the zinc salt alone, and the optimal calcium/zinc ratio of Ca-CA/Zn(acac)₂ composite system is 4:1, and the initial whiteness of PVC samples is optimal, and the color stability during thermal aging is 60 min, which is 0.5 times higher than that of the pure sample, and the color change time of Congo red reaches 1 861 s, which is 4.46 times higher than that of the pure sample. The system optimizes the thermal stability and processability of PVC through the triple synergy of Ca²⁺ neutralization of HCl to inhibit autocatalysis, Zn²⁺ coordination to stabilize the molecular chain, and rod/layer structure to improve the dispersion, and it is lead-free, cadmium-free, and inexpensive, so it is expected to replace the traditional calcium/zinc soap system. It is expected to replace the traditional calcium/zinc soap system in the field of PVC processing.

Keywords : polyvinyl chloride ; zinc cyanurate ; calcium cyanurate ; zinc acetylacetonate ; calcium/zinc composite heat

基金项目: 国家自然科学基金项目(52073237)

通信作者: 王选伦, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料成型加工和改性

收稿日期: 2025-06-25

引用格式: 彭涵, 王宁, 王选伦. 氰尿酸钙/锌和乙酰丙酮锌复合热稳定剂在PVC中的应用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 171-181.

PENG Han, WANG Ning, WANG Xuanlun. Application of calcium/zinc cyanurate and zinc acetylacetonate composite heat stabilizer in PVC [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 171-181.

stabilizer

聚氯乙烯(PVC)作为一种重要的通用塑料,具有良好的化学稳定性、耐腐蚀性、加工性和可回收性^[1-2],使其在建筑^[3]、医疗^[4]、电子电气^[5]及包装^[6]等多个领域中得到广泛应用。尽管PVC具有多项优良的性能,但其热稳定性差的缺点仍是制约其加工与应用的主要问题^[7]。PVC分子链中的氯原子相对不稳定,100℃时PVC开始降解,130℃时这一过程加速,HCl气体的释放进一步加剧热降解反应,尤其在160℃至200℃的常见加工温度下,PVC显著降解,导致材料从白色变为黄色、红色、褐色甚至黑色,性能显著下降^[8-9]。

添加热稳定剂是PVC加工过程中抑制PVC降解的核心措施^[10-11],热稳定剂能够抑制HCl的释放或者与HCl反应,阻断其自催化作用^[12-13],从而提高热稳定性。金属皂类稳定剂通过金属离子与PVC分子链中不稳定氯原子配位或中和降解产生的HCl,是目前PVC最主流的热稳定剂类型之一^[14-15]。然而,传统单一金属皂(如硬脂酸钙)初期稳定性不足,需要搭配其他金属皂复配使用。

因此,笔者选择 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 作为金属皂类热稳定剂的核心金属离子, Ca^{2+} 碱性强,可高效中和HCl以保障长期稳定性,且成本低廉; Zn^{2+} Lewis酸性强,能优先与不稳定氯原子配位,可改善初期白度,二者协同可缓解“锌烧”并兼顾初期与长期性能^[16]。同时,传统钙/锌复合稳定剂多采用脂肪酸类配体(如硬脂酸钙/锌),而笔者选用氰尿酸(CA)和乙酰丙酮(acac)两种新型配体,其中CA配体含三嗪环结构,与 Ca^{2+}/Zn^{2+} 形成的配位键稳定性更高,能更高效中和HCl;acac配体的 β -二酮结构可通过螯合作用稳定 Zn^{2+} ,延缓“锌烧”效应^[17-18]。笔者首先分别合成辅助PVC热稳定剂氰尿酸锌(Zn-CA)、氰尿酸钙(Ca-CA)以及乙酰丙酮锌 $[Zn(acac)_2]$,探究单一锌盐不同添加量对PVC热稳定性性能的影响,通过复配优化,将辅助性钙盐与锌盐进行二元复配,探究钙/锌复合体系的不同钙/锌质量比对PVC热稳定性性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG-5,四川省金路树脂有限公司;
CA:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;
氧化锌:分析纯,丹东康宁药业有限公司;
氢氧化钙:分析纯,重庆川东化工有限公司;

acac:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):日化级,广州穗欣化工有限公司;

活性碳酸钙:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

硬脂酸锌:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

硬脂酸钙:分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司;

聚乙烯蜡:TS-5204,山东优索化工科技有限公司;

霍尼韦尔蜡粉:RL915,广州金扬化工科技有限公司;

氧化聚乙烯蜡:3316,青岛赛诺化工有限公司;

季戊四醇硬脂酸酯(PETS)、环氧大豆油:山东优索化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

恒温加热磁力搅拌器:LC-OB-3L,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

循环水真空泵:SHZ-D(Ⅲ),上海力辰邦西仪器科技有限公司;

双辊开炼机:RL-6175-A,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:BPG-9070A,上海一恒科学仪器有限公司;

转矩流变仪:RM-200C,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRAffinity-1S,株式会社岛津制作所;

X射线衍射(XRD)仪:PANalytical Series 2,美国思百吉仪器系统有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):GSM-6460LV,日本电子株式会社;

热重(TG)分析仪:Q20,美国TA公司。

1.3 试样制备

1.3.1 Ca-CA/Zn-CA的制备

参考胡程程等^[19]制备Ca-CA/Zn-CA的方法,具体操作如下:称取5.16 g CA溶于100 mL去离子水中,搅拌并加热至95℃,待CA完全溶解后,在持续搅拌下分多次加入4.44 g氧化钙或1.63 g氧化锌,于95℃条件下回流反应4 h。反应结束后,将产物冷却至室温,分别用去离子水和乙醇各洗涤三次,抽滤后置于60℃烘箱中烘干12 h,最后经粉碎处理,得到Ca-CA/Zn-CA。

1.3.2 $Zn(acac)_2$ 的制备

取49 g acac,搅拌并缓慢加热至120℃,在剧烈

搅拌过程中分多次加入18 g氧化锌,初加入时底部会迅速结块变硬,随着反应的进行,反应产物会逐渐溶解变成流动态,加入约0.676 7 g去离子水作为反应催化剂,在120 °C下搅拌反应40 min,将反应后的产物用乙醇洗涤三次,抽滤后放入烘箱60 °C烘干24 h,粉碎后得到Zn(acac)₂。

1.3.4 PVC复合样品制备

首先按配方比例称取100份PVC粉、30份DOP和15份活性碳酸钙,将它们放入高速混合机中共混15 min,使PVC增塑,出料后放入80 °C烘箱中干燥3 h,以去除物料表面的水分;然后分别称取不同质量份Ca-CA、Zn-CA、Zn(acac)₂和各种热稳定剂助剂(硬脂酸锌、硬脂酸钙、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、霍尼韦尔蜡粉、PETS和环氧大豆油)混合均匀组成热稳定剂。按PVC 100份、热稳定剂3份的质量放入粉碎机中搅拌5 min,使其混合均匀,得到添加钙/锌复合热稳定剂PVC粉末试样。

将双辊开炼机升温至165 °C,待开炼机温度稳定后,将上述混合均匀的PVC粉末试样放入仪器中混炼5 min,使其混炼均匀,取出PVC片材,将其夹在厚度为1 mm,长宽均为22 cm的正方形模具中,放入平板硫化机中模压成型。平板硫化机上下模板温度均为170 °C,预压1 min,压力为10 MPa,压片2 min,将模具移入冷却模板待其冷却后取出样品,得到PVC片材,以用于之后的热稳定测试。

1.4 测试与表征

(1) FTIR分析。

使用FTIR仪对样品进行FTIR分析,波数在400~4 000 cm⁻¹内,制样方法为溴化钾压片法。

(2) XRD分析。

使用XRD仪对样品的晶体结构进行分析,靶材选用Cu靶K α 射线,扫描电压为40 kV,扫描电流为40 mA,扫描角度为5°~65°,以2°/min的速度扫描样品。

(3) TG分析。

取3~5 g样品进行测试,在氮气氛围下,以10 °C/min从室温升温至800 °C,以观测样品的热分解情况。

(4) SEM观察。

使用SEM观察样品的形貌。将试样分散于无水乙醇中,超声15 min,使其在乙醇中分散均匀,将其滴在载玻片上然后待乙醇挥发后,对表面进行喷

金处理,将喷金后样品置于电子显微镜中观察样品表面形貌。

(5)热老化烘箱测试。

依据GB/T 9349-2002B进行测试,将PVC片材裁剪成15 mm×15 mm的正方形小块,设置烘箱的温度为180 °C。记录不同时间下试样的颜色变化。

(6)刚果红测试。

依据GB/T 2917.1-2002进行测试,将PVC片材裁剪成2 mm×2 mm的正方形小块加入玻璃试管中,让物料在试管中有50 mm,记录玻璃管顶端刚果红试纸由蓝变红的时间。

(7)加工流变性测试。

采用转矩流变仪的混炼平台进行加工流变测试,将混炼器温度设置为180 °C,转子转速设置为35 r/min,将PVC粉末试样称取50 g,将其加入到混炼室中,混炼12 min,待混炼结束后得到转矩-时间曲线。

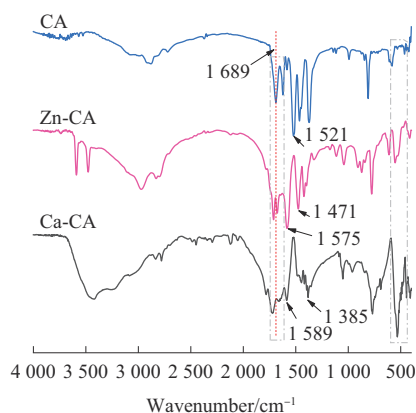
2 结果与讨论

2.1 Ca-CA和Zn-CA的结构表征和微观表面分析

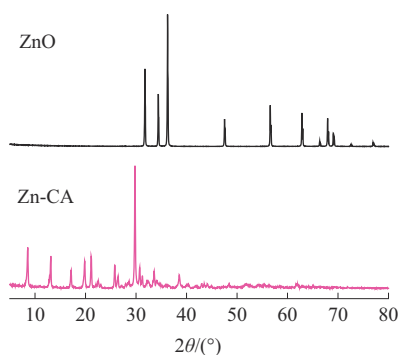
图1为Ca-CA和Zn-CA的FTR和XRD谱图。由图1a可见,CA分子中1 689 cm⁻¹处的C=O伸缩振动峰在Zn-CA与Ca-CA中发生位移并分裂为COO⁻的对称和反对称振动峰(Zn-CA: 1 471/1 575 cm⁻¹; Ca-CA: 1 385/1 589 cm⁻¹),证实羧基团脱质子并与金属离子配位。Zn²⁺配位作用导致COO⁻振动峰位更高且金属-氧键振动峰更尖锐。CA曲线中1 521 cm⁻¹的吸收峰归属于三嗪环骨架的C—N键伸缩振动,400~600 cm⁻¹区域的吸收峰产生于Zn—O或Ca—O伸缩振动,进一步证明了金属盐结构的形成。

图1b和图1c的XRD图谱表明,Zn-CA在2 θ =8.79°,13.22°及29.72°等位置出现特征衍射峰,与标准卡片匹配;图1c中Ca-CA的最高的特征衍射峰出现在2 θ =27.33°的位置,其次是26.05°和22.97°,最高的衍射峰对应氰尿酸钙的主晶面(110),这些峰的位置与标准PDF卡片的特征衍射峰一致。以上分析结果充分表明目标产物的成功合成。

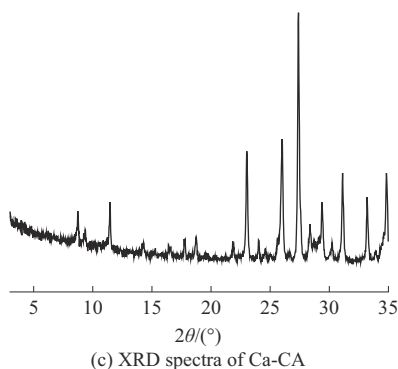
图2和图3分别是Ca-CA和Zn-CA的TG和DTG曲线,分析表明,Zn-CA和Ca-CA的热分解均呈现三阶段特征。Zn-CA的第一阶段在250~400 °C,失重45.78%,对应DTG曲线显示这是热分解的主要阶段,此阶段主要是Zn-CA发生热分解,释放出CO₂,N₂等气体,其分解温度显著高于PVC



(a) FTIR spectra of CA, Zn-CA and Ca-CA



(b) XRD spectra of Zn-CA



(c) XRD spectra of Ca-CA

图1 Ca-CA和Zn-CA的FTIR和XRD谱图

Fig. 1 FTIR and XRD spectra of Ca-CA and Zn-CA

加工温度(160~200 °C),证实其热稳定剂功能;第二阶段是400~500 °C,失重6.38%,第三阶段是500~600 °C,失重18.59%,形成稳定残渣ZnO。

Ca-CA的第一阶段是315~540 °C,失重18.42%,源于氰尿酸基团裂解产生NH₃和HCNO;第二阶段是540~680 °C,失重23.49%,此阶段伴随二次分解;第三阶段是680~800 °C,仅失重3.77%,最终生成耐高温CaO残留。两体系高温残留物均为金属氧化物,符合热稳定材料特性。

图4为Ca-CA和Zn-CA的SEM照片,由图4可见,Zn-CA表现为4~5 μm的片状或针状聚集体,其

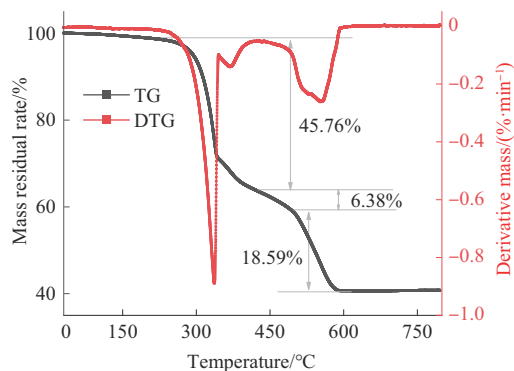


图2 Zn-CA的TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of Zn-CA

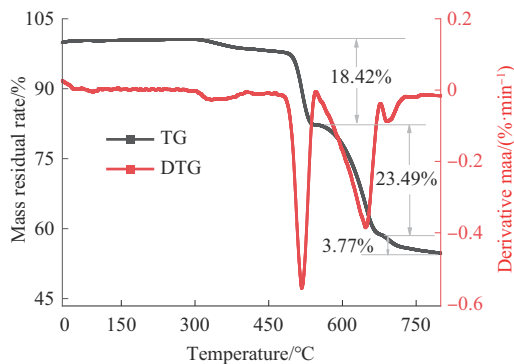
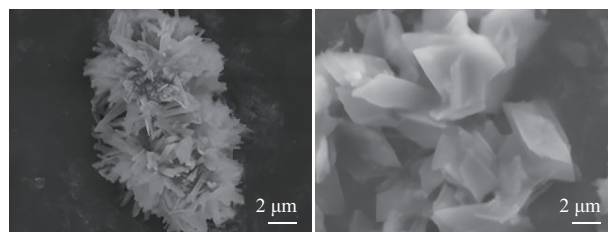


图3 Ca-CA的TG和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of Ca-CA

高比表面积结构可增强HCl吸附能力以提升PVC热稳定效果,但存在分散性受限的缺陷。Ca-CA则呈现3 μm×2 μm的层状结晶薄片,表面光滑且边缘锐利,这种均匀的片状结构利于其在PVC基体中均匀分散,从而更有效地维持高温下的热稳定性能。



(a) Zn-CA

(b) Ca-CA

图4 Ca-CA和Zn-CA的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of Ca-CA and Zn-CA

2.2 Zn(acac)₂的结构表征和微观表面分析

图5为Zn(acac)₂的FTIR和XRD谱图,由图5a可见,对比商用与合成Zn(acac)₂的FTIR谱图,发现其在400~4 000 cm⁻¹范围内特征峰高度吻合,证实其配位结构一致性。合成样品在1 600 cm⁻¹处显示羰基伸缩振动峰,相较于商用样品约5 cm⁻¹的蓝移现象,这源于更完整配位导致的电子云密度重排。2 900~3 000 cm⁻¹区间的C—H振动峰(2 958, 2 873,

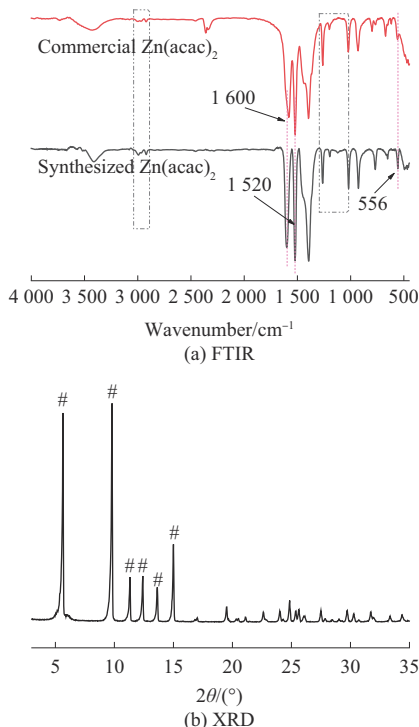


图5 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的FTIR和XRD谱图
Fig. 5 FTIR and XRD spectra of $\text{Zn}(\text{acac})_2$

2 920, 2 850 cm^{-1})及1 520 cm^{-1} 处的C=C共轭振动,证实了乙酰丙酮配体结构的完整性。1 000~1 300 cm^{-1} 多重峰归因于C—O单键与C—O—Zn配位键耦合振动,556 cm^{-1} 处Zn—O特征峰进一步验证配位形成。图5b清晰地揭示了 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的晶体结构特征。XRD谱图显示,该化合物在 $2\theta=5.64^\circ, 9.78^\circ, 11.36^\circ, 12.35^\circ, 13.66^\circ, 15.05^\circ$ 的位置均呈现显著的特征衍射峰,其中位于 9.78° 的(002)晶面衍射峰强度最高,峰形尖锐对称,表明该晶面具有高度有序的晶格排列。 5.64° 和 15.05° 处的次强峰分别对应(001)和(003)晶面,三者的周期性分布验证了层状晶体结构的典型特征。

$\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的TG和DTG曲线如图6所示,其热分解分为四个阶段:初始的质量损失阶段发生在160 $^\circ\text{C}$ 以下,因物理吸附/结晶水脱除导致2.59%质量损失,DTG曲线平缓;主分解阶段在160~280 $^\circ\text{C}$,失重60.92%,220 $^\circ\text{C}$ 处DTG峰值对应配体断裂及氧化反应,释放 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 等挥发性产物;第三阶段在280~320 $^\circ\text{C}$,残留物继续分解为ZnO,失重8.47%,300 $^\circ\text{C}$ 附近DTG肩峰提示多步分解路径;最终高温段在320~800 $^\circ\text{C}$,仅5.02%质量损失,残留ZnO因高熔点特性呈现热稳定性。该分解行为验证了材料的多级热稳定特征。

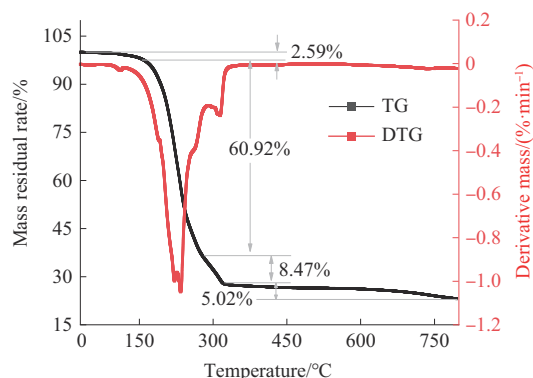


图6 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的TG和DTG曲线
Fig. 6 TG and DTG curves of $\text{Zn}(\text{acac})_2$

图7为 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的SEM照片,由图7可见, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 表面呈现轴向80~90 μm 、横向15 μm 的棒状单晶结构,具有显著各向异性生长特征。晶体表面附着粒径0.5~2 μm 的异相成核次级颗粒,并存在微观凹凸及团聚现象。该规整形貌利于PVC基体中定向排列形成三维互穿网络,通过阻断热降解产物扩散路径及增强界面物理缠结提升复合材料热稳定性。表面次级颗粒虽可强化PVC分子链吸附,但可能诱发应力集中影响力学性能平衡。

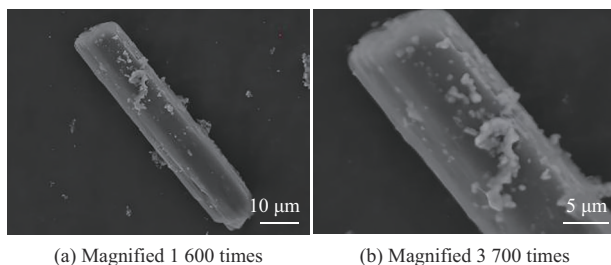


图7 在不同放大倍数下 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的SEM照片

Fig. 7 SEM photos of $\text{Zn}(\text{acac})_2$ at different magnifications

2.3 Ca-CA, Zn-CA, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的热稳定性分析

2.3.1 Zn-CA对PVC热稳定性能的影响

对添加Zn-CA的PVC制品进行烘箱热老化、果红实验和加工流变测试,考察不同含量Zn-CA对PVC制品热稳定性能的影响。表1为添加不同质量份Zn-CA的PVC制品热老化实验结果,发现未添加Zn-CA的PVC样品在热老化30 min后即发生严重颜色劣变:初始阶段白度急剧下降至淡黄色,随后50 min内完全炭化变黑,这一现象证实PVC分子链在热应力作用下发生了剧烈的脱HCl反应,导致共轭双键结构形成并引发材料变色。当引入Zn-CA稳定体系后,材料热降解行为呈现显著改善,在初始30 min内,所有含Zn-CA样品的白度保持率均高于对照组,1.2份的添加量使白度衰减速率降低,热

稳定时间由 30 min 延长至 40 min(提升 33.3%),归因于 Zn^{2+} 与 PVC 分子中不稳定 Cl 的配位作用抑制脱

HCl 链式反应。然而“锌烧”效应导致热稳定达临界时间后样品白度急剧下降,10 min 内完全变黑。

表 1 不同质量份 Zn-CA 对 PVC 制品热稳定性能的影响

Tab. 1 Effect of different quality share of Zn-CA on thermal stability of PVC products

Zn-CA/phr	Thermal aging time/min					
	0	10	20	30	40	50
0						
0.4						
0.8						
1.2						
1.6						
2.0						

同时对 Zn-CA 不同添加量的样品进行刚果红测试,如图 8 所示。由图 8 可见,当 Zn-CA 添加量从 0.4 份逐步增加至 1.2 份时,刚果红试纸的初始变色时间由未添加时的 428 s 逐渐延长,1.2 份的添加量对应的热稳定时间为 1 782 s,较未添加辅助热稳定剂的纯 PVC 样品提升了 3.16 倍,与热老化实验结果存在良好的相关性,验证在 Zn-CA 添加量为 1.2 份时,Zn-CA/PVC 体系热稳定效果达到最佳。

为了进一步验证 Zn-CA 对 PVC 制品热稳定性的影响,对不同 Zn-CA 添加量的 PVC 制品进行加工流变测试,结果如图 9 所示。由图 9 可见,加工初始

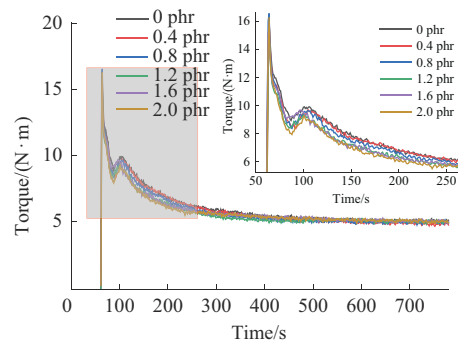


图 9 不同 Zn-CA 质量份的 PVC 样品的转矩-时间曲线

Fig. 9 Torque-time curves of PVC samples with different quality share of Zn-CA

阶段,纯 PVC 最大转矩为 $15.98 \text{ N}\cdot\text{m}$,而 0.8 份 Zn-CA 体系转矩增至 $16.54 \text{ N}\cdot\text{m}$,1.2 份体系则降至 $14.95 \text{ N}\cdot\text{m}$,表明适量 Zn-CA 可降低熔体黏度并提升流动性。在塑化阶段,纯 PVC 需 104 s 完成塑化,添加 1.6 份 Zn-CA 后塑化时间缩短至 96 s,证实 Zn-CA 能通过改善热稳定性加速塑化进程。随着 Zn-CA 添加量递增,平衡转矩呈递减趋势,表明体系熔体流动阻力降低,有利于降低加工能耗及提升生产效率。

2.3.2 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 对 PVC 热稳定性能的影响

对添加 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的 PVC 制品进行烘箱热老化、刚果红实验和加工流变测试,考察不同添加量的 Zn

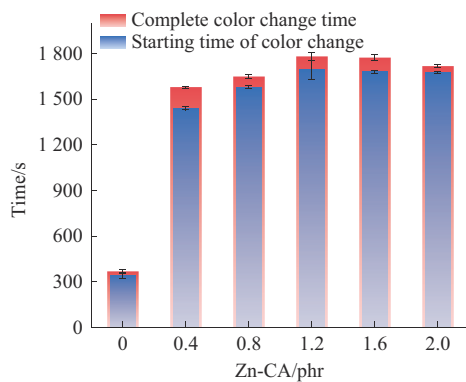


图 8 不同 Zn-CA 质量份的 PVC 样品的刚果红测试结果

Fig. 8 Congo red test results of PVC samples with different quality share of Zn-CA

(acac)₂对PVC制品热稳定性能影响。表2为不同质量份的Zn(acac)₂对PVC制品热稳定性能的影响,由表2可见,未添加Zn(acac)₂稳定剂的PVC样品在180℃热老化30 min后显著变黄并迅速炭化;当Zn(acac)₂添加量为0.5份和0.1份时,虽初期白度有所改善,但热稳定时间未显著延长,仍于30 min后快

速变黑;随着添加量增至0.2份,体系热稳定时间提升至40 min (提升33.3%),归因于Zn²⁺的Lewis酸性位点与β-氯醇结构形成稳定配合物,显著延迟脱HCl反应动力学进程。然而所有含锌体系在达到临界热稳定时间后均发生颜色突变,呈现典型“锌烧”现象,表明过量ZnCl₂积累加速了材料降解。

表2 不同质量份的Zn(acac)₂对PVC制品热稳定性能的影响
Tab. 2 Effect of different quality share of Zn(acac)₂ on thermal stability of PVC products

Zn(acac) ₂ /phr	Thermal stabilization time/min					
	0	10	20	30	40	50
0						
0.05						
0.10						
0.15						
0.20						
0.25						

图10为添加不同质量份Zn(acac)₂的PVC样品的刚果红测试结果,由图10可见,刚果红测试结果也验证了热老化实验的结果。当添加量为0.2份时,体系的热稳定性能最佳,热稳定时间达1 761 s,较纯PVC提升4.16倍。

对不同添加量的Zn(acac)₂/PVC制品进行加工

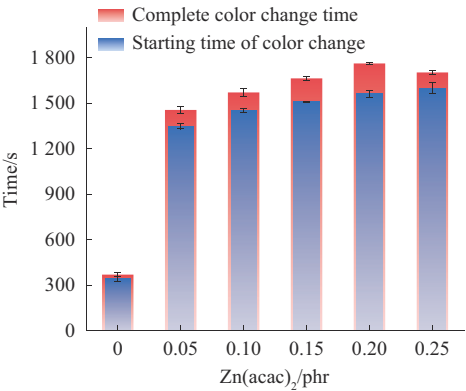


图10 不同质量份Zn(acac)₂的PVC样品的刚果红测试结果
Fig. 10 Congo red test results of PVC samples with different quality share of Zn(acac)₂

流变测试,结果如图11所示。由图11可见,Zn(acac)₂作为辅助热稳定剂可显著改善PVC加工性能。随添加量增加,体系最大转矩由纯样的15.98 N·m逐渐降至0.25份时的10.74 N·m,证实其能有效降低熔体黏度并增强流动性。物料压实阶段,0.2份Zn(acac)₂添加量样品的转矩下降速率最快,表明其加工适应性显著提高。塑化时间由纯PVC的104 s略有缩短至相

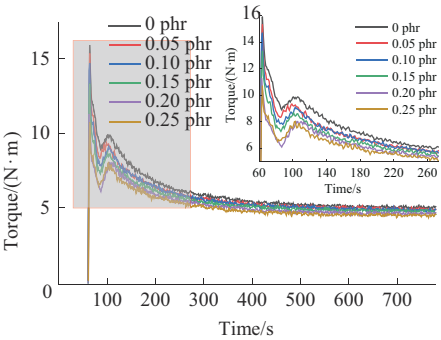


图11 不同Zn(acac)₂质量份的PVC样品的转矩-时间曲线
Fig. 11 Torque-time curves of PVC samples with different quality share of Zn(acac)₂

近范围,提示热稳定性改善。完全熔融后随添加量递增,平衡转矩的持续降低趋势,进一步验证了 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 对 PVC 流动性能的调控作用,较低的平衡扭矩有利于降低加工能耗。综上所述,0.2 份 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 的添加在加工适应性与热稳定性间达到最佳平衡。

2.3.3 Ca-CA/Zn-CA 质量比对 PVC 热稳定性能的影响

表 3 是 Ca-CA/Zn-CA 复合体系的热老化实验结果,表 3 中颜色变化表明,Ca-CA/Zn-CA 复配体系显

著增强了 PVC 的热稳定性,Ca-CA/Zn-CA 质量比为 2:3,3:1 和 3:2 时热稳定时间达 60 min,较纯样提高 1 倍;质量比为 1:3 和 4:1 时热稳定时间则为 50 min,较纯样提升 66.7%。Ca-CA/Zn-CA 质量比为 3:2 的试样初期白度最优,老化过程中色泽和稳定性突出,但体系仍存在“锌烧”现象,表现为热稳定终点后 PVC 迅速由黄转黑。结果证实钙/锌协同效应对延缓初期降解具有决定性作用,而锌组分过量易引发后期急剧氧化变色。

表 3 Ca-CA/Zn-CA 不同质量比对 PVC 制品热稳定性能的影响

Tab. 3 Effect of different mass ratios of Ca-CA/Zn-CA on thermal stability of PVC products

Mass ratios	Thermal aging time/min						
	0	10	20	30	40	50	60
0							
1:3							
2:3							
3:1							
3:2							
4:1							

利用刚果红测试进一步验证,结果如图 12 所示。由图 12 可见,Ca-CA/Zn-CA 质量比为 2:3 和 3:2 时,材料的热稳定时间分别达 1 791 s 和 1 827 s。

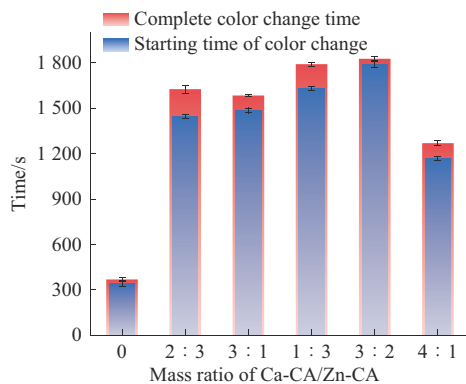


图 12 不同质量比 Ca-CA/Zn-CA 对应 PVC 样品的稳定时间

Fig. 12 Stabilization times of PVC samples corresponding to different mass ratios of Ca-CA/Zn-CA

其中 3:2 质量比的样品虽稳定时间略长,但试纸变色时间显著缩短,表明质量比 2:3 时 PVC 的降解速率更快,易引发“锌烧”现象。

图 13 为 Ca-CA/Zn-CA 复合体系对 PVC 加工流变性能的影响,表 4 为 Ca-CA/Zn-CA 不同质量比的 PVC 加工流变性数据。由图 13 和表 4 可知,当 Ca-CA 和 Zn-CA 的质量比为 1:3 时,体系最大转矩达到最低 $15.84 \text{ N}\cdot\text{m}$,其余配比均高于纯 PVC,表明除该配比外均有利于提升熔体流动性,Ca-CA/Zn-CA 体系中的羧酸根(氰尿酸根)兼具润滑作用,降低了 PVC 熔体的黏度。所有配比样品在压实阶段转矩下降速率均快于纯样,体现出更优的加工适应性,此时稳定剂加速 PVC 熔融,同时抑制熔融过程中的降解。原因是 Zn-CA 的片状结构(推测)可均匀分散于 PVC 基体,与 Ca-CA 形成“物理阻隔”,延缓热量引发的分子链断裂。质量比 2:3 时体系的塑化时间

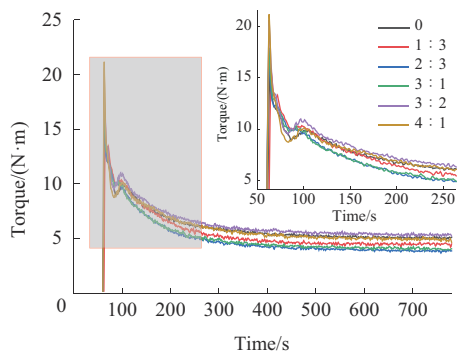


图 13 Ca-CA/Zn-CA不同质量比的PVC的转矩-时间曲线

Fig. 13 Torque-time curves for PVC with different mass ratios of Ca-CA/Zn-CA

表 4 Ca-CA/Zn-CA不同质量比的PVC加工流变性数据

Tab. 4 Rheological data of PVC processing with different mass ratios of Ca-CA/Zn-CA

Mass ratios	Maximum torque/(N·m)	Plasticizing time/s	Equilibrium torque/(N·m)
0	15.98	104	5.05
1:3	15.84	99	4.46
2:3	16.06	90	3.04
3:1	17.93	92	3.97
3:2	20.63	98	4.71
4:1	21.18	102	5.27

缩短至 90 s (纯PVC样品塑化时间为 104 s),预示其热稳定性能可能最优。平衡转矩分析显示,质量比 3:2 时的转矩低于纯样,此时转矩达到最低值 3.04 N·m,表明该比例下 PVC 的熔体流动性最佳,有利

于降低实际加工能耗并提升效率。

2.3.4 Ca-CA/Zn(acac)₂质量比对 PVC 热稳定性能的影响

将前文制备的Ca-CA与Zn(acac)₂进行复配,复合稳定剂的总添加量为PVC质量的1%。对添加Ca-CA/Zn(acac)₂不同质量比的PVC制品进行烘箱热老化、刚果红实验和加工流变测试。

表 5 显示的是利用烘箱变色法测试 Ca-CA/Zn(acac)₂不同质量比对 PVC 热稳定性能的影响结果。由表 5 可见,Ca-CA/Zn(acac)₂复配体系显著改善了 PVC 的热稳定性。Ca-CA 和 Zn-CA 的质量比为 2:3,3:1 及 3:2 时,PVC 制品的热稳定时间达 60 min,较纯样提升 1 倍;1:3 和 4:1 质量比时的热稳定时间则为 50 min,比 PVC 纯样提升了 0.67 倍。颜色变化分析显示,Ca-CA/Zn(acac)₂质量比为 3:1,3:2 及 4:1 时 PVC 样品具有相似的色变轨迹,其中,Ca-CA/Zn(acac)₂质量比为 4:1 时的 PVC 在初期白度保持性最佳,但存在杂质引发表面黑点的现象。并且所有复配体系在达到热稳定时间后均出现快速黄变至黑化的“锌烧”效应。原因是辅助稳定剂对 Zn²⁺的螯合作用达到阈值后,体系由化学吸附主导转为催化降解主导,加速分子链断裂形成生色团,表现为颜色骤变至黑化。

表 5 Ca-CA/Zn(acac)₂不同质量比对 PVC 制品热稳定性能的影响

Tab. 5 Effect of different mass ratios of Ca-CA/Zn(acac)₂ on thermal stability of PVC products

Mass ratios	Thermal aging time/min							
	0	10	20	30	40	50	60	70
0								
1:3								
2:3								
3:1								
3:2								
4:1								

图14为不同Ca-CA/Zn(acac)₂质量比对应PVC样品的稳定时间。由图14的刚果红实验可见,Ca-

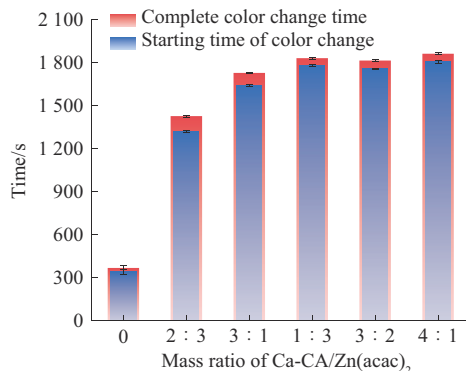


图14 不同质量比Ca-CA/Zn(acac)₂对应PVC样品的稳定时间

Fig. 14 Stabilization times of PVC samples corresponding to different mass ratios of Ca-CA/Zn(acac)₂

CA/Zn(acac)₂复合体系钙/锌比为1:3,3:2和4:1的样品热稳定时间相近且最长,分别为1 831,1 814,1 861 s,与热老化实验测试结果相互印证。

Ca-CA/Zn(acac)₂复配体系对PVC加工流变性能的测试结果如图15所示,表6为Ca-CA/Zn(acac)₂不同质量比的PVC加工流变性能数据。由图15和表6可见,相较于纯PVC,除Ca-CA/Zn(acac)₂的质量比为1:3外,其余配比均降低了熔体峰值转矩,其中Ca-

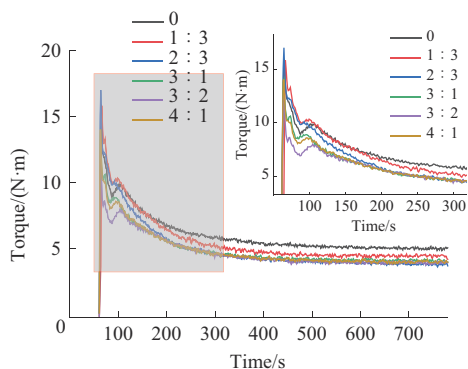


图15 Ca-CA/Zn(acac)₂不同质量比的PVC的转矩-时间曲线

Fig. 15 Torque-time curves for of PVC with different mass ratios of Ca-CA/Zn(acac)₂

表6 Ca-CA/Zn(acac)₂不同质量比的PVC加工流变性能数据

Tab. 6 Rheological data of PVC processing with different mass ratios of Ca-CA/Zn(acac)₂

Mass ratios	Maximum torque/(N·m)	Plasticizing time/s	Equilibrium torque/(N·m)
0	15.98	104	5.05
1:3	15.84	99	4.46
2:3	17.01	94	3.97
3:1	14.03	93	3.97
3:2	12.97	106	3.97
4:1	14.00	100	3.97

CA/Zn(acac)₂质量比为3:2时PVC制品的转矩达到最低值(12.97 N·m)。物料压实阶段转矩下降速率高于纯样,体现出更优的加工适应性。在塑化阶段,质量比3:1时,PVC制品的塑化时间最短,达到93 s,推测其热稳定性能最佳,此时Ca²⁺比例较高,可更高效中和HCl,减少降解产物对分子链的攻击。所有复配体系的平衡转矩均低于纯样,表明添加该体系可提升熔体流动性,有效降低加工能耗并提高效率。其中,CA/Zn(acac)₂质量比为3:2时的PVC制品在塑化阶段出现异常延长时间,Ca²⁺与acac⁻的相互作用(如氢键或静电吸引)增加分子链缠结,导致局部黏度上升,但整体平衡转矩仍低于纯样。

3 结论

合成了Ca-CA,Zn-CA,Zn(acac)₂三种辅助热稳定剂,探究了Zn-CA和Zn(acac)₂单独作为PVC辅助热稳定剂对PVC的热稳定性能影响,再通过二元复配,将Ca-CA分别与Zn-CA和Zn(acac)₂进行复配,节约成本,并通过两者的协同作用达到更高的热稳定时间。

(1)热老化和刚果红实验表明,钙/锌复配体系通过协同效应热稳定性能明显优于单一锌盐体系,在保持热稳定性能的同时还降低了原料成本。Ca-CA/Zn(acac)₂体系的热稳定性略优于Ca-CA/Zn-CA复合体系,Ca-CA/Zn(acac)₂体系中,当复合体系用量为PVC质量的1%且Ca-CA/Zn(acac)₂质量比为4:1时热稳定效果最佳,热稳定时间提升1倍,刚果红变色时间达1 861 s(提升4.46倍)。

(2)加工流变分析表明,Ca-CA/Zn-CA复配体系可缩短PVC塑化时间并提升热稳定性,质量比为3:2时PVC制品的平衡转矩显著降低,利于节能;Ca-CA/Zn(acac)₂体系则赋予PVC更优加工适应性及更低平衡转矩。

参考文献

- [1] MAZHAR S, ALI QARNI A, UL HAQ Y, et al. Promising PVC/MXene based flexible thin film nanocomposites with excellent dielectric, thermal and mechanical properties[J]. Ceramics International, 2020, 46(8):12 593–12 605.
- [2] 耿瑞. 城市排水管道用改性聚乙烯材料性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2025, 54(2):32–34, 73.
GENG Rui. Research on the performance of modified polyvinyl chloride materials for urban drainage pipelines[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2025, 54(2):32–34, 73.
- [3] 王洲杰. PVC木塑模板材料特点及在建筑行业中的应用前景[J].

- 塑料助剂,2024(6):72-74.
- WANG Zhoujie. Characteristics of PVC wood plastic formwork materials and their application prospects in the construction industry[J]. *Plastics Additives*,2024(6):72-74.
- [4] RANJAN N. Chitosan with PVC polymer for biomedical applications: A bibliometric analysis[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023,81:894-898.
- [5] 羊森林,贾德壮,李磊,等.风电叶片夹芯复合材料的结构设计与性能关系[J]. *高分子材料科学与工程*,2024,40(11):119-126.
- YANG Senlin, JIA Dezhuang, LI Lei, et al. Relationship between structural design and performance of sandwich composite materials for wind turbine blades[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*,2024,40(11):119-126.
- [6] HAZER B, KARAHALIOĞLU Z, ASHBY R D. Poly(vinyl chloride) derived food packaging applications with antioxidative and anticancer properties[J]. *ACS Food Science & Technology*, 2023, 3(4):761-771.
- [7] 姚文杰,孙安,孔德忠.聚氯乙烯热稳定剂研究进展[J]. *化工设计通讯*,2021,47(3):75-76.
- YAO Wenjie, SUN An, KONG Dezhong. Research progress of PVC heat stabilizer[J]. *Chemical Engineering Design Communications*,2021,47(3):75-76.
- [8] 章丽丽,刘慧敏,沈鑫宇.抗冲改性聚氯乙烯(PVC-M)给水管材管件中锡的测定与分析[J]. *橡塑技术与装备*,2025,51(5):53-56.
- ZHANG Lili, LIU Huimin, SHEN Xinyu. Determination and analysis of tin in impact modified polyvinyl chloride (PVC-M) water supply pipes and fittings[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*,2025,51(5):53-56.
- [9] 杨笑春,于静,张青.壳聚糖对PVC热稳定性能影响研究[J]. *中国塑料*,2022,36(7):68-73.
- YANG Xiaochun, YU Jing, ZHANG Qing. Effects of chitosan on thermal stability of PVC[J]. *China Plastics*,2022,36(7):68-73.
- [10] 甘尧,刘玉飞,陈伟,等.热稳定剂在聚氯乙烯的应用研究进展[J]. *上海塑料*,2022,50(5):16-23.
- GAN Yao, LIU Yufei, CHEN Wei, et al. Research progress on the application of heat stabilizers in polyvinyl chloride[J]. *Shanghai Plastics*,2022,50(5):16-23.
- [11] YE F, YE Q F, ZHAN H H, et al. Synthesis and study of zinc orotate and its synergistic effect with commercial stabilizers for stabilizing poly(vinyl chloride) [J]. *Polymers*, 2019, 11(2). DOI: 10.3390/polym11020194.
- [12] 杨羽轩,杜桂芳,柳召刚,等.2-氨基烟酸铜铈对PVC热稳定性的影响[J]. *材料导报*,2024,38(7):255-262.
- YANG Yuxuan, DU Guifang, LIU Zhaogang, et al. Effect of lanthanum cerium 2-aminonicotinate acid on thermal stability of PVC[J]. *Materials Reports*,2024,38(7):255-262.
- [13] 袁浩坤,罗德仪,李海燕,等.复合改性水铝钙石的制备及其对PVC的热稳定性能[J]. *塑料*,2023,52(6):11-15.
- YUAN Haokun, LUO Deyi, LI Haiyan, et al. Preparation of composite modified diaspore and its thermal stability to PVC[J]. *Plastics*,2023,52(6):11-15.
- [14] 杨惠娣.聚氯乙烯及其热稳定剂现状与发展趋势[J]. *中国塑料*, 2019,33(4):111-119.
- YANG Huidi. Current situation and development trends of PVC and its stabilizers[J]. *China Plastics*,2019,33(4):111-119.
- [15] 沈钦珍,焦泉. PVC热稳定剂的发展历程与展望式探讨[J]. *橡塑技术与装备*,2024,50(4):11-13.
- SHEN Qinzhen, JIAO Quan. Development history and prospects of PVC heat stabilizers[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*,2024,50(4):11-13.
- [16] BALKÖSE D, GÖKÇEL H İ, GÖKTEPE S E. Synergism of Ca/Zn soaps in poly(vinyl chloride) thermal stability[J]. *European Polymer Journal*,2001,37(6):1 191-1 197.
- [17] WANG M, LI H X, HUANG X L, et al. Zinc maleate and calcium stearate as a complex thermal stabilizer for poly(vinyl chloride) [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*,2014,20(1):1-9.
- [18] 陈明光,曹鸿璋,于晓丽,等.乙酰丙酮铜复合稳定剂对PVC热稳定作用的研究[J]. *稀土*,2019,40(3):89-95.
- CHEN Mingguang, CAO Hongzhang, YU Xiaoli, et al. Study on the thermal stability of PVC by lanthanum acetylacetonate composite stabilizer[J]. *Chinese Rare Earths*,2019,40(3):89-95.
- [19] 胡程程,陈颖,李晓斌,等.氰尿酸钙/锌的制备及其在PVC制品中的应用[J]. *精细化工*,2019,36(2):328-335.
- HU Chengcheng, CHEN Ying, LI Xiaobin, et al. Preparation of calcium/zinc cyanurate and its application in PVC products[J]. *Fine Chemicals*,2019,36(2):328-335.
- [20] 胡程程,刘浩,李晓斌,等. PVC辅助热稳定剂乙酰丙酮锌的制备及性能研究[J]. *安徽化工*,2019,45(1):23-28.
- HU Chengcheng, LIU Hao, LI Xiaobin, et al. Study on preparation and property of zinc acetylacetonate as auxiliary thermal stabilizer for PVC[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2019, 45(1): 23-28.