

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.024

不饱和硬脂酸季戊四醇酯的合成及对 PVDC 热降解影响

葛铁军,王成城

(沈阳化工大学塑料工程研究中心,辽宁省高分子材料工程技术研究中心,沈阳 110142)

摘要:以硬脂酸、季戊四醇为原料采用直接酯化法合成了不饱和硬脂酸季戊四醇酯(UPS),利用傅立叶变换红外光谱仪对其结构进行了表征,并将其作为辅助稳定剂与硬脂酸钙/锌复合加入到聚偏二氯乙烯(PVDC)树脂中,采用刚果红法、热烘箱老化法、热失重分析法考察了 PVDC 样片的静态热稳定变化,采用转矩流变仪测试了 PVDC 的动态热稳定性与流变性能。结果表明:UPS 可以与 Ca-Zn 稳定剂产生协同效应,起到抑制锌烧的作用,提升了 PVDC 的初始分解温度和热稳定性。

关键词:聚偏二氯乙烯树脂;不饱和多元醇酯;钙锌复合稳定剂;合成;热稳定性

中图分类号:TQ325.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)12-0117-04

Synthesis of UPS and Its Influence on Thermal Degradation of PVDC

Ge Tiejun, Wang Chengcheng

(Plastic Engineering Research Center of Shenyang University of Chemical Engineering, Liaoning High Polymer Engineering Technology Research Center, Shenyang 110142, China)

Abstract : The unsaturated pentaerythritol stearate (UPS) was synthesized by direct esterification with stearic acid and pentaerythritol, the structure of which was characterized by the fourier infrared spectrometer, and which was added into polyvinylidene chloride (PVDC) resins as an auxiliary stabilizer and a calcium & zinc stearate. Changes in the static thermal stability of PVDC samples were investigated by the Congo red method, the hot oven aging method and the thermogravimetric analysis method, and the dynamic thermal stability and rheological property of PVDC have been tested by a torque rheometer. It can be concluded that the synergistic effect between UPS and Ca-Zn stabilizer can be available to inhibit the effect of zinc burning and improve thermal decomposition temperature and thermal stability.

Keywords : polyvinylidene chloride resin ; unsaturated polyol ester ; Ca / Zn composite stabilizer ; synthesis ; thermal stability

聚偏二氯乙烯(PVDC)是一种常用高阻隔包装材料,因其结构规整、极性较强、分子间作用力强,对水、氧气、有机溶剂等具有良好阻隔性能。同时其化学稳定性强、韧性高、阻燃性好,因此广泛应用于化工、轻工、包装、化纤、汽车等领域中,几十年来在包装领域中一直处于主导地位^[1]。与聚氯乙烯(PVC)结构类似,PVDC分子链中存在头-尾相连的烯丙基氯或其他不规整链段^[2],导致其在受到热、光、氧气等条件下,分子链中存在的自由基氯可诱导链式降解脱去氯化氢^[3],最终导致产品的外观、性能受到影响从而限制了其使用范围。因此需要在PVDC成型加工中加入热稳定剂来避免其加工成型过程中受热分解。而目前市场上常用重金属类稳定剂或热稳定性能不佳、或透明性差、易析出,且部分助剂在加工过程中所产生挥发物与析出物具有毒性^[4]。因此,研究PVDC的无毒高效热稳定体系对于PVDC的加工应用与再生回收具有重要意义^[5]。

钙锌复合稳定剂由于其价格低廉,无毒环保,

初期着色性好,是目前公认的发展前景最好的一类热稳定剂,但其长期稳定性较差,容易产生“锌烧”现象^[6],影响了产品的外观和性能。在此基础上采用直接酯化法合成了一种不饱和硬脂酸季戊四醇酯(UPS),并将其作为辅助稳定剂与钙锌稳定剂进行复配,通过保留季戊四醇中的活泼羟基来络合氯化锌,从而提升初期与长期热稳定性,并在体系中引入了酯羰基,提高了润滑性与相容性,改善了加工性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDC(VDC-MA共聚)树脂:Saran168,美国DOW化学公司;

季戊四醇、硬脂酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

对甲苯磺酸:分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;

联系人:葛铁军,教授,主要从事高分子材料的加工与改性研究

收稿日期:2017-10-04

环己烷:分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;

钛白粉:金红石型,工业级,新启顺化工产品有限公司;

聚乙烯蜡:A-C6,霍尼韦尔有限公司;

碳酸钙:工业级,郑州华兴化工产品有限公司;

抗氧剂:1010,国药集团化学试剂有限公司;

硬脂酸钙、硬脂酸锌:化学纯,天津大茂化学试剂有限公司;

刚果红试纸:分析纯,上海士锋生物科技有限公司。

1.2 主要设备与仪器

精密增力电动搅拌器:JJ-1型,常州国华电器有限公司;

旋转蒸发器:SY 2000A型,上海亚荣生化仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27型,德国布鲁克光谱仪器有限公司;

双辊塑炼机:SK-160B型,上海橡胶机械厂;

热老化烘箱:QC-605ML型,上海谱展仪器科技有限公司;

转矩流变仪:RM-200C型,哈尔滨哈普电器技术有限责任公司;

综合热分析仪:2050型,美国TA公司。

1.3 试样制备

(1) UPS 的制备。

在装有分水冷凝回流装置、温度计、恒压漏斗的三口烧瓶中加入计量好的硬脂酸与季戊四醇(醇酸物质的量比为1:1),并在恒压漏斗中加入适量环己烷作为带水剂,以对甲苯磺酸为催化剂(添加量为醇质量的1.5%)^[7],于160℃下反应一定时间,以分水器中不再有水生成来判断是否到达反应终点,反应结束后,减压蒸馏以除去残留的水和二甲苯,碱洗、趁热过滤,干燥得白色固体,粉碎、得目标产物。

(2) PVDC 试样制备。

基本配方:PVDC 100份,硬脂酸钙/锌(钙锌比为1:1)3份,碳酸钙6份,钛白粉2份,抗氧剂0.5份,聚乙烯蜡0.5份,UPS为变量。

将PVDC树脂与各种助剂准确称量后置于高速混合机中(为避免PVDC预先受热,温度设置为70℃,搅拌时间5min)混合均匀后,在双辊塑炼机中塑炼、切割、打包5min,调整厚度为1mm左右取出。依据上述步骤制备其余试样。

1.4 测试与表征

FTIR测试:采用FTIR仪对UPS样品进行表征,波数范围400~4000 cm⁻¹。

刚果红测试:依据标准GB/T2917.1-2002进行测试,试样高度为50mm,试纸距试样顶部25mm,油浴锅温度设为180℃。刚果红试纸底部开始变蓝时即为初始分解时间,完全变蓝即为静态热稳定时间。

热烘箱老化法:将试样裁成5cm×5cm左右的样片,平行置于180℃热老化烘箱中,每隔5min后取出拍照并记录颜色变化,直至样片完全变黑。

动态热稳定实验:将PVDC与一定比例的助剂分别加入转矩流变仪中,温度160℃,转数设定为40r/min,混合时间10min后取出,记录扭矩曲线。

热失重(TG)分析:采用TG分析仪在氮气气氛下,将15~20mgPVDC样品以10℃/min的速率由40℃升温至650℃,观察热失重-温度曲线。

2 结果与讨论

2.1 UPS 的 FTIR 分析

图1为合成得到的UPS的FTIR谱图。通过对图1的分析发现,在2850,2919 cm⁻¹处出现两个吸收峰,分别为CH₃—,CH₂—中的C—H键吸收振动峰,在1737 cm⁻¹处出现了酯羰基的特征峰,说明反应中有酯基生成,在3344 cm⁻¹处出现了醇羟基的强吸收峰,1021 cm⁻¹处为醇结构中C—O伸缩振动峰,说明了产物中有活泼羟基的存在;1400 cm⁻¹附近出现了叔丁基的特征伸缩振动峰,证明季戊四醇的特殊树枝状结构未遭到破坏。综合分析,所得产物含有明显的羰基碳氧双键和碳氧单键,说明成功合成了UPS。

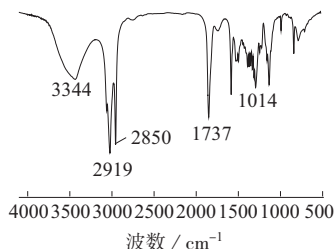


图1 UPS的FTIR谱图

2.2 刚果红实验分析

采用刚果红法在PVDC原料试样的基础上,分别将不同含量的辅助稳定剂和复合稳定剂进行比较,根据初始分解时间和热稳定时间考察单一辅助稳定剂与复合稳定剂对PVDC热降解的影响,影响结果分别见表1和表2。

由表 1 可见, UPS 单独使用时,随着用量的增加, PVDC 初始分解时间逐渐延长,但从初始分解开始到试纸完全变色速度提升不高,这是因为添加单一 UPS 作为稳定剂时,对 PVDC 热降解起到的作用主要以置换分子链中存在的烯丙基氯从而达到抑制共轭双键的生成为主,由于诱导效应,烯丙基氯上的氯原子使得附近相邻原子发生极化,使叔碳原子带有正电荷,同时也使相邻亚甲基上的氢原子带有诱导电荷与氯原子相互吸引,因此氯原子和氢原子很容易发生反应,但 UPS 含有的 C=O 键极性较强,使得 UPS 中羟基上的氢原子很活泼,因此使得 PVDC 分子链中存在的烯丙基氯优先与 UPS 中的羟基发生反应,从而抑制 PVDC 的初期分解^[8],但单独的 UPS 体系中不含有可以吸收分解中释放的氯化氢的基团,随着 UPS 中羟基消耗完全, PVDC 开始分解,同时产生的氯化氢对 PVDC 分解起到了催化作用,因此单独使用 UPS 只可以抑制 PVDC 初期的分解,无法起到持久的热稳定效果。

表 1 不同 UPS 含量时 PVDC 静态热稳定性能

UPS 添加份数 / 份	初始分解时间	静态热稳定时间
0	8 min+42 s	9 min+52 s
0.5	10 min+4 s	11 min+12 s
1	11 min+14 s	13 min+14 s
1.5	13 min+46 s	14 min+42 s
2	14 min+24 s	15 min+14 s

表 2 Ca-Zn 复合稳定剂中 UPS 含量不同 PVDC 静态热稳定性能

复合稳定剂中 UPS 份数 / 份	初始分解时间	静态热稳定时间
0	11 min+34 s	14 min+44 s
0.5	15 min+34 s	20 min+5 s
1	18 min+4 s	22 min+17 s
1.5	21 min+46 s	25 min+51 s
2	23 min+48 s	28 min+33 s
2.5	24 min+4 s	28 min+22 s

由表 1 和表 2 数据可见,与纯 PVDC 的 9 min+52 s 相比, Ca-Zn 稳定剂的加入有效抑制了 PVDC 的受热降解,与 UPS 复配后,随 UPS 用量的增加,体系的初始分解时间与静态热稳定时间进一步延长,且热效果都优于两者分别单独使用。单一使用 Ca-Zn 稳定剂时,初始分解时间和静态热稳定时间分别为 11 min+34 s 和 14 min+44 s,虽然优于纯样 PVDC,但稳定效果不够理想,这是因为硬脂酸锌虽然初期着色性较好,但在使用过程中会产生“锌烧”促进 PVDC 的进一步分解。在 UPS 添加量为 2.5 份,初始分解时间静态热稳定时间达到了 28 min+22 s,远远优于纯料的 9 min+52 s,这说明了 UPS 与 Ca-Zn 稳定剂复配具有良好的协同效应:

UPS / Ca-Zn 复合稳定剂可以抑制 PVDC 分解过程中共轭双键的生成并对其释放的氯化氢有良好的吸收作用。

2.3 热烘箱老化法实验分析

表 3 为热烘箱老化法试样配方。表 4 为 180℃ 下,不同热老化时间时 UPS / Ca-Zn 复合稳定体系试样颜色。

表 3 热烘箱老化法试样配方

试样编号	PVDC	碳酸钙	钛白粉	抗氧剂	聚乙烯蜡	Ca-Zn	UPS
空白	100	6	2	0.5	0.5	0	0
A	100	6	2	0.5	0.5	3	0
B	100	6	2	0.5	0.5	3	0.5
C	100	6	2	0.5	0.5	3	1
D	100	6	2	0.5	0.5	3	1.5
E	100	6	2	0.5	0.5	3	2

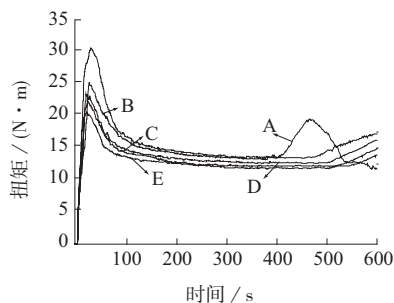
表 4 不同热老化时间时 UPS / Ca-Zn 复合稳定体系试样颜色

编号	热老化时间 / min								
	0	10	20	30	40	50	60	65	70
空白									
A									
B									
C									
D									
E									

由表 4 可以看出,未添加热稳定剂的 PVDC 试样,在烘箱老化实验开始之前就已经有一定的发黄,这说明了纯 PVDC 试样在加工成型过程中由于温度的影响已经存在部分的热分解现象,在 30 min 时已经有明显的分解碳化现象,单独使用 Ca-Zn 稳定剂时, PVDC 试样在 20 min 前无明显变色现象,白度良好,但在 30 min 时突然变黑,说明了 Ca-Zn 稳定剂具有良好的初期稳定性能,但起主要作用的硬脂酸锌会产生“锌烧”现象促进 PVDC 加速降解。而添加了 UPS / Ca-Zn 复合稳定剂后的试样相比单独添加 Ca-Zn 稳定剂的热稳定时间提高了 20, 25, 30 min,且产物不在短时间内出现变黑的现象,表示 UPS 与 Ca-Zn 稳定剂产生了协同作用,证明了“锌烧”现象得到了抑制。

2.4 动态热稳定性分析

图 2 为 UPS 不同含量时 PVDC 流变性能比较。从图 2 和表 5 可以看出,添加了 UPS (含硬脂酸钙 / 锌) 的 PVDC 试样与空白配方相比,熔融扭矩均有减小,平衡扭矩相差不大,说明 UPS 的加入促进



UPS 份数: A—0; B—0.5; C—1; D—1.5; E—2

图2 不同含量 UPS 时 PVDC 流变性能比较

表5 不同含量 UPS 的 PVDC 流变参数比较

试样编号	熔融扭矩 / (N·m)	平衡扭矩 / (N·m)	塑化时间 /s	热稳定时间 /s
A	30.5	13.6	30.5	368
B	25.2	13.2	25.2	426
C	23.3	12	22.8	457
D	22.3	12.5	21.8	479
E	20.6	12.1	20.4	505

了 PVDC 熔体的流动,具有内润滑的作用,同时降低了加工过程中的能耗。随着 UPS 份数的增多,塑化时间逐渐减少,这说明了随着 UPS 中酯基含量的增多,体系相容性得到改善。在热稳定时间上,B,C,D,E 四者的动态热稳定时间都比空白配方有所提高,原因可能是 UPS 中的活泼羟基可以络合 Ca-Zn 体系中起主要稳定作用的氯化锌,形成如下络合物起到阻止锌烧的效果^[8]:

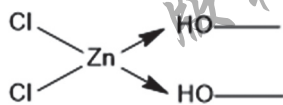


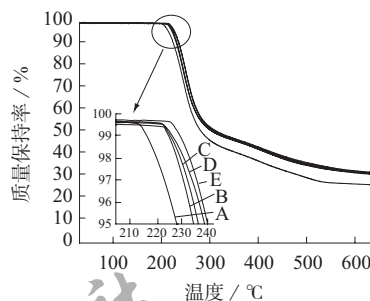
图3 络合物阻止锌烧效果图

其中 B 较 C, D, E 热稳定时间提升不高,可能是 UPS 添加量小,体系中存在的活泼羟基数量也相对较少,因此热稳定效果有限, D 和 E 最优,动态热稳定时间分别达到了 479 s 和 505 s,考虑经济因素,在 Ca-Zn 主稳定剂添加量为 3 份时, UPS 添加量不宜超过 2 份。

2.5 TG 分析

图 4 为不同含量 UPS 时 PVDC 试样 TG 曲线。表 6 为不同含量 UPS 时 PVDC 试样 TG 参数。结合图 4 和表 6 可以看出, PVDC 的分解主要分为两个阶段, 190~300℃ 为第一阶段, 质量损失曲线急剧下降, 这一阶段主要为 PVDC 脱氯化氢反应的发生及共轭双键的生成过程, 在该阶段初始分解温度可以表明第一阶段 PVDC 的热稳定性能; 第二阶段为 300~500℃, 在这一温度区间, 质量损失曲线趋于平缓, 该阶段 PVDC 脱氯化氢速率减慢, 分子链受高

温的影响发生了断裂、交联, 形成了小分子物质。由图 4 可以看出, 添加了 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 的 UPS 辅助稳定剂的 PVDC 试样对应的初始分解温度 (T_{onset}) 和最大热分解温度相比纯 PVDC 试样都有所提高, 随着 UPS 用量的增加, 氯化氢的脱出越困难, 质量损失越小, 样品热稳定性能越好; 结合表 6 中的失重 50% 的温度 ($T_{50\%}$) 逐渐提升说明 UPS 的加入提高了 Ca-Zn 体系的热稳定性能。



UPS 份数: A—0; B—0.5; C—1; D—1.5; E—2

图4 不同含量 UPS 时 PVDC 试样 TG 曲线

表6 不同含量 UPS 时 PVDC 试样热重参数

试样编号	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$
A	206.85	291.8
B	218.81	318
C	218.84	318.2
D	219.66	321.8
E	222.35	327.6

3 结论

(1) UPS 中含有的活泼羟基可以置换 PVDC 分子链中的不稳定烯丙基氯原子, 阻止共轭双键的生成, 但无法吸收 PVDC 分解过程中释放的氯化氢, 因此 UPS 单独使用时热稳定性能较差。

(2) 在 PVDC 中加入 UPS 可以有效地阻止 Ca-Zn 稳定剂的“锌烧”现象, 延缓了 PVDC 分解初期变色现象, 动态和静态稳定性能都得到提高, 同时 UPS 中含有的酯基提高了助剂与 PVDC 树脂间的相容性, 改善了加工性能。

参考文献

- [1] 李玉芳, 李明. 聚偏氯乙烯树脂的生产应用及发展前景 (上) [J]. 上海化工, 2009, 34(6): 37-39.
Li Yufang, Li Ming. Production, Application and development prospect of poly (vinylidene chloride) resin (Part I) [J]. Shanghai Chemical Industry, 2009, 34(6): 37-39.
- [2] 袁助, 黄志明, 单国荣, 等. 偏氯乙烯-氯乙烯悬浮共聚物的结晶与熔融性能 [J]. 高分子学报, 2003, (2): 216-220.
Yuan Zhu, Huang Zhiming, Shan Guorong, et al. Crystalline and melting properties of vinylidene chloride-vinyl chloride copolymers [J]. Acta Polymerica Sinica, 2003, (2): 216-220.

(下转第 125 页)

参考文献

- [1] 王皓,等. 高科技纤维与应用,2015,40(1):19-23.
Wang Hao, et al. Hi-Tech Fiber & Application, 2015, 40(1):19-23.
- [2] Li Suiyi, et al. Materials Letters, 2014, 134(134):99-102.
- [3] 黄安平,等. 高分子通报,2012(4):127-132.
Huang Anping, et al. Polymer Bulletin, 2012(4):127-132.
- [4] 司庆宗,等. 中国组织工程研究,2013(3):496-500.
Si Qingzong, et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2013(3):496-500.
- [5] 佟刚,等. 中华医学杂志,2015,95(21):1 695-1 697.
Tong Gang, et al. National Medical Journal of China, 2015, 95(21):1 695-1 697.
- [6] Wang Qiufeng, et al. Tribology International, 2016, 93:390-398.
- [7] Chang Boon Peng, et al. Tribology International, 2015, 88:252-262.
- [8] Sharma S, et al. Wear, 2015, 332-333:863-871.
- [9] 牛永平,等. 润滑与密封,2010,35(2):11-14.
Niu Yongping, et al. Lubrication Engineering, 2010, 35(2):11-14.
- [10] Golchin A, et al. Tribology International, 2015, 95:156-161.
- [11] 何剑雄,等. 润滑与密封,2011,36(7):75-78.
He Jianxiong, et al. Lubrication Engineering, 2011, 36(7):75-78.
- [12] Wang Qinglian, et al. Journal of Bionic Engineering, 2009, 6(4):378-386.
- [13] Xiong Dangsheng, et al. Applied Surface Science, 2014, 298:56-61.
- [14] Deng Yangling, et al. Materials Science & Engineering C, 2013, 33(3):1 339-1 343.
- [15] Deng Yaling, et al. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2013, 24(9):2 085-2 091.
- [16] 李东亮,等. 塑料工业,2015,43(4):15-18.
Li Dongliang, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(4):15-18.
- [17] 王娜. γ 射线辐照超高分子量聚乙烯的结构和摩擦磨损性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2005.
Wang Na. Study on the structure and frictional wear properties of UHMWPE by γ -ray irradiation[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005.
- [18] 吴高峰,等. 润滑与密封,2010,35(11):53-57.
Wu Gaofeng, et al. Lubrication Engineering, 2010, 35(11):53-57.
- [19] Lei Xiong, et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 9(9):73-82.
- [20] Huang Yangfei, et al. Polymer, 2016, 90:222-231.
- [21] 黄传辉,等. 徐州工程学院学报:自然科学版,2010,25(3):1-6.
Huang Chuanhui, et al. Journal of Xuzhou Institute of Technology: Natural Sciences Edition, 2010, 25(3):1-6.
- [22] Shi Xingling, et al. Applied Surface Science, 2009, 255(19):8 246-8 251.
- [23] He Fengfei, et al. Applied Surface Science, 2016, 364:280-287.
- [24] Puértolas J A, et al. Wear, 2010, 269:458-465.
- [25] 李众利,等. 摩擦学学报,2008,28(5):433-437.
Li Zhongli, et al. Tribology, 2008, 28(5):433-437.
- [26] 贺凤飞. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的非晶碳基涂层改性及其摩擦学性能[D]. 杭州:浙江大学,2016.
He Fengfei. Surface modification of UHMWPE with a-C based film and its frictional properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [27] 宋宁,等. 工程塑料应用,2016,44(2):129-133.
Song Ning, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):129-133.
- [28] Li Wu. Journal of Dispersion Science & Technology, 2011, 32(5):680-685.
- [29] 王庆良,等. 中国矿业大学学报,2010,39(6):918-923.
Wang Qingliang, et al. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(6):918-923.

(上接第120页)

- [3] Tar-Hwa Hsieh, Ko-Shan Ho. Thermal dehydrochlorination of poly(vinylidene chloride)[J]. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(13):2 035-2 044.
- [4] 李永华,陈嗣强. 铅盐类稳定剂的毒性及环境影响[J]. 塑料助剂, 1999 (4):23-25.
Li Yonghua, Chen Sisao. The toxicity and environmental impact of the lead salt stabilizer[J]. Plastics Additives, 1999(4):23-25.
- [5] 张华集,沈永鑫,张雯,等. 钙锌复合稳定剂对PVDC热稳定性能的影响研究[J]. 塑料助剂, 2011, (5):34-38.
Zhang Huaji, Shen Yongxin, Zhangwen, et al. Study on effect of calcium and zinc compound heat stabilizer on thermal stability of PVDC[J]. Plastics Additives, 2011, (5):34-38.
- [6] Vrandečić N S, Klarić I, Roje U. Effect of Ca / Zn stabiliser on thermal degradation of poly (vinyl chloride) / chlorinated polyethylene blends[J]. Polymer degradation and stability, 2001, 74(2):203-212.
- [7] 张军. 几种季戊四醇酯的合成及用作PVC辅助稳定剂的研究[D]. 淄博:山东理工大学,2015.
Zhang Jun. The synthesis of several pentaerythritol esters used as auxiliary thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride)[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2015.
- [8] 徐家友,郭少云. 季戊四醇对PVC/钙锌稳定体系的热稳定机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2005(3):149-151.
Xu Jiayou, Guo Shaoyun. Study on thermal stabilizing mechanisms of pentaerythritol for PVC / Ca-Zn stable system[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005(3):149-151.