

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.025

绿色环保 PVC 热稳定剂研究进展^{*}

刘浩,李德刚,李瑞姣

(山东理工大学化学工程学院,山东淄博 255000)

摘要:介绍了聚氯乙烯(PVC)的结构特征、热老化和热稳定机理,综述了传统稀土类、有机锡类、金属皂类、复合水滑石类等热稳定剂的研究成果,同时对新出现的一些新型绿色环保 PVC 热稳定剂,特别是对脲衍生物类、金属醇盐类热稳定剂的研究进展进行了论述,这类新型绿色环保的 PVC 热稳定剂是未来发展的重要方向。

关键词:聚氯乙烯;热稳定剂;机理;绿色环保

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0131-05

Research Progress of Pro-environment Thermal Stabilizers of PVC

Liu Hao, Li Degang, Li Ruijiao

(School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract : The structural characteristics, thermal aging and thermal stability mechanism of poly(vinyl chloride) (PVC) were described. The research about traditional rare-earth, organic-tin, metal soap and compound hydrotalcite thermal stabilizer were introduced. Meanwhile, the some new green PVC thermal stabilizer, specially urea derivatives and metal alkoxides thermal stabilizers, were summarized, this new green PVC thermal stabilizer become an important direction for future.

Keywords : poly(vinyl chloride) ; thermal stabilizer ; mechanism ; pro-environment

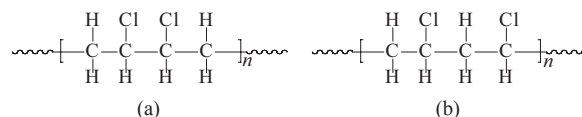
聚氯乙烯树脂(PVC)于1838年由法国化学家雷诺(V. Regnault)发现,1912年德国化学家克拉特(F. Klatte)首次以工业生产的方法进行规模化生产,至今已有100多年的历史。目前PVC是世界上五大通用树脂之一,具有良好的物理和化学性能,在材料包装、管材、板材、工业建筑和农业生产等领域应用广泛^[1-2]。

由于PVC中不可避免地存在不稳定结构,受热或紫外线照射均会导致PVC降解,解决这一问题的最佳途径是添加热稳定剂。使用历史最长、性价比最高的是铅盐类热稳定剂,但由于人们对环保问题的持续关注,铅盐等有毒热稳定剂将逐步退出市场。当前,逐步实现市场化的无毒PVC热稳定剂是金属皂类热稳定剂,如硬脂酸钙锌,但该类热稳定剂存在长期热稳定性不良的缺陷^[3]。近年来,人们开发出了大量新型无毒环保类PVC热稳定剂,笔者对其进行了归类探讨。

1 结构特征与热老化

PVC是由含有一个氯取代基的乙烯基单体相互连接构成的聚合体大分子。主要的连接方式有:(1)氯原子在相邻的碳原子上,称为‘首-首’结构;(2)氯原子在分子链上均匀排列,称为‘首-尾’结构,如图1所示。

由于PVC特殊的长链分子结构,会导致其存在一定的结构缺陷,当受热温度超过130℃时,PVC会发生降解,释放



a—首-首结构;b—首-尾结构

图1 PVC的主要连接方式

出HCl,同时形成共轭双键,使分子结构发生变化,随着共轭链的延长,PVC颜色逐渐加深,其各方面性能急剧下降。在实际生产中PVC较适宜的加工温度为180℃,所以必须加入热稳定剂才能对PVC进行顺利加工^[4]。

2 热稳定剂稳定机理

目前,公认的PVC热稳定剂的热稳定机理有以下几类:(1)取代或置换PVC分子链中存在的不稳定的氯原子(常见的有烯丙基氯原子和叔丁基氯原子),生成稳定的结构,抑制HCl的产生,进而避免形成共轭双键结构;(2)吸收或中和PVC降解产生的HCl,降低HCl对PVC降解的自催化作用,延缓PVC的降解;(3)与PVC长链中存在的不饱和双键(如C=C, C=O)发生加成反应,破坏共轭结构或减少共轭链长;(4)捕捉游离基,抑制加热过程中发生的氧化反应^[5-6]。

^{*} 山东省教育厅高校科研计划项目(J16LC24),淄博市校城融合发展计划项目(2016ZBXC057)

联系人:李德刚,博士,副教授,主要从事PVC热稳定剂的研究

收稿日期:2016-09-14

3 热稳定剂研究状况

3.1 稀土类热稳定剂

稀土类热稳定剂具有热稳定性好、透明性好、无毒、环保等优点,常见的稀土元素有:镧、铈、镨、钕。常用的稀土稳定剂有:三氯化铈、硬脂酸类、水杨酸类、月桂酸类。稀土元素由于具有多个价电子轨道,可以作为中心离子接受配位体的孤对电子。稀土类热稳定剂具有如下的热稳定作用:(1)与PVC分子链上活泼氯原子形成稳定的络合物,形成化学键,抑制HCl的产生;(2)能够与HCl发生反应,生成稳定的氯化物,抑制PVC自催化降解的进行;(3)能够吸收紫外线,提高抗老化性能。张宁等^[7]以肉豆蔻酸、氢氧化钠、硝酸镧、硝酸铈和硝酸铈为原料,合成出了三种肉豆蔻酸稀土,用刚果红法、转矩流变仪等测试了肉豆蔻酸盐对PVC的热稳定性能,结果表明,肉豆蔻酸稀土以及其复合热稳定剂对PVC具有良好的热稳定性能,静态热稳定时间能够达到120 min,动态热稳定时间达到60 min,对PVC初期颜色有较强的抑制效果。另外,通过实验发现,对该体系进行复配,能够提高PVC产品的流变性能。李梅等^[8]以碳酸镧、碳酸铈为原料,与氰尿酸、硬脂酸进行化合反应,得到氰尿酸镧、氰尿酸镧铈、硬脂酸镧、硬脂酸铈等,用刚果红法测试了氰尿酸镧铈对PVC的热稳定性,并与硬脂酸稀土类热稳定剂进行了对比,结果表明,氰尿酸镧铈的热稳定性能与硬脂酸镧相似,完全能够作为主稳定剂单独使用。张宁等^[9]利用皂化合成法,将月桂酸、稀土硝酸盐和氢氧化钠按照物质的量之比为1:1:3进行反应,合成了月桂酸镧(铈/钕),并将它们与硬脂酸钙、季戊四醇进行复配,作为复合热稳定剂添加到PVC中,采用刚果红法对其热稳定性能进行测试,发现复合热稳定剂中月桂酸镧(铈/钕)/硬脂酸钙/季戊四醇的最佳配比为3:1:1,此比例下的热稳定剂具有良好的热稳定作用,静态热稳定时间达90 min。段成等^[10]用香豆素为反应原料,采用开环反应制备出酚酸盐,与硝酸镧反应,得到产物邻羟基肉桂酸镧。利用刚果红法和变色性能测试等测定了其热稳定性,结果表明,邻羟基肉桂酸镧对PVC的长期热稳定性具有良好作用,热稳定时间达到38 min。Li Miao等^[11]合成了N-(2-氨基乙基)马来酰胺基镧(LaL₃),用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和元素分析法对产物结构进行了分析,并通过烘箱热老化法、紫外吸收光谱法及FTIR等研究了LaL₃对PVC热稳定性的影响,结果表明,LaL₃对PVC的热稳定性具有明显的增强作用。

3.2 有机锡类热稳定剂

有机锡类热稳定剂发展迅速,得益于其适宜的高温加工、较好的耐候性、透明性、无毒、环保。常用的有机锡类热稳定剂有脂肪酸有机锡(月桂酸二丁基锡、月桂酸二辛基

锡)、马来酸有机锡(马来酸二丁基锡、马来酸二正辛基锡)和硫醇有机锡(正辛基双锡)。有机锡类热稳定剂能够置换不稳定的氯原子,同时可以跟HCl反应,吸收分解过程中产生的HCl。张书华等^[12]采用混合溶剂法,在相转移催化剂在温度为55℃、反应时间为5~6 h,Na₂CO₃水溶液浓度为20%的条件下,合成了酯基锡(甲酯),用热重(TG)分析测试了酯基锡(甲酯)在PVC降解过程中的热稳定效果,并与PVC/甲基硫醇锡复合体系进行对比,结果表明,酯基锡(甲酯)对PVC的初期稳定性较好,但抑制PVC着色的性能不如甲基硫醇锡。另外,酯基锡(甲酯)具有使PVC保持热加工稳定性和透明性的良好性能。栗颖等^[13]通过相应的氧化二烷基锡(R₂SnO)与对位取代苯甲酸进行中和反应合成羧酸二烷基锡,通过烘箱老化法研究了羧酸二烷基锡对PVC的热稳定性作用,结果表明,与羧酸根羰基C原子相连基团的吸电子性增强,提高了其对PVC的热稳定性能;羧酸二烷基锡热稳定机理是:其羧酸根羰基C原子和或二烷基锡离子作为亲电的中心与PVC发生亲电反应,从而起到热稳定作用。李祥彦等^[14]将硫醇甲基锡作为PVC热稳定剂添加到PVC中,通过转矩流变仪对其热稳定性和流变性能进行测试,实验结果表明,在200℃下,PVC制品的热稳定性有一定的提升,并且提高了PVC制品的流变加工性能。李赵相等^[15]使用苯与甲醇体积比为3:1的混合液为溶剂,以1,2,4-苯三酸与三苯基氢氧化锡为原料进行5~6 h的脱水反应,成功合成出水合三苯基锡聚合物,通过核磁共振氢谱和X射线单晶衍射仪对产物进行了结构表征,并采用刚果红法测试了水合三苯基锡聚合物对PVC的热稳定性,结果表明,实验成功合成出水合三苯基锡聚合物,其产率达到75%,并且当PVC中添加2%的水合三苯基锡聚合物时,分解温度能够到达168℃,并且热稳定时间延长到了10 min。

3.3 金属皂类稳定剂

金属皂类热稳定剂一般是指脂肪酸的金属盐化合物,它的化学通式为M(OOCR)_n。能够与HCl进行反应吸收HCl,也能够置换PVC分子链中的活泼烯丙基氯原子,同时具有较好的润滑性能。但是由于其特殊的组成,金属皂类热稳定剂中金属活性的不同,多以复配的模式作为PVC的热稳定剂。刘鹏等^[16]通过无催化剂反应,以马来酸酐与十二醇为原料制备了马来酸单十二酯中间体,又经过皂化反应和复分解反应,最终制备了马来酸单十二酯钙/锌。利用热老化烘箱法、刚果红法和电导率法测试了马来酸单十二酯钙/锌复配体系对PVC热稳定性。结果表明,当马来酸单十二酯钙/锌复配比例为3:1时,复配体系具有良好的热稳定性,能够有效地抑制PVC初期着色和热降解。陈焕章等^[17]在弱酸的反应条件下,以氧化锌与氰尿酸为原料,制备

得到氰尿酸锌, TG 分析表明, 氰尿酸锌能够与 HCl 发生反应, 吸收 PVC 降解时产生的 HCl, 从而抑制 PVC 的自催化降解。刚果红法、烘箱热老化法和动态流变法测试结果表明, 当氰尿酸锌的添加量为 0.3% 时, PVC 的热稳定时间能达到 18 min, 是硬脂酸锌热稳定时间的 2 倍, 氰尿酸锌能够延长“锌烧”时间, 并且具有优秀的润滑性能。汪梅^[18]用桐油基多元酸单甲酯作为反应原料与氢氧化钠在乙醇溶液中进行回流反应, 用氯化钙对其进行皂化反应, 制备出桐油基 C₂₁ 二元酸钙(TODC)、桐油基 C₂₂ 三元酸钙(TOTC)。通过 TG 分析、刚果红法、烘箱热老化法对比了 TODC、TOTC 与硬脂酸钙的热稳定性能, 结果表明, TOTC 具有最好的抑制初期着色能力和良好的长期热稳定性。说明环状结构和多官能度脂肪酸结构的引入有利于提高 PVC 制品的热稳定性。李梅等^[19]用组氨酸与六水合硝酸锌为原料, 在碱性条件下合成组氨酸锌。用刚果红、烘箱热老化法测试其对 PVC 的热稳定性能。结果表明, 组氨酸锌具有较好的抑制初期着色能力, 能抑制“锌烧”, 延长 PVC 的稳定时间。Li Shumin 等^[20]采用沉淀法制备出巴比妥酸锌, 并与硬脂酸钙进行复配, 用变色法研究其对 PVC 热稳定性的影响。结果表明, 巴比妥酸锌能够使 PVC 保持优秀的初期稳定性, 抑制初期着色的能力突出。当硬脂酸钙与巴比妥酸锌的复配比例为 0.3 : 1.2 时, 具有优异的热稳定性, 能够有效地抑制 PVC 的降解。李梅等^[21]以 1,4- 二氧六环作为反应的溶剂, 采用二聚脂肪酸为原料, 分别与氢氧化钙、氢氧化锌进行反应, 制备出了二聚脂肪酸钙 / 锌盐(DFA-Ca/DFA-Zn), 并将 DFA-Ca/DFA-Zn 作为 PVC 的主稳定剂与辅助稳定剂氧大豆油 ESO、山梨醇、 β -二酮进行复配使用, 采用刚果红法对其热稳定性能进行测试, 结果表明, DFA-Ca/DFA-Zn/ESO/山梨醇/ β -二酮的最佳质量比为 1.08 / 0.27 / 1 / 0.5 / 0.3, 添加 3.15 g 复配材料能够使 PVC 在 185℃ 条件下的静态热稳定时间达到 195.4 min。

3.4 复合水滑石类热稳定剂

水滑石类属于层状双氢氧化物(LDHs), 典型的水滑石类化合物分子式为 $Mg_6Al_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 4H_2O$, 层与层间包含着可交换的离子, 对 HCl 具有较强的吸附性。杨占红等^[22]采用过饱和沉淀法制备出镁铝铈类水滑石, 探究了 pH 值、物质的量之比、温度、时间等对产物品型的影响, 用刚果红法和静态热老化法对镁铝铈类水滑石的 PVC 热稳定性进行了测试, 实验结果表明, 当 pH 值 > 11 , $0.025 \leq n(Ce^{3+})/n(Al^{3+}) \leq 0.050$, $n(M^{2+})/n(M^{3+})=2:1$ 时, 在 110℃ 陈化 8 h, 得到优质的镁铝铈类水滑石, 其能够使 PVC 的热稳定性提高至 110 min。李先铭^[23]以硝酸铈、硝酸锌、硝酸铝、月桂酸为原料, 在弱碱性条件下, 采用共沉淀法制备月桂酸柱撑

铈铝铈三元类水滑石, 热稳定性实验结果表明, 月桂酸柱撑铈铝铈类水滑石对 PVC 长期热稳定性较好。复配测试结果表明, 月桂酸柱撑铈铝铈类水滑石与季戊四醇、硬脂酸锌的质量比为 1.5 : 1 : 1 时, 热稳定效果最佳, 静态热稳定时间能够达到 118 min。孙玉莲^[24]采用共沉淀离子交换法制备铈铝铈类水滑石 ($ZnAlLa-CO_3-LDHs$), 利用共沉淀法, 在初始溶液物质的量之比为 $n(La^{3+})/n(Al^{3+})=1/8$ 、反应 pH 值为 8.0、陈化时间为 24 h 的条件下, 制备前驱体硝酸根插层铈铝铈类水滑石 ($ZnAlLa-NO_3-LDHs$), 后经离子交换制备出 $ZnAlLa-CO_3-LDHs$, 并对产物进行 PVC 的热稳定性测试, 发现当添加量为 1.5 份时, 能够提高 PVC 的热稳定性; 当 $ZnAlLa-CO_3-LDHs$ 与镁铝铈类水滑石 ($MgAlLa-CO_3-LDHs$) 按 1 : 4 复配且添加量为 3 份时, 可明显提高 PVC 的热稳定性。当 PVC、邻苯二甲酸二辛酯、 $ZnAlLa-CO_3-LDHs$ 及 $MgAlLa-CO_3-LDHs$ 和 $CaSt_2$ 的复配比例为 100 : 40 : 0.6 : 2.4 : 0.4 时, 热稳定性最佳。薛晓宇^[25]采用共沉淀法制备插层尿素、氯化铵、氨水的镁铝水滑石, 加入 5% 的尿素插层镁铝水滑石 ($MgAl-CO(NH_2)_2-LDHs$) 后, PVC 脱 HCl 的温度比加入氯化铵插层镁铝水滑石 ($MgAl-NHCl-LDHs$) 和氨水插层镁铝水滑石 ($MgAl-NH_3-LDH$) 高 12℃; $MgAl-NH_3-LDHs$ 把 PVC 第一阶段降解的结束温度提高了 8℃。镁铝水滑石对 PVC 的热稳定时间为 18.5 min, 分别插层尿素、氯化铵和氨水后, 热稳定时间最高分别达到 31.5, 38 min 和 43 min。李先铭^[26]以硝酸镁、硝酸铝、硝酸铈十二烷基磺酸钠为原料, 采用共沉淀法制备出十二烷基磺酸柱撑镁铝铈类水滑石, 采用刚果红法、转矩流变仪等测试其对 PVC 的热稳定性。结果表明, 十二烷基磺酸柱撑镁铝铈类水滑石对 PVC 的长期热稳定性具有较为明显的作用, 在 PVC 中添加 3 份十二烷基磺酸柱撑镁铝铈类水滑石, 能够使 PVC 的静态热稳定时间提高到 51 min, 热稳定效果优于铝镁水滑石。

3.5 脲衍生物类热稳定剂

脲衍生物属于含氮类有机物, 由于脲衍生物具有羰基结构, 羰基上的碳原子能够进攻 PVC 链中不稳定的氯原子, 发生亲电反应, 经过原子替代最终将氮原子连接到 PVC 结构上, 从而改善 PVC 的初期白度, 起到热稳定作用。徐晓鹏等^[27]以丙二胺、苯基脲和二氧六环为原料, 得到产物产率为 75% 的苯基脲衍生物 (NA), 采用烘箱热老化法研究了其对 PVC 的热稳定性能的影响。结果表明, 当 PVC : NA = 50 : 1 时, 具有良好的抑制 PVC 初期着色能力。NA 与钙锌稳定剂复配使用, 当配比为 0.8 : 1.2 时, 热稳定效果最为优异。吴茂英等^[28]研究了 *N*, *N'*-二甲脲 (DMU)、*N*, *N'*-二丁硫脲 (DMTU)、*N*-苯基脲 (PU)、*N*, *N'*-二苯脲 (DPU) 等几种脲

衍生物对 PVC 热稳定性的影响。实验结果表明,脲衍生物类具有良好的初期热稳定性能,可与硬脂酸钙、环氧大豆油进行复配使用。当 DPU 与 CaSt_2 的比例为 1 : 1 时,变黄与变黑的时间与单独使用 DPU 相比提高了 100% 和 20%。当 DPU/CaSt_2 (1 : 1) 与 ESBO 的复配比例为 1 : 3 时,黑化时间延长 85%。脲衍生物的热稳定性随羰基上 C 所连接基团拉电子性的增强而提高。经过试验,推断出传统的 Frye 和 Horst 理论不适用于脲衍生物。梁玲等^[29]用烘箱热老化法研究了几种 N -(取代苯基)- N' -氰乙酰脲对 PVC 的热稳定作用,结果表明,其对 PVC 的初期着色有一定的抑制作用, N -(取代苯基)- N' -氰乙酰脲均与硬脂酸钙 (CaSt_2) 和环氧大豆油并用存在着明显的协同效应。N. A. Mohamed 等^[30]合成了 4 种新型抗菌马来酰亚胺基苯基脲及其衍生物稳定剂,并研究了其与碱式碳酸铅、硬脂酸钙钡锌、硫醇辛基三氯化锌复配使用对 PVC 热稳定性能的影响。实验结果表明,复配物质对 PVC 的热稳定性有良好的作用,延长了热稳定时间,降低了脱除 HCl 的速率,可抑制着色。赵鹏等^[31]将 1,3-二甲基-6-氨基脲嘧啶 (DMAU) 与硬脂酸钙 / 锌作为 PVC 的协同热稳定剂,采用静态老化法、刚果红法和电导率法对其复配体系进行热稳定测试。结果表明,在硬脂酸钙与硬脂酸锌的质量比为 1.5 : 0.5 条件下,添加 0.5% 的 DMAU 对 PVC 具有良好的热稳定性,热稳定时间能够达到 63.3 min。黄元旦等^[32]通过烘箱老化法、刚果红法,电导率法和 TG 法对氨基脲嘧啶 (GNMD) / 乙酰丙酮钙 (CaI) / 高氯酸钠 (NaClO_4) 与单硬脂酸甘油酯锌 (ZnGlyA) / 硬脂酸钙 (CaSt_2) (PVC 试样总质量的 3%) 的复配体系进行了测试,实验结果表明,当 GNMD / CaI / NaClO_4 的质量比例为 3 : 1 : 1 时, PVC 具有良好的长期热稳定性,热稳定时间能够达到 125 min。

3.6 金属醇盐类热稳定剂

金属醇盐,也称作金属烷氧基化合物,可以用通式 $\text{M}(\text{OR})_x$ 来表示。这类化合物中存在的 $\text{M}-\text{O}$ 键中的氧原子具有强的电负性,可以作为化合物的亲核试剂或者配体。金属醇盐具有很强的反应活性,能与众多试剂,如水、酸、酚、酮和醛、卤化物及不饱和物质等发生反应。根据金属醇盐具有以上的特性判断,其可以吸收 HCl,取代不稳定的氯原子,从而可以作为 PVC 的热稳定剂。王丹等^[33]以甘油和氧化锌为原料,成功合成了甘油锌,采用静态老化法和动态热稳定法研究了甘油锌与硬脂酸钙对 PVC 热稳定性能的影响。实验结果表明,甘油锌与硬脂酸钙复配使用的热稳定性能是同等配比下硬脂酸钙 / 钙体系的 8 倍,热稳定时间能达到 46 min,能有效地避免“锌烧”的发生。笔者所在课题组对于金属醇盐进行了研究,制备出多种金属醇盐,并对

其热稳定性进行测试。许士鲁等^[34]采用固相法合成了季戊四醇锌金属醇盐,通过刚果红法和烘箱热老化法测试结果表明,季戊四醇锌使 PVC 的热稳定性能得到很大提升,可达 54 min。Xie Linghua 等^[35]以季戊四醇、氧化铝为原料,采用固相法合成了季戊四醇铝金属醇盐 (PE-Al),利用扫描电子显微镜和 FTIR 对产物结构进行了表征,并用 TG、紫外吸收光谱法和烘箱老化法测试了 PE-Al 对 PVC 热稳定性能的影响。结果表明,PE-Al 对 PVC 的长期热稳定性有优异的效果,热稳定时间约为 53 min。Zhu Lizhi 等^[36]使用氧化锌和甘露醇为原料,按照 1 : 9, 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3 和 9 : 1 的比例在 200℃ 的条件下进行合成反应,得到不同型号的甘露醇锌金属醇盐,并通过 FTIR 对其结构进行分析,从而通过不同的温度进行最优合成方法的选择,并通过刚果红法测试其对 PVC 热稳定性能的影响。实验结果表明,当甘露醇与氧化锌的合成比例为 5 : 5 时,所合成的甘露醇锌能够使 PVC 热稳定时间达到 240 min,具有良好的热稳定性能。Fu Ming 等^[37]采用乙酸锌、乙醇、甘露醇为原料,通过醇交换法,制备出甘露醇锌金属醇盐 (Zn-Man),用刚果红法、电导率法和烘箱热老化法测试了 Zn-Man 对 PVC 热稳定性能的影响。结果表明,Zn-Man 对 PVC 的长期热稳定性具有优异效果,热稳定时间能够达到 101.5 min,并且没有“锌烧”现象的产生。Li Degang 等^[38]将季戊四醇锌、 β -二酮和硬脂酸钙进行复配,采用烘箱热老化法和转矩流变仪测试了其对于 PVC 热稳定性能的影响。结果表明,季戊四醇与 β -二酮的复配比例为 3 : 1 时, PVC 热稳定时间能达到 80 min。另外, Li Degang 等^[39]使用固相合成法制备了季戊四醇镧金属醇盐 (PE-La),并考察了其对于硬脂酸钙和 β -二酮对 PVC 热稳定性的协同作用。结果表明,PE-La 与硬脂酸钙复配具有良好的长期热稳定效果,PE-La 能够有效抑制“锌烧”的产生,并通过实验推断出 PE-La 作为热稳定剂和与硬脂酸钙复配作用的热稳定机理。

4 结语

综述了近几年最新的无毒环保热稳定剂的制备及其对于 PVC 热稳定性能的影响。既介绍了传统的无毒热稳定剂 (如金属皂类和有机锡类) 的最新进展,又介绍了几种新型环保热稳定剂的发展,如脲衍生物类及金属醇盐类,这类新型绿色环保的 PVC 热稳定剂是未来发展的重要方向。所综述的这些热稳定剂均具有良好的热稳定性,且也有较好的应用前景,但下一步开发新型热稳定剂时还需注意原料廉价易得、生产工艺绿色简单,即严格控制产品的生产成本,这样才能促使新产品的市场化,为 PVC 热稳定剂的无铅化做出贡献。

参考文献

- [1] 杜永刚,等.合成树脂及塑料,2016,33(3):14-19.

- Du Yonggang, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(3):14-19.
- [2] 施殉若. 聚氯乙烯, 2016, 44(3):8-13.
Shi Xunruo. Polyvinyl Chloride, 2016, 44(3):8-13.
- [3] 陈安珍, 等. 中国塑料, 2013, 27(4):25-29.
Chen Anzhen, et al. China Plastics, 2013, 27(4):25-29.
- [4] 张响, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(1):129-130.
Zhang Xiang, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):129-130.
- [5] 汪梅, 等. 中国塑料, 2011, 25(11):10-15.
Wang Mei, et al. China Plastics, 2011, 25(11):10-15.
- [6] 栗颖. 有机酸(有机)金属盐对PVC的热稳定性能递变规律与机理的研究[D]. 广州:广东工业大学, 2015.
Su Ying. Study on heat stabilizing performance, regularity and mechanism of (organic)metal of organic acid on PVC[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2015.
- [7] 张宁, 等. 中国塑料, 2013, 27(7):81-85.
Zhang Ning, et al. China Plastics, 2013, 27(7):81-85.
- [8] 李梅, 等. 塑料科技, 2013, 41(1):101-104.
Li Mei, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(1):101-104.
- [9] 张宁, 等. 中国稀土学报, 2014, 32(3):363-369.
Zhang Ning, et al. J Chin Rare Earth Soc, 2014, 32(3):363-369.
- [10] 段成, 等. 塑料工业, 2013, 41(10):98-101.
Duan Cheng, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(10):98-101.
- [11] Li Miao, et al. Polymer Degradation & Stability, 2016, 124:87-94.
- [12] 张书华, 等. 高校化学工程学报, 2011, 25(4):662-669.
Zhang Shuhua, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, 25(4):662-669.
- [13] 栗颖, 等. 中国塑料, 2015, 29(1):100-103.
Su Ying, et al. China Plastics, 2015, 29(1):100-103.
- [14] 李祥彦, 等. 云南化工, 2015, 42(1):18-20.
Li Xiangyan, et al. Yunnan Chemical Technology, 2015, 42(1):18-20.
- [15] 李赵相, 等. 塑料助剂, 2014, 40(6):27-30.
Li Zhaoxiang, et al. Plastics Additives, 2014, 40(6):27-30.
- [16] 刘朋, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(5):105-110.
Liu Peng, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):105-110.
- [17] 陈焕章, 等. 河北科技大学学报, 2016, 37(1):33-38.
Chen Huanzhang, et al. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2016, 37(1):33-38.
- [18] 汪梅. 桐油基PVC复合热稳定剂的制备及性能研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2013.
Wang Mei. Synthesis and properties of tung-oil based PVC Complex Stabilizers[D]. Beijing:China Academy of forestry, 2013.
- [19] 李梅, 等. 塑料工业, 2014, 42(8):93-96.
Li Mei, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(8):93-96.
- [20] Li Shumin, et al. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(4):637-641.
- [21] 李梅, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(10):102-106.
Li Mei, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10):102-106.
- [22] 杨占红, 等. 中南大学学报:自然科学版, 2011, 42(4):897-902.
Yang Zhanhong, et al. Journal of Central South University:Science and Technology, 2011, 42(4):897-902.
- [23] 李先铭. 工程塑料应用, 2015, 43(4):119-123.
Li Xianming. Engineering Plastics Application, 2015, 43(4):119-123.
- [24] 孙玉莲. ZnAlLa-CO₃-LDHs的制备、改性及其在PVC中的应用[D]. 长沙:中南大学, 2012.
Sun Yulian. Preparation and modification of ZnAlLa-CO₃-LDHs with its application in PVC[D]:Changsha:Central South University, 2012.
- [25] 薛晓宇. 复合型插层水滑石热稳定剂制备及稳定PVC热机理研究[D]. 上海:上海工程技术大学, 2015.
Xu Xiaoyu. Preparation of intercalated Mg / Al-LDHS and effect on thermal behavior for poly(vinyl chloride)[D]. Shanghai:Shanghai University of Engineering Science, 2015.
- [26] 李先铭. 塑料, 2015, 44(3):39-41.
Li Xianming. Plastics, 2015, 44(3):39-41.
- [27] 徐晓鹏, 等. 塑料助剂, 2015(1):22-25.
Xu Xiaopeng, et al. Plastics Additives, 2015(1):22-25.
- [28] 吴茂英, 等. 合成树脂及塑料, 2013, 30(2):32-36.
Wu Maoying, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2013, 30(2):32-36.
- [29] 梁玲, 等. 中国塑料, 2014, 28(4):56-61.
Liang Ling, et al. China Plastics, 2014, 28(4):56-61.
- [30] Mohamed N A, et al. Polymer Testing, 2015, 44:66-71.
- [31] 赵鹏, 等. 塑料助剂, 2014(4):54-59.
Zhao Peng, et al. Plastics Additives, 2014(4):54-59.
- [32] 黄元旦, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(12):109-113.
Huang Yuandan, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):109-113.
- [33] 王丹, 等. 塑料工业, 2015, 43(2):106-109.
Wang Dan, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(2):106-109.
- [34] 许士鲁, 等. 中国塑料, 2011, 25(5):90-95.
Xu Shilu, et al. China Plastics, 2011, 25(5):90-95.
- [35] Xie Linghua, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5):3 704-3 709.
- [36] Zhu Lizhi, et al. Polymer Degradation and Stability, 2016, 133:399-403.
- [37] Fu Ming, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(23):doi:10.1002 / app.42038.
- [38] Li Degang, et al. Polymer Journal, 2012, 45:775-782.
- [39] Li Degang, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 114:52-59.