

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.024

环保增塑剂及热稳定剂在 PVC 中的协同作用^{*}

陈洁¹, 李梅¹, 李科¹, 黄金瑞¹, 聂小安^{1,2}, 蒋剑春^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 南京 210042;

2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要:以农林剩余物资源腰果酚为原料合成腰果酚基乙酸酯增塑剂(CA),并用不饱和和天然油脂为原料制备多效的油脂源钙锌复合热稳定剂(OMFCTS),将其与聚氯乙烯(PVC)进行共混,通过动态力学性能、热重分析、拉伸性能测试以及静态热稳定性分析,研究其增塑效果及协同作用,并与增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)及热稳定剂硬脂酸钙锌盐进行对比。结果表明,含有20份CA增塑剂及OMFCTS热稳定剂的PVC增塑体系的玻璃化转变温度及储能模量低于PVC/DOP增塑体系;热失重10%及50%的温度明显升高,第一最大失重速率温度和第二最大失重速率温度基本保持不变;断裂伸长率提高到了248.66%,拉伸强度降至5.84 MPa;静态热稳定时间可延长到50 min以上。综上可知,CA增塑剂及OMFCTS热稳定剂联用,可有效改善PVC共混体系的相容性、力学性能及热稳定性,提高制品的综合应用性能及环保性。

关键词:聚氯乙烯;环保增塑剂;热稳定剂

中图分类号: TQ325.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2016)09-0108-05

Synergistic Effect of Environmental Plasticizer and Stabilizer Used for Poly(vinyl chloride)

Chen Jie¹, Li Mei¹, Li Ke¹, Huang Jinrui¹, Nie Xiaohan^{1,2}, Jiang Jianchun^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forest, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Cardanol based plasticizer, cardanol acetate (CA) was prepared from cardanol, and the multi-function Ca-Zn composite thermal satbilizer (OMFCTS) was prepared from natural unsaturated oil. The obtained plasticizer and stabilizer were introduced into poly (vinyl chloride) (PVC), which plasticizing effects and synergistic effect were evaluated by dynamic mechanical properties, thermal gravimetric analysis, tensile analysis and static thermostability analysis. Commercial phthalate plasticizer bis (2-ethylhexyl)benzene-1,4-dicarboxylate (DOP) and calcium stearate zinc salt were used as controls. The results show that the PVC blends with 20% CA and OMFCTS has lower T_g and E' than that of PVC/DOP. The thermal weight loss 10% and 50% temperature ($T_{10\%}$ and $T_{50\%}$) are higher and the first and the second maximum weight loss rate temperature (T_{p1} and T_{p2}) are almost the same as that of PVC/DOP. In addition, the elongation at break increase to 248.66 % and the tensile strength decrease to 5.84 MPa. The time of static thermostability of PVC blends extend to more than 50 min. It can be concluded that the combined utilization of CA and OMFCTS can improve the compatibility, mechanical and thermal properties of the PVC blends, as well as enhance its comprehensive application of performance and environmental protection.

Keywords: poly (vinyl chloride); enviromental plasticizer; stabilizer

聚氯乙烯(PVC)是世界五大通用树脂之一,是用量仅次于聚乙烯的第二大塑料品种^[1]。塑料助剂是PVC加工过程中不可或缺的原料,其中最常见的是增塑剂和稳定剂,它们的加入可改善PVC柔韧性、加工性、热稳定性等特性^[2]。增塑剂是一类高沸点、难挥发的有机液体或者是低熔点固体,对高分子材料有溶解作用的物质。烃类、酯类、醚类及环氧类化合物是目前最常用的几类增塑剂^[2-4]。其中,邻苯二甲酸酯类增塑剂因其价格及性能优势,在增塑剂行业产销量中占较大比重^[5-7]。但因其对人体存在

潜在的生殖毒性^[8-12],近年来在发达国家及地区其使用范围逐渐受到限制。开发新型环保增塑剂,部分或全部替代石油基邻苯二甲酸酯类增塑剂,已成为增塑剂行业的主流发展方向之一^[13-14]。

稳定剂的主要作用是提高PVC树脂的分解温

^{*} 江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM-S-201604), 国家“十二五”科技支撑计划项目(2015BAD15B08)

联系人: 聂小安, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质资源转化及利用研究

收稿日期: 2016-06-30

度、改善其热稳定性,提高加工操作性能^[15-18]。目前,热稳定剂市场上的主流产品包括钙锌热稳定剂、有机锡热稳定剂、铅热稳定剂等。但作用效果单一的热稳定剂已无法满足日益增长的塑料行业需求,多功能化增塑剂已成为该领域研究的发展趋势^[19-21]。

笔者在前期研究的基础上,考察了以农林剩余物腰果酚为原料合成的腰果酚基乙酸酯(CA),以及用不饱和天然油脂为原料制备油脂源钙锌复合热稳定剂(OMFCTS)的协同作用效果,研究了其对 PVC 制品柔韧性、热稳定性、力学性能等的影响,以期得到以成本相对低廉、可再生的农林资源为原料,塑化性能佳的新型环保塑料助剂配方。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:工业级,天津大沽化工厂;

硬脂酸钙、硬脂酸锌:工业级,常州嘉仁禾有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):工业级,中国石化齐鲁股份有限公司;

腰果酚:工业级,上海美东生物材料有限公司;

不饱和天然油脂:工业级,中国林业科学研究院林产化学工业研究所;

乙酸酐、碳酸钾、碳酸氢钠、无水硫酸镁、氢氧化钠、氯化锌、氯化钙:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

转矩流变仪:PolyLab 型,德国 Haake 公司;

微量注射成型机:MiniJet II 型,德国 HAAKE 公司;

电子万能拉力试验机:CMT4304 型,深圳新三思计量技术有限公司;

邵氏硬度计:A 型,乐清市禾木仪器仪表有限公司;

老化试验箱:DHG-401AZ 型,上海三发科学仪器有限公司;

动态力学分析(DMA)仪:Q800 型,美国 TA 公司;

同步热分析仪:409PC 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

腰果酚基乙酸酯的制备方法如参考文献[22]所述,OMFCTS 制备方法详见参考文献[21]。

PVC 样品的配料比(质量比)为:PVC:增塑剂:热稳定剂=100:30:3,DOP 与 CA 的配比

如表 1 所示。用高速搅拌机将 PVC、增塑剂以及热稳定剂混合均匀,搅拌 5 min,然后将混合物用哈克流变仪在 165℃下密炼 3 min,最后经微量注射成型机注射成型,即制得标准样品。

表 1 PVC 制品配方

试样编号	配方	配比
1 [#]	PVC/CA/OMFCTS	100/30/3
2 [#]	PVC/DOP/OMFCTS	100/30/3
3 [#]	PVC/CA/硬脂酸钙锌盐	100/30/3
4 [#]	PVC/DOP/硬脂酸钙锌盐	100/30/3
5 [#]	PVC/CA/OMFCTS	100/20/3
6 [#]	PVC/DOP/OMFCTS	100/20/3
7 [#]	PVC/CA/硬脂酸钙锌盐	100/20/3
8 [#]	PVC/DOP/硬脂酸钙锌盐	100/20/3

1.4 性能测试

采用 DMA 仪测试试样的玻璃化转变温度(T_g),损耗因子($\tan\delta$)及储能模量(E')随温度的变化曲线,以 3℃/min 的升温速率从 -60℃升温至 80℃,测试频率为 1 Hz。

采用电子万能拉力试验机,按照 GB/T 1040.1-2006 对试样的拉伸性能进行测定,测试速率为 10 mm/min,温度为 23℃,测试结果取 5 个平行样的平均值。

采用同步热分析仪对试样进行热失重分析测试,样品在 N₂ 氛围中以 10℃/min 从室温扫描到 400℃。

采用老化试验箱,依据 GB/T 9349-2002B,对试样进行静态热稳定性测试,烘箱温度 185℃。

2 结果与讨论

2.1 动态力学性能分析

图 1 为含有不同增塑剂及稳定剂的 PVC 样品的 $\tan\delta$ 及 E' 随温度的变化趋势。表 2 则列出了相应的 T_g 及 20℃时的 E' 变化情况。由表 2 可以看出,在含有 30 份增塑剂的塑化体系中, T_g 的大小顺序为:1[#]>2[#]>3[#]>4[#]。即与含有 30 份 DOP 的 PVC 样品相比,以 CA 为增塑剂的样品的 T_g 略有升高, E' 明显降低。但在含有 20 份增塑剂的塑化体系中,以 CA 为增塑剂的 PVC 样品的 T_g 和 E' 均低于以 DOP 为增塑剂的样品,具有较高的增塑效率。

此外,含有 OMFCTS 热稳定剂的 PVC 样品的 T_g 均略低于含有硬脂酸钙锌盐的体系。 E' 值的变化则与体系增塑剂的用量有关,当增塑剂用量为 30 份时,含有 OMFCTS 热稳定剂的体系表现出更低的 E' ,而当增塑剂用量为 20 份时,含有硬脂酸钙锌盐热稳定剂的体系的 E' 反而降低。其原因可能是增

塑剂与热稳定剂之间的协同作用,当增塑剂用量减少后,热稳定剂对体系的影响逐渐明显。该结果表明,当采用 20 份 CA 增塑剂及 OMFCTS 热稳定剂时,PVC 增塑体系的综合性能较佳。

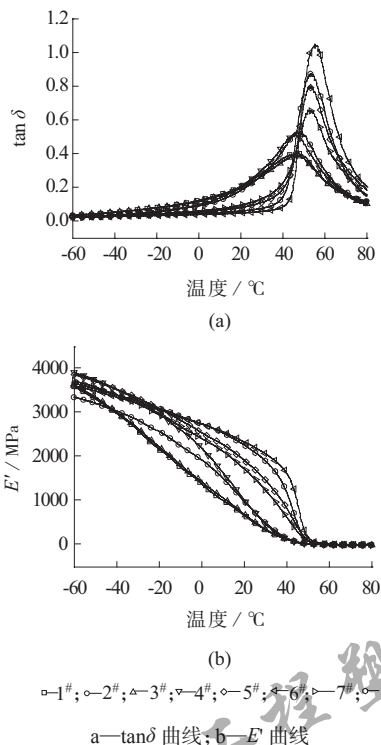


图1 不同PVC样品的 $\tan \delta$ 和 E' 曲线

表2 不同PVC样品的 T_g 及 E'

试样编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	E' / MPa
1 [#]	47.23	673.51
2 [#]	46.84	986.19
3 [#]	46.25	694.08
4 [#]	45.86	1 030.59
5 [#]	53.27	1 931.73
6 [#]	55.36	2 342.21
7 [#]	52.36	1 729.86
8 [#]	53.09	2 277.19

2.2 TG分析

图2为不同配方的PVC样品的TGA和DTG曲线。表3总结了热失重10%及50%的温度($T_{10\%}$, $T_{50\%}$),第一最大失重速率温度(T_{p1})和第二最大失重速率温度(T_{p2})的特征温度。可以看出,样品在100 °C以内具有较好的热稳定性,在高于该温度时,热分解行为主要可分为三个阶段:第一阶段在80~250 °C,主要为水分、游离增塑剂等低分子量物质的挥发;第二阶段为250~460 °C,该阶段的热失重速率最快,主要为PVC分子链的断裂、脱氯过程,释放HCl气体及氯化烃类化合物^[23],以及部分芳香族化合物^[24-25]。第三阶段的温度高于460 °C,该阶

段主要发生芳香化合物热分解^[25-26]。与PVC/DOP/硬脂酸钙锌盐相比,CA和OMFCTS的引入增加了塑化体系的热稳定性, $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 明显升高, T_{p1} 和 T_{p2} 基本保持不变。综上可知,CA和OMFCTS的协同作用可进一步改善PVC体系的热稳定性,有效延长塑料制品的使用寿命。

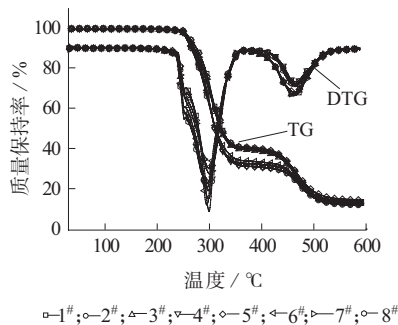


图2 不同PVC样品的TG和DTG曲线

表3 不同PVC样品的TG测试结果

试样编号	$T_{10\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{p1} / ^\circ\text{C}$	$T_{p2} / ^\circ\text{C}$
1 [#]	275.6	324.5	302.9	467.9
2 [#]	267.2	311.5	304.6	472.0
3 [#]	269.2	321.1	304.8	466.8
4 [#]	265.6	310.4	303.1	469.5
5 [#]	275.9	323.7	300.1	469.8
6 [#]	267.6	313.0	300.3	470.9
7 [#]	272.3	322.7	306.2	464.1
8 [#]	265.5	311.3	300.1	472.1

2.3 拉伸性能分析

不同增塑体系的拉伸性能测试结果如表4所示。

表4 不同PVC样品的拉伸性能测试结果

试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
1 [#]	5.36	294.69
2 [#]	6.29	272.21
3 [#]	5.80	276.62
4 [#]	6.11	257.70
5 [#]	5.84	248.66
6 [#]	8.09	211.60
7 [#]	5.95	228.23
8 [#]	7.10	224.02

由表4可以看出,与使用DOP和硬脂酸钙锌盐的PVC样品(4[#],8[#])相比,以CA为增塑剂的PVC样品(1[#],3[#],5[#],7[#])的断裂伸长率普遍升高,拉伸强度明显降低。当增塑剂用量为30份时,断裂伸长率由276.62%提高到了294.69%,拉伸强度则由5.80 MPa降至5.36 MPa;当增塑剂用量为20份时,断裂伸长率由228.23%提高到了248.66%,拉伸强度则由5.95 MPa降至5.84 MPa。该结果表明CA可以有效改善PVC制品的柔韧性。此外,含有

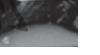
OMFCTS 热稳定剂的体系 (样品 1[#],2[#],5[#],6[#]) 也表现出较高的断裂伸长率和较低的拉伸强度。因此可知, CA 增塑剂与 OMFCTS 热稳定剂联合使用,具有较高的增塑效率,与使用 DOP/硬脂酸钙锌盐相比,当使用较少量的复合增塑剂时,即可使 PVC 制品获得同样的柔韧性。

2.4 静态热稳定性分析

考察了 CA 增塑剂及 OMFCTS 热稳定剂对 PVC 制品静态热稳定性的影响,结果见表 5。由表

5 可以看出,在添加了 DOP 的增塑体系中 (样品 2[#],4[#],6[#],8[#]),含有 OMFCTS 热稳定剂的 PVC 样品 (2[#],6[#]) 的热老化变色时间明显延后于含有硬脂酸钙锌盐稳定剂的样品 (4[#],8[#])。说明 OMFCTS 的热稳定性优于硬脂酸钙锌盐稳定剂。含 CA 的增塑体系的热老化变色时间明显较 PVC/DOP 增塑体系延迟,并且当 CA 和 OMFCTS 合用时热稳定性的提高更为明显。这表明 CA 和 OMFCTS 的引入可赋予制品更好的热稳定性,该结果与热重分析结果一致。

表 5 不同 PVC 样品的静态热稳定性对比

试样编号	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60min
a						
b						
c						
d						
e						
f						
g						
h						

3 结论

(1) 含有 20 份 CA 增塑剂及 OMFCTS 热稳定剂的 PVC 增塑体系的 T_g 及 E' 低于 PVC/DOP 增塑体系; $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 明显升高, T_{p1} 和 T_{p2} 基本保持不变; 断裂伸长率提高到了 248.66 %, 拉伸强度降至 5.84 MPa ; 静态热稳定时间可延长到 50 min 以上。

(2) CA 增塑剂及 OMFCTS 热稳定剂联合使用,可有效改善 PVC 共混体系的相容性、力学性能及热稳定性,提高制品的综合应用性能及环保性。

参考文献

[1] Choi J S, Park W H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate)[J]. Polymer testing, 2004, 23(4):455-460.

[2] Yang Liya, Milutinovic P S, Brosnan R J. The plasticizer di(2-ethylhexyl) phthalate modulates gamma-aminobutyric acid type A and glycine receptor function[J]. Anesthesia & Analgesia, 2007, 105(2):393-396.

[3] Wingborg N, Eldsäter C. 2,2-Dinitro-1,3-Bis-Nitrooxy-Propane (NPN): A new energetic plasticizer[J]. Propellants, Explosives,

Pyrotechnics, 2002, 27(6):314-319.

[4] Sothornvit R, Krochta J M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 50:149-155.

[5] Vieira M G, Silva M A, dos Santos L O, et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films:A review[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(3):254-263.

[6] Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, et al. Flexible conductive graphene / poly (vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability[J]. Carbon, 2011, 49(1):198-205.

[7] Zhou Yucheng, Yang Ning, Hu Shanying. Industrial metabolism of PVC in China: A dynamic material flow analysis[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2013, 73:33-40.

[8] Lithner D, Larsson Å, Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(18):3 309-3 324.

[9] Hines C J, Hopf N B, Deddens J A, et al. Occupational exposure to diisononyl phthalate (DiNP) in polyvinyl chloride processing operations[J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 2012, 85(3):317-325.

- [10] Chiellini F, Ferri M, Morelli A, et al. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly (vinyl chloride) in medical devices applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(7):1067–1088.
- [11] Chiellini F, Ferri M, Latini G. Physical–chemical assessment of di-(2-ethylhexyl)-phthalate leakage from poly (vinyl chloride) endotracheal tubes after application in high risk newborns[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 409(1):57–61.
- [12] Hill S S, Shaw B R, Wu A H. The clinical effects of plasticizers, antioxidants, and other contaminants in medical polyvinylchloride tubing during respiratory and non-respiratory exposure[J]. Clinica Chimica Acta, 2001, 304(1):1–8.
- [13] 郭静, 许欢欢, 薛晴, 等. 新型增塑剂对硝基苯甲酸碳链醇酯的合成及表征 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(10):76–79.
Guo Jing, Xu Huanhuan, Xue Qing, et al. Synthesis and characterization of a new series of plasticizers higher alkyl 4-nitrobenzoates[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):76–79.
- [14] Campanella A, Fontanini C, Baltanás M A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(3):466–475.
- [15] Aouachria K, Belhaneche-Bensemra N. Thermo-oxidative dehydrochlorination of rigid and plasticised poly(vinyl chloride) / poly(methyl methacrylate) blends[J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(3):504–511.
- [16] Atakul S, Balköse D, Ülkü S. Synergistic effect of metal soaps and natural zeolite on poly(vinyl chloride) thermal stability[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2005, 11(11):47–56.
- [17] Minsker K S, Zaikov G E. Achievements and research tasks for poly(vinyl chloride) aging and stabilization[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2010, 7(4):222–234.
- [18] Markarian J. Advances in PVC heat and light stabilization[J]. Plastics Additives & Compounding, 2004, 6(5):46–49.
- [19] Kalouskova R, Novotna M, Vymazal Z. Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hydrotalcite[J]. Polymer Degradation & Stability, 2004, 85(2):903–909.
- [20] 郭勇, 郑玉婴, 邱尚长, 等. Metal lanolin fatty acid as novel thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride)[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(5):401–406.
Guo Yong, Zheng Yuying, Qiu Shangchang, et al. Metal lanolin fatty acid as novel thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5):401–406.
- [21] 李梅, 蒋剑春, 李守海, 等. 一剂多效油脂源钙锌热稳定剂的性能及其在 PVC 中的应用 [J]. 中国塑料, 2014(2):86–90.
Li Mei, Jiang Jianchun, Li Shouhai, et al. Application of oil based multi-function Ca-Zn composites thermal stabilizer for poly(vinyl chloride)[J]. China Plastics, 2014(2):86–90.
- [22] 陈洁, 李小英, 王义刚, 等. 腰果酚基乙酸酯增塑剂的合成及其增塑聚氯乙烯性能 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(14):303–308.
Chen Jie, Li Xiaoying, Wang Yigang, et al. Synthesis and application performance of environmentally-friendly plasticizer cardanol acetate for PVC[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(14):303–308.
- [23] Altenhofen M, Adeodato M G, Gomes A C, et al. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid[J]. Polymer Testing, 2011, 30(5):478–484.
- [24] Soudais Y, Moga L, Blazek J, et al. Coupled DTA–TGA–FT–IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 78(1):46–57.
- [25] Yao Q, Wilkie C A. Thermal degradation of PVC in the presence of polystyrene[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2001, 7(1):26–36.
- [26] Pitchaimari G, Sarma K, Varshney L, et al. Influence of the reactive diluent on electron beam curable functionalized-N-(4-hydroxyl phenyl)maleimide derivatives–Studies on thermal degradation kinetics using model free approach[J]. Thermochimica Acta, 2014, 597:8–18.

京津冀三地企业院校联手打造唐山石墨烯产业集群

在唐山召开的“京津冀国际石墨烯产业发展高层会议暨创新创业大赛”上,京津冀三地高校科研院所和企业将共同建设唐山石墨烯产业集群,到2017年,唐山石墨烯产业集群将实现产值20亿元,形成京津冀战略性新兴产业高地。

据唐山市政府有关负责人介绍,唐山是我国较早开展石墨烯研发和产业化的地区,唐山高新区初步形成了14家石墨烯相关企业的石墨烯产业群。目前,唐山高新区拥有省级院士工作站、省级石墨烯材料工程技术研究中心、省级石墨烯众创空间等研发机构和转化机构,并与中国航天科技集团、北京有色金属研究总院、北京交通大学等单位建立了合作关系。据中国石墨烯产业技术创新战略联盟秘书长助

理路宜介绍,中国石墨烯产业技术创新战略联盟将与清华大学、中科院国家纳米科学中心以及天津大学等理事科研机构开展战略合作,依托北京石墨烯技术创新平台,天津、河北石墨烯应用工程平台,联手打造京津冀石墨烯产业基地,实现以唐山高新区产业园为核心、京津冀三地石墨烯产业分工协作、区域联动的产业格局。

据了解,唐山高新区石墨烯科技产业园将重点布局石墨烯研发、孵化、检测认证、技术咨询、培训交流等公共服务平台,吸引全球石墨烯研发机构、原材料生产企业、应用材料及元器件企业入驻,按照“一园多区”的发展理念建成集技术研发、孵化中试、检测培训、产品生产、应用示范以及商务和生活配套六大功能于一体的石墨烯产业园。(中塑在线)