

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.022

PVC 热稳定剂马来酸单十二酯钙 / 锌的制备及应用 *

刘朋¹, 蒋剑春¹, 蒋平平², 徐俊明¹, 陈洁¹, 李静¹, 夏海虹¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 在无需催化剂的条件下用马来酸酐与十二醇反应制得了马来酸单十二酯中间体, 经过皂化反应和复分解反应制备了聚氯乙烯 (PVC) 用热稳定剂马来酸单十二酯钙 / 锌, 利用紫外吸收光谱和傅立叶变换红外光谱对中间体和最终产物进行了验证; 通过热老化烘箱法、刚果红法、电导率法对添加马来酸单十二酯钙 / 锌复配体系的 PVC 热稳定性能进行了系统评价, 并在热稳定性和力学性能方面与添加传统硬脂酸钙 / 锌的 PVC 进行了对比。结果表明, 马来酸单十二酯钙 / 锌复配后表现出良好的协同热稳定作用, 能够有效地抑制 PVC 试样的初期着色和降解, 使 PVC 的热稳定时间大幅增加, 延长了 PVC 开始释放 HCl 的时间; 马来酸单十二酯钙 / 锌的最佳复配质量比为 3:1。与添加硬脂酸钙 / 锌复配体系的 PVC 相比, 相同条件下添加马来酸单十二酯钙 / 锌复配体系的 PVC 热稳定性能更优, 且拉伸性能相差不大, 表明制备的马来酸单十二酯钙 / 锌可以取代传统硬脂酸钙 / 锌应用于 PVC 体系中。

关键词: 马来酸单十二酯钙 / 锌; PVC; 热稳定剂; 应用

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0105-06

Preparation and Application of Calcium / Zinc Laurel Monomaleate Used as Thermal Stabilizers for PVC

Liu Peng¹, Jiang Jianchun¹, Jiang Pingping², Xu Junming¹, Chen Jie¹, Li Jing¹, Xia Haihong¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China;

2. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In order to obtain thermal stabilizer calcium / zinc Laurel monomaleate used in PVC system, maleic acid and Laurel alcohol were used to produce the intermediate Laurel monomaleate without catalyst, then, the Laurel monomaleate is reacted with sodium hydroxide, following the reaction with calcium / zinc chloride. The intermediate and final synthesized product were verified by UV and FTIR. The thermal stabilities of PVC in the presence of the calcium / zinc Laurel monomaleate were evaluated systematically by means of thermal aging oven test, Congo red test and conductivity test. Furthermore, the thermal stabilizing effect and mechanical properties of PVC added by calcium / zinc Laurel monomaleate were compared with those of PVC added by traditional calcium / zinc stearate. The results exhibit that the calcium / zinc Laurel monomaleate compound system enhances the thermal stability of PVC based on synergy effects. The degradation and coloring of PVC samples in the early thermal aging stages are effectively restrained, thermal stability time of the samples is dramatically increased and the time of beginning to release hydrogen chloride is prolonged, the best efficacy mass ratio of calcium Laurel monomaleate and zinc Laurel monomaleate is 3:1, which has better stabilizing effect for PVC and similar effects on tensile properties of PVC compared with the traditional calcium / zinc stearate under the same conditions. In conclusion, the prepared calcium / zinc Laurel monomaleate can replace traditional calcium/zinc stearate products for being used in PVC system.

Keywords: calcium / zinc Laurel monomaleate; PVC; thermal stabilizer; application

聚氯乙烯 (PVC) 是全球五大通用塑料之一, 因其具有其它高分子材料不可比拟和无法取代的优异性能, 而被广泛应用于工业、农业、建材、化工、包装、电子电器及生活日用品的各个领域。但 PVC 结构存在不稳定的因素, 在加工过程中易发生降解着色, 严重时甚至发生黑化现象。因此, 热稳定剂是 PVC 加工过程中不可或缺的重要添加剂^[1-3]。伴随着“以塑代钢”、“以塑代木”功能材料发展的必然趋势,

PVC 工业迎来了持续快速发展, 热稳定剂的需求量也在不断增加, 其种类也在不断发展丰富, 正向着功能化、复合化和绿色环保型的方向发展, 含铅等重

* 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (CAFINT2014C12), “十二五”国家科技支撑计划项目 (2014BAD17B01-1)

联系人: 蒋剑春, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质资源开发与利用研究

收稿日期: 2015-03-26

金属及性能差的稳定剂正逐渐被替代或限制使用,因此,开展环保、高效的新型复合热稳定剂的制备研究具有重要的现实意义^[4-7]。目前具有无毒、环保、价格低廉的钙/锌复合热稳定剂成为研究的重点和热点,其也是国内外公认的 PVC 环境友好型热稳定剂^[8-12]。

笔者在无需催化剂的条件下采用马来酸酐与十二醇通过酯化反应制备了马来酸单十二酯中间体,然后经皂化反应和复分解反应合成了马来酸单十二酯钙/锌,并将其作为热稳定剂用于 PVC 体系中,系统研究了马来酸单十二酯钙/锌对 PVC 的热稳定效果,并与传统钙/锌热稳定剂进行了对比。马来酸单十二酯钙/锌除了具备传统钙/锌热稳定剂的吸收降解 HCl 作用外,还因其结构中含有碳碳双键,可与降解 PVC 链中的共轭多烯结构进行双烯加成从而有效终止 PVC 降解共轭多烯链的增长,表现出优良的抑制降解和着色的作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

马来酸酐、十二醇、氯化钙、氯化锌:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠、无水乙醇:分析纯,南京化学试剂有限公司;

对苯二甲酸二异辛酯(DOTP):工业级,江苏强林生物能源材料有限公司;

PVC 粉:SG-5,工业级,中国石化齐鲁石油化工公司;

PVC 糊树脂:P-440,工业级,上海氯碱化工股份有限公司;

硬脂酸钙、硬脂酸锌:工业级,华东化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTLA2000 型,加拿大 ABB 公司;

紫外可见分光光度计:Alpha-1900 型,上海谱元仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9076A 型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司;

电导仪:DDS-307 型,杭州雷磁分析仪器厂;

双辊塑炼机:SK-160B 型,上海橡胶机械厂;

平板硫化机:50 t,江苏省江阴市文林化工机械厂;

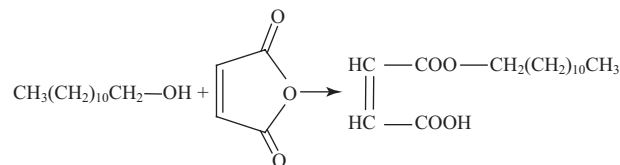
微机控制电子万能试验机:KDIII-5 型,深圳市

凯强利试验仪器有限公司。

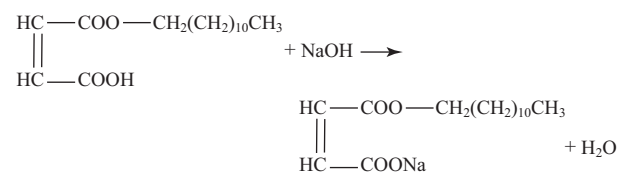
1.3 马来酸单十二酯钙/锌盐的合成

(1) 马来酸单十二酯钙/锌盐的合成原理。

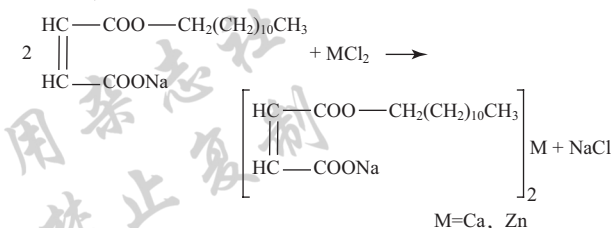
酯化反应:



皂化反应:



复分解反应:



(2) 马来酸单十二酯钙/锌盐的合成工艺。

将物质的量之比为 1.1:1 的马来酸酐与十二醇加入 250 mL 的四口烧瓶中,先通氮气 15 min,然后在氮气保护下加热至 85℃反应一段时间,直到反应混合物的酸值等于(或接近)理论酸值,反应结束后向反应器中加入适量 70~80℃蒸馏水,搅拌,冷却后抽滤,反复数次,至滤液呈中性。过滤得到的滤饼即为马来酸单十二酯,将滤饼在 50℃下真空干燥后得到白色固体,即为马来酸单十二酯中间体。

取一定量的单酯溶解在乙醇中,然后在搅拌条件下缓慢滴加 NaOH 溶液,保证终点 pH 值为 7~8,待溶液澄清后再向钠盐溶液中缓慢滴加一定量的氯化钙/锌溶液,滴加完成后继续搅拌 20 min,反应结束后过滤,洗涤,将最后得到的滤饼在 70℃下真空干燥后得到白色固体,即为马来酸单十二酯钙/锌。

1.4 PVC 试样制备

将 50 份 PVC 粉,50 份 PVC 糊树脂、50 份 DOTP,3 份马来酸单十二酯钙/锌复配热稳定剂混合均匀后,在 120℃烘箱中塑化 20 min,可制得用于测试热稳定性能 PVC 试样。

将 100 份 PVC 粉、50 份 DOTP、3 份马来酸单十二酯钙/锌复配热稳定剂经高速搅拌混合均匀,

在设定温度为160℃的双辊塑炼机上塑炼5 min,然后再经平板硫化机于180℃热压2 min、冷压5 min后脱模、裁切制得用于力学性能测试的PVC试样。

1.5 表征分析与性能测试

(1) 结构表征。

紫外吸收光谱分析:将上述制得的马来酸单十二酯中间体溶解在无水乙醇中,以无水乙醇为空白参比在200~400 nm进行光谱扫描,得到吸收光谱。

FTIR分析:将试样和干燥KBr粉末以质量比1:100进行充分混合,仔细研磨后压片,然后进行测试,其中波长扫描范围为500~4000 cm^{-1} 。

(2) 热稳定性能测试。

参照GB/T 9349-2002进行热老化烘箱法实验;

参照GB/T 2917.1-2002进行刚果红法实验;

电导率法实验:将加入热稳定剂的PVC试样在180℃下进行热降解,过程中试样脱除的HCl用去离子水吸收,通过测定去离子水的电导率随时间的变化,评价PVC试样的降解程度,具体测试方法参见文献[7]。

(3) 力学性能测试。

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040-2006测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

(1) 紫外吸收光谱分析

马来酸单十二酯中间体紫外吸收光谱谱图如图1所示。由图1可以看出,马来酸单十二酯在波长215.5 nm处有明显的吸收峰,这个特征吸收峰来源于碳碳双键与羰基键的共轭效应及杂原子的影响。

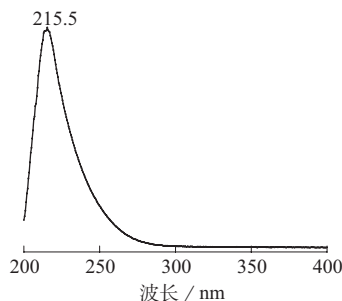
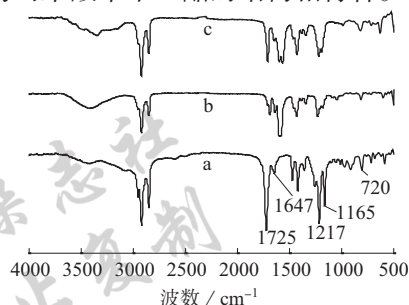


图1 马来酸单十二酯中间体的紫外吸收光谱谱图

(2) FTIR分析。

马来酸单十二酯中间体及马来酸单十二酯钙/锌的FTIR谱图如图2所示。图2中马来酸单

十二酯中间体在2500~3400 cm^{-1} 处较宽的吸收峰是羟基的伸缩振动峰;2850,2920 cm^{-1} 处是亚甲基的伸缩振动峰,2950 cm^{-1} 处是甲基的伸缩振动峰;1725 cm^{-1} 处是与碳碳双键相连的羰基的特征吸收峰,1647 cm^{-1} 处为碳碳双键的特征吸收峰,这两个峰形成的二重峰是双键与羰基键相连的最好证明;1217,1165 cm^{-1} 处是C—O—C键的特征吸收峰;另外在720 cm^{-1} 处有一个较弱的吸收峰,这个是长碳链中亚甲基数大于4时的特征弯曲振动峰;1850,1780 cm^{-1} 处没有出现马来酸酐环上的C—O的伸缩振动特征吸收峰。以上的数据表明合成的中间体与马来酸单十二酯的结构相符合。



a—马来酸单十二酯; b—马来酸单十二酯钙; c—马来酸单十二酯锌

图2 马来酸单十二酯中间体及马来酸单十二酯钙/锌的FTIR谱图

由图2中马来酸单十二酯钙/锌的FTIR谱图可知,马来酸单十二酯的钙/锌与马来酸单酯的最大区别为其FTIR谱图中在1430~1340 cm^{-1} 和1600~1570 cm^{-1} 处有羧酸根离子的对称伸缩和不对称伸缩振动峰,并且在2500~3400 cm^{-1} 处未出现较宽的羟基振动吸收峰;谱图中在3400 cm^{-1} 处的吸收峰是样品中残留的微量水峰。

2.2 热稳定作用研究

(1) 热老化烘箱实验分析。

采用热老化烘箱法考察了不同热老化时间下单独添加马来酸单十二酯钙/锌及复配后PVC试样颜色的变化情况,结果如图3所示。图中,PVC₀表示未加入热稳定剂的PVC体系,PVC_{Ca}表示单独加入了3份马来酸单十二酯钙的PVC体系,PVC_{Zn}表示单独加入了3份马来酸单十二酯锌的PVC体系,PVC_{Ca_i/Zn_j}表示加入质量比为*i*/*j* (*i*=1,2,3..., *j*=1,2,3...)的马来酸单十二酯钙/锌的PVC体系,下同。

由图3可以看出,未加热稳定剂的PVC试样老化10 min后即发生降解着色,而单独添加马来酸单十二酯钙的试样老化20 min发生着色,其试样在热老化80 min后仍未彻底变黑,保持长时间的轻微

来酸单十二酯钙/锌质量比为 3:1 时表现出最佳的复配热稳定作用效果,能够有效地抑制 PVC 降解,这基本与刚果红法得到的结果一致。

2.3 与硬脂酸钙/锌的对比研究

(1) 热稳定性能。

通过热老化烘箱法对比研究了 3 份马来酸单十二酯钙/锌复配体系(质量比 3:1)与 3 份硬脂酸钙/锌复配体系(质量比 3:1)对 PVC 的热稳定作用效果,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,添加马来酸单十二酯钙/锌的 PVC 试样保持白度的时间是 50 min,而添加硬脂酸钙/锌试样在 45 min 后即降解着色,这说明相同条件下,马来酸单十二酯钙/锌复配对 PVC 的热稳定性作用效果优于传统的复配型钙/锌热稳定剂。

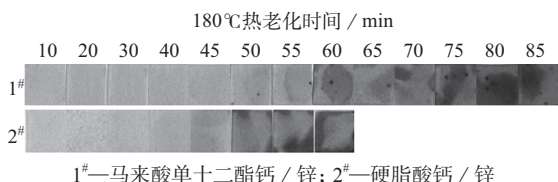


图 5 添加不同热稳定剂复配体系的 PVC 试样颜色随热老化时间的变化

在上述配比下,采用电导率法进一步对比研究了添加马来酸单十二酯钙/锌复配体系和硬脂酸钙/锌复配体系的 PVC 试样的热稳定性能,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,添加马来酸单十二酯钙/锌复配体系的试样的相应曲线拐点对应时间为 47 min,远超过添加硬脂酸钙/锌的 38 min。虽然添加马来酸单十二酯钙/锌复配体系的试样相应曲线在拐点后的斜率略高于硬脂酸钙/锌复配体系,但总体来说,马来酸单十二酯钙/锌复配体系对 PVC 的热稳定作用效果要好于传统的硬脂酸钙/锌复配体系。

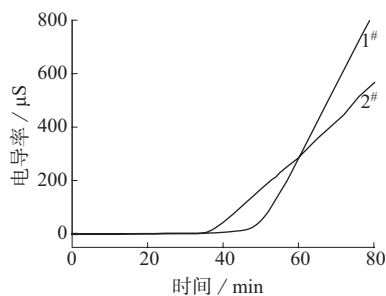


图 6 去离子水电导率随添加不同热稳定剂复配体系的 PVC 降解时间的变化

(2) 力学性能。

3 份马来酸单十二酯钙/锌复配体系(质量比

3:1)与 3 份硬脂酸钙/锌复配体系(质量比 3:1)对 PVC 拉伸性能的影响如表 2 所示。由表 2 可知,添加马来酸单十二酯钙/锌复配体系的 PVC 试样拉伸强度达到 17.9 MPa,略高于添加硬脂酸钙/锌的试样,断裂伸长率为 401.2%,略低于添加硬脂酸钙/锌的试样,总体来说,两者的力学性能相差不大,结合热稳定性能的对比分析,表明合成的马来酸单十二酯钙/锌热稳定剂复配体系可以取代传统硬脂酸钙/锌热稳定剂应用于 PVC 体系中。

表 2 不同热稳定剂复配体系对 PVC 力学性能影响

热稳定剂复配体系	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
马来酸单十二酯钙/锌	17.9	401.2
硬脂酸钙/锌	15.6	416.5

3 结论

(1) 采用马来酸酐、十二醇为原料,在无催化剂作用下反应得到马来酸单十二酯中间体,其经皂化反应和复分解反应制得了马来酸单十二酯钙和马来酸单十二酯锌,并通过紫外吸收光谱和 FTIR 验证了制备的中间体和最终产物。

(2) 热老化烘箱法、刚果红法和电导率法实验表明,马来酸单十二酯钙/锌热稳定剂对 PVC 具有良好热稳定作用效果,能够有效地抑制 PVC 试样的初期着色和降解,大幅提高其热稳定时间并延长了开始释放 HCl 的时间,马来酸单十二酯钙/锌的最佳复配质量比为 3:1。

(3) 添加马来酸单十二酯钙/锌的 PVC 热稳定性能优于添加传统硬脂酸钙/锌的 PVC,且力学性能相差不大,表明合成的马来酸单十二酯钙/锌可以取代硬脂酸钙/锌应用于 PVC 体系中。

参考文献

- [1] 刘佳,周洪庆,于轩,等.不同钙锌类复合热稳定剂对 PVC 性能的影响[J].工程塑料应用,2014,42(6):93-96.
Liu Jia, Zhou Hongqing, Yu Xuan, et al. Effect of different Ca/Zn composite thermal stabilizers on properties of PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):93-96.
- [2] 吴茂英. PVC 热稳定剂及其应用技术[M].北京:化学工业出版社,2011:70-85.
Wu Maoying. PVC thermal stabilizers and application technology[M]. Beijing:Chemistry Industry Press, 2011:70-85.
- [3] 聂小安,夏建陵,沈卫锋,等.环保型钙/锌 PVC 热稳定剂的发展现状[J].生物质化学工程,2011,45(1):41-46.
Nie Xiao'an, Xia Jianling, Shen Weifeng, et al. The state of the art of environment-friendly Ca/Zn heat stabilizer in PVC products[J]. Biomass Chemical Engineering, 2011, 45(1):41-46.
- [4] 宋银银,徐会志,蒋平平,等. PVC 热稳定剂的发展趋势[J].塑料助剂,2010(4):1-7.

- Song Yinyin, Xu Huizhi, Jiang Pingping, et al. Development tendency in heat stabilizers for PVC[J]. Plastic Additives, 2010(4):1-7.
- [5] 汪梅,李梅,夏建陵,等. EBM 的合成及其在 PVC 中热稳定性研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(10):96-100.
- Wang Mei, Li Mei, Xia Jianling, et al. Study on synthesis of eleostearoyl-benzoyl methane and its thermal stability applied for PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):96-100.
- [6] Jiang Pingping, Song Yinyin, Dong Yuming, et al. Zinc glycerolate with lanthanum stearate to inhibit the thermal degradation of poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(5):3 681-3 686.
- [7] 刘朋,蒋平平,董玉明,等. 新型液体钠锌热稳定剂在聚氯乙烯中的应用研究[J]. 中国塑料,2013,27(3):77-81.
- Liu Peng, Jiang Pingping, Dong Yuming, et al. Research on application of novel liquid Na / Zn thermal stabilizer in poly(vinyl chloride)[J]. China Plastics, 2013, 27(3):77-81.
- [8] 黎海霞,黄兴亮,易丽,等. 马来酸盐对聚氯乙烯热稳定性的影响[J]. 材料研究学报,2012,26(6):637-640.
- Li Haixia, Huang Xingliang, Yi Li, et al. Effects of maleates on thermal stability of poly(vinyl chloride)[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(6):637-640.
- [9] 李梅,段成,柳召刚,等. 组氨酸锌的合成及其作为 PVC 热稳定剂的研究[J]. 塑料工业,2014,42(8):93-97.
- Li Mei, Duan Cheng, Liu Zhaogang, et al. Study on the synthesis of zinc histidine and its thermal stabilizing effect on PVC[J]. China Plastic Industry, 2014, 42(8):93-97.
- [10] Sabaa M W, Mohamed R, Oraby E H. Vanillin-Schiff's bases as organic thermal stabilizers and co-stabilizers for rigid poly (vinyl chloride)[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(11):3 072-3 080.
- [11] Liu Yanbin, Liu Wei-qu, Hou Menghua. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8):1 565-1 571.
- [12] 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,2014,28(2):86-90.
- Li Mei, Jiang Jianchun, Li Shouhai, et al. Application of oil based multi-functioning Ca-Zn composites thermal stabilizer for poly(vinyl chloride)[J]. China Plastics, 2014, 28(2):86-90.

日本开发出碳纤维强化树脂齿轮实现汽车轻量化

日本岐阜大学模具创成技术研究中心和 Central Fine Tool 公司共同开发出了利用碳纤维织物强化的树脂齿轮。通过实际使用这种齿轮,替代汽车等配备的金属齿轮,有望实现轻量化,降低生产成本并延长产品寿命。

通常,齿轮在施加于齿面的压力的作用下,齿根会受到拉伸应力,岐阜大学等的研究人员通过在齿轮中加入碳纤维减弱了拉伸应力,延长了齿轮寿命。

被广泛应用于飞机等领域的碳纤维增强树脂基复合材料虽然具备质量轻而且强度高的特点,但由于加工难度较大,目前还无法用于机械部件的大量生产。如果利用此次新开发的齿轮上使用的工艺,便可在汽车零部件等需要大量生产的制造物上使用碳纤维。

岐阜大学已为碳纤维织物与树脂一体成型的模具,以及作为成型品的齿轮申请了专利。他们开发的齿轮样品现已完成,不过目前还在继续对制造成本及产品强度做具体的验证。今后还将进行反复验证,目标是在 2017 年 3 月之前投入实用。

另外,岐阜大学在模具展会“INTERMOLD2015”上展出了此次新开发的齿轮。(慧聪网)

PEEK 取代铝成为航天燃料箱外壳材料

据报道,熔芯注射成型技术已经被应用于由 Victrex 的碳纤维增强聚醚醚酮(PEEK)复合材料制造的飞机燃料箱上。与现有的金属设计相比,这个方案节省了 30% 的成本,减轻了 50% 的质量。

航天燃料箱具有非常复杂的内部结构,不能使用传统的注射成型工艺。Egmond Plastic 公司的熔芯技术能够制造复

杂的空心外壳、多支管,以及管材。Egmond Plastic 公司的总经理 Richard Brandwijk 表示:公司的技术与碳纤维增强的 Victrex PEEK 聚合物结合,可提供许多优势,包括降低成本,提高生产速度和减轻质量,从而提高燃油效率和减少二氧化碳的排放。这个特殊的技术和材料的组合,使设计人员能够设计传统标准注射成型和金属工艺无法生产且非常复杂的零件。

与机械零件的制造相比,利用熔芯注射成型技术能够节省 80% 的时间。此外,也不需要进行用于腐蚀保护的二次处理,如阳极氧化处理;前置时间可减少 50%。这些因素结合起来,与相应的金属零件制造过程相比,可节约 30% 的生产成本。

“全球航空业通过持续地在关键应用上取代金属而获益巨大,其中 Egmond 显示了其巨大的领导能力。”Victrex 航空航天业务发展经理 Uwe Marburger 说。“显然,我们对 PEEK 的认识和材料方案,协助解决了复杂的航空航天部件的设计和生使用中的一些最棘手的挑战。”

以前,最终用户一般指定铝用于燃料箱部件的生产,但是与铝相比,该类碳纤维增强 PEEK 表现出了优异的抗疲劳性能。它同时满足燃料箱部件生产的所有工程要求,包括刚度、有效的火焰、烟雾和毒性性能、耐化学品腐蚀性,其中值得注意的是,针对航天应用的抗喷气燃料和特种液压工作油液,该碳纤维增强 PEEK 复合材料具有较好的适用性。

Egmond 独特的熔芯注射成型技术已经建立了一个良好的记录,包括采用 Victrex PEEK 并用于欧洲台风战斗机燃油泵,以及几个欧洲国家在使用的喷气式战斗机上。

(雅士橡塑网)