

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.021

不同钙锌类复合热稳定剂对PVC性能的影响^{*}

刘佳,周洪庆,于轩,谢文涛,任路超,唐国伟

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要:通过刚果红实验、热老化烘箱实验和流变实验,研究了两种自制高效钙锌复合热稳定剂对聚氯乙烯(PVC)热稳定性能及其流变性能的影响,并且与市场上应用的两种钙锌复合稳定剂进行比较。结果表明,自制二羟甲基丙酸钙锌类复合热稳定剂的效果最佳,在180℃下保温80 min仍无明显变色,刚果红试纸在69.5 min时变色,流变性能各参数均良好,优于市场上所售的两种国内外产品;自制的硬脂酸钙锌复合热稳定剂作为主稳定剂的稳定效果与国外产品相当。

关键词:聚氯乙烯;钙锌复合热稳定剂;热稳定性能;流变性能

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0093-04

Effect of Different Ca/Zn Composite Thermal Stabilizers on Properties of PVC

Liu Jia, Zhou Hongqing, Yu Xuan, Xie Wentao, Ren Luchao, Tang Guowei

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: The influence of two kinds of homemade Ca/Zn composite thermal stabilizers with high efficiency on the thermal stabilities and processing rheological properties of poly(vinyl chloride)(PVC) was evaluated by means of congo red test, thermal aging oven test, rheological test. The results show that the thermal stabilities and rheological properties of PVC with calcium/zinc 2,2-bis(hydroxymethyl) propionate composite thermal stabilizer is better than the products sold in the market, there is no noticeable discoloration for 80 min at 180℃, the congo red test paper do not discolor until 69.5 minutes later, the various parameters of the rheological properties are good. The properties of the other homemade stabilizer using Ca/Zn stearate is comparable with the foreign product.

Keywords: poly(vinyl chloride); Ca/Zn thermal stabilizer; thermal stability; rheological property

聚氯乙烯(PVC)作为世界上通用的五大合成树脂之一,因其低成本、介电性能好、难燃、良好的力学和化学性能而广泛应用于医疗器械、高压电缆等行业^[1-2]。然而,PVC因存在结构缺陷,在130℃左右会脱出HCl,产生的HCl对PVC的进一步降解有催化作用,因此PVC在加工温度190℃以上时容易发生剧烈分解,使得PVC的加工过程复杂化^[3]。此时热稳定剂的加入可以及时吸收分解出的HCl并且抑制PVC继续分解,所以热稳定剂是PVC制品中必不可少的加工助剂。常用的热稳定剂有铅盐类、有机锡类、稀土类、钙锌类复合热稳定剂等,其中占有市场份额较大的为铅盐类和钙锌盐类复合热稳定剂。铅盐类热稳定剂由于在性能和成本上具有其它热稳定剂无法比拟的优越性,在国内被广泛使用,但铅盐类热稳定剂具有毒性和粉尘污染,在国外已经被限制使用甚至在某些制品中禁止使用^[4-5],因此开发无毒热稳定剂取代铅盐类热稳定剂是目前课题研

究的重点,其中钙锌类复合热稳定剂因具有高效、无毒、成本低等优点成为最具有发展前景的品种^[6-7]。

笔者在开展了钙锌盐类复合热稳定剂的不同钙锌比以及与辅助稳定剂协同作用的基础上确定实验配方,制备了两种高效、低成本的钙锌类复合热稳定剂,重点研究其稳定效果,并与国内外典型的同类产品进行了详细分析比较,便于热稳定剂的选择及用量的研究,为应用于高端PVC产品的热稳定剂研究工作奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG-3,工业级,宁夏金昱元化工集团有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):化学纯,上海凌峰

^{*} 江苏高校优势学科建设工程项目

联系人:周洪庆,教授,主要从事功能材料研究

收稿日期:2014-03-24

化学试剂有限公司;

CaCO₃:工业纯,常州碳酸钙有限公司;

丙烯酸酯:KM355P,吴羽化学(新加坡)私人有限公司;

硬脂酸(HSt):益海(连云港)油化工业有限公司;

复合热稳定剂a,b:实验室自制新型盐类二羟甲基丙酸钙锌复合热稳定剂、传统盐类硬脂酸钙锌复合热稳定剂;

复合热稳定剂c:国内某品牌板材用钙锌类复合热稳定剂;

复合热稳定剂d:国外某品牌板材用钙锌类复合热稳定剂。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机:SHR-10型,张家港鸿运机械制造有限公司;

炼胶机:S(X)K-160A型,上海橡胶机械厂;

远红外高温烘干箱:KSWZ-1型,吴江市松陵电器有限公司;

油浴锅:自制;

转矩流变仪:RM-200C型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司。

1.3 实验方法

本实验中使用的二羟甲基丙酸钙锌盐是按照酸碱中和原理,利用二羟甲基丙酸和氧化钙、氧化锌在水相体系中分别反应形成相应盐类。两种自制复合热稳定剂分别由新型盐类、硬脂酸钙锌分别与等量的辅助稳定剂混合而成。

在100 g PVC中分别加入5 g不同复合热稳定剂(自制复合热稳定剂为4 g二羟甲基丙酸钙锌或硬脂酸钙锌,1 g辅助稳定剂),1 g HSt,20 g DOP,10 g CaCO₃及10 g抗冲改性剂丙烯酸酯后混合均匀,在炼胶机上混炼制备约1 mm厚度的PVC试样。加入钙锌类复合热稳定剂a,b,c,d的PVC试样分别用A,B,C,D表示。所用辅助稳定剂为混合物,包括水滑石、多元醇、环氧大豆油、有机酮等。

1.4 性能测试

刚果红实验:依据GB/T 2917.1-2002标准,将PVC试样切成2 mm×2 mm大小,装入试管中,其上放一片刚果红试纸,用塞子塞紧,置于温度为180℃的恒温油浴中加热,测定刚果红试纸由红色变为蓝色所需时间,即为热稳定时间。每组试样平行

实验3次。

热老化烘箱实验:依据GB/T 9349-2002B标准,将PVC试样剪成20 mm×15 mm样片后,置于恒温烘箱内,温度设定为180℃,每隔10 min取出一小片,观察试样颜色变化,直至变黑为止。

转矩流变实验:取60 g PVC混合粉料加入转矩流变仪中进行动态流变测试。测试温度为180℃,转子转速为35 r/min。

2 结果与讨论

2.1 静态热稳定性能分析

(1) 刚果红实验。

表1为用刚果红法测试PVC试样的热稳定时间结果。

表1 刚果红法测试PVC试样的热稳定时间结果

PVC试样编号	热稳定时间/min
A	69.5
B	65.0
C	67.5
D	45.0

由表1可以看出,除D以外,其它3种PVC试样的热稳定时间均在65 min以上。PVC试样的热稳定时间从高到低依次为A>C>B>D,其中,加入自制复合热稳定剂制备的PVC试样(A,B)的热稳定时间大于或接近于加入国外产复合热稳定剂制备的PVC试样(C)的热稳定时间,说明自制复合热稳定剂中主稳定剂与辅助稳定剂之间的协同作用已达到较好效果;而加入国产复合热稳定剂制备的PVC试样(D)的热稳定时间为45 min,与其它3种复合热稳定剂相比差距较大,性能最差。A试样的热稳定时间达69.5 min,初步推断复合热稳定剂a的效果最佳,其原因在于二羟甲基丙酸钙锌盐中含有大量羟基,这些羟基可以有效吸收PVC降解过程中释放出的HCl,并且避免HCl对PVC进一步降解的催化作用,从而降低了试管中的HCl浓度,延缓了刚果红试纸的变色时间。效果较好的复合热稳定剂可以在用量方面继续探究,从而降低PVC制品的成本。

(2) 热老化烘箱实验。

PVC在持续加热时发生脱HCl反应,同时PVC大分子上生成双键,从而形成特别活泼的共轭双键结构。当共轭双键个数达到一定数目时,PVC试样就会显示出从浅黄、浅红、深红、褐红直至变黑的颜色变化,所以烘箱实验的变色情况可以一定程度地体现出PVC试样的分解程度。表2为PVC试样在

180℃温度下不同老化时间下的变色情况。

表2 PVC试样不同老化时间下的变色情况

编号	老化时间/min								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
A	白	白	白	白	白	白	浅黄	浅黄	浅黄
B	白	白	白	白	白	浅黄	浅黄	黄	黄
C	白	白	白	白	白	浅黄	黄	深黄	深黄
D	白	白	浅黄	浅黄	浅黄	黄	黄	深黄	深棕

当金属离子相同时,不同羧酸盐类的稳定效果主要取决于两个因素^[8]:(1)羧酸盐中的金属元素含量;(2)与PVC的相容性。钙离子和锌离子有利于提高PVC的长期稳定性和初期着色性,相同质量的二羟甲基丙酸盐和硬脂酸盐相比,前者的金属元素含量高,所以其稳定效果好。另外,自制新型二羟甲基丙酸钙锌盐中含有大量的羟基,可以有效吸收PVC降解释放出的HCl,抑制HCl对PVC进一步降解的催化作用,因此其具有优良的热稳定效果。A试样在80 min时变色不明显,其耐热性能最佳。B试样的初期着色性和长期稳定性较好,在50 min左右才开始有轻微变色,其长期稳定性比C试样好,说明硬脂酸钙与硬脂酸锌之间的协同作用较好,并且适量的辅助稳定剂也及时吸收了PVC降解过程产生的HCl和HCl与锌盐反应形成的会催化PVC降解的 $ZnCl_2$;C试样的初期着色性较好,在50 min开始有轻微变色,并不明显,其稳定效果较好;D试样在20 min时已经开始呈现浅黄色,初期着色性较其它3种差,说明复合热稳定剂d的稳定效果不理想。综合初期着色性和长期稳定性两方面考虑,4种复合热稳定剂的热稳定性能从高到低依次为 $a > b > c > d$ 。

2.2 流变性能

PVC在加工过程中除受热以外,还经受螺杆与料筒、辊筒与辊筒以及通过口模或喷嘴等情况下的剪切作用,因此,与PVC加工过程更加接近的是动态热稳定性。使用转矩流变仪测定PVC的动态热稳定性是最常用的方法。不同PVC体系的流变曲线和参数分别见图1及表3。

在流变过程中,塑化时间和转矩分别表示PVC体系的凝胶化速度和熔体黏度。塑化时间短,说明PVC体系的凝胶化速度迅速;转矩小,说明PVC的熔体黏度小,流动性好,加工所需功率低。由图1和表3可以看出,使用复合热稳定剂a时,平衡转矩偏大,说明其使用过程中的能耗略大;加入复合热稳定剂b后,PVC体系的塑化时间短,最小转矩高且

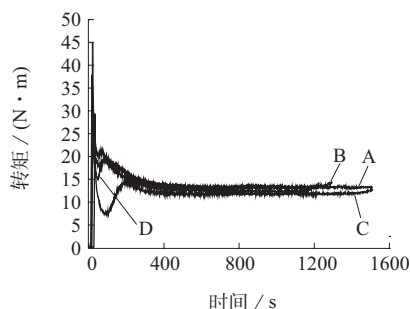


图1 不同PVC体系的流变曲线

表3 不同PVC体系的流变参数

编号	塑化时间 / s	最大转矩 / (N·m)	最小转矩 / (N·m)	平衡转矩 / (N·m)	平衡时间 / s
A	72	19.7	17.8	13.7	>1 148
B	40	21.3	20.1	14.1	920
C	180	14.5	7.4	12.1	1 103
D	74	19.7	14.8	12.9	781

尖,最小、最大及平衡转矩均偏大,说明其凝胶化速度快,塑化能力强,其内润滑性大,但所受机械剪切力偏大,外润滑性较差,需要适当提高外润滑作用,使内外润滑性达到平衡,确保挤出物表面光滑;加入复合热稳定剂c后,塑化时间较长,说明其内部凝胶化速度较慢,内润滑性差,同时最小、最大及平衡转矩均较小,所受机械剪切力较小,加工过程中耗能较低,说明外润滑性较好,此时需要通过加入内润滑剂使其达到内外平衡;加入复合热稳定剂d后,塑化时间和最小、最大及平衡转矩均较适中。动态热稳定性能主要体现在平衡时间上,平衡时间长说明动态热稳定性能优良。通过平衡时间数据可以看出,自制新型二羟甲基丙酸钙锌复合热稳定剂的效果最佳,达到1 148 s以上,最差的为国产复合热稳定剂d,加入d的PVC体系在781 s时PVC已开始剧烈降解。自制硬脂酸钙锌复合热稳定剂的稳定性能与国外产品基本持平。综合看来,动态热稳定性结果与静态热稳定性结果基本吻合。

3 结论

(1)自制的二羟甲基丙酸钙锌盐类复合热稳定剂作为主稳定剂时,具有优良的稳定性能,热稳定时间达69.5 min,动态热稳定时间达到19 min以上,超过了国外产品。自制的硬脂酸钙锌盐复合热稳定剂的稳定剂性能较好,热稳定时间达65 min,动态热稳定时间达15 min以上,与国外产品基本相当。

(2)从流变曲线看,自制的硬脂酸钙锌复合热稳定剂和国外产品可以通过调节内外润滑比例,使其适于实际生产;国产复合热稳定剂的流变性能及热

稳定效果均不太理想,建议不使用。

参考文献

- [1] Ito M, Nagai K. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(2):260-270.
- [2] Kosuda T, Okada T, Nozaka S, et al. Characteristics and mechanism of low temperature dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of zinc(II) oxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4):584-591.
- [3] 周敏, 许士鲁, 李德刚, 等. PVC 热稳定剂研究内容及常用测试方法[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(8):61-64.
Zhou Min, Xu Shilu, Li Degang, et al. Research contents and common test methods of PVC thermal stabilizers[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(8):61-64.
- [4] 李德玲, 郭腾飞, 王圣杰, 等. PVC / 钙 - 锌 - 水滑石复合热稳定剂体系的流变性能[J]. 塑料, 2013, 42(1):105-107.
Li Deling, Guo Tengfei, Wang Shengjie, et al. Rheological properties of PVC / Ca-Zn-hydrotalcite thermal stabilizer[J]. Plastics, 2013, 42(1):105-107.

- [5] 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.
Wu Maoying. PVC thermal stabilizers and application technology[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2011.
- [6] 刘红军, 周永红, 宋兴. 新型塑料热稳定剂马来海松酸盐的合成与应用研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(2):35-42.
Liu Hongjun, Zhou Yonghong, Song Xing. Synthesis of maleopimaric acid salt and its application as heat stabilizer for plastic[J]. Thermosetting Resin, 2010, 25(2):35-42.
- [7] 陈登龙. 由生物柴油合成环氧脂肪酸钙及在 PVC 中应用[J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(1):43-45.
Chen Denglong. Preparation of calcium epoxy soap from bio-diesel and its application to PVC[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010, 22(1):43-45.
- [8] 刘艳斌, 刘伟区, 石磊, 等. 环保型二聚酸钙锌 PVC 热稳定剂的研制[J]. 化学建材, 2006, 22(4):10-12.
Liu Yanbin, Liu Weiqu, Shi Lei, et al. Development of environmentally friendly heat stabilizer for PVC-calcium zinc dimer acids[J]. Chemical Materials for Construction, 2006, 22(4):10-12.

2014 年 5 月份塑料市场点评

表 1 为 2014 年 5 月份塑料市场涨跌榜。

表 1 2014 年 5 月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %	
通用塑料	薄膜级 PE-LD	12 100	11 800	-2.48
	拉丝级 PP	11 380	11 350	-0.26
	注塑级 PP	11 480	11 450	-0.26
	注塑级 PE-HD	12100	12 000	-0.83
	拉丝级 PE-HD	12200	12 300	0.82
	薄膜级 PE-LLD	11 900	11 750	-1.26
	电石法 5 型 PVC	6 097	6 081	-0.26
	ABS	14300	14 250	-0.35
PS	12 400	12 100	-2.42	
工程塑料	PA66	22 900	22 700	-0.87
	PMMA CM205	16 300	16 300	0
	PA6	18250	18 000	-1.37
	PC1100	17 450	17 400	-0.29
	POM M90	9 600	9 550	-0.52
	PET	8 500	8 500	0

1 PVC

5 月份国内 PVC 市场表现较为平淡, 价格并没有出现去年同期的惯性上涨, 而是弱势盘整中伴有阴跌。分析原因主要是供应的稳定性增加, 同时楼市唱衰下 PVC 下游制品企业开工低于去年同期, 对 PVC 采购积极性偏弱, 导致旺季不旺。另外, 原料电石价格的盘整, 烧碱价格的持续走低, 导致氯碱企业经营情况不佳, 支撑 PVC 价格下行有空间。截至 5 月 26 日, SG-5 均价 6 081 元 / t, 环比跌 0.21%。

2 聚烯烃

本月聚烯烃市场走势一波三折, 月初稳中有涨, 中旬连

续走低, 下旬回稳整理。现货本月金融属性增强, 线型聚丙烯期货月内“涨跌涨”同样一波三折的趋势, 给现货市场带来了较大的影响, 尤其是对市场人士判断行情心态的影响。需求在本月基本作为负面消息作用市场, 在中旬作为市场下跌的主要因素, 而大量的检修带来的产量损失则作为行情上涨或者回稳的主力因素, 而期货的走势则成为行情走势的风向标。

3 PC

5 月份 PC 现货市场跌多涨少, 商谈空间略宽。5 月上旬拜耳公司出厂意向下调消息释放, 尽管幅度尚未明确, 但现货市场先行回落; 而三星、乐天外盘报价拉涨, 虽然高位报盘缺乏吸引, 但进口料成本支撑仍存在, LG、中东报盘窄幅上探; 月中拜耳下调 200 ~ 400 元 / t 利空释放, 市场重心松动, 加之月底抛货套现及港口到货冲击, 市场整体重心明显下挫, 截至收盘华东注塑级主流低端商谈 16 750 ~ 17 450 元 / t, 中高端商谈 17 400 ~ 19 800 元 / t, 月跌幅 0.27% ~ 1.84%, 高端料跌幅较大。而下游厂商自劳动节后小量补仓, 月内交投逐步转淡, 多数以消化库存为主。(卓创资讯)

中印成塑料添加剂需求增长主驱动力

据 IHS 化学称, 从 2009 年全球经济衰退困境中缓慢走出的塑料添加剂生产商, 正寄希望于北美页岩气的繁荣和新兴市场塑料产量的不断增长, 来推动未来几年塑料添加剂需求的增长。

像中国和印度这样的新兴市场将成为全球塑料添加剂需求增长的主要驱动力量, 而西欧和日本等传统市场的需求正在下降。受页岩气繁荣支撑的美国塑料添加剂需求增速将介于新兴市场 and 成熟市场之间。(中国聚合物网)