

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.022

桐酸基三元酸钙盐制备及对 PVC 热稳定性的研究^{*}

汪梅¹, 李梅¹, 杨雪娟¹, 夏建陵^{1,2}, 蒋建春^{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; 江苏省生物能源与材料重点实验室, 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 C₂₂ 三元酸单甲酯(MEMAA)为原料、无水乙醇为溶剂,然后和氢氧化钠和氯化钙发生复分解反应合成了桐酸基三元酸钙盐。用傅立叶变换红外光谱(FTIR)对合成产物进行表征,以刚果红法、热老化烘箱法和热重(TG)分析法考察其作为 PVC 热稳定剂时的热稳定性,并对其热稳定机理进行了初探。结果表明,桐酸基三元酸钙盐作为 PVC 热稳定剂能够中和吸收 PVC 热降解所产生 HCl,从而减缓 PVC 的脱 HCl 速率;与二聚脂肪酸钙相比,桐酸基三元酸钙盐使 PVC 具有更好的热稳定性。

关键词:聚氯乙烯; 热稳定剂; C₂₂ 三元酸单甲酯; 钙盐

中图分类号: TQ314.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0092-05

Synthesis of Calcium Carboxylate of Tung Oil Triacid and Study on Its Thermal Stability for PVC

Wang Mei¹, Li Mei¹, Yang Xuejuan¹, Xia Jianling^{1,2}, Jiang Jianchun^{1,2}

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

Abstract: Calcium carboxylate of tung oil triacid was synthesized through metathesis reaction of methyl of C₂₂ triacid (MEMAA) as raw material, liquid sodium hydroxide and liquid calcium chloride in absolute ethyl alcohol as solvent and its structure was confirmed by FTIR. The thermal stability of poly(vinyl chloride) (PVC) with the calcium carboxylate of tung oil triacid as thermal stabilizer was determined by means of the Congo-red test, heat aging test and thermogravimetric analysis. Furthermore, the thermal stable mechanism of calcium carboxylate of tung oil triacid as thermal stabilizer was investigated preliminarily. The results showed that calcium carboxylate of tung oil triacid which used as thermal stabilizer of PVC could absorb hydrogen chloride which came from the degradation of PVC, then reduced the dehydrochlorination rate. Compared with calcium dimer acid, PVC with adding calcium carboxylate of tung oil triacid had better thermal stability.

Keywords: PVC; thermal stabilizers; methyl of C₂₂ triacid; calcium salt

热稳定剂是聚氯乙烯^[1-3](PVC)加工中不可缺少的助剂,因为 PVC 加热至 100℃左右时会出现脱 HCl、大分子交联及物料变色等降解现象。目前常用的热稳定剂主要有铅盐类、金属皂和有机锡等。在要求环保的情况下,含铅镉等重金属盐热稳定剂被禁止使用^[4-6]。因此,在国内外均致力于开发和应用无毒热稳定剂情况下,钙/锌复合热稳定剂无疑是其中最具发展前景的品种之一。

目前市场上常用的钙/锌热稳定剂有硬脂酸钙、硬脂酸锌,但是它们主要存在以下缺点:存在“锌烧”现象,导致热稳定性不高;存在过塑化、力学强度下降等现象,难以满足 PVC 加工应用的性能要求,与 PVC 相容性较差。文献[7-9]报道了通过合

成分子中含羟基、芳香基、脂环基等基团的无毒钙锌类热稳定剂来提高与 PVC 的相容性和热稳定性,如二聚脂肪酸钙盐(简称二聚酸钙)、环氧脂肪酸钙。二聚酸钙盐是由采用油酸在催化剂及高温下部分聚合,在高真空下蒸出部分未聚合的脂肪酸得到 C₃₆ 二聚酸,再将二聚酸与氯化钙盐、氢氧化钠在 60~80℃复分解反应而得。其中聚合反应要求 240℃左

^{*} “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD32B03); 中国林业科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFYBB2012047)

联系人: 夏建陵,研究员,主要从事生物质资源的化学改性和应用研究及环氧固化剂的研究与开发

收稿日期: 2012-10-08

右的高温,消耗大量的能源。笔者利用具有共轭三烯键结构的桐酸甲酯与亲二烯体在较低的温度下能发生 Diels-Alder 加成反应的特点,制备了 C_{22} 三元酸单甲酯(MEMAA),进而与氯化钙复分解反应制备了桐酸基三元酸钙盐,制备工艺节能环保。

1 实验部分

1.1 主要原料

MEMAA: 自制^[10];

二聚酸钙: 自制;

无水乙醇、氯化钙: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠: 分析纯, 南京化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

顶置式机械搅拌器: RW20 型, 南京品创仪器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市英峪高科仪器厂;

电子天平: BS110S 型, 北京赛多利斯有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Magna-IR550, 美国 Nicolet 公司;

循环水式真空泵: SHZ-D(Ⅲ)型, 巩义市英峪高科仪器厂;

转矩流变仪: PolyLab 型, 德国 HAAKE 公司;

热重(TG)分析仪(D8FOCUS): STA 409 型, 德国耐驰公司;

电感耦合等离子体发射光谱仪(CICP-OES): OPTIMA 7000 型, 美国 PE 公司;

老化试验箱: DHG-401AZ 型, 上海三发科学仪器有限公司。

1.3 PVC 试样的制备

(1) 复分解法制备桐酸基羧酸钙盐^[13]

将桐油经酯交换合成桐酸甲酯, 然后经 Diels-Alder 反应合成了桐酸甲酯-马来酸酐加合物(即 MEMAA), 其结构如图 1 所示。

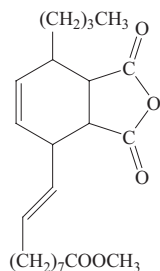


图 1 MEMAA 结构

将 78.00 g MEMAA, 24.00 g 氢氧化钠(其中

MEMAA、氢氧化钠、氯化钙的相对分子质量分别为 390, 40, 111) 等用无水乙醇溶解, 加入备有搅拌、温度计、滴液漏斗及回流冷凝管的四口烧瓶中, 于 50 ~ 70℃ 皂化反应。待皂化反应结束后, 滴加用无水乙醇溶解的 33.30 g 的氯化钙溶液, 复分解反应完毕后, 继续搅拌 0.5 h 结束反应。产物经抽滤、水洗、真空干燥、称重、研磨备用, 制得桐酸基三元酸钙盐, 产率达 92.9%。

(2) PVC 试样制备

取 PVC 100 质量份、DOP 40 质量份、桐酸基三元酸钙盐 0.5 ~ 3 质量份, 高速搅拌混合均匀, 于温度 160℃、转速 40 r/min 下在转矩流变仪上塑炼成凝胶状, 制得 PVC 试样。

1.4 性能测试

(1) 刚果红法

参照 GB/T 2917.1-2002^[11], 将制得的 PVC 试片于 185℃ 下进行热稳定性测试。每组试样平行测试三次取算术平均值即为热稳定时间, 当单个与平均值数据偏差大于 10% 时, 其结果必须重新测定。

(2) 热老化烘箱法

按 GB/T 9349-2002^[12], 将制得的 PVC 试片置于 180℃ 的烘箱中, 每隔 10 min 取样, 观察颜色变化以评价热稳定性。每组试样平行测 2 次, 如试片变色情况存在明显差异, 必须重新测定。

(3) TG 分析

采用 TG 分析仪对凝胶化的 PVC 进行热分解实验, 考察其热稳定性。仪器测定条件为 20℃ / min, 测量温度区间 50 ~ 500℃。

(4) FTIR 表征

利用 FTIR 仪表征 MAMAA、桐酸基三元酸钙盐。采用 ATR 金刚石全反射, 扫描范围为 3500 ~ 500 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

图 2 为 MEMAA、桐酸基三元酸钙盐的 FTIR 谱图。

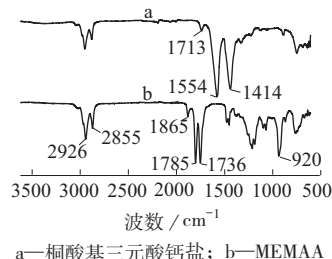


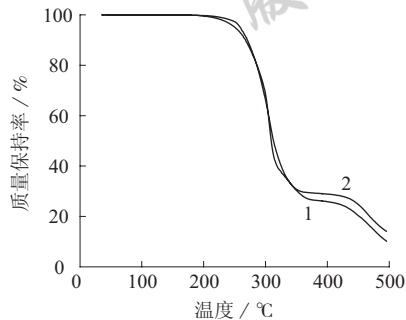
图 2 MEMAA、桐酸基三元酸钙盐的 FTIR 谱图

用电感耦合等离子体发射光谱仪检测桐酸基三元酸钙盐的钙元素的质量分数为 12.31% (理论值 13.27%)。图 2 中曲线 a 处 2924 和 2854 cm^{-1} 左右分别是亚甲基 C—H 的不对称和对称伸缩振动吸收峰; $2000\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 处为金刚石的自吸峰; 相对于 MEMAA, $1720\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 处没有吸收峰, 说明 1865 cm^{-1} 和 1785 cm^{-1} 处酸酐中 C=O 的伸缩振动吸收峰消失, 羧基中—OH 在 920 cm^{-1} 附近比较强的峰消失; 在 1554 cm^{-1} 左右为羧酸盐离子的反对称伸缩振动吸收峰, 1414 cm^{-1} 左右为羧酸盐离子的对称伸缩振动吸收峰。由此确认产物为桐酸基三元酸钙盐, 产率为 92.9%。

2.2 热稳定性测试

(1) 桐酸基三元酸钙盐对 PVC 热稳定性的影响

PVC 的热降解过程主要包括两个阶段^[13]: PVC 在第一阶段吸收一定热量后, 分子中的大量含活泼氯结构以各种各样的方式脱去 HCl, 在 PVC 大分子链上形成相邻的共轭多烯烃结构。在第二阶段开始出现一些结构重整, 如结晶、同分异构化、交联等。因此, 热稳定剂的作用主要体现在第一阶段。添加桐酸基三元酸钙盐的 PVC 试片的 TG 曲线也遵从这一规律, 如图 3 所示。从图 3 可以看出, 第一阶段从 185°C 到 375°C , 第二阶段从 375°C 到 500°C 。



1—未添加热稳定剂的PVC; 2—添加桐酸基三元酸钙盐的PVC

图3 PVC试片的TG曲线

表 1 为 PVC 空白样和添加热稳定剂 PVC 试样的 TG 分析数据。由表 1 可知, 未添加热稳定剂的 PVC 的初始热分解温度为 192.5°C , 且第一阶段质量保持率为 25.14%; 添加桐酸基三元酸钙盐后,

表1 PVC空白样和PVC添加热稳定剂试样的TG分析

样品	起始热分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量保持率/ $\%$ ¹⁾
未添加热稳定剂的PVC	192.5	25.14
添加桐酸基三元酸钙盐的PVC	227.0	29.35

注: 1) 第一阶段。

PVC 的初始热分解温度提高至 227.0°C , 且第一阶段质量保持率也提高至 29.35%。由此说明桐酸基三元酸钙盐能够提高 PVC 的热稳定性。

(2) 桐酸基三元酸钙盐的含量对 PVC 热稳定性的影响

由热稳定剂的稳定机理^[14-15]可知, 热稳定剂中金属离子能有效地吸收 PVC 链中活泼的 Cl⁻, 从而消除或抑制 HCl 对 PVC 热降解的自动催化作用。因此, 热稳定剂中金属离子含量是直接影响热稳定剂热稳定效果的重要因素之一。图 4 为桐酸基三元酸钙盐的含量对 PVC 热稳定性的影响(刚果红法)。由图 4 可以看出, 随着桐酸基三元酸钙盐含量的增加, PVC 的热稳定时间不断延长。当桐酸基三元酸钙盐质量分数达到 1% 时, PVC 的热稳定时间为 29 min, 已具有良好的热稳定效果; 其质量分数达到 2% 时, 热稳定时间为 40 min; 其质量分数达到 3% 时, 热稳定时间为 47 min, 但升高趋势已减缓。

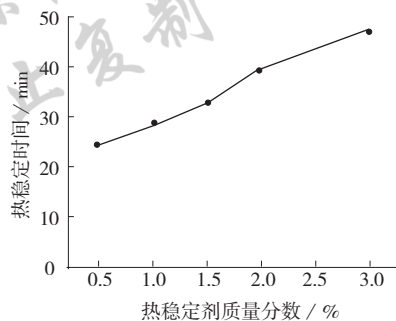


图4 桐酸基三元酸钙盐的含量对PVC热稳定性的影响

(3) 不同钙盐对 PVC 热稳定性的影响

表 2 是不同钙盐对 PVC 热稳定性的影响。由表 2 可以看出, 硬脂酸钙的热稳定时间为 26 min, 二聚酸钙的热稳定时间为 31 min, 桐酸基三元酸钙盐的热稳定时间为 47 min, 是硬脂酸钙的 1.5 倍多。这主要是因为桐酸基三元酸钙盐和二聚酸钙是环状分子结构的化合物, 这种环状结构具有抑制和吸收 HCl 的功能。

表2 不同钙盐对PVC热稳定性的影响¹⁾

热稳定剂	碳数	变色时 间/min ²⁾	热烘变色时间/min							
			0	10	20	30	40	50	60	
桐酸基三元酸钙	22	47	白	微黄	黄	黄棕	棕色	棕色	棕黑	
二聚酸钙	36	31	白	黄	浅棕	棕色	深棕	棕黑	-	
硬脂酸钙	18	26	白	浅橙	橙色	棕色	棕色	深棕	棕黑	
无热稳定剂	-	4	浅橙	棕色	深棕	棕黑	-	-	-	

注: 1) 配方为 PVC 100 质量份、DOP 40 质量份、热稳定剂 3 质量份, 实验温度均为 180°C ; 2) 刚果红试纸变色时间。

根据热稳定剂作用机理^[16], 在金属离子确定的

条件下,不同羧酸盐具有不同的热稳定效果,从作用原理来看,主要与两个因素有关:(1)羧酸盐中金属元素的含量;(2)与PVC的相容性。羧酸盐的金属元素含量越高及与PVC的相容性越好,越有利于提高PVC热稳定效果,而有机酸的种类是制约这两个因素的关键。图5为钙盐的含量对PVC热稳定性的影响(刚果红法)。由图5可知,在添加的热稳定剂含量相同的情况下,由于桐酸基三元酸钙盐中钙元素的质量分数为12.31%,高于二聚酸钙(钙元素的质量分数为6.26%),从而使得桐酸基三元酸钙盐更能有效地吸收PVC因热降解而释放出的HCl,缓解HCl对PVC热降解的自动催化作用。另外,由图5可知,当钙盐中钙元素含量几乎相同的情况下(即当桐酸基三元酸钙盐质量分数为1%时,二聚酸钙质量分数为2%时),桐酸基三元酸钙盐的热稳定时间(29 min)比二聚酸钙的热稳定时间(25 min)要长。这是因为C₂₂三元酸不含非环结构,而C₃₆二聚酸钙中约含有40%的非环结构二聚体,根据高分子物理学原理,环状结构的成分增加,能提高聚合物材料的热稳定性。因而桐酸基三元酸钙盐的热稳定性优于二聚酸钙的热稳定性。

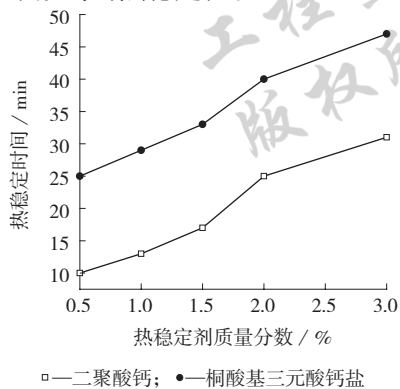
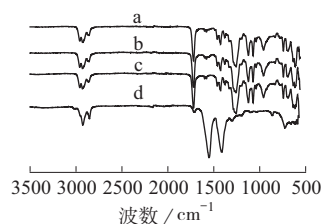


图5 钙盐的含量对PVC热稳定性的影响(刚果红法)

2.3 桐酸基三元酸钙盐热稳定机理研究^[17-18]

将PVC/桐酸基三元酸钙盐试样烘5 min和10 min,与纯PVC试样以及桐酸基三元酸钙盐分别用FTIR进行表征,其谱图见图6所示。

从图6可以看出,对比PVC和PVC/桐酸基三元酸钙盐试样受热5 min的FTIR谱图可以发现,C—Cl的伸缩振动峰从693 cm⁻¹移动到691 cm⁻¹。C—Cl伸缩振动向低频方向移动,这正是桐酸基三元酸钙盐与PVC分子中Cl⁻之间存在强相互作用的结果。羧酸盐离子的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰分别位于1610~1500 cm⁻¹和



a—PVC/桐酸基三元酸钙盐受热15 min;
b—PVC/桐酸基三元酸钙盐受热5 min;
c—纯PVC; d—桐酸基三元酸钙盐

图6 不同试样的FTIR谱图

1400 cm⁻¹处。羧酸C=O的伸缩振动吸收峰位于1720 cm⁻¹处。由图6可以发现,随着试样受热时间的延长,PVC/桐酸基三元酸钙盐试样中羧酸盐离子的特征吸收峰逐渐变弱,而羧酸的特征吸收峰逐渐变强。这说明桐酸基三元酸钙盐不断中和吸收HCl生成羧酸。

3 结论

(1)以乙醇为溶剂,MEMAA、氢氧化钠、氯化钙按照物质的量比1:3:1.5参与反应制备了桐油基三元酸钙盐,产率达92.9%;

(2)桐酸基三元酸钙盐能够中和吸收PVC热降解所产生的HCl,从而减缓PVC的脱HCl速率。

(3)桐酸基三元酸钙盐能够提高PVC的初始热分解温度及第一阶段质量保持率,说明其能减轻PVC的降解程度。与二聚酸钙相比,桐酸基三元酸钙盐使PVC具有更好的热稳定性。而环状结构的成分增加也使桐酸基三元酸钙盐能够提高PVC的热稳定性。

参考文献

- [1] 威尔克斯C E,萨默斯J W,丹尼尔斯C A. 聚氯乙烯手册[M]. 乔辉,丁筠,盛平厚,等,译. 北京:化学工业出版社,2008:76-136.
- [2] Wypych G. PVC Degradation and Stabilization[M]. Toronto: Chemtec Publishing,2008,11.
- [3] Starnes J W H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)[J]. Prog Polym Sci,2002,27:2133-2170.
- [4] 徐国敏,秦舒浩,鲁圣军,等. PVC的环境问题[J]. 聚氯乙烯,2007,36(11):1-4.
- [5] 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 and Stability,2004,85(2):903-909.
- [6] 吴茂英. PVC热稳定剂及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2011:72.

- [7] Etneosto U. Zinc maleate and zinc anthranilate as thermal stabilizers for PVC [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77 (12): 2603-2605.
- [8] 刘艳斌, 刘伟区, 石磊, 等. 新型 PVC 热稳定剂——二元羧酸盐的研究 [J]. 中国塑料, 2006, 20 (8): 75-78.
- [9] 郭立新. 环氧脂肪酸钙的直接合成及其对 PVC 热稳定作用 [J]. 塑料工业, 2005, 33 (11): 48-49.
- [10] 夏建陵. PVC 无酚热稳定剂的制备方法: 中国, 201010139561.1 [P]. 2010-04-02.
- [11] 陈沛云, 杜凤梅, 梁斌, 等. GB/T 2917.1—2002 以氯乙烯均聚和共聚物为主的共混物及制品在高温时放出氯化氢和任何其他酸性产物的测定: 刚果红法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [12] 陈沛云, 杜凤梅, 梁斌, 等. GB/T 9349—2002 聚氯乙烯、相关含氯均聚物和共聚物及其共混物热稳定性的测定: 变色法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [13] 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): 405.
- [14] Gupta S, Agarwal D D, Baneqee S. Synergistic combination of metal stearates and β -diketones with hydrotalcites in poly (vinyl chloride) stabilization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112: 1056-1062.
- [15] 郭玉军. 浅析聚氯乙烯稀土热稳定剂的作用机理 [J]. 聚氯乙烯, 2006, 35 (10): 25-26.
- [16] 李萌, 杨建军, 吴明元, 等. 二元羧酸稀土热稳定剂的合成和应用研究 [J]. 中国塑料, 2007, 21 (5): 72-76.
- [17] 刘小林, 蒋平平, 董玉明, 等. 不同脂肪酸钙和脂肪酸锌热稳定作用机制研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39 (3): 96-106.
- [18] Okieimen F E, Eromonsele O C. Stabilising effect of derivatives of Khaya seed oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) [J]. European Polymer Journal, 2000, 36: 525-537.

美研制出可反复愈合的触敏塑料“皮肤”

美国斯坦福大学的一个科研团队研制出首个具有敏锐触感且在室温下能迅速、反复愈合的人工合成材料。此进展或将导致更智能假肢或更有弹性的可自我修复个人电子产品的出现。该研究成果发表在 11 月 11 日《自然·纳米技术》杂志上。

研究人员一直在竭力模仿人类皮肤的卓越性能, 如皮肤的触感(发送给大脑的关于压力和温度的精确信息)以及高效的自愈能力。斯坦福大学化学工程系教授及其团队成功地将上述两项性能集成在单个合成材料中。

在过去的 10 年中, 人造皮肤研究取得了重大进展, 但即使是最有效的自我修复材料仍具有重大缺陷。有些因必须暴露在高温条件下而无法实用, 有些虽在室温下可以愈合, 但修复创口会改变其机械或化学结构, 所以其只能使用一次。最重要的是, 还没有出现一种自愈合材料具有良好的导电性。

斯坦福大学团队经由两种成分的混合成功地达到了两全其美的效果——塑料聚合物的自我修复能力和金属的导电性。他们使用的塑料包含有氢键连接的长链分子, 这些分子很容易打散, 当其重新连接时, 氢键就能自我重组和恢复材料的结构。

研究人员在这种弹性聚合物中添加了微小的金属镍颗粒以增加其力学强度。镍颗粒的纳米级表面是粗糙的, 这对材料形成导电性至关重要。其每个突出的边缘都聚集了一个电场, 使电流更容易从一个粒子到达下一个粒子, 从而使塑料聚合物具备导电性。

研究人员对该材料在受损后力学强度和导电性的恢复能力进行了检测。他们取用薄带状材料并将之切成两半。将其放在一起轻轻按压几秒钟后, 材料可恢复其原始机械强度和导电率的 75%; 如果按压 30 min, 材料性能的恢复接

近 100%。更重要的是, 同一样品可在同一个地方反复切削, 经过 50 次切削和修复, 样品的柔韧性和伸展度仍完好如初。

该团队还探讨了该材料的压敏特性。电子在材料中形成电流的过程类似于在石头间跳跃越过小溪。镍颗粒就扮演了石头的角色, 它们间的距离决定了一个电子需要多少能量从一块石头跳跃到另一块。合成皮肤上的扭曲或按压会改变镍颗粒间的距离, 也就改变了电子跳跃的难易程度。这些细微的电阻变化可被转换成皮肤受到压力和张力的信息。该材料可探测到握手产生的压力变化。

该材料对下压和屈曲都非常敏感, 因此未来的假肢在关节处将有更好的弯曲度。覆有该种材料的电气设备和电线也可自我修复, 使电力维护变得不再困难和昂贵, 尤其是在难以到达的地方, 如建筑物墙壁或是车辆内。研究团队的下一个目标是使材料更透明和更具弹性, 以适于电子设备或显示屏的包装和覆盖。

(工程塑料网)

中科院开发生物基环氧树脂

近日, 中科院宁波材料研究所生物基高分子材料研究团队以衣康酸起始原料, 合成了一种生物基环氧树脂。该树脂室温黏度低、环氧值高于 0.62, 合成过程简单, 经固化后各项性能指标达到或优于现有结构相似的石油基环氧树脂, 且价格低廉, 具有很好的应用前景。衣康酸又名亚甲基丁二酸, 是一种重要的生物基原料, 可由生物发酵技术制备得到。由于具有广阔的应用前景, 且价格较低, 该树脂已被美国能源部评选为最具市场潜力的 12 种生物基平台化合物之一。

生物基高分子材料是当前高分子材料的一个重要发展方向, 具有重要的实际价值和广阔的发展空间。目前, 有关生物基塑料的研究主要局限于淀粉塑料、纤维素基材料、聚乳酸(PLA)、聚 3-羟基丁酸酯/3-羟基戊酸酯共聚物(PHBV)等天然高分子或热塑性材料, 热固性生物基树脂的研究相对较少。

(中国色母粒网)