

PVC热稳定剂研究内容及常用测试方法

周敏 许士鲁 李德刚* 于先进 景永杰

(山东理工大学化学工程学院,淄博 255049)

摘要 综述了聚氯乙烯(PVC)热稳定剂的分类及研究内容,分析了近十年研究的热点,并指出了未来研究的方向。详细介绍了测试PVC热稳定剂效果的常用方法,指出了各种方法的特点,并做了一定的比较。

关键词 PVC 热稳定剂 热点 刚果红试纸法 转矩流变仪

聚氯乙烯(PVC)是世界上大量生产和使用的热塑性塑料之一,它具有低成本、耐腐蚀、高强度等特点。2005年我国PVC消费总量为787万t,至2009年已达到1083.5万t,呈现出旺盛增长的势头,我国已成为世界上最大的PVC生产国和消费国。PVC行业的发展,对我国经济建设有巨大的推动作用,在某些行业,以PVC代替传统木材和钢材,已成为现实,这对有效地保护生态和环境有十分重要的意义。

PVC优点很多,但存在热稳定性差的缺点。在PVC树脂加工中,硬质PVC的加工温度在180℃左右,软质PVC的加工也需要较高的温度。当温度升高到130℃左右时,PVC树脂即发生降解,释放出HCl气体,同时由原始的白色变为黄色,继续加深可变为黑色,失去了塑料原有的物理和化学性质,使其不再具有实用价值^[1-2]。

解决PVC热稳定性差的最直接和最实用的方法是添加热稳定剂,自从19世纪初人们发现添加铅类化合物可以明显改善PVC的耐热性后,PVC实现了大规模生产。对PVC热稳定剂的研究,从开始使用的铅基化合物到后来研究的有机锡类、钙锌类和一些无机类如水滑石,越来越多的物质以及它们的衍生物被当做PVC的热稳定剂。当一种新型的热稳定剂开发出来以后,首先要把这种物质加入到PVC中进行热稳定性测试,并根据要测试的侧重点来选择测试方法。笔者在本文中,对PVC热稳定剂研究重点做了分析,并对常用几种测试热稳定性的方法进行了介绍。

1 研究内容及热点

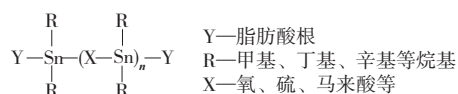
1.1 含铅类热稳定剂

含铅类PVC热稳定剂是使用时间最长的一类PVC热稳定剂,铅元素具有优异的吸收HCl的能力,

生成的氯化铅也不会对PVC分解产生催化作用。目前,由于铅盐类化合物优异的热稳定效果和较低的成本,我国使用量最大的仍为铅盐基的热稳定剂。铅盐另一个突出的优点是其良好的介电性能。但铅盐的缺点是透明性低,不能用作完全透明制品的生产,铅盐对含硫物质比较敏感,易于硫化^[3]。近年来,由于铅盐的毒性,不利于环保,国家出台了限制铅盐类热稳定剂使用的措施,其产量不断递减。世界上不同地区对含铅热稳定剂的使用做出了不同的限制,西欧地区、日本、美国均作出了禁用或者限制使用的规定^[4]。铅盐类热稳定剂将会在不久的将来完全被其它热稳定剂取代。

1.2 新型有机锡的合成

自从1936年有机锡用作PVC热稳定剂以来,人们开发了大量有机锡化合物用作热稳定剂,但到现在为止,由于其生产工艺复杂且价格昂贵,限制了有机锡的大量使用。大部分有机锡化合物可以使用下列通式表示:



根据Y取代基团的不同,有机锡热稳定剂主要分为以下几种类型:马来酸盐型、脂肪酸盐型、硫醇盐型。这种热稳定剂的优点是:热稳定效果优秀、透明性高、低毒且耐硫化。其作用机理主要有:置换不稳定氯原子、与双键加成等。我国目前大量生产和使用的有机锡有:月桂酸丁基锡、硫醇丁基锡、硫醇辛基锡等^[5]。近10年来,有机锡热稳定剂的研究主要集中在开发新型含锡化合物上,例如,张廷芳等^[6]研究了烷基氧化锡的合成方法及其在PVC中

* 通讯作者

收稿日期:2011-06-14

的应用。

1.3 稀土类的研究

稀土类热稳定剂是近些年来被广泛研究且投入使用的一类稳定剂。其优点有:热稳定效果突出、耐候性优异、电绝缘性好、透明性好且安全无毒。我国是稀土生产大国,稀土类热稳定剂的研究和使用在我国前景广阔。目前研究较多的稀土元素有铈和铈,主要品种有硬脂酸基和月桂酸基^[7]。

Long Fang 等^[8]研究了硬脂酸铈对钙锌热稳定剂的作用,指出了两者之间有较好的协同性。湛伟庆等^[9]研究了氧化铈复合热稳定剂,得到了含氧化铈的最佳复配比例。

稀土类 PVC 热稳定剂无论从稳定效果还是无毒性上,都具有很大的优势,成为未来取代铅基类物质的最具市场前景的物质之一。但从 2010 年起国家对于稀土的开发和市场给予了一定的干预,使得稀土价格翻倍增长,这给稀土热稳定剂的开发及市场推广蒙上一层阴影。

1.4 新型复合金属热稳定剂

早在 20 世纪 30 年代,金属皂就被用作 PVC 的热稳定剂,常用的金属有锌、钙、铅、铬、钡等,由于使用单一金属皂的热稳定效果较低,金属皂一般复配协同使用。使用较多的有镉钡复合金属皂、钙锌复合金属皂,常用的与金属形成盐的基团有硬脂酸基、月桂酸基、蓖麻油酸基等^[10]。由于镉对人体有较强的毒性,近年来镉钡类的热稳定剂已较少使用。由于钙锌皂的完全无毒性,在新型含锌(钙)化合物及两种金属化合物之间的复配存在较大的研究空间,钙锌复配稳定剂一直是人们研究的热点。近 10 年来,人们一方面继续重点研究硬脂酸锌和硬脂酸钙的复配,如 Luis J.Gonzalez-Ortiz 等研究了两者间的预处理与环氧大豆油之间的复配使用对 PVC 的热稳定作用^[11]。对不同温度及比例下的硬脂酸锌与硬脂酸钙的复配作用^[12]也进行了研究。另一方面,加大开发新型稳定剂的力度,如 B.L. Yan 研究了戊二酸锌/钙、癸二酸锌/钙的热稳定作用^[13], Cem Aykut Erdodu 等^[14]研究了硼酸锌/钙的热稳定作用,发现两者协同较好。

硬脂酸锌(钙)体系虽在目前钙锌热稳定剂市场上占有较大的分量,但其较低的热稳定性能阻碍了这个体系的迅速发展。复合金属热稳定剂的未来

应着重开发高性能低成本的钙锌复合金属热稳定剂及选择合适的辅助复配稳定剂。

1.5 水滑石、有机类等辅助类的研究

有机物类单一使用时,热稳定效果不好,常与含金属的热稳定剂复合使用。目前常用的有机热稳定剂有多元醇、亚磷酸酯、环氧大豆油,1,3-二酮等。多元醇的作用机理是:络合产生具有催化效果的氯化物,从而提高金属类的热稳定效果。最常用的多元醇有季戊四醇、山梨酸醇和季戊四醇等。Wang Ming 等^[15]研究了季戊四醇对钙锌热稳定剂的热稳定作用, S.van E.Daan 等^[16]研究了多元醇对 PVC 的加工性能的影响。亚磷酸酯是有机类热稳定剂最重要和使用量最大的一种,当与金属皂复配使用时,效果明显。常用的有烷基和芳基的亚磷酸酯类。环氧油类物质近年来引起了人们越来越多的注意,这类化合物的特点是分子内含有一个或者多个环氧基团,当 PVC 受热产生氯化氢时,环氧基团能够迅速与其反应,阻断氯化氢对 PVC 的自催化作用,从而提高 PVC 的热稳定性。由于环氧油类对 PVC 有较强的增塑作用且无毒,近年来,多用于软质如食品包装瓶的软塞的增塑剂和热稳定剂。吴茂英等^[17-18]研究 β -二酮与含锌化合物的热稳定效果,指出 β -二酮锌配合物具有优异的热稳定效能。

有机类 PVC 热稳定剂的研究是进入 21 世纪以来研究的热点之一。以埃及 Sabaa 为代表的研究人员研究了多种有机物及其衍生物对 PVC 的稳定作用,典型的物质有香草醛-希夫碱、巴比妥酸等,这些有机物具有优异的热稳定性^[19-20]。

除了上述有机辅助热稳定剂外,在 PVC 的热稳定行业中,水滑石、合成沸石、高氯酸盐等无机物也常用做辅助热稳定剂。水滑石为层状无机含金属材料,其分子通式为: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$, 同时带有一定的结晶水,传统按共沉淀法来合成。当水滑石用作 PVC 热稳定剂时,能够和 PVC 加工降解过程中释放的氯化氢反应,当水滑石单独用作 PVC 热稳定剂时,效果不理想,一般和金属皂复配使用。水滑石较为明显的缺点是与 PVC 的相容性不好,近年来,不同的研究者通过减小水滑石粒径提高其在 PVC 中的分散度或者对水滑石分子修饰提高相容性^[21-22]。合成沸石或者分子筛类化合物的结构种类较多,一般为含有硅和铝的氧化物复合体,同时含

有结晶水,分子内含有规则的孔状结构。近年来,沸石在 PVC 行业作为热稳定剂也有人研究和使用的^[23]。

2 测试方法

PVC 最终制品用于不同的行业。性能不同, PVC 热稳定剂的评价和测试就需要不同的方法。总的来说,有静态和动态两大种方法,其中静态的有刚果红试纸法、老化烘箱试验和电势法,动态的有转矩流变仪实验和动态双辊实验,现分别论述如下。

2.1 刚果红试纸法

根据国标 GB2917.1-2002,刚果红实验法作为测试 PVC 热稳定剂的一种主要测试方法,其实验装置如图 1 所示。

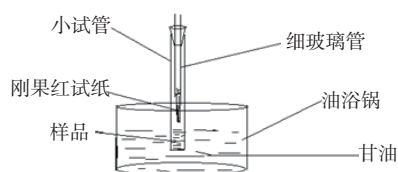


图1 刚果红试纸法图例

使用油浴锅,内置甘油,将要测试的 PVC 同热稳定剂混合均匀后的物料装入小试管之中,轻微震荡使物料变的结实,然后放入油浴锅之中,油浴锅中甘油提前设定温度约 170°C ,使小试管内 PVC 物料的上表面与甘油的上表面相平,小试管上方,塞入一个带有细玻璃管的塞子,玻璃管上下通透,在玻璃管的下方将刚果红试纸打卷插入,使刚果红试纸的下边缘与 PVC 物料的上边缘相距约 2 cm。实验开始后,记录下从放入试管至试管内刚果红试纸开始变为蓝色的时间,即为热稳定时间。这个实验的基本理论是当 PVC 在约 170°C 下的温度时,会急剧分解,但由于添加了热稳定剂,抑制了其分解,随着时间的延长,热稳定剂发生消耗,当消耗完成时, PVC 会急剧分解释放出 HCl 气体,此时,试管内的刚果红试剂由于极易与 HCl 发生反应而变色,会立刻显现出来,记录下此时的时间,通过时间的长短来判断热稳定剂效果的优劣。

2.2 静态烘箱试验

制备除热稳定剂之外 PVC 粉与其它加工助剂(如润滑剂、抗冲改性剂、填充剂等)的高速混合试样。取一定上述试样,按一定比例添加不同的热稳定剂,混合均匀后,加至双辊混炼机上进行试片制备,一般在不添加增塑剂的情况下,双辊温度设定

在 $160 \sim 180^{\circ}\text{C}$,在添加增塑剂时,辊温一般在 140°C 左右。利用双辊反复压片得到均匀的片后下片,然后剪片,得到一定尺寸的含不同热稳定剂的 PVC 样片。将不同 PVC 试片放置于一个固定装置上,然后放置到恒温(一般为 180°C)的烘箱内,每隔一段时间(如 10 min 或 15 min),来记录试片的颜色变化,直到变黑为止。

通过烘箱老化试验,可以判断热稳定剂对于 PVC 热稳定效果的优劣,尤其是对颜色变化的抑制能力,一般认为, PVC 受热时,颜色会发生白-黄-褐-棕-黑一系列由浅至深的变化,通过一定的时间下 PVC 的颜色即可判断降解情况。

2.3 电势法(电导法)

电势法测定 PVC 热稳定效果的实验装置如图 2 所示。

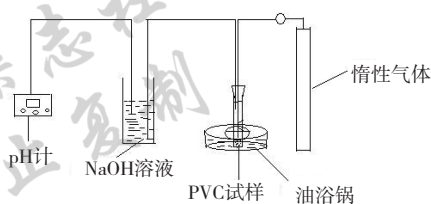


图2 电导法图例

实验装置主要有四部分组成,最右侧为惰性气体装置,一般使用氮气,但有时也使用空气,区别在于当使用氮气保护时,可以避免空气中的氧气氧化 PVC 母链而产生的降解。实验加热装置一般为 180°C 左右的油浴锅,油浴锅内部放入带有 PVC 和热稳定剂的混合料,当有 HCl 气体产生后,就会随着惰性气体一起进入左侧的 NaOH 溶液中, NaOH 迅速吸收 HCl,导致溶液的 pH 值发生变化,通过记录 pH 计随时间的变化,可以判断不同的热稳定剂的效果。实验结果中,处理得到的 pH-t 曲线分为诱导期和增长期,诱导期的长短随着热稳定剂效果的优劣而不同。

2.4 转矩流变仪

转矩流变仪是模仿实际 PVC 加工的一种典型的小试型仪器。在仪器的外侧有封闭的加工箱,通过与仪器相连的电脑可以控制加工箱的温度,以及内部两个辊的转速,加入转矩流变仪的物料质量一般为 $60 \sim 80 \text{ g}$,根据不同仪器型号而不同。实验步骤为:提前准备含有不同的热稳定剂的母料,基础母料配方中除了 PVC 以外一般还有 ACR、CPE、

CaCO₃、TiO₂、润滑剂等。转矩流变仪提前置温,当升至指定温度且转速平稳后,将称量好的混合料加到加工箱内,迅速封闭,记录与之相连的电脑上的各种参数,即为流变曲线。加工完成后,还可以得到挤出物的不同的外貌特征,如白度、是否成型、平滑度等。通过这些参数,可以判断相应热稳定剂的工业化潜力,合适的热稳定剂应具有合适的扭矩与塑化时间,挤出物应成型较好且白度高,表面平滑等。转矩流变仪在实验室研究和工业化大规模生产之间搭建了一个便捷的桥梁^[24]。

2.5 辊压黑化试验

作为动态测定热稳定剂效果的一类辅助方法,动态双辊在缺少流变仪时使用,实验中选取双辊压片仪器,将高速混合粉料加之其中,压片成型,对所得的样片进行反复挤出,直至试片变黑为止,记录下完全变黑的时间,称作黑化时间。通过比较黑化时间的长短来判断不同的热稳定剂对PVC的热稳定效果。

3 展望

我国正处于PVC热稳定剂的变革时期,目前占据市场绝对优势的铅基热稳定剂,由于其毒性,用量将会逐年递减,而作为替代的钙锌复合热稳定剂、稀土类、水滑石以及一些有机化合物将会成为研究的重点和市场的主题。随着大型仪器的不断出现,测试PVC热稳定性的方法也会逐渐变多。

参考文献

- [1] W H S Jr. Progress in Polymer Science, 2002, 27 : 2133-2170.
- [2] Pandey J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88 (2) : 234-250.
- [3] 宋银银,等. 塑料助剂, 2010 (4) : 1-7
- [4] 吴茂英,等. 聚氯乙烯 2006 (10) : 1-6
- [5] 李玉龙,等. 高分子材料助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008 : 82-87
- [6] 张延芳,等. 聚氯乙烯, 2007 (1) : 1-4
- [7] 张冬珍. 河北化工, 2007 (7) : 37-39
- [8] Fang L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 (5) : 845-850.
- [9] 谌伟庆,等. 塑料, 2010 (2) : 27-29
- [10] 赵玲,等. 塑料, 2010 (1) : 126-128
- [11] Gonzalezortiz L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90 (1) : 154-161.
- [12] Balkose D. European Polymer Journal, 2000, 37 : 1191-1197.
- [13] Liu Y, et al. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92 (8) : 1565-1571.
- [14] Erdogdu C A, et al. Chemical Engineering Communications, 2009, 196 (1) : 148-160.
- [15] Wang M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (9) : 2101-2109.
- [16] S van Es Daan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93 (1) : 50-58.
- [17] 吴茂英,等. 塑料助剂, 2010, 79 : 27-30
- [18] 吴茂英,等. 塑料助剂, 2010, 80 : 42-47
- [19] Sabaa M W, et al. European Polymer Journal, 2009, 45 (11) : 3072-3080.
- [20] Sabaa. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70 : 5-10.
- [21] Lin Y, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88 (2) : 286-293.
- [22] Liu J, et al. Polymer, 2008, 49 (18) : 3923-3927.
- [23] Hanser. 塑料添加剂手册[M]. 欧育湘等译, 北京: 化学工业出版社. 2005 : 306-307
- [24] 冯伟刚. 聚氯乙烯, 2007 (8) : 12-17

RESEARCH CONTENTS AND COMMON TEST METHODS OF PVC THERMAL STABILIZERS

Zhou Min, Xu Shilu, Li Degang, Yu Xianjin, Jing Yongjie

(Chemical Engineering College, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

ABSTRACT The categories and research contents of PVC thermal stabilizers were reviewed. Research hotspots in recent ten years were analyzed, future works of thermal stabilizers were pointed out. Meanwhile, the common ways in testing stability of PVC thermal stabilizers were introduced, characteristics of different ways were pointed out and comparison was made.

KEYWORDS PVC, thermal stabilizer, hotspot, congo red test, torque rheometer

普立万新材料告别双酚A

普立万吉力士热塑性弹性体部门的最新测试表明,吉力士新型热塑性弹性体与伊士曼化工的新型共聚酯具有优异的结合效果。材料不含双酚A,可满足儿童用品、运动休闲产品和家居产品等的市场需求。

该公司称,吉力士热塑性弹性体可以使产品设计更加灵活,提高产品防滑性等性能,且能兼顾人体工程学及密封功能,从而使产品更加易用。该材料与伊士曼生产的多种共聚酯可包覆成型黏合,用作在沸水和热循环使用条件下的材料,如自动洗碗机等。(中化新网)