

乙酰丙酮钙的控制合成与 PVC 热稳定性能研究

李晓斌¹, 胡程程¹, 陈颖¹, 陈祥迎^{1*}, 李平², 黄先胜²
(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009;
2. 安徽佳先功能助剂股份有限公司, 安徽蚌埠 233010)

摘要:以氧化钙和乙酰丙酮为原料, 采用一步异相沉淀转化法成功制备乙酰丙酮钙产品($\text{Ca}(\text{acac})_2$)。利用 XRD、IR、ICP 和 TG 对产物进行分析表征, 结果表明, 产物为纯相无规则颗粒。采用静态热老化实验、刚果红实验对产物进行性能表征, 结果表明, 在 50 份 PVC 中添加 2 份 $\text{Ca}(\text{acac})_2$, 180℃ 环境下可以使 PVC 的热稳定时间达到 80 min 以上。该生产技术克服了 $\text{Ca}(\text{acac})_2$ 传统合成方法产率低、操作过程复杂、污染等缺点, 制备的产物 $\text{Ca}(\text{acac})_2$ 能够显著延长 PVC 的热稳定时间, 并且收率可达 95% 以上。

关键词:乙酰丙酮; 氧化钙; 相沉淀转化; 乙酰丙酮钙; PVC 热稳定性能

中图分类号: TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0151-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.033

Control synthesis of calcium acetylacetonate and its effect on thermal stability of PVC

LI Xiao-bin¹, HU Cheng-cheng¹, CHEN Ying¹, CHEN Xiang-ying^{1*}, LI Ping², HUANG Xian-sheng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Anhui Jiaxian Functional Auxiliaries Co., Ltd., Bengbu 233010, China)

Abstract: Calcium acetylacetonate ($\text{Ca}(\text{acac})_2$) is successfully prepared from calcium oxide and acetylacetone by one-step heterogeneous precipitation transformation process, then is analyzed and characterized by XRD, IR, ICP and TG. The characterization results show that the product is of pure phase, irregular particles. The performance of the product is characterized by the static thermal aging test and Congo red experiment. It reveals that the thermal stable time of PVC can exceed 80 min when the ratio of $\text{Ca}(\text{acac})_2$ to PVC equals to 2:50 at 180℃. This preparation technology overcomes the disadvantages of traditional synthesis method of $\text{Ca}(\text{acac})_2$, such as low yield, complex operation and pollution. The prepared $\text{Ca}(\text{acac})_2$ product can prolong significantly the thermal stable time of PVC, and the yield can exceed 95%.

Key words: acetylacetone; calcium oxide; phase precipitation transformation; calcium acetylacetonate; thermal stability of PVC

聚氯乙烯(PVC)是世界上产量最大的通用塑料, 由于其热稳定性能较差, 所以在实际应用中必须加入热稳定剂以提高对热和光的稳定性^[1]。热稳定剂按照化学组分一般分为碱式铅盐、金属皂、有机锡、环氧化合物、亚磷酸酯、多元醇等^[2]。按照作用大小可将 PVC 热稳定剂分为主效热稳定剂和辅助热稳定剂, 辅助热稳定剂本身只有很小的稳定作用或没有热稳定效果, 但其和主稳定剂一起使用时具有协同效应^[3]。

目前使用的热稳定剂主要是铅盐类、有机锡类热稳定剂, 由于其含有重金属, 能够对人类健康造成长期的危害, 因此, 开展无毒、无污染、复合和高效的

PVC 热稳定剂研究具有十分重要的意义^[4]。在目前的主流环保型 PVC 热稳定剂配方体系中, β -二酮类化合物是一种常用的辅助热稳定剂, 通常与金属皂配合使用, 能有效提高 PVC 的热稳定性能^[5]。

乙酰丙酮是相对分子质量最小的 β -二酮类物质, 由于乙酰丙酮沸点较低(133~140℃), 直接使用时易挥发、损耗较高, 只能制成盐后再使用, 如钙盐、锌盐、镁盐、铝盐等, 其中乙酰丙酮钙是最常见的辅助热稳定剂^[6]。

目前, 国内外关于乙酰丙酮钙的合成方法是: 通过钙盐与氢氧化钠反应生成氢氧化钙沉淀, 然后对氢氧化钙沉淀进行充分洗涤, 最后以纯净的氢氧化

收稿日期: 2018-09-05; 修回日期: 2019-03-13

基金项目: 安徽省 2018 年重点研究与开发计划项目(1804a09020066)

作者简介: 李晓斌(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为 PVC 热稳定剂, 838842587@qq.com; 陈祥迎(1977-), 男, 教授, 主要研究方向为 PVC 热稳定剂、电化学储能材料, 通讯联系人, chenxy@hfut.edu.cn。

钙粉末与乙酰丙酮反应合成乙酰丙酮钙^[7]。该工艺方法存在工艺流程复杂、生产成本较高、污染环境等缺点。

笔者拟采用一步异相沉淀转化技术制备乙酰丙酮钙,首先采用活化剂活化氧化钙,然后直接与乙酰丙酮反应。该制备技术较大地降低了生产成本、环境污染,并优化生产工艺流程。对于乙酰丙酮钙产品进行了系列的结构表征,并对其 PVC 辅助热稳定性性能进行了系统的测定。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

氧化钙(CaO),工业级,常州碳酸钙有限公司生产;乙酰丙酮,工业级,广东汕头西陇化工厂生产;有机溶剂 B,国药集团化学试剂有限公司生产;活化剂 A,国药集团化学试剂有限公司生产。热老化烘箱,GT-7017-EM,高铁检测仪器有限公司生产;双辊混炼机,SX-102,东莞市虎门三喜塑胶机械厂生产;感应耦合等离子体原子发射光谱仪,Atomscan Advantage,美国热电佳尔-阿许公司生产。

1.2 乙酰丙酮钙的制备

在盛有有机溶剂 B 的 250 mL 三口烧瓶中加入 CaO 与活化剂 A,于有机溶剂 B 的沸点下进行分散与活化,然后滴加乙酰丙酮。在有机溶剂 B 的沸点温度下充分反应 2 h,抽滤,洗涤,干燥后磨碎,即可得到产物 $\text{Ca}(\text{acac})_2$ 。

1.3 乙酰丙酮钙的表征

FT-IR 分析:采用 KBr 压片法,扫描区间为 0~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

XRD 分析:Cu 靶,Ka 射线,管内电压为 40 kV,电流为 50 mA,扫描速度为 4°/min。

热重分析:等速升温,取试样质量范围 5~10 mg,在空气的气氛中,10°C/min 程序升温速率升温至 800°C。

元素分析:利用元素分析仪测定化合物的元素组成和质量分数。

1.4 乙酰丙酮钙的性能测定

1.4.1 PVC 复合材料样片制备

按配方中的比例称取各种试验试剂,充分混合后在双辊开炼机上于 180°C 混炼 5 min,在 180°C 条件下压成 1 mm 的薄片,最后裁剪成 1 cm×1 cm 的试片。

1.4.2 静态热老化实验

将试片放置在锡箔纸上,将样品按序号排放好,

放入热老化实验烘箱中,于 180°C 下老化,每隔 10 min 取出 1 片锡箔纸,观察其初期着色和长期稳定性^[8]。试片出现黑色分解点的时间为材料的热稳定时间。

1.4.3 刚果红实验

参照 GB/T 2917.1—2002 中所述的方法^[9],将制得的试片剪成不大于 2 mm×2 mm 的颗粒,置于试管中,并将带有刚果红试纸的橡皮塞塞住试管口,将试管置于 180°C 的油浴缸中,开始计时,观察试纸的颜色变化,刚果红试纸刚由红色变成蓝色的时间即为试片的稳定时间。

2 结果与讨论

2.1 表征及性能测试

2.1.1 红外光谱分析

合成产物乙酰丙酮钙的 IR 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,1 403、1 015 cm^{-1} 和 777 cm^{-1} 处分别为甲基中的 C—H 的变形振动、摇摆振动、弯曲振动吸收峰,3 421 cm^{-1} 处为羟基的振动吸收峰,羟基的存在说明合成产物中存在结晶水,1 617 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰,1 514 cm^{-1} 为 C=C 的伸缩振动吸收峰,两者的吸收波数均蓝移,这是因为 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^-$ 与 Ca^{2+} 螯合成环,电子云向中心离子移动,使得 C—O 减弱,大 π 键形成,共轭效应使得 C=C 减弱,这些峰的存在说明合成产物为乙酰丙酮钙。

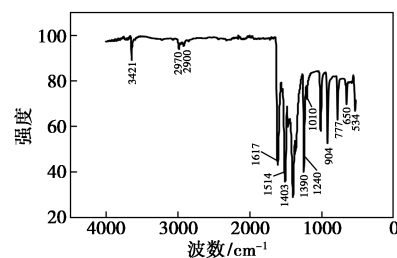


图 1 产品红外光谱

2.1.2 XRD 图谱分析

合成产物的 XRD 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,合成产物的特征衍射峰 2θ 分别为 8.68、

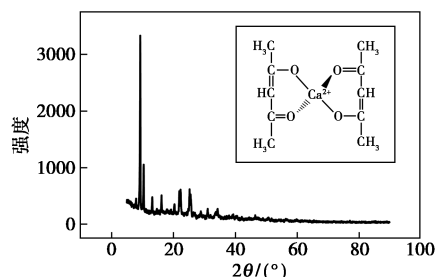
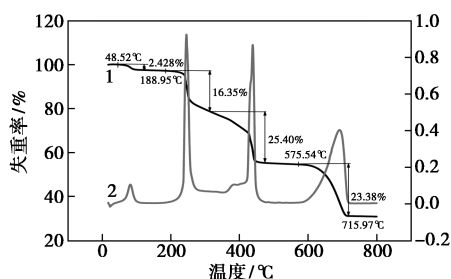


图 2 产品 XRD 图谱

17.42、26.22°,与Ca(acac)₂标准样的XRD图一致,表明合成产物为乙酰丙酮钙。

2.1.3 热重分析

合成产物的TG曲线如图3所示。从图3中可以看出,合成产物的TG曲线有4个明显的失重平台,所对应的DTA曲线具有4个明显的峰。首先,100~150°C之间为水分子气化的吸热峰,有失重现象,说明Ca(acac)₂分子中有结晶水,失重2.43%;256°C出现的吸收峰为Ca(acac)₂的热分解过程;432°C出现的吸收峰为进一步氧化过程;683°C出现的吸收峰Ca(acac)₂为完全分解过程。



1—TG曲线;2—DTA曲线

图3 产品热重曲线图

2.1.4 元素分析

通过元素分析测定的C、H元素以及采用感应耦合等离子体原子发射光谱仪测定Ca元素的质量分数,结果如表1所示。通过与理论值对比得出所制得产物为乙酰丙酮钙。

表1 乙酰丙酮钙元素质量分数的分析

乙酰丙酮钙	元素质量分数/%			分子式
	C	H	Ca	
实测值	49.85	6.03	17.92	C ₁₀ H ₁₄ CaO ₄ ·2H ₂ O
理论值	50.36	5.88	16.79	

2.2 热稳定性测试

2.2.1 协同作用

将4个样品分别按表2中所列配方进行混料,然后按1.4中所述的静态热老化试验与刚果红试验方法进行测试。静态热老化实验结果如表3所示。从表3中可以看出,纯PVC粉的性能很差,在20min已经完全变色;2号样品中加入定量产物Ca(acac)₂,PVC的热稳定性并未得到明显提高;3号样品中只加入钙锌复配主效热稳定剂,热老化时间提升到60min;4号样品中同时加入定量的钙锌复配主效热稳定剂与Ca(acac)₂辅助热稳定剂,PVC的热稳定性与3号样品比较有较大的提高,

PVC样片颜色在80min未发生明显变化。刚果红试验结果如表4所示,热重分析结果如图4所示。由表4和图4可以看出,在加入主效热稳定剂PVC粉中加入辅助热稳定剂,使得热稳定时间提升了55.17%;同时在热重分析结果中,在辅助热稳定剂与主效热稳定剂同时作用下,PVC的热降解速率与降解质量分数明显降低,因此,辅助热稳定剂与主效热稳定剂有明显的协同作用。

表2 协同作用试验配方

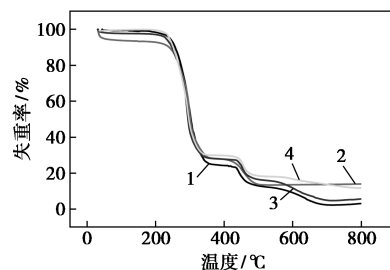
样品	m(PVC)/g	m(ZnSt ₂)/g	m(CaSt ₂)/g	m[Ca(acac) ₂]/g
1	50	0	0	0
2	50	0	0	0.2
3	50	0.125	0.375	0
4	50	0.125	0.375	0.2

表3 协同作用热老化试验

样品	热老化时间/min				
	0	20	40	60	80
1					
2					
3					
4					

表4 刚果红试验结果

样品	刚果红试验			
	1	2	3	4
热稳定时间/min	7	10	29	45



1—1号样;2—2号样;3—3号样;4—4号样

图4 热重分析结果

2.2.2 主辅热稳定剂最佳配比

按表5配方进行混料,从1号样品到4号样品,配方中主效热稳定剂的加入量不变,Ca(acac)₂的加入量逐渐增加,从0%递增至6%。4个样品分别按1.4中所述的静态热老化试验和刚果红试验方法

进行测试。静态热老化实验结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,当乙酰丙酮钙的质量与主效热稳定剂的质量比为 2:5 时,PVC 的热稳定性能最好,PVC 样片表面颜色未发生明显变化。刚果红试验结果如表 7 所示,热重分析结果如图 5 所示。由表 7 和图 5 可以看出,3 号样品中主效热稳定剂与辅助热稳定剂配比的协同作用达到最好,热稳定时间提高了 62.06%。

表 5 主辅热稳定剂质量比配方

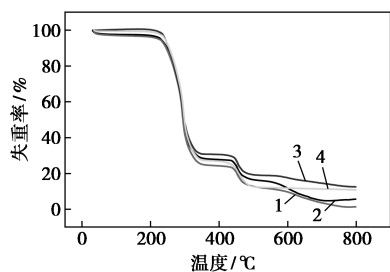
样品	$m(\text{PVC})/\text{g}$	$m(\text{DOP})/\text{g}$	$m(\text{ZnSt}_2)/\text{g}$	$m(\text{CaSt}_2)/\text{g}$	$m[\text{Ca}(\text{acac})_2]/\text{g}$
1	50	25	0.125	0.375	0
2	50	25	0.125	0.375	0.1
3	50	25	0.125	0.375	0.2
4	50	25	0.125	0.375	0.3

表 6 主辅热稳定质量比热老化试验

样品	热老化时间/min				
	0	20	40	60	80
1					
2					
3					
4					

表 7 刚果红试验结果

样品	刚果红试验			
	1	2	3	4
热稳定时间/min	29	39	47	41



1—1 号样;2—2 号样;3—3 号样;4—4 号样

图 5 热重分析结果

2.2.3 不同热稳定剂性能对比

通过在 3 个试验样品中加入等量的主效热稳定剂与合成产物乙酰丙酮钙、季戊四醇、环氧大豆油等市场常见辅助热稳定剂,通过静态热老化试验与刚

果红试验对比辅助热稳定剂的热稳定性能,试验 PVC 的制备配方如表 8 所示,静态热老化试验结果如表 9 所示。从表 9 中可以看出,添加乙酰丙酮钙的 PVC 样片表面在 80 min 未出现颜色变化,具有较好的热稳定性能。刚果红试验结果如表 10 所示。由表 10 可以看出,乙酰丙酮钙的热稳定时间长于季戊四醇与环氧大豆油。热重分析结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,计入乙酰丙酮钙的 PVC 试样的热降解速率明显低于其他辅助热稳定剂,所以乙酰丙酮钙作为辅助热稳定剂具有良好的热稳定性能,可以在市场上进行较大的推广。

表 8 不同辅助热稳定剂性能对比配方

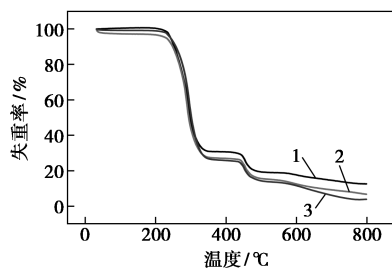
样品	1	2	3
$m(\text{PVC})/\text{g}$	50	50	50
$m(\text{DOP})/\text{g}$	25	25	25
$m(\text{ZnSt}_2)/\text{g}$	0.125	0.125	0.125
$m(\text{CaSt}_2)/\text{g}$	0.375	0.375	0.375
$m[\text{Ca}(\text{acac})_2]/\text{g}$	0.2	0	0
$m(\text{Pentaerythrol})/\text{g}$	0	0.2	0
$m(\text{ESO})/\text{g}$	0	0	0.2

表 9 热老化试验结果

样品	热老化时间/min				
	0	20	40	60	80
1					
2					
3					

表 10 刚果红试验结果

样品	刚果红试验		
	1	2	3
热稳定时间/min	47	44	42



1—1 号样;2—2 号样;3—3 号样

图 6 热重分析结果

2.3 热稳定性能机理

PVC试样在180℃下受热分解以及乙酰丙酮钙在PVC样品中的热稳定机理以及与锌基与主效热稳定剂的协同作用机理如图7所示。

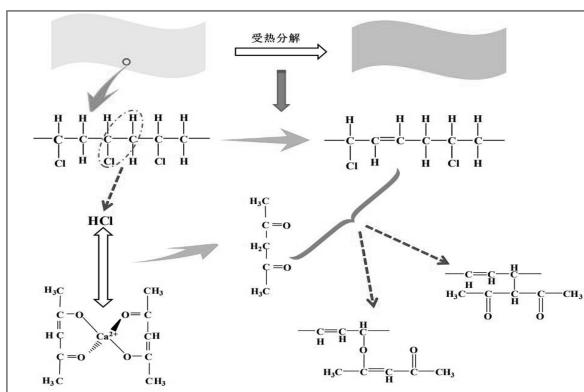


图7 热稳定剂作用机理

由图7可以看出,当PVC分子链受热时,首先脱去1个Cl离子,同时形成烯丙基氯,由于烯丙基氯上的氯原子非常活泼,与亚甲基上的氢原子共同脱去形成HCl,在PVC链上形成共轭双键,而且这种反应可以催化进行,所以必须加入热稳定剂,阻止PVC链的进一步热降解反应^[10]。当PVC加入Ca(acac)₂热稳定剂后,乙酰丙酮钙吸收HCl,形成CaCl₂,减弱HCl对PVC热分解的催化作用,抑制PVC的进一步分解,减慢PVC的变色速率,同时减缓了主效热稳定剂的消耗^[11]。

乙酰丙酮钙在中和HCl过程中会生成乙酰丙酮,其夹在2个羰基之间的次甲基具有较高的活性,容易失去质子,通过碳烷基化反应置换出烯丙基氯,形成牢固的碳-碳结构,从而中止了因脱除HCl导致的共轭链增长,达到较好的热稳定效果^[12-13]。同时,乙酰丙酮与ZnCl₂形成Zn离子络合物,减少ZnCl₂的含量,抑制锌烧反应的发生,使得PVC具有良好的长期热稳定性^[13-16]。主效热稳定剂与辅助热稳定剂之间的相互保护机制为主辅热稳定剂的协同作用^[17]。

3 结论

(1)以氧化钙和乙酰丙酮为原料,通过一步异相沉淀转化技术成功制备产物Ca(acac)₂,并利用XRD、IR和TG对产物Ca(acac)₂进行分析表征。

(2)采用静态热老化实验和刚果红实验对Ca(acac)₂的热稳定性能进行测定,结果表明,在PVC制品中加入Ca(acac)₂,通过与主效热稳定剂

的协同作用可以有效地增强PVC的长期热稳定性,并分析了辅助热稳定剂在PVC中的作用机理。

(3)通过静态热老化试验与刚果红试验,当Ca(acac)₂的质量为PVC粉质量的4%,与主效热稳定剂的质量比为2:5时,PVC的热稳定性能达到最好。

(4)提出的一步异相沉淀转化技术相对传统工艺具有简单、绿色、低成本的优点。

参考文献

- [1] 高尔金.中国PVC热稳定剂生产现状及发展趋势[J].聚氯乙烯,2008,(4):6-9.
- [2] 唐伟,陈语.我国PVC热稳定剂的现状与发展趋势[J].聚氯乙烯,2017,45(8):11-15.
- [3] Benaniba M T, Belhaneche-bensemra N, Gelbard G. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates[J]. Polym Degrad Stab, 2003, 82: 245-249.
- [4] 蒋金博.新型PVC热稳定剂合成、应用及机理研究[D].长沙:湖南大学硕士研究生论文,2006.
- [5] 杨静,晏苏学,童敏伟,等.高白度乙酰丙酮钙的制备及应用研究[J].塑料助剂,2016,(2):24-1.
- [6] 李兑,张宏量,王艳,等.乙酰丙酮钙的合成研究[J].塑料助剂,2013,(1):18-21.
- [7] 刘青宝.乙酰丙酮金属化合物合成及其对PVC的热稳定作用研究[D].北京:北京化工大学硕士研究生论文,2009.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.塑料热老化试验方法:GB/T 7141—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.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:GB/T 2917.1—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [10] Li S M, Yao Y W. Effect of thermal stabilizers composed of zinc barbiturate and calcium stearate for rigid poly(vinyl chloride) [J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96(4): 637-641.
- [11] 蔡宏国.β-二酮新型辅助稳定剂[J].精细化工,1992,9(2):34-37.
- [12] 闫晓红.PVC辅助热稳定剂β-二酮的合成与应用[J].现代塑料加工与应用,2000,12(3):37-38.
- [13] 吴茂英,梁玲,林莅蒙.β-二酮盐对聚氯乙烯的热稳定作用——性能递变规律与机理[J].高分子材料科学与工程,2014,30(5):87-91.
- [14] Michel A, Van Hoang T, Perrin B, et al. Synergistic mechanisms of β-diketone derivatives and zinc-calcium soaps in PVC stabilisation [J]. Polym Degrad Stab, 1981, 3(2): 107-119.
- [15] Bensemra N, Van Hoang T, Guyot A, et al. Thermal dehydrochlorination and stabilization of poly(vinyl chloride) in solution: Part IV. Synergistic effects of β-diketone compounds and metal soap stabilizers [J]. Polym Degrad Stab, 1989, 24(2): 89-111.
- [16] 晏苏学,黄建国.β-二酮在钙/锌皂复合稳定剂中的应用[J].塑料助剂,2006,59(5):16-28.
- [17] 吴茂英,林梧森,林莅蒙.β-二酮作用模式和锌基热稳定剂协同作用机理研究(下)[J].塑料助剂,2010,80(2):42-47. ■