

乙酰丙酮钙/锌复合材料的控制合成及其在 PVC 热稳定性能中的应用

张喜宝, 陈小雯, 丁鹏, 汪恒, 廖德康, 胡程程, 李晓斌, 陈祥迎*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009)

摘要:以六水合硝酸锌、氯化钙和乙酰丙酮为原料,在碱性条件下合成了乙酰丙酮钙/锌复合材料,并将其作为辅助热稳定剂应用于聚氯乙烯(PVC)中。通过 XRD、FT-IR 对产物进行了结构表征;通过烘箱热老化和刚果红测试考察了 PVC 制品的热稳定性能,并对其热稳定机理进行了探究。结果表明,在乙酰丙酮钙/乙酰丙酮锌摩尔比为 15:1 下,表现出良好的协同作用,热稳定时间达到 70 min, PVC 试片至 110 min 完全变黑,效果明显优于单组分的乙酰丙酮钙或乙酰丙酮锌;另外,添加质量分数为 1.2% 的乙酰丙酮钙/锌,热稳定时间高达 81 min, PVC 试片至 190 min 完全变黑,并且要优于市面上常用的环氧大豆油和双季戊四醇辅助类热稳定剂。

关键词:乙酰丙酮钙/锌;复合材料;PVC 辅助热稳定剂;热稳定性;橡塑助剂

中图分类号:TQ314.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0152-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.032

Control synthesis of calcium/zinc acetylacetonate composite and its application in promoting thermal stability of PVC

ZHANG Xi-bao, CHEN Xiao-wen, DING Peng, WANG Heng, LIAO De-kang, HU Cheng-cheng, LI Xiao-bin, CHEN Xiang-ying*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Calcium/zinc acetylacetonate composite is synthesized through reaction between zinc nitrate hexahydrate, calcium chloride and acetylacetone under alkaline condition, then it is used as an auxiliary thermal stabilizer in polyvinyl chloride (PVC) articles. The composite is characterized by XRD and FT-IR and the thermal stability of PVC articles with the composite is investigated by oven aging test and Congo red test. Furthermore, the mechanism of thermal stability is discussed. The results show that a good synergistic effect exists between calcium acetylacetonate and zinc acetylacetonate at a molar ratio of 15:1, the thermal stabilization time of PVC article reaches 70 min, and PVC test piece blackens completely after 110 min, which are significantly better than that added by calcium acetylacetonate or zinc acetylacetonate alone. In addition, the thermal stabilization time of PVC article can reach 81 min as the adding amount of calcium/zinc acetylacetonate is 1.2% on the basis of PVC, and PVC test piece blackens completely after 190 min. The composite is superior to the commonly used epoxy soybean oil and dipentaerythritol auxiliary thermal stabilizer.

Key words: calcium/zinc acetylacetonate; composite; PVC auxiliary thermal stabilizer; thermal stability; rubber and plastics auxiliaries

聚氯乙烯(PVC)具有价格低廉、耐腐蚀性、高强度、难燃等优异性能,广泛应用于建材、化工、包装等领域,成为了世界五大通用塑料之一^[1]。但是, PVC 热稳定性能差,加工温度一般在 180℃左右,温度达到 130℃后 PVC 制品就开始降解,释放出有毒的氯化氢气体, PVC 制品的颜色加深,力学和机械性能明显下降,因此在 PVC 制品中添加热稳定剂是必不可少的措施^[2-4]。目前使用的热稳定剂主要有铅盐类、有机锡类、金属皂类以及辅助热稳定剂^[5-6]。铅盐类热稳定剂中的重金属对人体以及环

境危害大,因此慢慢被替代;性能优异的有机锡类存在着价格昂贵等缺点;而金属皂类热稳定剂价廉、无毒,但热稳定性能较差,需要加入辅助类热稳定剂。

β -二酮类热稳定剂毒性低,并且作为金属皂类的辅助稳定剂使用可以明显提升 PVC 制品热稳定性和耐候性能,因此得到广泛应用^[7-8]。目前, β -二酮钙或 β -二酮锌材料通常是单独合成,并分别考察其对 PVC 制品的着色^[9]。

笔者基于乙酰丙酮钙/锌复合材料对于 PVC 热稳定性能的协同效应,在碱性条件下,室温控制合成了

收稿日期:2018-11-13;修回日期:2019-06-06

基金项目:2018 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810359031);安徽省 2018 年重点研究与开发计划项目(1804a09020066)

作者简介:张喜宝(1998-),男,本科生,研究方向为塑料和橡胶助剂,2529868660@qq.com;陈祥迎(1976-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为塑料助剂、电化学储能材料,通讯联系人,chenxy@hfut.edu.cn。

PVC 辅助热稳定剂乙酰丙酮钙/锌复合材料;通过系列表征手段对该产物进行结构表征与成分分析;最后,将其与金属皂类热稳定剂硬脂酸钙/锌复配添加到 PVC 中,考察其对 PVC 热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

六水和硝酸锌、氯化钙、氢氧化钠、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、硬脂酸钙(CaSt_2)、硬脂酸锌(ZnSt_2),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙酰丙酮,工业品,安徽佳先功能助剂股份有限公司生产;硬脂酸,化学纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;PVC粉(S-65),工业级,台塑工业有限公司生产。

1.2 仪器

X'Pert PRO MPD 型 X-射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产;Nicolet 67 型傅里叶红外光谱仪,美国尼高力公司生产;SX-102 型双辊混炼机,东莞市虎门三喜塑胶机械厂生产;DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产。

1.3 乙酰丙酮钙/锌混合物的制备

量取 20.5 mL (0.2 mol) 乙酰丙酮倒入三口烧瓶中,然后称取 8 g (0.2 mol) NaOH 加入 100 mL 蒸馏水后转入恒压滴液漏斗中,以每秒一滴的滴速加入,搅拌反应 0.5 h 后,将总的物质的量为 0.1 mol 的 CaCl_2 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别按照 Ca/Zn 摩尔

比为 1:0、17:1、15:1、11:1、7:1、3:1、1:0 比例所需的质量称好后溶于 150 mL 蒸馏水,再以每秒一滴的滴速滴加,常温下充分搅拌反应 2 h,反应结束后静置 1 h,抽滤并用蒸馏水洗涤滤饼 3 次,滤饼在 80℃ 下干燥 12 h,研磨成粉,得到不同比例的乙酰丙酮钙/锌复合材料样品,具体的反应过程如图 1 所示。

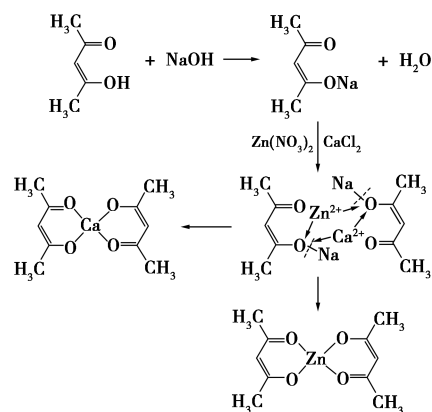


图 1 乙酰丙酮钙/锌复合材料合成示意图

1.4 PVC 片的制备

称取一定量的 PVC 粉、DOP、硬脂酸、不同摩尔比的乙酰丙酮钙/锌热稳定剂样品和其他热稳定剂,通过高速搅拌使其混合均匀,然后置于双辊混炼机内,炼塑温度为 175℃,炼塑 5 min 后下片,制成 PVC 片,得到的试片剪成 2 cm×2 cm 的片状试样用于热稳定性能测试。具体的配方如表 1 所示。

表 1 PVC 试样配方表

| 样品 | $m(\text{PVC})/$ g | $m(\text{DOP})/$ g | $m(\text{硬脂酸})/$ g | $m(\text{CaSt}_2)/$ g | $m(\text{ZnSt}_2)/$ g | $n(\text{乙酰丙酮钙}):n(\text{乙酰丙酮锌})$ | | | | | | |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------|------|------|-----|-----|-------|
| | | | | | | 乙酰丙酮钙 | 17:1 | 15:1 | 11:1 | 7:1 | 3:1 | 乙酰丙酮锌 |
| A1 | 50 | 25 | 0.2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| A2 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | — | — | — | — | — | — | — |
| A3 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | — | — | — | — | — | — |
| A4 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | — | 0.1 | — | — | — | — | — |
| A5 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | — | — | 0.1 | — | — | — | — |
| A6 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | — | — | — | 0.1 | — | — | — |
| A7 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | — | — | — | — | 0.1 | — | — |
| A8 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | — | — | — | — | — | 0.1 | — |
| A9 | 50 | 25 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | — | — | — | — | — | — | 0.1 |

注:乙酰丙酮钙/乙酰丙酮锌的摩尔比分别为 17:1、15:1、11:1、7:1、3:1。

1.5 表征与性能测试

XRD 分析:采用 Cu 靶, Ka 射线,电压为 40 kV,电流为 50 mA;FT-IR 分析:波长范围为 500~4 000 cm^{-1} ;烘箱热老化实验:参照 GB/T 9349—2002 标准中所述的方法进行测试^[10],将制备好的 PVC 试片按编号置于铝片上,然后放入 180℃ 烘箱内开始计

时,每隔 10 min 取样观察试样的变色情况;刚果红实验:参照 GB/T 2917.1—2002 标准^[11],将 PVC 粉和热稳定剂按一定的质量比混合均匀,然后取 3 g 混合物料放入试管中,在试管顶部距物料最高处 30 mm 插入刚果红试纸,置于 180℃ 恒温油浴中,同时按下计时器,直到刚果红试纸变蓝时停止计时,即

乙酰丙酮钙搭配时,可以置换乙酰丙酮锌产生的 $ZnCl_2$,生成无催化活性的 $CaCl_2$,使得长期性能也得到提升,因此两者的比例适中是关键。同时得出,乙酰丙酮钙/锌复合材料与主稳定剂复配效果明显优于单组分的乙酰丙酮钙、乙酰丙酮锌样品。

不同乙酰丙酮钙/锌样品的刚果红数据如表3所示。由表3可以看出,A1纯PVC样品热稳时间仅有6 min,而添加了主稳定剂的A2样品也只有21 min,A4、A5、A6高钙含量样品的热稳定时间分别达到68、70 min和58 min,特别是A5样品效果最佳,这一现象和热老化实验结果正好相符。刚果红实验也完全证实了乙酰丙酮钙/锌可以吸收PVC在

表3 不同乙酰丙酮钙/锌样品的刚果红数据

| 项目 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 热稳定时间/min | 6 | 21 | 25 | 68 | 70 | 58 | 33 | 28 | 18 |

表4 乙酰丙酮钙/锌摩尔比为15:1样品不同质量的热老化实验

| 样品 | 热降解时间/min | | | | | | | | | | |
|----|-----------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 110 | 130 | 150 | 170 | 190 |
| B1 | | | | | | | | | | | |
| B2 | | | | | | | | | | | |
| B3 | | | | | | | | | | | |
| B4 | | | | | | | | | | | |
| B5 | | | | | | | | | | | |
| B6 | | | | | | | | | | | |
| B7 | | | | | | | | | | | |

乙酰丙酮钙/锌摩尔比为15:1样品不同质量的刚果红实验结果如表5所示。由表5可以看出,随着乙酰丙酮钙/锌摩尔比为15:1样品质量的增加,热稳定时间呈现递增趋势。B1、B2、B3分别达到了70、72 min和74 min,而效果较佳的B5、B6、B7分别高达77、81 min和83 min,B6热稳定时间已经达到优异的热稳定效果,因此综合考虑,B6是最佳添加

表6 不同辅助热稳定剂的热老化对比实验

| 样品 | 热分解时间/min | | | | | | | | | | |
|----|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| B6 | | | | | | | | | | | |
| C1 | | | | | | | | | | | |
| C2 | | | | | | | | | | | |

加热过程中脱除的HCl,显著的延长热稳定时间。

2.3.2 乙酰丙酮钙/锌摩尔比为15:1样品的不同添加量研究

选择乙酰丙酮钙/锌摩尔比为15:1样品进行添加量研究,其中B1~B7分别是添加0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 g的辅助热稳定剂,其热老化实验结果如表4所示。由表4可以看出,添加0.1、0.2、0.3 g样品的初期着色在90 min,130 min完全降解,热稳定效果基本差别不大;分别添加0.5、0.6、0.7 g的样品整体的效果得到显著提升,特别是0.6 g和0.7 g的样品白度维持到130 min。因此添加量越多无论是在提高长期性能方面,还是在提高初期白度方面都有明显的提升。但是观察发现0.6 g和0.7 g的样品效果基本达到一致,且考虑到成本等综合因素,添加0.6 g的样品比较适宜。

量的样品,符合热老化实验结论。

表5 15:1样品不同添加量的刚果红实验

| 项目 | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | B6 | B7 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|
| 热稳定时间/min | 70 | 72 | 74 | 75 | 77 | 81 | 83 |

2.3.3 辅助热稳定剂对比实验

辅助热稳定剂对比实验结果如表6所示,其中

辅助热稳定剂添加量都控制在 0.6 g, C1、C2 选择市面上常用的辅助热稳定剂环氧大豆油和双季戊四醇。由表 6 可以看出, C1 和 C2 的 PVC 制品分别在 50 min 和 60 min 出现着色, 100 min 之后出现锌烧现象, 而自制的 B6 样品到 100 min 都没出现明显着色。通过对比实验证实, 乙酰丙酮钙/锌样品与主稳定剂之间有着更好的协同作用。

不同辅助热稳定剂的刚果红数据如表 7 所示。由表 7 可以看出, C1、C2 的热稳定时间分别只有 46 min 和 32 min, 而 B6 热稳定时间达到 81 min, 表明自制的乙酰丙酮钙/锌样品是一种性能优异的辅助类热稳定剂。

表 7 不同辅助热稳定剂的刚果红实验

| 项目 | B6 | C1 | C2 |
|-----------|----|----|----|
| 热稳定时间/min | 81 | 46 | 32 |

2.4 热稳定机理分析

乙酰丙酮钙/锌属于 β -二酮盐辅助热稳定剂, 其热稳定剂机理与 β -二酮是一样的^[14-15]。首先 PVC 制品在受热过程中会不断脱除 HCl 气体, 产生大量的共轭双键使得 PVC 制品的颜色加深, 而乙酰丙酮钙/锌混合物可以有效地吸收 PVC 脱除的 HCl 气体, 并且产生乙酰丙酮; 同时产生的乙酰丙酮配体在 $ZnCl_2$ 催化作用下可以置换 PVC 链上活泼的烯丙基氯原子, 交联到 PVC 链上生成稳定的结构, 减少 PVC 链上的活性部位; 但是 $ZnCl_2$ 也是加速 PVC 降解和产生锌烧现象的根本原因, 而乙酰丙酮钙可以置换产生的 $ZnCl_2$ 减少其浓度过大达到平衡, 因此乙酰丙酮钙/锌之间的摩尔比至关重要。乙酰丙酮钙/锌协同作用机理如图 4 所示。

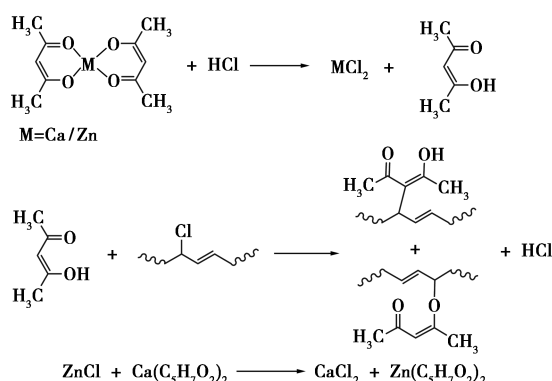


图 4 乙酰丙酮钙/锌协同作用机理过程

3 结论

(1) 以六水合硝酸锌、氯化钙和乙酰丙酮为原料, 在碱性条件下合成 PVC 辅助热稳定剂乙酰丙酮

钙/锌复合材料, 并通过 XRD、FT-IR 表征手段对合成的产物进行结构分析。

(2) 烘箱热老化和刚果红测试表明, 乙酰丙酮钙/乙酰丙酮锌摩尔比为 15:1 时, 两者之间的协同作用最佳, 热稳定时间达到 70 min, 热稳定效果明显优于单组分乙酰丙酮钙或乙酰丙酮锌; 并且添加 PVC 质量分数为 1.2% 的乙酰丙酮钙/乙酰丙酮锌摩尔比为 15:1 的样品时, 热稳定时间高达 81 min, 明显优于常用的辅助热稳定剂环氧大豆油和双季戊四醇。

(3) 乙酰丙酮钙/锌复合材料主要通过吸收 HCl 大幅提高其热稳定时间, 通过乙酰丙酮配体置换 PVC 链上活泼的烯丙基氯, 能够有效地抑制 PVC 试样的初期着色和降解, 最终利用乙酰丙酮钙吸收多余的 $ZnCl_2$ 以降低其浓度达到平衡。

参考文献

- [1] 刘忠科, 雍奎刚, 武文, 等. PVC 塑料的性能与应用研究进展 [J]. 塑料科技, 2014, 42(5): 128-131.
- [2] Starnes W H. Overview and assessment of recent research on the structural defects in poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(9): 1815-1821.
- [3] William H, Starnes Jr. Structural defects in poly(vinyl chloride) [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2010, 43(12): 2451-2467.
- [4] 武鹏, 李齐方, 康鹏, 等. PVC 型材耐候性能研究进展 [J]. 塑料工业, 2017, 45(5): 1-5.
- [5] 王振华, 田美珠, 秦梅. PVC 热稳定剂的现状及发展方向 [J]. 化学工程师, 2006, (8): 15-17.
- [6] 苏旭, 彭学成. PVC 无毒热稳定剂的研究开发新概况 [J]. 聚氯乙烯, 2008, 36(7): 10-14+48.
- [7] 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.
- [8] 王艳, 张国靓, 陈新华. DBM 和 $Ca(DBM)_2$ 辅助热稳定剂的性能研究 [J]. 塑料助剂, 2017, (2): 45-47.
- [9] 吴茂英, 张祺满, 林莅蒙. 含 β -二酮填充 PVC 塑料发红现象的原因与解决办法 [J]. 塑料工业, 2011, 39(6): 74-76.
- [10] 国家标准局信息分类编码研究所. 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.
- [11] 国家标准局信息分类编码研究所. 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] 沈冠华, 王亚新, 熊建斌, 等. 乙酰丙酮钙的制备、表征及其在热稳定剂中的应用 [J]. 广东化工, 2014, 41(16): 35-36.
- [13] 郝向英, 沈冠华, 王亚新, 等. 乙酰丙酮锌的制备、表征及其在 PVC 中的应用 [J]. 肇庆学院学报, 2014, 35(5): 33-37.
- [14] Bensemra N, Van H T, Guyot A, et al. Thermal dehydrochlorination and stabilization of poly(vinylchloride) in solution; Part IV—Synergistic effects of β -diketone compounds and metal soap stabilizers [J]. Polymer Degradation & Stability, 1989, 24(2): 89-111.
- [15] 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, (1): 27-30. ■