

碱性白土 PVC 热稳定剂的表面改性及其表征

黄克磊¹, 岑波¹, 梁福珏², 梁福瑜², 童张法¹, 韦藤幼¹

(1. 广西大学 化学化工学院广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西南宁 530004;
2. 广西隆安瑞丰工贸有限公司, 广西南宁 532700)

摘要:以硬脂酸表面改性的碱性白土作为 PVC 热稳定剂,研究了在干法改性中改性剂硬脂酸用量、改性温度、改性时间对活化指数的影响。同时,利用 XRD、FT-IR、DSC 对其结构进行表征及分析。结果表明:活化指数提高,刚果红热稳定时间延长;最佳改性工艺条件为改性剂质量分数为 2.5%,改性时间为 2 h,改性温度为 70℃,其活化指数达到了 100%。硬脂酸对碱性白土的表面改性属于化学改性,生成了硬脂酸钙,蒙脱石层状结构未受影响,且能在高温下保持结构稳定。通过刚果红实验与铅盐、钙锌稳定剂进行对比,改性后碱性白土是高效的吸附型热稳定剂,安全无毒。

关键词:碱性白土;硬脂酸;表面改性;PVC 热稳定剂

中图分类号:TD879

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0094-04

Surface modification and characterization of alkaline clay PVC heat stabilizers

HUANG Ke-lei¹, CEN Bo¹, LIANG Fu-jue², LIANG Fu-yu², TONG Zhang-fa¹, WEI Teng-you¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Long'an Ruifeng industry & Trading Co., Ltd., Nanning 532700, China)

Abstract: Alkaline clay is modified with stearic acid on the surface. It could be used as PVC heat stabilizer. The main factors affecting activation index have been studied in the dry modification. Meanwhile, the effect of modification is measured and characterized by XRD, FT-IR and DSC. The results indicate that when activation index is improved, thermal stability time is also extended. The optimum conditions are shown as follows: 2.5 wt. % of stearic acid, 70℃ of reaction temperature and 2 hours of reaction time. Under the optimal condition, the activation index *H* can reach 100%. Surface modification of alkaline clays with stearic acid is a chemical reaction, which can produce calcium stearate. The layered structure of bentonite is not affected and the stable structure can be maintained at high temperatures. The alkaline clay is compared with lead salt and calcium zinc stabilizer by Congo red experiment. It indicates that the modified alkaline clay is an efficient heat stabilizer, safe and nontoxic.

Key words: alkaline clay; stearic acid; surface modification; PVC heat stabilizer

聚氯乙烯(PVC)是由氯乙烯聚合反应生成的热塑性聚合物。PVC 制品具有软硬度易调控、耐腐蚀、耐磨、电绝缘性好以及价廉等优点。但 PVC 热稳定性很差,在加工过程中容易发生热降解产生氯化氢,并且氯化氢具有催化加速降解作用^[1]。因此,必须添加热稳定剂以抑制热降解。通常添加的热稳定剂有铅盐、稀土、有机锡、水滑石类、钙锌等,但这些稳定剂不是具有一定毒性就是价格昂贵,使用受到限制^[2-5]。

碱性白土是膨润土经过无机酸活化、Ca(OH)₂ 负载后得到的一种碱性层状黏土材料^[6]。硬脂酸是一种最常用的表面改性剂,其—COOH 能与无机粉体的—OH 发生反应,长链烃基相互缠绕包覆无机粉体,达到无机粉体的表面有机改性。PVC 热稳

定剂主要作用机理之一是脱除 PVC 受热分解放出的 HCl^[7-8],受碱性白土用于油品脱酸以及抗酸剂的启发^[9-10],笔者以硬脂酸为表面改性剂,对碱性白土进行干法表面改性,作为 PVC 热稳定剂。碱性白土能把 PVC 释放出的氯化氢吸附到蒙脱石的层间,与层间钙离子上的氢氧根反应且不释放氯化钙,是一种吸附型的环保热稳定剂。

1 实验部分

1.1 原材料及实验仪器

原材料:聚氯乙烯 SG-3,工业级,南宁化工股份有限公司生产;活性白土,工业级(脱色率 > 90%),南宁隆安瑞丰工贸有限公司生产;硬脂酸,分析纯,广东光华化学厂有限公司生产;氧化钙,分析纯,南

收稿日期:2015-01-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21166004);广西南宁市科学技术局科技攻关基金项目(20141039)

作者简介:黄克磊(1990-),男,硕士生,研究方向为天然非金属矿物加工,445855229@qq.com;韦藤幼(1959-),男,硕士,教授,硕士生导师,通讯联系人,weity@gxu.edu.cn。

京化学试剂有限公司生产;刚果红试纸,上海三爱思试剂有限公司生产;三碱式硫酸铅,市售;钙锌热稳定剂,市售。

实验仪器:HS-4(B)精密恒温浴槽,成都仪器厂生产;电子恒速搅拌器,上海申顺生物科技有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司生产;DHL-A 电脑恒流泵,上海青浦沪西仪器厂生产;差热扫描量热仪 DSC6200,美国 Perkin Eimer 公司生产;Thermo 6700 傅里叶红外光谱仪,美国尼高力公司生产;Rigaku D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪,日本理学公司生产。

1.2 PVC 热稳定剂的制备

碱性白土制备:根据文献[11]中给出三层负载碱性白土(氢氧化钙负载量为 5.0 mmol/g)的工艺条件,以活性白土、氧化钙为原料,采用湿法工艺制备碱性白土。

表面改性:采用干法改性。称取一定质量的上述碱性白土粉体,加热至反应温度,加入一定质量的硬脂酸,高速搅拌反应一段时间后,取出冷却后即得碱性白土热稳定剂。

1.3 活化指数测定

活化指数反映的是粉体亲油疏水性。活化指数越高,亲油疏水性越好,粉体与 PVC 的亲合性越好,从而粉体在 PVC 中团聚减少,分散均匀,热稳定性提高,所以改性效果以活化指数为评价指标。称取 1.00 g 表面改性后碱性白土,均匀地加入到装有 300 mL 去离子水的 500 mL 烧杯内,恒速搅拌 3 min 后,静置一段时间,待溶液澄清后,刮去漂浮在水面的粉末,过滤得到沉入烧杯底部的部分后,烘干并称重,计算活化指数^[12]:

$$\text{活化指数}(H) =$$

$$(\text{样品中漂浮部分质量} / \text{样品总质量}) \times 100\%$$

未经表面改性的碱性白土的活化指数 H 为 0, 改性完全时活化指数 H 为 100%, 每个样品测 3 次取平均值。

1.4 碱性白土 PVC 热稳定剂的表征

FT-IR:利用傅里叶红外光谱仪分析样品,扫描范围为 $4\ 000 \sim 500\ \text{cm}^{-1}$,以溴化钾压片。XRD:采用 CuK_α 辐射($\lambda = 0.154\ \text{nm}$),电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围 $2\theta = 4 \sim 70^\circ$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。

差示扫描量热分析:温度范围为 $25 \sim 450^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气作为保护气氛。

1.5 刚果红法实验

参照 GB/T 2917.1—2002 标准,将 PVC 树脂与一定量的热稳定剂于研钵中研磨 15 min,称取 5.0 g 物料放入试管(18 mm × 200 mm)中,插入有长 3 cm、宽 0.5 cm 刚果红试纸的玻璃管,试纸底部距样品 2.5 cm,将试管浸入(180 ± 1) $^\circ\text{C}$ 的油浴中,使样品表面与油面在同一个水平线上,装置如图 1 所示。试管插入油浴到刚果红试纸变蓝所需的时间为体系的热稳定时间,测量 3 次取平均值。

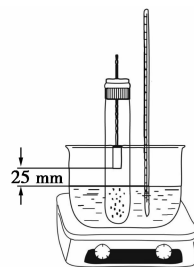


图 1 刚果红实验装置图

2 实验结果讨论与分析

2.1 碱性白土表面改性条件的确定

2.1.1 活化指数对刚果红热稳定的影响

以不同的改性条件制备活化指数不同的碱性白土,将其进行刚果红热稳定实验,结果如图 2 所示。

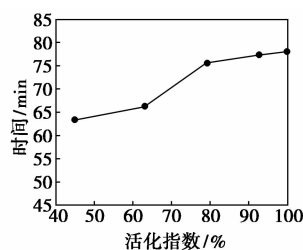


图 2 活化指数对热稳定时间的影响

从图 2 可知,随着活化指数的提高,热稳定时间增加,活化指数达到 90% 以上时,热稳定时间基本不变,达到了 78 min。因而对碱性白土颗粒的表面改性是必要的,在添加相同质量碱性白土时,可有效提高热稳定时间。活化指数反映的是改性剂对粉体表面有机改性的效果,提高粉体与树脂的相容性,不但能更及时吸收 PVC 降解产生的 HCl,延长热稳定时间,还有助于降低对材料力学性能的影响。所以活化指数作为评价表面改性的指标并确定改性条件是合理的。

2.1.2 改性剂质量分数对活化指数的影响

在改性温度为 75°C ,反应时间为 3 h 的条件下,

硬脂酸的质量分数(占碱性白土)与碱性白土活化指数的关系如图 3 所示。由图 3 可知,改性剂硬脂酸质量分数对活化指数产生较大的影响,随着硬脂酸用量的增加,活化指数升高,硬脂酸质量分数为 2.5% 时,活化指数已接近 100%,继续增大硬脂酸用量,活化指数没有明显变化。硬脂酸用量过小,粉体表面改性不完全,活化指数较低;改性剂用量过大,会使成本提高,所以 2.5% 是最佳用量。

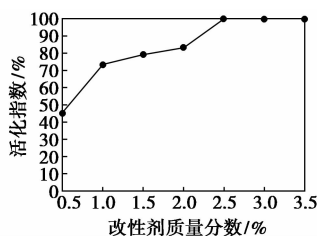


图 3 改性剂质量分数对活化指数的影响

2.1.3 改性时间对活化指数的影响

在改性剂质量分数为 2.5%,改性温度为 75℃ 的条件下,改性时间与活化指数关系如图 4 所示。由图 4 可知,随着反应时间的增加,活化指数升高,在 2 h 时活化指数最高,达到 100%,所以 2 h 是最佳改性时间。

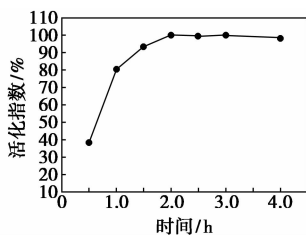


图 4 改性时间对活化指数的影响

2.1.4 改性温度对活化指数的影响

在改性剂质量分数为 2.5%,改性时间为 2 h 的条件下,改性温度与活化指数的关系如图 5 所示。由图 5 可知,低于 70℃ 时,由于硬脂酸未完全熔化,活化指数较低;温度高于 70℃ 时,硬脂酸的—COOH 能与碱性白土的—OH 发生反应,使得硬脂酸的长碳链能较好地包覆颗粒表面,所以 70℃ 是最佳改性温度。

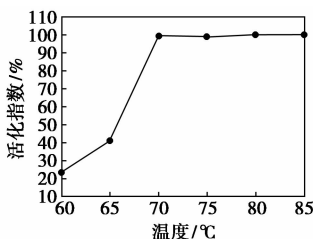
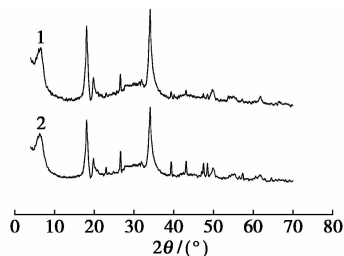


图 5 改性温度对活化指数的影响

2.2 硬脂酸表面改性碱性白土的特征

2.2.1 XRD 表征分析

硬脂酸改性前、后碱性白土的 X 射线衍射图如图 6 所示。由图 6 可知,经硬脂酸改性后的碱性白土具有蒙脱石的特有衍射峰,晶形完整,与未改性的碱性白土一致,说明硬脂酸对碱性白土的改性并没有进入层间,属于表面改性。

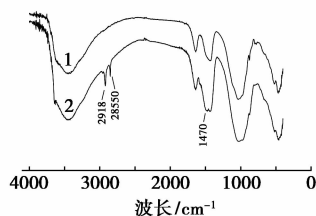


1—未改性碱性白土;2—改性碱性白土

图 6 碱性白土改性前后的 XRD 图谱

2.2.2 红外光谱分析

利用红外光谱对改性前、后的碱性白土进行表征,结果如图 7 所示。



1—未改性碱性白土;2—改性碱性白土

图 7 碱性白土红外光谱图

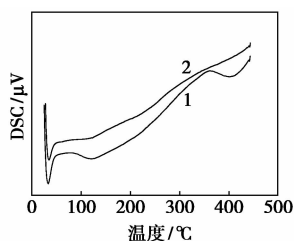
由图 7 可以发现:①改性前、后碱性白土的特征峰基本一致;②用硬脂酸改性后碱性白土在 2 918、2 850 cm^{-1} 处出现了一 CH_2 的伸缩振动峰,并且在 1 470 cm^{-1} 出现了一 COO^- 的伸缩振动峰,而在 1 700 ~ 1 725 cm^{-1} 处未出现游离羧基—COOH 的羰基伸缩振动特征吸收峰。所以,硬脂酸的羧酸根与碱性白土颗粒层间负载的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 1 个 OH^- 反应生成硬脂酸钙。

表面改性生成的硬脂酸钙主要作用:一是将碱性白土颗粒由亲水性改成亲油性,提高颗粒与 PVC 基体之间的浸润效果,有利于提高碱性白土在基体中的分散性,从而使碱性白土及时吸收因热降解产生的氯化氢,提高热稳定性;二是硬脂酸钙的熔点为 148 ~ 155℃,与 PVC 塑化温度相近,加工时能在碱性白土颗粒与 PVC 粉粒间产生高黏度的硬脂酸钙熔体,相容性好;三是硬脂酸钙是一种润滑剂和促进

PVC 塑化的热稳定剂,能起一定热稳定作用。

2.2.3 DSC 结果分析

差热分析是矿物在加热过程中的矿物热化学反应(脱水、分解、相变、氧化等)产生的吸热及放热,在差热曲线上表现为谷或峰。改性前后碱性白土差热分析曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,曲线 1 存在明显的 2 个吸热谷,在 100~200℃附近的吸热谷是蒙脱石脱除层间水和吸附水引起的;另一个在 400℃附近,是层间脱除结构水引起的。而在曲线 2 上,100~200℃附近的失水吸热谷较小且宽缓,不太明显,说明改性后碱性白土疏水性强;300~400℃并未出现硬脂酸的分解吸热峰;400℃附近未出现明显的脱除层间结构水吸热峰,说明改性后碱性白土较稳定。



1—未改性碱性白土;2—改性碱性白土

图 8 碱性白土差热分析曲线

改性后碱性白土疏水性好且较稳定,在 PVC 加工过程中不会因脱除较多的水在 PVC 中产生气泡,影响 PVC 性能;另外,在成型加工中碱性白土的层状结构不因受热而被破坏,从而确保吸收 HCl 生成氯化钙的 Cl^- 吸附固定在膨润层状结构上不释放到 PVC 中,在保证热稳定时间的同时,不影响材料绝缘性能。

2.3 碱性白土与其他热稳定剂的比较

100 份 PVC 中分别添加 3 份碱性白土热稳定剂、市售的钙锌稳定剂与铅盐稳定剂,进行刚果红热稳定实验,结果如表 1 所示。

表 1 不同热稳定剂的热稳定时间

	未添加	三碱式硫酸铅	钙锌稳定剂	铅盐稳定剂
热稳定时间/min	14.5	75	81	78

由表 1 可知,不添加热稳定剂时,热稳定时间仅有 14.5 min;添加稳定剂时,钙锌稳定剂的热稳定时间最长,改性碱性白土比铅盐稳定剂的热稳定时间略长,达到了 78 min。改性后的碱性白土对 PVC 热

稳定效果已达到了三碱式硫酸铅的水平,铅盐稳定剂具有良好的热稳定性能,但因其毒性限制了使用范围,而碱性白土以膨润土为原料安全无毒,具有良好的应用前景。

3 结论

(1)活化指数越高,刚果红热稳定时间相对越长;通过实验确定了最佳的改性条件,即硬脂酸质量分数为 2.5%,改性反应温度为 70℃,改性时间为 2 h,其活化指数达到了 100%。

(2)XRD、FT-IR 与 DSC 结果表明:硬脂酸对碱性白土改性并未进入层间,属于表面改性;硬脂酸表面改性是化学改性,生成了硬脂酸钙;在 PVC 成型加工中碱性白土结构能保持稳定。

(3)硬脂酸表面改性碱性白土具有较好的热稳定效果,热稳定时间达到了 78 min,是一种环保吸附型 PVC 热稳定剂。

参考文献

- [1] 吴茂英. PVC 热稳定剂及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2011:13-33.
- [2] 寇俊莉,林彦军,王明明. 无毒 PVC 热稳定剂的研究现状与发展趋势[J]. 中国氯碱,2006,(2):1-5.
- [3] 吴茂英. PVC 热稳定剂的发展趋势与技术进展[J]. 塑料,2010,39(3):1-7.
- [4] 刘岭梅,侯学军. PVC 热稳定剂现状及发展态势[J]. 聚氯乙烯,2004,(3):6-8.
- [5] Atakul S, Balköse D, Ülkü, Semra. Synergistic effect of metal soaps and natural zeolite on poly(vinyl chloride) thermal stability[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology,2005,11(2):47-56.
- [6] 张寒冰,胡雪玲,韦藤幼,等. 碱性钙基膨润土的制备及其应用技术[J]. 化工进展,2012,31(7):1395-1401.
- [7] Charles E W, James W S, Charles A D. PVC hand-book[M]. Munich: Carl Hanser Verlag;2005.
- [8] Folarin O M, Sadiku E R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review[J]. Int J Phys Sci,2011,6:4323-4330.
- [9] 吴炼,冯琦,陈燕萌,等. 采用碱性白土脱除直馏柴油环烷酸的工艺研究[J]. 精细石油化工进展,2011,12(4):25-28.
- [10] 丁泳锋,诸葛六英,陈玲玉,等. 氢氧化钙/蒙脱石抗酸剂的制备[J]. 广西大学学报:自然科学版,2014,39(5):1186-1190.
- [11] 赵娟,韦藤幼,潘远凤,等. 碱性白土的制备及其脂肪酸脱除机理研究[J]. 广西大学学报:自然科学版,2011,36(3):379-384.
- [12] 翁腾飞,周志明,冉长荣. 镁铝水滑石的制备及其表面改性[J]. 应用化工,2009,38(9):1355-1360. ■