




Y1740284

青岛科技大学硕士研究生学位论文

高效钙锌复合热稳定剂的研究与制备

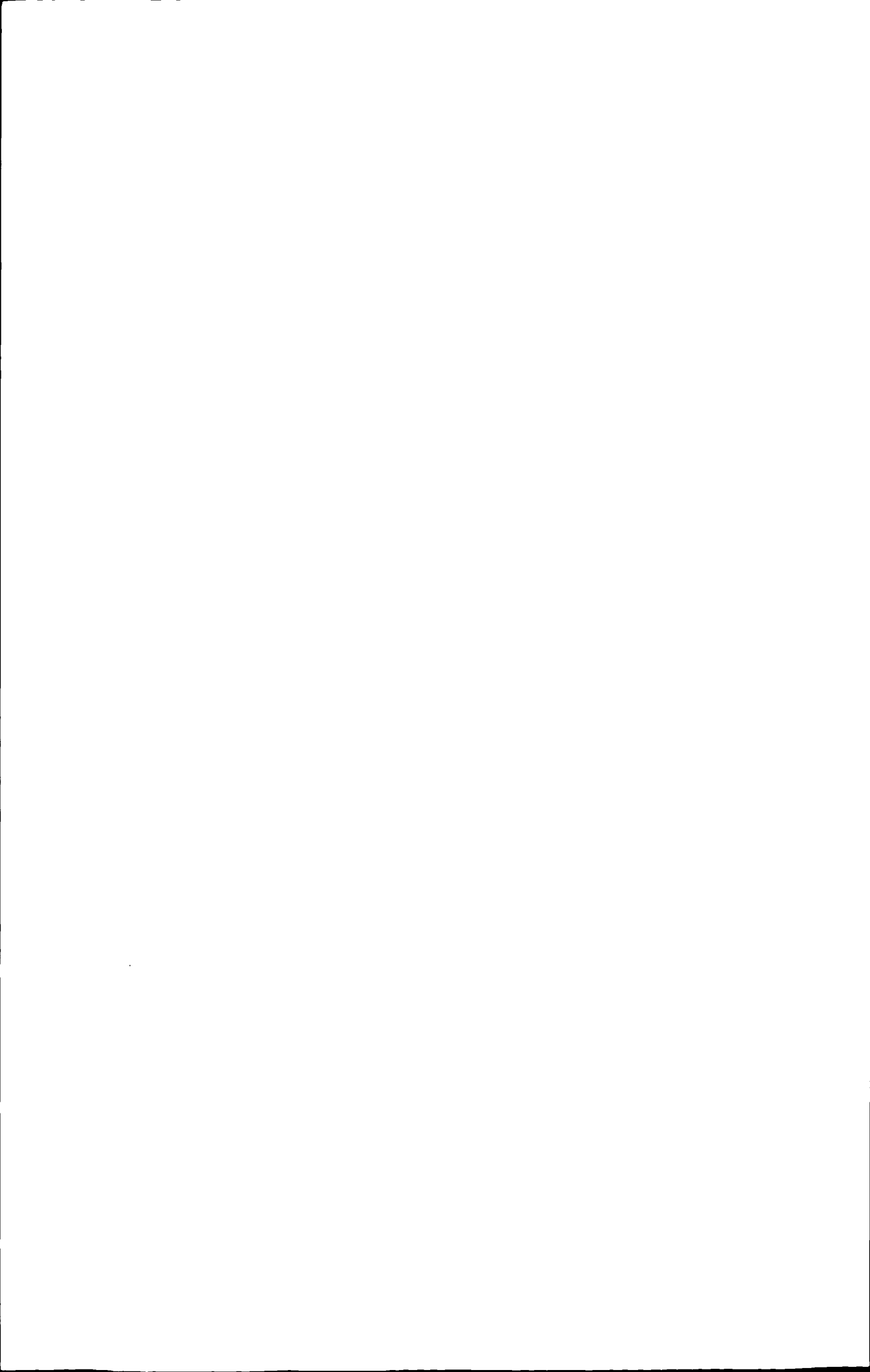
摘要

聚氯乙烯的热稳定性差,加工时易发生脱氯化氢反应而降解,因此需要在聚氯乙烯制品中加入热稳定剂。铅盐类稳定剂长期以来在我国稳定剂市场中占主导地位,然而随着人们环保意识的增强,铅盐类热稳定剂已被逐渐限制使用。钙锌热稳定剂因其无毒高效的特点,被认为是铅盐热稳定剂最有潜力的替代产品。然而因国产钙锌热稳定剂热稳定性能普遍不佳,我国 PVC 硬制品用钙锌稳定剂仍大量依赖进口。

为制备可应用与硬质 PVC 中的高效钙锌复合热稳定剂,本文从研究纯 PVC 的热降解过程入手,先后对硬脂酸钙、硬脂酸锌两种主热稳定剂以及多元醇、双羟基金属氢氧化物、 β -二酮三种辅助热稳定剂对 PVC 热降解过程的影响以及热稳定作用做了详细的研究。研究发现,硬脂酸钙、硬脂酸锌按照合适的添加比例协同作用可有效提高 PVC 热稳定性能,使 PVC 初期着色性能和长期热稳定性能同时得到改善;多元醇化合物和主热稳定剂间存在良好的协同作用,可有效推迟 PVC 快速脱除 HCl 的时间,另外研究还发现多元醇化合物热稳定性受其羟基含量与分子结构影响,伯羟基含量越多,其热稳定性越好;双羟基金属氢氧化物通过其表面羟基和层间 CO_3^{2-} 作用,可吸收大量 HCl,缓解 PVC 脱 HCl 反应的发生,延长 PVC 长期热稳定时间,但是其对 PVC 初期着色性能没有改善作用; β -二酮化合物可通过取代 PVC 不稳定氯原子反应,使 PVC 获得良好的初期着色性能。

综合以上研究,将主热稳定剂与辅助热稳定剂在最佳配比范围内复配,最终制得了与铅盐热稳定效果相当的高效钙锌复合热稳定剂。

关键词 聚氯乙烯 钙锌热稳定剂 多元醇 双羟基金属氢氧化物



STUDY AND PREPARATION OF HIGH EFFICIENT Ca-Zn COMPOSITE THERMAL STABILIZERS

ABSTRACT

When PVC is processed at high temperature, it is easily degraded by dehydrochlorination. So it is necessary to add thermal stabilizers to prevent PVC from degradation. The toxic lead stabilizers have been widely used for a long time. With increasing health consciousness, they have been gradually forbidden. And non-toxic efficient Ca/Zn thermal stabilizers are thought as satisfactory substitutes for lead stabilizers. However, Ca/Zn stabilizers for rigid PVC are mainly dependent on import in our country, because the stability of Ca/Zn stabilizers made in our country are less efficient.

In order to prepare high efficient Ca-Zn composite thermal stabilizers used in rigid PVC, the paper first studies the thermal degradation of pure PVC, and then studies the stability of two main heat stabilizers(CaSt₂ and ZnSt₂) and three auxiliary heat stabilizers(polyols, hydrotalcite and β -diketone). It was revealed that the mixture of calcium stearate and zinc stearate in appropriate ratios can effectively improve the thermal stability of PVC including initial color stability and long-term thermal stability. The good synergistic effect of polyols and Ca/Zn can delay the time of dehydrochlorination. It was also found that the stability of polyols was affected by polyol hydroxyl content and molecular structure, the more primary hydroxyl content, the better thermal stability. Hydrotalcite plays a role of scavenger of hydrogen chloride through its surface hydroxyl groups and interlayer CO₃²⁻ in the thermal degradation of PVC, and it can extend the thermal stability time of PVC by decreasing the rate of dehydrochlorination, but it can't improve the initial color stability of PVC. β -diketone compound can improve the initial color stability of PVC by the substitution reaction with unstable structure.

Based on the above studies, high efficient Ca-Zn composite thermal stabilizers have been prepared by complex formulation of main stabilizers and auxiliary heat stabilizers in optimum proportion. And it can successfully replace the lead stabilizer, which has good stability better than similar products produced by other domestic manufacturers and imported products.

KEY WORDS PVC; Ca/Zn stabilizer; Polyols; Hydrotalcite

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 PVC 自身的缺陷	1
1.2 PVC 的热降解机理	2
1.2.1 PVC 的脱氯化氢降解	2
1.2.2 PVC 的热氧降解	4
1.3 PVC 的热稳定化	5
1.4 热稳定剂概述	5
1.4.1 铅盐稳定剂	6
1.4.2 有机锡类热稳定剂	7
1.4.3 有机锑类热稳定剂	7
1.4.4 稀土类热稳定剂	7
1.4.5 金属皂类热稳定剂	8
1.5 钙锌复合热稳定剂	8
1.5.1 钙锌复合热稳定剂的作用机理	8
1.5.2 钙锌复合热稳定剂的研究进展	10
1.6 辅助型热稳定剂	11
1.6.1 环氧类	11
1.6.2 双羟基金属氢氧化物	12
1.6.3 多元醇	12
1.6.4 β -二酮化合物	13
1.6.5 亚磷酸酯类化合物	13
1.7 热稳定剂的无毒化发展趋势	13
1.8 本课题的主要研究目的及意义	14
1.9 本课题主要研究内容	14
第二章 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 的热稳定作用研究	16
2.1 实验部分	16
2.1.1 实验原料与试剂	16

2.1.2 设备名称与型号	17
2.1.3 实验方法	17
2.1.3.1 实验基础配方	17
2.1.3.2 试样制备	17
2.1.3.3 热稳定性能表征	18
2.1.3.4 TG 热分析实验	19
2.1.3.5 TGA-FTIR 分析试验	19
2.1.3.6 Hakke 转矩流变仪试验	20
2.1.3.7 FT-IR 分析试验	20
2.2 PVC 的热降解过程研究	20
2.2.1 利用 TGA-FTIR 分析技术研究 PVC 的热降解过程	20
2.2.1.1 PVC 热降解过程的 TG 热分析研究	25
2.2.1.2 PVC 热降解的 FT-IR 定性分析	26
2.2.1.3 PVC 热降解的 FT-IR 定量分析	25
2.2.2 利用电导率法和 FT-IR 分析技术研究 PVC 脱氯化氢反应过程	25
2.2.2.1 电导率法测定 PVC 恒温脱氯化氢实验	25
2.2.2.2 利用 FT-IR 测定 PVC 脱氯化氢前后的结构变化	26
2.3 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 的热稳定作用	27
2.3.1 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 初期热稳定性能的影响	27
2.3.2 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 长期热稳定时间的影响	28
2.3.3 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 的热稳定作用机理研究	29
2.3.3.1 与不稳定结构取代反应速率决定 PVC 初期热稳定性能	30
2.3.3.2 对 HCl 吸收能力决定长期热稳定时间	31
2.4 CaSt ₂ /ZnSt ₂ 对 PVC 的协同热稳定作用研究	32
2.4.1 CaSt ₂ /ZnSt ₂ 混合比例对 PVC 热稳定性能的影响	33
2.4.2 CaSt ₂ /ZnSt ₂ 对 PVC 热降解过程影响的 TG 热分析研究	34
2.5 CaSt ₂ /ZnSt ₂ 对 PVC 协同热稳定作用机理研究	36
2.5.1 CaSt ₂ /ZnSt ₂ 作用下 PVC 热降解前后的结构变化	37
2.5.2 硬脂酸钙、硬脂酸锌络合结构的生成及其对 PVC 热稳定机理研究	38
2.6 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 加工流变性能的影响	42
2.6.1 PVC 典型转矩流变曲线	42

2.6.2 CaSt ₂ 、ZnSt ₂ 对 PVC 加工流变性能的影响	43
2.7 本章小结	45
第三章 多元醇对 PVC 热稳定作用的研究	47
3.1 多元醇单独作用对 PVC 热稳定性能的研究	47
3.1.1 多元醇羟基结构对其热稳定性能的影响	47
3.1.2 不同多元醇对 PVC 初期着色性能的影响	50
3.1.3 不同多元醇对 PVC 长期热稳定性能的影响	51
3.2 多元醇化合物和 Ca/Zn 体系的协同热稳定作用研究	52
3.2.1 多元醇与 Ca/Zn 协同作用对 PVC 热稳定性能的影响	52
3.2.2 季戊四醇和 Ca/Zn 协同作用的 TG 热分析	55
3.3 季戊四醇对 PVC 加工流变性能的影响	56
3.4 本章小结	58
第四章 钙锌热稳定剂的复配及其在 PVC 中的应用	59
4.1 双羟基金属氢氧化物与 Ca/Zn 体系的复配	59
4.1.1 双羟基金属氢氧化物与 Ca/Zn 复配体系对 PVC 热稳定性能的影响研究 ..	60
4.1.2 双羟基金属氢氧化物对 PVC 的热稳定作用机理的研究	62
4.1.2.1 双羟基金属氢氧化物对 PVC 脱氯化氢反应的影响	62
4.1.2.2 双羟基金属氢氧化物对 PVC 的热稳定作用机理	63
4.1.3 双羟基金属氢氧化物的改性及其对 PVC 加工流变性能的影响	65
4.1.3.1 未改性双羟基金属氢氧化物对 PVC 加工流变性能的影响	65
4.1.3.2 双羟基金属氢氧化物的表面改性	65
4.1.3.3 改性双羟基金属氢氧化物对 PVC 加工流变性能的影响	67
4.2 β-二酮和 Ca/Zn 复配体系的研究	68
4.2.1 β-二酮和 Ca/Zn 复配对 PVC 热稳定性能的影响	68
4.2.2 β-二酮对 PVC 加工流变性能的影响	71
4.3 钙锌复合热稳定剂的制备及其应用	72
4.3.1 钙锌复合热稳定剂配方设计	72
4.3.2 钙锌复合热稳定剂在硬质 PVC 中的应用	77
4.4 本章小结	79

结 论.....	80
参考文献.....	82
致 谢.....	86
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	87
声 明.....	88

符号说明

符号	名称
PVC	聚氯乙烯
CaSt ₂	硬脂酸钙
ZnSt ₂	硬脂酸锌
HSt	硬脂酸
DOP	邻苯二甲酸二辛酯
HCl	氯化氢
Pe	季戊四醇
HT	双羟基金属氢氧化物



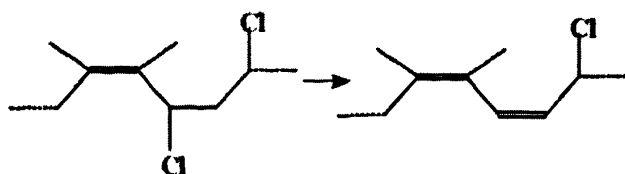
第一章 文献综述

PVC 在加工过程中受热氧及剪切力的作用会脱除氯化氢形成自由基和过氧自由基而引发降解,其降解显示出相应的特征颜色^[1]。为有效抑制这种降解引起的产品外观色泽及力学性能的下降,热稳定剂成为 PVC 加工不可缺少的主要助剂,在 PVC 加工过程中它可以通过取代不稳定的氯原子、中和氯化氢以及消除或抑制过程中的自由基的方式来减少或者推迟氯化氢的生成。随 PVC 产业的快速发展,市场对热稳定剂的需求量也大幅度增加。

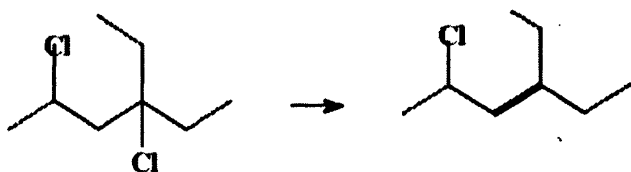
然而由于经济发展水平等原因,我国长期以来主要使用铅盐热稳定剂,据统计,至今在 PVC 热稳定剂中约占三分之二,而无毒热稳定剂不到 15%。铅盐类热稳定剂以其优异的热稳定性低廉的价格,一直以来就是 PVC 热稳定剂中的主要品种。然而,研究发现铅盐作为一种有害金属化合物,易于被水及溶剂从 PVC 制品中抽出,从而通过各种途径进入人体造成伤害。铅是典型的多亲合性毒物,在体内具有蓄积作用,在血液中可形成盐基硫酸铅,并以稳定的形式存在于骨骼内,对各种组织都具有毒害作用^[2]。因此,近几年来国外国内相继出台了一系列的相关政策,限制铅等重金属的使用,如 WEEE 指令和 RoHS 指令。因此我国 PVC 热稳定剂无毒化问题已成为亟待解决的重要课题之一。

1.1 PVC 自身的缺陷

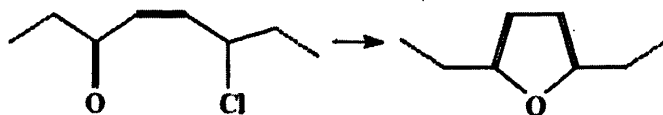
PVC大分子是单体氯乙烯自由基无规聚合的产物,其分子链并不十分单一、规整,而是存在许多结构上的缺陷,如首首、尾尾聚合,由链转移引起的支化所形成的支化点或叔氯结构,歧化终止所形成的双键以及烯丙基氯结构,合成与加工过程中产生的对光敏感的酮式结构及顺-酮烯丙基氯结构^[1,3]。这些不稳定结构在热、光、氧或机械剪切的情况下很容易发生脱氯化氢反应。



烯丙基氯结构脱氯化氢



叔氯结构脱氯化氢



顺-酮烯丙基氯结构脱氯化氢

1.2 PVC 的热降解机理

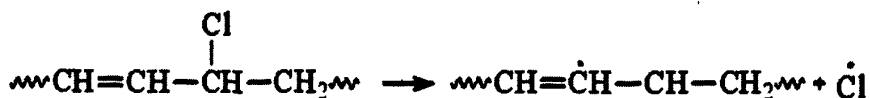
1.2.1 PVC 的脱氯化氢降解

因为以上不稳定结构的存在,在高温下加工PVC时,会发生氯化氢脱除、断链、大分子交联反应,致使其力学性能下降并产生颜色变化。PVC分解放出的氯化氢能强化PVC分子中C-Cl键的极性,催化PVC连续发生脱氯化氢反应,即“拉链式”脱氯化氢反应。该反应使PVC分子主链上产生共轭双键的多烯序列,当共轭双键的数目达5~7个时,PVC即开始变色。随着氯化氢的不断脱除,共轭双键不断加长,PVC的颜色也逐渐加深,由白变黄最后成为棕色甚至黑色。多烯序列的共轭双烯氧化反应、加成反应或分子间的氯化氢消除反应都可导致PVC大分子交联,从而增加基体的粘度。此外,热降解中形成的自由基除了参与脱氯化氢反应外,还能引起断链和交联等其他破坏反应^[4,5]。

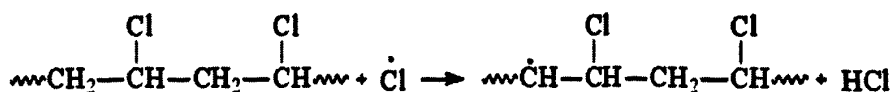
经过长期的研究,人们对PVC的降解过程基本达成共识,然而关于PVC的降解反应的反应机理,仍处于争议之中。目前,关于PVC的降解机理主要有自由基机理、离子-分子机理和单分子机理。

(1) 自由基机理^[6]:

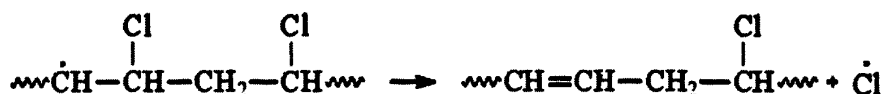
①PVC大分子中不稳定结构烯丙基氯首先发生分解反应,产生Cl·自由基。



②Cl·自由基从PVC大分子中吸取H原子,产生链自由基。



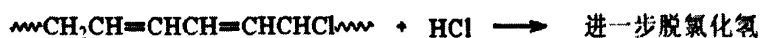
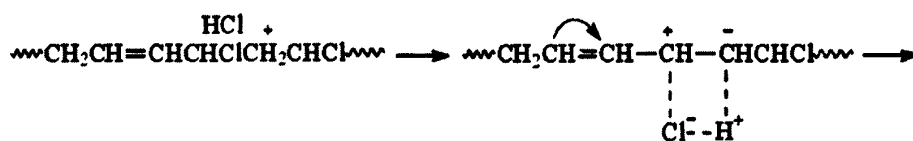
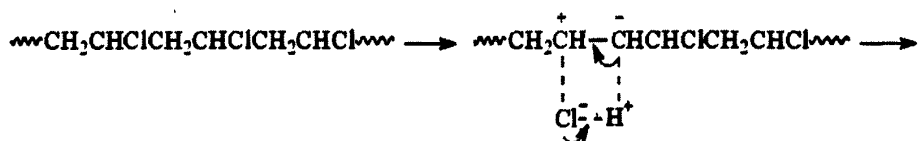
③PVC链自由基脱出Cl·自由基形成双键结构。



新生的Cl·使两步反应反复进行，即发生所谓的“拉链式”的脱HCl反应。

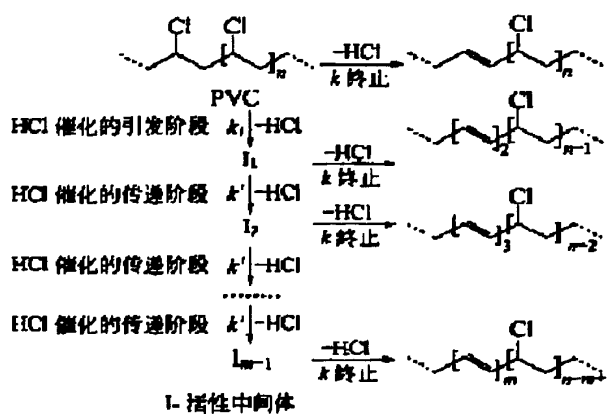
(2) 离子-分子机理^[1,7]：

该机理认为反应的第一步是在HCl或者金属氯化物的催化下，通过一个四中心过渡态经由1, 2-单分子HCl消除反应之后，在聚合物分子链上随机，缓慢的形成一个双键。反应的第二步和第三步继续进行HCl的消除反应，且和起始位置无关。



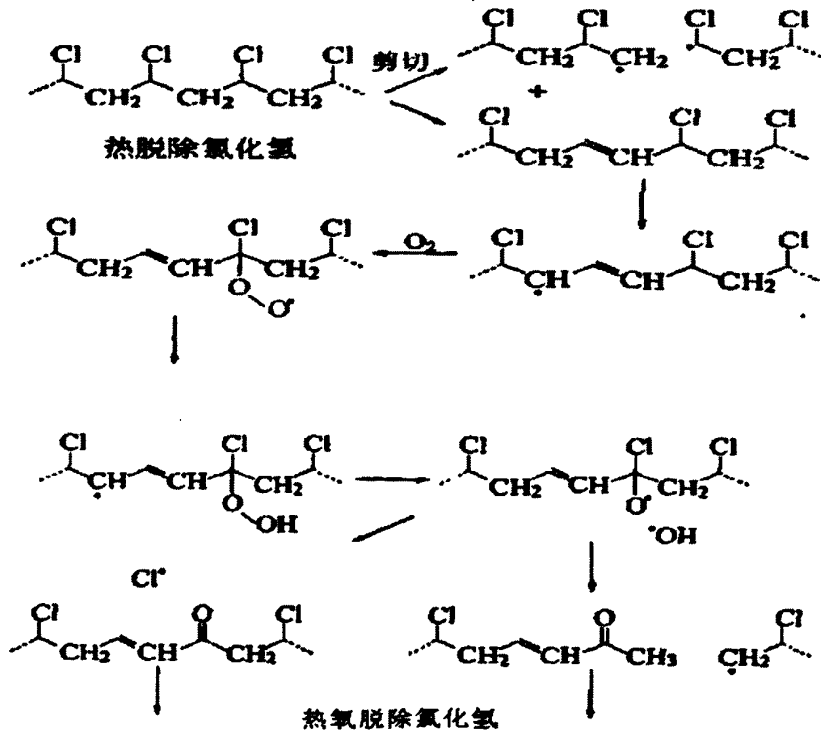
(3) 单分子机理^[1,8]：

该机理认为PVC脱HCl反应按链引发、链增长、链终止三步进行。



1.2.2 PVC 的热氧降解

在PVC的加工过程中，除了会发生氯化氢的热消除外，机械剪切力和氧的存在会使得PVC热降解过程更为复杂，往往同时进行好几种化学反应过程。既有分解脱氯化氢、又有氧化断链与交联，此外还有少量芳构化和大分子链断裂生成烃的反应过程^[1,9,10]，其中分解脱氯化氢是导致PVC老化的主要原因。在热氧作用下，PVC脱掉氯化氢后形成了双键，双键又使烯丙基上的氯原子电子云密度增大而活化，促使反应反复进行。热氧化降解的主要特征与热消除氯化氢一样，也是氯化氢的消除。氧的存在会导致氯化氢的消除反应加速，但聚合物的变色情况并不会像热降解那么严重。生成的多烯系列因为与氧还会继续发生反应，所以其碳链长度会变得更短。热脱除氯化氢降解与热氧化降解的总活化能几乎相同。两种过程在引发阶段的机理相同。PVC在加工过程中的最主要的损害是由于其中夹杂的氧所引起的机械化学反应。剪切力会导致链断，并生成自由基。在热引发的氯化氢消除反应之后，紧接着的是多烯的自由基氧化反应，并生成过氧化物自由基和氢过氧化物。氢过氧化物分解生成的烷氧基自由基和羟基自由基，可加速氧化反应，进而生成酮类和酰基氯。氯代烯丙基酮将会引发氯化氢的热消除反应，其机理如前所述。



1.3 PVC 的热稳定化

PVC作为一种热敏感树脂,在加工过程中发生的降解反应是其固有性质,其中包括氯化氢的脱除反应、自催化氧化反应、断链反应、以及交联和缩合反应。对于这些降解反应,不可避免但可以通过添加稳定剂来加以控制。热稳定剂可以通过取代不稳定的氯原子、中和氯化氢、与不饱和部位发生反应等方式控制PVC的脱氯化氢反应——PVC降解的主过程。一般说来,稳定剂主要通过以下两种方式发挥作用^[1]:

(1) 通过与降解过程中产生的中间体烯丙基氯反应。烯丙基氯脱氯化氢降解反应反应速率高,一旦开始便很难控制,只有稳定剂与其结合反应才会停止。因此,这就要求稳定剂与烯丙基氯反应的过程要比链增长的速度快,稳定剂中包含非常活泼的亲核试剂。然而亲核试剂的活性也不能高到可以与PVC分子链中的仲碳氯原子发生反应,否则稳定剂会被快速消耗掉。为了使稳定剂更为有效的发挥作用,稳定剂必须与聚合物中的氯原子形成络合物,这意味着稳定剂应该具有Lewis酸的性质。而这种络合反应应该发生在聚合物分子活性最大的部位,也就是聚合物中最易于发生降解的部位。因为这种络合反应的高效性,它们可以有效阻止多烯结构的生成,将双键数控制在四个或五个的范围内,使聚合物保持很好的初色。这种稳定剂被称为主稳定剂。

(2) 俘获降解过程中的氯化氢是另一种阻止降解的方法。因为降解生成的氯化氢会对大分子链进一步脱氯化氢产生催化作用。稳定剂中包含能够高效的捕获氯化氢的成分,抑制其对PVC进一步降解的催化作用。当脱除的氯化氢从反应中心扩散出来并被完全吸收后,链式反应即停止。然而,由于这种俘获氯化氢的反应通常发生在PVC初级粒子的表面,且氯化氢的扩散速度缓慢,所以这种反应并不能阻止早期的氯化氢脱除反应,通常会形成多于四个或五个双键的多烯结构。因此,PVC将发生变色,其初色不能得以保持。但是,通过俘获氯化氢这种稳定剂可以避免自催化降解,从而使得总的降解速度大大降低。这种稳定剂可以赋予材料很好的长期稳定性,通常被称为辅助型热稳定剂。

1.4 热稳定剂概述

聚氯乙烯的热稳定性差,加工时易发生脱除氯化氢反应,生成不饱和共轭多烯,导致制品变色、变硬、烧焦。为了抑制材料在成型加工时受热、摩擦、剪切等物理

作用和使用过程中受光、热、氧等外界条件引起材料降解，并造成制品劣化或老化，性能下降，需要在聚氯乙烯制品中加入热稳定剂。热稳定剂可以通过取代不稳定的氯原子、中和氯化氢、与不饱和部位发生反应等方式抑制PVC分子的降解。吸收降解早期阶段释放出的氯化氢，以防止内在自动催化反应的发生。理想的PVC热稳定剂应是一种多功能物质，或者是一些材料的混合物，它们能够实现以下功能^[4]：

- (1) 置换活泼、不稳定的氯原子，如连接在叔碳原子上的氯原子或烯丙基氯，生成稳定的结构；
- (2) 和PVC加工过程中放出的氯化氢反应，消除氯化氢的自催化降解作用；
- (3) 中和或钝化对降解起催化作用的路易斯酸及其它有害杂质；
- (4) 通过化学反应阻止不饱和双键的增长，抑制可引起变色的共轭多烯结构形成；

常用的热稳定剂可分为铅盐类、脂肪酸皂类、有机锡类、稀土类及有机化合物类热稳定剂^[11]。其中脂肪酸皂类热稳定剂主要以Ca/Zn复合热稳定剂为主，其作为一种无毒、环保型热稳定剂，具有价格低廉、润滑性良好等优点，最具发展空间^[12,13]。

1.4.1 铅盐稳定剂

铅盐是开发最早的一类稳定剂，其生产成本低，热稳定性好，在PVC稳定剂市场上占绝对主导地位。铅盐稳定剂的热稳定作用较强，价格低廉，具有良好的介电性能，与润滑剂合理配比可拓宽PVC树脂的加工温度范围，且产品质量稳定，是目前最常用的稳定剂。常用的铅盐稳定剂可分为三类^[14]：（1）单纯的铅盐稳定剂，如三盐基硫酸铅，二盐基亚磷酸铅；（2）具有润滑作用的热稳定剂，如脂肪酸的中性和盐基性盐硬脂酸铅；（3）复合铅热稳定剂，如硫酸共沉淀铅盐，这种稳定剂利用铅盐和其它稳定剂与组分协同作用，稳定剂状态为固体或者液体混合物。虽然铅盐热稳定剂价格便宜，性质优良，但是铅盐类稳定剂的，具有生物积累毒性，并且易生成粉尘，因此，在生产和使用过程中会导致操作人员和工人发生慢性铅中毒。此外，铅盐废弃后还会造成严重的环境污染，并且遇硫磺会生成黑色的硫化铅。因此，随着各国对新型环保热稳定剂进一步研究开发，铅盐类热稳定剂将逐渐减少，并最终被淘汰。

1.4.2 有机锡类热稳定剂

有机锡是热稳定性能较佳的PVC热稳定剂之一，商品化的锡类稳定剂都是 Sn^{4+} 的衍生物^[15]。有机锡的透明性好，大多无毒，但价格太高，且大多数无润滑性，限制了其广泛应用。常用的有机锡稳定剂有含硫有机锡和有机锡羧酸盐。含硫有机锡主要为硫醇有机锡和有机锡硫化物，这类稳定剂与Pb、Cd皂并用时热稳定效果极好，且具有透明性好的优点，但其会产生硫化污染。有机锡羧酸盐主要包括脂肪酸锡盐和马来酸锡盐，其热稳定性不如含硫有机锡。常用的有机锡羧酸盐，如DBTL润滑性优良、透明性好，但有毒，常与Ba、Cd皂并用，或与马来酸锡并用；而DOTL润滑性优良，但有毒且价高；DBTM有毒，但无润滑性，常与月桂酸锡并用，但不可与金属皂并用于透明制品中。

1.4.3 有机铋类热稳定剂

有机铋类热稳定剂具有优秀的初期耐老化变色热稳定性，且加工时熔体粘度低，与其它类型的稳定剂有很好的协同效应^[16,17]。有机铋类热稳定剂的研究开始于20世纪50年代初期，美国于1978年开始将其大量应用于PVC管材工业，但在我国一直没有在PVC工业中大规模的应用^[18]。有机铋类稳定剂主要包括羧酸铋、硫醇铋、巯基羧酸酯铋及羧酸硫酯铋等，目前研究较多的是含硫的有机铋稳定剂。有机铋类热稳定剂在PVC中的稳定机理是除了能够脱除HCl外，还能够取代PVC中不稳定的氯原子，有文献报道认为有机铋吸收HCl是一个亲核反应，而置换氯原子是一个亲电反应^[19]。

1.4.4 稀土类热稳定剂

稀土稳定剂是我国特有的稳定剂体系，这与我国有丰富的稀土资源有关。稀土包括原子序号从57~71的15个镧系元素及其相近的钇、钆共17个元素^[20]。稀土作为PVC热稳定剂在塑料工业上的应用起步较晚，始于20世纪70年代。日本学者最早发现硬脂酸镧、铈等稀土的有机弱酸盐对PVC有热稳定作用。稀土稳定剂有促进PVC塑化的特点，目前我国在管材、异型材方面大力推广应用。稀土稳定剂主要包括稀土的氧化物、氢氧化物及稀土的有机弱酸盐。稀土稳定剂不仅在价格上有相对的竞争力，而且有以下优点^[21]：(1) 提高PVC塑化速度，改善物料流动性；(2) 稀土稳

定剂本身无毒,符合当前绿色环保要求;(3)有吸收紫外线的性能,提高PVC制品抗老化性能;(4)对PVC制品有增艳作用。稀土稳定剂无润滑作用,需大量协同加入,以防止PVC过度塑化,但这样做的后果是原料粘性增大,制品析出严重。

1.4.5 金属皂类热稳定剂

金属皂类是高级脂肪酸金属盐的总称,品种很多。作为PVC热稳定剂的金属皂中,金属基一般是Ca、Ba、Cd、Zn、Pb、Mg等,脂肪酸基常用的是硬脂酸、油酸等不饱和脂肪酸,其中硬脂酸基最为常用^[22]。依照稳定机理和功能不同,金属皂大致分为两类:一类是以Zn、Cd为基础的金属皂,称为主金属皂稳定剂,它们在吸收HCl的同时具有置换活泼氯的功能,但随后生成的金属氯化物是路易斯酸,能够促进脱HCl反应的进行。另一类为辅助金属皂稳定剂,主要有碱土金属(Ba、Sr、Ca、Mg)的脂肪酸皂,这些稳定剂仅仅显示捕获HCl的作用,并不能置换活泼氯原子,但生成的金属氯化物对脱HCl反应无催化作用,并能有效置换主金属稳定剂所生成的氯化物,使之再生。金属皂类热稳定剂单独使用都达不到理想的效果,一般将其配合使用,使其发挥协同效应,这种复合型金属皂类热稳定剂可最大限度的克服单一金属皂稳定性能上的不足^[23,24]。Ca-Zn复合金属热稳定剂作为金属皂类热稳定剂的代表近年来发展最为迅速。

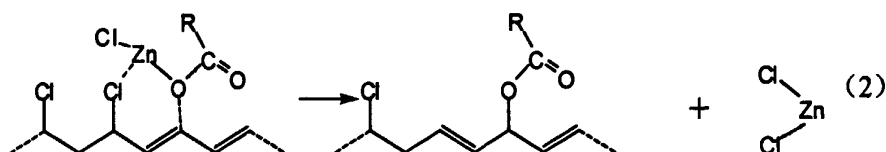
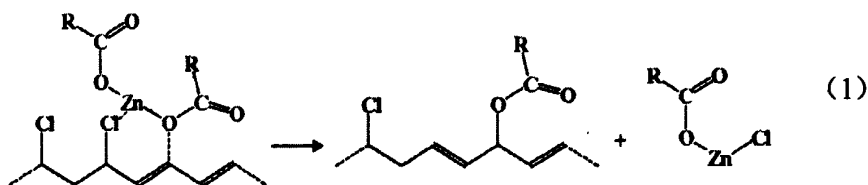
1.5 钙锌复合热稳定剂

1.5.1 钙锌复合热稳定剂的作用机理

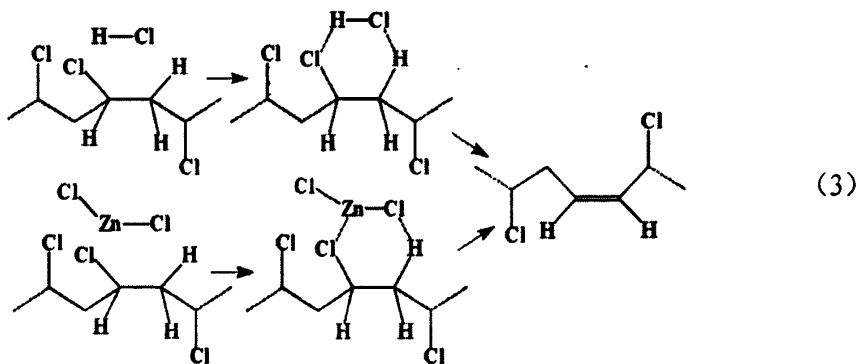
钙锌复合热稳定剂通常采用硬脂酸钙和硬脂酸锌作为主稳定剂,和其他辅助型热稳剂成分复配并用,以满足热稳定性能要求。硬脂酸钙作为热稳定剂单独使用初期着色性严重,但长期热稳定性较好;硬脂酸锌单独使用初期着色性优良,但试样后期颜色急剧变黑,有严重的“锌烧”现象。两者复合使用,通过调整他们之间的配比可达到较为优良的协同热稳定作用。当钙含量增加时,长期热稳定性能优良,制品透明性好,而制品的初期热稳定性能欠佳,即初期变色增大。当锌含量增大时,初期着色性得到改善,但是长期热稳定性很差,易发生“锌烧”现象。

关于其作用机理,尚未达成共识,一般认为^[1,25],当锌皂作为热稳定剂时,由于

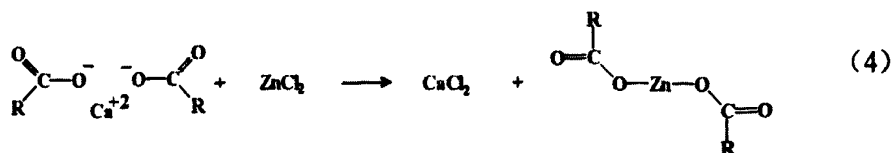
金属元素Zn的电负性较大，吸引电子能力较强，能与PVC树脂中不稳定的烯丙基氯形成配位键，而使金属皂的阴离子取代不稳定氯原子，缓解了PVC脱除氯化氢发生降解反应的反应速率，所以一般具有有较好的初期色相。如反应式（1）所示。

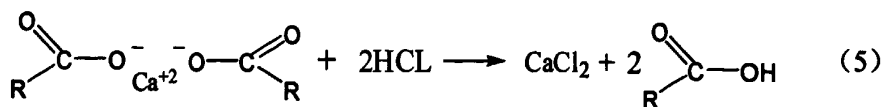


但在发生取代反应的同时又会有ZnCl₂生成，如反应（2）所示。ZnCl₂作为一种路易斯酸和氯化氢一样是PVC脱氯化氢的催化剂，其数量的增多会导致PVC快速脱氯化氢反应，造成“锌烧”现象。如反应式（3）所示。



当锌皂和钙皂协同作用作为热稳定剂时，ZnCl₂的氯原子可与钙皂配位体之间发生交换，重新生成锌皂和不能促进脱氯化氢的CaCl₂，延缓PVC母体中ZnCl₂的出现，抑制“锌烧”。另外，钙皂本身作为一种长效型热稳定剂，在反应的后期还可以起到吸除氯化氢的作用，使长期热稳定性得到提高。如反应式（4）、（5）所示。





1.5.2 钙锌复合热稳定剂的研究进展

Ca/Zn复合热稳定剂作为世界上公认的无毒、环保型热稳定剂，近几年一直是研究的热点。Hirohisa Ikeda^[26]等研究了季戊四醇二聚酯与钙皂/锌皂作为PVC稳定剂时的协同效应。研究表明，季戊四醇二聚酯在PVC中显示良好的分散性，稳定效果比使用小分子的多元醇好。

Gonzalez - Ortiz L J^[27]等将硬脂酸、增塑剂（DEHP或者ESO）及不同比例的Ca/Zn硬脂酸盐等加入PVC中，研究了两种增塑剂和预加热的硬脂酸对PVC的硬度和热稳定性影响。研究表明，硬脂酸预加热处理对体系的初期着色性影响几乎可以忽略，而强度的变化主要取决于增塑剂的多少。

Ikeda^[28]等研究了大分子的多羟基化合物聚乙烯醇(PVA)作为第二稳定剂与钙皂/锌皂的协同作用，发现PVA在PVC中的分散程度与其稳定效果密切相关。Ernesto Ureta^[29]等研究了马来酸锌或氨基苯甲酸锌与钙皂、二苯异癸基亚磷酸酯和环氧大豆油的协同效应，发现无论是在动态还是在静态试验中两种锌皂都有良好的稳定效率，但氨基苯甲酸锌效果更好。

Yan-Bin Liu^[30]等研究了戊二酸钙（CaGa），戊二酸锌（ZnGa），癸二酸钙（CaSe），癸二酸锌（ZnSe）四种联二酸盐单独使用或者与硬脂酸钙，季戊四醇协同作用对PVC热稳定性的影响。研究表明，四种联二酸盐都表现出较好的热稳定性能，且与季戊四醇之间存在良好的协同作用。四种联二酸盐热稳定性能的高低排序为CaGa > CaSe > ZnGa > ZnSe。

Long Fang^[31]等利用硬脂酸镧和不同比例的钙皂/锌皂复合物混合，发现硬脂酸镧对PVC的长期热稳定性有很好的提高作用，和对钙皂/锌皂复合物之间表现出很好的协同热稳定效果。

林美娟^[32]等研制了一种新型高效、无毒钙皂/锌皂热稳定剂，研究表明：这种新型钙皂/锌皂热稳定剂具有较高的热稳定效果。在170℃下的热稳定时间是硬脂酸钙和硬脂酸锌的2倍以上，完全可以替代热稳定效果较差的硬脂酸钙和硬脂酸锌。

唐赢^[33]等利用自行新研制的大分子、高含锌(MHZn)热稳定剂，并同硬脂酸钙进行了复配，结果表明，利用该化合物复配的MHZn/硬脂酸钙复合热稳定剂，通过

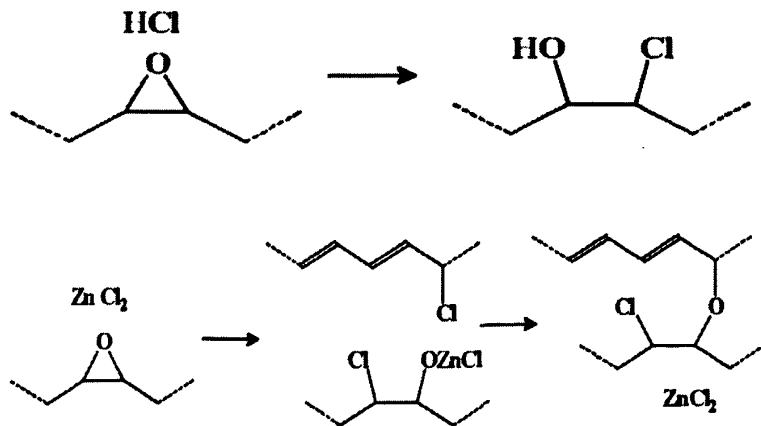
润滑剂系统的进一步配合设计, 可以作为PVC异型材、管材、片材、医用塑料、食品包装、玩具等的无毒环保型加工助剂。

1.6 辅助型热稳定剂

辅助稳定剂单独使用时稳定效果较差, 但他作为辅助稳定剂与主稳定剂并用, 则能大大增强钙锌主稳定剂的热稳定效果。应用较多的主要有以下几类^[34,35]: 环氧化合物、亚磷酸酯类、多元醇、含氮辅助稳定剂、含硫辅助稳定剂、 β -二酮辅助稳定剂等。随着PVC热稳定剂的发展, 有机辅助热稳定剂已经发展成为PVC稳定领域的又一大主流。

1.6.1 环氧类

环氧类辅助热稳定一般有环氧大豆油、环氧亚麻子油、环氧硬脂酸丁酯、辛酯等环氧化合物等, 它们与Ca/Zn体系配合使用有较高的协同作用, 具有光稳定性和无毒之优点, 适用于软质, 特别是要暴露于阳光下的软质PVC制品, 通常不用于硬质PVC制品, 其缺点是易渗出。其协同作用产生的机理^[1]可认为是降解产生的氯化氢被环氧基团和金属皂盐吸收, 氯化氢浓度减小降低了PVC的脱氯化氢速度(氯化氢对PVC降解有催化作用), 从而使PVC的热稳定性得到提高。另外, 在Zn盐的催化下, 环氧化合物还可以有效的取代烯丙基氯原子。



M.T.Benanibaa^[36]等将环氧的葵花子油, 不同比例的硬脂酸钙和硬脂酸锌混合物和PVC混合塑化, 通过对材料的热稳定性的测定, 发现环氧葵花子油与硬脂酸钙和

硬脂酸锌三者之间具有很好的协同作用，对PVC的长期热稳定时间和初期着色性都有不同程度的提高。另外还发现，环氧葵花子油对PVC热稳定性的贡献多少主要取决于环氧值的高低。

1.6.2 双羟基金属氢氧化物

双羟基金属氢氧化物是日本在20世纪80年代开发的一类新型无机PVC的辅助稳定剂，其热稳定效果比钡皂、钙皂及它们的混合物好。此外它还具有透明性好、绝缘性好、耐候性好及加工性好的优点，不受硫化物的污染，无毒，能与锌皂及有机锡等热稳定剂起协同作用，是极有开发前景的一类无毒辅助热稳定剂。双羟基复合金属氢氧化物具有特殊结构和性能的无机晶体材料，常见双羟基金属氢氧化物的化学组成包括镁铝复合氢氧化物、层板羟基、碳酸根离子和结晶水。晶体结构特征为：纳米级层板有序排列，层板内原子以共价键连接，层板间以弱化学键（离子键、氢键）连接并具有可交换的阴离子，主体层板呈碱性。特殊的化学组成和晶体结构，使其具有一系列独特的性能和功能。

华幼卿^[37]等在国内首次研究了镁铝层状双羟基氢氧化物对硬质和软质聚氯乙烯的热稳定作用，介绍了该稳定剂的共沉淀合成方法，并对其进行了X射线衍射分析及热重分析。结果表明，该种新型热稳定剂具有重要的环保价值和经济效益，双羟基金属氢氧化物与有机锡复配，对硬质PVC具有协同稳定作用，并且降低了制品成本；对软质PVC的热稳定效果优于Ba-Zn/环氧大豆油体系，具有广阔的应用前景。

1.6.3 多元醇

多元醇是重要的聚氯乙烯辅助热稳定剂，季戊四醇、木糖醇、山梨醇、赤藻糖醇等多羟基化合物都对PVC有一定的热稳定作用。多元醇的作用来自于其所形成的络合物，这将会导致加工过程中所形成的金属氯化物失活，从而使得体系的热稳定性显著增加。但是高浓度的多元醇会发生析出，并引起最终制品的吸水性增加。

徐家友^[38]等研究了季戊四醇在PVC/Ca/Zn热稳定体系中的协同作用机理，研究表明季戊四醇与硬脂酸锌和氯化锌之间可以形成络合物。季戊四醇与氯化锌形成的络合物抑制了氯化锌对聚氯乙烯的催化降解，从而抑制了“锌烧”。

1.6.4 β -二酮化合物

β -二酮化合物最早由法国罗纳-普朗克公司引入PVC稳定体系,具有取代活泼氯的功能和优良的抗初期着色性能。此类化合物代表品种有 β -二酮、二苯甲酰甲烷、异戊酰苯甲酰甲烷、辛酰苯甲酰甲烷等。 β -二酮的突出作用是改善制品的着色性能,一般与其它组分无不良副作用。其作用机理^[39,40]可认为是夹在两个羰基之间的次甲基具有相当高的活性,容易失去质子,因此可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,达到稳定效果,但由于反应速度缓慢,稳定效果不高。

1.6.5 亚磷酸酯类化合物

亚磷酸酯类辅助热稳定剂与Ba/Cd、Ba/Zn及Ca/Zn复合稳定剂有协同作用。主要用于软质PVC透明配方中。

1.7 热稳定剂的无毒化发展趋势

长期以来,铅盐类热稳定剂因其低廉的价格优异的热稳定性,占据着热稳定剂市场的主要份额。随着人们环境保护意识的逐步提高,欧洲美洲各国相继出台了一系列限制铅盐等有毒有害金属使用的法令法规。2000年,包括树脂、助剂和制品生产商在内的欧盟PVC全行业签署了“自愿承担义务”协议书,承诺采取步骤逐年减少铅热稳定剂用量,到2005年和2010年,分别比2000年减少15%和50%,到2015年全面取缔含铅热稳定剂。2004年我国建设部也发布公告,明确规定在全国范围内使用的供水管UPVC管中禁用铅盐稳定剂,排污管也要逐步禁用。可见,在世界范围内,环保、无毒已成为热稳定剂不可逆转的发展趋势^[41,42,43]。

有机锡和复合钙锌在美国、欧洲已经大量使用,证明是可广泛应用的两类无毒热稳定剂。由于我国目前经济发展水平还较低,PVC加工行业竞争激烈,在可以预见的时期内难以接受有机锡热稳定剂的高价格,所以复合钙锌应当是我国PVC热稳定剂无毒化首选的发展途径。无毒钙锌复合热稳定剂在我国目前急待解决的问题是:提高热稳定性,解决其在硬制品中加工流变性,推出新的高效价廉的辅助组分,实现工业生产。

综上所述, PVC 热稳定剂无毒化发展动向主要有以下六个方面^[44]: (1) 高性能化, 充分发挥已知协同效应的最佳效果, 寻找高效的新型辅助组分, 利用新型协同效应在提高热稳定性的同时改善加工性; (2) 低成本化, 目的在于提高竞争力, 促进推广应用; (3) 适当大分子化, 改善与PVC 的相容性, 减少压析、喷霜和迁移; (4) “一体化”, 兼具热稳定性和润滑性, 或具有更多功能, 能便利使用, 并降低成本; (5) 专用化与系列化, 以适应不同PVC制品使用要求; (6) 无毒化, 逐步向更高要求的绿色环保化方向发展。

1.8 本课题的主要研究目的及意义

钙皂和锌皂因其无毒、廉价、具有良好润滑性等优点, 很早就开始被人们按不同比例配制成复合热稳定剂, 广泛应用在医疗食品包装材料, 皮革, 软制品, 糊制品, 以及电缆料等很多领域中。但在综合性能要求较高的PVC硬质品中, 钙锌复合热稳定剂应用尚不广泛。目前我国PVC硬制品用钙锌复合热稳定剂绝大部分仍依赖进口, 且普遍成本较高。国内钙锌复合热稳定剂因受其关键技术限制, 和国外钙锌热稳定剂在热稳定性以及品种、专业化和系列化等方面仍存在很大差距。

由以上问题可见, 开发研究出一种可满足硬质PVC, 如无毒上水管和异型材等, 可使用的高效钙锌复合热稳定剂已经成为一个亟待解决的课题。近几年来随着热稳定剂无毒化进程的发展, 人们开发研究了许多新型无机或者有机热稳定剂。如将其作为辅助热稳定剂引入钙皂锌皂复合热稳定体系中, 将能大大改善传统钙锌复合热稳定剂的性能, 实现钙锌复合热稳定剂在硬质PVC中的应用。

因此, 我们适时提出了利用新型无机或者有机辅助热稳定剂与传统钙锌热稳定剂复配, 制备一种新型无毒高效钙锌复合热稳定剂的课题, 以期解决目前国内硬质PVC用钙锌复合热稳定剂普遍热稳定性较差, 成本较高的问题。如这一问题得以解决, 无疑对推动PVC热稳定剂的无毒化进展, 拓宽钙锌复合热稳定剂的市场领域具有积极意义, 并将间接促进PVC行业的升级和发展。

1.9 本课题主要研究内容

(1) 硬脂酸钙、硬脂酸锌对PVC的热稳定作用研究

利用热红联用技术和电导率脱 HCl 试验分别对 PVC 的热降解过程和脱氯化氢反

应阶段进行研究；通过 TG 热分析、刚果红热稳定试验和热烘箱老化试验研究硬脂酸钙、硬脂酸锌单独作用和协同作用时对 PVC 热降解过程的影响和热稳定作用；通过刚果红热稳定试验研究预加热处理对钙锌协同热稳定作用的影响；通过 FT-IR 分析技术分别研究硬脂酸钙单独作用和协同作用时的作用机理；通过 Hakke 转矩流变实验研究硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 动态热稳定性以及加工流变性能的影响。

(2) 多元醇对 PVC 热稳定作用的研究

通过刚果红热稳定试验研究多元醇结构对其热稳定性能的影响；通过刚果红热稳定试验和热烘箱老化试验分别研究比较几种多元醇化合物单独作用和钙锌协同作用时对 PVC 的热稳定作用，选择最佳多元醇作为钙锌辅助热稳定剂并确定其最佳用量。通过 Hakke 转矩流变实验考察研究最佳多元醇对 PVC 加工流变性能的影响。

(3) 钙锌热稳定剂的复配及其在 PVC 中的应用

通过刚果红热稳定试验和热烘箱老化试验分别研究双羟基金属氢氧化物单独作用及其和钙锌复配时对 PVC 的热稳定作用，探讨其添加量对热稳定性能的影响，确定其最佳用量；采用表面活性剂硬脂酸盐对双羟基金属氢氧化物进行表面改性，并通过 FTIR 分析对其进行表征，通过 Hakke 转矩流变实验考察双羟基金属氢氧化物在改性前后对 PVC 加工流变性能的影响。

(4) 钙锌复合热稳定的制备与应用研究

通过调整主稳定剂与辅助热稳定剂的用量，进行了钙锌复合热稳定剂配方设计，制备可应用于硬质 PVC 的高效复合钙锌复合热稳定剂，并和铅盐以及其他厂家钙锌热稳定剂进行比较。

第二章 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 的热稳定作用研究

2.1 实验部分

2.1.1 实验原料与试剂

表 2-1 原料与试剂
Table 2-1 Materials and reagents

原材料名称	规格/牌号	生产厂家
聚氯乙烯 (PVC)	S-1000	齐鲁石油化工股份有限公司
硬脂酸钙 (CaSt ₂)	工业级	市售
硬脂酸锌 (ZnSt ₂)	工业级	市售
硬脂酸 (HSt)	分析纯	天津市博迪化工有限公司
碳酸钙 (CaCO ₃)	工业级	市售
邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)	PB-501	市售
乙二醇	工业级	市售
丙三醇 (甘油)	工业级	市售
季戊四醇 (Pe)	工业级	市售
双季戊四醇 (DPET)	工业级	市售
甘露醇	工业级	市售
山梨醇	工业级	市售
双羟基金属氢氧化物	工业级	市售
β-二酮	工业级	市售

2.1.2 设备名称与型号

电子天平, 上海精科仪器有限公司;
 SK-160B 型开炼机, 上海橡胶机械厂;
 恒温油浴装置, 河南省巩义市电子仪器厂;
 电热恒温干燥箱, 天津泰斯特仪器有限公司;
 电导率仪, 梅特勒-托利多仪器有限公司;
 刚果红试纸, 上海三爱思试剂有限公司;
 TG209F1 型热重分析仪, 德国 NETZSCH 公司;
 转矩流变仪, 德国 Hakke 公司;
 TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司。

2.1.3 实验方法

2.1.3.1 实验基础配方

表 2-2 基础配方
 Table 2-2 The basic formulation

组分	添加量/g
PVC	100
碳酸钙	20
DOP	5
硬脂酸	0.6
石蜡	0.4

2.1.3.2 试样制备

按照实验配方称取相应量的PVC和各种组分, 混合均匀, 165-170℃下在双辊开炼机上混炼。前辊速度: 18rad/min, 后辊速度: 24rad/min, 薄通两次, 使物料得到充分混合塑化后下片, 下片厚度为1mm。

2.1.3.3 热稳定性能表征

热烘箱法：执行标准GB/T 9349-2002。将所制得PVC片剪成边长15mm的正方形，在180℃下做热烘箱老化实验。通过样片颜色的变化表征热稳定剂静态热稳定性的好坏。

刚果红法：执行标准GB/T 2917-2002。将制得的PVC片切成边长小于2mm的正方形或立方体，装入反应试管，高度约50mm，轻微振动，但不应使试料装得过实或粘在试管壁上。将刚果红试纸置于样片颗粒上方两厘米处，塞紧塞子。将试管置于具体试验要求温度下的油浴中，观察并记录试纸由红变蓝（PH=3）的时间。实验装置如图2-1所示。

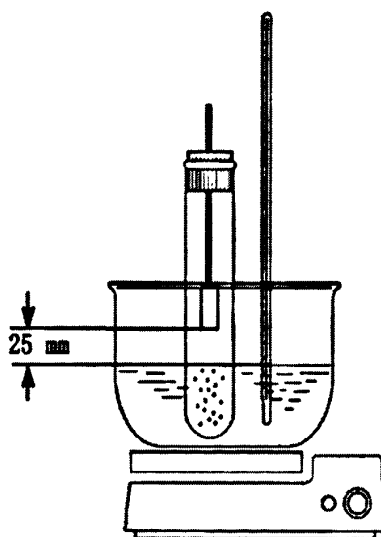


图 2-1 刚果红试验装置图

Figure 2-1 Reaction equipment of Congo red test

脱氯化氢试验：将已制备好的PVC试样剪成边长0.2mm的正方形小颗粒，准确称取0.6g装入自制热降解装置，于170℃恒温油浴锅中做热降解实验。热降解过程中向试管中通入N₂（流量70ml/min），随时将PVC降解脱除的氯化氢气体导入装有去离子水的吸收池中，记录电导率变化值以及相应的时间。实验装置如图2-2所示。

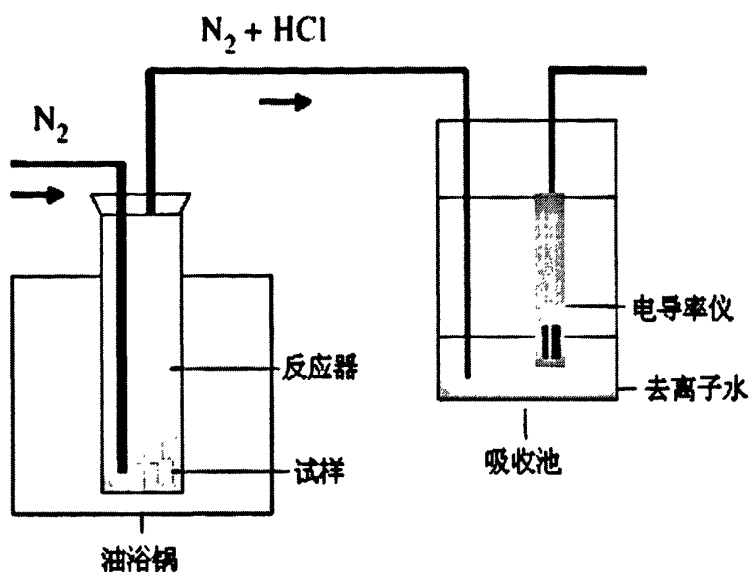


图 2-2 脱氯化氢试验装置图

Figure 2-2 Reaction equipment of HCl evolution measurements

2.1.3.4 TG 热分析实验

等速升温TG热分析：取塑化好的PVC试样，质量范围为5~8 mg，在20°C/min程序升温速率升温至900°C，空气气氛流速40mL·min⁻¹，测试PVC的热失重-温度曲线。

恒温TG热分析：取塑化好的PVC试样，质量范围为5~8 mg，在20°C/min程序升温速率升温至180°C恒温1个小时，空气气氛流速40mL·min⁻¹，测试PVC的热失重-时间曲线。

2.1.3.5 TGA-FTIR 分析试验

TGA-FTIR聚四氟乙烯联接管预热温度200°C；测试样品质量6 mg，N₂气氛流速40mL·min⁻¹，升温速率为10°C/min，温度范围为30~900°C，红外检测器检测范围4000~400 cm⁻¹，分辨力4cm⁻¹。

2.1.3.6 Hakke 转矩流变仪试验

按照试验配方准确称取相应量的各组物质，混合均匀，加入Hakke转矩流仪开始变实验，实验温度：180℃，转速：40rad/min。

2.1.3.7 FT-IR 分析试验

将干粉料试样与KBr压片，然后进行FT-IR分析实验。红外检测器检测范围4000~400 cm^{-1} ，分辨力4 cm^{-1} 。

2.2 PVC 的热降解过程研究

2.2.1 利用 TGA-FTIR 分析技术研究 PVC 的热降解过程

聚氯乙烯作为一种典型的热敏感聚合物，长期以来人们对其热降解和热稳定行为做了大量的研究，但仍存在一些争论。Mcneill等^[45]在真空条件下研究了聚氯乙烯的热失重，Alagbeg等^[46]在空气、空气和氮气混合气以及氮气三种气氛中进行了热解研究。Nandini^[47]认为聚氯乙烯材料的热解过程分为四个阶段，而Salovey等^[48]在氮气气氛的研究中将其热解确定为两个过程，但Hirschler^[49]采用热重法在氧气、空气以及氮气中研究后，认为聚氯乙烯的热解经历三个失重阶段。为对PVC的热降解过程有一个更为准确的认识，本实验利用热失重-傅里叶变换红外光谱（TGA-FTIR）联机分析技术对聚氯乙烯的热降解过程及其主要产物进行了研究。

TGA-FTIR联机系统通过一条可加热的聚四氟乙烯传输管将TG热分析系统和FT-IR系统连接在一起。在待测样品于TG系统中进行热降解实验的同时，其挥发组分可以通过这一加热的传输管快速进入FT-IR检测室，然后利用不同组分对红外电磁辐射的选择性吸收特性，快速完成对挥发组分中各种无机成分和有机成分的定性分析。TG-FTIR联机分析技术将TG的定量分析能力和FT-IR的定性分析能力结合为一体，可以对样品在加热过程中每一阶段产生的逸出气体组分进行定性分析，对其主要组分随热降解时间的变化进行定量分析。

2.2.1.1 PVC 热降解过程的 TG 热分析研究

图2-3所示为PVC在程序升温条件下热降解的TG和DTG曲线，可见在N₂气氛下，PVC在30-900℃范围内的热降解过程可分为三个阶段，分别对应200-380℃，380-570℃和570-758℃三个范围内，DTG速率峰峰值温度分别对应于287.6℃，456.6℃，719.6℃。其中200-380℃为PVC热降解的主要阶段，其热降解速率最快，质量损失量最高，在这一阶段内质量损失为56%左右，380-570℃为PVC热降解的第二阶段，其损失量为20%左右，570-758℃为PVC热降解的第三阶段，热损失量最少，为4%左右。

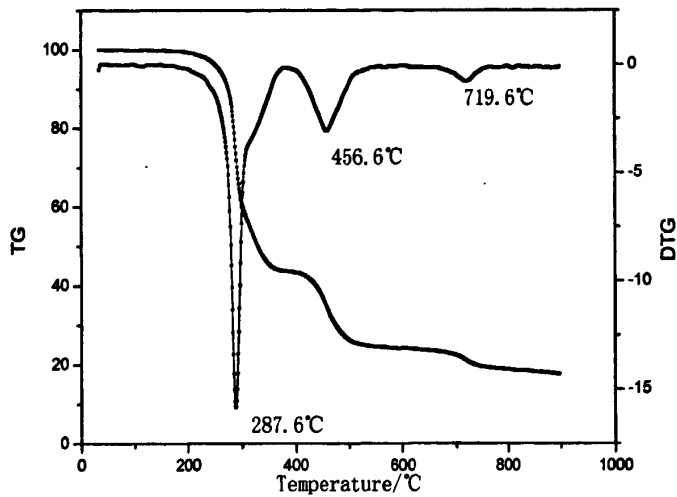


图 2-3 N₂ 气氛下 PVC 热降解的 TG、DTG 曲线
Figure 2-3 TG and DTG cuuves of PVC degradation in N₂

2.2.1.2 PVC 热降解的 FT-IR 定性分析

利用与TG热分析系统相连的FT-IR分析系统对PVC热降解过程中逸出气体的成分进行实时检测，可得到三维图谱，如图2-4所示。谱图中X轴表示波谱范围，Y轴表示吸收强度，Z轴表示对应时间。固定三个热失重速率峰峰值温度所对应的时间，第一阶段1568s，第二阶段2568s，第三阶段4146s，对三个不同阶段的逸出气体组分进行定性分析，相应红外谱图如图2-5所示。

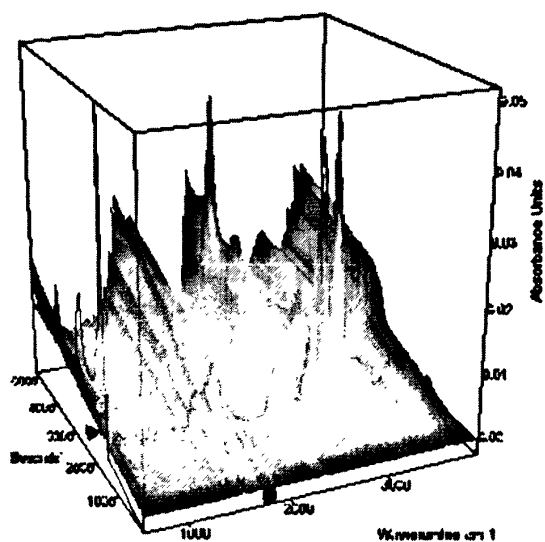


图 2-4 N₂ 气氛下 PVC 热降解的 TG-FTIR 三维立体谱图
Figure 2-4 TG-FTIR 3D Stereogram of PVC degradation in N₂

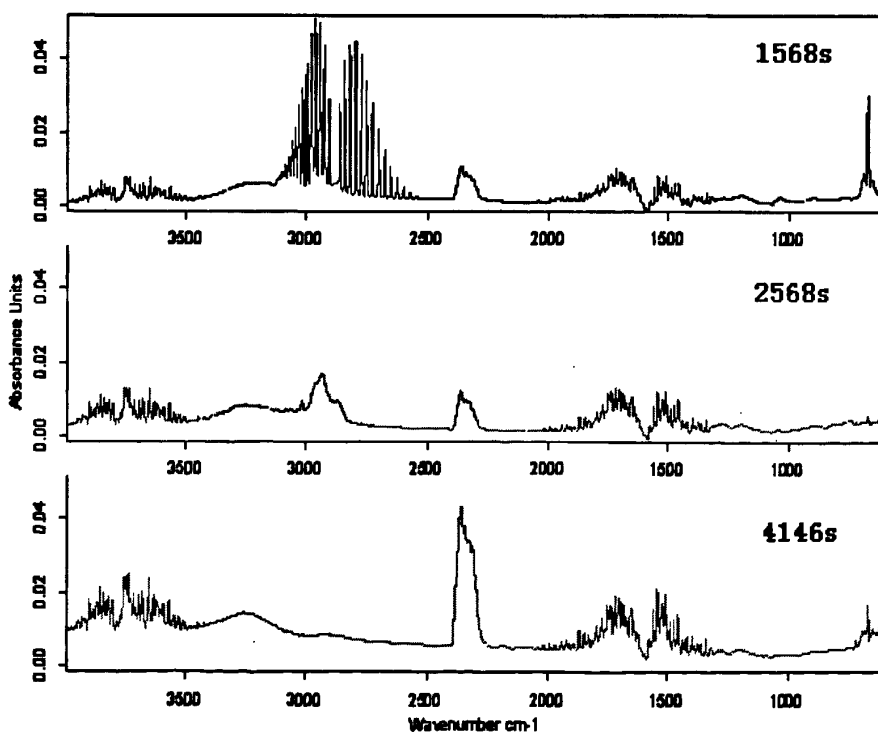


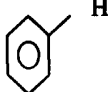


图 2-5 PVC 热降解不同时刻 FT-IR 谱图
Figure 2-5 FT-IR spectrum of PVC degradation after different times

观察挥发气体组分在不同时间的红外吸收谱图，将谱图中的相应吸收峰对应官能团结构列于表2-3中。可见，在1568s 对应的红外谱图中，2600-3100 cm^{-1} 范围内出现很宽的吸收峰，其峰型受 H_2O 在此区域内的吸收峰干扰严重。经查阅相关文献^[51,83]，此处吸收峰应为 HCl 气体吸收峰，取2798 cm^{-1} 处吸收峰为氯化氢的特征吸收峰。

在2568s 对应的的红外谱图中， HCl 特征吸收峰基本消失，2800-3115 cm^{-1} 范围呈现吸收峰，峰值波数对应于 CH_2 基的不对称伸展振动吸收峰。另外还可注意到在3100-3000 cm^{-1} 区域出现一个微弱的吸收峰，并在1600-1450 cm^{-1} 范围内有相应吸收峰，这表明挥发气体中还有少量芳香烃类化合物存在。

在4146s这一时刻的红外谱图中，2396-2269 cm^{-1} ，736-605 cm^{-1} 处表现出很强的吸收，表明此时的逸出气体中存在大量的 CO_2 。

表 2-3 红外吸收峰官能团结构对应表
Table 2-3 Identification of molecule configuration

吸收频率(cm^{-1})	峰值(cm^{-1})	键	振动方式	化合物类型
3500-4000	3737	O-H	伸缩	H_2O
1275-1875	1507	H-O-H	弯曲	
2396-2269	2350.8	C=O	伸缩	CO_2
736-605	669.7	C=O	伸缩	
3115-2880	2930	-C-H	伸缩	烃
1500-1300	1506	-C-H	弯曲	
100-2700	2798	H-Cl	伸缩	氯化氢
3100-3010			伸缩	芳烃
1525-1475			弯曲	
1575-1525				

2.1.2.3 PVC 热降解的 FT-IR 定量分析

利用TG-FTIR三维图，固定某一挥发气体组分的相应波数，观察其吸收强度随时间的变化关系，并和PVC热降解过程中的DTG曲线相比较，如图2-6所示。固定2798 cm^{-1} 处 HCl 的特征吸收峰，作其吸光度关于时间的关系曲线，可见氯化氢主要产生在PVC热降解的第一阶段，且其吸收强度最大值和DTG曲线中第一个速率峰的位置基本重合。结合1568s 时刻对应的挥发气体组分的红外谱图，可知在PVC在第一阶段的热降解过程中，主要发生PVC的脱 HCl 反应， HCl 气体是其主要产物。固定碳氢

化合物 CH_2 的吸收峰值波数 2930 cm^{-1} 作其吸光度关于时间的关系曲线,可见在PVC热降解的第一阶段和第二阶段均有低烃类化合物生成,其中第二阶段是低烃类化合物的主要生成阶段。在第一阶段生成的少量碳氢化合物可归为增塑剂等其他小分子化合物受热分解的产物。第二阶段对应碳氢类化合物主要为芳烃类和低烃类化合物,是PVC脱氯化氢后会形成的多烯结构进一步发生芳香化反应和裂解反应的产物^[52]。固定 CO_2 的特征吸收峰峰值波数 2350 cm^{-1} ,作其吸收强度关于时间的变化曲线,可见其是PVC试样热降解的第三阶段的主要产物,其吸收强度最大值和DTG第三个最大速率峰相对应。根据M. Benes^[53]的报道, CO_2 应该是PVC样品中填料 CaCO_3 热分解的产物。

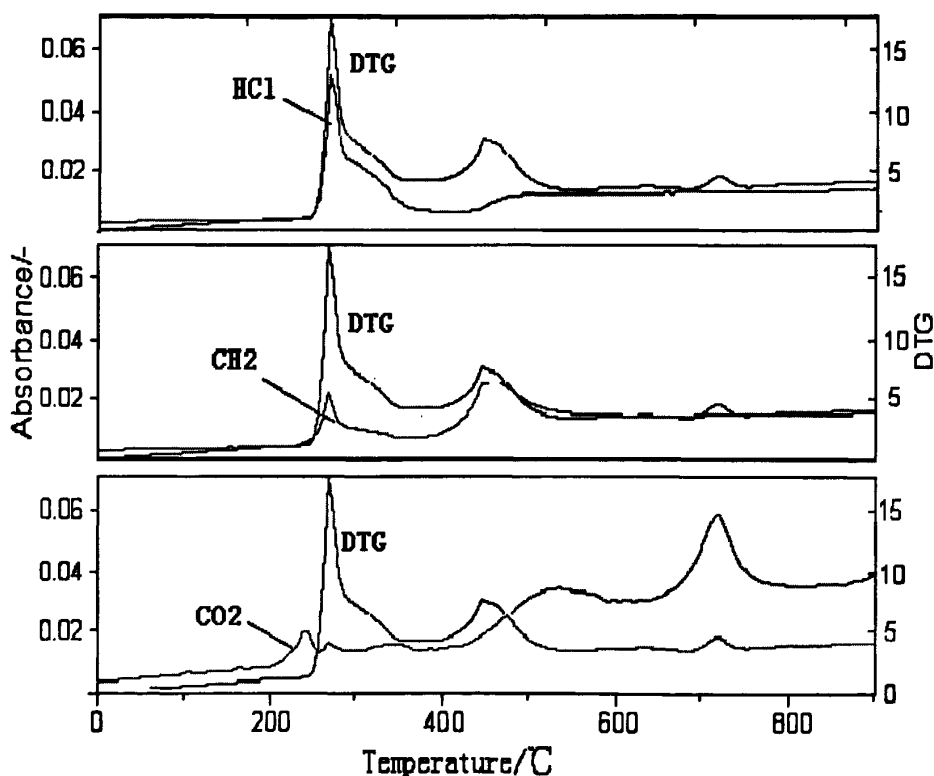


图 2-6 单组分产物吸收强度时间变化曲线

Figure 2-6 Absorption intensity-time curve of single component product

结合PVC热降解TG曲线和挥发气体FT-IR分析结果,可见PVC试样热降解过程可分为三个阶段,第一阶段为PVC大分子链脱氯化氢反应阶段,在这一阶段内PVC大分子几乎脱除了所有的氯原子。在第二阶段,PVC脱氯化氢产物多烯结构进一步发

生裂解、环化反应，是低烃类化合物的主要生成阶段。第三阶段为PVC试样中填料CaCO₃的分解阶段，主要生成CO₂。在PVC热降解的三个阶段中，脱氯化氢反应阶段热降解速率最快，质量损失最高，是PVC热降解的最主要阶段。

2.2.2 利用电导率法和 FT-IR 分析技术研究 PVC 脱氯化氢反应过程

2.2.2.1 电导率法测定 PVC 恒温脱氯化氢实验

电导率法测定PVC脱氯化氢试验，是利用恒流N₂将PVC在恒温条件下连续受热降解放出的氯化氢气体引进盛有去离子水的吸收池中，然后通过电导率仪测定吸收液的电导率变化计算吸收液中氯化氢的浓度，来衡量每一时刻PVC脱除氯化氢的量。吸收液中的氯化氢浓度和电导率值的对应关系式，即[HCl]的计算公式可表示为^[54]：

$$[\text{HCl}]_t = [0.501V_t + 0.01] \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

式中：[HCl]_t为t时间的氯化氢溶液摩尔浓度；

V_t为t时间氯化氢溶液的电导率值与去离子水电导率值的差值；

0.01为考虑到水中溶解的CO₃²⁻等离子存在的校正值。

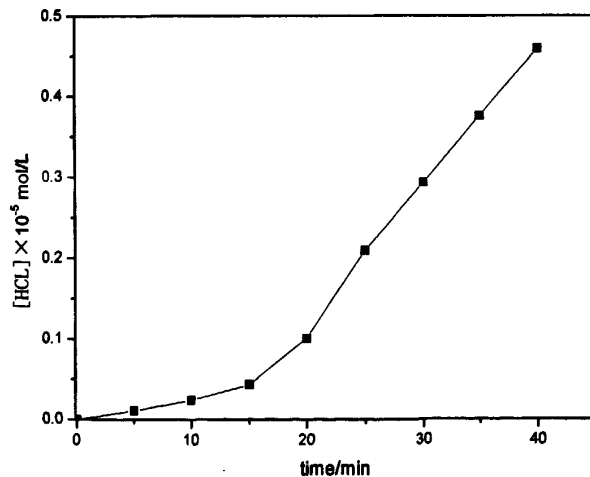


图 2-7 PVC 脱氯化氢曲线

Figure 2-7 HCl evolution curves for pure PVC

将PVC试样置于热降解反应器中做170℃恒温热降解，得其氯化氢浓度对应热降解时间曲线，如图2-7所示。可见，PVC脱氯化氢反应过程可以分为两个阶段，以热降解15min为分界点，在该点之前PVC脱氯化氢缓慢，得到氯化氢浓度值较低，试样

颜色基本没有变化，曲线上表现为一个平台阶段，我们称这一阶段为PVC脱氯化氢反应的诱导期。诱导期过后，氯化氢浓度快速上升，PVC脱氯化氢应速率大幅升高，试样有白色变化粉红色，我们称这一阶段为PVC脱HCl反应的快速降解阶段。

2.2.2.2 利用 FT-IR 测定 PVC 脱氯化氢前后的结构变化

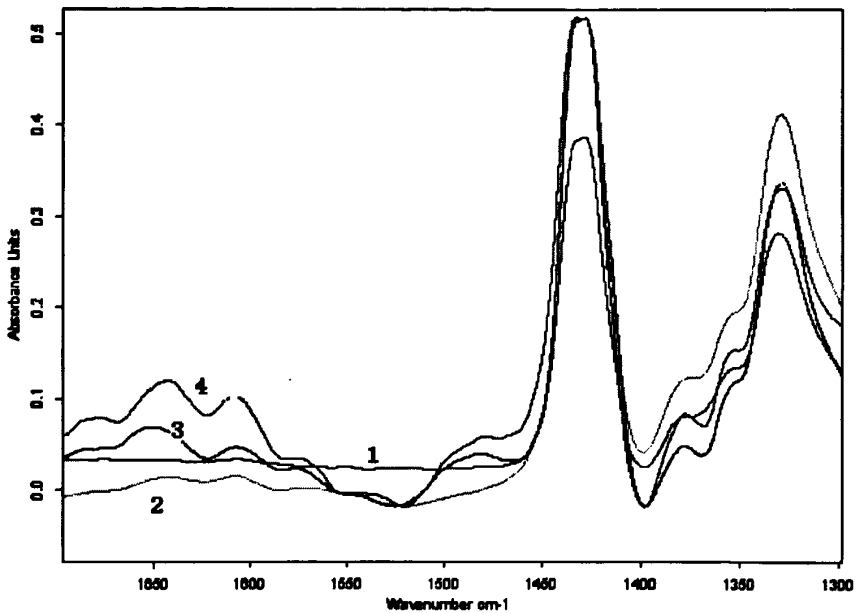


图 2-8 170℃下 PVC 热降解不同时间后红外谱图

1、0min; 2、10min; 3、15min; 4、20min

Figure 2-8 FT-IR spectrum of PVC degradating for different time at 170℃

1, 0min; 2, 10min; 3, 15min; 4, 20min

利用 FT-IR 对降解不同时间后的 PVC 粉末进行红外扫描，红外谱图如图 2-8 所示。对其进行定性分析，可见 PVC 在热降解前后的变化主要产生在 $1600-1650\text{cm}^{-1}$ 区域。经查阅相关文献，该区域吸收峰主要为双键伸缩振动吸收峰，其中 1645cm^{-1} 处吸收峰对应于单一双键结构， 1607cm^{-1} 对应于共轭双键结构。

以 2930cm^{-1} 处 CH_2 的伸缩振动吸收峰作为内标峰，分别对 1645cm^{-1} 和 1607cm^{-1} 处吸收峰的相对吸收强度进行计算，并以此作为衡量双键和共轭双键结构生成量的相对指数^[55,67]，做其相对指数关于老化时间的变化曲线，如图 2-9 所示。可见，在热降解的前 10min 内，两处吸收峰吸收强度均接近于零，表明此时 PVC 分子内部只有

很少的双键和共轭结构生成。热降解 15min 后两处吸收峰均开始呈现，1645 cm^{-1} 处吸收峰强度高于 1607 cm^{-1} 处吸收峰，表面此时 PVC 热降解的主要产物为双键结构。热降解 20min 后 1645 cm^{-1} 和 1607 cm^{-1} 处吸收峰强度继续增加，但此时 1607 cm^{-1} 处吸收峰强度要明显高于 1645 cm^{-1} 处吸收峰，这表明此时 PVC 热降解的主要产物为共轭双键结构。根据文献报道^[56]，PVC 热降解后产生的碳-碳共轭双键结构，也可由紫外光谱法检测到，根据共轭双键长度的不同，它可在 200-600nm 范围内产生不同的吸收，而长共轭结构是导致 PVC 降解后变色的主要原因。

通过对 PVC 脱除氯化氢反应过程和产物结构的分析，可认为 170℃ 热降解条件下 PVC 脱氯化氢反应诱导期的主要产物为双键结构，快速降解期的主要产物为可引起 PVC 变色的共轭双键结构。

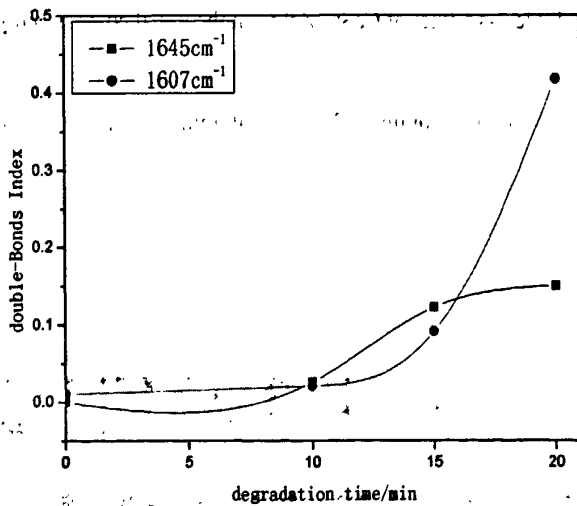


图 2-9 PVC 热降解不同时间双键相对指数变化

Figure 2-9 Double bond index of PVC samples degradation at different times

2.3 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 的热稳定作用

2.3.1 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 初期热稳定性能的影响

PVC 初期热稳定性能的好坏，可通过试样在恒定温度下于热烘箱中老化短时间

内的颜色变化来表征。因为 PVC 在热降解过程中，随脱氯化氢反应的发生，试样颜色同时会发生变化，依次表现为黄色、橙色、红色、棕色、黑色。试样 10min 内颜色变化越浅，表明初期热稳定性能越好，试样颜色变黑时间越长，表明长期热稳定性能越好。

表 2-4 为分别添加 3 份硬脂酸钙、硬脂酸锌作为热稳定剂的 PVC 试样和纯 PVC 试样在 180℃ 热烘箱热降解后的试样颜色变化。可见，不添加任何热稳定剂的纯 PVC 样片，在 180℃ 烘箱老化 10min 后颜色变为棕黄色，60min 后开始发黑，80min 完全黑化。在 PVC 样品中添加硬脂酸钙后，老化 10min 后试样颜色变为红棕色，初期热稳定性变差，但是试样的变黑时间得到了延长，90min 一直保持红色。在 PVC 试样中添加硬脂酸锌后，老化 10min 内试样一直保持白色，PVC 初期颜色热稳定性能得到改善，但是 15min 后样片就开始变为黑色，PVC 长期热稳定性能降低。

表 2-4 CaSt₂、ZnSt₂ 对 PVC 初期着色性能的影响
Table 2-4 Effect of CaSt₂, ZnSt₂ on the initial color stability of PVC

	0	10min	20min	30min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min
PVC									
PVC/ CaSt ₂									
PVC/ ZnSt ₂									

2.3.2 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 长期热稳定时间的影响

本实验利用刚果红法对添加不同量的 PVC 样片的热稳定时间进行测试表征。刚果红热稳定实验的本质是利用刚果红试纸的颜色变化，来记录 PVC 脱除相等量的氯化氢后致使体系内的 PH 值达到同一值 (PH=3) 时的热稳定时间。这种方法可用来表征热稳定剂长期热稳定性的好坏。

100gPVC 中依次加入 1.0, 1.5, 2, 2.5, 3 份硬脂酸钙和硬脂酸锌，塑炼成片，做刚果红热稳定实验，实验结果如图 2-10 所示。可见，硬脂酸钙有利于 PVC 长期热稳定性能的改善，加入量越高，热稳定时间越长；硬脂酸锌不利于长期热稳定时间

的改善，加入量越高，热稳定时间越短。

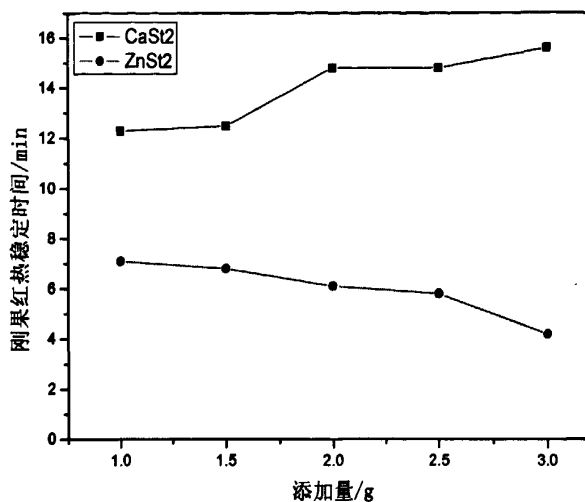


图 2-10 CaSt₂、ZnSt₂ 对 PVC 长期热稳定性能的影响
Figure 2-10 Effect of CaSt₂, ZnSt₂ on the long stability of PVC

2.3.3 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 的热稳定作用机理研究

硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 热稳定性能影响试验表明，硬脂酸锌较硬脂酸钙对 PVC 初期热稳定性能有更好的改善作用，而硬脂酸钙较硬脂酸锌对 PVC 长期热稳定性能有更好的改善作用。对于两者不同性能的解释，一般认为^[25]当硬脂酸锌作为热稳定剂时，由于金属元素 Zn 的电负性较大，吸引电子能力较强，能与 PVC 树脂中不稳定的烯丙基氯形成配位键，而使金属皂的阴离子取代不稳定氯原子，从而缓解了 PVC 脱除氯化氢发生降解反应的反应速率，使其保持较好的初期色相。当硬脂酸钙作为热稳定剂时，其主要起到吸收 PVC 脱除的 HCl 的作用，使 PVC 体系中 HCl 浓度降低，抑制其对 PVC 继续发生脱 HCl 反应的自催化作用。

本实验研究认为，硬脂酸锌对 PVC 初期热稳定性能改善的作用机理，和其与 PVC 不稳定结构之间较高的反应速率有关；而同样认为硬脂酸钙对 PVC 长期热稳定性能的改善，主要和它对 PVC 脱除 HCl 的吸收作用有关。

2.3.3.1 与不稳定结构取代反应速率决定 PVC 初期热稳定性

取等量的 PVC 粉末样品分别和等量的硬脂酸钙、硬脂酸锌混合均匀, 170°C 热降解 10min 后做红外光谱定量分析扫描, 谱图如图 2-11 和图 2-12 所示。观察 PVC 和硬脂酸钙混合物热降解前后的红外谱图, 1542cm⁻¹ 和 1576cm⁻¹ 为硬脂酸钙特征吸收峰, 分别对应硬脂酸根和钙之间的络合结构和离子键结构^[57,58]。分别对两处吸收峰在热降解前后谱图中的峰面积做积分处理, 并计算他们相对于 2916cm⁻¹ 处吸收峰的相对吸收强度, 结果显示 1576cm⁻¹ 处吸收峰在热降解前的相对吸收强度为 0.0984, 热降解后的相对吸收强度为 0.0830, 170°C 降解 10min 后其吸收强度减小率为 18.5%, 1542cm⁻¹ 处吸收峰在热降解前的相对吸收强度为 0.1664, 热降解后的相对吸收强度为 0.1230, 170°C 降解 10min 后其吸收强度减小率为 26.1%。

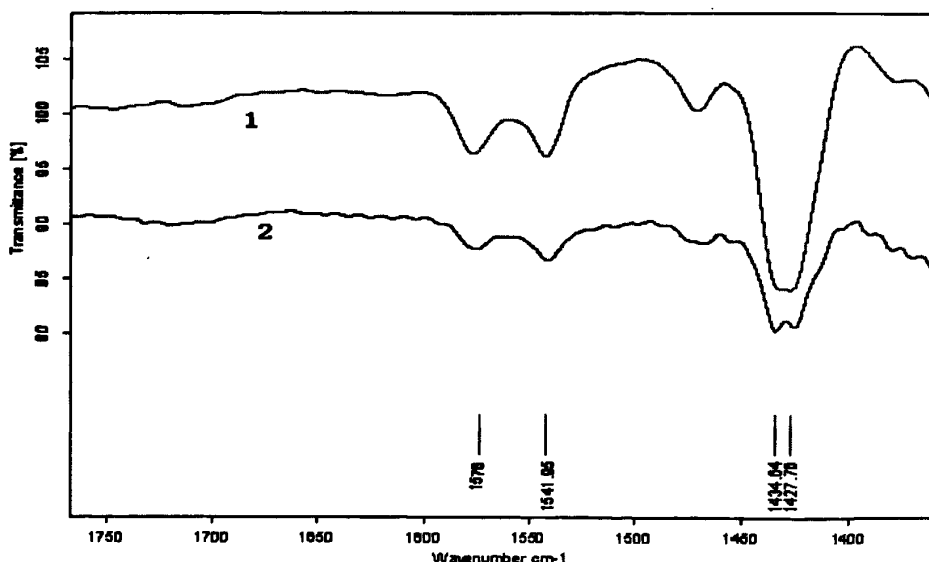


图 2-11 PVC/CaSt₂ 热降解前后红外谱图

1、降解前; 2、降解后

Figure 2-11 FT-IR spectrum of PVC/CaSt₂ before and after degradation

1, before degradation; 2, after degradation

观察 PVC 和硬脂酸锌混合物热降解前后的红外谱图, 1539cm⁻¹ 处吸收峰为硬脂酸锌特征吸收峰, 热降解前其吸收峰相对于 2916cm⁻¹ 处吸收峰的相对吸收强度为 0.452, 170°C 热降解 10min 后该处吸收峰完全消失, 吸收强度为 0, 降解前后吸光度变化率为 100%。这表明在 10min 内, 硬脂酸锌完全参与到了对 PVC 热稳定反应中。

另外，在降解后的谱图中还可以注意到 1706 cm^{-1} 处在反应后产生新的吸收，据文献报道^[58]，该峰为大分子链上连接的 COO^- 结构特征吸收峰。因此，可认定硬脂酸锌对 PVC 的热稳定反应是通过其羧酸根取代 PVC 大分子链上不稳定氯原子来完成的。

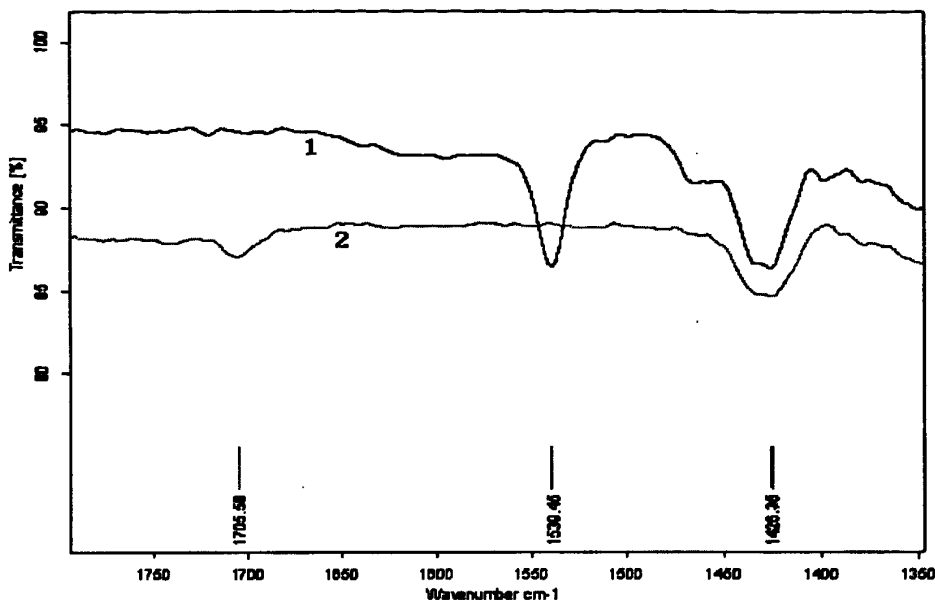


图 2-12 PVC/ZnSt₂ 热降解前后红外谱图

1、降解前；2、降解后

Figure 2-12 FT-IR spectrum of PVC/ZnSt₂ before and after degradation

1, before degradation; 2, after degradation

以两组试样降解前后吸收强度的变化率来分别代表硬脂酸锌、硬脂酸钙对 PVC 热稳定反应的反应速率，可见硬脂酸锌反应速率要明显高于硬脂酸钙反应速率。所以，当在 PVC 中加入硬脂酸锌作为热稳定剂后，在短时间内硬脂酸锌就可以起到有效抑制 PVC 脱氯化氢反应的作用，使试样保持良好的初期着色。可见，与 PVC 不稳定结构间反应的高效性是硬脂酸锌具备良好初期热稳定性能的重要条件。

2.3.3.2 对 HCl 吸收能力决定长期热稳定时间

取纯 PVC 和分别添加 3 份硬脂酸钙、硬脂酸锌作为热稳定剂的 PVC 塑化试样，做 170°C 脱氯化氢试验，用电导率法测定其脱除氯化氢量的变化，如图 2-13 所示。可见在硬脂酸钙作用下，PVC 脱除氯化氢的量减少，反应速率降低，硬脂酸钙起到

良好的吸氯化氢作用，对 PVC 脱氯化氢反应具有推迟和抑制作用。硬脂酸锌对 PVC 脱氯化氢有加剧作用，在其作用下，PVC 脱氯化氢曲线诱导期短暂，热降解速率增大。这是因为硬脂酸钙在 PVC 降解过程中它可以和氯化氢反应降低其在 PVC 体系中的浓度，抑制其对 PVC 降解的催化作用，从而使得使长期热稳定性提高，刚果红热稳定时间延长。硬脂酸锌也可起到吸收氯化氢作用，但是反应后会生成氯化锌，并提前导致 PVC 快速脱氯化氢反应的发生。

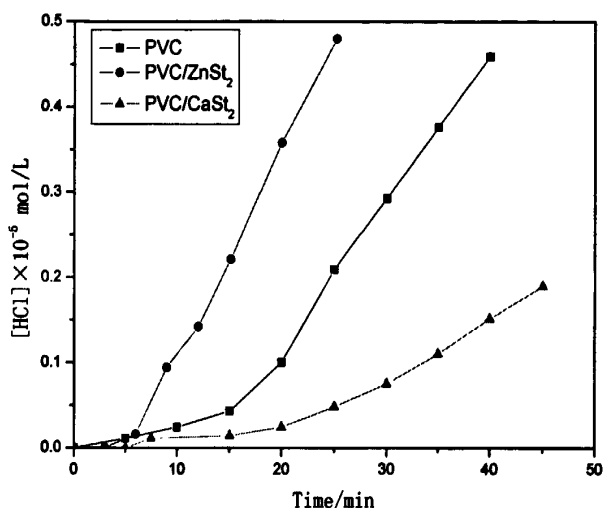


图 2-13 CaSt₂、ZnSt₂ 对 PVC 脱 HCl 的影响

Figure 2-13 HCl evolution curves for PVC stabilized by CaSt₂, ZnSt₂

2.4 CaSt₂/ZnSt₂ 对 PVC 的协同热稳定作用研究

硬脂酸钙、硬脂酸锌一个具有较好的 HCl 吸收能力，可提高 PVC 的长期热稳定时间，一个具备与 PVC 不稳定结构的高效反应速率，可改善 PVC 的初期着色性能，两者协同作用对提高 PVC 的热稳定性能大有益处。所以人们通常将两者混合使用，并取得了很好的热稳定效果。在这一部分实验中，我们主要对两者的协同作用及其机理进行研究。试验配方如表 2-5 所示。

表 2-5 实验配方一

Table 2-5 Experiment formulation 1

配方	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆
PVC/g	100	100	100	100	100	100

碳酸钙	20	20	20	20	20	20
DOP	5	5	5	5	5	5
硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硬脂酸钙/g	3	2.4	1.8	1.2	0.6	
硬脂酸锌/g		0.6	1.2	1.8	2.4	3

2.4.1 CaSt₂/ZnSt₂混合比例对 PVC 热稳定性能的影响

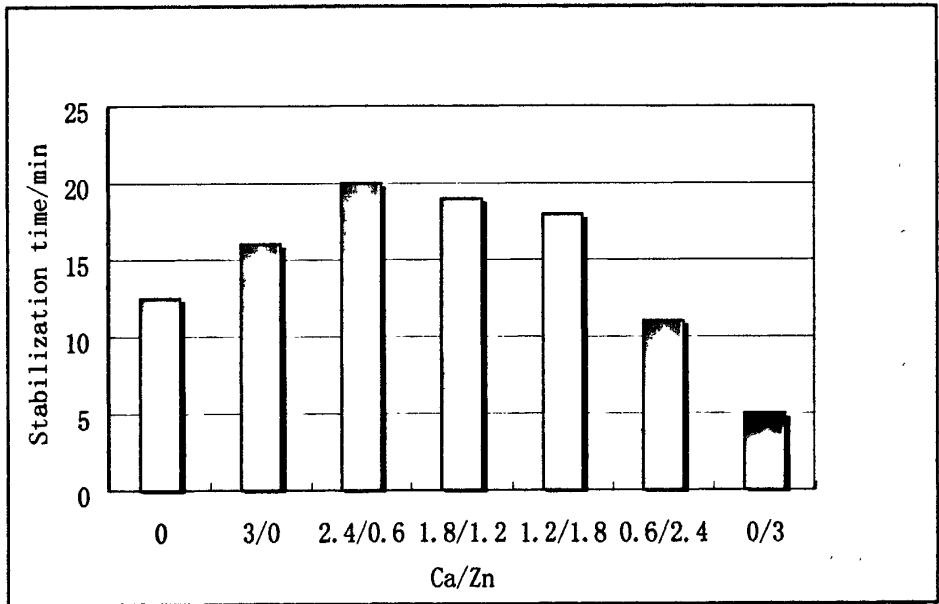


图 2-14 钙锌比例对 PVC 长期热稳定时间的影响

Figure 2-14 Effect of Ca/Zn ratios on long stability time of PVC composites

在 100gPVC 中添加总量为 3 份的不同比例的钙锌复合物，做刚果红热稳定实验和热烘箱老化试验，实验结果如图 2-14 和表 2-6 所示。刚果红热稳定实验结果表明，当硬脂酸钙和硬脂酸锌同时用作热稳定剂时，硬脂酸钙比越高，则 PVC 表现出的长期热稳定性越好，硬脂酸锌比例越高，则长期热稳定性越差。当 Ca/Zn=4/1 时，其刚果红热稳定时间最长，可以达到 20min。

热烘箱实验结果显示,硬脂酸锌含量越高,试样发生锌烧变黑时间越早,硬脂酸钙含量越高,试样热稳定时间越长。按照文献^[59]报道,PVC颜色变化越深表明降解程度越大,其顺序依次为黄色、橙色、红色、棕色、黑色。当钙锌比例为1.2/1.8时,在40min内样片颜色可始终保持在黄色和橙色之间,颜色保持性能较好,在后面几章的实验中我们均采用该钙锌比例为研究对象。

表 2-6 钙锌比例对 PVC 初期着色热稳定性的影响

Figure 2-6 Effect of Ca/Zn ratios on the initial color stability of PVC composites

	0 min	10min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min	90 min
0/0										
3.0/0										
2.4/0.										
6										
1.8/1.										
2										
1.2/1.										
8										
0.6/2.										
4										
0/3.0										

2.4.2 CaSt₂/ZnSt₂对PVC热降解过程影响的TG热分析研究

选取 25-500℃为测试范围,以 20℃/min 升温速率对添加不同比例 CaSt₂/ZnSt₂热稳定剂的 PVC 试样做等速升温 TG 热分析试验,图 2-15 为不同 PVC 试样的 TG 和 DTG 曲线。在该温度范围内的热损失主要由 PVC 脱氯化氢反应产生。受添加钙锌比例不同的影响,试样脱氯化氢反应的开始温度以及最大反应速率峰对应温度明显不同。当 PVC 体系中加入纯硬脂酸钙,最大速率峰和脱氯化氢开始温度向高温方向移动,加入纯硬脂酸锌最大速率峰和脱氯化氢开始温度向低温方向移动。加入 CaSt₂/ZnSt₂ 混合物,硬脂酸锌含量越高,最大速率峰出现的温度越低,越容易发生快速脱氯化氢反应,硬脂酸钙含量越高,最大速率出现温度越高,越难以发生脱氯

化氢反应。

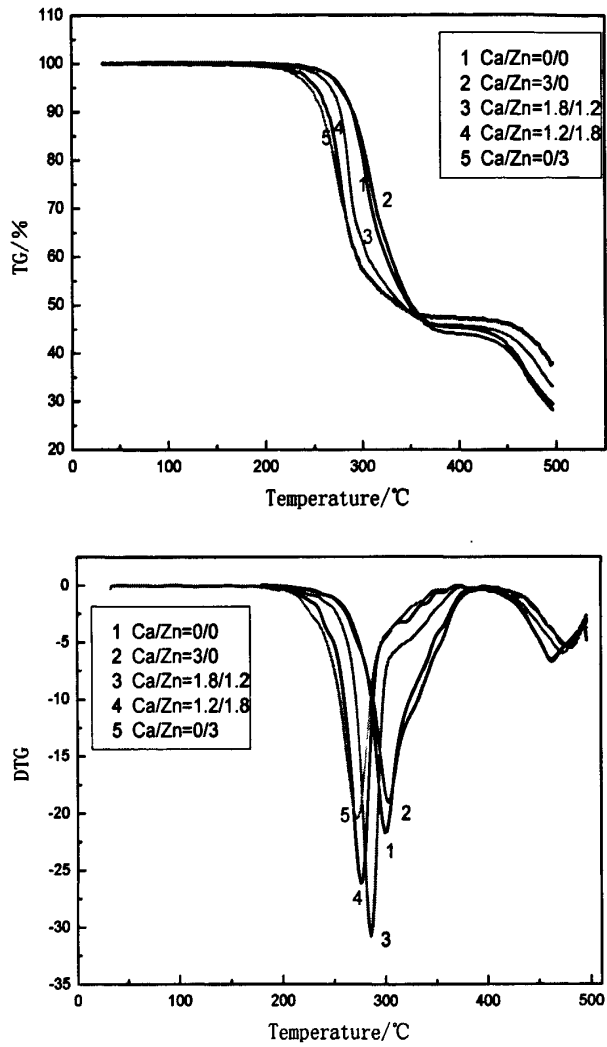


图 2-15 不同钙锌比例作用下 PVC 的 TG/DTG 曲线

Figure 2-15 TG and DTG curves of PVC with Ca/Zn mixtures in different ratios

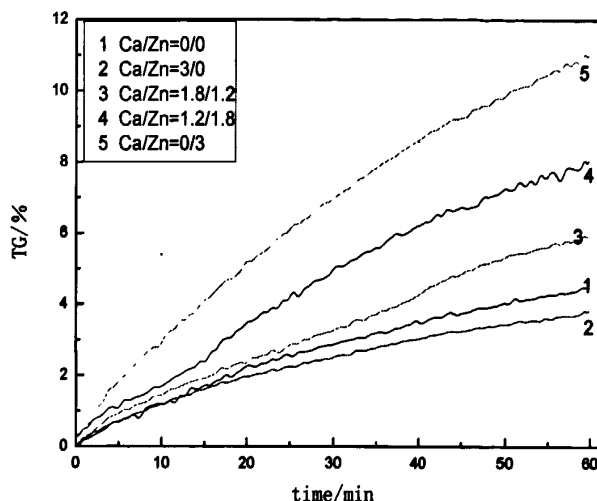


图 2-16 PVC 热降解恒温 TG 曲线

Figure 2-16 TG cuuves of PVC degradation in constant temperature

为了更清楚的了解钙锌比例对 PVC 脱 HCl 过程的影响, 本实验利用 TG 热分析系统对 PVC 各组试样在 180℃ 恒温下的热降解过程进行了研究, 并获得了添加不同比例 $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ 试样的等温质量变化曲线, 如图 2-16 所示。不同 PVC 试样在热失重分析系统中恒温 1 小时后, 其各自的热损失量分别为: 纯 PVC 的热损失为 4.4%; 加入 3 份 CaSt_2 后的 PVC 热损失为 3.8%, 损失最少; Ca/Zn 比例为 1.8/1.2 的 PVC 热损失为 6.0%; Ca/Zn 比例为 1.2/1.8 的 PVC 热损失依次为 8.1%, 加入 3 份 ZnSt_2 后的 PVC 热损失为 11%, 损失量最大。因为在该温度范围内 PVC 的热损失组分主要为 HCl, 所以恒温热失重曲线基本上可以代表 PVC 的脱氯化氢曲线, 其损失量可代表 PVC 脱除氯化氢的量。可见, 在恒定温度下, 硬脂酸钙含量越高, PVC 脱除 HCl 的量越少, 硬脂酸锌含量越高, HCl 脱除量越高。

2.5 $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ 对 PVC 协同热稳定作用机理研究

硬脂酸钙和硬脂酸锌对 PVC 热降解可以起到很好的抑制作用, 且当其协同作用时可以起到更好的作用, 但是关于其作用机理到现在为止还一直没有定论。起初人们认为金属皂类化合物在 PVC 热降解过程中只起到吸收氯化氢的作用^[60]。后来 Frye 和 Horst^[61]研究认为, 金属皂在聚氯乙烯热降解过程中还可取代其不稳定氯原子, 这

个反应是抑制聚氯乙烯热降解的主要反应。而 Bela^[62]认为金属皂和共轭多烯结构之间的反应是阻止聚氯乙烯继续降解变色的主反应，而对不稳定氯原子的取代反应并不是最主要的。关于硬脂酸钙和硬脂酸锌对聚氯乙烯热降解的协同热稳定作用，Onozuka^[63]的观点最为广泛接受，他认为硬脂酸锌在抑制 PVC 热降解过程中起主要作用，而硬脂酸钙在反应中可以起到与 $ZnCl_2$ 发生交换反应重新生成具有反应活性的硬脂酸锌的作用。然而，上世纪 90 年代 Benavides^[64]等人又提出一种观点，认为硬脂酸钙和硬脂酸锌混合加热时，二者会形成一种络合物，络合物中的酯基会不断取代 PVC 分子链上的不稳定氯原子，抑制 PVC 脱氯化氢起到稳定作用。

2.5.1 $CaSt_2/ZnSt_2$ 作用下 PVC 热降解前后的结构变化

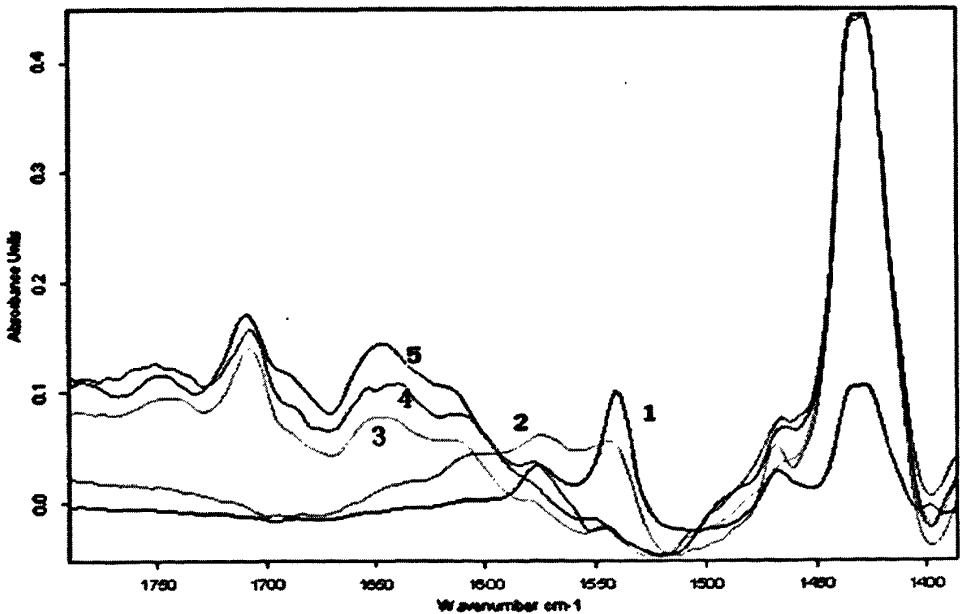


图 2-17 PVC/ $CaSt_2-ZnSt_2$ 于 $170^\circ C$ 热降解不同时间后红外谱图

1、0min; 2、5min; 3、10min; 4、15min; 5、20min;

Figure 2-17 FT-IR spectrum of PVC/ $CaSt_2-ZnSt_2$ degrading for different time at $170^\circ C$

1, 0min; 2, 5min; 3, 10min; 4, 15min; 5, 20min

选取 $CaSt_2/ZnSt_2$ 添加比例为 2/3 的 PVC 试样，于 $170^\circ C$ 下老化不同时间后的试样，做红外光谱分析，如图 2-17 所示。在 PVC 和硬脂酸钙，硬脂酸锌混合物热降解前的红外光谱中， $1541cm^{-1}$ 和 $1574cm^{-1}$ 处呈现强吸收峰，分别对应于硬脂酸锌和硬

脂酸钙的特征吸收峰， $1600-1750\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有明显的吸收峰。观察老化不同时间后试样的红外谱图，可发现随着老化时间的推迟，硬脂酸钙和硬脂酸锌逐渐被消耗至尽， 1541 cm^{-1} 和 1574 cm^{-1} 处吸收峰逐渐减小，10min 后 1706 cm^{-1} 处表现出明显的吸收，PVC 大分子链上不稳定氯原子被金属皂化合物中羧酸根取代。同时 1645 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰，表明 PVC 大分子链中已开始有 C=C 双键出现。但在共轭双键吸收峰对应的 1607 cm^{-1} 处始终没有出现强吸收峰，这表明在这段时间内硬脂酸锌有效抑制了共轭多烯结构的生成。观察试样颜色，试样一直保持白色。

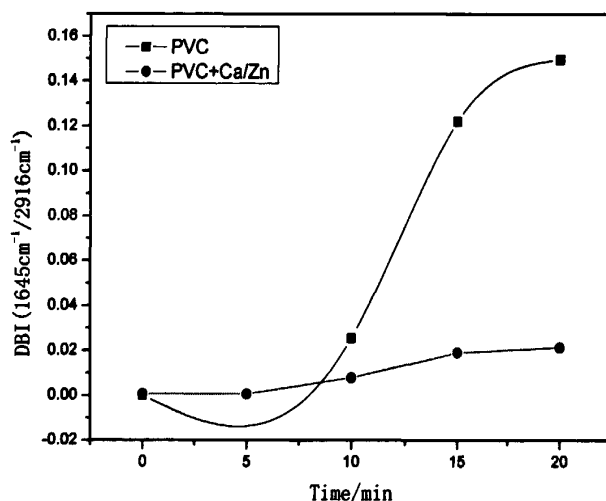


图 2-18 PVC 和 PVC/Ca-Zn 双键指数对比

Figure 2-18 Comparison of double band index between PVC and PVC/Ca-Zn

随热降解时间继续延长， 1645 cm^{-1} 处吸收峰不断增强。以 2910 cm^{-1} 处 CH_2 的伸缩振动吸收峰为内标峰，对 1654 cm^{-1} 处吸收峰做定量分析，如图 2-18 所示，可见随热降解时间的延长，碳碳双键吸收吸收强度呈增高趋势，但和没有添加热稳定剂的纯 PVC 相比，其吸收强度要小的多，这表明硬脂酸钙、硬脂酸锌的加入有效降低了 PVC 脱 HCl 的量，减少了双键结构的生成。

2.5.2 硬脂酸钙、硬脂酸锌络合结构的生成及其对 PVC 热稳定机理研究

本实验在研究硬脂酸钙、硬脂酸锌协同作用的过程中发现，对两者混合物按照不同的方式进行预加热处理对 PVC 热稳定性能影响较大。按照表 2-7 对对硬脂酸钙、硬脂酸锌混合物按照不同的方式做预加热处理，测试相应试样刚果红热稳定时间，

并通过 FT-IR 分析硬脂酸钙、硬脂酸锌及其混合物在预加热前后的结构变化。预加热温度：150℃，预加热时间 40min。

表 2-7 预加热处理对硬脂酸钙、硬脂酸锌协同热稳定作用的影响
Table 2-7 Effect of pre-heat on synergistic stabilization of CaSt₂ and ZnSt₂

试样 PVC (粉末) +	180℃刚果红热稳定时间/min
硬脂酸钙 + 硬脂酸锌	18
硬脂酸钙(pre) + 硬脂酸锌	14
硬脂酸钙 + 硬脂酸锌 (pre)	21.5
硬脂酸钙(pre) + 硬脂酸锌 (pre)	18.5
硬脂酸钙-硬脂酸锌 (pre)	20

由表 2-7 刚果红热稳定试验结果可见，当硬脂酸钙、硬脂酸锌单纯混合不经预加热加入 PVC 中，其热稳定时间为 18min；当硬脂酸钙经预加热处理后再和硬脂酸锌混合加入 PVC 中，PVC 热稳定时间缩短为 14min；当硬脂酸锌被单独预加热然后再和未预加热的硬脂酸钙混合后，PVC 热稳定时间延长为 21.5min；当硬脂酸钙和硬脂酸锌均被单独预加热再混合加入 PVC 后，得到的热稳定时间和未经预加热的硬脂酸钙和硬脂酸锌试样热稳定时间基本相同；当硬脂酸钙和硬脂酸锌先混合均匀再预加热处理后，PVC 热稳定时间延长为 20min。

对硬脂酸钙、硬脂酸锌及其混合物在加热前后的变化分别做红外光谱分析。由硬脂酸钙经预加热处理前后的红外谱图图 2-19，可见在预加热处理前的红外谱图中，硬脂酸钙在 1541cm⁻¹ 和 1574cm⁻¹ 处呈现两个特征吸收峰，分别对应金属钙和硬脂酸基之间的络合结构和离子结构两种键合方式^[57,58]。其中，离子键结构是硬脂酸钙发挥热稳定作用，参与吸收氯化氢反应的主要价键结构^[58]。预加热处理后，金属钙和硬脂酸基之间的键合方式发生变化，两个吸收峰合为一个宽吸收峰，出现于 1552cm⁻¹ 附近，参与吸收氯化氢反应的离子结构吸收峰消失，使得硬脂酸钙和 PVC 脱除氯化氢的反应能力减弱。故当其被预加热后再加入 PVC 中时，PVC 热稳定时间减小。

由硬脂酸锌预加热处理前后的红外谱图 2-20 可见，硬脂酸锌特征吸收峰仅有一个，位于 1536cm⁻¹ 处，金属锌和硬脂酸基之间键合方式为络合结构。硬脂酸锌在经预加热处理后其吸收峰位置向更高波数方向发生少许偏移，吸收峰位置出现于 1542cm⁻¹。这一偏移使得硬脂酸锌活性提高，更易与完成和 PVC 大分子链上不稳定

氯原子的取代反应^[58]。故当其经预加热在加入 PVC 中时, PVC 热稳定性能得以提高。

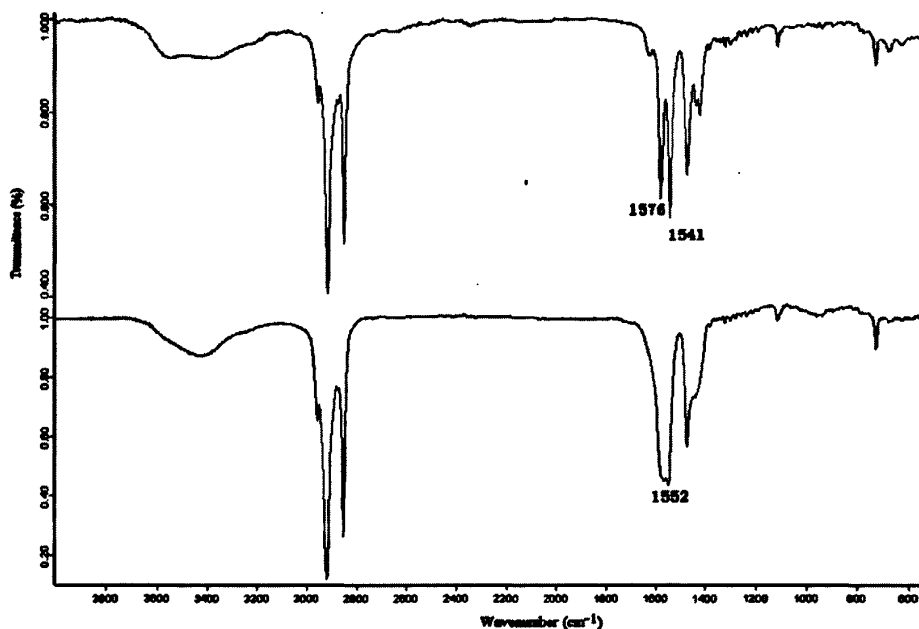


图 2-19 硬脂酸钙预加热前后红外谱图

Figure 2-19 FT-IR spectrum of CaSt₂ before and after pre-heat

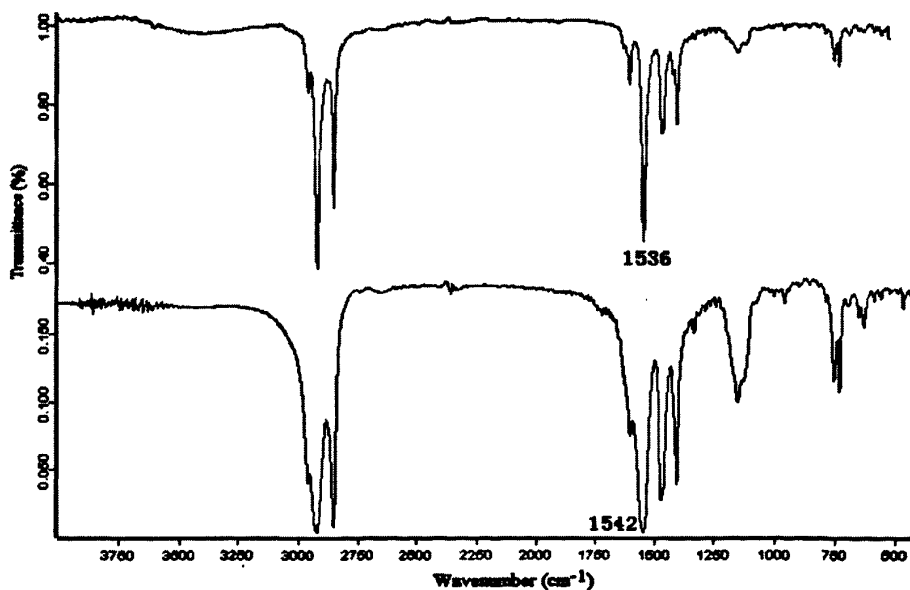


图 2-20 硬脂酸锌预加热前后红外谱图

Figure 2-19 FT-IR spectrum of ZnSt₂ before and after pre-heat

对硬脂酸钙和硬脂酸锌先混合 (Ca/Zn = 2/3) 再做预加热处理, 同时发生以上两种变化, 1536cm^{-1} , 1541cm^{-1} 和 1574cm^{-1} 处吸收峰消失, 取而代之的是一个宽吸收峰, 如图 2-21 所示。这表明, 两者的混合物在受热过程中发生了反应, 生成了一种新的物质。

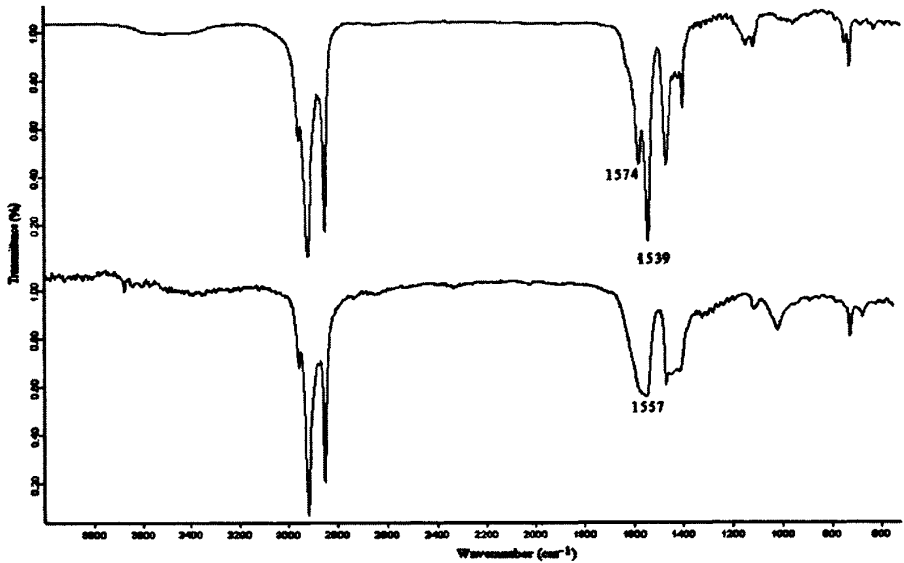


图 2-21 硬脂酸钙和硬脂酸锌混合物预加热前后红外谱图

Figure 2-21 FT-IR spectrum of $\text{CaSt}_2\text{-ZnSt}_2$ before and after pre-heat

R.Benavides 等认为这是一种络合物^[65], 并用 X-ray 射线衍射证明了络合物的结构为 $\text{CaSt}[\text{ZnSt}_3]$, 如图 2-22 所示。当这种络合物被加入 PVC 中后, 在热降解过程中这种络合物的酯基会不断取代 PVC 分子链上的不稳定氯原子, 抑制 PVC 脱氯化氢起到稳定作用, 且其反应速率更高。故当这种混合物经预加热在加入 PVC 中后, 其热稳定时间得以延长。

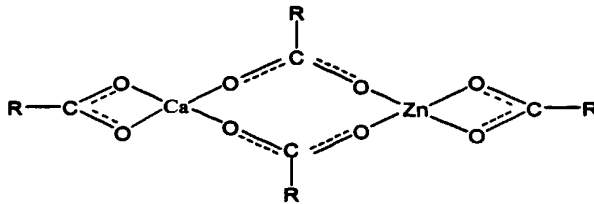


图 2-22 硬脂酸钙、硬脂酸锌形成络合物结构^[65]

Figure 2-22 Complex of CaSt_2 and ZnSt_2

然而当两者分别被预加热处理后再混入 PVC 中, 硬脂酸钙和硬脂酸锌之间难以

形成 $\text{CaSt}[\text{ZnSt}_3]$ 络合物,硬脂酸钙预处理后对热稳定性能的消减作用和硬脂酸锌预处理后对热稳定性能的加强作用基本上相互抵消,热稳定性能变化不大。

2.6 硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 加工流变性能的影响

流变特性是指高分子材料在受热和高速剪切力的作用下熔体行为的特征^[66]。它是指高分子材料在混炼过程中,因受到热的作用以及挤压、摩擦、剪切、撕拉等机械作用,物料发生剪切流变、拉伸流变和压缩流变。这种行为通常比较复杂,不仅和温度、剪切、拉伸速率有关,而且还与材料本身的分子结构、分子量、分子量分布等密切相关。所以流变特性的研究可用来评价材料本身的加工特性。

转矩流变试验可模拟实际动态加工,记录物料在密炼室中由粉料变成熔体塑化过程中,熔体受转动螺杆、转轴、模口等机械作用而产生的阻抗变化,得到物料的转矩与时间关系曲线。因此,可以利用它来研究高分子材料的流变特性。实验所得转矩时间关系曲线上包括塑化时间、最大扭矩、平衡转矩、塑化时物料的流动状况、熔融行为、熔融时间和熔融温度、熔融熵和熔融因子等各种流变基本参数。其中,最大扭矩可表征材料的加工性能,若最大扭矩值小,则在加工时消耗的功率少,反之,不易于加工。平衡转矩时间的长短,可评价材料的热稳定时间的长短。塑化时间,可评价添加剂对材料润滑平衡的影响。

2.6.1 PVC 典型转矩流变曲线

图2-23为只添加硬脂酸和石蜡作为润滑剂不添加其他任何助剂的PVC典型转矩流变曲线。当实验开始将干粉料加入流变仪中,仪器内部粘度突然上升,出现一个尖锐峰,我们称之为加料峰;接下来在转子的转动下,堆积在一起的干粉料开始流动,空气被排出,粘度开始减小,随着料温升高树脂发生软化,扭矩开始减小逐渐至谷底,出现最小转矩峰;然后在热和剪切力的作用下,聚氯乙烯粉体颗粒局部开始出现塑化,已塑化的树脂和未塑化的树脂之间相互摩擦,致使物料粘度逐渐增加,同时体系内温度逐渐上升,热量在摩擦过程中得以传递,直至曲线上出现第二个峰——塑化峰,我们称这个峰值所对应的转矩为熔化转矩或塑化转矩,从加料峰到熔化峰所经历的时间称为塑化时间。在热和剪切力的进一步作用下,物料中各处温度趋于一体,物料由高弹态转变为粘流态,熔体结构逐渐均匀,粘度降低,曲线中出

现一个相对平衡的阶段，我们称其所对应的转矩为平衡转矩。聚氯乙烯作为一种热敏感材料，在高温和强剪切力作用下极易发生分解，在曲线上表现为在出现平衡转矩后转矩又重新开始升高。我们把曲线从塑化峰到平衡转矩后突然增大点之间的时间，称之为动态热稳定性时间，用作评价 PVC 动态热稳定性能的根据。

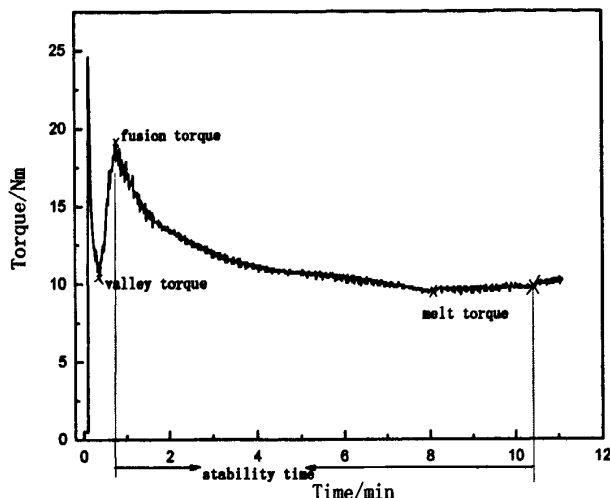


图 2-23 纯 PVC 转矩流变曲线

Figure 2-23 Torque rheometer curves of pure PVC

2.6.2 CaSt_2 、 ZnSt_2 对 PVC 加工流变性能的影响

在只添加硬脂酸和石蜡作为润滑剂的 PVC 粉料中，依次添加 1, 1.5 份的硬脂酸钙作为热稳定剂，用 Hakke 转矩流变仪研究硬脂酸钙对 PVC 加工流变性能的影响，如图 2-24 所示。可见，在硬脂酸钙作用下，PVC 塑化峰和塑化转矩明显减小，塑化时间推迟，动态热稳定时间延长。这表明硬脂酸钙除热稳定作用外，在 PVC 加工过程中还可以起到外润滑作用。当 PVC 和 CaSt_2 以及其他助剂被加入转子之间后，硬脂酸钙在树脂外表面形成一层保护膜，减小了它们之间的摩擦力及其和金属转子之间的摩擦力，降低了树脂黏度，使得塑化转矩下降。另一方面，因为树脂受热减少，故其塑化需要更长时间，流变曲线上表现为塑化时间推迟。

在只添加硬脂酸和石蜡作为润滑剂的 PVC 粉料中，依次添加 0.5 和 1 份的硬脂酸锌作为热稳定剂，用 Hakke 转矩流变仪研究硬脂酸锌对 PVC 加工流变性能的影响，如图 2-25 所示。可见，添加 0.5 份硬脂酸锌作为热稳定剂的 PVC 试样，其塑化时间

被大幅度推迟，塑化转矩明显减小。在热和高剪切力的作用下，硬脂酸锌使得 PVC 热降解时间提前，刚刚进入塑化状态的物料还没来得及完全塑化进入平衡转矩状态就开始分解。实验进行 3min 后停止实验发现物料全部变为黑色粉末，完全失去塑性。当硬脂酸锌添加量增加到 1 份时，试样来不及塑化就已完全分解。

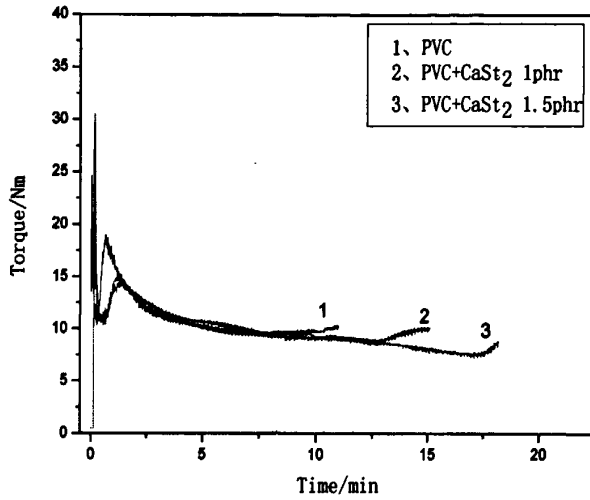


图 2-24 PVC/CaSt₂ 转矩流变曲线

Figure 2-24 Torque rheometer curves of PVC/ CaSt₂

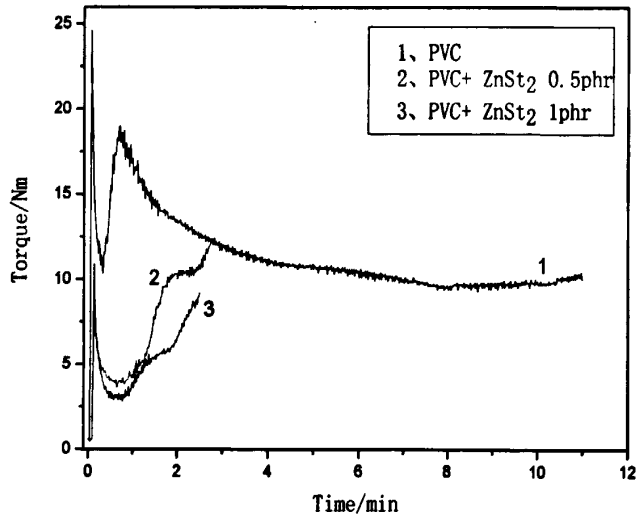


图 2-25 PVC/ZnSt₂ 转矩流变曲线

Figure 2-25 Torque rheometer curves of PVC/ ZnSt₂

当硬脂酸钙和硬脂酸锌混合物以不同比例加入 PVC 时, 其转矩流变曲线如图 2-26 所示。曲线可明显表现出钙锌比例对 PVC 动态热稳定时间的影响, 钙含量越高热稳定时间越长, 锌含量越高, 热稳定时间越短。对加工性能来讲, 硬脂酸钙、硬脂酸锌都可起到减小塑化转矩, 推迟塑化时间的作用, 且锌含量越高其塑化转矩越小, 塑化时间越长, 然而其分解时间也来得越早。

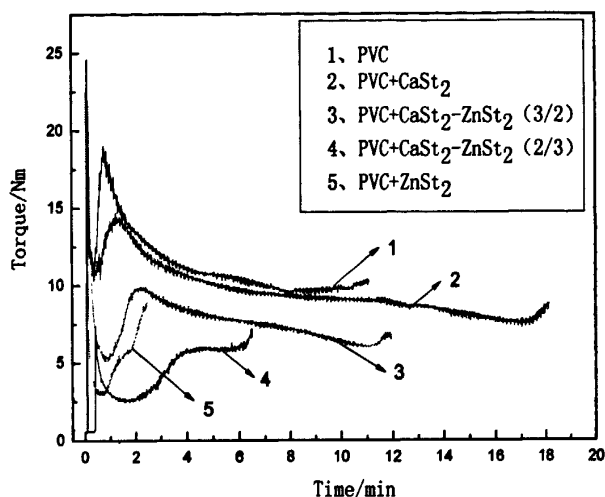


图 2-26 PVC/ CaSt₂-ZnSt₂ 转矩流变曲线
Figure 2-26 Torque rheometer curves of PVC/ CaSt₂-ZnSt₂

2.7 本章小结

1、PVC 的热降解过程研究

利用热红联用技术和电导率脱 HCl 试验分别对 PVC 的热降解过程和脱氯化氢反应阶段进行了研究, 发现 PVC 脱 HCl 反应阶段是 PVC 热降解的主要阶段, 而这一阶段又可以分为诱导期和快速降解期两个阶段, 其产物分别为单独的双键结构和可引起 PVC 变色的共轭双键结构。

2、硬脂酸钙、硬脂酸锌分别对 PVC 的热稳定作用及其机理研究

通过刚果红热稳定试验和热烘箱老化试验研究发现硬脂酸锌对 PVC 初期热稳定性能有更好的改善作用, 而硬脂酸钙对 PVC 长期热稳定性能有更好的改善作用。通过 FT-IR 分析和脱 HCl 试验研究, 提出与不稳定结构取代反应速率决定 PVC 初期热

稳定性能,对 HCl 吸收能力决定长期热稳定时间的说法。

3、CaSt₂/ZnSt₂ 对 PVC 的协同热稳定作用研究

通过热稳定测试研究了不同钙锌比例对 PVC 热稳定性能的影响,利用 TG 等速升温试验和恒温试验研究发现,当钙锌协同作用时,硬脂酸钙含量越高,等速升温条件下 PVC 脱氯化氢反应开始越晚,恒温条件下氯化氢脱除量越少,硬脂酸锌含量越高,等速升温条件下 PVC 脱氯化氢反应开始越晚,恒温条件下氯化氢脱除量越多。

4、CaSt₂/ZnSt₂ 对 PVC 协同热稳定作用机理研究

在研究硬脂酸钙、硬脂酸锌协同作用的过程中发现预加热处理可改变其热稳定性能,通过 FT-IR 分析研究认为预加热处理可以使得硬脂酸钙的离子化反应能力降低,使得硬脂酸锌取代 PVC 不稳定结构的活性提高。当对硬脂酸钙和硬脂酸锌先混合在预加热处理后,两者特征峰吸收发生变化,生成一种新的物质,推断其为 CaSt[ZnSt₃]络合物。

5、硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 加工流变性能的影响

通过 Hakke 转矩流变实验发现,硬脂酸钙在 PVC 加工过程中除热稳定作用外还可起到外润滑作用,使得塑化时间推迟,加工能耗降低;少量硬脂酸锌同样可以起到推迟塑化时间的作用,但是其添加量的增加会导致 PVC 的快速降解,使其失去塑性。当钙锌协同作用时,硬脂酸钙含量越高,动态热稳定时间越长,硬脂酸锌含量越高,动态热稳定时间越短。对加工性能来讲,硬脂酸钙、硬脂酸锌混合物可有效减小塑化转矩,推迟塑化时间。

第三章 多元醇对 PVC 热稳定作用的研究

以合适比例的硬脂酸钙和硬脂酸锌混合物作为热稳定剂，可以有效延长 PVC 的热稳定时间，并改变其初期着色性能，但对 PVC 热稳定性能的改善仍较为有限。因此，在设计钙锌热稳定剂配方时还通常需要添加一些有机或者无机化合物作为辅助稳定剂，如环氧大豆油， β -二酮，多元醇，双羟基金属氢氧化物，抗氧化剂等来进一步提高热稳定性。在这一章中我们将重点研究多元醇对 PVC 热稳定性能的影响并对其反应机理进行分析。

多元醇化合物种类较多，主要有季戊四醇、双季戊四醇、聚乙烯醇、四羟甲基环己醇、甘油、卡必醇，以及山梨醇、甘露糖醇、木糖醇、麦芽糖醇、异麦芽糖醇、乳糖醇和它们的脱水、半脱水产物^[68]。

3.1 多元醇单独作用对 PVC 热稳定性能的研究

3.1.1 多元醇羟基结构对其热稳定性能的影响

表 3-1 实验配方二

Table 3-1 Experiment formulation 2

配方	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇
PVC/g	100	100	100	100	100	100	100
碳酸钙/g	20	20	20	20	20	20	20
DOP/g	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
乙二醇(ethylene glycol)		0.1mol					
丙三醇(glycerol)			0.1mol				
季戊四醇(pentaerythritol)				0.1mol			
山梨醇(sorbitol)					0.1mol		
甘露醇(mannitol)						0.1mol	

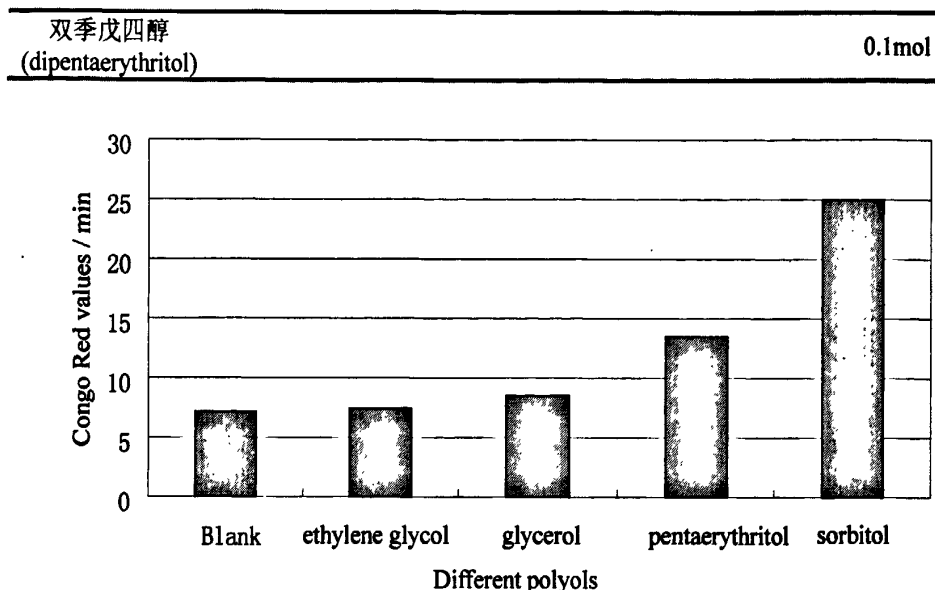


图 3-1 不同多元醇对 PVC 热稳定时间影响
Figure 3-1 Effect of different polyols on stability time

多元醇类化合物热稳定性能的高低和其结构中羟基数量相关。在空白 PVC 中依次添加等物质的量 0.1mol 的四种不同的多元醇化合物：乙二醇，丙三醇，季戊四醇，山梨醇作为热稳定剂，所对应的羟基含量依次为 0.2 mol, 0.3 mol, 0.4 mol, 0.6mol。165-170℃下塑炼成片，做 190℃刚果红热稳定试验和热烘箱试验，测试结果如图 3-1 所示。纯 PVC 热稳定时间为 7.2min，加入乙二醇后的热稳定时间为 7.5min，加入丙三醇，季戊四醇，山梨醇后的热稳定时间依次为 8.5min, 13.5min, 25min。可见，多元醇羟基含量越高，则其热稳定性能越好，相应试样热稳定时间越长。

在 PVC 中加入等量具有同样羟基含量但不同结构的多元醇类化合物，山梨醇、甘露醇、双季戊四醇，制备试样并做 190℃刚果红热稳定实验，实验结果如图 3-2 所示。可见，添加不同结构多元醇的 PVC 试样其热稳定时间差异较大。双季戊四醇对氯化氢吸收效率最高，其热稳定时间最长，山梨醇次之，甘露醇对氯化氢的吸收效率最低，热稳定时间也最短。

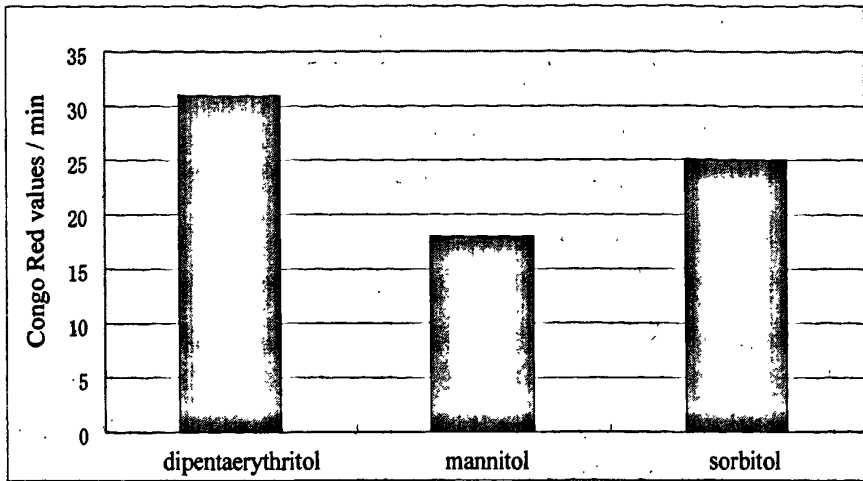


图 3-2 六元醇对 PVC 热稳定时间影响

Figure 3-2 Effect of hexavalent alcohol on stability time

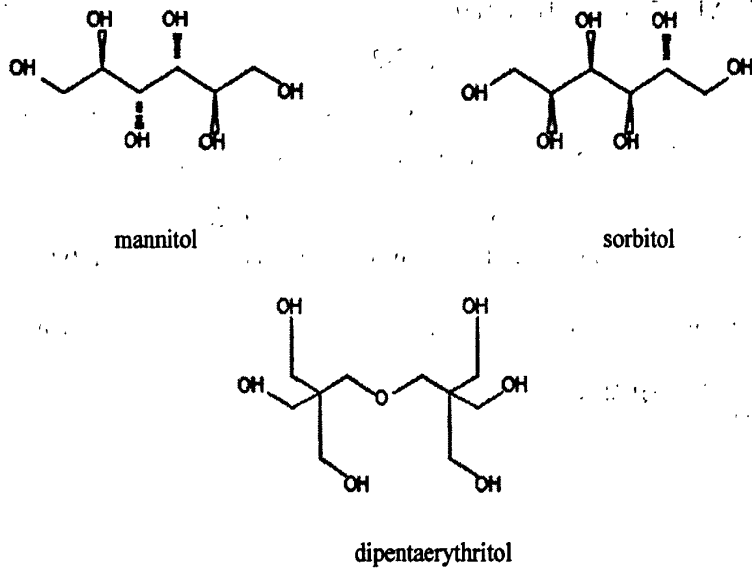


图 3-3 六元醇化合物结构式

Figur3-3 Structure of hexavalent alcohol

这是因为多元醇类化合物对 PVC 热稳定性的影响除了和羟基含量有关还和羟基结构有关。Van Tran H^[69]和 Johan Steenwijk^[70]认为,多元醇类化合物对氯化氢的吸收能力与其结构式中伯羟基基团的数量相关,只有伯碳原子上连接的羟基基团才可以

起到吸收氯化氢的作用。由图 3-3 所示不同多元醇化合物的结构式可见，双季戊四醇的伯羟基数量最多，故其热稳定性能也最强。

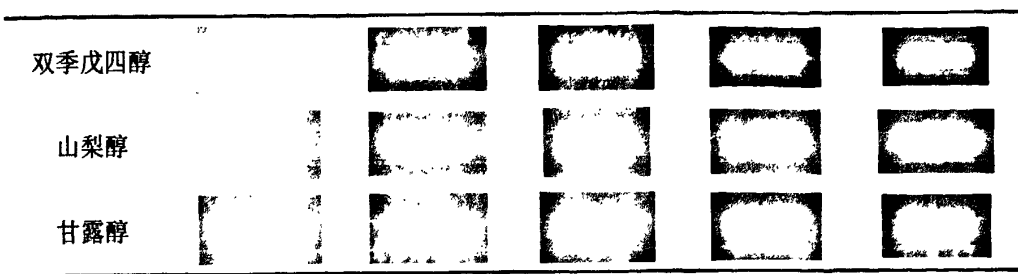
山梨醇和甘露醇作为同分异构体，两者具有同样数量的伯羟基醇，但是其热稳定性能却不同，这主要是由其六碳链成环能力的不同造成的。山梨醇和甘露醇在 PVC 热降解过程中，一方面可以和氯化氢发生反应吸收 PVC 受热脱除的氯化氢，另一方面又会在氯化氢的催化作用下发生成环反应，两者互为竞争反应^[71]。虽然山梨醇和甘露醇仅仅在顺式和反式结构上存在差异，但是甘露醇比山梨醇发生脱水环化反应的活化能却相差很多，甘露醇发生环化反应活化能较山梨醇要小很多。因此，在氯化氢的催化下甘露醇会大部分发生环化反应，从而使得其可发生吸收氯化氢反应的伯羟基大量减少，热稳定性能下降。山梨醇发生环化反应速率缓慢，大部分用来发生吸收氯化氢反应，故其热稳定性能较甘露醇要高。

3.1.2 不同多元醇对 PVC 初期着色性能的影响

对 A1~A7 塑化试样做 180℃ 热烘箱老化试验，比较不同多元醇化合物对 PVC 初期着色性能的影响，试验结果如表 3-2 所示。可见，多元醇类化合物单独使用对 PVC 老化过程中初期着色性能的改善效果不大。几种多元醇相比较而言，季戊四醇的初期着色性能最好，下片颜色最白，且 20min 内颜色变化最浅。

表 3-2 多元醇对 PVC 初期着色性能影响
Table 3-2 Effect of polyols on initial color stability of PVC

老化时间/min	0	10min	20min	30min	40min
PVC					
乙二醇					
丙三醇					
季戊四醇					
山梨醇					



3.1.3 不同多元醇对 PVC 长期热稳定性能的影响

表 3-3 实验配方三
Table 3-3 Experiment formulation 3

配方	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
PVC/g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
碳酸钙	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
DOP	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
季戊四醇/g	0.6	0.8	1.0									
双季戊四醇/g				0.6	0.8	1.0						
甘露醇/g							0.6	0.8	1.0			
山梨醇/g										0.6	0.8	1.0

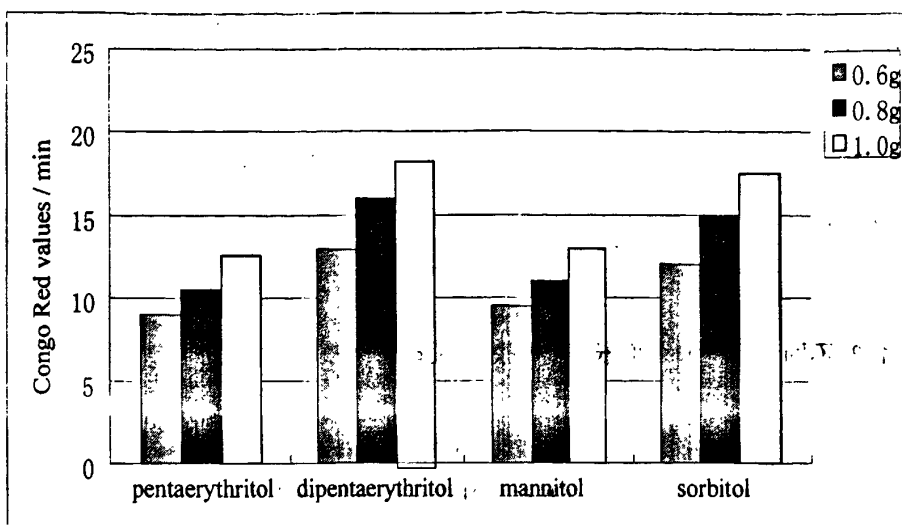


图 3-4 多元醇添加量对 PVC 长期热稳定时间的影响

Figure 3-4 Effect of the addition amount of polyols on long stability time of PVC

选取以上实验中热稳定性能相对较好的季戊四醇，双季戊四醇，山梨醇，甘露醇四种多元醇化合物为研究对象，按照配方表 3-3，制备相应试样并做刚果红热稳定实验讨论其添加量对 PVC 热稳定性能的影响，实验结果图 3-4 所示。可见当多元醇单独作用时，无论是季戊四醇，双季戊四醇，甘露醇还是山梨醇，其添加量越多，热稳定时间越长。

3.2 多元醇化合物和 Ca/Zn 体系的协同热稳定作用研究

3.2.1 多元醇与 Ca/Zn 协同作用对 PVC 热稳定性能的影响

表 3-4 实验配方四

Table 3-4 Experiment formulation 4

配方	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈	D ₉	D ₁₀	D ₁₁	D ₁₂
PVC/g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
碳酸钙	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
DOP	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CaSt ₂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ZnSt ₂	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
季戊四醇/g	0.6	0.8	1.0									
双季戊四醇/g				0.6	0.8	1.0						
甘露醇/g							0.6	0.8	1.0			
山梨醇/g										0.6	0.8	1.0

按照配方表 3-4, 在 PVC 中添加相同比例的硬脂酸钙, 硬脂酸锌分别和不等量的几种多元醇化合物协同作用, 在开炼机上塑化制备相应试样, 做刚果红热稳定实验和热烘箱老化试验, 实验结果如图 3-5 和表 3-5 所示。刚果红热稳定实验结果可见, 四种多元醇与钙锌复配后, 较其单独作用的热稳定时间均得到大幅度提高, 且仍满足热稳定时间随添加量的增加而增加的趋势。四种多元醇相比较而言, 山梨醇, 甘露醇长期热稳定性能要好于其他两种多元醇化合物, 其热稳定时间更长一些。

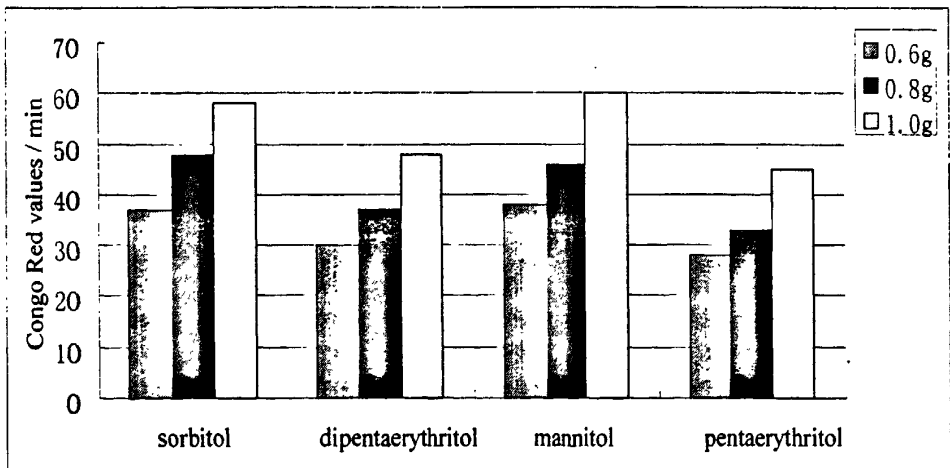


图 3-5 多元醇和钙锌协同作用对 PVC 热稳定时间的影响

Figure 3-5 Synergistic effects of polyols and Ca-Zn on on long stability time of PVC

热烘箱老化试验结果可见, 季戊四醇和双季戊四醇与硬脂酸钙, 硬脂酸锌协同

作用效果明显,可以大大改善 PVC 老化过程中产生的初期颜色变化。但是在较低的添加量下,添加季戊四醇和硬脂酸钙,硬脂酸锌作为热稳定剂的试样会产生锌烧变黑现象,在高添加量下季戊四醇和硬脂酸钙,硬脂酸锌协同效果显著,试样在 190℃ 老化条件下 80min 内一直保持良好的初期着色。双季戊四醇在较低添加量下即可发挥良好的热稳定效果,使试样在老化过程中一直保持淡黄色。山梨醇和甘露醇与硬脂酸钙,硬脂酸锌协同作用效果较为一般,对试样颜色变化有所抑制,但是效果不是很明显。试样下片颜色较好为白色,但是经 190℃ 热烘箱老化 10min 后,试样变为黄色,30min 后变为深黄色。

表 3-5 多元醇和钙锌协同作用对 PVC 初期着色性能的影响
Table 3-5 Synergistic effects of polyols and Ca-Zn on initial color stability of PVC

PVC/C a/Zn +	0 min	10min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min
季戊四醇	0.6								
	0.8								
	1.0								
山梨醇	0.6								
	0.8								
	1.0								
甘露醇	0.6								
	0.8								
	1.0								
双季戊四醇	0.6								
	0.8								
	1.0								

综合季戊四醇，甘露醇，山梨醇，双季戊四醇四种化合物对 PVC 初期着色性和刚果红热稳定实验的结果，可认为双季戊四醇和季戊四醇是作为钙锌热稳定剂辅助稳定剂的最佳选择，其热稳定效果随添加量的增加而增加。

3.2.2 季戊四醇和 Ca/Zn 协同作用的 TG 热分析

图3-6所示为季戊四醇和 Ca/Zn 协同作用作为热稳定剂的 PVC 热降解 TGA 曲线。可见，季戊四醇的加入明显推迟了 PVC 快速脱氯化氢反应的发生，为 PVC 在较高温度的加工提供了更长的热稳定稳定时间。以 PVC 试样热失重达到 3% 时对应温度为快速脱氯化氢反应的初始温度 t_i ，则单纯加入硬脂酸钙/硬脂酸锌作为热稳定剂的 PVC 试样的初始温度 $t_i = 227^\circ\text{C}$ ，添加季戊四醇和硬脂酸钙/硬脂酸锌协同作用作为热稳定剂的 PVC 试样的初始温度 $t_i = 235^\circ\text{C}$ 。可见，在恒定升温速率下，季戊四醇的加入大幅度的推迟了 PVC 发生快速脱氯化氢反应的时间。另外，还可注意到在相同温度下，添加季戊四醇的 PVC 试样其热损失量要明显小于 Ca/Zn 单独作用试样。

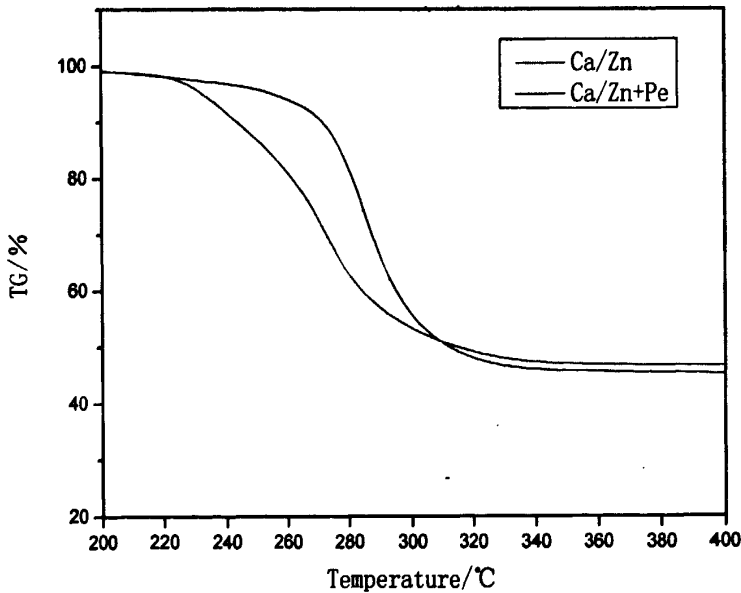


图 3-6 PVC 在钙锌、多元醇协同作用下 TG 热分析曲线

Figure 3-6 TG curves of PVC stabilized by pentaerythritol /Ca-Zn mixtures

季戊四醇对 PVC 的热稳定作用，主要归功于其对 PVC 脱除氯化氢的吸收作用。PVC 体系中氯化氢浓度的降低，有效的抑制了氯化氢对 PVC 进一步降价的自催化作

用。因此,当季戊四醇单独作用时,PVC试样刚果红热稳定时间会得到相应提高。另外,根据文献报道,季戊四醇还可与 $ZnCl_2$ 络合,增加对烯丙基氯原子的取代速度,从而抑制PVC的降解^[72,73]。许家友^[38]等利用荧光发射光谱、红外光谱和光电子能谱等方法研究了季戊四醇与硬脂酸锌的络合作用和机理,证明季戊四醇与硬脂酸锌和氯化锌可形成络合物,在PVC中添加足量的季戊四醇可阻止硬脂酸锌与PVC链上的不稳定氯原子发生取代反应生成的 $ZnCl_2$ 对聚氯乙烯的催化降解作用,抑制或者推迟“锌烧”现象的发生。季戊四醇在钙锌稳定剂中起辅助稳定剂的作用。因此,添加季戊四醇和硬脂酸钙,硬脂酸锌协同作用作为热稳定剂,PVC试样初期着色性能可得到明显改善。

3.3 季戊四醇对PVC加工流变性能的影响

季戊四醇和Ca/Zn热稳定剂协同作用可有效延长PVC的热稳定时间,且随其添加量的增加,热稳定时间延长。但是,其添加量的增加,同时又会对PVC的加工流变性能产生影响。当其添加量过量时,甚至还会在制品表面发生析出现象。本实验用Haake转矩流变仪对季戊四醇在不同添加量下和Ca-Zn体系协同作用时的转矩流变特性做了研究,实验配方如表3-6所示。

表 3-6 实验配方五
Table 3-6 Experiment formulation 5

配方	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
PVC/g	100	100	100	100
CaCO ₃	20	20	20	20
DOP	5	5	5	5
硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4
硬脂酸钙	1.2	1.2	1.2	1.2
硬脂酸锌	1.8	1.8	1.8	1.8
季戊四醇/g	0	0.6	0.8	1

当季戊四醇在不同添加量下和 Ca-Zn 体系协同作用时,其转矩流变曲线如图 3-8 所示,相应参数如表 3-7 所示。可见,在不加季戊四醇做辅助热稳定剂的 PVC 试样中,因为硬脂酸锌热稳定反应产物 $ZnCl_2$ 对 PVC 热降解具有很强的催化作用,转矩流变曲线还没有呈现明显的平衡转矩就进入分解阶段。当向 PVC/Ca-Zn 体系中加入 0.6 份季戊四醇后,平衡转矩升高,但平坦期时间明显延长,PVC 塑化时间推迟。这是因为季戊四醇可和 $ZnCl_2$ 发生络合反应,抑制其对 PVC 的催化降解作用,从而延长 PVC 的热稳定时间。但同时又因为季戊四醇和 PVC 相容性差,所以平衡转矩略有升高。随着季戊四醇添加量的增加,其塑化时间发生逆转而减小,最小转矩和最大转矩增大,平衡转矩减小。这可能是因为过量的季戊四醇和硬脂酸发生反应生成了对 PVC 具有增塑和润滑作用的季戊四醇硬脂酸酯类化合物。当季戊四醇添加量继续增加,各个扭矩参数继续下降,塑化时间也相应减少,但是减小幅度较小。对塑化试样停放一段时间,可看见有少量酯类析出。可见,季戊四醇添加量的多少会对 PVC 加工性能产生较大影响,添加量不足,PVC 塑化时间延迟,添加量过多,塑化时间缩短,发生析出现象。

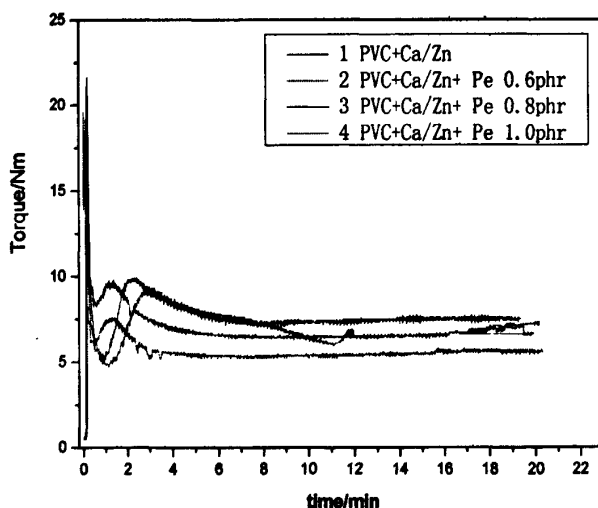


图 3-7 季戊四醇/钙锌协同作用下的 PVC 转矩流变曲线

Figure 3-7 Torque rheometer curves of PVC stabilized by pentaerythritol/Ca-Zn

表 3-7 季戊四醇添加量对 PVC 加工流变性能的影响

Table 3-7 Effect of pentaerythritol content on plasticizing behavior of PVC

配方体系	塑化时间 /min	最小转矩 /NM	最大转矩 /NM	平衡转矩 /NM
PVC+Ca/Zn	2.20	5.1	9.9	6.2
PVC+Ca/Zn+DPE (0.6 份)	3.12	4.9	9.3	7.4
PVC+Ca/Zn+DPE (0.8 份)	1.6	8.2	9.8	6.5
PVC+Ca/Zn+DPE (1 份)	1.1	6.3	8.82	5.4

3.4 本章小结

通过刚果红热稳定试验对几种不同结构多元醇化合物热稳定性能的考察研究认为,多元醇热稳定性能与其羟基含量以及羟基结构有关,多元醇伯羟基含量越高,则其热稳定时间越长。多元醇化合物单独作用和钙锌协同作用均可提高 PVC 的长期热稳定时间,但当其单独作用时对 PVC 初期着色性能改善不大,和钙锌协同作用可有效改善 PVC 初期着色性能。通过对比不同多元醇的热稳定效果,认为季戊四醇是最佳选择。TG 热分析结果表明季戊四醇可有效推迟 PVC 开始发生脱 HCl 试验的时间。Hakke 转矩流变实验结果表明,季戊四醇添加量的多少会对 PVC 加工性能产生较大影响,添加量不足, PVC 塑化时间延迟,添加量过多,塑化时间缩短,发生析出现象。

第四章 钙锌热稳定剂的复配及其在 PVC 中的应用

为了能制备一种最接近理想状态,可满足硬质 PVC 使用要求的高性能热稳定剂,我们以硬脂酸钙、硬脂酸锌为主热稳定剂,多元醇化合物、改性双羟基金属氢氧化物, β -二酮类化合物,及其他三种化合物作为辅助热稳定剂进行配方设计,制备新型钙锌热稳定剂。因为对各组分最佳添加量不能确定,所以在配方设计中我们首先采用单因素轮换法,即首先固定其它各种助剂含量,只改变其中一种含量,找到一个起点,然后逐步增加其含量,通过分析其性能变化,特别是 PVC 样片的耐初期变色性能变化最终确定这种原料的最佳加入值。同理确定其它助剂的最佳加入量。

4.1 双羟基金属氢氧化物与 Ca/Zn 体系的复配

双羟基复合金属氢氧化物是具有特殊结构和性能的无机晶体材料,化学组成包括层板内原子以共价键(离子键、氢键)连接并具有可交换的阴离子(如 CO_3^{2-} 、 Cl^-),其最基本的性能是碱性,特殊的化学组成和晶体结构,使其具有一系列独特、优异的性能和功效^[37]。该类材料中 CO_3^{2-} 可以有效地吸收 PVC 降解时脱出的氯化氢,减缓氯化氢对 PVC 树脂的自催化作用,起一个酸吸收剂的作用^[74]。此外它还具有透明性好、绝缘性好、耐候性好及加工性好的优点,不受硫化物的污染、无毒、能与锌皂及有机锡等热稳定剂起协同作用,是极有开发前景的一类无毒辅助热稳定剂。图 4-1 为其结构示意图^[74],由图可知其结构是层板型,层间距很大,为 0.76~0.79nm,而且有很大的比表面积,这样能够使其表面羟基充分与氯化氢反应。

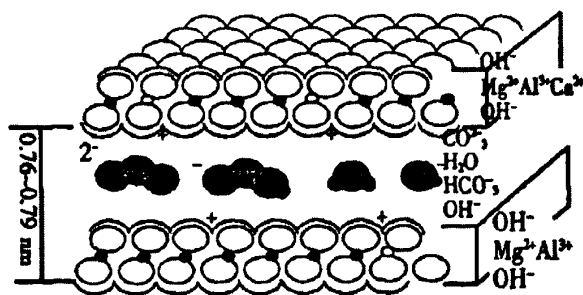


图 4-1 双羟基金属氢氧化物层状结构图^[74]

Figure 4-1 Layer structure of hydroxylated metal hydroxide

4.1.1 双羟基金属氢氧化物与 Ca/Zn 复配体系对 PVC 热稳定性能的影响研究

表 4-1 实验配方六
Table 4-1 Experiment formulation 6

配方	S ₀₀	S ₀₁	S ₀₂	S ₀₃	S ₀₄	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅
PVC/g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
碳酸钙	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
DOP	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硬脂酸钙/g						1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硬脂酸锌/g						1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
双羟基金属氢 氧化物/g		0.6	0.8	1.0	1.2		0.6	0.8	1.0	1.2	
改性双羟基金 属氢氧化物											1.0

固定 Ca/Zn 添加量比例为 1.2/1.8，以未改性双羟基金属氢氧化物作为辅助热稳定剂，按照配方表 4-1 配料、混炼制备试样，并做刚果红热稳定测试和热烘箱老化测试，考察双羟基金属氢氧化物单独作用、和钙锌热稳定剂协同作用时对 PVC 热稳定性的影响。

热烘箱老化试验实验结果如图 4-1 所示，可见双羟基金属氢氧化物无论是单独作用还是和钙锌体系协同作用对 PVC 的初期着色性的改善都没有任何作用，在经 180℃热烘箱老化后样片颜色趋于红色。刚果红热稳定实验结果如图 4-2 所示，可见双羟基金属氢氧化物单独作用可以提高 PVC 热稳定时间，且随添加量的增加，PVC 热稳定时间呈现增加趋势，但是提高幅度不大。当双羟基金属氢氧化物和钙锌体系复配作为热稳定剂时，PVC 热稳定时间得到大幅度提高，且同样满足热稳定时间随添加量的增加而增加的趋势。因此，双羟基金属氢氧化物应归属为长期辅助型热稳定剂，

可有效延长 PVC 的长期热稳定时间。

表 4-2 双羟基金属氢氧化物对 PVC 初期着色性的影响
Table 4-2 Effect of hydrotalcite on initial color stability of PVC

	0	10min	20min	30 min	40 min	50 min	60 min
PVC							
+HT 0.6							
+HT 0.8							
+HT 1.0							
+HT 1.2							
+Ca-Zn							
+HT 0.6 +Ca-Zn							
+HT 0.8 +Ca-Zn							
+HT 1.0 +Ca-Zn							
+HT 1.2 +Ca-Zn							

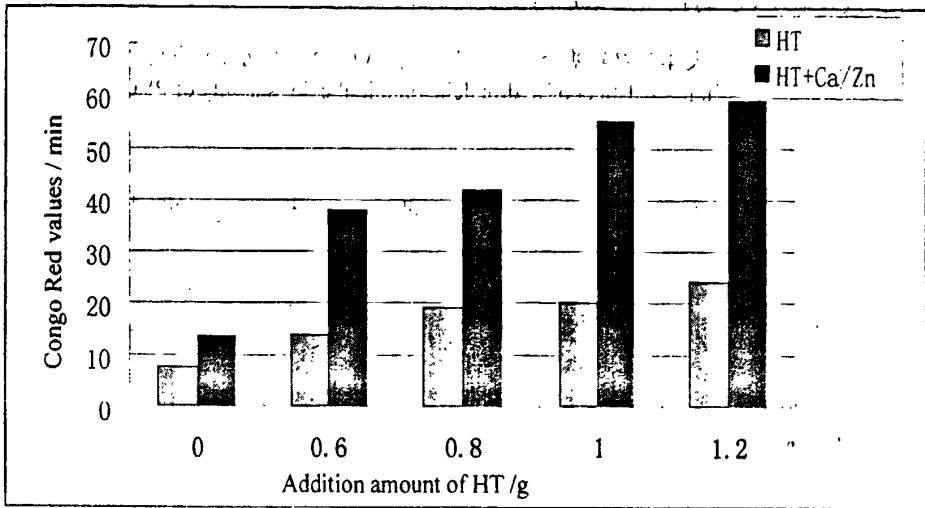


图 4-2 双羟基金属氢氧化物对 PVC 长期热稳定时间的影响
Table 4-2 Effect of hydrotalcite on long stability time of PVC

4.1.2 双羟基金属氢氧化物对 PVC 的热稳定作用机理的研究

4.1.2.1 双羟基金属氢氧化物对 PVC 脱氯化氢反应的影响

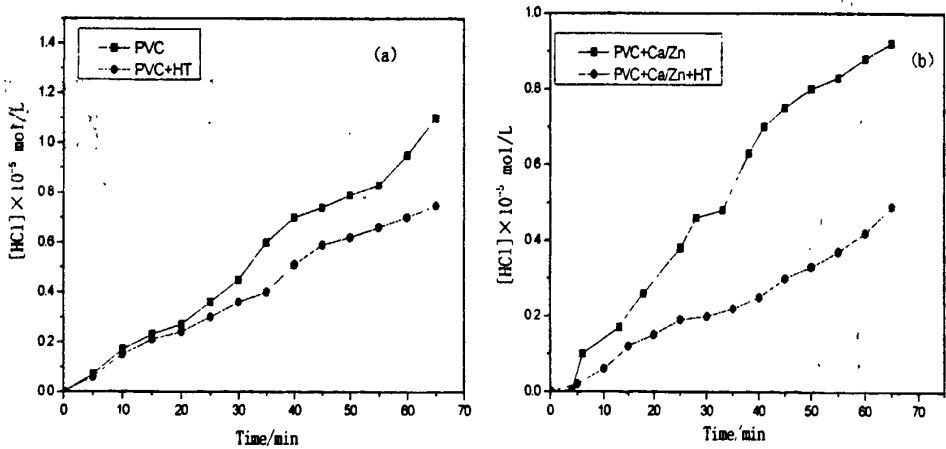


图 4-3 双羟基金属氢氧化物作用下 PVC 脱氯化氢曲线
Figure 4-3 HCl evolution curves for PVC stabilized by HT

选择配方 S₀₀, S₀₃, S₁₀, S₁₃ 四个配方的塑化试样做 200℃ 脱氯化氢试验, 观察比较双羟基金属氢氧化物对 PVC 脱氯化氢反应的影响, 实验结果如图 4-3 所示。在纯 PVC 体系中, 单独添加双羟基金属氢氧化物作为热稳定剂, PVC 脱氯化氢速率降

低,脱除量减少。在 PVC/Ca/Zn 体系中添加双羟基金属氢氧化物作为辅助热稳定剂, PVC 脱氯化氢速率和脱除量大幅减少。可见,无论是单独作用还是和 Ca/Zn 复配使用,双羟基金属氢氧化物都能起到对 PVC 脱除氯化氢反应起到抑制作用。当双羟基金属氢氧化物和 Ca/Zn 复配使用时,这种抑制效果显然更为明显。

对双羟基金属氢氧化物和硬脂酸钙、硬脂酸锌复配作为热稳定剂的 PVC 试样做 TG 热分析实验,结果同样表明其热分解开始时间要明显晚于单纯加入硬脂酸钙、硬脂酸锌的试样。比较两组试样热损失均达到 3% 时对应热降解温度, PVC/Ca-Zn/HT 试样热分解温度为 229℃, PVC/Ca-Zn 试样热分解温度为 220℃。这同样表明双羟基金属氢氧化物对 PVC 脱 HCl 反应具有延迟作用,因为它可以起到吸 HCl 的作用,抑制 PVC 脱 HCl 的自催化作用。

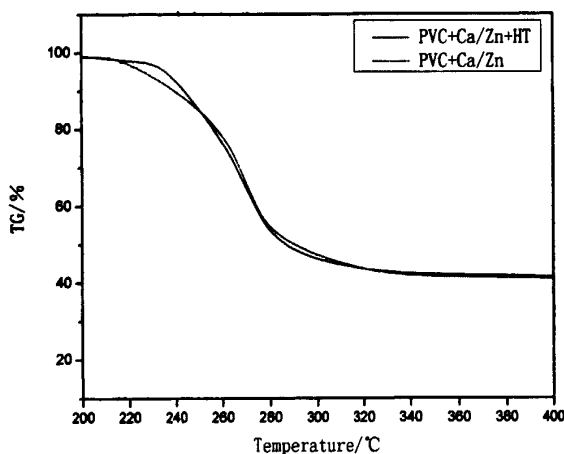


图 4-4 双羟基金属氢氧化物和钙锌作用下 PVC 热降解 TG 曲线
Figure 4-4 TG curve of PVC stabilized by HT/ Ca-Zn

4.1.2.2 双羟基金属氢氧化物对 PVC 的热稳定作用机理

对以硬脂酸钙、硬脂酸锌、双羟基金属氢氧化物复配做为热稳定剂的 S₁₃ 号配方,取其干混料为研究对象,并将其装于 10ml 小试管中,于 200℃ 油浴中进行热氧老化 20min,对其降解前后的干粉试样做红外光谱分析,谱图如图 4-5 所示。图 a 中 1540cm⁻¹ 和 1576cm⁻¹ 处为硬脂酸钙、硬脂酸锌特征吸收峰,老化 20min 后此处吸收峰完全消失,这表明硬脂酸钙、硬脂酸锌参与了热稳定反应并被消耗。1366 cm⁻¹ 处为双羟基金属氢氧化物层间 CO₃²⁻ 受层板羟基氢键作用偏移后的反对称伸缩振动吸收峰^[75, 76]。

⁷¹, 老化 20min 后该吸收峰消失。图 b 中 3479cm^{-1} 处吸收峰为双羟基金属氢氧化物表面羟基结构伸缩振动特征吸收峰, 在热降解 20min 后, 这两处吸收峰明显减小。这表明双羟基金属氢氧化物表面羟基结构和层间 CO_3^{2-} 在老化过程中参与了对 PVC 的热稳定反应。因此, 可认为双羟基金属氢氧化物对 PVC 的热稳定作用是通过表面羟基和层间 CO_3^{2-} 吸收 PVC 热分解释放出的氯化氢气体, 进而抑制其对 PVC 进一步降解的催化反应来完成的。故当双羟基金属氢氧化物作为热稳定剂填充到 PVC 中后, PVC 长期热稳定性得到明显改善, 刚果红热稳定时间得到大幅度提高。

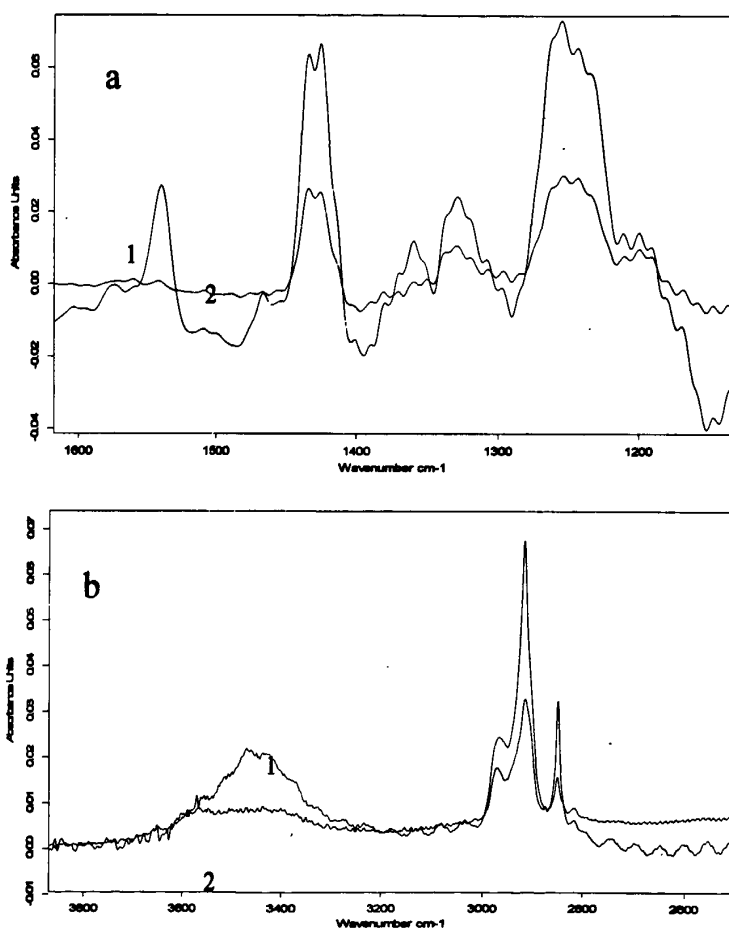


图 4-5 双羟基金属氢氧化物和钙锌作用下 PVC 试样热降解前后红外谱图

1、降解前; 2、降解后

Figure 4-5 FT-IR spectrum of PVC stabilized by HT/ Ca-Zn before and after degradation
1, before degradation; 2, after degradation

4.1.3 双羟基金属氢氧化物的改性及其对 PVC 加工流变性能的影响

4.1.3.1 未改性双羟基金属氢氧化物对 PVC 加工流变性能的影响

用 Haake 转矩流变仪对 PVC/Ca-Zn/HT 体系加工流变性能的影响进行研究, 测试结果如图 4-6 所示。可见, 添加双羟基金属氢氧化物作为辅助热稳定剂后, PVC 最小转矩、塑化扭矩和平衡扭矩均明显升高。这表明双羟基金属氢氧化物与 PVC 相容性差, 使得 PVC 分子运动时需要克服的能垒增加, 导致 PVC 体系的黏度上升, 加工能耗增加。这主要是因为^[78]双羟基金属氢氧化物的组成和结构中具有大量的结构水和吸附水, 另外颗粒表面还存在的大量非架桥羟基, 致使在干燥过程中相邻的双羟基金属氢氧化物粒子间通过氢键作用结合在一起产生软团聚, 与配位水分子缩合产生硬团聚, 从而影响其在树脂中的分散性。

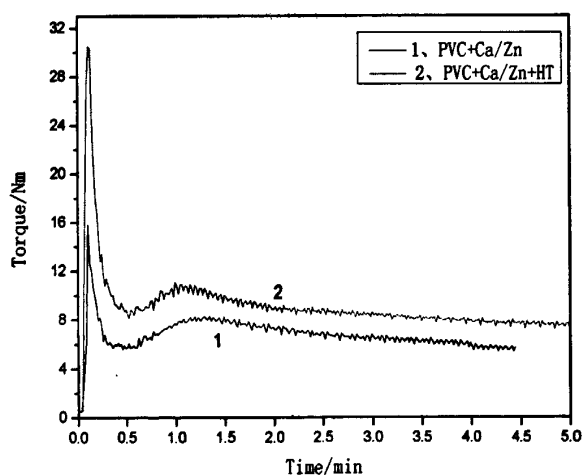


图 4-6 双羟基金属氢氧化物/Ca-Zn 体系对 PVC 加工流变性能影响
Figure 4-6 Effect of HT/Ca-Zn on plasticizing behavior of PVC

4.1.3.2 双羟基金属氢氧化物的表面改性

对双羟基金属氢氧化物进行适当的表面有机化改性, 从而钝化其表面, 可有效防止硬团聚的产生, 改善其表面的物理化学性能, 提高其在 PVC 中的分散性, 增强二者之间的相容性^[79,80]。按照物质结构和特性来划分, 主要有四大类填料表面处理

剂, 即表面活性剂、偶联剂、有机高分子和无机物处理剂。因为双羟基金属氢氧化物的表面含有大量的羟基, 而且具有层状结构, 所以在进行表面处理时, 阴离子表面处理剂与填料之间离子的交换吸附的效果要比其它类型的表面处理剂会更好一些。因此, 在本试验中我们将采用表面活性剂硬脂酸盐对双羟基金属氢氧化物进行表面处理, 其作用机理如图 4-7 所示:

具体试验方法为: 取 50g 双羟基金属氢氧化物用三倍体积的去离子水稀释成均匀的浆液, 将 2.5g 硬脂酸钠在 80℃ 下加到浆液中, 搅拌反应 2 个小时后, 将浆液抽滤、洗涤三次, 放入 80℃ 烘箱中干燥 24 h, 即可制得改性双羟基金属氢氧化物样品。

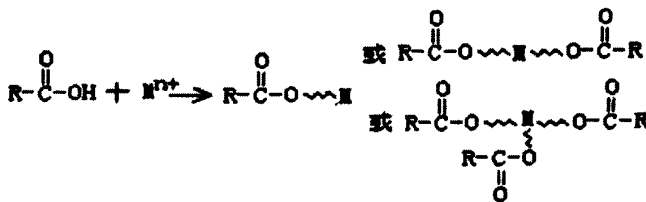


图 4-7 硬脂酸表面改性双羟基金属氢氧化物作用机理

Figure 4-7 The surface modification mechanism of hydrotalcite

取改性前后的双羟基金属氢氧化物样品粉末少量, 分别与 KBr 混合并研磨均匀, 压成样片, 用红外光谱仪对样品组成和结构进行定性分析。双羟基金属氢氧化物及改性前后红外谱图如图 4-8 所示。未改性双羟基金属氢氧化物的红外谱图中, 3479cm⁻¹ 处吸收峰为双羟基金属氢氧化物表面羟基结构伸缩振动特征吸收峰, 1654cm⁻¹ 处为双羟基金属氢氧化物层间水分子对应的弯曲振动吸收峰, 1366 cm⁻¹ 处为 CO₃²⁻反对称伸缩振动吸收峰, 因 CO₃²⁻和层板羟基间存在着非常强的氢键作用, 以及层板间水分子的影响, 其反对称伸缩振动吸收峰位置发生了移动。改性后的双羟基金属氢氧化物 3497cm⁻¹ 处的羟基峰并无明显的变化, 说明表面的羟基并没有被破坏。在 2930 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ 出现的甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰, 表明硬脂酸钠已经吸附在双羟基金属氢氧化物颗粒表面了。

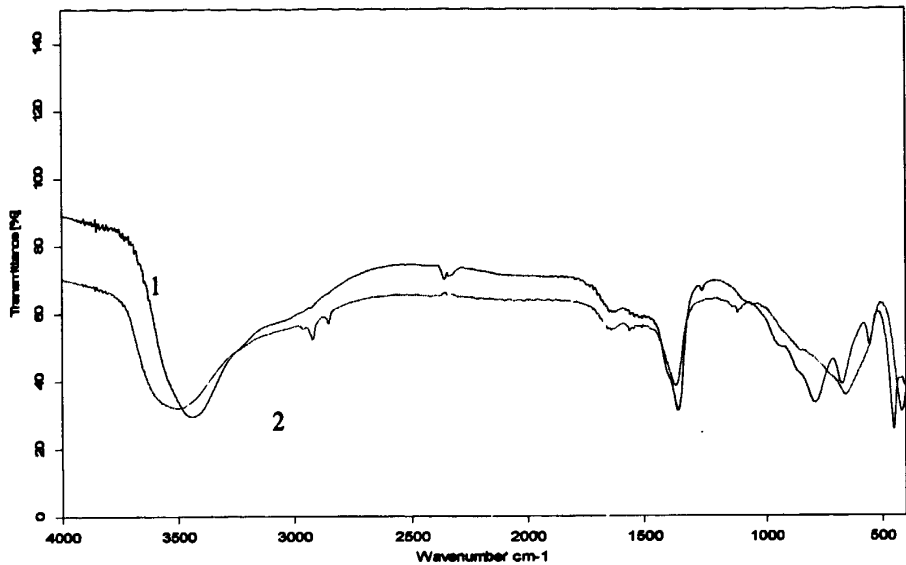


图 4-8 双羟基金属氢氧化物改性前后红外谱图

1、改性前；2、改性后

Figure 4-8 FT-IR spectrum of hydrotalcite before and after surface modification

1, before modification; 2, after modification

4.1.3.3 改性双羟基金属氢氧化物对 PVC 加工流变性能的影响

按照配方 S₁₅, 取硬脂酸改性后的双羟基金属氢氧化物作为辅助热稳定剂混料制备试样, 并于 190°C, 40 rad/min 实验条件下做 Hakke 转矩流变实验, 转矩流变曲线如图 4-9 所示。可见, 添加硬脂酸改性双羟基金属氢氧化物作为热稳定剂的 PVC 试样, 其 PVC 塑化最高扭矩和平衡扭矩明显减小, 这是因为改性双羟基金属氢氧化物与 PVC 中有着更好的相容性, 在同样剪切力的作用下, PVC 分子运动时需要克服的能垒减小, 从而降低了 PVC 体系的黏度, 减小了 PVC 塑化的最高扭矩和平衡扭矩。

表 4-2 改性双羟基金属氢氧化物对 PVC 加工流变性能影响

Table 4-2 Effect of modified hydrotalcite on plasticizing behavior of PVC

配方体系	塑化时间 /min	最小转矩 /NM	塑化转矩 /NM	平衡转矩 /NM
PVC+Ca/Zn	1.2	5.8	8.2	6.2
PVC+Ca/Zn+HT	1.15	8.4	10.8	7.7

PVC+Ca/Zn+改性 HT	1.2	6.1	9.2	7
-----------------	-----	-----	-----	---

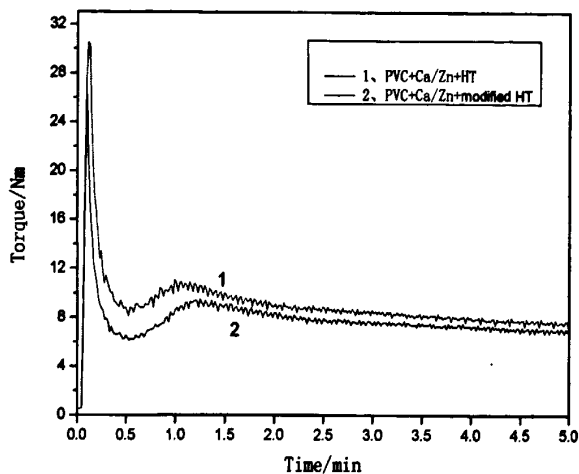


图 4-9 改性双羟基金属氢氧化物对 PVC/Ca-Zn 体系加工流变性能影响
Figure 4-9 Effect of modified hydrotalcite on plasticizing behavior of PVC

4.2 β -二酮和 Ca/Zn 复配体系的研究

4.2.1 β -二酮和 Ca/Zn 复配对 PVC 热稳定性能的影响

β -二酮类化合物常用作聚氯乙烯制品的辅助热稳定剂,当与主稳定剂 Ca/Zn 协同使用时,能降低制品的前期着色和提高后期耐热性和透明性。

表 4-3 实验配方七

Table 4-3 Experiment formulation 7

配方	Y ₀₀	Y ₀₁	Y ₀₂	Y ₀₃	Y ₀₄	Y ₁₀	Y ₁₁	Y ₁₂	Y ₁₃	Y ₁₄
PVC/g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
碳酸钙	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
DOP	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5



硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硬脂酸钙/g						1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硬脂酸锌/g						1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
β -二酮/g		0.2	0.3	0.4	0.5		0.2	0.3	0.4	0.5

分别在纯 PVC 和 PVC/Ca-Zn 体系中添加 β -二酮作为热稳定剂，按照配方表 4-3 配料、塑化制备试样，做刚果红热稳定试验和热烘箱老化实验，实验结果如表 4-4 和图 4-10 所示。比较 β -二酮单独作用以及和钙锌热稳定剂协同作用时对 PVC 热稳定性的影响。

由热烘箱老化实验的结果可见当 β -二酮单独作用时，180℃ 条件下老化试样呈现红色，热稳定效果不佳。但是当其与 Ca-Zn 体系协同作用时，老化试样颜色变为黄色，PVC 外观颜色得到明显改善。从不同添加量对老化试样外观颜色变化的影响来看，当 β -二酮和 Ca-Zn 体系复配时，用量的增加并未像期望中那样带来 PVC 热稳定性的进一步提高，相反当 β -二酮用量大于 0.4 份时，试样提前出现“锌烧”现象，且其最佳用量为 0.3 份。

表 4-4 β -二酮对 PVC 初期着色性能的影响
Table 4-4 Effect of β -diketone on initial color stability of PVC

	0 min	10min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
Y00							
Y01							
Y02							
Y03							
Y04							
Y10							

Y11									
Y12									
Y13									
Y14									

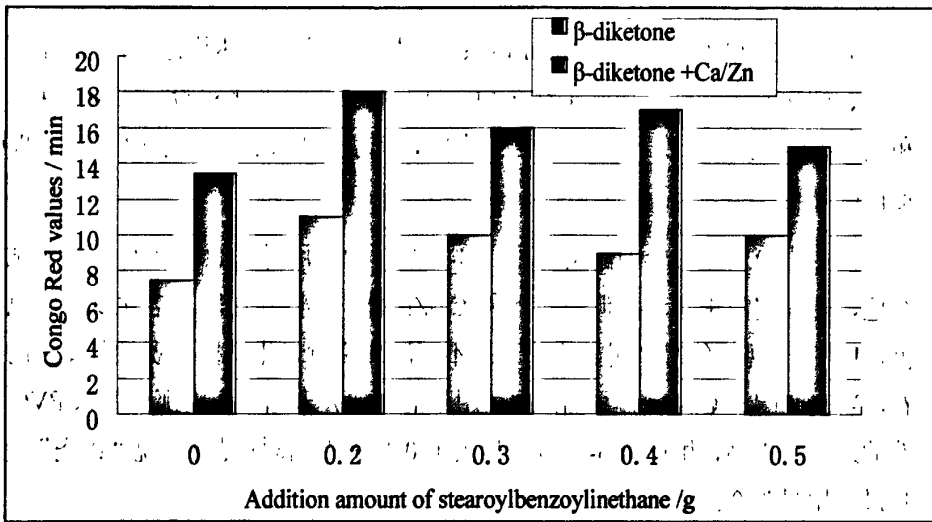
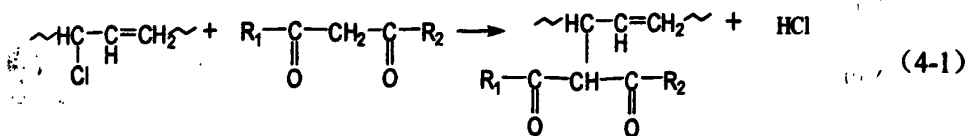


图 4-10 β-二酮对 PVC 长期热稳定时间的影响

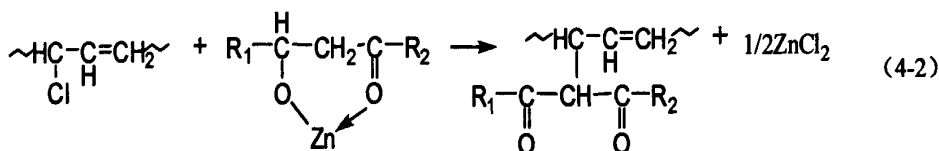
Figure 4-10 Effect of β-diketone on long stability time of PVC

刚果红热稳定试验结果表明，β-二酮和 Ca-Zn 体系复配对改善 PVC 长热稳定时间也有一定作用。但是和多元醇化合物还有双羟基金属氢氧化物相比，无论是 β-二酮单独作用还是和钙锌的协同作用，其对 PVC 长期热稳定性能的改善效果都不大。

关于 β-二酮的作用机理可解释为^[81, 82]，β-二酮分子结构中的次甲基基团受周围两个羰基的作用具有相当高的活性，易失去质子，当其与 PVC 共同受热时，它可与 PVC 中不稳定的烯丙基氯快速发生碳烷基化取代反应，形成牢固的碳-碳结构，从而中止 PVC 因脱除氯化氢导致的共轭链增长，达到稳定效果，反应式如式 (4-1) 所示。但该反应速率较低，所以当 β-二酮单独作用时，热稳定效果并不明显。



当 β -二酮和 Ca/Zn 体系复配使用时，一方面 β -二酮发生如 (4-1) 式的反应，另一方面硬脂酸锌也可取代 PVC 中不稳定的氯原子，并生成对 PVC 脱氯化氢具有催化作用的 $ZnCl_2$ ，但是在反应初期 $ZnCl_2$ 并未参与到对 PVC 脱氯化氢的催化反应中，因为 β -二酮会与体系中的 $ZnCl_2$ 发生络合反应，生成 β -二酮锌络合物，该物质能发生碳-烷氧基化反应置换出聚氯乙烯大分子链上不稳定的烯丙基氯原子，且其反应速率极高，如式 (4-2) 所示。因此，在 β -二酮锌络合物和不会产生“锌烧”现象的硬脂酸锌作用下，PVC 可以取得良好的初期热稳定性能。



4.2.2 β -二酮对 PVC 加工流变性能的影响

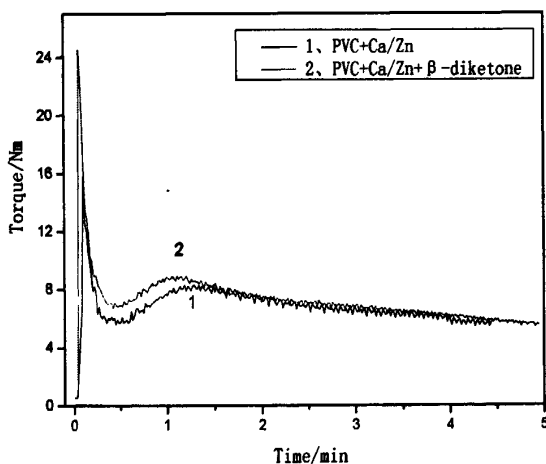


图 4-11 β -二酮对 PVC 加工流变性能的影响

Figure 4-10 Effect of β -diketone on plasticizing behavior of PVC

用 Haake 转矩流变仪做 β -二酮对 PVC/Ca-Zn 体系加工性能的影响实验，测试结果如图 4-11 所示。添加 β -二酮后，PVC 最小转矩和塑化转矩稍有升高，但是上升幅度非常小，平衡转矩几乎没有变化。 β -二酮在较小添加量下，其对 PVC/Ca-Zn 体系加工性能的影响可忽略。

4.3 钙锌复合热稳定剂的制备及其应用

4.3.1 钙锌复合热稳定剂配方设计

为了能制备得到一种可满足硬质 PVC 使用要求的高性能热稳定剂, 本实验参考有关资料, 选用 DOP、硬脂酸、石蜡、碳酸钙作为基础配方, 以硬脂酸钙、硬脂酸锌为主热稳定剂, 多元醇化合物、改性双羟基金属氢氧化物、 β -二酮类化合物以及其他三种化合物作为辅助热稳定剂进行了配方设计, 稳定剂配方如表 4-5 所示。

表 4-5 钙锌复合热稳定剂配方设计

Table 4-5 Formulation design of Ca-Zn composite thermal stabilizers













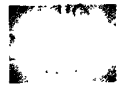







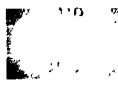



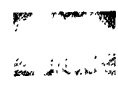



















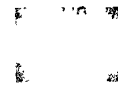



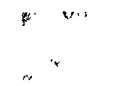




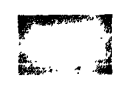


	CaSt ₂ /g	ZnSt ₂ /g	C/g	D/g	E/g	F/g	G/g	H/g	I/g	J/g	K/g
1	A1	B1	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
2	A1	B2	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
3	A1	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
4	A1	B4	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
5	A2	B1	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
6	A2	B2	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
7	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
8	A2	B4	0.6	0.6	1	0.3	0.4				
9	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4	0.3			
10	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4	0.4			
11	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4	0.5			
12	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4		0.6		
13	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4	0.3	0.6		
14	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4	0.4	0.6		
15	A2	B3	0.6	0.6	1	0.3	0.4	0.5	0.6		
16	A2	B3	0.6	0.6	0.8	0.3	0.4	0.5			
17	A2	B3	0.6	0.6	0.9	0.3	0.4	0.5			
18	A2	B3	0.6	0.5	0.8	0.3	0.4	0.5			

19	A2	B3	0.6	0.5	0.8	0.3	0.4	0.3	
20	A2	B5	0.6	0.5	1.0	0.3	0.4	0.3	
21	A2	B5	0.6	0.5	0.9	0.3	0.4	0.3	
22	A2	B5	0.6	0.6		0.3	0.4	0.3	1
23	A2	B5	0.6	0.6	0.5	0.3	0.4	0.3	0.5
24	A2	B5	0.6	0.6	0.5	0.3	0.4	0.3	1
25	A2	B5	0.6	0.6	1.5	0.3	0.4	0.3	
26	A2	B2	0.6	0.6		0.3	0.4	0.8	0.8
27	A2	B2	0.6	0.6		0.3	0.4	0.8	1.6
28	A2	B2	0.6	0.6	0.8	0.3	0.4	0.8	0.8
29	A2	B2	0.6	0.6	1.2	0.3	0.4	0.8	
30	A2	B3	0.6	0.6	1.2	0.3	0.4	0.8	
31	A2	B3	0.6	0.6	1.5	0.3	0.4	0.8	
32	A2	B3	0.6	0.6	1.8	0.3	0.4	0.8	
33	A2	B4	0.6	0.6	1.5	0.3	0.4	0.8	
34	A2	B4	0.6	0.8	1.5	0.3	0.4	0.8	
35	A2	B4	0.6	1.0	1.5	0.3	0.4	0.8	
36	A2	B4	0.6	0.6	1.5	0.3	0.4	0.6	
37	A2	B4	0.6	0.6	1.5	0.3	0.4	1.0	
38	A2	B4	0.6	0.6	1.5	0.4	0.4	0.8	
39	A2	B4	0.6	0.6	1.5	0.5	0.4	0.8	
40	A2	B4	0.6	0.6	1.2	0.4	0.4	0.8	

























































将配方中所列不同的热稳定剂加入基础配方,混炼塑化制备试样然后做 200℃ 热烘箱老化试验,实验结果如表 4-6 所示。观察各个配方对 PVC 静态热稳定性特别是初期耐老化变色性能的影响,比较不同配方热老化过程中开始变色时间的长短,并以此为热稳定性能评价标准筛选配方。试样耐变色时间越长,对应配方体系热稳定性能越好。对比不同配方试样的开始变色时间以及颜色状况,可见 39 号配方热稳定性能达到最优,其耐变色时间可以达到 100min。

表 4-6 钙锌复合热稳定剂 200℃热烘箱老化试验结果
 Table 4-6 Stability of PVC stabilized by different Ca-Zn composite thermal stabilizers at 200℃

	0min	20min	40min	60min	80min	开始变色时间/min
1						20 淡黄
2						40 淡黄
3						40 微黄
4						40 淡黄
5						40 淡黄
6						40 微黄
7						40 红棕
8						40 淡黄
9						40 淡黄
10						60 微黄
11						60 微黄
12						40 淡黄

13					40 微黄
14					60 微黄
15					60 微黄
16					60 黄色
17					60 黄色
18					60 浅棕色
19					60 浅棕色
20					60 浅棕色
21					60 黄色
22					60 黄色
23					60 棕色
24					60 棕色
25					60 棕色
26					40 淡黄

高效钙锌复合热稳定剂的研究与制备

27					40 淡黄
28					60 黄色
29					80 淡黄
30					80 黄色
31					80 淡黄
32					80 淡黄
33					80 淡黄
34					80 淡黄
35					80 黄色
36					80 黄色
37					80 黄色
38					80 微黄
39					80 不变
40					80 红棕

4.3.2 钙锌复合热稳定剂在硬质 PVC 中的应用

表 4-7 不同热稳定剂性能比较实验配方

Table 4-7 Experiment formulation for Stability comparison of different stabilizers

配方	W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W ₅
PVC/g	100	100	100	100	100
碳酸钙	20	20	20	20	20
DOP	5	5	5	5	5
硬脂酸/g	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
石蜡/g	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
空白					
国内某厂		5			
国外某厂			5		
自制				5	
铅盐 (三盐-二盐)					5


























将 39 号配方自制的热稳定剂与相同份数的铅盐热稳定剂以及其他厂家钙锌热稳定剂，按照表 4-7 所列配方加入 PVC 中，混炼塑化制备试样，做 200℃ 热烘箱老化试验和刚果红热稳定试验，比较他们的热稳定性能，如表 4-8 所示。可见，和铅盐热稳定剂相比，自制钙锌热稳定剂的热稳定效果要稍好于铅盐。和其他厂家钙锌热稳定剂相比，自制热稳定剂对 PVC 初期着色性能的改善效果要明显好于国内某厂家产品，和国外某厂家相比，两者均在 80min 后开始初期变色，但是自制产品的颜色要明显浅于国外产家。

刚果红热稳定试验对比结果表明，国外厂家产品对 PVC 的长期热稳定时间改善效果最好，自制钙锌复合热稳定剂次之，以三盐、二盐复配的国内厂家产品再次之，国内某产家产品性能最差。

表 4-8 不同稳定剂 200℃ 热稳定性比较

Table 4-7 Stability comparison of different stabilizers at 200℃

0	20min	40min	60min	80min	刚果红热稳定时间 /min
---	-------	-------	-------	-------	------------------

PVC						9
国内某厂						62
国外某厂						91
自制39号						85
铅盐						75

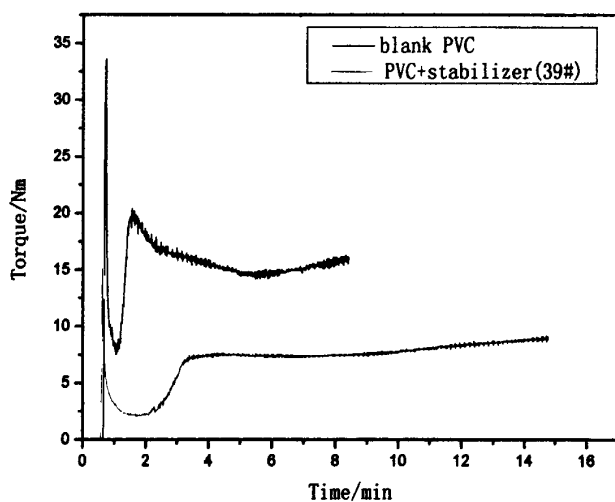


图 4-12 自制钙锌热稳定剂 (39#) 对 PVC 加工流变性能的影响

Figure 4-12 Effect of stabilizer (39#) on plasticizing behavior of PVC

在加工温度 190°C ，转速 $40\text{rad}/\text{min}$ 试验条件下做 Hakke 转换流变试验，对自制钙锌热稳定剂的加工流变性能进行研究，结果如图 4-12 所示。可见，在自制热稳定剂作用下，曲线最小转矩、塑化转矩和平衡转矩均大幅减小，加工能耗降低，但塑化时间延长，故在使用时应加入一定量的内润滑剂调节其润滑平衡，使 PVC 在加工区域内能达到合理的塑化程度。综合自制热稳定剂的热稳定性能和加工性能，可认为自制钙锌复合热稳定可完全满足硬质 PVC 的使用要求。

4.4 本章小结

1、双羟基金属氢氧化物与钙锌的复配研究

通过研究双羟基金属氢氧化物单独作用以及其与钙锌协同作用时对 PVC 热稳定性能的影响,认为其单独作用和钙锌协同作用均可提高 PVC 的长期热稳定时间,和钙锌协同作用时效果更好,但两种作用方式均不利于 PVC 初期着色性能的改善。机理研究认为,双羟基金属氢氧化物表面羟基结构和层间 CO_3^{2-} 具有良好的吸 HCl 作用,可有效抑制 HCl 对脱 HCl 反应的自催化作用。Hakke 转矩流变实验研究认为双羟基金属氢氧化物与 PVC 相容性不好,影响 PVC 加工性能。通过对双羟基金属氢氧化物进行表面改性,改善了双羟基金属氢氧化物与 PVC 间的相容性,降低了加工能耗。

2、 β -二酮与钙锌的复配研究

研究了 β -二酮与硬脂酸钙、硬脂酸锌之间的协同作用,发现其对 PVC 初期着色性能有很好的改善作用,并可适当改善 PVC 长期热稳定性能。因其添加量较小,故对加工流变性能没有影响。

3、钙锌复合热稳定的制备与应用研究

通过调整主稳定剂与辅助热稳定剂的用量,进行了钙锌复合热稳定剂配方设计,对比不同配方对应产品的热稳定性能变化,优化配方,最终得到了热稳定性能与铅盐热稳定性能相当的高效钙锌复合热稳定剂。Hakke 转矩流变实验表明该新型高效钙锌复合热稳定剂具备良好的加工流变性能。

结 论

1、通过硬脂酸钙、硬脂酸锌对 PVC 热稳定作用研究发现,添加硬脂酸锌作热稳定剂, PVC 初期热稳定性得到改善,添加硬脂酸钙作热稳定剂, PVC 长期热稳定性得到改善。两者复配,钙锌比例对 PVC 热稳定性影响明显,硬脂酸钙含量高,长期热稳定性较好,硬脂酸锌含量高, PVC 降解提前,但其初期着色性能较好。通过脱 HCl 试验, FT-IR 定性定量分析以及 TG 热分析研究认为硬脂酸锌与 PVC 不稳定结构间的高效反应速率是决定其具备较好初期热稳定性的重要条件,而硬脂酸钙对 HCl 吸收能力赋予其较好的长期热稳定性。另外,实验研究还发现预加热处理对硬脂酸钙、硬脂酸锌的协同热稳定作用能力有较大影响,通过 FT-IR 分析认为预加热可使硬脂酸钙、硬脂酸锌金属元素和有机酸官能团结构之间的键合方式发生变化,两者混合后再预加热处理会生成一种新的物质,推断认为该过程中硬脂酸钙和硬脂酸锌生成了一种新的络合结构。

2、通过刚果红热稳定试验对几种不同结构多元醇化合物热稳定性能的考察研究认为,多元醇热稳定性与其羟基含量以及羟基结构有关,多元醇伯羟基含量越高,则其热稳定时间越长。多元醇化合物单独作用和钙锌协同作用均可提高 PVC 的长期热稳定时间,但当其单独作用时对 PVC 初期着色性能改善不大,和钙锌协同作用可有效改善 PVC 初期着色性能。对比几种多元醇的热稳定效果,认为季戊四醇是最佳选择,对以其作为钙锌协同热稳定剂的 PVC 试样做 TG 热分析可见其有效推迟了 PVC 开始发生脱 HCl 试验的时间。Hakke 转矩流变实验结果表明,季戊四醇具有润滑性,且当其和钙锌协同作用时,随添加量的增加 PVC/稳定剂发体系内润滑平衡发生变化。

3、通过研究双羟基金属氢氧化物单独作用以及其与钙锌协同作用时对 PVC 热稳定性能的影响,认为其单独作用和钙锌协同作用均可提高 PVC 的长期热稳定时间,但和钙锌协同作用时效果更好;两种作用方式均不利于 PVC 初期着色性能的改善。机理研究认为,双羟基金属氢氧化物表面羟基结构和层间 CO_3^{2-} 具有良好的吸 HCl 作用,可有效抑制 HCl 对脱 HCl 反应的自催化作用。Hakke 转矩流变实验研究认为双羟基金属氢氧化物与 PVC 相容性不好,影响 PVC 加工性能。通过对双羟基金属氢氧化物进行表面改性,改善了双羟基金属氢氧化物与 PVC 间的相容性,降低了加工能耗。通过 β -二酮与钙锌的复配研究认为其对 PVC 初期着色性能有很好的改善作用,并可适当改善 PVC 长期热稳定性能。因其添加量较小,故对加工流变性能没有

影响。

4、通过调整主稳定剂与辅助热稳定剂的用量，进行了钙锌复合热稳定剂配方设计，对比不同配方对应产品的热稳定性能变化，优化配方，最终得到了热稳定性能与铅盐热稳定性能相当的高效钙锌复合热稳定剂。

参考文献

- [1] 汉斯·茨魏费尔, 塑料添加剂手册, 北京: 化学工业出版社, 2005, 280
- [2] 章文贡, 林美娟, 聚氯乙烯热稳定剂无毒化及其发展方向, 塑料助剂, 2002, (6): 8-14
- [3] 郑德, 李杰, 塑料助剂与配方设计技术, 北京: 化学工业出版社, 2002, 33-35
- [4] L.L.纳斯, 黄锐(译), 聚氯乙烯大全, 北京: 化学工业出版社, 1983
- [5] 聚氯乙烯加工手册, 北京: 中国轻工业出版社, 1992
- [6] D.E.Winkler, Mechanism of polyvinyl chloride degradation and stabilization, *Polymer Science*, 1959, 35: 3-16
- [7] Braun D., *Developments in Polymer Degradation-3*, Grassia N, ed., London: Applied Science Publishers, 1981, 135
- [8] Tpohi H, *European Polymer Journal*, 1975, 11(3): 277
- [9] 钟世云, 许乾慰, 王公善, 聚合物降解与稳定化, 北京: 化学工业出版社, 2002, 74
- [10] 郭少云, 徐僖, 在应力作用下聚氯乙烯降解的研究, *高分子材料科学与工程*, 1993, (6): 106-110
- [11] 王振华, 田美珠, 秦梅, PVC热稳定剂的现状及发展方向, *化学工程师*, 2006 (8): 15-17
- [12] Jennifer Markarian, *Advances in PVC heat and light stabilization*, *Plastics Additives and Compounding*, 2004, 6(5): 46-49
- [13] Arkis E, Balkose D, Thermal stabilisation of poly (vinyl chloride) by organotin compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(1): 46-51
- [14] 刘岭梅, PVC加工用热稳定剂概述, 聚氯乙烯, 2001, 2: 43
- [15] 王建军, 胡中文, 雷金林, PVC热稳定剂及国内发展现状, 塑料助剂, 2005, 5: 6
- [16] R. D. Dworkin, PVC stabilizers of the past, present and future, *Vinyl Technol*, 1989, 11(3): 15-21
- [17] Dieckmann D, Wegelin C, Antimony stabilizers: the current status, *Plast Compounds*, 1983, 6(5): 77-78
- [18] 徐社阳, 曹德榕, 陈鸣才, 有机锡热稳定剂国内外研究概述, *化学建材*, 2004, 6: 23
- [19] Long Qu, Weiquan Tian, Wangen Shu. Stabilization mechanism of antimony mercaptides in poly(vinyl chloride): ab initio theory studies, *Polymer degradation and stability*, 2002, 76: 185-189
- [20] 汪祖成, 蔡汝秀, 张华山, 稀土元素分析化学, 河南: 科学技术出版社, 2000, 1-3.
- [21] 刘庆丰, 严海彪, PVC无毒热稳定剂的研究和发展, 塑料助剂, 2005, (4): 3
- [22] 曾人泉, 塑料加工助剂, 北京: 中国物资出版社, 1997, 241-338
- [23] 林美娟, 章文贡, 王文, 高效钙锌复合热稳定剂的研究, *中国塑料*, 2005, 19 (2): 70-73
- [24] Ernesto Ureta, Mara Elena Cant, Zinc maleate and zinc anthranilate as thermal stabilizers for PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 9: 2603-2605
- [25] 赵劲松, 赵川, 复合金属皂热稳定剂对聚氯乙烯热稳定性的影响, 聚氯乙烯, 2006 (8):

22-32

- [26] Hirohisa Ikeda, Hiroyuki Goto, YHZOH Higaki, et.al, Synergetic Effect of Dimefized Pentaerythritol Esters with Synergetic Metal Soap on The Stabilization of Poly(vinyl chloride), *Journal of Applied Polymer Science*, 2001(79): 2029-2037
- [27] Gonzalez L J, Arellano M, Sanchez - Pena M J, et.al, Effect of steadation and stability, 2006, 91 (11): 2715 - 2722
- [28] Ikeda, Hirohisa, Ishikawa, etal, Dispersibility of Macromolecular Polyols as co-stabilizer in Poly(vinyl chloridel) and Their Stabilization Effect Combined with Synergetic Metal Soap, *Polymers and polymer composites*, 2003(11): 649-662
- [29] Ernesto Ureta, Maria Elena Cantu, Zinc Maleate and Zinc Anthranilate as Thermal Stabilizers for PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000(9): 2603-2605
- [30] Yan-Bin Liu, Wei-Qu Liu, Meng Hua Hou, Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007): 1565-1571
- [31] Long Fang, Yihu Song, Xiaonan Zhu, et a, Influence of lanthanum stearate as a co-stabilizer on stabilization efficiency of calcium/zinc stabilizers to polyvinyl chloride, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 845-850
- [32] 林美娟, 章文贡, 新型高效无毒的钙皂、锌皂热稳定剂的研究, *聚氯乙烯*, 2000 (1): 35-37
- [33] 唐赢, 胡卫华, 刘红军, 等, 大分子、高含锌(MHZn)热稳定剂的性能研究, *塑料助剂*, 2003(5): 25-27
- [34] N. A. Mohamed, M. W. Sabaa, E. H. Oraby, A. A. Yassin. Organic Thermal stabilizer for rigid poly(vinyl chloride)IV: N-Arylphthalimides, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76: 355-365
- [35] N. A. Mohamed, M. W. Sabaa, E. H. Oraby, A. A. Yassin, Organic Thermal stabilizer for rigid poly(vinyl chloride)II: Benzal Thiobarbituric acid and some of its derivatives, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 70:121-133
- [36] M T Benaniba, N Belhaneche, G Gelbard, Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 82: 245-249
- [37] 华幼卿, 秦倩, 段雪, 新型聚氯乙烯热稳定剂—水滑石的研究, *聚氯乙烯*, 2001 (6): 42-45
- [38] 许家友, 郭少云, 季戊四醇对 PVC/Ca/Zn 稳定体系的热稳定化机理, *高分子材料科学与工程*, 2005 (5): 148-151
- [39] 徐克勋, *精细有化工原料及中间体*, 北京化学工业出版社, 1993: 334
- [40] 晏苏学, 黄建国, β -二酮在 Ca/Zn 皂复合稳定剂中的应用, *塑料助剂*, 2006 (5): 16-19
- [41] Egbuchunam T O, Balkose D, Okieimen F E, Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels, *Polymer degradation and stability*, 2007, 92 (8): 1572 - 1582
- [42] Balkose D, Gokcel H I, Goktepe S E, Synergism of Ca/Zn soaps in poly (vinyl chloride) thermal stability, *European polymer journal*, 2001, 37 (6): 1191-1197
- [43] Sabaa M W, Mohamed R R, Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride): Part XIII: Eugenol (4-allyl-2-methoxy - phenol), *Polymer degradation and stability*, 2007, 92 (4): 587-595 .

- [44] 章文贡, 林美娟, 聚氯乙烯热稳定剂无毒化及其发展动向, 塑料助剂, 2006, 6 (36): 8-14
- [45] McNeill IC, Colew J, Memetea L, A study of the products of PVC thermal degradation, Polymer degradation and stability, 1995, 49(1): 181-191
- [46] Alagbeg A, Products of non-flaming combustion of poly-(vinylchloride), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1987, 12(3-4): 275-291
- [47] Nandini, Thermal decomposition of poly(vinylchloride), Journal of Polymer Science, 1994, 32(7): 1225-1237
- [48] Salovey, Bair H E, Degradation of poly (vinyl chloride), Journal of Applied Polymer Science, 1970, 14: 713-721
- [49] Hirschler, Effect of oxygen on the thermal decomposition of poly (vinylidene fluoride), European Polymer Journal, 1982, 18: 463-467.
- [50] G Matuschek, N. Milanov, A. Kettrup, Thermochim, Acta, 361 (2000), 777
- [51] H.M. Zhu, X.G Jiang, J.H. Yan. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 82 (2008): 1-9
- [52] 夏土清, 周达飞, 紫外可见光法分析增塑剂对 PVC 热降解的稳定作用, 聚氯乙烯, 1994, 5: 59-62
- [53] M. Beneš, N. Milanov, G Matuschek, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78 (2004): 621-630
- [54] 朱风, 赵阳, 聚氯乙烯树脂热稳定性测试方法的探索, 上海氯碱化工, 2003 (4): 26-28
- [55] V.H. Ponce-Ibarra, R. Benavides, G Cadenas-Pliego, Thermal degradation of PVC synthesized with a titanocene catalyst II. Complementary isothermal results, Polymer Degradation and Stability, 92 (2007): 1133-1140
- [56] 王桂花, 优化聚氯乙烯树脂中弱结构与热氧光氧稳定性的研究, [硕士论文], 北京化工大学, 2000
- [57] 李明, 水滑石/钙锌复合热稳定剂的制备及应用研究, [硕士论文], 湖北工业大学, 2008
- [58] R. Benavides, M. Edge, N. S. Allen, The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride). I. Influence of pre-heating on melt complexation, Polymer Degradation and Stability, 44 (1994): 375-378
- [59] H. I. Gokcel, D. Balkose, U. Kokturk, Effect of mixed metal stearates on thermal stability of rigid PVC, European Polymer Journal 35 (1999): 1501-1508
- [60] Ayres, G, J. Polym. Sci., Macrom. Rev., 8 (1974): 1-49
- [61] Frye, A. H, & Horst, R. W., J. Polym. Sci., 40 (1959): 419
- [62] Bela I, Thermal stability and stabilization mechanism of PVC (ACS, Chicago Meeting), Polym. Preprints, 34(2) : 421-427
- [63] Onozuka, M., J. Polym. Sci., Part A-1, 5 (1967) : 229
- [64] Benavides R, Edge M, Allen N S, Polymer Degradation and Stability, 44 (1994): 375
- [65] R. Benavides, M. Edge, N. S. Allen, The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride): II. Influence of pre-heating on induction times and carbonyl formation, Polymer Degradation and Stability, 49 (1995): 205-211

- [66] 吕杰斌, 水滑石填充聚氯乙烯材料的制备及其性能研究, [硕士论文], 北京化工大学, 2001
- [67] V.H. Ponce-Ibarra, R. Benavides*, G Cadenas-Pliego, Thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized with a titanocene catalyst, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006): 499-503
- [68] 宋诗文, 多元醇辅助热稳定剂及其钙锌复合体系的研究, [硕士论文], 中国海洋大学, 2003
- [69] Tran Van Hoang, A. Guyot, The role of polyols as secondary stabilisers for poly(vinyl chlorides), *Polymer Degradation and Stability*, 12(1985): 29-41
- [70] Johan Steenwijk, Rik Langerock, Daan S. van Es, Long-term heat stabilisation by (natural) polyols in heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006): 52-59
- [71] Johan Steenwijk, Daan S. van Es, Jacco van Haveren, The effect of (natural) polyols on the initial colour of heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 91(2006): 2233-2240
- [72] Gachter, Muller, *Plastics Additives*, 3rd ed. Hanser, New York, 1990 Chap. 4
- [73] Levai G, Ocskaand G, Nyitrai Z, *Polymer Degradation and Stability*, 1992, 35: 261
- [74] 吴旅良, 杨基良, 张顺华, 等, 改性水滑石在钙锌复合稳定剂中的应用研究, *塑料助剂*, 2007 (6): 29-36
- [75] Yan-Jun Lin, Dian-Qing Li, David G Evans, Xue Duan, Modulating effect of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin, *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2005): 286-293
- [76] 孟兆会, 刘颖, 吴大鸣, 等, 纳米水滑石复合稳定剂对 UPVC 热稳定性的影响, *塑料*, 2006, 2: 6-10
- [77] 华幼卿, 秦倩, 层状双羟基氢氧化物的结构表征及对 PVC 的热稳定作用, *高分子材料科学与工程*, 2003 (5): 172-178
- [78] 冯春瑶, 矫庆泽, 李蕾, 等, 双(羟基)金属复合氧化物的表面改性, *应用化学*, 2001 (2): 140-142
- [79] 杨文虎, 刘斌, 马占峰, 等, 水滑石的表面改性研究, *化学工业与工程*, 2004 (9): 331-333
- [80] 高利达, 吴大鸣, 刘颖, 等, 纳米水滑石 (LDH) 的有机化改性及其在高聚物中的分散, *塑料工业*, 2005, 33 (8): 54
- [81] 晏苏学, 黄建国, β -二酮在钙/锌皂复合稳定剂中的应用. *塑料助剂*, 2006 (5): 16-19
- [82] 唐新根, 张晓春, 乐长高, β -二酮新型辅助稳定剂的合成与应用, *合成材料老化与应用*, 1996(3): 12-16
- [83] 连晨舟, 吕子安, 徐旭常, 典型毒害气体的 FTIR 吸收光谱分析, *中国环境监测*, 2004(2): 17-20

致 谢

首先感谢我的导师刘光焯教授和指导老师李荣勋老师给予我的指导，特别是李荣勋老师在课题研究上的热心指导与无私帮助，李荣勋老师渊博的知识、严谨的作风和干练的风格，一直是我学习的榜样。

感谢实验室李荣勋老师、刘丽老师、陈冬梅老师、李超勤老师、李少香老师等人对我在工作及生活上的帮助。

感谢同实验室鞠孜锐、关迎东、邹晓燕、冯杰、王韵然、杨有才、王永刚等同学，与他们度过了在学校的美好时光。

最后，感谢我的家人三年来对我的支持，他们对我的殷切期望是我不断进步的动力。

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] 梁坤, 李荣勋, 刘光焯, Ca/Zn 复合热稳定剂的作用机理与研究进展, 塑料科技, 2009 (8): 76-79.
- [2] 梁坤, 李荣勋, 刘光焯, PVC 热稳定性能评价方法的研究, 塑料科技, 2009 (9): 29-33.
- [3] 李荣勋, 梁坤, 杨有财, 刘光焯, CaSt₂ 和 ZnSt₂ 对硬质 PVC 热稳定作用的 TGA 热分析研究, 聚氯乙烯, 2010 (1): 28-33.
- [4] 李荣勋, 梁坤, 关迎东等, TG-FTIR 分析技术在 PVC 热降解过程研究中的应用, 塑料科技, 2010 (7) .

声 明

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

本人签名：梁坤 日期：2010年6月11日

关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解青岛科技大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为青岛科技大学。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

本学位论文属于：

保密 ，在 年解密后适用于本声明。

不保密 。

（请在以上方框内打“√”）

本人签名：梁坤 日期：2010年6月11日
导师签名：刘光辉 日期：2010年6月11日