

特约稿

环保型二聚酸稀土 PVC 热稳定剂的研究

范文秀,朱芳坤,金雪亮,郭 亮

(河南科技学院,河南 新乡 453003)

摘 要:采用复分解法制备了二聚酸镧,并通过红外光谱检测证明了其结构;采用刚果红试纸法研究了二聚酸镧的热稳定作用及变色情况;并与其他热稳定剂二聚酸钙、二聚酸锌、硬脂酸镧、硬脂酸钙、硬脂酸锌进行了比较.结果表明二聚酸镧属于长期型热稳定剂,具有良好的热稳定作用,且无毒环保.二聚酸镧与其他热稳定剂具有广泛的协同作用,二聚酸镧与硬脂酸锌并用可有效改善其抑制 PVC 初期着色的效能.

关 键 词:二聚酸镧;聚氯乙烯;热稳定剂;热稳定性

中图分类号:TQ320.4

文献标识码:A

文章编号:1673-1670(2010)02-0086-03

聚氯乙烯(PVC)是世界五大通用塑料之一,在我国是仅次于聚乙烯的第二大塑料品种.聚氯乙烯是优缺点都十分明显的聚合物材料,其中热稳定性差是聚氯乙烯的突出缺点,在温度超过100℃时有脱HCl、材料变色等现象产生.为了保证PVC的稳定性,常常需要加入某种热稳定剂^[1],有机锡类、金属皂类、铅盐类等.由于大部分PVC热稳定剂都具有较高的毒性,致使PVC在食品、医药、包装等方面的应用受到了一定程度的限制^[2].因此开发无毒、高效的PVC热稳定剂就成了人们研究的热点之一.稀土PVC热稳定剂是一种新颖无毒的稳定体系,它的研究与开发已逐渐引起重视.稀土化合物在PVC加工中表现出的优越性能,显示出稀土在PVC工业中应用的广阔前景^[3].

稀土热稳定剂目前获得广泛应用的是硬脂酸稀土,但由于硬脂酸稀土与PVC的相容性较差,所以难以在PVC加工中得以广泛应用.近年来人们对稀土热稳定剂的研究侧重于2个方面,一是添加助剂以提高硬脂酸稀土PVC的相容性与热稳定性;二是合成带有特殊基团以利于提高与PVC相容性的新产品.笔者在大量试验的基础上,制备了热稳定剂二聚酸镧,并进行了其结构测定和稳定性能分析以及与其他稳定剂的协同作用研究.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 仪器

FTS-40 红外光谱仪、电热鼓风干燥箱、接触调压器、真空抽滤机、电子天平、电动搅拌器、油浴锅、研钵.

1.1.2 试剂

PVC 树脂, PVC-SG5(中国新乡树脂厂生产);二聚酸、硬脂酸、氧化镧、硝酸、无水乙醇、氢氧化钠、甘油.

1.2 二聚酸镧的合成

称取 32.6 g 的 La_2O_3 样品溶于稀硝酸中,然后加热至反应完全后定容到 250 mL,即得到 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液.

取一定量的 NaOH 置于烧杯中,加入乙醇水混合溶剂(3:1),向其中加入一定量的二聚酸,在 50℃下搅拌均匀得到澄清溶液,酸碱度调节为 pH9,然后逐滴加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,充分搅拌数分钟至反应完全,静置后过滤,在电热鼓风干燥箱中烘干备用.

1.3 热稳定剂性能测试方法

目前,国内外评价 PVC 热稳定剂的方法是通

过测试添加了热稳定剂的粉状 PVC 或硬质 PVC 的性能,而无论采用粉状或硬质 PVC 制样来测试或评价其稳定性,其结论是一致的. 本实验使用粉状 PVC 并根据 GB8815-88 使用刚果红法测定稳定剂的稳定性和变色性能.

1.3.1 稳定性测试方法

在试管中放入于研钵中研磨均匀的2.5 g PVC 树脂粉末和0.1 g热稳定剂的混合物,将试管浸入 180 ± 1 °C 的油浴中,使样品的表面与油面在同一水平面上. 用润湿的红色刚果红试纸放在样品上方 2 cm处,这样的距离可以使其避免高温的影响. PVC 在高温下脱出的 HCl 将会使试纸变色,以试纸变蓝的时间表示稳定剂的热稳定性.

1.3.2 变色性能测试

参照 ASTM2115-67 的方法,为了快速测定 PVC 的变色性能,将刚果红法进行了改进,用于测定只添加了热稳定剂的 PVC 的变色性能,该方法是将2.5 g PVC 树脂粉末和0.1 g热稳定剂的混合物于研钵中研磨均匀后置于小试管中,浸没于 180 ± 1 °C 的油浴中,每隔一定时间取样,观察试管中 PVC 的变色情况,该方法可以用来比较不同热稳定剂作用下 PVC 的变色性能,以便在实验室快

速筛选出性能优良的 PVC 热稳定剂.

2 结果与讨论

2.1 二聚酸镧的红外光谱

对合成物质的鉴定,比较简捷有效的方法是红外光谱,聚合物的红外光谱可以给出立构规整度、结晶度、空间排列和聚合物链的分支等多方面的信息,采用 FTS-40 红外光谱仪测定了二聚酸镧的红外光谱,二聚酸镧的红外光谱见图 1.

羧酸由于强的氢键作用,使它的 $C=O$ 伸缩振动吸收峰出现在 1710 cm^{-1} 附近,而离子化的羧基负离子中,由于出现 2 个 $C \equiv O$ (共轭 π 键)使 $C=O$ 双键性降低较大,因此看不到典型的羧酸 $C=O$ 伸缩振动吸收. 取而代之的是 $1610 \sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 和 $1420 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的 2 个吸收峰,这 2 个吸收峰是鉴别羧酸盐的主要依据^[4]. 图 1 中 $3000 \sim 2720\text{ cm}^{-1}$ 为 $C-H$ 键的伸缩振动, $1100 \sim 710\text{ cm}^{-1}$ 处为 $La-O$ 键的振动. 经检测,溶液中只有镧离子. 红外光谱分析表明,产物中看不到典型的羧酸 $C=O$ 在 1710 cm^{-1} 附近伸缩振动吸收,产物已经完全转化为二聚酸镧.

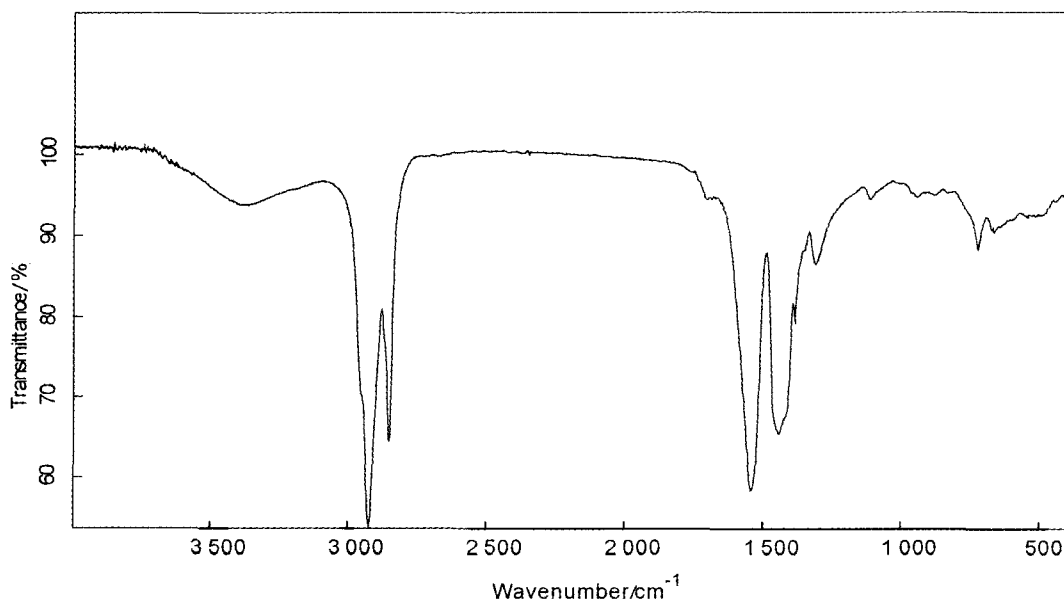


图 1 二聚酸镧红外光谱图

2.2 二聚酸镧与其他热稳定剂的性能比较

按照 1.3 的性能测试方法,测定了二聚酸镧的热稳定性,同时用该方法测定了硬脂酸镧、二聚酸钙、硬脂酸钙、二聚酸锌、硬脂酸锌的稳定性.

能并进行了对比. 测定结果见表 1.

将表 1 所得数据与文献[5-6]报道的按 ASTM2115-67 的方法测得的硬脂酸镧、二聚酸钙、硬脂酸钙、二聚酸锌、硬脂酸锌数据比较,尽管按

照不同方法所测得的粉状 PVC 与 PVC 薄片在一定降解时间内的颜色有较大差别,但利用 1.3 的性能测试方法仍然能够定性比较不同稳定剂的稳

定性性能,所得到的结论也基本相同.利用这种测定方法可以在实验室快速筛选出性能优良的热稳定剂,然后再进行进一步试验.

表 1 二聚酸镧和其他热稳定剂的稳定性能比较

稳定剂	稳定时间 /min	变色情况						
		0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	40 min	60 min
二聚酸镧	40	白色	浅红	浅黄	黄色	棕黄	棕黄	棕色
硬脂酸镧	32	白色	浅红	浅红	浅黄	浅橙	橙色	棕色
二聚酸锌	26	白色	浅红	浅橙	橙色	棕色	棕黑	棕黑
硬脂酸锌	9	白色	白色	黑色	黑色	黑色	黑色	黑色
二聚酸钙	39	白色	浅红	浅黄	浅黄	棕黄	棕色	棕色
硬脂酸钙	29	白色	浅红	浅黄	橙色	棕色	棕黄	棕色

从表 1 中可以看出,二聚酸盐的稳定时间较对应硬脂酸盐长,可能是由于二聚酸盐的分子结构中含有双键,提高了其与 PVC 的相容性.二聚酸镧和硬脂酸镧稳定的 PVC 具有相似的初期色相,二聚酸镧抑制 PVC 的着色性能比二聚酸钙、二聚酸锌、硬脂酸钙要差些,但中、长期热稳定性不同,二聚酸镧的变色速率与其他热稳定剂存在明显差异,说明二聚酸镧具有长期型热稳定特性.

2.3 二聚酸镧与其他稳定剂的协同作用

研究了二聚酸镧与其他热稳定剂的协同作用

情况,测定了二聚酸镧与二聚酸钙、二聚酸锌、硬脂酸镧、硬脂酸钙、硬脂酸锌组成的双组分体系的热稳定性能,测定结果见表 2.

由表 2 可以看出二聚酸镧与硬脂酸锌复合体系抑制 PVC 初期着色性能较好,通过二聚酸镧并用硬脂酸锌可使二聚酸镧初期着色问题得到解决,二聚酸镧与二聚酸锌复合体系的稳定时间较长,该体系不会产生“锌烧”.二聚酸镧与硬脂酸钙和二聚酸镧与二聚酸钙稳定体系的初期色相基本相同,长期稳定作用相差不大.

表 2 二聚酸镧与其他稳定剂的协同作用

稳定剂	稳定时间 /min	变色情况						
		0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	40 min	60 min
二聚酸镧 + 硬脂酸锌	38	白色	白色	微黄	微黄	黄色	棕黄	棕色
二聚酸镧 + 硬脂酸钙	39	白色	微黄	浅黄	黄色	棕黄	橙色	棕色
二聚酸镧 + 二聚酸锌	42	白色	微黄	黄色	棕黄	棕色	棕色	棕黑
二聚酸镧 + 二聚酸钙	41	白色	微黄	浅黄	黄色	橙色	橙色	棕色

热稳定剂的配比为 7:3

3 结论

1) 刚果红试纸法不但能够测定热稳定剂的稳定时间,还能够比较在不同稳定剂作用下 PVC 的变色性能,以便快速筛选出性能优良的热稳定剂.

2) 二聚酸镧是一种新型高效无毒热稳定剂,其热稳定作用和硬脂酸镧相似,属于长期型热稳定剂.

3) 二聚酸镧与硬脂酸锌并用稳定的 PVC 具有良好的初期色相和长期的热稳定作用,二聚酸镧与二聚酸锌体系具有长期的热稳定作用,不会产生“锌烧”.

4) 相对于硬脂酸镧,由于二聚酸镧分子中含有双键,使得其与 PVC 的相容性增加,从而提高了

其稳定性能,属于高效无毒的环保型热稳定剂,渴望在 PVC 生产中得以推广应用.

参考文献:

- [1] 周大纲,谢鸽成.塑料老化与防老化技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998:141.
- [2] 石巍,张军.聚氯乙烯的紫外光降解机理及影响因素[J].合成树脂及塑料,2006,23(4):80-84.
- [3] 范文秀,陈刚,宛寿康,等.稀土对 PVC 热稳定机理的光谱研究[J].光谱学与光谱分析,1999,19(6):772-775.

(下转第 106 页)

- Transactions on Evolutionary Computation, 1997, 1(1).
- [2] Dorigo M, Maniezzo V. Parallel Genetic Algorithms: Introduction and Overview of Current Research[M]//Stender J. Parallel Genetic Algorithms: Theory & Applications. Amsterdam: IOS Press, 1993: 5-42.
- [3] 张流洋, 张黎明, 陈春雷, 等. 蚁群算法的改进及其在 TSP 问题中的应用[J]. 湖南工程学院学报: 自然科学版, 2007, 17(3): 5-8.
- [4] Dorigo M, Maniezzo V, Colomi A. The Ant System: Optimization by A Colony of Cooperation Agents[J]. IEEE Transactions on SMC, 1996, 26(1): 28-41.
- [5] 张军英, 敖磊, 贾江涛, 等. 求解 TSP 问题的改进蚁群算法[J]. 西安电子科技大学学报, 2005, 32(5): 681-685.
- [6] Stutzle T, Hoos H H. MAX-MIN Ant System[J]. Journal of Future Generation Computer Systems, 2000, 16(8): 889-914.
- [7] Dorigo M, Caro G D. The Ant Colony Optimization Meta-heuristic: New Ideas in Optimization[M]. Columbus: the McGraw-Hill Companies, 1999.
- [8] 李金汉, 杜德生. 一种改进蚁群算法的仿真研究[J]. 自动化技术与应用, 2008, 27(2): 58-60.
- [9] 江维, 沈斌, 胡中功. 微粒群算法参数的理论分析[J]. 化工自动化及仪表, 2009, 36(4): 38-40.
- [10] 刘国志. 标准的微粒群优化算法的收敛性分析[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(19): 5684-5686.
- [11] 梁明, 徐守江. 微粒群与蚂蚁融合的机器人路径规划新算法[J]. 计算机工程与应用, 2009, 45(6): 43-45.

The Improvement of Ant Colony Algorithm Based on Particle Swarm Optimization Algorithm and Its Simulation on CTSP

LI Bo¹, ZHANG Liu-yang¹, ZHANG Li-ming²

(1. Pingdingshan University, Pingdingshan, Henan 467000, China;

2. Zhengzhou Trade and Industry School, Zhengzhou, Henan 450007, China)

Abstract: To overcome the standard ant colony algorithm which is easy to fall into local peak so as to lead to the deficiency of the premature stagnation, drawing on the excellent thinking of particle swarm algorithm, this paper advances the variable parameters of the city selective strategy and the improvement strategy of updating means of the pheromone, based on particle swarm optimization algorithm, which has been used in the simulation test for China's traveling salesman problems (CTSP). The result shows that the improved algorithm can fasten the convergence speed, save the search time, and overcome the precocity and stagnation.

Key words: ant colony algorithm; particle swarm optimization algorithm; pheromone

(上接第 88 页)

- [4] 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定[M]. 北京: 北京大学出版社, 1993: 145-146.
- [5] 刘艳斌, 刘伟区, 石磊. 环保型二聚酸钙锌 PVC 热稳定剂的研制[J]. 化学建材, 2006, 22(4): 10-12.
- [6] 吴茂英. 硬脂酸稀土对 PVC 塑料的热稳定作用及其递变规律和机理[J]. 稀土, 2007, 28(3): 9-13.

Study on Rare-Earth Dimer Acid

Thermal Stabilizer of Environment-friend for PVC

FAN Wen-xiu, ZHU Fang-kun, JIN Xue-liang, GUO Liang

(Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, China)

Abstract: Lanthanum dimer acid thermal stabilizer was prepared by double decomposition reaction, and its structures were identified by IR. Its effects on thermal stability of PVC were tested by way of Congo Red Method. The stability of lanthanum dimer acid was compared with calcium dimmer acid, zinc dimmer acid, lanthanum stearate, calcium stearate and zinc stearate. Testing results showed that lanthanum dimer acid was the long-term-type thermal stabilizer and had excellent stability. The extensive synergetic effect existed between lanthanum dimer acid and the other thermal stabilizer. Its efficiencies in inhibiting the initial coloration of PVC can be improved effectively by combining lanthanum dimer acid with zinc stearate. And it is expected to be widely used in PVC processing.

Key words: lanthanum dimer acid; PVC; thermal stabilizer; thermal stability