

科技论坛

PVC 钙锌热稳定剂的性能分析与研究

吴明伦 高志文

(金信化工(深圳)有限公司 518100)

摘要: PVC 热稳定剂在 PVC 树脂加工成型中能够起到关键性的作用, PVC 热稳定剂的性能直接决定了制品的质量,同时也关系到产品成本和使用寿命。目前,国内 PVC 热稳定剂中常用的是硬脂酸钙锌,钙锌复合稳定剂因具有无毒、不挥发、无臭等特点而受到人们的青睐。基于以上认识,本文从 PVC 热稳定剂的重要性出发,分析现阶段主要的 PVC 热稳定剂以及钙锌热稳定剂的优势,并结合钙锌热稳定剂的组成与作用机制,分析 PVC 钙锌热稳定剂的性能,希望该研究能够为 PVC 钙锌热稳定剂的应用与研究提供一定的思路。

关键词: 钙锌热稳定剂;作用机理;性能

1. PVC 热稳定剂的重要性

聚氯乙烯(PVC)是一种广泛应用的热塑性塑料,具有优异的物理和化学性能。然而,在 PVC 加工过程中,由于热分解和脱氢氯化反应的发生,会导致聚合物降解,从而影响产品的性能和使用寿命。为了提高 PVC 的热稳定性,确保其在加工过程中和使用过程中的性能稳定,需要添加热稳定剂^[1]。热稳定剂通过与 PVC 中的氯原子、羟基等活性基团发生化学反应,抑制 PVC 在加工过程中的热降解反应,从而提高 PVC 的热稳定性,保证其在高温条件下的加工和使用。PVC 材料具有很强的可塑性,能够加工成各种各样的形状,在很多领域中得到了广泛应用,但是随着时间的推移,PVC 材料会出现老化现象。PVC 材料在使用过程中,经常会出现老化现象,这不仅会影响到材料的外观以及使用性能,还会缩短材料的使用寿命。为了避免 PVC 材料出现老化现象,可以选择在 PVC 材料中加入热稳定剂来进行防护。热稳定剂可以抑制 PVC 材料的自然老化现象,从而延长其使用寿命。在使用过程中,热稳定剂能够与 PVC 反应产生新物质,这些物质能够与 PVC 分子链中的氧发生反应,从而避免了 PVC 在使用过程中出现老化现象。此外,热稳定剂可以提高 PVC 的熔体流动性,降低加工温度,减少加工过程中的剪切应力,从而改善 PVC 的加工性能,减少加工过程中的能耗和废品产生。

2. 现阶段主要的 PVC 热稳定剂

目前,常用的 PVC 热稳定剂主要有四种:无机钙锌类(硬脂酸钙、硬脂酸锌),有机锡类(有机锡化合物、有机锡复配物、有机锡酸盐),有机磷酸酯类(有机磷酸酯、有机磷酸盐),无机钙锌复合稳定剂(碳酸钙、磷酸氢钙、硫酸钙)。无机钙锌类稳定剂使用较多,主要是以硬脂酸钙为主,其中硬脂酸锌也被称为复合型硬脂酸锌,硬脂酸含量在 70%以上。无机钙锌稳定剂是由硬脂酸钙、硬脂酸锌或二者的混合物组成的。

有机锡类(有机锡复配物)稳定剂是一种新型的复合型稳定剂,其作用机理是通过抑制热降解和脱卤来发挥作用。由于锡离子与 PVC 分子中的氯离子结合形成不饱和化合物,从而降低了热稳定性。另外,锡与 PVC 分子中的羟基结合形成络合物而不会产生沉淀或聚集;另外,在硫化时促进脱氢反应。其优点是用量少、抗氧化性好、稳定性好。

有机磷酸酯类热稳定剂具有良好的抗氧化性能,可以有效地减缓聚合物材料在加工过程中和使用过程中的热氧化降解。通过捕获自由基和中和过氧化物,阻止聚合物链的断裂和交联。

无机钙锌复合稳定剂中,由于硬脂酸钙和硬脂酸锌对 PVC 的稳定性作用最大,但其耐迁移性能差^[2]。因此,人们又开发了一种新型的复合稳定剂——无机钙锌复合稳定剂。无机钙锌复合稳定剂是由硬脂酸钙、硬脂酸锌和有机锡类稳定剂组成的。

其中硬脂酸钙与 PVC 分子中的氯离子结合形成不饱和化合物,使 PVC 的热稳定性大大提高;硬脂酸锌还与 PVC 分子中的羟基结合形成络合物而不会产生沉淀或聚集。

3. 钙锌热稳定剂的优势

钙锌热稳定剂不含铅、镉等有毒元素,符合环保法规要求,适用于食品接触材料、水处理管道、医疗器械等高要求场景^[3]。与常规的热稳定剂相比,钙锌热稳定剂具有更强的热稳定性,能够抑制 PVC 在加工过程中的降解和脱氢氯化反应,确保 PVC 制品的性能和使用寿命。在使用过程中由于钙锌热稳定剂与 PVC 树脂和其他添加剂具有良好的相容性,不会影响制品的力学性能和外观质量。此外,钙锌热稳定剂可以提高 PVC 的熔体流动性,降低加工温度,减少加工过程中的剪切应力,从而改善 PVC 的加工性能。

4. 钙锌热稳定剂的组成与作用机制

钙锌热稳定剂是一种以钙(Ca)和锌(Zn)为主要活性成分的热稳定剂,通常是多组分的复合物,用于聚氯乙烯(PVC)加工过程中。钙锌热稳定剂的组成一般包括基本稳定剂、助稳定剂、润滑剂、分散剂等^[4]。这些组分协同作用,提高 PVC 的热稳定性和加工性能。基本稳定剂主要包括无机钙盐(如硬脂酸钙)和无机锌盐(如硬脂酸锌)。基本稳定剂与 PVC 中的氯离子和羟基反应,抑制 PVC 的热降解反应,提高其热稳定性;助稳定剂主要包括有机磷酸酯、金属皂等。助稳定剂与基本稳定剂协同作用,进一步提高 PVC 的热稳定性。助稳定剂还具有良好的抗氧化性能,能够抵抗自由基的攻击,延长 PVC 制品的使用寿命;润滑剂主要包括内润滑剂(如硬脂醇、聚乙二醇)和外润滑剂(如石蜡、硬脂酸)。润滑剂能够改善 PVC 熔体的流动性,降低加工过程中的摩擦和剪切应力,提高 PVC 制品的表面光洁度;分散剂主要包括聚醋酸乙烯(PVA)、聚丙烯酸钠等。分散剂能够促使钙锌热稳定剂在 PVC 体系中均匀分散,提高热稳定性和加工性能。

在聚氯乙烯加工过程中,钙锌热稳定剂的作用机制主要表现在以下几个方面:(1)捕捉氯离子:在 PVC 加工过程中,由于热分解作用,PVC 分子链上的氯原子可能脱离形成氯离子。钙锌热稳定剂中的钙离子和锌离子能与这些氯离子结合,形成稳定的钙盐和锌盐,从而减缓 PVC 分子链的破坏,提高热稳定性。(2)吸附活性氢: PVC 在加工过程中可能产生活性氢,这些活性氢与氯离子结合生成氢氯酸,进一步导致 PVC 的降解。钙锌热稳定剂中的钙离子和锌离子能与活性氢结合,抑制氢氯酸的生成,降低 PVC 降解速度。(3)抗氧化作用:钙锌热稳定剂具有一定的抗氧化作用,可以阻止 PVC 在加工过程中受到氧气的氧化,减缓氧化降解反应,提高 PVC 制品的耐热老化性能。

(4)配合协同效应:钙锌热稳定剂通常是由多种助剂组成的复

合体系,如润滑剂、抗氧化剂、光稳定剂等。这些助剂之间具有协同效应,共同提高 PVC 的热稳定性和综合性能。

5. PVC 钙锌热稳定剂的性能

5.1 热稳定性

钙锌稳定剂的热稳定性是决定其使用效果的关键因素之一。根据国内聚氯乙烯生产企业的生产经验,一般钙锌复合稳定剂的热稳定性能满足 PVC 树脂的热稳定要求,但由于不同厂家所生产的钙锌稳定剂化学成分不同,因而热稳定性也不相同,而且还与其存放和使用过程中的温度控制有关^[5]。一般来说,钙锌复合稳定剂在长期存放时会发生水解反应,因此其热稳定性会随着存放时间的延长而降低;另一方面,当钙锌复合稳定剂中添加了不同数量的无机填料时,也会对其热稳定性产生一定的影响。由于无机填料中所含杂质成分不同,其与 PVC 树脂在高温下的作用效果也会有所不同。如在硬脂酸钙锌稳定剂中加入适量的硼砂和硫酸铝,可提高其热稳定性;在硬脂酸钙锌稳定剂中加入适量的氢氧化铝或氢氧化镁,可提高其热稳定性。此外,由于不同厂家所生产的钙锌复合稳定剂在使用过程中均会发生水解反应,因此可以通过研究不同水解程度时对钙锌稳定剂性能和生产成本的影响来评价钙锌复合稳定剂的热稳定性。

5.2 电绝缘性

钙锌稳定剂的电绝缘性能是指在一定条件下,钙锌稳定剂的介电强度与其相对分子质量之比^[7]。钙锌稳定剂电绝缘性与其相对分子质量成正比,也与其相对分子质量之比有关,通常钙锌稳定剂的相对分子质量越大,电绝缘性越好。对于硬脂酸钙锌来说,其电绝缘性主要取决于它的相对分子质量,越大,其电绝缘性越好。实验发现在一定范围内随着钙锌稳定剂的相对分子质量增加,钙锌稳定剂的电绝缘性也随之增加。然而,对于硬脂酸钙锌来说,由于其相对分子质量较小,因此其电绝缘性较差,尤其是在高温下。试验发现:当钙锌稳定剂的相对分子质量从 $100 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 增加到 $1000 \times 10^4 \sim 1500 \times 10^4$ 时,其电绝缘性变化不大;当钙锌稳定剂的相对分子质量从 1500×10^4 增加到 3000×10^4 时,电绝缘性变化不大。

5.3 机械性能

钙锌稳定剂的机械性能主要包括软化温度、热稳定性、压缩变形等。(1)软化温度:一般认为,钙锌稳定剂热稳定性随其用量的增加而提高^[8]。但由于钙锌稳定剂中含有大量的氯化锌,因而在一定范围内,用量越高,软化温度越低。因此,需要根据配方中的氯化锌含量来选择钙锌稳定剂的用量。如果氯化锌含量低,则需要提高稳定剂的用量。(2)热稳定性:钙锌稳定剂是一种热稳定性很高的稳定剂,它既可以作为主稳定剂用于 PVC 中,也可以作为辅助稳定剂与其它助剂共同使用。目前,较常用的为钙基复合热稳定剂钙锌复合稳定剂(如 $\text{CaCO}_3/\text{ZnCO}_3$)、硬脂酸钙锌(如 $\text{CaSO}_4/\text{ZnSO}_4$)和硬脂酸钙锌络合物(如 $\text{CaSO}_4/\text{ZnSO}_4+\text{CaCO}_3$)等。其用量一般为 3%~7%。(3)压缩变形:钙锌稳定剂可以降低 PVC 制品的表面张力,防止材料在拉伸过程中产生折叠现象,从而使材料具有较好的压缩变形能力。通过对某厂 PVC 树脂样品进行拉伸试验发现,当钙锌稳定剂用量为 3%~5%时,样品在拉伸过程中产生较大变形,说明当钙锌稳定剂用量过高时会使 PVC 材料产生较大变形,从而影响其使用性能。另外,随着钙锌稳定剂用量的增加,PVC 材料的拉伸强度也会增加。(4)耐冲击性:由于 PVC 树脂是一种脆性材料,因此在加工过程中极易发生脆裂,从而引起严重的制品变形。然而钙锌稳定剂具有较强的抗冲击性,当钙锌量为 3%~5%时就可满足 PVC 制品对机械性能的要求。

6. PVC 钙锌热稳定剂应用过程中需要关注的问题

钙锌稳定剂的存放和使用过程中必须保证在不超过规定的保质期内,不能发生反应而影响使用性能。如硬脂酸钙锌与氯化锌、磷酸酯等反应生成盐类,导致塑料中的锌含量过高,引起塑料变色,降低其使用性能;在实际生产过程中,钙锌复合稳定剂通常不会发生反应。(2)钙锌复合稳定剂在加工过程中极易引起起烧损,这与其水溶性和脂溶性有关。水溶性强的钙锌复合稳定剂在加工时会发生水解而导致分解产生 CO_2 气体;脂溶性强的钙锌复合稳定剂在加工过程中易引起粉尘污染,而且颗粒比较大,不容易清理。(3)钙锌稳定剂在加工过程中易挥发,如果保存不当或未完全挥发完即存放于塑料制品中,会导致塑料制品发白,降低其使用性能。(4)由于钙锌稳定剂具有较强的水溶性和脂溶性,其在加工过程中易被塑料制品吸收而溶解于塑料制品中,因此钙锌稳定剂要注意储存和使用过程中的温度控制,不宜存放于温度过高的环境。当加工温度较低时可以将钙锌稳定剂加热到 200°C 以上再使用。

需要注意的是钙锌复合稳定剂与目前应用最广泛的硬脂酸钙相比,其性能稍逊一筹。但目前市场上常用的硬脂酸钙对 PVC 树脂的热稳定效果都不理想,且价格较高,而钙锌复合稳定剂由于其价格相对较低且具有良好的热稳定性,所以得到了广泛应用。而且目前市场上钙锌复合稳定剂的品种也有很多,有普通硬脂酸钙、硬脂酸锌、铅锌复合稳定剂以及有机锌或有机锡复合稳定剂。但每种品种都有其自身的特点和局限性,因此在使用过程中必须根据具体情况来选择合适的稳定剂。另外,目前市面上已有大量的热稳定剂产品,很多厂家为了降低成本,经常使用回收料、回收油等非环保材料,这势必会影响到产品性能。因此在今后的研究中,应更多地关注其加工工艺以及使用效果。随着科学不断发展和进步,对 PVC 树脂热稳定剂也提出了更高的要求,需要研发出更加高效、低毒、低成本、并且具有良好加工性能和耐老化性能的热稳定剂。此外还应注意钙锌复合稳定剂与其他热稳定剂配合使用时的协同作用。相信随着研究工作不断深入,其性能必将得到更大幅度上的提高。

参考文献:

- [1]甘尧,刘玉飞,陈伟,何敏.热稳定剂在聚氯乙烯的应用研究进展[J].上海塑料,2022,50(05):16-23.DOI:10.16777/j.cnki.issn.1009-5993.2022.05.003.
- [2]郑建明,姚海燕,郑必颖,王海莉,雷瑛,李建光,王玉林.聚氯乙烯钙锌热稳定剂的辅助热稳定剂研究进展[J].浙江化工,2022,53(08):26-30.
- [3]李康礼,滕艳华,薛长国.PVC 热稳定剂的研究进展及发展趋势[J].聚氯乙烯,2022,50(06):1-4+14.
- [4]刘康,董学成,陈浩,张锋,冯威.聚氯乙烯热稳定剂的发展[J].中国氯碱,2022(04):11-14+23.
- [5]毛江洪.环保型热稳定剂的制备及其在 PVC 中的应用[J].当代化工研究,2021(01):79-80.
- [6]马彪,鲁淞彦,施燕琴,陈思,马猛,何荟文,王旭.PVC 有机热稳定剂研究进展[J].塑料助剂,2019(04):1-4+54.
- [7]侯天武,王洁雪,尹莉,杨连智,杨敏.PVC 热稳定剂性能的对比和研究[J].聚氯乙烯,2019,47(02):25-27.
- [8]张红梅,曹柳男,杨云翠.几种环保型热稳定剂在聚氯乙烯中的性能研究[J].橡塑技术与装备,2018,44(14):23-25.DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2018.14.004.

姓名:吴明伦,性别:男,出生年月日:1976.07.21,籍贯:四川,民族:小游戏,学历:本科,职称:高工,研究方向:化学稳定剂,工作单位:金信化工(深圳)有限公司