

铅盐热稳定剂对CPE脱氯化氢热降解性的影响

林珩,张军,张春芳,董奇

(南京工业大学材料科学与工程学院,江苏南京 210009)

摘要:采用刚果红法研究了铅盐热稳定剂对氯化聚乙烯(CPE)脱氯化氢热降解性的影响。结果表明,铅盐热稳定剂用量越大,CPE的脱氯化氢初始时间越长,脱氯化氢温度越高;采用二盐基亚磷酸铅的CPE脱氯化氢初始时间较长,采用二盐基亚磷酸铅和二盐基硬脂酸铅的CPE脱氯化氢温度较高;三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅和二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅的并用比为1:3时,CPE的脱氯化氢初始时间较长,脱氯化氢温度较高;三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅并用比为1:1和1:2时,CPE的脱氯化氢温度和脱氯化氢初始时间分别较高和较长。

关键词:氯化聚乙烯;铅盐热稳定剂;脱氯化氢;热降解性;刚果红法

中图分类号:TQ333.92;TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2003)07-0411-04

氯化聚乙烯(CPE)是通过乙烯无规氯化而制成的高分子材料。由于分子中既含有氯化的链段,又含有未氯化的链段,因此CPE既具有弹性,又具有塑性,主要用作橡胶制品的主体材料及橡塑材料的改性剂和添加剂。CPE在高温下易热降解并脱出氯化氢,故其热稳定性的研究受到重视^[1~5]。提高CPE热稳定性的方法主要是添加热稳定剂。

CPE的热稳定剂主要有铅盐、金属皂、有机锡、环氧化物、亚磷酸酯、多元醇和纯有机化合物等^[6]。其中,铅盐热稳定剂的热稳定性好^[7],常用的品种有三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅、二盐基硬脂酸铅及铅盐与润滑剂复配的复合热稳定剂等。本课题采用刚果红法研究了铅盐热稳定剂对CPE脱氯化氢热降解性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CPE,粉状,牌号CM135B和CM140B,山东潍坊亚星化工厂产品;牌号CM135A,山东潍坊亚星化工厂和山东威海金鸿化工有限公司产品。三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅和二盐基硬脂酸铅,工业品,南京金陵化工厂产品。刚果红试纸,

上海三爱思试剂有限公司产品。

1.2 主要仪器与设备

SK-160B型双辊筒塑炼机,上海橡胶机械厂产品;液体石蜡油浴器(可控升温速度),自制。

1.3 试样制备

(1)配方

CPE 100,铅盐热稳定剂 变品种、变用量。

(2)工艺

CPE与铅盐热稳定剂混合均匀后备用。塑炼机辊筒洗净并将辊温升至110~120℃后,将辊距调至最小,加入CPE和铅盐热稳定剂混合物,胶料包前辊。混炼过程中,逐渐放大辊距,且堆积胶全部通过辊筒间隙。当粉料不脱落即包辊胶料呈透明状后,薄通打三角包、枕头包各3次,调大辊距出片。将混炼胶剪成粒状,分成每份约1.8g,装入预先洗净并烘干的试管中(为避免胶料压得过紧,装料时振动要轻,试管中胶料高度为30mm左右较好)。将刚果红试纸放入试管中,使刚果红试纸下端距试样表面约40mm,并用橡胶塞塞住试管。

1.4 测试

(1)脱氯化氢温度

将装有胶料的试管浸入油浴池中,使试管中胶料的表面与油面齐平;升温,当油温升至60℃时,将升温速度控制为2℃·min⁻¹,继续升温,直到刚果红试纸下端呈蓝色,记录油温,此温

作者简介:林珩(1979-),男,江苏南京人,南京工业大学在读硕士研究生,从事高分子材料改性的研究。

度即为试样的脱氯化氢温度。

(2) 脱氯化氢初始时间

将油浴池中的油温控制为 $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$,将装有胶料的试管浸入油浴池中,使试管中胶料的表面与油面齐平,测定刚果红试纸下端呈现蓝色的时间,该时间即为CPE的脱氯化氢初始时间。

2 结果与讨论

2.1 不同形态和不同牌号的CPE脱氯化氢热降解性

试验得出,粉状CPE(商品原料)和粒状CPE(粉状CPE经塑炼机塑炼成片状后再剪成的粒料)的脱氯化氢初始时间分别为4和8 min。可以看出,粒状CPE的热稳定性明显优于粉状CPE(与文献[2]的结论一致)。这是由于粒状CPE较粉状CPE比表面积小、结构紧密的缘故。

不同牌号CPE的脱氯化氢热降解性见表1。从表1可以看出,CM135B的脱氯化氢温度最高、脱氯化氢初始时间最长,表明其热稳定性最好,这是由于CM135B残留的PF结晶结构少,氯分布均匀,不易脱出氯化氢的缘故^[5]。CM140B的脱氯化氢初始时间最短,原因是CM140B的氯含量高,脱出氯化氢的速度快^[3];另外可以推测,CM140B的氯化链段中 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 的结构较多,这是根据 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 结构比 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 结构更易脱出氯化氢得出的^[3]。不同厂家生产的CM135A脱氯化氢温度和脱氯化氢初始时间不同。

表1 不同牌号CPE的脱氯化氢温度和脱氯化氢初始时间

| CPE 牌号 | 脱氯化氢温度/ $^\circ\text{C}$ | 脱氯化氢初始时间/min |
|----------------------|--------------------------|--------------|
| CM135A ¹⁾ | 202 | 23 |
| CM135A ²⁾ | 190 | 49 |
| CM135B | 215 | 58 |
| CM140B | 198 | 15 |

注:三盐基硫酸铅用量为3份。1)山东潍坊亚星化工厂产品。2)山东威海金鸿化工有限公司产品。

2.2 铅盐热稳定剂对CPE脱氯化氢初始时间的影响

三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅和二盐基硬脂酸铅对CPE(牌号CM135B,下同)脱氯化氢初

始时间的影响如图1所示。从图1中可以看出,在热稳定剂用量小于3份时,各种热稳定剂抑制CPE脱出氯化氢的效果较差,CPE脱氯化氢初始时间不超过10 min;热稳定剂用量为3~4份时,三盐基硫酸铅使CPE的脱氯化氢初始时间长于二盐基亚磷酸铅和二盐基硬脂酸铅;热稳定剂用量超过4份后,三盐基硫酸铅使CPE的脱氯化氢初始时间延长趋势减缓,而二盐基亚磷酸铅和二盐基硬脂酸铅使CPE的脱氯化氢初始时间分别大幅度稳定和延长,这表明二盐基亚磷酸铅改善CPE脱出氯化氢热降解性的效果最为显著。

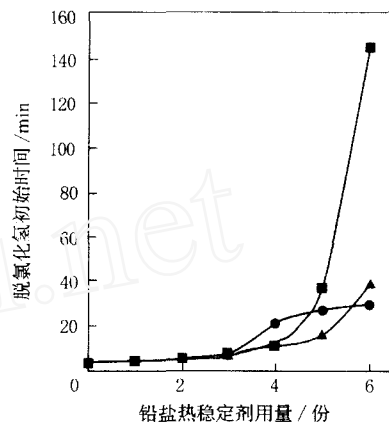


图1 铅盐热稳定剂对CPE脱氯化氢初始时间的影响

●—三盐基硫酸铅;■—二盐基亚磷酸铅;▲—二盐基硬脂酸铅。

2.3 铅盐热稳定剂并用体系对CPE脱氯化氢初始时间的影响

2.3.1 三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅并用体系

三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅并用体系对CPE脱氯化氢初始时间的影响如图2所示。从图2可以看出,热稳定剂用量小于2份时,各体系抑制CPE脱出氯化氢的效果差;热稳定剂的用量为2~5份时,并用比为1:1体系的CPE脱氯化氢初始时间最长;热稳定剂用量达到5份后,各体系尤其是并用比为1:2体系的CPE脱氯化氢初始时间显著延长。综合得出,热稳定剂用量不超过5份时,三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅的并用比为1:1较好;热稳定剂用量超过5份后,三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅并用比为1:2较好。

2.3.2 三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系

三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系对

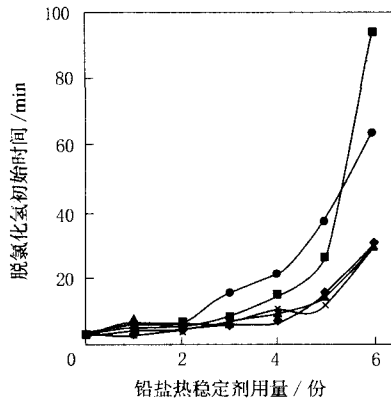


图 2 三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅并用比: ●—1:1; ■—1:2;
▲—2:1; ×—1:3; ◆—3:1。

CPE 脱氯化氢初始时间的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,热稳定剂用量为小于 4 份时,各体系 CPE 的脱氯化氢初始时间基本一致,均较短;热稳定剂用量 4~5 份时,并用比为 1:3 和 3:1,尤其是 1:3 体系的 CPE 脱氯化氢初始时间显著延长;热稳定剂用量达到 5 份后,各体系 CPE 的脱氯化氢初始时间延长幅度均大大提高。总的说来,三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系的最佳并用比为 1:3。

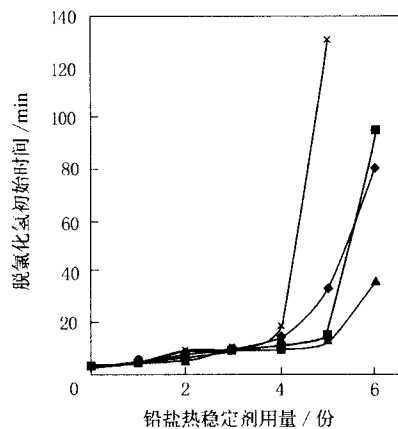


图 3 三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅并用比: ●—1:1; ■—1:2;
▲—2:1; ×—1:3; ◆—3:1。

2.3.3 二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系

二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出,热稳定剂用量小于 4 份时,各体系 CPE 的脱氯化氢初始时间差异较小,均较短;热稳定剂用量达到 4 份后,并用比为 1:3 和 3:1,尤其是 1:3 体系的 CPE 脱氯化氢初始时间显著延长;热稳定剂用量达到 5 份后,并用比为 1:2 和 2:1 体系的 CPE 脱氯化氢初始时间也显著延长。

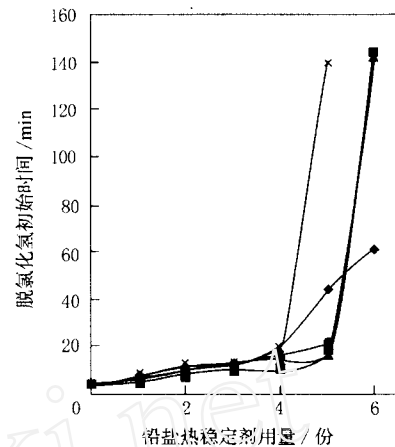


图 4 二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用比: ●—1:1; ■—1:2;
▲—2:1; ×—1:3; ◆—3:1。

比较图 2~4 可以得出,热稳定剂用量超过 4 份后,二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系,尤其是并用比为 1:3 的体系抑制 CPE 脱出氯化氢的效果较好。

2.4 铅盐热稳定剂及并用体系对 CPE 脱氯化氢温度的影响

铅盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢温度的影响如表 2 所示。从表 2 可以看出,加入铅盐热稳定剂后,CPE 的脱氯化氢温度明显提高,且铅盐热稳定剂用量越大,CPE 的脱氯化氢温度越高。铅盐热稳定剂单用时,二盐基亚磷酸铅和二盐基硬脂酸铅使 CPE 的脱氯化氢温度高于三盐基硫酸铅。铅盐热稳定剂配合使用时,从整体上看,三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅并用体系、三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系和二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系的最佳并用比分别为 1:1,1:3 和 1:3;热稳定剂用量相同时,并用比适当的二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅

表2 不同铅盐热稳定剂的CPE脱氯化氢温度

| 热稳定剂 | 热稳定剂用量/份 | | | | | | |
|-----------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 三盐基硫酸铅 | 142 | 148 | 160 | 168 | 191 | 204 | 206 |
| 二盐基亚磷酸铅 | 142 | 156 | 178 | 196 | 200 | 208 | 216 |
| 二盐基硬脂酸铅 | 142 | 162 | 174 | 190 | 202 | 212 | 218 |
| 三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅 | | | | | | | |
| 并用比 1:1 | 142 | 150 | 184 | 198 | 210 | 214 | 222 |
| 并用比 1:2 | 142 | 156 | 172 | 206 | 208 | 214 | 216 |
| 并用比 2:1 | 142 | 156 | 168 | 172 | 188 | 200 | 212 |
| 并用比 1:3 | 142 | 154 | 180 | 184 | 196 | 210 | 213 |
| 并用比 3:1 | 142 | 154 | 164 | 184 | 192 | 204 | 212 |
| 三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅 | | | | | | | |
| 并用比 1:1 | 150 | 150 | 176 | 192 | 190 | 208 | 218 |
| 并用比 1:2 | 142 | 150 | 176 | 180 | 190 | 212 | 216 |
| 并用比 2:1 | 142 | 144 | 166 | 194 | 198 | 206 | 220 |
| 并用比 1:3 | 142 | 160 | 188 | 194 | 210 | 218 | 220 |
| 并用比 3:1 | 142 | 150 | 160 | 190 | 204 | 212 | 206 |
| 二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅 | | | | | | | |
| 并用比 1:1 | 142 | 146 | 180 | 194 | 206 | 210 | 214 |
| 并用比 1:2 | 142 | 160 | 176 | 190 | 208 | 214 | 218 |
| 并用比 2:1 | 142 | 162 | 170 | 200 | 206 | 214 | 218 |
| 并用比 1:3 | 142 | 160 | 186 | 196 | 206 | 214 | 220 |
| 并用比 3:1 | 142 | 160 | 174 | 190 | 210 | 216 | 218 |

并用体系抑制CPE脱出氯化氢的效果较好。

(c)对于脱氯化氢温度,三盐基硫酸铅/二盐

基亚磷酸铅、三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅和二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系的最佳并用比为1:1,1:3和1:3。

3 结论

(1)粒状CPE的脱氯化氢初始时间明显长于粉状CPE。

(2)PE残留结晶度低的CPE(CM135B)脱氯化氢温度高和脱氯化氢初始时间长。

(3)三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅、二盐基硬脂酸铅用量小于4份时,CPE的脱氯化氢初始时间短;用量达到4份后,二盐基亚磷酸铅CPE的脱氯化氢初始时间显著延长。

(4)铅盐热稳定剂用量大于5份,并用比分别为1:2,1:3和1:3的三盐基硫酸铅/二盐基亚磷酸铅、三盐基硫酸铅/二盐基硬脂酸铅和二盐基亚磷酸铅/二盐基硬脂酸铅并用体系的CPE脱氯化氢初始时间较长。

(5)铅盐热稳定剂可以明显提高CPE的脱氯化氢温度。二盐基亚磷酸铅和二盐基硬脂酸铅使CPE脱氯化氢温度较三盐基硫酸铅高。

参考文献:

- [1] A A 顿佐夫, Г Я 洛佐维克, С П 诺维茨卡亚. 氯化聚合物[M]. 北京:化学工业出版社,1983.46-50.
- [2] Abu-Isa I A. Degradation of chlorinated polyethylene I. Effect of antimony oxide on the rate of dehydrochlorination[J]. J. Polym. Sci.,1972,10(3):881-894.
- [3] 邹从炎,何培新,张超灿,等. 固相法低度氯化聚乙烯结构与性能的研究[J]. 合成树脂及塑料,1993,10(4):15-20.
- [4] 邹从炎. 低度氯化聚乙烯脱氯化氢反应动力学研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版),1994,28(2):221-226.
- [5] 冯 莺,赵季若,赵玉前. 固相法氯化聚乙烯脱HCl热稳定性研究[J]. 弹性体,1996,6(1):22-26.
- [6] 吕世光. 塑料助剂手册[M]. 北京:轻工业出版社,1988.287-349.
- [7] 刘建平,方 廉,宋 霞. PVC热稳定剂的现状与发展[J]. 中国塑料,2001,15(1):15-18.

收稿日期:2003-01-13

启事 原定于2003年9月2~5日在青岛召开的第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会因故提前至2003年8月28~31日。请相互转告。

《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部