

文章编号: 1000-5013(2009)04-0412-05

# PVC 复合稀土热稳定体系加工与应用性能

张 星, 程 雷, 蔡伟龙, 郑玉婴

(福州大学 化学化工学院, 福建 福州 350002)

**摘要:** 研究不同稳定体系对聚氯乙烯(PVC)的加工流变行为、力学性能和维卡软化点的影响,通过对比,评价复合稀土稳定剂的综合性能。结果表明,复合稀土稳定体系具有良好的综合加工性能,大大改善 PVC 材料的力学性能。扫描电镜及红外光谱分析证实,稀土热稳定剂具有偶联增韧作用;热分析结果表明,PVC-HREC(稀土稳定剂)体系在氮气中的热降解反应较为简单,为一步反应,通过外推得到其起始降解温度和终止降解温度分别为 264.82、325.47。

**关键词:** 聚氯乙烯; 热稳定剂; 硬脂酸稀土; 流变性能; 偶联作用

**中图分类号:** TQ 325.306

**文献标识码:** A

聚氯乙烯(PVC)材料具有较高的性价比且应用广泛,尤其是硬质 PVC 具有优良的阻燃性和高强度,在化学建材方面的应用量迅速增加。目前,PVC 的加工过程仍以铅盐类稳定剂为主要稳定剂。随着国家相关政策的出台,有毒的铅盐类稳定剂已经失去市场优势。近年来,随着对稀土化合物研究的进一步加深,稀土热稳定剂也就应运而生<sup>[1-3]</sup>。无毒、高效、多功能稀土热稳定剂作为铅盐类稳定剂的替代品,越来越受到人们的青睐。稀土稳定剂对 PVC 的热稳定作用,为其工业应用提供基本的前提条件,但其实际应用价值和发展前景,还取决于它们相对于普通稳定剂对 PVC 配方体系的加工与应用性能。单一稀土热稳定剂的应用,往往难以满足 PVC 加工与应用性能的要求,复合化、多功能型稀土热稳定剂已是发展的趋势。基于此,本文通过不同稳定体系的对比,研究 PVC 不同配方体系的流变特性、材料的力学性能及形态结构。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(1) 试剂。PVC(SG5 型,福建省东南电化股份有限公司);复合铅盐 LH-800,有机锡 M-170,  $\text{CaCO}_3$ , 石蜡, 400 H,  $\text{TiO}_2$  等均由福建亚通新材料科技股份有限公司提供;稀土稳定剂 HREC(自制)<sup>[4-7]</sup>。

(2) 仪器。XSS-300 型转矩流变仪(上海科创橡塑机械有限公司);5 K-1608 型开放式炼塑机, XLB-350  $\times$  350  $\times$  2 型平板硫化机(上海轻工机械股份有限公司);LJ-1000 型拉力试验机(广东广州试验仪器厂);XWB-300A 型热变形维卡测定仪(河北承德试验机厂);JEOL-JSM-35CF 型扫描电镜(日本 JEOL 公司);Spectrum 2000 FT-IR 型傅里叶红外光谱仪, 2960-SD T-V3.0F 型 DSC-TGA 热分析系统(美国 PE 公司)。

### 1.2 试样配方及表征

(1) 管材配方。U-PVC 管材混料配方( $m$ ),如表 1 所示。

(2) 试样制备。稀土稳定剂(HREC)的制备方法参见文[4-7]。将 PVC 与助剂充分混合后,静置一定时间,在 180  $^{\circ}\text{C}$  下于双辊开炼机上辊压塑炼。然后,用平板硫化机模压成片,并根据国标制样备用。

收稿日期: 2008-09-09

通信作者: 郑玉婴(1959-),女,教授,主要从事高分子材料和助剂的研究。E-mail: yzyzheng@fzu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20772016);福建省科技计划重大专项(2007HZ0001-2);福建省自然科学基金计划资助项目(E0710010)

(3) 表征. 用转矩流变仪测试产品的流变性能;按照 GB 2917 - 1982 中的刚果红法,在 185 ℃ 下测试产品的热稳定性能;用 LJ-1000 型拉力试验机测得产品的拉伸强度及断裂伸长率;用热变形维卡测定仪测得产品的维卡软化温度. 用扫描电镜对产品的材料形态结构进行研究;用 DSC-TGA 热分析系统对其热解行为进行分析;采用傅里叶红外光谱探讨稀土稳定剂对  $\text{CaCO}_3$  偶联作用机理.

表 1 U-PVC 管材混料配方  
Tab. 1 Prescription of U-PVC pipe mixture

组分	给水管	排水管	组分	给水管	排水管	组分	给水管	排水管
PVC	100.00	100.00	热稳定剂	2.00	3.00	$\text{TiO}_2$	2.00	2.40
Hst	-	0.56	石蜡	0.13	0.56	400H	-	0.24
硬脂酸铅/硬脂酸钙	0.20	0.20	$\text{CaCO}_3$	2.00	28.00/35.00			

2 结果与讨论

2.1 PVC 混料的加工性能

PVC 的许多质量指标与树脂加工性能的优劣密切相关. 在模拟加工条件下研究 PVC 加工性能,分析 PVC 在熔融状态下扭矩的变化规律,从而为选择合理的加工设备的功率、评价功率消耗,以及确定加工条件提供依据. 流变曲线是全面评价 PVC 混料加工工艺配方的最有效手段<sup>[4]</sup>.

图 1 给出不同稳定体系 PVC 混料(按给水管配方)的熔融流变曲线. 最大扭矩是加工设备所需传动功率的度量,平衡扭矩是物料表观粘度的度量,决定设备生产时的功率消耗. 综合考核加工性能的好坏,还可通过计算熔融因数  $F$  来衡量.  $F$  值越大,加工性能越好.

由图 1 获得评价加工性能的参数,如表 2 所示. 表 2 中,  $T_a$ ,  $T_b$ ,  $T_s$  分别为最小扭矩、最大扭矩和平衡扭矩;  $t_p$ ,  $p$  分别为塑化时间和温度;  $t_s$  为热动力稳定时间,  $F$  为熔融因数;体系 1 ~ 3 分别是铅盐体系 (PVC-LH800)、稀土稳定体系 (PVC-HREC) 和有机锡体系 (PVC-M170).

由表 2 可知,铅盐体系所需转动功率最大,稀土稳定体系最小,有机锡体系介于两者之间. 从表 2 的结果还可知,有机锡体系的综合性能最好,稀土体系综合性能与有机锡体系相近,具有塑化时间短,扭矩适中,实际应用中流动性好,易塑化、成型等优点;而铅盐体系的加工性能最差.

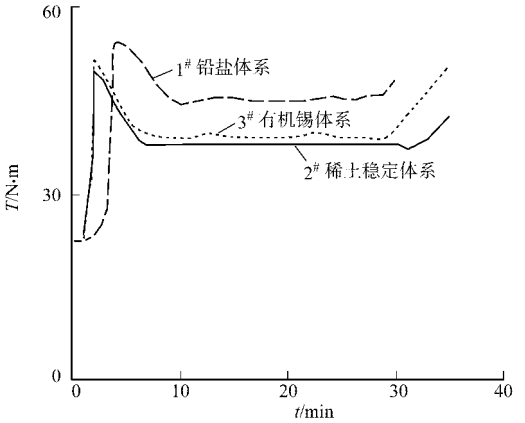


图 1 不同稳定体系 PVC 转矩流变曲线  
Fig. 1 Curve of torque rheology of PVC in different stabilization system

表 2 不同稳定体系流变性能对比  
Tab. 2 Comparison of rheological properties of different stabilization system

项目	铅盐体系	稀土稳定体系	有机锡体系
$T_a/\text{N} \cdot \text{m}$	22.0	24.0	22.0
$T_b/\text{N} \cdot \text{m}$	54.0	49.0	51.0
$T_s/\text{N} \cdot \text{m}$	45.0	37.6	39.0
$t_p/\text{min}$	2.8	1.3	1.5
$p/$	181.5	180.5	181.0
$t_s/\text{min}$	20.0	28.0	27.0
$F$	47.3	77.0	78.8

2.2 PVC 材料的热稳定性能

对不同热稳定体系 PVC 材料进行热稳定性测,结果表明,给水管试样 J1<sup>#</sup>, J2<sup>#</sup>, 排水管试样 P1<sup>#</sup>, P2<sup>#</sup>, P3<sup>#</sup> 和 P4<sup>#</sup> 的热稳定时间分别为 59, 65, 46, 58, 55, 50 min, 且其中 J1<sup>#</sup> 和 P1<sup>#</sup> 为铅盐体系试样, J2<sup>#</sup> 和 P3<sup>#</sup> 为稀土体系试样, P2<sup>#</sup> 为有机锡体系试样, P4<sup>#</sup> 为  $\text{CaCO}_3$  填充量为 35 % 时的稀土体系试样.

对于 U-PVC 给、排水管两种配方,复合稀土稳定体系 PVC 材料热稳定时间都优于铅盐体系,而与有机锡体系相当.

2.3 PVC 材料的力学性能

对不同稳定体系的 PVC 材料进行力学性能测试,结果如表 3 所示.表 3 中, $E$  为拉伸强度, $\epsilon$  为断裂伸长率, $v_s$  为维卡软化温度.从表 3 可知,复合稀土稳定剂对 PVC 材料的拉伸强度、断裂伸长率都有一定的提高,性能明显优于复合铅盐体系,与有机锡相当.这表明,复合稀土稳定剂能有效改善 PVC 材料的力学性能.究其原因,是归功于稀土元素特殊的电子结构( $4f^{n-1}5d^16s^2$  或  $4f^n6s^2$ );形成离子后,居于外层的  $5d^1$  及  $6s^2$  的电子失掉, $f$  与  $d$  空轨道容易发生电子跃迁及具有较强的配位能力,赋予稀土离子与 PVC 中的  $Cl^-$  发生配位作用而有效结合起来.同时,它与  $CaCO_3$  中的氧具有较强的络合能力,有利于  $CaCO_3$  与基体树脂良好结合<sup>[5]</sup>.

由于 U-PVC 排水管配方中未加 ACR 改性剂,故表 3 数据中 PVC 材料的拉伸强度均未达到指标要求.从不同稳定体系的对比可以看出,复合稀土体系具有明显改善 PVC 材料的力学性能,只要在配方上稍作变动,即可获得性能优良的 PVC 材料.

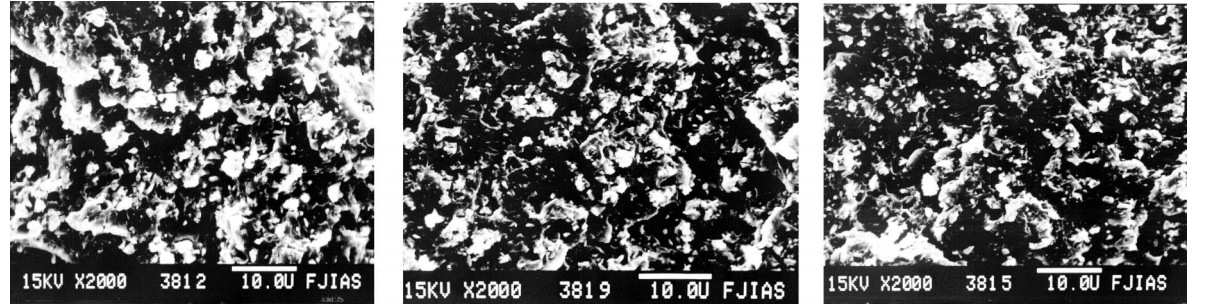
材料的维卡软化点与它的耐热性有密切关系.从表 3 可知,对于复合稀土体系 PVC 材料,随着  $CaCO_3$  用量的增加,PVC 材料维卡软化温度有所上升.这是因为  $CaCO_3$  粒子属硬相粒子,模量高,在测试温度范围内,性质不发生变化,填料约束了大分子或链段的运动,从而使材料的耐热变形能力提高.

表 3 U-PVC 管材的力学性能  
Tab. 3 Properties of U-PVC pipe

测试项目	给水管			排水管				
	导管	J1 <sup>#</sup>	J2 <sup>#</sup>	导管	P1 <sup>#</sup>	P2 <sup>#</sup>	P3 <sup>#</sup>	P4 <sup>#</sup>
$E/MPa$	40	46.7	48.7	40	35.9	37.4	37.8	36.9
$\epsilon/\%$	-	68.8	112.0	-	11.0	24.0	53.0	30.0
$v_s/$	79	82.4	82.7	79	83.1	82.9	82.7	84.3

2.4 PVC 材料的 SEM 微观结构

图 2(a),(b),(c) 分别为铅盐体系、填充 28 %和 35 % $CaCO_3$  的复合稀土体系扫描电镜 (SEM) 照片,图中的亮点和黑点分别是填料粒子和填料粒子剥落的空穴.从图 2(a),(b) 可以看出,铅盐体系填料粒子粒径明显大于复合稀土体系中的填料粒子,且团聚现象明显;而复合稀土体系中填料粒子在基体中的分散较均匀.说明,较小的粒子与 PVC 基体之间有更好的结合强度,这归功于稀土热稳定剂的偶联效应.图 2(c) 中的亮点和黑点相互接近且尺寸较大,分布密度也较大,空穴所占比例增多.这一现象再次表明,填料粒径增大,与 PVC 基体结合强度降低,导致力学性能下降.



(a) 铅盐体系                      (b) 填充 28 % $CaCO_3$  的复合稀土体系    (c) 填充 38 % $CaCO_3$  的复合稀土体系

图 2 不同稳定体系 UPVC 材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of UPVC in different stabilization system

2.5 稀土对  $CaCO_3$  填充 PVC 偶联作用机理分析

把纯  $CaCO_3$ 、经硬脂酸镧处理的  $CaCO_3$ ,以及经 HREC 处理的  $CaCO_3$  用 KBr 压片法测定 FT-IR 光谱,如图 3 所示.经对比,发现在波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 高于  $2\,800\text{ cm}^{-1}$  的 C - H 吸收峰有明显变化,而经硬脂酸镧处理过的  $CaCO_3$  和经 HREC 处理过的  $CaCO_3$  的红外光谱谱图基本一致.这说明,复合 HREC 中对  $CaCO_3$  起作用的也仅是稀土稳定剂,其他助剂是不影响的.

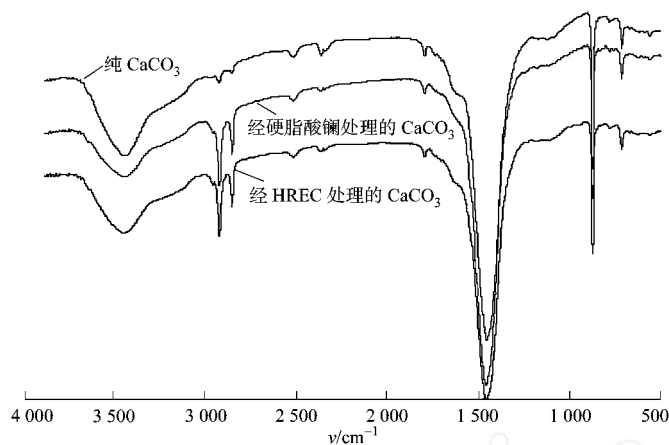


图 3 不同  $\text{CaCO}_3$  的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of different  $\text{CaCO}_3$

经烘干的试剂级  $\text{CaCO}_3$ 除在  $3\,300\sim3\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近有中等强度且钝的吸收峰外(估计为微量水分的 OH 吸收),在  $2\,910,2\,847\text{ cm}^{-1}$ 处有尖锐的小吸收峰.经硬脂酸镧处理过的  $\text{CaCO}_3$ 及经 HREC 处理过的  $\text{CaCO}_3$ ,在  $2\,910,2\,847\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰发生明显的变化,吸收变强,且略向高波数位移,其值分别为  $2\,914,2\,851\text{ cm}^{-1}$ (经硬脂酸镧处理的  $\text{CaCO}_3$ )与  $2\,918,2\,852\text{ cm}^{-1}$ (经 HREC 处理的  $\text{CaCO}_3$ ). $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 的 C=O 伸缩振动吸收带宽带明显变宽,并且向高波数方向发生  $5\text{ cm}^{-1}$ 的位移.这表明稀土稳定剂与  $\text{CaCO}_3$ 之间可能形成牢固的化学键.

由于 3 种样品的  $\text{CaCO}_3$ 在  $2\,520,870,708\text{ cm}^{-1}$ 附近的主峰亦未发生位移,因而可以排除上述吸收峰波数位移为仪器测试误差所致.吸收峰向高波数位移,可能是稀土稳定剂与  $\text{CaCO}_3$ 相互作用所致.

从 IR 原理可知<sup>[6]</sup>,在 - C - C - H 情况,C - H 伸缩振动的频率在  $3\,000\sim2\,850\text{ cm}^{-1}$ .正常情况下,C 原子位于正四面体的中心,键角为  $109^\circ28'$ .但有时由于结合条件而使键角改变,使键能发生变化,其振动频率就产生位移.如环丙烷<sup>[6]</sup>,3 个 C 原子成三角形,键角( $60^\circ$ )比正常小许多,它的 C - H 伸缩振动频率比正常值大,吸收峰移至  $3\,030\text{ cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>.

按此推理,当硬脂酸稀土或 HREC 在  $\text{CaCO}_3$ 表面偶合,导致阴离子基上的 C - H 伸缩振动频率受到影响,即会发生上述吸收峰向高波数的位移.只是这种偶合的键力不及环丙烷的化学键力强,且硬脂酸镧或 HREC 中阴离子基的分子链也较长,被  $\text{CaCO}_3$ 表面固定时对键角的影响也不会那么大,故吸收峰增加不多.因此,IR 谱应是硬脂酸镧或 HREC 可在  $\text{CaCO}_3$ 表面产生偶联效应的直接证明.

2.6 PVC-HREC 热稳定体系热降解行为

在  $\text{N}_2$ 气氛, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,对 PVC-HREC 热稳定体系的热解行为进行分析.其热质量(TG)曲线和差示扫描量热(DSC)曲线,如图 4 所示.从图 4 可看出,TG 曲线为一条平滑的曲线,

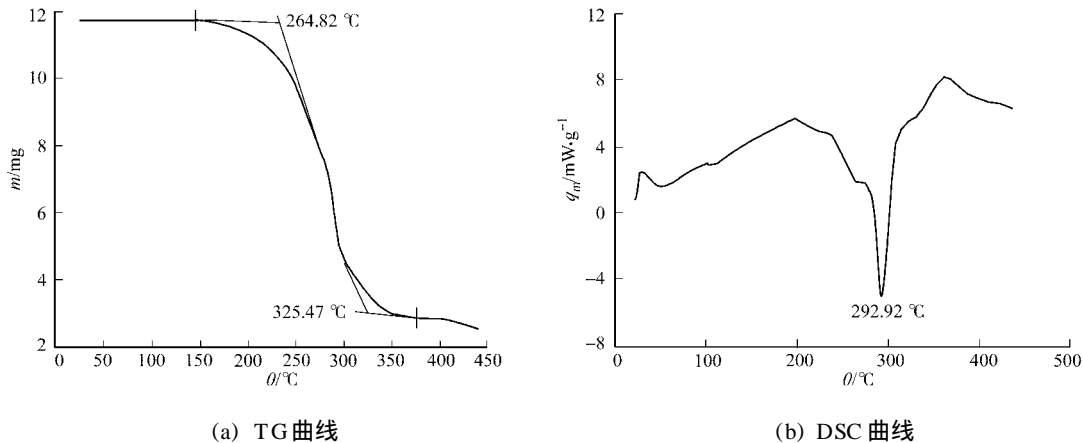


图 4 PVC-HREC 热稳定体系的热解曲线  
Fig. 4 Curve of PVC-HREC stabilization

在所测的温度范围内,只有一个台阶;反映在 DSC 曲线上,出现一明显的峰.这说明,PVC-HREC 体系在氮气中的热降解反应较为简单,为一步反应.从 TG 图中用双切线法,可得外推起始降解温度、终止降解温度,以及最大降解速率时温度(即 DSC 曲线峰值温度),分别为 264.82,325.47,292.92.

### 3 结束语

PVC 混料的恒温熔融流变试验表明,PVC-复合稀土稳定体系塑化时间最短,加工扭矩适中,综合加工性能明显优于铅盐体系,与有机锡体系相当.实验测试分析结果也表明,复合稀土稳定剂体系不但能改善拉伸性能,而且能提高填料  $\text{CaCO}_3$  的用量,具有偶联增韧作用;在氮气中的热降解反应较为简单,为一步反应,具有创新性.

#### 参考文献:

- [1] 朱 丹,钟世云,陈润锋.聚氯乙烯热稳定剂研究和应用的新进展[J].合成材料老化与应用,2002(1):23-27.
- [2] 刘又年,舒万良,王春江,等. PVC 热稳定剂-羧酸巯基乙酯铸的合成及性质[J].应用化学,2001,18(6):451.
- [3] 何水祥,胡 亭,杨 锐,等. 烯土与水杨醛-1H-苯并三吐乙酰胺合物的合成及抑菌实验[J].应用化学,2003,20(3):205.
- [4] 王金明. PVC 混合料加工性能的研究[J]. 聚氯乙烯,2003(1):37-40.
- [5] 黄少慧,陆志刚,邓庆仪,等. REC 烯土多功能稳定剂的多功能效应[J].塑料,2002,31(3):16-21.
- [6] 吴瑾光.近代傅里叶变换红外光谱技术及应用:下册[M].北京:科学技术文献出版社,1998.
- [7] 沈德言.红外光谱在分子研究中的应用[M].北京:科学出版社,1982.

## Study on Processing and Mechanical Properties of PVC Rare-Earth Compound Stabilizer System

ZHANG Xing, CHENG Lei,  
CAI Wei-long, ZHENG Yu-ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** Influence of different thermal stabilization system of polyvinylchlorid (PVC) on the processing rheological properties, mechanical properties and vicat softening temperature were studied. The result indicates that compound rare-earth stabilization system has excellent whole processing property and could improve the mechanical properties evidently. The coupling effect of rare-earth stabilizer were investigated by SEM and FT-IR analysis. In addition, the result of DSC-TGA shows the thermal degradability of PVC-HREC system in  $\text{N}_2$  is one-step reaction. The initiative degraded temperature and final degraded temperature, obtained by extrapolation, are 264.82 and 325.47 respectively.

**Keywords:** polyvinylchlorid; thermal stabilizer; rare-earth stearate; rheological property; coupling effect

(责任编辑:黄仲一 英文审校:陈国华)