

硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性的影响

张 军, 林 珩

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用刚果红法研究硬脂酸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,随着硬脂酸盐用量增大,CPE的脱氯化氢温度呈升高趋势,脱氯化氢初始时间呈延长趋势;采用硬脂酸铅和硬脂酸钡的 CPE 脱氯化氢温度较高,脱氯化氢初始时间较长;硬脂酸铅/硬脂酸钡、硬脂酸铅/硬脂酸钙和硬脂酸钙/硬脂酸钡并用比分别为 1:1,2:1 和 1:3 时,CPE 的脱氯化氢温度较高,并用比分别为 3:1,2:1 和 1:1 时,CPE 的脱氯化氢初始时间较长。

关键词: 氯化聚乙烯;硬脂酸盐热稳定剂;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:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)03-0146-05

硬脂酸盐是氯化聚乙烯(CPE)重要的金属皂热稳定剂^[1]。尽管金属皂热稳定剂的热稳定性和耐候性较无机铅盐热稳定剂差,但是由于其润滑性好和毒性较低,可用于透明橡塑制品的制备^[2],因此其研究和应用也逐渐受到重视。在采用刚果红法研究铅盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性影响^[3]的基础上,本工作仍采用刚果红法探讨硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CPE,牌号 CM135B 和 CM140B,山东潍坊亚星化学股份有限公司产品;牌号 CM135A,山东潍坊亚星化学股份有限公司和山东威海金鸿化工有限公司产品。硬脂酸铅、硬脂酸钡、硬脂酸钙和硬脂酸锌,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(可控升温速度),自制。

1.3 试样制备

(1) 配方

CPE 100,硬脂酸盐热稳定剂 变品种、变用量。

(2) 工艺

CPE 与硬脂酸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 和硬脂酸盐热稳定剂混合物,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 1.8 g,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 30 mm 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 40 mm,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中,使试管中胶料的表面与油面齐平;升油温,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,此温度即为试样的脱氯化氢温度。

(2) 脱氯化氢初始时间

将油浴油温控制为(180±2)℃,将装有胶料

的试管浸入油浴中,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 不同牌号 CPE 的脱氯化氢热降解性

不同牌号 CPE 的脱氯化氢温度和脱氯化氢初始时间见表 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,主要原因是 CM135B 残留的 PE 结晶结构少,氯分布均匀,不易脱出氯化氢^[4];

CM140B 的脱氯化氢温度最低,脱氯化氢初始时间最短,主要原因是 CM140B 的氯含量高,脱出氯化氢速度快^[5];不同厂家的 CM135A 的脱氯化氢温度和脱氯化氢初始时间不同,这可能是氯分布和 1,2-二氯乙烯结构单元含量不同所致^[6]。该试验结果与文献[3]一致。

2.2 硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢温度的影响

硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢温度的影响见表 2。从表 2 可以看出,加入除硬脂酸锌外的硬脂酸盐热稳定剂后,CPE 脱氯化氢温度显著提高,且热稳定剂用量越大,CPE 的脱氯化氢温度总的说来越高。硬脂酸盐热稳定剂单用时,采用硬脂酸铅和硬脂酸钡的 CPE 脱氯化氢温度明显高于采用硬脂酸钙和硬脂酸锌的 CPE,硬脂酸锌提高 CPE 脱氯化氢温度的效果最差。两种硬脂酸盐配合使用时,从整体上看,硬脂酸铅/硬脂酸钡并用体系的脱氯化氢温度较硬脂酸铅/硬脂酸钙和硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系高;硬脂酸铅/硬脂酸钡、硬脂酸铅/硬脂酸钙和硬脂酸钙/

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/℃	脱氯化氢初始时间/min
CM135A ¹⁾	204	11
CM135A ²⁾	200	15
CM135B	206	52
CM140B	198	9

注:1)山东潍坊亚星化学股份有限公司产品。2)山东威海金
鸿化工有限公司产品。硬脂酸铅用量为 3 份。

表 2 硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢温度的影响℃

热稳定剂	热稳定剂用量/份						
	0	1	2	3	4	5	6
硬脂酸铅	142	152	164	170	177	200	207
硬脂酸钡	142	160	166	192	206	212	222
硬脂酸钙	142	150	154	152	154	154	154
硬脂酸锌	142	148	140	140	142	143	146
硬脂酸铅/硬脂酸钡并用体系							
并用比 1∶1	142	160	186	192	196	198	214
并用比 1∶2	142	152	160	168	182	185	198
并用比 1∶3	142	154	164	168	176	176	196
并用比 2∶1	142	152	162	170	174	184	200
并用比 3∶1	142	154	165	170	174	184	192
硬脂酸铅/硬脂酸钙并用体系							
并用比 1∶1	142	142	152	158	166	168	174
并用比 1∶2	142	146	156	159	162	170	176
并用比 1∶3	142	146	150	154	160	166	169
并用比 2∶1	142	148	160	170	172	180	183
并用比 3∶1	142	150	162	166	170	176	184
硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系							
并用比 1∶1	142	154	156	162	172	180	186
并用比 1∶2	142	162	164	166	178	188	184
并用比 1∶3	142	166	166	166	172	175	190
并用比 2∶1	142	158	161	164	166	168	174
并用比 3∶1	142	164	164	164	165	167	172

硬脂酸钡并用体系的最佳并用比分别为 1:1, 2:1 和 1:3。

2.3 硬脂酸盐热稳定剂单用对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

硬脂酸铅、硬脂酸钡、硬脂酸钙和硬脂酸锌对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,热稳定剂用量小于 1 份时,采用 4 种硬脂酸盐的 CPE 脱氯化氢初始时间相差不大,不超过 4 min;热稳定剂用量大于 1 份后,随着热稳定剂用量增大,采用硬脂酸铅和硬脂酸钡的 CPE 脱氯化氢初始时间显著延长,采用硬脂酸钙的 CPE 脱氯化氢初始时间达到约 5 min 后趋于稳定,采用硬脂酸锌的 CPE 脱氯化氢初始时间不超过 3.5 min。可以得出,硬脂酸盐热稳定剂单用时,硬脂酸铅和硬脂酸钡延长 CPE 脱氯化氢初始时间的效果显著,而硬脂酸钙和硬脂酸锌的效果较差。其中,硬脂酸锌抑制 CPE 脱出氯化氢效果较差的原因是,硬脂酸锌中的锌离子与 CPE 脱出的氯化氢反应,生成了对 CPE 脱出氯化氢具有催化作用的氯化锌^[7]。

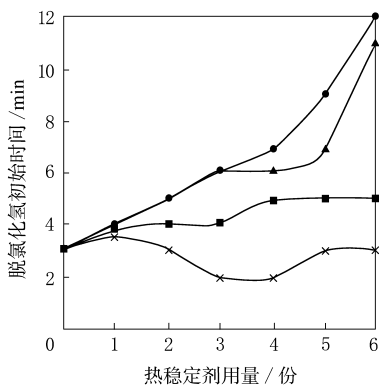


图 1 硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

●—硬脂酸铅;▲—硬脂酸钡;■—硬脂酸钙;×—硬脂酸锌。

与铅盐热稳定剂^[3]比较,硬脂酸盐热稳定剂延长 CPE 脱氯化氢初始时间的效果较差。

2.4 硬脂酸盐热稳定剂并用对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

2.4.1 硬脂酸铅/硬脂酸钡并用体系

硬脂酸铅/硬脂酸钡并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着热稳定剂用量增大,各体系脱氯化氢初始

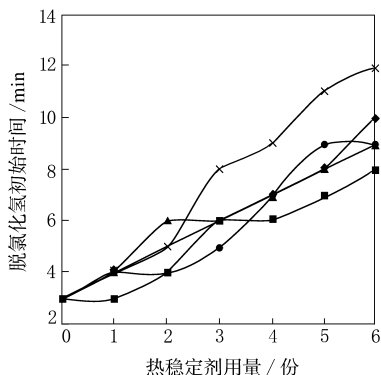


图 2 硬脂酸铅/硬脂酸钡并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

硬脂酸铅/硬脂酸钡并用比:●—1:1;■—1:2;

◆—1:3;▲—2:1;×—3:1。

时间呈延长趋势;热稳定剂用量大于 2 份后,并用比为 3:1 体系的 CPE 脱氯化氢初始时间增长幅度最大;热稳定剂用量大于 4 份后,并用比为 1:2 的体系抑制 CPE 脱出氯化氢的效果最差。可以得出,硬脂酸铅/硬脂酸钡并用体系的最佳并用比为 3:1。

2.4.2 硬脂酸铅/硬脂酸钙并用体系

硬脂酸铅/硬脂酸钙并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,热稳定剂用量小于 4 份时,随着热稳定剂用量增大,除并用比为 1:3 体系的 CPE 脱氯化氢初始时间在热稳定剂用量大于 2 份后逐渐缩短外,其余体系的 CPE 脱氯化氢初始时间呈延长趋势;

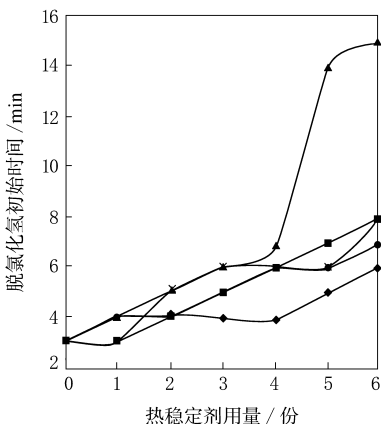


图 3 硬脂酸铅/硬脂酸钙并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

硬脂酸铅/硬脂酸钙并用比:●—1:1;■—1:2;

◆—1:3;▲—2:1;×—3:1。

热稳定剂用量大于 4 份后,并用比为 2 : 1 体系的 CPE 脱氯化氢初始时间迅速延长,直至 5 份后趋于稳定,其余体系 CPE 的脱氯化氢初始时间也呈延长趋势,但增幅不大。进一步分析发现,并用比为 1 : 3 体系的 CPE,当热稳定剂用量从 1 份增大到 4 份时,脱氯化氢初始时间变化很小,当用量大于 4 份后,脱氯化氢初始时间才有所延长,但仍低于其它体系的 CPE,这说明并用比为 1 : 3 的体系对延长 CPE 脱氯化氢初始时间的协同效应较差。可以得出,硬脂酸铅/硬脂酸钙并用体系的最佳用量比为 2 : 1。

比较图 2 和 3 可以得出,硬脂酸铅/硬脂酸钡并用体系延长 CPE 脱氯化氢初始时间的效果总体优于硬脂酸铅/硬脂酸钙并用体系,但热稳定剂用量达到 5 份后,并用比为 2 : 1 的硬脂酸铅/硬脂酸钙并用体系延长 CPE 脱氯化氢初始时间的效果最佳。

2.4.3 硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系

硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,当热稳定剂用量小于 2 份时,并用比为 3 : 1 的体系延长 CPE 脱氯化氢初始时间的效果较差;热稳定剂用量为 2~5 份时,各体系 CPE 的脱氯化氢初始时间呈延长趋势;热稳定剂用量达到 5 份后,并用比为 1 : 1 体系的 CPE 脱氯化氢初始时间显著延长。

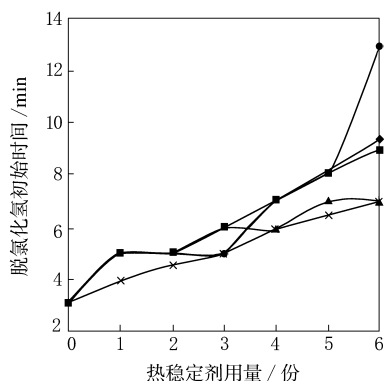


图 4 硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

硬脂酸钙/硬脂酸钡并用比:●—1 : 1;■—1 : 2;

◆—1 : 3;▲—2 : 1;×—3 : 1。

比较图 2~4 可以得出,硬脂酸铅/硬脂酸钡、硬脂酸铅/硬脂酸钙和硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系延长 CPE 脱氯化氢初始时间的效果总体相差不大,但其中并用比为 3 : 1 的硬脂酸铅/硬脂酸钡、并用比为 2 : 1 的硬脂酸铅/硬脂酸钙和并用比为 1 : 1 的硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系的 CPE 脱氯化氢初始时间较长。

3 结论

(1)PE 残留结晶度低和氯分布均匀的 CPE (CM135B)脱氯化氢温度高,脱氯化氢初始时间长。

(2)硬脂酸铅和硬脂酸钡可以明显提高 CPE 的脱氯化氢温度,硬脂酸钙对提高 CPE 的脱氯化氢温度也有一定效果。

(3)并用比分别为 1 : 1,2 : 1 和 1 : 3 的硬脂酸铅/硬脂酸钡、硬脂酸铅/硬脂酸钙和硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系的 CPE 脱氯化氢初始温度较高。

(4)硬脂酸铅和硬脂酸钡延长 CPE 脱氯化氢初始时间的效果较好,硬脂酸钙较差。硬脂酸锌不适合用作 CPE 的热稳定剂。

(5)硬脂酸盐热稳定剂用量大于 4 份后,并用比分别为 3 : 1,2 : 1 和 1 : 1 的硬脂酸铅/硬脂酸钡、硬脂酸铅/硬脂酸钙和硬脂酸钙/硬脂酸钡并用体系的 CPE 脱氯化氢初始时间较长。

参考文献:

- [1] 刘岭梅. PVC 加工用热稳定剂概述[J]. 聚氯乙烯, 2001(2): 43-48.
- [2] 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.
- [3] 林 珩, 张 军, 张春芳, 等. 铅盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性能的影响[J]. 橡胶工业, 2003, 50(7): 411-414.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] A. A. Цонцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новилкая. 氯化聚合物[M]. 丁振威, 齐一平译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 29-33, 46.
- [7] К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева. 聚氯乙烯的降解与稳定[M]. 马文杰, 黄子铮译. 北京: 轻工业出版社, 1985. 143.

收稿日期: 2003-09-27

Effect of stearate stabilizers on dehydrochlorination of CPE

ZHANG Jun, LIN Heng

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The effect of the stearate stabilizers on the dehydrochlorination of CPE was investigated by Congo Red Method. The results showed that the dehydrochlorination temperature of CPE tended to increase and the initial dehydrochlorination time tended to extend as the stearate level increased; the dehydrochlorination temperature was higher by using lead stearate and barium stearate and its initial time was longer; and the dehydrochlorination temperature of CPE was higher by using lead stearate/barium stearate, lead stearate/calcium stearate, or calcium stearate/barium stearate with blending ratios of 1 : 1, 2 : 1 and 1 : 3 respectively, and the initial dehydrochlorination time was longer when the above blending ratios changed to 3 : 1, 2 : 1 and 1 : 1 respectively.

Keywords: CPE; stearate heat stabilizer; dehydrochlorination; heat degradation; Congo Red Method

双星集团产销持续增长

中图分类号:F270 文献标识码:D

尽管 2003 年遭遇前所未有的原材料涨价和非典疫情,但双星集团靠加快品牌运作和创新步伐,仍保持 30% 的年增长速度。2003 年,双星鞋类产品产量近 7 000 万双,出口创汇同比增长 18%;双星轮胎也呈现出产销两旺的态势,轮胎出口总额同比增长 45%。

轮胎生产成为拉动双星集团经济增长的主因素。2003 年,双星重点抓好产业结构和产品结构的调整工作,加快了资本运营发展步伐,将鞋、轮胎、服装、机械、热电定为五大支柱产业,重点发展轮胎生产,投资 6 亿元新建年产 150 万套全钢载重子午线轮胎生产线及年产 200 万套农业轮胎生产线,并与时风集团合资建立了年产 400 万套农业轮胎的双星时风公司。

面对原材料大幅涨价等不利因素,双星集团提出了“创新上台阶,消化不利因素”的应对战略决策。用创新的思想抓管理,用创新的手段提高质量,用创新的思维开发产品,用创新方法节约挖潜,增强了企业的市场竞争力。例如,根据鞋的品种,不同部件采用不同配方,最大限度地降低了成本;改变农业轮胎配方,使其合格率由 98.1% 提高到 99.8%;铸机公司研制出 ZS08 型振动输送器和 Q3210F 履带清理机等十多种新产品。

同时,加快了建立连锁店的步伐,实施连锁“超市化”、“进大商场、卖高档产品”等具体战略。2003 年新增连锁店近千个,全国双星连锁店达 3 000 多个,构筑起庞大的经营网络,充分展示了双星名牌的实力和形象。

在资金管理方面,财务人员对成本管理进行大胆创新,利用原始数据分析指导生产,使成本管理适应市场变化,实现了“分段核算,当天出成本”,改变月底算成本、月底才能发现问题的老做法。同时建立了物流配送中心,通过人力资源的集中管理,做到增产不增人,加快了科技攻关的步伐。

发挥名牌优势,开拓国际市场。在国际市场低迷饱和等不利条件下,公司出口工作也实现了“迈大步”。通过电子邮件传送样品图片,缩短了与客户的距离,在与客户的沟通方面打破了时间的限制。目前,双星鞋类产品出口到美国、日本、香港、中东、南非和澳洲等 80 多个国家和地区;双星轮胎在全球共有 60 多个国家和地区代理其产品,已经形成了比较完善的国际市场营销网络,在国际市场上也具备了一定的知名度。

双星集团将用二三年时间,把双星打造成中国最大制造业集团,销售收入过百亿,形成鞋、轮胎、机械、印刷和绣品共同做大做强格局。

(双星集团 张艾丽供稿)