

有机锡热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性的影响

张 军, 林 珩, 胡友勤

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:采用刚果红法研究有机锡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,硫醇锡复合热稳定剂 T-137 和 T-395A 抑制 CPE 脱氯化氢的效果优于非硫醇锡热稳定剂二月桂酸二丁基锡;环氧大豆油能协同二月桂酸二丁基锡减慢 CPE 脱氯化氢速度;热稳定剂用量小于 3 份时,二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅和二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系(并用比 1:1)抑制 CPE 脱氯化氢的效果较二月桂酸二丁基锡差,热稳定剂用量为 3 份时则较好。

关键词:氯化聚乙烯;有机锡热稳定剂;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)10-0590-04

有机锡热稳定剂是氯化聚乙烯(CPE)常用的热稳定剂,包括含硫有机锡和不含硫有机锡两大类,主要为双烷基锡(R_2SnX_2 , 式中 R 为甲基、丁基和辛基等, X 为月桂酸基、马来酸基、马来酸酯基和巯基等)。有机锡热稳定剂具有优异的热稳定性和耐光性、耐候性,适用于透明制品,缺点是价格较高、无自润滑性,且含硫有机锡气味刺鼻^[1,2]。在采用刚果红法研究铅盐和硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性影响^[3,4]的基础上,本工作仍采用刚果红法研究有机锡热稳定剂对 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 135B, 氯质量分数为 0.35, 潍坊亚星化学股份有限公司产品;二月桂酸二丁基锡, 江苏省化工研究所产品;硫醇锡复合热稳定剂 T-137 和 T-395A, 含环氧大豆油, 法国 ATO 公司产品;二盐基亚磷酸铅和硬脂酸钡, 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 主要设备与仪器

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, 热稳定剂 变品种、变量。

(2) 工艺

CPE 与热稳定剂混合均匀后备用。将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。在粉料不脱落、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, 试管中胶料高度约为 30 mm)。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) CPE 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;升温, 当油温升至 60℃时, 将升温速度控制为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 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 CPE 脱氯化氢温度。

(2)CPE 脱氯化氢初始时间和相对速度

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,刚果红试纸下端初呈蓝色的时间为 CPE 脱氯化氢初始时间。刚果红试纸完全呈蓝色的时间与刚果红试纸下端初呈蓝色的时间差为试纸变色时间,其表征 CPE 脱氯化氢相对速度,即试纸变色时间越长,CPE 脱氯化氢速度越慢,反之亦然。

2 结果与讨论

2.1 有机锡热稳定剂对 CPE 脱氯化氢温度的影响

热稳定剂对 CPE 脱氯化氢温度的影响见表 1。从表 1 可以看出,热稳定剂用量越大,CPE 脱氯化氢温度总的说来越高;硫醇锡复合热稳定剂 T-137 和 T-395A 的 CPE 脱氯化氢温度显著高于非硫醇锡热稳定剂二月桂酸二丁基锡及其与环氧大豆油混合和与其它热稳定剂并用体系的 CPE;

表 1 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	0.5	1	1.5	2	2.5	3
二月桂酸二丁基锡	142	143	153	150	156	159	162
T-137	142	193	194	195	200	198	200
T-395A	142	192	197	198	199	200	200
二月桂酸二丁基锡/环氧大豆油混合体系 I ¹⁾	142	144	146	147	149	152	153
二月桂酸二丁基锡/环氧大豆油混合体系 II ²⁾	142	146	147	148	151	153	154
二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅并用体系 ³⁾	142	142	148	159	160	166	172
二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系 ³⁾	142	142	148	154	157	162	165

注:1)环氧大豆油用量 2 份;2)环氧大豆油用量 5 份;3)并用比 1:1。

二月桂酸二丁基锡与环氧大豆油配合不能提高 CPE 脱氯化氢温度;热稳定剂用量达到 1.5 份后,二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅并用体系的 CPE 脱氯化氢温度稍高于二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系的 CPE。

2.2 有机锡热稳定剂对 CPE 脱氯化氢初始时间和相对速度的影响

2.2.1 有机锡热稳定剂单用

有机锡热稳定剂对 CPE 脱氯化氢初始时间和相对速度的影响如图 1 和表 2 所示。从图 1 和表 2 可以看出,硫醇锡复合热稳定剂 T-137 和 T-395A 延长 CPE 脱氯化氢初始时间和减慢脱氯化氢速度的效果比非硫醇锡热稳定剂二月桂酸二丁基锡好得多,主要原因是硫醇锡的热稳定性优于非硫醇锡,同时这两种复合热稳定剂含有的环氧大豆油等对硫醇锡的热稳定性有协同作用^[5];随着热稳定剂用量增大,CPE 脱氯化氢速度总体减慢;热稳定剂用量达到 1 份后,CPE 脱氯化氢初始时间变化不是很大;热稳定剂用量小于 1.5 份时,T-137 的 CPE 脱氯化氢速度较 T-395A 的 CPE 稍快,但热稳定剂用量达到 1.5 份后,T-137 的 CPE 脱氯化氢速度较 T-395A 的 CPE 慢很多,

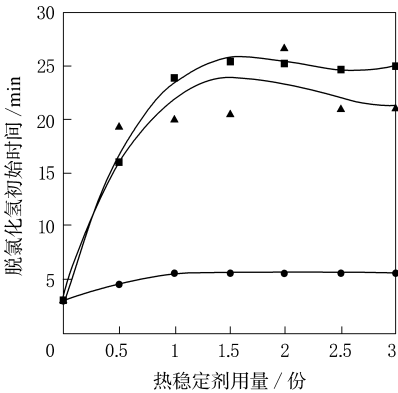


图 1 有机锡热稳定剂对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响
●—二月桂酸二丁基锡;▲—T-137;■—T-395A。

说明热稳定剂用量较大时,T-137 抑制 CPE 脱出氯化氢的效果明显优于 T-395A。

2.2.2 二月桂酸二丁基锡与环氧大豆油配合

二月桂酸二丁基锡与环氧大豆油配合对 CPE 脱氯化氢初始时间和相对速度的影响如图 2 和表 3 所示。从图 2 可以看出,环氧大豆油用量增大,各混合体系的 CPE 脱氯化氢初始时间变化不大,即环氧大豆油协同二月桂酸二丁基锡抑制 CPE 脱出氯化氢的短期效应不明显;只是环氧大豆油用量为 5 份的混合体系在二月桂酸二丁基锡

表 2 有机锡热稳定剂对试纸变色时间的影响

min

热稳定剂	热稳定剂用量/份						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
二月桂酸二丁基锡	8	16.2	14.1	19.0	28.5	44.8	36.5
T-137	8	24.4	35.6	46.5	49.4	61.1	73.6
T-395A	8	26.6	36.0	37.9	35.5	44.4	51.0

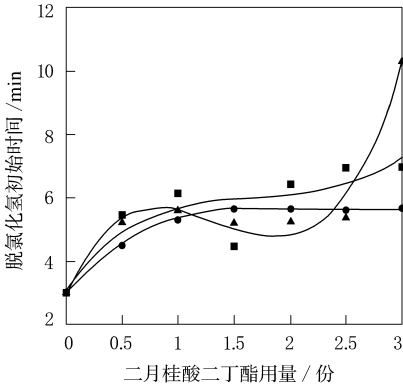


图 2 二月桂酸二丁基锡与环氧大豆油配合对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

环氧大豆油用量: ●—0 份; ■—2 份; ▲—5 份。

用量大于 2.5 份后,CPE 脱氯化氢初始时间才显著延长。

从表 3 可以看出,二月桂酸二丁基锡与环氧大豆油配合显著减慢了 CPE 脱氯化氢速度,即环氧大豆油协同二月桂酸二丁基锡抑制 CPE 脱出氯化氢的长期效果较好,而其中又以二月桂酸二丁基锡/环氧大豆油混合比为 1 : 5 的混合体系效果最佳。

2.2.3 二月桂酸二丁基锡与其它热稳定剂并用

二月桂酸二丁基锡分别与二盐基亚磷酸铅和硬脂酸钡并用(并用比均为 1 : 1)对 CPE 脱氯化氢初始时间和相对速度的影响如图 3 和表 4 所示。从图3可以看出,当热稳定剂用量小于1.5

表 3 二月桂酸二丁基锡与环氧大豆油配合对试纸变色时间的影响

min

环氧大豆油 用量/份	二月桂酸二丁基锡用量/份						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
0	8	16.2	14.1	19.0	28.5	44.8	36.5
2	—	29.4	45.3	54.2	57.9	48.0	60.6
5	—	92.3	100.7	98.0	94.7	87.8	79.6

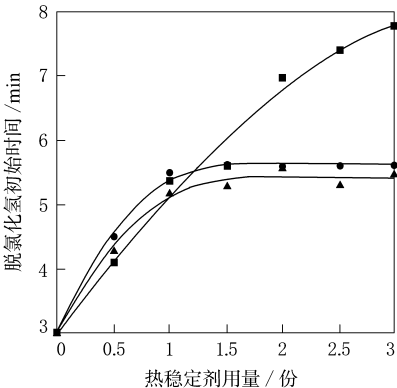


图 3 二月桂酸二丁基锡与铅盐或硬脂酸盐并用对 CPE 脱氯化氢初始时间的影响

●—二月桂酸二丁基锡; ■—二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅; ▲—二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡。

氢初始时间与二月桂酸二丁基锡的 CPE 基本相同;热稳定剂用量大于 1.5 份后,二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅并用体系的 CPE 脱氯化氢初始时间显著延长,而二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系和二月桂酸二丁基锡的 CPE 脱氯化氢初始时间变化不大。

从表 4 可以看出,当热稳定剂用量小于 3 份时,二月桂酸二丁基锡单用的 CPE 脱氯化氢速度较二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅和二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系的 CPE 慢;当热稳定剂用量为 3 份时,二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅和二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系的 CPE 脱氯化氢速度较二月桂酸二丁基锡单用的 CPE 慢得多。这说明热稳定剂用量较小时,二月桂酸二丁基锡单用抑制 CPE 脱氯化氢的效果较好;热稳定剂用量较大时,二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅和二月桂酸二丁基锡/硬脂酸

份时,二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅和二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系的 CPE 脱氯化

表 4 并用体系对试纸变色时间的影响 min

热稳定剂	热稳定剂用量/份						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
二月桂酸二丁基锡	8	16.2	14.1	19.0	28.5	44.8	36.5
二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅并用体系	8	2.6	4.7	7.1	19.6	28.6	64.7
二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系	8	3.7	5.7	8.5	15.6	33.3	61.3

钡并用体系才表现出提高 CPE 热稳定性的协同效应。

3 结论

(1) 硫醇锡复合热稳定剂 T-137 和 T-395A 提高 CPE 脱氯化氢温度、延长 CPE 脱氯化氢初始时间和减慢 CPE 脱氯化氢速度的效果优于非硫醇锡热稳定剂二月桂酸二丁基锡。

(2) 二月桂酸二丁基锡与环氧大豆油配合虽不提高 CPE 脱氯化氢温度,但能显著减慢 CPE 脱氯化氢速度,且环氧大豆油用量较大时效果较好。

(3) 热稳定剂用量小于 3 份时,与二月桂酸二丁基锡相比,二月桂酸二丁基锡/二盐基亚磷酸铅

和二月桂酸二丁基锡/硬脂酸钡并用体系(并用比 1:1)抑制 CPE 脱氯化氢的效果较差;热稳定剂用量为 3 份时效果则较好。

参考文献:

[1] 刘岭梅. PVC 加工用热稳定剂概述[J]. 聚氯乙烯,2001,3(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 脱氯化氢热降解性的影响[J]. 橡胶工业,2003,50(7):411-414.

[4] 张 军,林 珩. 硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性的影响[J]. 橡胶工业,2004,51(3):146-149.

[5] 吕世光. 塑料助剂手册[M]. 北京:轻工业出版社,1988. 323.

收稿日期:2004-04-01

Effect of organotin stabilizers on dehydrochlorination of CPE

ZHANG Jun, LIN Heng, HU You-qin

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The effect of various organotin stabilizers on the thermal degradation via dehydrochlorination of CPE was investigated by Congo Red Method. The results showed that the dibutyl tin bis(2-mercaptobenzothiazole) stabilizers T-137 and T-395A were better than dibutyl tin dilaurate in terms of inhibiting the dehydrochlorination of CPE; the better stabilizing effect was also obtained by using 1 phr of dibutyl tin dilaurate combined with 5 phr of epoxidized soybean oil; and the dibutyl tin dilaurate/dibasic lead phosphite or barium stearate blend systems were better than dibutyl tin dilaurate when their addition levels were more than 3 phr respectively.

Keywords: CPE; organotin; thermal stabilizer; dehydrochlorination; thermal degradation; Congo red Method

欢迎订阅 2005 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志