

N-正丁基马来酰胺酸镧对PVC热稳定性的研究

靳必强, 刘凤铃, 王易杨, 何科瀚, 刘洪*

(西昌学院理学院, 四川 西昌 615000)

摘要:以正丁胺、顺丁烯二酸酐、氯化镧和氢氧化钠为原料,分步合成热稳定剂N-正丁基马来酰胺酸镧(LaX_3),采用傅里叶红外光谱表征其结构,并通过刚果红试验研究其对聚氯乙烯(PVC)热稳定性的影响,应用热重分析仪研究不同升温速率对PVC热解反应的影响,并根据Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法进行动力学计算,得到PVC和PVC/ LaX_3 的热解活化能。结果表明:加入 LaX_3 后,PVC的热降解温度提高了32℃,热稳定时间提高了15 min,反应活化能增加了33.53 kJ/mol。 LaX_3 可以作为PVC的热稳定剂使用。

关键词:氯化镧;PVC热稳定剂;热重分析;刚果红试验

中图分类号:TQ325.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-1891(2020)02-0050-05

Study on the Effect of N-butylmaleamic Acid Lanthanum on PVC's Thermal Stability

JIN Biqiang, LIU Fengling, WANG Yiyang, HE Kehan, LIU Hong*

(School of Science, Xichang University, Xichang, Sichuan 615000, China)

Abstract: The heat stabilizer N-butylmaleamic acid lanthanum (LaX_3) was synthesized in two steps using n-butylamine, maleic anhydride, lanthanum chloride and sodium hydroxide as raw materials. The structure of LaX_3 was represented by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the thermal stability of PVC was determined through Congo red test. Then the effect of different heating rate on PVC pyrolysis reaction was studied using thermogravimetric analyzer, and the pyrolysis activation energy of PVC and PVC/ LaX_3 , was obtained through dynamic calculations based on Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method. The results showed that after adding LaX_3 , the heat stability temperature of PVC has increased by 32 °C and the heat stability time has increased by 15 min. Meanwhile, the reaction activation energy has increased by 33.53 kJ/mol. In conclusion, LaX_3 can be used as a heat stabilizer for PVC.

Keywords: lanthanum chloride; PVC heat stabilizer; thermogravimetric analysis; Congo red test

0 引言

聚氯乙烯(PVC)以耐酸,耐碱,不易燃,良好的电气绝缘性,优异的力学性能^[1],强度高,产品透明且易加工等特性被广泛应用于电缆、管道、门窗等方面。中国是PVC生产和应用大国^[2],但PVC在100℃以上或长期高温环境的条件下,不添加热稳定剂时,发生分解并释放出HCl,达到130℃时分解加快。由于HCl又会使PVC进一步催化分解,长此以往,形成恶性循环,有毒气体HCl能引起制品变色,PVC制品将经历从发白→发黄→发褐→发黑的

颜色变化,最终变脆,自身性能以不可逆转的趋势迅速降低。PVC释放HCl是因为自身结构上的缺陷,一旦加热温度过高,PVC的部分链节就会被破坏,从而释放出HCl,导致产品性能严重下降。因此,提高PVC的热稳定性显得尤为重要。

在生产加工PVC时通常采用添加助剂的方法来提高其对热的稳定性,从而确保生产出高质量的制品。常见的PVC热稳定剂有很多种类,大都是通过捕获或中和HCl达到阻止PVC分解的目的。相比价格高的机锡类和金属皂类、有毒的铅盐类等稳定剂,稀土热稳定剂作为一种新型环保型助剂,由

收稿日期:2019-12-20

基金项目:西昌学院“两高”人才项目(LGLZ201802);西昌学院科研启动项目(YBZ201904);凉山州科学技术和知识产权局资助项目(19YYJS0014)。

作者简介:靳必强(1988—),男,四川西昌人,助教,博士生,研究方向:稀土掺杂高分、高分子材料成型加工、稀土配位自修复弹性体等。*通信作者:刘洪(1964—),男,四川大邑人,教授,学士,研究方向:稀土材料和钒钛材料。

于其高透明度,耐腐蚀性和良好的增艳性,将是稳定剂大力发展的新领域。稀土稳定剂的作用机理是稀土原子 $\text{Re}^{\delta+}$ 和 PVC 链上 Cl 之间形成络合物,且与环氧类的辅助稳定剂具有良好的协同效应^[3],对稀土的应用及 PVC 具有重要意义。

本试验采用正丁胺、顺丁烯二酸酐、氯化镧、氢氧化钠合成热稳定剂 N-正丁基马来酰胺酸铜,并将其与 PVC 混合均匀进行测试对比,通过红外光谱探究 LaX_3 的自身结构,通过热重测试进行 PVC 热解动力学的分析,并由此推测热稳定剂 LaX_3 对 PVC 的作用机理。通过刚果红测试对 PVC 中稳定剂的用量进行探讨,找出 PVC/ LaX_3 的最佳质量比。

1 材料与方法

1.1 药品与设备

药品:氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),AR分析纯,上海展云化工;马来酸酐($\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$),AR分析纯,成都市科龙化工试剂;正丁胺($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$),AR分析纯,国药集团化学试剂;乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$),AR分析纯,成都市科龙化工试剂;氢氧化钠(NaOH),AR分析纯,益林化工厂;聚氯乙烯(PVC),SG-5,山西榆社化工有限公司;刚果红试纸,中国上海试剂三厂。

设备:X射线衍射仪(DX-2700),丹东浩元仪器有限公司;热重分析仪(DTG-60),岛津制作所;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-650),天津港东科技发展有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-II),常州市迈科诺仪器有限公司。

1.2 原理与步骤

1.2.1 原理

以顺丁烯二酸酐、正丁胺、氯化镧、氢氧化钠为原料,分2步合成N-正丁基马来酰胺酸铜(LaX_3) (图1),用氢氧化钠调节pH 7~8,再经抽滤,洗去杂质,烘干,最后得到PVC热稳定剂。通过控制热稳定剂加入量,再用刚果红试验来探究PVC和该稳定剂的最佳质量比。

刚果红试验的基本原理是PVC加热到一定温度时就会剧烈分解。一旦添加热稳定剂,就会阻碍其分解。但热稳定剂会随着时间的延长被逐渐耗尽。这时,PVC会急剧分解,放出HCl气体。HCl只要与刚果红试纸接触,二者就会立即发生反应导致试纸变色,所以用于测试的试管中会即刻出现浅蓝色,试纸变色时的温度和时间是判断热稳定剂效果的依据^[4]。

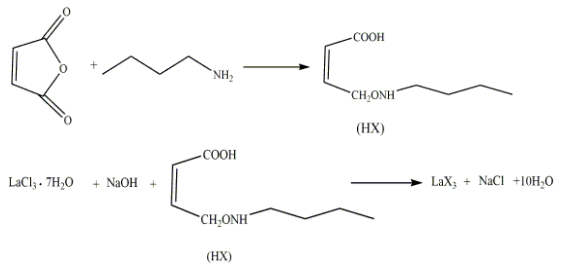


图1 N-正丁基马来酰胺酸铜(LaX_3)制备

1.2.2 N-正丁基马来酰胺酸的合成

取少量药品 $\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 于研钵中,将凝结的块状磨成细粉,再进行X射线衍射测试,得出药品的结晶水个数,即药品为 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

取 30 g $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$ 溶于适量的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 中,得到 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$ 溶液。取 22 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 缓慢滴加到 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$ 溶液中,并持续搅拌混合。滴加结束后,静置 6 h 左右让其充分反应。反应完成后,抽滤,并用 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 洗涤多次后,干燥,得到 N-正丁基马来酰胺酸(HX)。

1.2.3 N-正丁基马来酰胺酸铜的合成

取 12.4 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 蒸馏水中,备用。精确称量 4.0 g NaOH 于 25 mL 烧杯中,用适量蒸馏水溶解,再称取 17.1 g HX 加入 NaOH 溶液中,待 HX 固体溶解完全后,置于水浴锅中加热,直至出现白色产物,再加入 50 mL 蒸馏水,升温到 50 °C, pH 调至 7~8。将所配 LaCl_3 溶液匀速滴加,搅拌加热至 65 °C,反应 2 h。

反应结束后,抽滤,用蒸馏水洗去杂质,直至滤液和 AgNO_3 溶液不产生 AgCl ,氯离子则已被洗净。滤饼用烘箱 50 °C 烘干,得到 N-正丁基马来酰胺酸铜(LaX_3)。

1.2.4 N-正丁基马来酰胺酸铜与 PVC 比例探究

试验主要研究制备出的热稳定剂 LaX_3 的用量对 PVC 热稳定性的影响,因此设置了变量,通过刚果红测试得到不同用量下的 PVC 的热降解温度和热稳定时间,最终得到最佳配比。

试验设置 6 个质量水平,1 个空白对照,以质量比计算,PVC : LaX_3 质量比分别为 100 : 0.5、100 : 1.0、100 : 1.5、100 : 2.0、100 : 2.5、100 : 3.0。1 个未加入 LaX_3 的空白对照。

1.3 测试与表征

1.3.1 N-正丁基马来酰胺酸铜(LaX_3)的红外测试

红外光谱能够识别 LaX_3 的结构组成,判断其是否已经被成功合成。

红外光谱仪的操作步骤为,KBr 在 120 °C 烘箱中,3 h 烘干,样品在适宜温度下烘干水分。将称好

的样品和KBr按比例混合后,再在红外烤灯下研磨,压片,压至半透明或透明状态,打开测试软件,把制备好的样品放入样品架,进行采样。

1.3.2 热降解温度和热稳定时间的测定

根据国标 GB/T 2917.1—2002 刚果红法^[5]进行测试,测出各组PVC样品的热降解温度和热稳定时间,图2是其试验装置。

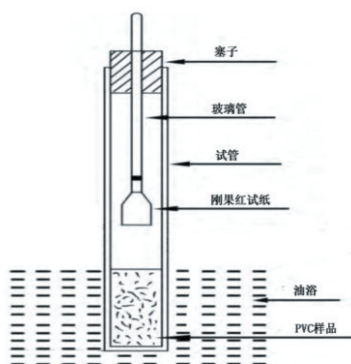


图2 刚果红试验装置

热降解温度测定:按一定比例将PVC样品与热稳定剂混合,用纸槽将待测的样品小心装入试管中,尽量装入试管底部,不残留在试管壁上,反复操作至装料完毕。将刚果红试纸一端搓卷,然后插入空心的玻璃管,并连同试纸一起塞入试管中。试纸边缘和PVC样品保持约2 cm的距离即可。将测试试管放入油浴中,让待测样品的表面同油浴表面齐平。当温度到达100 ℃时,调节升温速度约为1~2 ℃/min。其后注意观察试纸颜色变化,当试纸开始呈现浅蓝色时的温度,就是其热降解温度^[6]。

热稳定时间测定:按同样的试验装置测定,与上述不同的是这时油浴的温度要到达180 ℃,再将测试试管置于其中,从此时开始直至试纸刚刚呈现浅蓝色所耗费的时间,即样品的热稳定的时间^[6]。

1.3.3 不同升温速率下PVC和PVC/LaX₃的热重分析

通过刚果红试验,可以得到PVC/LaX₃的最佳质量比,再将其进行热重测试。利用热重分析仪,条件设置为Air,以空坩埚为参比进行PVC和PVC/LaX₃的热重测试。

称量样品3~5 mg,装入测试坩埚,设置5、10、15 ℃/min共3个升温速率,设置温度范围为30~600 ℃,通过测试软件获得热重数据绘制曲线。样品测试完后,待设备温度降至28 ℃左右,将测试坩埚和参比坩埚取出后,关闭设备。

2 结果与分析

2.1 N-正丁基马来酰胺酸镧(LaX₃)红外光谱分析

由图3可知,La³⁺和HX发生了配位反应;HX

的羧基O-H出现在3 421 cm⁻¹处,而LaX₃在此处并没有显示出O-H基的特征峰,则说明羧基中的氢离子被镧离子取代;与HX相比,LaX₃中在1 616 cm⁻¹处出现COO⁻反对称峰,在1 380 cm⁻¹处出现COO⁻对称峰,对称峰和反对称峰的分离(Δ)=[Vasym(COO⁻)-Vsym(COO⁻)] = 236 cm⁻¹ > 200 cm⁻¹,所以La³⁺和COO⁻是单键配合。

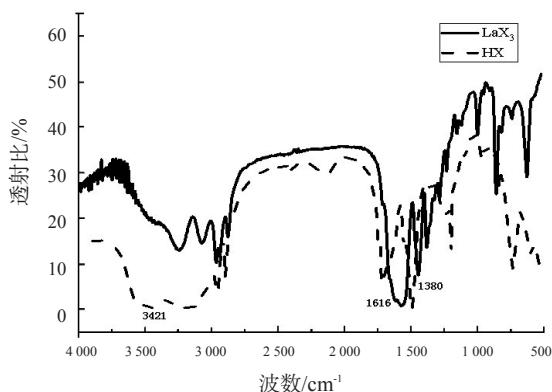


图3 红外光谱图

2.2 N-正丁基马来酰胺酸镧(LaX₃)添加量对PVC热稳定性的影响

用未加入热稳定剂LaX₃作为空白对照,样品编号为第1组,进行参照,试验结果如图4所示。LaX₃的添加量是影响PVC热稳定性的重要因素。从刚果红试验结果来看,随着LaX₃质量的增加,PVC的热稳定性越好,在PVC:LaX₃=100:2.5时热稳定时间和热降解温度达到最大,随后LaX₃的质量继续增加,但PVC的热稳定性降低。则可以得出PVC:LaX₃质量比为100:2.5时,PVC热稳定性效果最好。PVC在未加入LaX₃时的热降解温度为155 ℃,热稳定时间为4 min,加入LaX₃后热降解温度从155 ℃提高到187 ℃,热稳定时间从4 min提高到19 min。

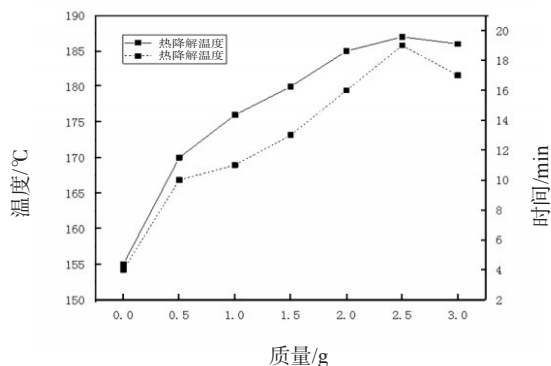


图4 刚果红试验曲线

2.3 热解过程的分析

2.3.1 升温速度对PVC和PVC/LaX₃热解的影响

图5~6是PVC和PVC/LaX₃在升温速率分别为5、10、15 ℃/min时的热重分析曲线。

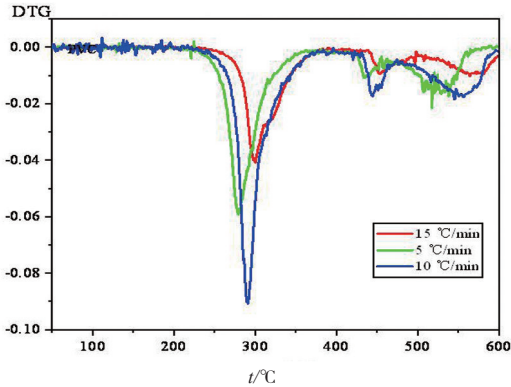


图5 PVC的TG-DTG图

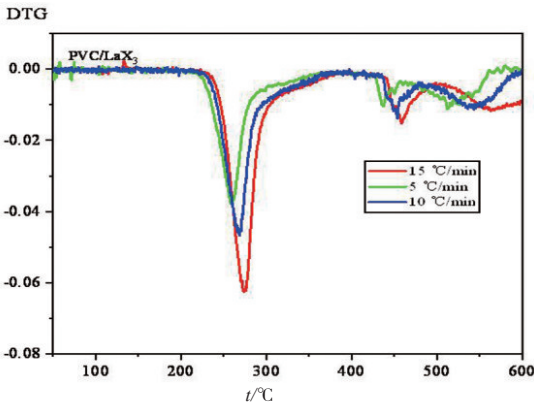


图6 PVC/LaX₃的TG-DTG图

从图5可知,PVC在不同升温速率条件下的热解过程基本一致,分成3个阶段:第1个阶段温度范围为200~300 °C,第2个阶段温度范围为300~450 °C,第3个阶段温度范围为450~600 °C。图6中PVC/LaX₃在不同升温速率条件下的热解过程也分成3个阶段:第1个阶段温度范围为220~300 °C,第2个阶段温度范围为300~460 °C,第3个阶段温度范围为460~600 °C。本试验主要分析第1个阶段的热解。

2.3.2 动力学分析

采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法对 PVC 和 PVC/LaX₃在升温速率分别为5、10、15 °C/min时的热重分析曲线进行分析,见公式(1)~(4):

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (2)$$

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) (1-\alpha)^n \quad (4)$$

式中,β为升温速率,单位为°C/min;A为指前因子,单位为min⁻¹;E为反应活化能,单位为kJ/mol;R为摩尔气体常数,R=8.314 J/(mol·K);T为热力学温度,单位为K,α为转化率^[7]。g(α)是30种动力学机理

函数的积分形式^[8],如表1所示。

表1 各种机理函数的g(α)形式

| No. | g(α) | No. | g(α) |
|-----|--|-------|---|
| 1 | α ² | 9 | -ln(1-α) |
| 2 | α+(1-α)ln(1-α) | 10~16 | [-ln(1-α)] ⁿ (n=2/3,1/2,1/3,4,1/4,2,3) |
| 3 | (1-2/3α)-(1-α) ^{2/3} | 17~22 | 1-(1-α) ⁿ (n=1/2,3,2,4,1/3,1/4) |
| 4~5 | [1-(1-α) ^{1/3}] ⁿ (n=2,1/2) | 23~27 | α ⁿ |
| 6 | [1-(1-α) ^{1/2}] ^{1/2} | 28 | (1-α) ⁻¹ |
| 7 | [(1-α) ^{1/3} -1] ² | 29 | (1-α) ⁻¹ -1 |
| 8 | [(1/(1-α) ^{1/3})-1] ² | 30 | (1-α) ^{-1/2} |

通过FWO法和最小二乘法可以得log A与1/T的拟合方程(表2)。

表2 PVC和PVC/LaX₃热分解反应机制拟合结果

| α | 线性回归方程(PVC) | 线性回归方程(PVC/LaX ₃) | R ² (PVC) | R ² (PVC/LaX ₃) |
|-----|-------------------------|-------------------------------|----------------------|--|
| 0.1 | y=-9.073 89x+12.147 81 | y=-6.447 33x+9.257 29 | 0.999 97 | 0.826 68 |
| 0.3 | y=-12.853 31x+18.872 85 | y=-10.049 1x+15.266 42 | 0.954 60 | 0.788 95 |
| 0.5 | y=-6.519 11x+12.038 33 | y=-10.766 35x+20.199 8 | 0.927 07 | 0.999 81 |
| 0.7 | y=-6.629 33x+12.605 83 | y=-10.051 72x+19.574 12 | 0.909 25 | 0.988 19 |
| 0.9 | y=-7.078 36x+13.665 99 | y=-9.269 24x+18.538 01 | 0.975 05 | 0.954 77 |
| 平均 | | | 0.953 19 | 0.911 68 |

PVC和PVC/LaX₃热分解反应的活化能如表3~4所示。

表3 FWO法计算PVC的活化能E₀

| α | 失重/% | 活化能/(kJ·mol ⁻¹) | 平均值/(kJ·mol ⁻¹) |
|-----|-------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0.1 | 85.89 | 117.85 | |
| 0.3 | 67.76 | 111.78 | |
| 0.5 | 49.62 | 107.98 | 129.08 |
| 0.7 | 31.49 | 177.26 | |
| 0.9 | 13.35 | 130.52 | |

表4 FWO法计算PVC/LaX₃的活化能E₀

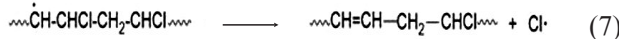
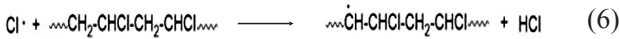
| α | 失重/% | 活化能/(kJ·mol ⁻¹) | 平均值/(kJ·mol ⁻¹) |
|-----|-------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0.1 | 86.52 | 159.13 | |
| 0.3 | 69.20 | 177.91 | |
| 0.5 | 51.87 | 187.43 | 162.61 |
| 0.7 | 34.54 | 175.92 | |
| 0.9 | 17.22 | 112.66 | |

综上,可以分析出PVC/LaX₃的热解活化能高于PVC的热解活化能,提高了33.53 kJ/mol。PVC的动力学方程为ln A=4.573 1E+7.691(R²=0.982 97),PVC/LaX₃的动力学方程为ln A=7.45 E+14.931(R²=0.996 81)。该反应级数n=1。由动力学分析可知R²均大于0.98,数据可靠。

2.4 反应机理分析

PVC受热脱HCl属于自由基机理,且从双键弱

键开始,大体上分 3 个步骤^[9]:(1)PVC 分子中某些不稳定结构,特别是丙烯基氯,分解产生氯自由基(式(5))^[9]。(2)氯自由基向 PVC 分子转移,从中吸取氢原子,形成 HCl 和链自由基(式(6))^[9]。(3)PVC 链自由基脱出氢自由基,在大分子链中形成双键或烯丙基(式(7))^[9]。



总反应式如式(8):



LaX₃ 对 PVC 的热稳定作用是 La³⁺ 与 PVC 中的 Cl 原子形成了配位键抑制了 PVC 脱 HCl 式(9),从热解动力学上来说,LaX₃ 的添加增加了 PVC 热解的反应活化能,使其分解更困难,从而提高了 PVC 的热稳定性能。



3 结论

1) 试验合成的 N-正丁基马来酰胺酸镧可作为 PVC 的热稳定剂使用。PVC/LaX₃ 的最佳质量比为 100:2.5,热稳定时间提高了 15 min,热降解温度提高了 32 ℃。

2) 提高 PVC 热稳定性的作用机理是 La³⁺ 与 PVC 中的 Cl 原子形成了配位键,抑制了 PVC 脱 HCl。

3) Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法计算结果表明 LaX₃ 的加入增加了 PVC 的热解活化能,从 129.08 kJ/mol 提高到 162.61 kJ/mol,增加了 33.53 kJ/mol,热解更难以发生,进而提高 PVC 的热稳定性。反应级数 n=1。PVC 的动力学方程为 ln A=4.573 1 E+7.691(R²=0.982 97),PVC/LaX₃ 的动力学方程为 ln A=7.45 E+14.931(R²=0.996 81)。

参考文献:

- [1] 李辉.纳米金属氧化物的制备及其在软 PVC 阻燃中的应用[D].合肥:合肥工业大学,2010.
- [2] 康洁,李侃社,陈创前.一种稀土热稳定剂的制备及其对 PVC 热降解性能的影响[J].材料科学与工程学报,2018,36(2):272-277.
- [3] 崔小明.PVC 稀土热稳定剂的作用机理及应用研究进展[J].精细与专用化学品,2015,23(9):44-47.
- [4] 周敏,许士鲁,李德刚,等.PVC 热稳定剂研究内容及常用测试方法[J].工程塑料应用,2011,39(8):61-64.
- [5] 周敏.1,3-丙酮二羧酸基 PVC 协效热稳定剂的制备与应用研究[D].淄博:山东理工大学,2012.
- [6] 李侃社,梁耀东,闫振峰,等.N-苄基马来酰胺酸根合镧(III)的合成及对 PVC 的热稳定作用[J].稀土,2015,36(3):47-56.
- [7] 王斋民,皮丕辉,文秀芳,等.N-苄基马来酰亚胺、苯乙烯和马来酸酐三元共聚及热分解动力学[J].华南理工大学学报(自然科学版),2006(8):32-36.
- [8] 牛羊,周彩荣,詹自力.甲硫氨酸的非等温热分解动力学的研究[J].高校化学工程学报,2018,32(5):1112-1118.
- [9] 葛铁军,任毅.利用就地增初原理制备超初聚氯乙烯及其热力学性能研究[J].沈阳化工大学学报,2014,28(3):239-243.
- [10] 曹慧娟,陈庆华,廖正福.PVC 用硬脂酸季戊四醇酯的工艺优化及性能研究[J].塑料科技,2018,46(8):110-115.
- [11] 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.
- [12] 马社俊,赵增兵,谢存明,等.氰尿酸镧对 PVC 热稳定性能影响的研究[J].广东化工,2018,45(12):116-118.
- [13] 靳新慧,文海荣,杨云翠.氰尿酸锌对 PVC 热稳定作用的影响[J].化工设计通讯,2018,44(4):1-2.
- [14] 孟祥雪,陈鸢飞.铅盐稳定剂和钙锌复合热稳定剂对 PVC 防水卷材性能的影响研究[J].中国建筑防水,2018(8):1-4.
- [15] 段少陪,李子恒,陈挡,等.绿色环保 PVC 的结构机理及热稳定剂的研究[J].建材与装饰,2018(15):187.
- [16] HUANG Haiyan, LI Jilin, LIU Hong. Thermal analysis kinetics of Tartary buckwheat flour[J].International Journal of Heat and Technology,36(4):1414-1422.

(责任编辑:蒋召雪)