

橡塑助剂

## 氰尿酸钙/锌的制备及其在 PVC 制品中的应用

胡程程<sup>1</sup>, 陈颖<sup>1</sup>, 李晓斌<sup>1</sup>, 陈祥迎<sup>1\*</sup>, 黄先胜<sup>2</sup>, 李平<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽佳先功能助剂股份有限公司, 安徽 蚌埠 233010)

**摘要:** 以氰尿酸、氢氧化钙和氧化锌为原料, 去离子水为溶剂, 分别合成了聚氯乙烯 (PVC) 用热稳定剂氰尿酸钙、氰尿酸锌。采用元素分析仪 (EA)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、热失重分析仪 (TG) 以及扫描电镜 (FESEM) 对氰尿酸钙/锌进行了表征分析。通过烘箱热老化和刚果红测试考察了氰尿酸钙/锌对 PVC 制品热稳定性能的影响, 并对热稳定机理进行了探究。结果表明, 单独加入 PVC 质量 1% 的氰尿酸钙或氰尿酸锌, PVC 制品的热稳定性要优于加入等量的硬脂酸钙或硬脂酸锌; 氰尿酸钙/锌复配后表现出良好的协调作用, 氰尿酸钙/锌最佳质量比为 3 : 1, 热稳定时间达 28 min, PVC 试片在 70 min 完全锌烧; 并且, 环氧大豆油 (ESBO) 是一种非常适合氰尿酸钙/锌体系的辅助稳定剂, 能够进一步提高 PVC 体系的热稳定性能。

**关键词:** 氰尿酸钙; 氰尿酸锌; PVC; 环氧大豆油; 热稳定剂; 橡塑助剂

**中图分类号:** TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 02-0328-08

## Preparation of Calcium/Zinc Cyanurate and Its Application in PVC Products

HU Cheng-cheng<sup>1</sup>, CHEN Ying<sup>1</sup>, LI Xiao-bin<sup>1</sup>, CHEN Xiang-ying<sup>1\*</sup>,  
HUANG Xian-sheng<sup>2</sup>, LI Ping<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 2. Anhui Jiaxian Functional Auxiliaries Co., Ltd., Bengbu 233010, Anhui, China)

**Abstract:** A new kind of poly(vinyl chloride) (PVC) thermal stabilizer, calcium/zinc cyanurate was synthesized using cyanuric acid, calcium hydroxide and zinc oxide as raw materials, and deionized water as solvent. Calcium/zinc cyanurate was characterized by elemental analyzer (EA), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), thermogravimetric (TG) analysis and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The effects of calcium/zinc cyanurate on the thermal stability of PVC products were investigated by oven aging test and Congo red test. The mechanism of thermal stability was also explored. The results showed that with the same addition amount (1%, based on the mass of PVC), the thermal stability of PVC samples stabilized with calcium cyanurate or zinc cyanurate alone were better than that of the samples stabilized with calcium stearate or zinc stearate. The calcium/zinc cyanurate composite system showed good synergistic effect. The best mass ratio of calcium cyanurate to zinc cyanurate was 3 : 1, and the thermal stability time reached 28 min. The calcium/zinc cyanurate composite system could effectively delay "zinc burning" of PVC with a stability time as long as 70 min. Additionally, epoxidized soybean oil (ESBO) was an auxiliary stabilizer for the calcium/zinc cyanurate composite system, which could further improve the thermal stability of PVC system.

**Key words:** calcium cyanurate; zinc cyanurate; PVC; epoxidized soybean oil; thermal stabilizer; rubber and plastics auxiliaries

**Foundation item:** Key Research and Development Plan Projects of Anhui Province in 2018 (1804a09020066)

收稿日期: 2018-07-02; 定用日期: 2018-11-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180483

基金项目: 安徽省 2018 年重点研究与开发计划项目 (1804a09020066)

作者简介: 胡程程 (1992—), 男, 硕士生。联系人: 陈祥迎 (1976—), 男, 教授, 硕士生导师, E-mail: chenxy@hfut.edu.cn。

聚氯乙烯 (PVC) 是目前世界上五大通用树脂之一, 具有不易燃烧、强度高、耐酸碱性、绝缘性等优点, 广泛应用于建筑、电讯、化工、包装等领域<sup>[1-2]</sup>。然而, PVC 制品存在一个致命的缺陷, 即热稳定性较差。PVC 制品在加工受热和使用过程中容易热降解, 随后释放出有毒的 HCl 气体, 并且 HCl 具有自动催化分解 PVC 的作用, 使得 PVC 制品颜色发生变化, 严重时会出现黑化现象。PVC 制品热稳定性差, 极大地限制了 PVC 树脂的广泛应用。因此, 在 PVC 制品中添加热稳定剂是十分必要的<sup>[3-6]</sup>。传统的 PVC 热稳定剂主要有铅盐类、有机锡类、金属皂类等<sup>[7]</sup>。近年来, 随着环保意识的提高, 含铅等重金属盐慢慢被替代或禁止使用, 而性能优异的有机锡类作为 PVC 热稳定剂存在着价格昂贵等缺点。钙/锌系列热稳定剂<sup>[8-12]</sup>作为一种常见的热稳定剂被广泛研究。刘朋<sup>[9]</sup>等采用马来酸酐与十二醇通过酯化反应制备了马来酸单十二酯中间体, 然后经皂化反应和复分解反应合成了马来酸单十二酯钙/锌, 马来酸单十二酯钙/锌的最佳复配质量比为 3:1, 热稳定时间达到 28 min, 但是合成过程复杂, 产率较低, 没有工业化应用的前景。Zhu<sup>[12]</sup>等以甘露醇和氧化锌为原料合成甘露醇锌, 通过测试表明, 甘露醇与氧化锌物质的量比为 5:5 时合成的样品热稳定时间达到 240 min, 但是合成过程需要高温和 N<sub>2</sub> 等苛刻条件, 只适合实验室研究。

氰尿酸盐是由环状有机小分子弱酸制备成的一种新型热稳定剂, 能够有效捕捉 HCl 气体, 具有较好的 PVC 热稳定性能<sup>[13-14]</sup>。针对以上钙/锌盐类热稳定剂合成过程中的不足, 本文以价格低廉的氰尿酸和氢氧化钙、氧化锌为原料, 通过一步液相法制备了一种主效热稳定剂氰尿酸钙/锌, 对产物进行了结构表征与分析; 将其添加到 PVC 制品中, 通过静态烘箱热老化和刚果红测试考察了其对 PVC 制品热稳定性的影响, 并且添加环氧大豆油作为辅助稳定剂来进一步提高体系热稳定性能。本文制备的氰尿酸钙/锌作为一种主效热稳定剂, 不仅热稳定效果优异而且具有大规模工业化应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氰尿酸, CP, 上海源叶生物科技有限公司; 氢氧化钙、氧化锌、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸锌, CP, 国药集团化学试剂有限公司; S-65 型 PVC 粉, 工业级, 台塑工业有限

公司; 环氧大豆油, CP, 阿拉丁试剂有限公司。

Vario ELIII 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; Nicolet67 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; TG-50H 型热重分析仪, 日本 Shimadzu 公司; SU8020 型场发射扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; SK-160B 型双辊混炼机, 上海第一橡胶机械厂公司; DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司。

### 1.2 氰尿酸钙/锌合成

称取氰尿酸 5.16 g (0.04 mol) 加入到一个盛有 100 mL 去离子水的 250 mL 三口烧瓶中, 搅拌混合均匀, 然后加热至 95 °C 氰尿酸完全溶解, 接着将氢氧化钙 4.44 g (0.06 mol) 或氧化锌 1.63 g (0.02 mol) 分多次加入, 并且在剧烈搅拌下使其与氰尿酸水溶液充分接触, 在 95 °C 下回流反应 4 h, 待反应结束后将产物冷却至室温, 用水和乙醇分别洗涤 3 次, 减压抽滤得到白色固体产物, 然后放入 80 °C 烘箱干燥 8 h, 最后粉碎得到最终产物氰尿酸钙/锌, 氰尿酸钙产率为 91.91%, 氰尿酸锌产率为 90.30%。

### 1.3 PVC 试样制备

准确称取合适比例的 PVC 粉、DOP、氰尿酸钙/锌、硬脂酸钙/锌以及一些辅助热稳定剂, 高速搅拌混合均匀, 然后将所得混合物置于双辊混炼机内, 炼塑温度为 180 °C, 炼塑 5 min 后下片, 制成含不同稳定剂的 PVC 片, 得到的试片剪成 2 cm × 2 cm 的片状用于热稳定性能测试。具体配方如表 1 所示。

表 1 不同稳定剂的配方  
Table 1 Formulas for different stabilizers

样品	PVC /g	DOP /g	硬脂酸/g	氰尿酸锌/g	硬脂酸锌/g	氰尿酸钙/g	硬脂酸钙/g
1 <sup>#</sup>	50	25	0.2	—	—	—	—
2 <sup>#</sup>	50	25	0.2	0.5	—	—	—
3 <sup>#</sup>	50	25	0.2	—	0.5	—	—
4 <sup>#</sup>	50	25	0.2	—	—	0.5	—
5 <sup>#</sup>	50	25	0.2	—	—	—	0.5

注: 一代表不添加。

### 1.4 结构表征与性能测试

元素分析: 采用元素分析仪, 测定产物中 C、N、H 元素的含量, 并且使用 EDTA 络合滴定法测得金属元素 Ca、Zn 含量<sup>[15-16]</sup>。FTIR: 采用 KBr 压片法, 对样品进行 FTIR 测试, 波长扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>。热失重测试: N<sub>2</sub> 气氛下, 以 10 °C/min 的速率从室温加热至 900 °C, 考察材料随温度升高质量的变化情况。扫描电镜测试: 采用 SU8020 型

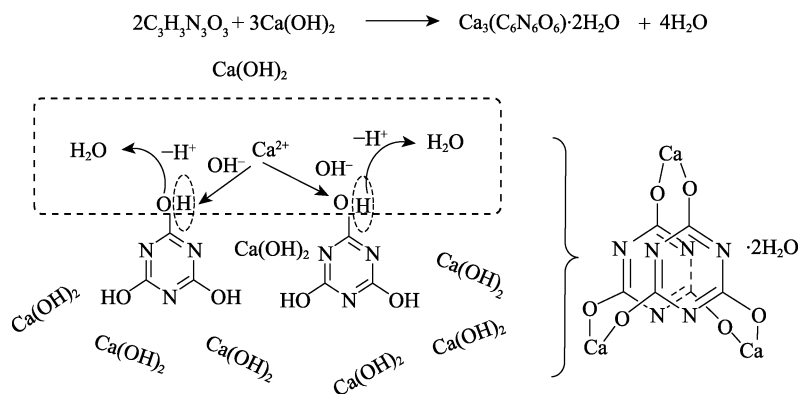
扫描电子显微镜对样品的微观表面形态进行观察。  
 刚果红测试: 参照 GB/T 2917.1—2002 标准, 将 PVC 粉和热稳定剂按质量比 100 : 4 充分混合均匀, 然后取 3 g 混合物料放入到试管中, 在试管顶部距物料最高处 30 mm 插入刚果红试纸, 置于 180 °C 恒温油浴中, 同时按下计时器, 直到刚果红试纸变蓝时停止计时, 即为静态热稳定时间。烘箱热老化实验法: 将制备好的 PVC 试片, 按编号置于铝片上, 然后放入 180 °C 烘箱内开始计时, 每隔 10 min 取样观察试

样的变色情况并且根据 PVC 试片受热颜色变化的基本过程来判断热稳定剂的效果。

## 2 结果与讨论

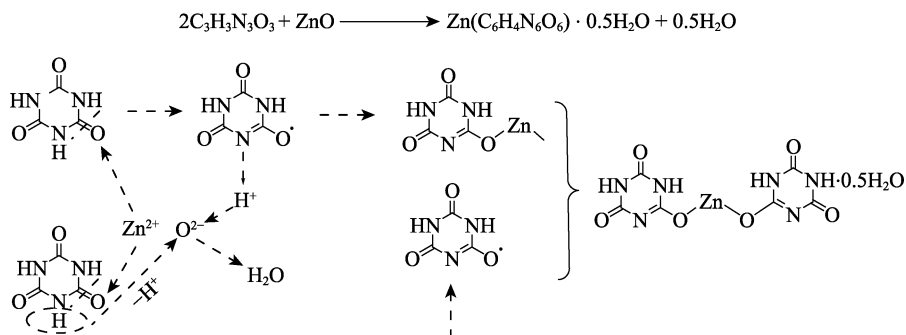
### 2.1 氰尿酸钙/锌合成原理

氰尿酸通常以酮式和烯醇式存在, 而在碱性条件下氰尿酸主要以烯醇式存在。氰尿酸钙是以氢氧化钙为原料即在碱性条件下制备而成。因此氰尿酸钙的反应式如下所示:



氰尿酸锌是以氧化锌为原料在水相体系合成, 而氰尿酸在水相和弱酸条件下以酮式结构存在, 因

此氰尿酸锌反应式如下:



### 2.2 氰尿酸钙/锌元素分析结果

氰尿酸钙与氰尿酸锌的元素分析结果见表 2。由各个元素的含量可以推断氰尿酸钙产物的分子式为  $Ca_3(C_6N_6O_6) \cdot 2H_2O$ , 氰尿酸锌分子式

$Zn(C_6H_4N_6O_6) \cdot 0.5H_2O$ , 并将各元素的理论含量列入表 2 中。由表 2 可以看出, 实际产物中 C、H、N 元素含量与氰尿酸钙、锌的理论含量基本一致。

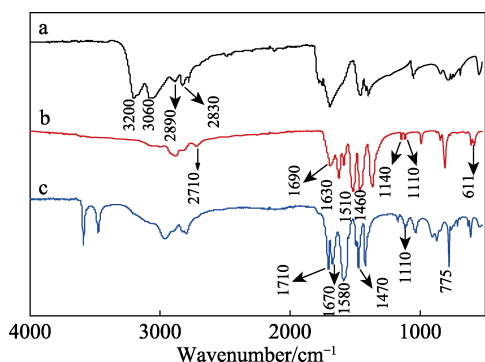
表 2 氰尿酸钙与氰尿酸锌的元素分析结果  
 Table 2 Elemental analysis of calcium cyanurate and zinc cyanurate

		质量分数/%						分子式
		C	H	N	O	Ca	Zn	
氰尿酸钙	理论值	17.65	0.98	20.59	31.37	29.41	—	$Ca_3(C_6N_6O_6) \cdot 2H_2O$
	实测值	18.01	0.96	20.10	31.81	29.12	—	
氰尿酸锌	理论值	21.79	1.51	25.42	31.48	—	19.79	$Zn(C_6H_4N_6O_6) \cdot 0.5H_2O$
	实测值	21.49	1.60	25.02	31.98	—	19.91	

注:—代表无数据。

### 2.3 氰尿酸钙/锌的 FTIR 分析

氰尿酸、氰尿酸钙和氰尿酸锌的红外图谱见图 1。图 1a 中 3200 和 3060  $\text{cm}^{-1}$  处分别为氰尿酸酮式结构中 N—H 及烯醇式结构中 O—H 的伸缩振动峰, 2890 和 2830  $\text{cm}^{-1}$  处则是 N—H 和 O—H 伸缩振动耦合的结果。从图 1b、c 发现, 氰尿酸配体与钙离子或锌离子络合后, 3200 和 3060  $\text{cm}^{-1}$  这些特征吸收峰减弱或消失, 原因是钙离子或锌离子和氰尿酸反应取代了氢离子。图 1b 在 2710  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰, 此峰是酚 O—H 伸缩振动峰, 在 1690、1630、1510 和 1460  $\text{cm}^{-1}$  出现了 C=N 的特征吸收峰, 1750  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 吸收峰在图 1b 中消失, 表明氰尿酸从酮式向烯醇式转变, 并且在 1140 和 1110  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 吸收峰, 最后 611  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 Ca—O 的特征伸缩振动峰<sup>[17]</sup>。图 1c 中, 1710  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C=O 的吸收峰, 并且还出现了 1670、1580 和 1470  $\text{cm}^{-1}$  C=N 特征峰以及 1110  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O 特征峰。最后在 775  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个强吸收峰, 此峰代表的是 Zn—O 特征吸收峰<sup>[18]</sup>。通过以上分析证明氰尿酸钙/锌被成功制备。



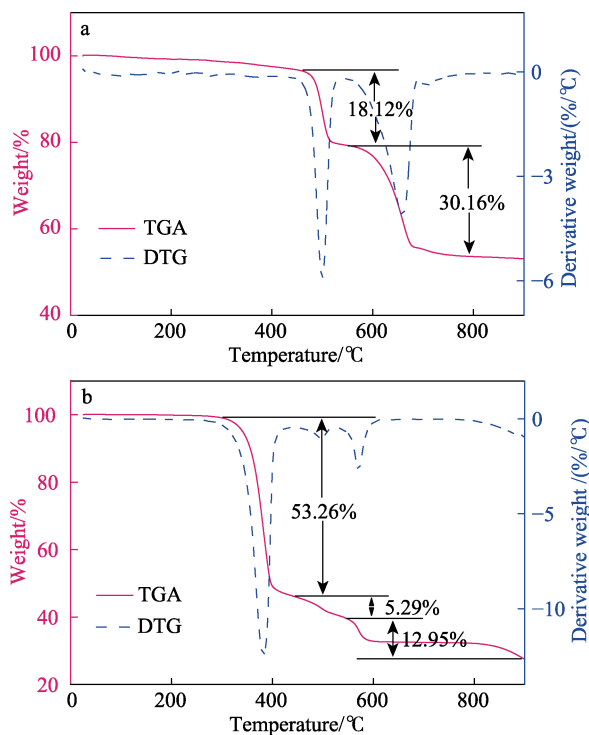
a—氰尿酸; b—氰尿酸钙; c—氰尿酸锌

图 1 不同样品的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR spectra of cyanuric acid, calcium cyanurate and zinc cyanurate

### 2.4 氰尿酸钙/锌的热重分析

图 2 为氰尿酸钙/锌的 TG 和 DTG 曲线。从图 2a 氰尿酸钙的 TG 和 DTG 曲线来看, 在 25~160  $^{\circ}\text{C}$  内出现少量热损失, 可能是产物中自带吸附水损失所致。而产物的热分解主要分为两个阶段。第一阶段失重在 410~550  $^{\circ}\text{C}$  内, 主要是产物氰尿酸根部分解聚出的一氧化碳和氨气等气体, 失重约 18.12%, 并且此阶段分解温度明显高于 PVC 制品的加工温度 160~200  $^{\circ}\text{C}$ , 表明氰尿酸钙作为 PVC 热稳定剂完全能够安全使用; 第二阶段失重 30.16%, 温度范围为 550~900  $^{\circ}\text{C}$ , 主要是剩下有机部分的分解; 最后剩余物质 CaO 质量分数为 49.13%, 而理论计算的质量分数为 45.20%, 理论与实际较一致。从图 2b 氰尿酸锌的 TG 和 DTG 曲线来看, 在 25~200  $^{\circ}\text{C}$  只



a—氰尿酸钙; b—氰尿酸锌

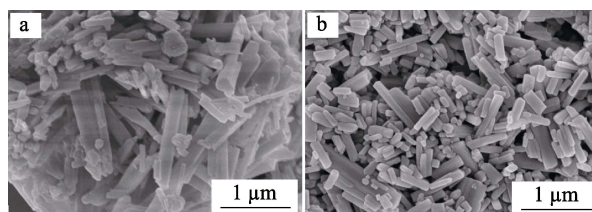
图 2 不同样品的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of calcium cyanurate and zinc cyanurate

有少量失重, 是产物中自带吸附水的蒸发所致。而氰尿酸锌热分解主要分为 3 个阶段。第一阶段热失重温度在 330~450  $^{\circ}\text{C}$ , 主要是氰尿酸根部分解聚分解出一氧化碳和氨气等气体, 失重约 53.26%, 此阶段分解温度也明显高于 PVC 制品的加工温度, 因此氰尿酸锌作为 PVC 热稳定剂可以安全使用; 第二阶段热失重 5.29%, 温度范围为 450~530  $^{\circ}\text{C}$ ; 第三阶段样品失重 12.95%, 发生在 530~900  $^{\circ}\text{C}$  内, 主要是氰尿酸有机部分的完全分解; 最后样品残留物 ZnO 的质量分数为 25.56%, 而理论计算 ZnO 质量分数为 24.64%, 与实际值基本一致。

### 2.5 氰尿酸钙/锌的扫描分析

图 3 是氰尿酸钙/锌的 SEM 图。从图 3a 发现, 氰尿酸钙呈片状矩形或棒状微米结构, 长度在 1.0~1.5  $\mu\text{m}$ , 宽度在 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ , 表面光滑、分散程度不理想。



a—氰尿酸钙; b—氰尿酸锌

图 3 不同样品的 SEM 图

Fig. 3 FESEM images of calcium cyanurate and zinc cyanurate

图 3b 中, 氰尿酸锌长度在 0.5~1.2 μm, 宽度在 0.1~0.5 μm, 具有很好的结晶度, 分散均匀, 呈规则的棒状微米结构形貌, 粒径较小且表面较光滑。

### 2.6 氰尿酸钙/锌的热稳定性分析

#### 2.6.1 单独添加氰尿酸钙/锌热稳定剂的热老化实验

按照表 1 设计的配方进行烘箱热老化和刚果红实验, 考察不同稳定剂对 PVC 制品热稳定性能影响。表 3 列出了加入不同稳定剂的 PVC 制品的热老化实验结果。

1<sup>#</sup>纯 PVC 样品 10 min 时出现棕色, 20 min 后变成了深棕色, 30 min 后变成棕褐色, 并且由于 1<sup>#</sup>中不含锌元素在 40~70 min 内不会出现急剧的锌烧现象, 因此颜色变化不明显, 但已经达不到商业化使用要求。烘箱热老化测试主要是定性分析, 所以同时进行了刚果红实验, 进行定量分析, 热稳定时间如表 4 所示。对比表 3 中 2<sup>#</sup>含氰尿酸锌和 3<sup>#</sup>硬脂

酸锌的样品, 2<sup>#</sup>样品初期保持较好的稳定性。硬脂酸锌 10 min 时完全变黑, 出现严重的锌烧现象, 这是因为硬脂酸锌发生稳定反应生成了 ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> 则具有催化 PVC 降解的能力, 导致 PVC 样品发生严重的锌烧现象。而氰尿酸锌到了 20 min 出现部分黑色, 30 min 后完全变黑, 使得锌烧现象延迟, 这是因为氰尿酸锌不仅具有取代 PVC 链上不稳定氯原子的能力, 并且氰尿酸根可以吸收 HCl。4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>分别代表的是含氰尿酸钙和硬脂酸钙样品, 钙盐的加入使 PVC 制品长期热稳定性得到提高, 结果表明, 自制的氰尿酸钙热老化实验效果要优于传统的硬脂酸钙, 并且二者都是钙盐, 属于长期热稳定剂, 虽然前期效果不显著, 但随着时间推移, 长期热稳定性较好, 颜色变化不大, 这是钙盐的主要热稳定作用效果。本文也对 4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>进行了刚果红定量分析, 热稳定时间如表 4 所示。

表 3 不同稳定剂对 PVC 制品热稳定性能的影响

Table 3 Comparison of thermal stability performances of PVC products stabilized with different thermal stabilizers

样品	热降解时间/min								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
1 <sup>#</sup>									
2 <sup>#</sup>									
3 <sup>#</sup>									
4 <sup>#</sup>									
5 <sup>#</sup>									

表 4 单组分不同稳定剂的热稳定时间

Table 4 Thermal stability time of single-component different stabilizers

	纯 PVC	氰尿酸锌	硬脂酸锌	氰尿酸钙	硬脂酸钙
热稳定时间/min	6	13	6	25	23

由表 4 可知, 纯 PVC 制品和加有硬脂酸锌样品的热稳定时间只有 6 min, 而加有氰尿酸锌的样品热稳定时间达到 13 min, 是硬脂酸锌的 2 倍多。这表明氰尿酸锌有一定的阻碍 PVC 降解放出 HCl 的能力; 氰尿酸钙和硬脂酸钙热稳定时间分别达到 25 和 23 min。刚果红实验结果正好验证了热老化实验的结果。

#### 2.6.2 氰尿酸钙/锌复合体系热稳定性分析

为了获得较理想的稳定效果, 将氰尿酸钙/锌复合使用。复合稳定剂的总添加量为 PVC 质量的 1%。对于锌基热稳定剂, 如氰尿酸锌在 PVC 制品的降解

过程中, 会与 HCl 反应生成 ZnCl<sub>2</sub>, 而 ZnCl<sub>2</sub> 是一种很强的路易斯酸, 可以充当 PVC 制品降解的催化剂, 从而加速恶化 PVC 制品的降解状况, 使 PVC 制品的颜色迅速变黑, 产生“锌烧”现象。不同比例氰尿酸钙/锌复合稳定剂对 PVC 制品热稳定性能的影响见表 5。其中, 氰尿酸钙与氰尿酸锌的总质量为 0.5 g。从表 5 可以看出, 单独使用钙盐热老化时间为 80 min 时, PVC 未变黑, 但是 10 min 后出现红色。单独使用锌盐前期抑制着色能力较好, 但达到 30 min 后完全锌烧, 这是由于只加入锌盐时, 锌原子含量高, 且与 HCl 反应生成 ZnCl<sub>2</sub> 浓度过大, 加速了 PVC 的热降解并导致了严重的“锌烧”现象。相比较而言, 随着钙/锌质量比的不断增加, 样品的锌烧现象越来越弱, 长期稳定性越来越好。同时, 复配后样品的初期颜色得到了改善, 这是由于, 氰尿酸钙分子具有置换 ZnCl<sub>2</sub> 中锌原子的能力, 生成的 CaCl<sub>2</sub> 不具催化活性, 并且使得体系中 ZnCl<sub>2</sub> 浓度

降低, 从而抑制了  $ZnCl_2$  对 PVC 制品热降解的自催化效应。以上实验表明, 氰尿酸钙/锌复合存在着良好的协同作用。当钙/锌质量比为 3 : 1 时, 热老化时间达到 70 min, 整体性能最好。

表 5 氰尿酸钙/氰尿酸锌不同质量比对 PVC 制品热稳定性能的影响

Table 5 Influence of mass ratios of calcium cyanurate to zinc cyanurate on the thermal stability of PVC products

$m(Ca) : m(Zn)$	热降解时间/min								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
5 : 0									
4 : 1									
3 : 1									
3 : 2									
2 : 3									
1 : 3									
0 : 5									

注:  $m(Ca) : m(Zn)$  为  $m$  (氰尿酸钙) :  $m$  (氰尿酸锌)。下同。

图 4 是氰尿酸钙/锌不同质量比下刚果红实验测试的稳定时间。从图 4 中可知, 氰尿酸钙和氰尿酸锌之间有着较好的协同作用。当氰尿酸钙与氰尿酸锌质量比为 3 : 1 时, PVC 热稳定时间最长, 达到了 28 min, 由上述热老化机理分析得知, 质量比 3 : 1 刚好是钙、锌含量适中, 氰尿酸钙置换锌原子达到平衡点的最佳状态, 如果锌含量多则锌烧时间提前, 如果钙含量多则前期性能不佳, 因此质量比 3 : 1 时

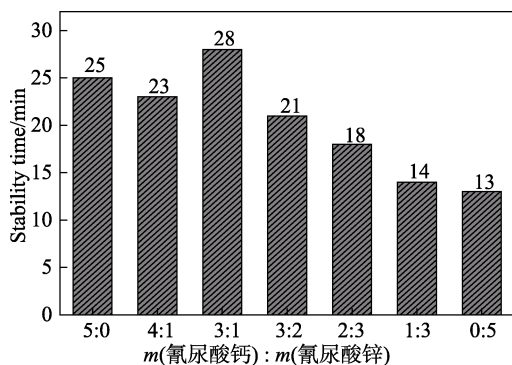


图 4 氰尿酸钙/锌不同质量比对应 PVC 样品的稳定时间  
Fig. 4 Thermal stability time of PVC samples stabilized with different mass ratio of calcium cyanurate to zinc cyanurate

热稳定性最佳。另外, 单独加氰尿酸钙的样品以及氰尿酸钙/锌质量比为 4 : 1 样品, 热稳定性时间分别达到 25 和 23 min, 并且随着锌盐的加入热稳定时间不断降低, 这表明锌烧对 PVC 样品存在影响。以上刚果红测试的结果和热老化实验结果基本一致。

2.6.3 氰尿酸钙/锌与辅助稳定剂复配效果分析

PVC 制品脱除 HCl 是“拉链式”的反应进程, 从而形成了共轭多烯序列, 且 HCl 具有自动催化分解 PVC 的作用, 这些共轭双键是导致 PVC 制品变色的主要原因。当共轭双键数量大于 6 后, 就会使 PVC 制品着色, 并且共轭多烯序列的长度和数量的多少会使 PVC 制品经历白色→浅黄色→红色→褐色→黑色这一颜色变化过程, 不同颜色代表着不同的热稳定效果。白色最好, 浅黄色其次, 接着是红色, 到了褐色和黑色表示热稳定效果不佳。

本文在氰尿酸钙/锌体系中加入 1 g 环氧大豆油 (ESBO) 辅助稳定剂来研究 ESBO 对氰尿酸钙/锌体系热稳定性的影响。ESBO 对氰尿酸钙/氰尿酸锌复合体系热稳定性能影响见表 6, 其中, 氰尿酸钙与氰尿酸锌的总质量为 0.5 g。由表 6 可知, 由于不同氰尿酸钙/锌质量比与 ESBO 复合存在不同的协同作用, 导致样品具有不同的吸收 HCl 和置换烯丙基氯原子的能力, 这一能力的差别使得热老化实验中出现不同的颜色过程, 在相同时间内白色最好, 其次是黄色, 接下来是红色, 依次类推。

表 6 环氧大豆油对氰尿酸钙/氰尿酸锌复合体系热稳定性能的影响

Table 6 Influence of epoxidized soybean oil (ESBO) on the thermal stability of PVC products stabilized with calcium cyanurate/zinc cyanurate composite system

$m(Ca) : m(Zn)$	热降解时间/min											
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
5 : 0												
4 : 1												
3 : 1												
3 : 2												
2 : 3												
1 : 3												
0 : 5												

由表 6 可见,随着 ESBO 的加入,氰尿酸钙/锌复合体系前期和长期热稳定效果都得到了大幅度提升。首先,由高锌配比〔 $m(\text{氰尿酸钙}) : m(\text{氰尿酸锌}) = 0 : 5$ 、 $1 : 3$  和  $2 : 3$ 〕可以看出,ESBO 加入明显减缓了锌烧的出现,并且,随着氰尿酸锌含量的增加,初期抑制着色性能也越来越好,锌烧时间分别比不加 ESBO 推迟了 50、60 和 70 min。这表明对于高锌配比的样品,ESBO 不仅可提升初期白度,而且长期性也得到大幅度提高;其次对高钙配比样品〔 $m(\text{氰尿酸钙}) : m(\text{氰尿酸锌}) = 5 : 0$ 、 $4 : 1$  和  $3 : 1$ 〕进行分析可知,ESBO 使得锌烧现象完全消失,长期性能得到提高,但初期白度没有多大提升。以上实验结果可以得出,ESBO 与氰尿酸钙/锌有优异的协同作用,是一种非常适合该体系的辅助稳定剂。原因是:ESBO 分子结构内含有一定数量的环氧基团,这些结构在氰尿酸钙/锌中的金属离子催化下可以利用开环反应与 HCl 反应、取代不稳定的 Cl 原子,而且可以和共轭双键进行加成反应,使共轭双键大量减少,样品白度上升。

刚果红实验测试 ESBO 和氰尿酸钙/锌复合体系热稳定时间结果见图 5。由图 5 可见,ESBO 和氰尿酸钙/锌体系具有非常好的协同作用。在  $m(\text{氰尿酸钙}) : m(\text{氰尿酸锌}) = 3 : 2$  时,热稳定时间达到了 76 min,  $m(\text{氰尿酸钙}) : m(\text{氰尿酸锌}) = 2 : 3$  时达到 72 min;其次,ESBO 对高锌含量热稳定时间提升比高钙含量的提升更明显,这一结果和热老化实验的结果吻合。

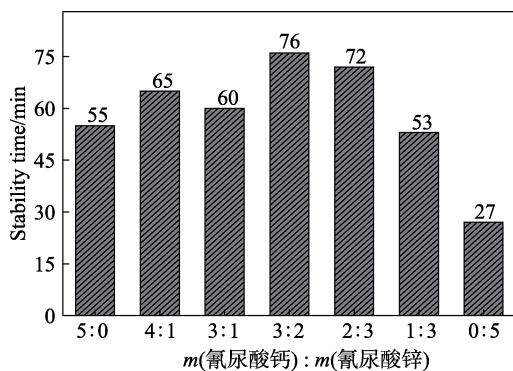


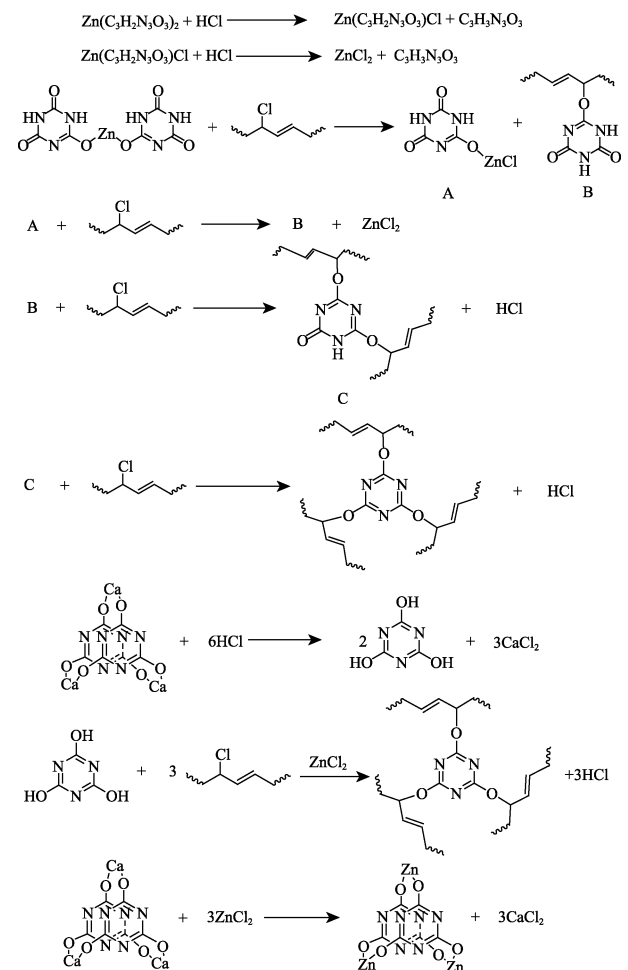
图 5 添加 ESBO 下,氰尿酸钙/锌不同质量比对应 PVC 样品的热稳定时间

Fig. 5 Effect of mass ratio of calcium cyanurate to zinc cyanurate on the stability time of PVC samples in the presence of ESBO

### 2.7 氰尿酸钙/锌热稳定机理探究

氰尿酸钙/锌属于含氮有机基团的钙/锌盐热稳定剂,目前对于这类热稳定剂的作用机理研究较为完善与系统,结合文献[18-20]得到具体机理为,氰尿酸钙和氰尿酸锌可以吸收 PVC 制品热降解过程

产生的 HCl,生成氰尿酸配体、 $\text{CaCl}_2$  以及  $\text{ZnCl}_2$ ,且产生的  $\text{ZnCl}_2$  能催化氰尿酸锌进行热稳定化反应(C-烷基化反应),致使氰尿酸配体置换 PVC 链上活泼的烯丙基氯,从而降低热降解引发部位,变成相对稳定的结构,使得 PVC 制品能够较好地抑制初期着色,具有良好的初期稳定性能。然而,产生的  $\text{ZnCl}_2$  又是加速 PVC 进行降解的催化剂,出现锌烧现象。这和热老化测试中高锌盐含量 PVC 样品现象一致,初期较白,但锌烧现象严重。由于氰尿酸钙/锌复合使用,并且由氰尿酸锌可以吸收 HCl 和在  $\text{ZnCl}_2$  催化下进行热稳定化反应(C-烷基化反应)这一机理得知,氰尿酸钙与 HCl 反应生成的氰尿酸配体,在  $\text{ZnCl}_2$  催化下也进行置换活泼烯丙基氯的反应,并且生成的  $\text{CaCl}_2$  不具有催化 PVC 制品降解的作用。最后氰尿酸钙会与  $\text{ZnCl}_2$  反应以降低  $\text{ZnCl}_2$  的浓度,从而来抑制锌烧的出现。因此,通过调控钙/锌复配质量比可使其具有良好的协同作用。氰尿酸钙/锌具体的反应机理如下所示:



### 3 结论

(1) 采用氰尿酸和氢氧化钙/氧化锌为原料,

以去离子水为溶剂制得氰尿酸钙和氰尿酸锌, 并通过元素分析、红外光谱、热重分析和扫描电镜对产物进行了表征, 确定了目标产物的生成。

(2) 热老化和刚果红实验表明, 氰尿酸钙/锌复合体系对 PVC 制品具有良好的热稳定作用, 当其用量为 PVC 质量的 1% 且  $m(\text{氰尿酸钙}) : m(\text{氰尿酸锌}) = 3 : 1$  时, 70 min 完全锌烧, 热稳定时间达到 28 min。其作用机理为, 通过捕捉 HCl 置换 PVC 链上活泼的烯丙基氯, 钙盐与  $\text{ZnCl}_2$  反应减少  $\text{ZnCl}_2$  浓度, 有效地抑制了 PVC 初期着色降解以及提高了长期热稳定性。

(3) ESBO 是一种十分适合于氰尿酸钙/锌体系的辅助热稳定剂, 不仅使氰尿酸钙/锌复合体系前期和长期热稳定效果得到大幅度提升, 而且在  $m(\text{氰尿酸钙}) : m(\text{氰尿酸锌}) = 3 : 2$  时, 热稳定时间能达到 76 min。

#### 参考文献:

- [1] Wu Maoying (吴茂英). Development trend and technological progress of heat stabilizers for PVC[J]. *Plastics (塑料)*, 2010, 39(3): 1-7.
- [2] Wang Xingwei (王兴为), Wang Wei (王玮), Liu Qin (刘琴), *et al.* Plastic additives and formulation design technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016: 197-263.
- [3] Bai Qirong (白启荣). The functional mechanism of PVC heat stabilizer [J]. *Technological Innovation and Productivity (科技创新与生产力)*, 2007, (11): 31-32.
- [4] Folarin O M, Sadiku E R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review[J]. *International Journal of the Physical Sciences*, 2011, 6(18): 4323-4330.
- [5] Kiyoshi Endo. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(10): 2021-2054.
- [6] Starnes W H. Overview and assessment of recent research on the structural defects in poly(vinyl chloride)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(9): 1815-1821.
- [7] Zhang Qixing (张启兴). The application of heat stabilizers in the processing of PVC plastic product[J]. *Polyvinyl Chloride (聚氯乙烯)*, 2007, 35 (7): 1-4.
- [8] Xu Shilu, Li Degang, Yu Xianjin, *et al.* Study on pentaerythritol-zinc as a novel thermal stabilizer for rigid poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(2): 569-574.
- [9] Liu Peng (刘朋), Jiang Jianchun (蒋剑春), Jiang Pingping (蒋平平), *et al.* Preparation and application of calcium/zinc laurel monomaleate used as thermal stabilizers for PVC[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2015, 43(5): 105-110.
- [10] Li Deling (李德玲), Ma Jiaqi (马嘉琦), Su Guixian (苏桂仙), *et al.* Effect of Ca-Zn stabilizer on thermal stability of PVC [J]. *Plastics (塑料)*, 2014, 43(1): 15-18.
- [11] Liu Yanbin, Liu Wei-qu, Hou Menghua. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(8): 1565-1571.
- [12] Zhu Lizhi, Wu Yijian, Shentu Baoqing, *et al.* Preparation and characterization of zinc-mannitol complexes as PVC thermal stabilizers with high efficiency[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 399-403.
- [13] Chen Huanzhang (陈焕章), Li Hua (李花), Li Hong (李宏). Study on preparation and performance of zinc cyanurate thermal stabilizer for PVC [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology (河北科技大学学报)*, 2016, 37(1): 33-38.
- [14] Li Mei (李梅), Jiang Zaiyong (姜在勇), Liu Zhaogang (柳召刚), *et al.* Study on synthesis of lanthanum cyanuric and its thermal stabilizing effect on PVC [J]. *Plastic Technology (塑料科技)*, 2012, 40(4): 114-118.
- [15] Niu Cuiying (牛翠英), Shen Min (沈敏), Xiao Shan (肖珊). The determination of the zinc content in calcium-zinc salt-EDTA complexometric titration [J]. *China Well and Rock Salt (中国井矿盐)*, 2010, 41(3): 30-32.
- [16] Geng Yanxia (耿艳霞). Determination of metal calcium content in calcium line with EDTA titration[J]. *Hebei Metallurgy (河北冶金)*, 2015, (7): 69-71.
- [17] Song Yinyin (宋银银). Investigation and application of the new type Ca/Zn thermal stabilizer for poly(vinyl chloride) [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2012.
- [18] Li Shumin (李树民). Study on Ca/Zn barbiturate thermal stabilizers for poly(vinyl chloride)[D]. Beijing: Tsinghua University (清华大学), 2011.
- [19] Xu Xiaopeng, Chen Si, Tang Wei, *et al.* Investigation of basic zinc cyanurate as a novel thermal stabilizer for poly(vinyl chloride) and its synergistic effect with calcium stearate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 99(1): 211-218.
- [20] Fu Ming, Li Degang, Liu Hao, *et al.* Insights into the use of zinc-mannitol alkoxide as a novel thermal stabilizer for rigid poly(vinyl chloride) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(23): 42038.