

6-甲基尿嘧啶镧对 PVC 热稳定性的影响

赵金钢^{1,2,3}, 范俊伟^{1,2,3}, 柳召刚^{1,2,3*}, 陈明光^{1,4}, 黄旭博^{1,2,3}, 杨羽轩^{1,2,3},
胡艳宏^{1,2,3}, 吴锦绣^{1,2,3}

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010; 2. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部
重点实验室, 包头 014010; 3. 内蒙古自治区稀土湿法冶金与轻稀土应用重点实验室, 包头 014010;
4. 包头稀土研究院, 包头 014010)

摘要:用复分解法,以硝酸镧、6-甲基尿嘧啶(MUA)、氨水为原料制备了 6-甲基尿嘧啶镧(LMUA),利用红外光谱、热分析和元素分析对产物进行表征,确定其分子式为 $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。通过刚果红试纸法、高温老化实验和电导率实验,研究了 LMUA 对聚氯乙烯(PVC)的热稳定性能的影响,结果表明,LMUA 单独作为 PVC 热稳定剂时,其热稳定性和抗变色性出色,静态热稳定时间达到了 73min,动态热稳定时间为 88min。将 LMUA 与其他热稳定剂联合进行二元和三元复配,产物的协同作用良好,稳定性有所提升。当复合稳定剂按质量比 6-甲基尿嘧啶镧:硬脂酸钙:季戊四醇=3:1:1 进行复配时,静态热稳定时间达到 88min,抗变色性和热稳定性最佳。LMUA 可以与 PVC 降解过程中产生的 HCl 反应而生成 LaCl_3 ,降低了 HCl 对 PVC 降解的催化作用,从而达到增强 PVC 热稳定性能的目的。

关键词:稀土; 聚氯乙烯; 热稳定性能; 6-甲基尿嘧啶镧; 复配

近年来,聚氯乙烯(PVC)制品由于其价格低廉,物理化学性能出色等优点,广泛应用于建筑、运输、制造、军事等行业,这也促使了 PVC 热稳定剂的使用不断增多^[1,2]。但是,PVC 分子结构存在缺陷,当加工温度超过 100℃时,PVC 就会发生降解,致使其在高温和曝光环境下的生产应用中,极易发生降解,导致其物化性能受损。因此在 PVC 制品的生产过程中,需要加入热稳定助剂来被抑制或减缓 PVC 的降解^[3,4]。

常用 PVC 热稳定剂有铅盐类稳定剂、金属皂类稳定剂、有机锡类稳定剂和有机辅助类稳定剂,铅盐类稳定剂虽然成本低廉,但由于其含有毒性较大的重金属铅元素,对环境危害较大;金属皂类稳定剂可以吸收 HCl 气体,也可以置换 PVC 链上不稳定的氯原子,但是较少单独应用,一般和其他稳定剂复配作复合稳定剂;有机锡类稳定剂价格昂贵,且加工时会产生有刺激性气味的气体,不符合绿色生产的概念;有机辅助类稳定剂可以置换 PVC 链上不稳定的氯原子,但吸收 HCl 的能力弱,一般和其他稳定剂复配作复合稳定剂使用^[5]。

近年来发现的稀土有机化合物对 PVC 的热稳定性有明显提升作用,且无毒、无环境污染,有良好的发展前景^[6]。例如于静等合成了山梨酸镧复合稳定剂,研究发现山梨酸镧可以吸收中和 PVC 分解出的 HCl,并且与 PVC 上的不稳定的氯原子络合,来发挥稳定作用^[7]。张宁制备了二丁基锡二马来酸镧热稳定剂,这种稳定剂可以对 PVC 发挥出更优的热稳定效果^[8]。张伟等制备了蓖麻油酸镧,将其作为热稳定剂能较好地改善 PVC 的抗变色性和长期热稳定性^[9]。但是目前稀土热稳定剂的研究尚处于快速发展初期,稀土稳定剂仍存在基础研究不受重视、工艺复杂以及产率低等问题^[10]。

针对以上研究,本文用含氮有机物 6-甲基尿嘧啶与硝酸镧通过绿色工艺合成了 6-甲基尿嘧啶镧新型稀土稳定剂,研究其对 PVC 热稳定性能的影响程度。并将该稳定剂分别与硬脂酸锌(ZnSt_2)、硬脂酸钙(CaSt_2)和季戊四醇(PER)进行二元、三元与四元复配,寻找出综合热稳定性更加优异的复合热稳定剂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.09.006

收稿:2021-05-14;修回:2022-01-28;

基金项目:国家自然科学基金项目(51634005);

* 通讯联系人:柳召刚,教授。E-mail:liuzg65@163.com.

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC,SG-5,包头海平面高分子工业有限公司;6-甲基尿嘧啶,99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氧化镧,99.9%,中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司;丙烯酸酯类共聚物,ACR-401,东莞市向远塑胶化工有限公司;邻苯二甲酸二辛酯,DOP,天津中和盛泰化工有限公司;聚乙烯蜡(PE蜡),建德市华辰化工有限公司;季戊四醇(PER),98%,南京市广元化工有限公司;硬脂酸钙(CaSt_2),化学纯,上海金锦乐实业有限公司;硬脂酸锌(ZnSt_2),化学纯,天津市化学试剂三厂;刚果红试纸,上海三爱丝试剂有限公司;硬脂酸,化学纯,天津大茂化学试剂厂;氨水、硝酸、无水乙醇为分析纯。硬脂酸镧通过硝酸镧、氢氧化钠和硬脂酸制备获得。

1.2 主要设备及仪器

数显恒温水浴锅,HH-4,金坛市科杰仪器厂;数显恒速搅拌器,S312-90,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;高温循环器,GX-2005,上海欧戈电子有限公司;真空干燥箱,DZF-6090,上海一恒科学仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,frontier,美国Perkinelmer有限公司;电感耦合原子发射光谱仪,5110,安捷伦科技有限公司;元素分析仪,Vario. EL. cube,德国元素分析系统公司;同步热分析仪,TGA/DSC 3+,梅特勒-托利多国际贸易有限公司。

1.3 样品制备

称取适量的氧化镧及去离子水放入烧杯中,随后将烧杯置于60℃的水浴锅中,用搅拌桨匀速搅拌,随后缓慢加入适量稀硝酸溶液,直到氧化镧完全的溶解。调节溶液的pH值为2~3,过滤,即得硝酸镧溶液,然后用EDTA滴定硝酸镧溶液的浓度,保存待用。量取一定量的浓氨水,用无水乙醇稀释,保存待用。

首先,以6-甲基尿嘧啶与硝酸镧摩尔比为1.5:1称取及量取。量取的硝酸镧溶液加热至粘稠状,冷却至室温后用一定量的无水乙醇溶解;将称取的6-甲基尿嘧啶(MUA)用一定量的无水乙醇溶解,在水浴65℃的条件下搅拌30min;随后将硝酸镧溶液加入到MUA溶液中继续搅拌30min;然后用蠕动泵将稀氨水缓慢滴入,直至pH达到6.7~7停止;继续搅拌120min后取出静置,过滤,然后用无水乙醇洗涤,将洗涤后的样品烘干,得到6-甲基尿嘧啶镧(LMUA)。

1.4 表征与测试

1.4.1 表征

(1)元素分析:将德国Vario EL cube元素分析仪在氮气气氛下升温到1500℃,然后将自制70mg左右的样品放入到元素分析仪中,测量样品中C、H、N含量。

(2)傅里叶红外光谱:用frontier傅里叶变换红外光谱仪,分别对6-甲基尿嘧啶与6-甲基尿嘧啶镧进行红外光谱分析,采用溴化钾压片法(样品与溴化钾质量比约为1:100),波数扫描区间为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} 。

(3)热分析:采用瑞士TGA/DSC3+同步热分析仪,在氮气气氛下,以10℃/min的速率升温至1200℃,对所测样品进行TG-DTG分析。

(4)稀土含量分析:采用浓硝酸溶解所测样品后,稀释至10~20g/100mL;在美国5110 ICP分析仪中,对镧含量进行测试,进而得到所测样品的稀土含量。

1.4.2 热稳定性能测试

(1)刚果红实验^[11]:参照GB/T 2917.1-2002,将稳定剂按PVC试样总质量4%的比例与PVC粉末研磨一段时间使其混合均匀后,放入小试管中,固定一张湿润的刚果红试纸在样品上方2cm处,将试管置入185℃油浴锅中。当试管中的刚果红试纸明显由红变蓝时,记录时间,PVC的热稳定时间取每个样

品两次测量结果的平均值。

(2)热老化变色实验:参照 GB/T 7141-2008,按 4%的比例将制备好的稳定剂加入到 PVC 粉末中,放入玛瑙研钵中研磨一段时间使其混合均匀,然后将试样放入 8 个瓷方舟内,置于 185℃ 高温老化箱中。以 5min 为间隔,依次取出瓷方舟,将其中的 PVC 试样拍照记录,列表对照其变色情况。

(3)电导率实验:参照 GB/T 1107-2008,按 4%的比例把稳定剂加入到 50g PVC 粉末中充分研磨后,用混炼机混炼成厚度为 2mm 的 PVC 试片,裁剪成 1mm 的正方形颗粒,加入到恒速通入 N_2 的试管中。将试管置于 180℃ 油浴内,随后将 PVC 热降解产生的 HCl 导入盛有 150mL 去离子水的吸收池中,利用电导率仪测定水溶液电导率值随时间的变化^[12]。

1.5 热稳定机理

将 LMUA 置于 185℃ 的 HCl 气体气氛下 60min,随后置于 120℃ 的烘箱中除去多余的 HCl 气体。将经 HCl 气体处理过的样品与未处理的 LMUA 样品做红外光谱对比分析,由此对稀土稳定剂的稳定机理进行研究^[13]。

将 LMUA 按 4%的质量比例加入到 PVC 中,充分研磨,在 185℃ 温度下加热,加热时间为 LMUA 静态热稳定时间。将 PVC 空白样品与添加 LMUA 的 PVC 加热前后的样品进行红外光谱对比分析,研究 PVC 加入 LMUA 的稳定机理。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 红外光谱 如图 1 为 6-甲基尿嘧啶镧(LMUA)与 6-甲基尿嘧啶(MUA)的红外光谱图。MUA 的 O—H 的伸缩振动和面外弯曲振动峰分别在 3094 和 645 cm^{-1} 处;O—H 的面外弯曲和伸缩振动发生偶合,分为两个谱带,分别位于 1450 和 1062 cm^{-1} 处,1667 和 1350 cm^{-1} 分别为 C=N 与 C—N 的伸缩振动^[14]。在 LMUA 中 O—H 键的特征峰全部消失,C=N 和 C—N 的伸缩振动峰分别向低波数移动到 1648 和 1336 cm^{-1} 处;新增了 680 cm^{-1} 处的 O—La 键的伸缩振动峰^[15],以及 NO_3 基团的伸缩振动和内弯曲振动,分别位于 1485 与 790 cm^{-1} 处,说明 MUA 与镧离子成功配位。

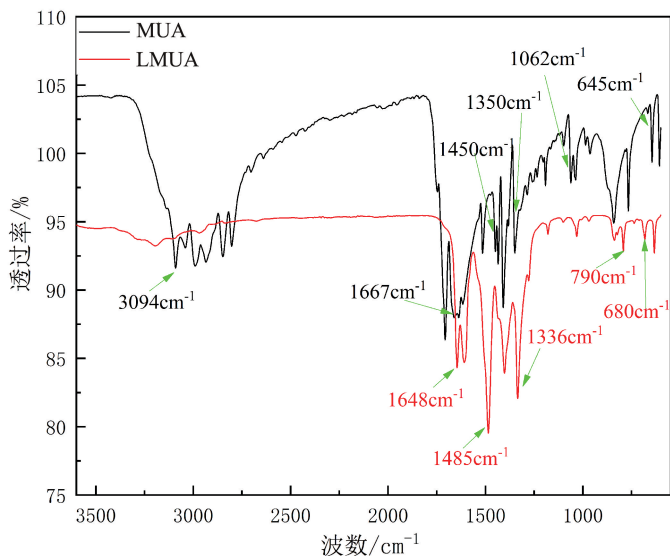


图 1 MUA 与 LMUA 红外光谱

Figure 1 Infrared spectra of MUA and LMUA

2.1.2 热分析 LMUA 的热分析 TG 曲线如图 2 所示,在 300℃之前,失重率为 7.64%,主要由 LMUA 分子内部的结晶水造成的损失,推测结晶水个数为 1.5 个。同时也证明该物质在 180℃不会出现分解,化学性质没有发生变化。在 300~950℃出现断崖式失重,失重率为 42.47%,主要发生了有机物的分解。950℃后 TG 曲线趋于平缓,不再发生失重;残留量为 49.89%,主要成分是 La_2O_3 [16]。

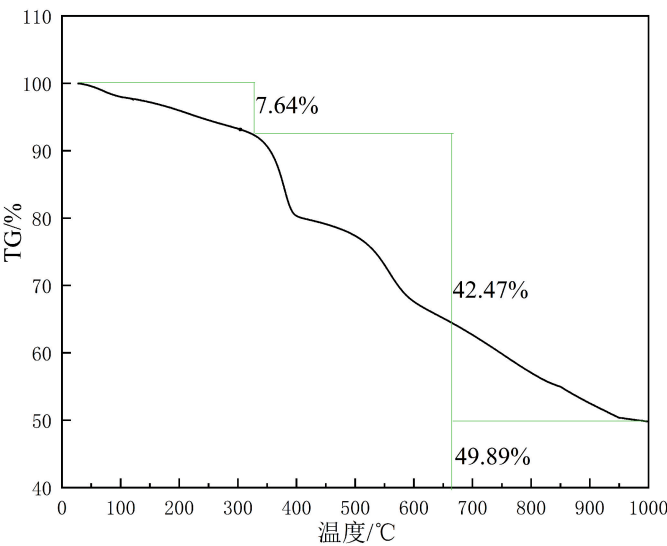


图 2 LMUA 热分析曲线
Figure 2 LMUA thermal analysis curve

2.1.3 元素分析 如表 1 所示,通过元素分析测得 LMUA 的 C、H、N 三种元素的含量,以及通过 ICP 测得稀土含量。表 1 显示 H、La 的实际含量比理论含量高,此偏差可能是由于反应过程中生成了少量氢氧化镧。由 H 元素的含量与上述热分析结果结合对比得出分子式中结晶水的个数;以及由剩余元素含量的理论值与所测实际值对比,而得出合成产物 LMUA 的分子式为 $\text{La}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{NO}_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ 。

表 1 LMUA 的元素含量
Table 1 The element content of LMUA

LMUA	C/%	N/%	H/%	La/%	分子式
理论含量	17.04	11.93	1.988	39.48	$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)\text{NO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
实际含量	17.20	11.45	2.158	40.19	$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)\text{NO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

2.2 静态热稳定性能与抗变色研究

2.2.1 单一热稳定剂 为了能更深入研究 LUMA PVC 热稳定性能,分别与常见热稳定剂进行对比,本论文选取了硬脂酸锌(ZnSt_2)、硬脂酸钙(CaSt_2)、季戊四醇(PER)、硬脂酸铅(PbSt_2)、硬脂酸镧(LaSt_2)、钙锌复合热稳定剂(Ca/Zn)的抗变色与热稳定时间进行对比。对比结果如表 2 所示。

由表 2 可知,6-甲基尿嘧啶(MUA)热稳定时间是 6min;LMUA 的热稳定时间最长,为 73min。LMUA 的初期抗变色能力不及 ZnSt_2 和 PbSt_2 ,长期抗变色性能弱于 CaSt_2 和 PER,LMUA 中的镧元素占比达到了 39.48%,镧离子有出色吸收 HCl 的能力,所以镧元素所占比重较大,是导致热稳定时间相差很大的重要原因。另一个重要原因是与配体所含官能团有关,在尿嘧啶配体的热稳定过程中,碳基可以与不稳定氯作用,吸收 HCl 的能力加强 [17]。同时也表明 LMUA 有置换不稳定氯的结构,具有初期和长期抗变色的能力,由表中与空白 PVC 的对比也可以看出。LMUA 与 ZnSt_2 相比置换不稳定氯的能力相对较弱,所以初期抗变色性能不及 ZnSt_2 [18]。

表 2 不同稳定剂稳定性能测试结果
Table 2 Stability test results of different stabilizers

稳定剂	热老化时间/min								刚果红变蓝 时间/min
	5	10	15	20	25	30	35	40	
无									3
MUA									6
LMUA									73
ZnSt ₂									5
CaSt ₂									25
PER									6
PbSt ₂									46
LaSt ₂									21
Ca/Zn									19

2.2.2 LMUA 与硬脂酸锌复配 LMUA 的初期抗变色性不强,这一点可以由初期抗变色性较好的 ZnSt₂ 弥补。LMUA 与 ZnSt₂ 的复配结果如表 3 所示。

由表 3 可知,当 LMUA 与 ZnSt₂ 的复配比例是 1 : 4 时,热稳定时间急剧缩短至 11min;当复配比例为 4 : 1 的时候,抗变色时间缩短为 60min。根据“软硬酸碱原理”,La³⁺ 与 Cl⁻ 有很强的配位作用,更容易与受热分解出的 Cl⁻ 发生配位,尿嘧啶中的羰基可以与不稳定氯作用。复配后与 LMUA 单独作为热稳定剂相比,初期抗变色性能得到很大的改善。ZnSt₂ 不仅可以与热分解出的氯根反应,而且可以置换活泼 Cl;但由于反应生成的 ZnCl₂ 属于路易斯酸,催化脱 HCl 反应,出现“锌烧”现象^[19]。所以随着 ZnSt₂ 在复配稳定剂中比例增加,烧锌现象越明显,热稳定时间越短。综上所述,LMUA 与 ZnSt₂ 复配比为 4 : 1 时,复配效果最好;且两者之间的协同效果一般。

表 3 LMUA 与 ZnSt₂ 复配
Table 3 Compound of rare earth stabilizer and ZnSt₂

稳定剂	比例	热老化时间/min								刚果红变蓝 时间/min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
LMUA : ZnSt ₂	1 : 4									11
	2 : 3									25
	3 : 2									39
	4 : 1									60

2.2.3 LMUA 与硬脂酸钙复配 LMUA 长期抗变色性能方面的不足可由 CaSt₂ 弥补,将 LMUA 与 CaSt₂ 复配,复配结果见表 4。

由表 4 可知,LMUA 与 CaSt₂ 复配后,热稳定时间比 CaSt₂ 热稳定剂高;当 LMUA 与 CaSt₂ 的复配

表 4 LMUA 与 CaSt₂ 复配

Table 4 Compound of rare earth stabilizer and CaSt₂

稳定剂	比例	热老化时间/min								刚果红变蓝 时间/min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
LMUA : CaSt ₂	1 : 4									39
	2 : 3									49
	3 : 2									68
	4 : 1									80

比达到 4 : 1,其最长热稳定时间可达到 80min。LMUA 里的镧离子可以吸收氯,CaSt₂ 能捕捉 PVC 释放的 HCl,结合生成 CaCl₂,复配使两者效果叠加,抑制了 PVC 的分解。但 CaSt₂ 不能置换烯丙基氯,缺乏阻止多烯链增长的能力,因此不能抑制初期着色抗变色能力,各复配比例之间的抗变色性能差距不大。综上所述,LMUA 与 CaSt₂ 最佳复配比例为 4 : 1,两者具有良好的协同能力。

2.2.4 LMUA 与季戊四醇复配 PER 作为一种优异辅助类热稳定剂,有着很好的初期与长期抗变色性能,将 LMUA 与其进行复配,以探究两者之间的协同作用,复配结果如表 5。

由表 5 可知,PER 与 LMUA 复配后,热稳定时间随着 LMUA 在复配中所占的比重增加而增加。LMUA : PER=4 : 1 时,热稳定时间达到最长,达到 60min。就抗变色性能而言,复配后初期和长期抗变色性能都得到提高,因为 PE 内部多元醇酯化,吸收分解出的 HCl 和不稳定 Cl,增强抗变色性能,且可与氯化金属形成络合物^[20]。由表 5 还可以看出,任何的复配比例,都比 LMUA 单独作为稳定剂的抗变色性能好,且各复配比例之间的抗变色结果相差不大。因此,LMUA 与 PER 的最佳复配比为 4 : 1,协同效果较好。

表 5 LMUA 与 PER 复配

Table 5 Compound of rare earth stabilizer and PER

稳定剂	比例	热老化时间/min								刚果红变蓝 时间/min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
LMUA : PER	1 : 4									18
	2 : 3									25
	3 : 2									37
	4 : 1									60

2.2.5 LMUA 与硬脂酸锌和季戊四醇复配 已知 PER 可以缓解 ZnSt₂ 的“锌烧”现象,为探究更好的热稳定效果,将 LMUA、ZnSt₂ 与 PER 进行三元复配,结果如表 6 所示。

由表 6 可知,三者复配后热稳定性有所提升。在热稳定性方面,各复配比的热稳定时间较长,当复合热稳定剂按照 LMUA : ZnSt₂ : PER=3 : 1 : 1 时,热稳定时间最长达 86min。在抗变色性能方面,加入季戊四醇复配后,“锌烧”现象基本消失。各复配比例之间的抗变色性能相差不大,但相比 LMUA 单独作为稳定剂,以及 LMUA 与 ZnSt₂ 复配相比,初期抗变色和长抗变色性能都有较大的提高。由于 ZnCl₂ 发挥出优异的初期抗变色性能,PER 与 ZnCl₂ 可以形成络合物,进而抑制 ZnCl₂ 对 PVC 降解出 HCl 的催化,延缓了 PVC 的降解,增强长期抗变色性能^[21]。LMUA、ZnSt₂ 和 PER 存在很好的协同作用。

2.2.6 LMUA 与硬脂酸钙和季戊四醇的复配 CaSt₂ 与 PE 作为热稳定剂都有着优良的长期抗变色性能,LMUA 与其进行三元复配,结果如表 7 所示。

表 6 LMUA 与 ZnSt₂ 和 PER 复配
Table 6 Compounding of rare earth stabilizers with ZnSt₂ and PER

稳定剂	比例	热老化时间/min								刚果红变蓝 时间/min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
LMUA : ZnSt ₂ : PER	3 : 1 : 1									86
	2 : 1 : 2									78
	1 : 1 : 3									74

表 7 LMUA 与 CaSt₂ 和 PER 复配
Table 7 Compounding of rare earth stabilizers with CaSt₂ and PER

稳定剂	比例	热老化时间/min								刚果红变蓝 时间/min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
LMUA : CaSt ₂ : PER	3 : 1 : 1									88
	2 : 1 : 2									50
	1 : 1 : 3									51

由表 7 可知,三者复配后热稳定效果很好。在热稳定性方面,各复配比的热稳定时间较长,三者复配比例为 3 : 1 : 1 时,热稳定时间最长为 88min。从变色性能来看,各复配试样都比 LMUA 单独作为稳定剂的初期、长期抗变色性能更好,说明不仅 LMUA 中的羰基与不稳定氯起了作用,CaSt₂ 与 PER 都起到了热稳定作用。对比表 4 中 LMUA 与 CaSt₂ 复配比 4 : 1 的样品可见,长期抗变色性能有所提高,这充分说明了 PER 在长期抗变色性能中发挥的作用。综合来看,LMUA : CaSt₂ : PER=3 : 1 : 1 时,抗变色性能优异,三者协同效果良好,且复配后的热稳定时间最长。

2.3 电导率测试

空白 PVC、LMUA 与 LMUA : 钙锌复合稳定剂 : PER=3 : 1 : 1 的四元复合热稳定剂的电导率测试结果如图 3 所示。热稳定时间(T_s)和诱导时间(T_i)来评价待测 PVC 试样的热稳定性。 T_s 为二次水电导率达到 $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 所用时间, T_i 为二次水电导率急剧变化所用的时间。所使用热稳定剂的稳定效果参数为氮气速率 $(7.0\pm0.5)\text{L}/\text{h}$,二次蒸馏水初始电导率为 $\leq 0.34\mu\text{S}/\text{cm}$;每 $(0.50\pm0.025)\text{g}$ 测试样品所用二次蒸馏水为 $(60\pm1)\text{mL}$ 。诱导时间 T_i 越长,代表热稳定剂吸收 HCl 的能力越强。由图 3 可知,空白的 PVC 诱导时间 T_i 为 12min,热稳定时间 T_s 有 17min。添加了 LMUA 后 PVC 试样 T_i 和 T_s 大幅度提高,诱导时间 T_i 为 82min,热稳定时间长达 88min,LMUA/钙锌复合稳定剂/PER 的复配热稳定剂诱导时间 T_i 为 105min,热稳定时间长达 110min,进一步验证了 6-甲基尿嘧啶镧具有较好的动态热稳定能力。

2.4 热稳定机理研究

图 4 为 LMUA 在进行 HCl 气体处理前后的红外光谱图。由图 4 可知,HCl 处理后的 LMUA 的位于 680cm^{-1} 的 O—La 消失,这就说明 La^{3+} 与 LMUA 中的氧脱离,与 HCl 中的氯离子结合生成 LaCl_3 。其次,LMUA 经 HCl 处理之后,增加了一个位于 1450cm^{-1} 的 O—H 键伸缩振动吸收峰和一个位于 1067cm^{-1} 的 O—H 键面外弯曲振动偶合吸收峰,处理后的这两个吸收峰与配体 6-甲基尿嘧啶的对应吸收峰非常接近。再者,与 HCl 处理前相比,处理后的 LMUA 的 C—N 和 C=N 的伸缩振动峰向高波数移动至 1350 和 1665cm^{-1} 附近,与 MUA 相似。由上分析可知,HCl 处理后的 LMUA 出现了 O—H,说明 La^{3+} 与 Cl^- 结合后,O—La 键断裂,生成了 O—H。从图中可以看出,HCl 处理后的 LMUA 中位于

1493cm⁻¹ 的 NO₃⁻ 的伸缩振动向高波数移动,并且处理后硝酸根的伸缩振动峰变得非常弱,说明有部分硝酸根消失,很可能是由于 NO₃⁻ 与 H⁺ 结合生成 HNO₃^[22]。PVC 降解出 HCl 后,La³⁺ 与 Cl⁻ 络合,而 PVC 脱下的 H⁺ 一部分与脱去 La³⁺ 的 MUA 离子结合,一部分与 NO₃⁻ 结合。

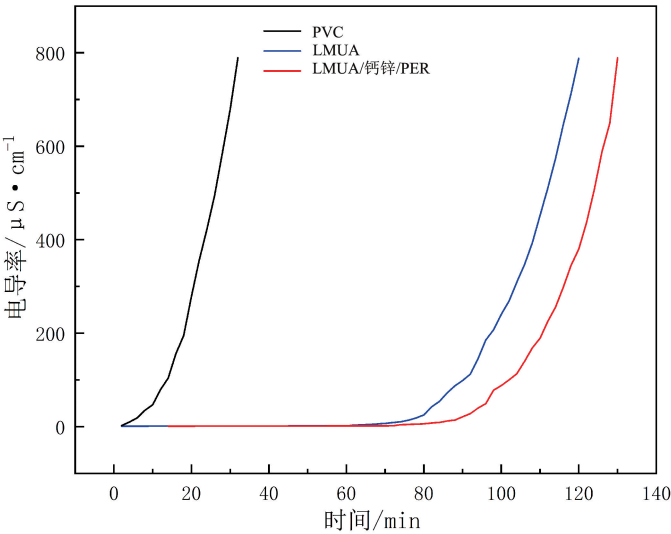


图 3 LMUA 电导率曲线
Figure 3 LMUA conductivity curve

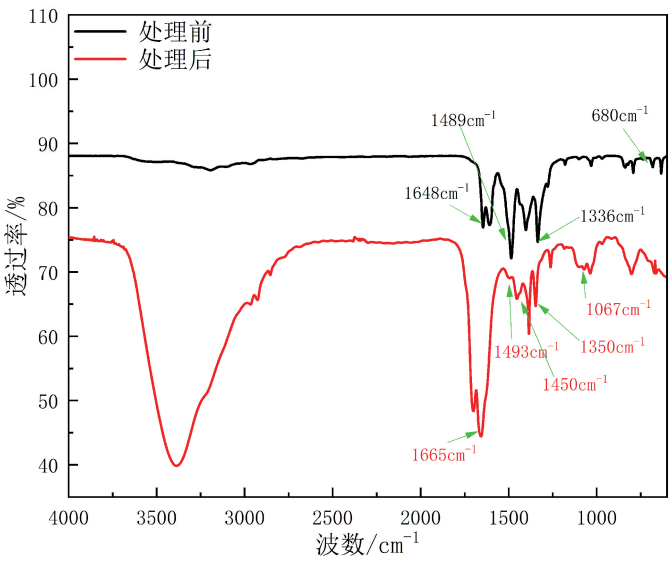


图 4 LMUA 经 HCl 处理前后红外光谱图
Figure 4 Infrared spectra of rare earth stabilizer HCl before and after treatment

图 5 是空白 PVC、添加了 LMUA 的 PVC 样品加热前和 185℃ 加热后的红外光谱图。由图 5 可知,聚氯乙烯链上的 C—Cl 的伸缩振动在 613 和 690cm⁻¹ 处,和氯原子相连的 CH₂ 的面外摇摆振动位于 1260cm⁻¹ 处,当 CH₂ 基团与不饱和基团或者电负性很强的氯原子相连时,变角振动在 1435cm⁻¹ 附近。这些基团在未加热的添加 LMUA 的 PVC 样品中是基本没有发生变化的,但加热后 C—Cl 两伸缩振动峰的变宽变弱,613 和 690cm⁻¹ 的伸缩振动分别向低波数移动,至 608 和 679cm⁻¹。添加了 LMUA 的 PVC 样品 185℃ 充分加热分解后,CH₂ 基团在 1260cm⁻¹ 处的面外摇摆振动和 1435cm⁻¹ 的变形振动都变宽变弱,说明聚氯乙烯分子链上的不稳定氯与附近不饱和基团上的氢结合成为 HCl。加热后添加 LMUA

的 PVC 样品在 1689cm^{-1} 处的是 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰。同样地,由图 5 可看出,未加热的添加 LMUA 的 PVC 样品中,在 1648cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰,并且在 1489cm^{-1} 处有 NO_3^- 的伸缩振动峰,但加热后 $\text{C}=\text{N}$ 与 NO_3^- 的峰消失了,很可能是由于 NO_3^- 与 H^+ 结合生成 HNO_3 。但仍无法确定在 PVC 中的 LMUA,是吸收降解出的 HCl 还是与不稳定氯结合。

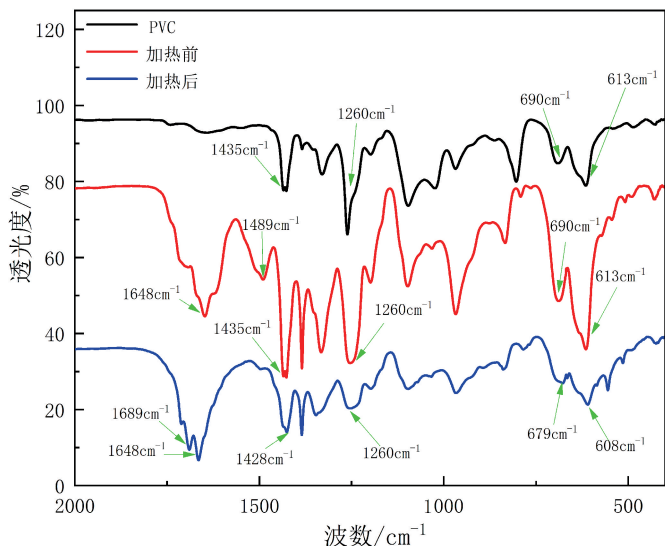


图 5 空白 PVC、添加了 LMUA 的 PVC 样品加热前和 185°C 加热后的红外光谱图

Figure 5 Infrared spectra of blank PVC and PVC sample with LMUA before heating and after 185°C fully heating

3 结论

(1)用复分解法,合成了 6-甲基尿嘧啶镧(LMUA),并通过红外光谱、热分析和元素分析进行了表征,确定分子式为 $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。

(2)LMUA 单独作为 PVC 热稳定剂时,其热稳定性和抗变色性出色,静态热稳定时间达到 73min,动态热稳定时间达到 88min。将 LMUA 与其他热稳定剂进行二元、三元复配,产物的协同作用良好,静态热稳定性有所提升。当复合稳定剂按对 LMUA : CaSt_2 : PER = 3 : 1 : 1 进行复配时,静态热稳定时间达到 88min,动态热稳定时间达到 110min,抗变色性和热稳定性最佳。

(3)PVC 降解出 HCl 后, La^{3+} 与 Cl^- 络合,而 PVC 脱下的 H^+ 一部分与脱去 La^{3+} 的 MUA 离子结合,一部分与 NO_3^- 结合。但无法确定 LMUA 在 PVC 中,是吸收降解出的 HCl 还是与不稳定氯结合。

参考文献:

- [1] 李倩,陈静波,刘春太,申长雨. 中国塑料,2001,15(10): 7~13.
- [2] Dieckmann D, Wegelin C. Plast Comp, 1983, 6(5): 77~78.
- [3] Liu Y B, Liu W Q, Hou M H. Polym Degrad Stabil, 2007, 92(8): 1565~1571.
- [4] Winkler D E. J Polym Sci, 1959, 35(128): 3~16.
- [5] 薛梦瑶. 有机锡及硬脂酸钙、镁和锌对 PVC 热稳定性的影响. 淮南:安徽理工大学, 2019.
- [6] 于静. 中国塑料,2013, 27(10): 12~17.
- [7] 于静,李敏贤. 中国稀土学报, 2019, 37(6): 746~751.
- [8] 张宁. 中国塑料, 2019, 33(3): 81~86.
- [9] Zhang W, Dong D D, Wei Z, Ma Y Q. J Rare Earths, 2014, 32(11): 1089~1094.
- [10] 陈旻,刘杰,童敏伟,谭莉莉,巫书刚. 塑料助剂, 2013, 6: 1~7,11.
- [11] 孔秀丽,张学明. 齐鲁石油化工, 2007, 1: 74~76.

[12] 张宁, 张青, 张红霞, 李泽龙. 塑料, 2017, 46(1): 58~60, 78.

[13] 柳召刚, 冯佳萌, 李梅, 胡艳宏, 王觅堂, 张晓伟. 中国塑料, 2019, 33(7): 74~82.

[14] 罗曼, 关平, 刘文江. 光谱与光谱分析, 2007, 27(2): 250~253.

[15] 李梅, 姜在勇, 柳召刚, 胡艳宏, 王觅堂, 王海鹏. 塑料科技, 2012, 40(4): 114~118.

[16] 刘乃亮, 齐暑华, 吴波, 杨贵忠, 杨辉, 卢文书, 李梦韬, 许灯顺. 化学与粘合, 2010, 32(4): 68~71.

[17] 徐晓鹏. 新型多功能脲衍生物类 PVC 热稳定剂的设计, 制备, 应用及稳定机理研究. 杭州: 浙江工业大学, 2015.

[18] Zhang J, Li D, Fu M, Zhang Y, Zhang L, Zhao P. Vinyl Addit Technol, 2016, 22(3): 293~299.

[19] 徐军, 宋红娟, 邱丽玲. 塑料助剂, 2020, 6: 12~16.

[20] 许家友, 谢丽琼, 龙金凤, 徐俊钊. 塑料, 2011, 40(4): 75~77.

[21] Sabaa, M W, Mohamed N A, Oraby E H, Yassin A A. Polym Degrad Stabil, 2002, 76: 367~380.

[22] Van Es D S, Steenwijk J, Frissen G E, Van D K H C, Van Haveren J, Geus J W. Polym Degrad Stabil, 2008, 93(1): 50~58.

Effect of 6-Methyluracil Lanthanum on Thermal Stability of PVC

ZHAO Jin-gang^{1, 2, 3}, FAN Jun-wei^{1, 2, 3}, LIU Zhao-gang^{1, 2, 3*}, CHEN Ming-guang^{1, 4},
HUANG Xu-bo^{1, 2, 3}, YANG Yu-xuan^{1, 2, 3}, HU Yan-hong^{1, 2, 3}, WU Jin-xiu^{1, 2, 3}

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;
2. Key Laboratory of Green Extraction and Efficient Utilization of LREE Resources, Ministry of Education,
Baotou 014010, China; 3. Key Laboratory of Rare Earth Hydrometallurgy and Light Rare Earth Application of
Inner Mongolia Autonomous Region, Baotou 014010, China; 4. Baotou Rare Earth Research Institute,
Baotou 014010, China)

Abstract: Using the double replacement reaction, lanthanum nitrate, 6-methyluracil (MUA), and ammonia water were used as raw materials to prepare 6-methyluracil lanthanum (LMUA). The product was characterized by infrared spectroscopy, thermal analysis and elemental analysis. The molecular formula is determined to be $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Through the Congo red experiment, high temperature aging experiment and electrical conductivity experiment, the effect of LMUA on the thermal stability of PVC was studied. The results showed that when LMUA alone was used as a heat stabilizer for PVC, its thermal stability and discoloration resistance performed excellent, the static thermal stability time reached 73min, and the dynamic thermal stability time reached 88min. Combining LMUA and other heat stabilizers for binary, ternary and quaternary compounding, not only the synergy of the product was good, but also the stability was improved. When the composite stabilizer is compounded according to the mass ratio of LMUA : CaSt_2 : pentaerythritol = 3 : 1 : 1, the static thermal stability interval reaches 88min, and the discoloration resistance and thermal stability are the best. The light stability was analyzed by ultraviolet absorption spectrophotometry, which preliminarily verified that LMUA has light stabilization effect. LMUA can react with the HCl generated during the degradation of PVC to generate LaCl_3 , which reduces the catalytic effect of HCl on the degradation of PVC, thereby achieving the purpose of enhancing the thermal stability of PVC.

Key words: Rare earth; Polyvinyl chloride; Thermal stability; 6-Methyluracil lanthanum; Compound