

哌啶类稀土稳定剂的制备及对 PVC 的作用

杨羽轩^{1,2,3}, 柳召刚^{1,2,3*}, 赵金钢^{1,2,3}, 黄旭博^{1,2,3}, 陈明光^{1,4}, 胡艳宏^{1,2,3},
吴锦绣^{1,2,3}, 冯福山^{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. 内蒙古自治区包头稀土研究院, 包头 014030)

摘要:以异哌啶酸、硝酸镧、氨水为原料合成异哌啶酸镧,经傅里叶红外光谱分析(FTIR)、元素分析、热分析(TG-DSC)等表征手段,确定其分子式为 $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将异哌啶酸镧与常用热稳定剂进行热稳定性能的比较。为了使异哌啶酸镧的热稳定性进一步提高,将异哌啶酸镧与硬脂酸锌、季戊四醇进行二元复配和三元复配。当异哌啶酸镧:硬脂酸锌:季戊四醇的复配质量比为 2:1:2 时,其热稳定时间为 42 min,并且抗变色性有较大提高。异哌啶酸镧可以吸收聚氯乙烯(PVC)降解产生的 Cl^- ,与稀土离子结合生成 LaCl_3 ,从而抑制 PVC 的降解,达到热稳定的效果。

关键词:异哌啶酸镧; 热稳定剂; 聚氯乙烯; 稀土; 热稳定机理

聚氯乙烯(PVC)作为第二大合成树脂,是世界五大塑料之一,其世界消费量稍低于聚乙烯,价格便宜,被广泛运用于农业、工业、交通等领域^[1]。然而,在光、热、氧及外力的影响下,PVC 敏感且稳定性差^[2]。在热塑加工过程中,为了使 PVC 在高温下不发生降解,需要加入合适的热稳定剂来抑制 PVC 的降解^[3]。当前,主要的 PVC 热稳定剂有铅盐类热稳定剂、金属皂类热稳定剂、有机锡类热稳定剂等^[4]。但是这些传统热稳定剂的缺点是铅盐类毒性较大且污染环境严重,金属皂类的长期稳定性较差,有机锡类价格较高^[5]。所以,环保、低毒无毒、高效、低成本的热稳定剂是热稳定剂的发展趋势^[6]。稀土稳定剂是一种新型热稳定剂,其拥有良好的热稳定性、特有的协同效应及相容性,使 PVC 具有高度的热稳定性、透明性、易加工性等优点^[7]。近年来,陆续有很多的稀土稳定剂被研制成功,例如,张宁制备了酪氨酸镧热稳定剂,其单一作为 PVC 热稳定剂时具有良好的热稳定性能,且与硬脂酸钙、硬脂酸锌等体积复配时,可以在很大程度上增加 PVC 热稳定时间,改善初期着色性^[8]。李梅等制备了氰尿酸镧热稳定剂,其单一作为稀土稳定剂比复合稳定剂的热稳定性效果差,但是复合稳定剂具有良好的抗变色性能^[9]。

以异哌啶酸镧作为主稳定剂,通过表征手段确定其分子式,并与其他热稳定剂进行了复配,对复配后的热稳定效果进行比较分析,研究其热稳定性,再通过用 HCl 气体处理稀土稳定剂来研究 PVC 热稳定机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

实验所用原料见表 1。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.014

收稿:2021-08-05;修回:2021-09-10;

基金项目:新型稀土热稳定剂的设计、制备及相关机理研究(51564040),内蒙古自然科学基金项目(2022LSM05022);

作者简介:杨羽轩(1996-),男,硕士研究生,主要从事稀土功能性助剂研究。Tel:15822352671, E-mail:307580006@qq.com;

* 通讯联系人:柳召刚(1965-),男,硕士,教授,主要从事稀土湿法冶金及稀土功能性助剂的研究。Tel:13848284827, E-mail:liuzg65@163.com.

表 1 主要原料与试剂

Table 1 Main raw materials and reagents

药品名称	化学式	规格	生产公司
异哌啶酸	$C_6H_{11}NO_2$	98%	上海麦克林生化科技有限公司
氧化镧	$La_2O_3/\Sigma REO$	99.9%	中国北方稀土高科技股份有限公司
氨水	$NH_3 \cdot H_2O$	AR	北京化工厂
硝酸	HNO_3	AR	北京化工厂
聚氯乙烯树脂(PVC)	—	SG-5	包头海平面高分子工业有限公司
硬脂酸锌	$ZnSt_2$	AR	上海科丰试剂厂
硬脂酸钙	$CaSt_2$	AR	上海科密欧化学试剂厂
季戊四醇	$C_5H_{12}O_4$	98%	濮阳市旺达化工有限公司

1.2 实验仪器设备

实验所用仪器如表 2 所示。

表 2 主要仪器

Table 2 Main instruments

仪器名称	型号	生产厂家
智能磁力搅拌器	ZNCL-GS	上海越众仪器设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6090	上海一恒科技有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	frontier	珀金埃尔默股份有限公司
元素分析仪	Vario EL cube	德国元素分析系统公司
同步热分析仪	STA449C	德国 NETZSCH 公司
电子天平	AL104	梅特勒-托利多仪器有限公司
电子调温万用炉	DK-98-II	天津天泰仪器有限公司
恒温水浴锅	HH-4 型	金坛市城西丽华实验仪器厂

1.3 稀土稳定剂的制备

称取氧化镧放入烧杯中并倒入去离子水,再将氧化镧悬浊液放入水浴锅中加热并搅拌,然后缓慢滴加硝酸溶液至氧化镧完全溶解,调节其 pH 值为 3~4 后,过滤,滤液为硝酸镧溶液,其浓度用 EDTA 滴定来测定,装瓶备用。

以异哌啶酸与硝酸镧摩尔比为 3 : 1 进行称取,用去离子水溶解异哌啶酸,然后把异哌啶酸水溶液置于 60 ℃ 水浴锅中,不断搅拌,将硝酸镧的水溶液缓慢加入到异哌啶酸水溶液中,用稀氨水调节体系 pH 为 6~7,搅拌 1 h,将其煮沸蒸发直到浓缩至出现固形物,倒入培养皿中,放入干燥箱中,在 60 ℃ 下将配合物烘干,洗涤,烘干至恒重,再研磨装袋备用。

1.4 测试与表征

1.4.1 表征分析方法

- (1) 通过 EDTA 滴定法来测定配合物中的 La 含量;用元素分析仪测定产物中 C、H、N 含量。
- (2) 用同步热分析仪,将氮气通入分析仪中,速率设定为 10 ℃ /min,加热至 1000 ℃ ,分析 TG-DSC 曲线。
- (3) 使用红外光谱仪在中红外区(400~4000 cm^{-1})中测定样品的红外光谱图,根据图像结果进行对比分析。

1.4.2 热稳定性能测试 刚果红实验:根据 GB/T 2917.1-2002 标准,将称量好的稳定剂和 PVC 粉末倒

入玛瑙研钵中均匀研磨,将研磨好的粉末盛入试管中。将润湿的刚果红试纸放在试管中距离样品表面 50 mm 的上方。将试管放入 (180 ± 5) ℃油浴锅中与油面持平即可,计时,试纸变蓝停止计时。

热老化实验:根据 GB/T 7141-2008 标准,将称量好的稳定剂和 PVC 粉末倒入玛瑙研钵中均匀研磨,盛入瓷方舟中均匀铺平,再将瓷方舟放到 (180 ± 5) ℃的高温热老化箱中,每间隔 5 min 取出一个瓷方舟,观察并拍照记录 PVC 样品的颜色变化。

2 实验结果与讨论

2.1 异哌啶酸镧表征

2.1.1 FTIR 分析 异哌啶酸镧的化学键是否成功合成,可通过红外光谱图得知,结果如图 1 所示。 1251 cm^{-1} 处为异哌啶酸和异哌啶酸镧的 C—C 的伸缩振动峰, 3445 和 3435 cm^{-1} 处分别为异哌啶酸和异哌啶酸镧的—NH 的伸缩振动峰, 934 cm^{-1} 处为异哌啶酸上—COOH 的特征性峰,确定了羧基的存在, 1645 cm^{-1} 处为异哌啶酸的 C=O 的伸缩振动峰, 1554 和 1429 cm^{-1} 处分别为异哌啶酸镧上 C=O 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 2961 cm^{-1} 处为异哌啶酸的 O—H 的伸缩振动峰, 1351 和 905 cm^{-1} 处分别为异哌啶酸镧的 O—H 面内弯曲伸缩振动峰和面外弯曲伸缩振动峰, 652 cm^{-1} 处为异哌啶酸镧的 O—La 的伸缩振动峰,综上所述,异哌啶酸中羧基中的 O—H 断链脱 H,与 La^{3+} 结合形成 O—La。由此可确定生成了异哌啶酸镧。

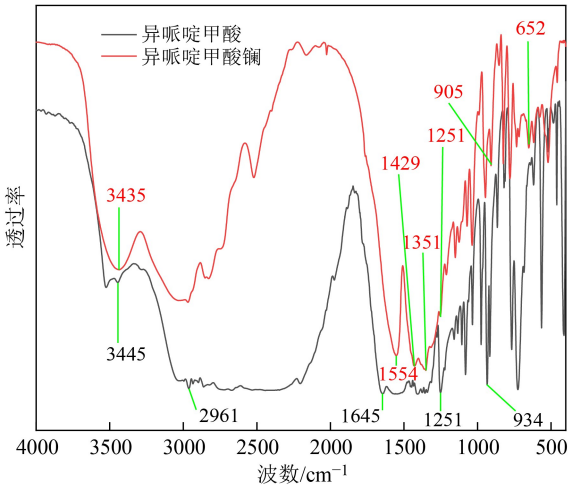


图 1 异哌啶酸镧的红外光谱图

Figure 1 FTIR spectra of lanthanum isonipecotic acid

2.1.2 热分析 通过热分析得知异哌啶酸镧中结晶水的个数及所结合的稀土实际含量,如图 2 所示。异哌啶酸镧热失重分为四个阶段,第一阶段为 130℃之前,失重率为 2.411%,可计算出异哌啶酸镧中有一个结晶水,与表 1 中的分子式结晶水的所占比重 2.476%接近;第一阶段 DSC 曲线上有一个小吸热峰,代表着结晶水的脱去。第二阶段、第三阶段和第四阶段的热失重分别为 200~370℃、370~530℃和 370~680℃,其总失重率为 77.362%,再与 DSC 曲线图进行对照,第二阶段出现了一个小吸热峰,代表着产物开始熔融分解,第三阶段和第四阶段分别出现了一个大的放热峰和一个小的放热峰,代表着产物的进一步分解。在 680℃之后没有再发生失重,TG 曲线趋于平缓,剩余物质为 La_2O_3 ,所占比重为 20.23%,通过计算得出 La 含量为 17.19%,与实际含量接近。

2.1.3 元素分析 通过文献^[10]可知,异哌啶酸是一种非蛋白质氨基酸,在水中以两性离子形式稳定存在,其哌啶环上的亚胺基与羧基团之间发生电荷分离,羧基上的 H^+ 与亚胺基结合形成 NH_2^+ , COO^- 与 RE^{3+} 结合, NH_2^+ 与 NO_3^- 结合,形成异哌啶酸镧。C、N、H、La 理论含量和实际含量由表 3 可知。

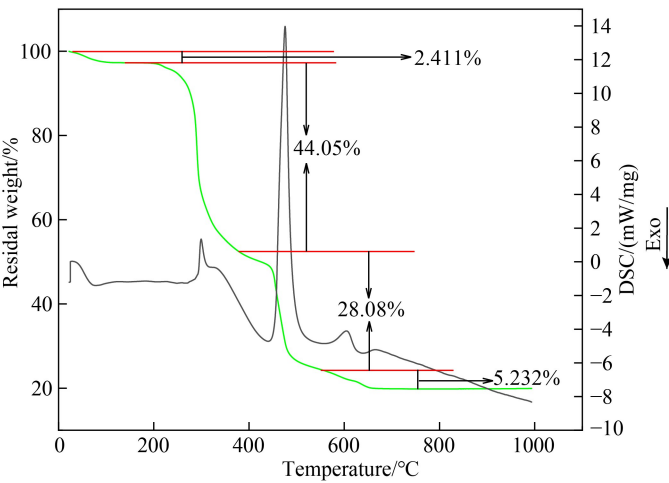


图 2 异哌啶酸镧热失重图

Figure 2 TG-DTG curves of lanthanum isonipecotnic acid

表 3 配合物的元素分析结果

Table 3 Elemental analysis of complex in the products

	C/%	H/%	N/%	La/%	分子式
理论含量	29.60	4.83	11.51	17.60	$\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
实际含量	28.93	5.05	11.13	18.06	$\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

通过表 3 可知,所测定元素的实际含量和理论含量基本吻合。结合图 2 来确定配合物中结晶水的含量和 La 含量,得出配合物的分子式为 $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 异哌啶酸镧热稳定性能研究

2.2.1 单一热稳定剂热稳定性能研究 比较异哌啶酸镧与常用的热稳定剂的热稳定性能,结果如表 4 所示。根据表 4 可知,异哌啶酸镧与异哌啶酸的热稳定时间相差只有 8 min,而且异哌啶酸镧的热稳定时间在表中并不是很突出。

从抗变色性能上看,异哌啶酸镧比异哌啶酸的抗变色性能要好,与硬脂酸钙和季戊四醇相比,异哌啶酸镧的初期抗变色性和长期抗变色性都比较好,但是与其他热稳定剂相比,异哌啶酸镧的抗变色性能还是有一定的优势的,对阻止 PVC 的热降解有积极的作用。

2.2.2 异哌啶酸镧与硬脂酸锌复配 异哌啶酸镧与硬脂酸锌复配后的热稳定性研究,结果如表 5 所示。

从热稳定时间上看,两者复配后的热稳定时间不增反降,说明两者复配并没有对 PVC 起到协同作用。

从抗变色性能上看,当硬脂酸锌占比越多,其初期抗变色性越好。当复配为 4 : 1 时,其长期抗变色性能比异哌啶酸镧的要好。从整体上看,异哌啶酸镧对“锌烧”现象的抑制不是很好,两者复配后的热稳定性比异哌啶酸镧的热稳定性要差。因为在硬脂酸锌反应的过程中,吸收 PVC 降解出的 HCl 气体生成 ZnCl_2 ,但是 ZnCl_2 对 PVC 分子中的 C—Cl 键具有活化作用^[11],可以促进 PVC 的降解,产生“锌烧”现象,使长期热稳定性较差,然而异哌啶酸镧并没有达到与 ZnCl_2 发生置换反应后抑制“锌烧”现象的效果,从而使两者复配的热稳定性比异哌啶酸镧的热稳定性差。

2.2.3 异哌啶酸镧与季戊四醇复配 异哌啶酸镧与季戊四醇复配后对 PVC 热稳定性影响,结果如表 6 所示。

从热稳定时间上看,当复配比为 4 : 1 时,其热稳定时间为 36 min,比异哌啶酸镧的热稳定时间多了 11 min,热稳定时间延长得不是很多,但复配后的热稳定剂还是具有一定的协同作用。

表 4 不同热稳定剂的性能测试结果

Table 4 Performance test results of different heat stabilizers

稳定剂	时间/min								热稳定时间/ min
	5	10	15	20	25	30	35	40	
无									3
异吡啶酸									17
异吡啶酸镧									25
硬脂酸锌									5
硬脂酸钙									25
季戊四醇									6
硬脂酸铅									46
硬脂酸镧									21
钙锌复合热稳定剂									19

表 5 异吡啶酸镧与硬脂酸锌复配

Table 5 Compound of lanthanum isonipecotic acid and zinc stearate

稳定剂	比例	时间/min								热稳定时间/ min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
异吡啶酸镧：硬脂酸锌	4：1									11
	3：2									8
	2：3									7
	1：4									5

表 6 异吡啶酸镧与季戊四醇复配

Table 6 Compound of lanthanum isonipecotic acid and pentaerythritol

稳定剂	比例	时间/min								热稳定时间/ min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
异吡啶酸镧： 季戊四醇	4：1									36
	3：2									24
	2：3									27
	1：4									29

从抗变色性能上看,表 6 中的复配比中初期抗变色能力都不是很好,但是长期抗变色性能相比异哌啶酸镧有了进一步的提高,季戊四醇占比越多,长期抗变色能力越好。整体上看,两者复配后的热稳定性与异哌啶酸镧对比有很大的提升。这是由于,醇能够改变 PVC 在加热时的色泽度,随着温度的升高,醇发生酯化反应,让醇更难以从 PVC 中析出。季戊四醇和镧元素可以发生络合反应,使 PVC 降解过程中分子链中的断链得到弥补,促进了 PVC 长期抗变色性能的提升^[12]。

2.2.4 异哌啶酸镧、硬脂酸锌和季戊四醇复配 异哌啶酸镧和硬脂酸锌复配的热稳定性不好,但初期抗变色性能较好;异哌啶酸镧与季戊四醇复配后抗变色性能非常突出,从而将三者复配测定对 PVC 的热稳定效果,结果如表 7 所示。

表 7 异哌啶酸镧、硬脂酸锌和季戊四醇复配

Table 7 Compound of lanthanum isonipecotic acid, zinc stearate and pentaerythritol

稳定剂	比例	时间/min								热稳定时间/ min
		5	10	15	20	25	30	35	40	
异哌啶酸镧： 硬脂酸锌： 季戊四醇	3：1：1									31
	2：1：2									42
	1：1：3									30

从热稳定时间上看,当复配比为 2：1：2 时,其热稳定时间为 42 min,为表中最长的热稳定时间,而且比异哌啶酸镧的热稳定时间长 17 min,证明了异哌啶酸镧和季戊四醇同比例时有很强的协同作用。季戊四醇在一定程度上抑制了硬脂酸锌“锌烧”现象的发生,从而使热稳定时间有了进一步的提高^[13]。

从抗变色性上看,由于硬脂酸锌的作用,表 7 中三种复配比的初期抗变色性没有发生太大颜色变化。长期抗变色性能上,长期抗变色能力最好的复配比为 1：1：3,说明季戊四醇的占比越多,抑制“锌烧”的能力越强。这是因为季戊四醇和硬脂酸锌反应生成的络合物能够有效地减弱 ZnCl_2 对 PVC 的降解催化作用,从而能够阻止硬脂酸锌形成的“锌烧”现象的发生^[14]。

2.3 稳定机理研究

将异哌啶酸镧放置于 185 ℃ 的 HCl 气体的气氛中 60 min,再将处理后的样品放置于 120 ℃ 烘箱中去除多余的 HCl 气体,将处理后的样品与未经处理的样品通过 FTIR 进行分析,结果如图 3 所示。

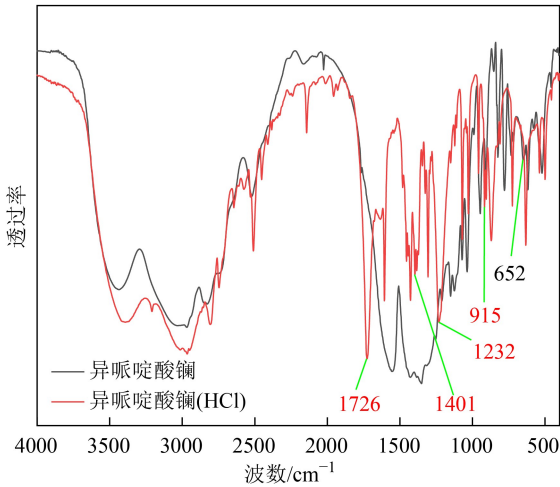


图 3 异哌啶酸镧经 HCl 处理前后的红外光谱图

Figure 3 FTIR spectra of lanthanum isonipecotic acid before and after HCl treatment

从图 3 可知,处理后的异哌啶酸镧的红外光谱图上多了两个 O—H 的吸收峰,1401 cm⁻¹ 处为 O—H 的伸缩振动峰,915 cm⁻¹ 处为 O—H 的面外弯曲振动峰,并且 1726 cm⁻¹ 处多了一个强峰,其为羧基的伸缩振动峰,代表着 O—H 重新结合,形成羧基。652 cm⁻¹ 处为异哌啶酸镧的 O—La 的伸缩振动峰。此外,从处理后的图上看,O—La 的伸缩振动峰消失,1232 cm⁻¹ 处出现了一个强峰,其为 La—Cl 的伸缩振动峰^[15],从而说明异哌啶酸镧可以吸收 PVC 释放的 HCl 气体,使 Cl⁻ 能够与 RE³⁺ 配位,从而达到抑制 PVC 降解的作用。

3 结 论

(1) 异哌啶酸、硝酸镧、氨水等为原料合成出异哌啶酸镧,通过实验表征确定其分子式为 La(C₆H₁₀NO₂)₃(NO₃)₃•H₂O。

(2) 以异哌啶酸镧作为 PVC 稳定剂时,其热稳定时间为 25 min,抗变色性能不是很好;当异哌啶酸镧:硬脂酸锌:季戊四醇的复配比为 2:1:2 时,其热稳定时间为 42 min,且其抗变色性能也较好。

(3) 异哌啶酸镧可以吸收 PVC 在热降解过程中释放的 HCl 气体,并生成 LaCl₃,在一定程度上延缓了 PVC 的热降解催化作用。

参考文献:

[1] 饶兴鹤. 国外塑料, 2004, 22(3): 86~86.

[2] 崔小明. 精细与专用化学品, 2015, 23(9): 44~47.

[3] 张志新. 化工技术经济, 1999, 17(5): 47~49.

[4] 冷金华, 李立, 云腾, 罗敏, 云翔. 中国标准化, 2016, 13: 250~251.

[5] 梁诚. 塑料助剂, 2004, (5): 1~5.

[6] 吴茂英, 罗勇新. 聚氯乙烯, 2006, (10): 1~6.

[7] 李国立, 陈向锋, 刘敏江, 郑海波, 孙伯新, 钟方毅. 塑料制造, 2006, (4): 69~73.

[8] 张宁. 中国塑料, 2016, 30(7): 77~81.

[9] 李梅, 姜在勇, 柳召刚, 胡艳宏, 王觅堂, 王海鸥. 塑料科技, 2013, 41(3): 80~84.

[10] Delgado G, Mora A J, Bahsas A. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 2001, 57(8): 965~967.

[11] 姜在勇. PVC 用稀土热稳定剂的合成, 复配与应用研究. 包头: 内蒙古科技大学, 2013.

[12] 柳召刚, 董昕, 胡艳宏. 塑料, 2019, 48(5): 33~38.

[13] 姜蕾. 季戊四醇酯及其锌盐对 PVC 的热稳定作用研究. 广州: 华南理工大学, 2011.

[14] Rony F K, Ray S K, Hoque A, Asaduzzaman M, Sultana S, Nur H P, Islam S T A. Bangl J Sci Ind Res, 2016, 51(4): 261~269.

[15] 方继彪, 宋姣, 郭永强, 齐平. 辽宁化工, 2017, 46(9): 873~875.

Preparation of Piperidine Rare Earth Stabilizer and Its Function on PVC

YANG Yu-xuan^{1,2,3}, LIU Zhao-gang^{1,2,3*}, ZHAO Jin-gang^{1,2,3}, HUANG Xu-bo^{1,2,3},
CHEN Ming-guang^{1,4}, HU Yan-hong^{1,2,3}, WU Jin-xiu^{1,2,3}, FENG Fu-shan^{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 Research Institute of Rare Earth, Baotou 014030, China)

Abstract: Lanthanum isonipecotic acid is synthesized from isonipecotic acid, Lanthanum nitrate, hexahydrate and aqueous ammonia. The molecular formula is determined to be $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by Fourier infrared spectra analysis (FTIR), elemental analysis, and thermogravimetric analysis (TG-DSC). The heat stability of lanthanum isonipecotic acid is compared with that of common heat stabilizers. In order to further improve the heat stability of lanthanum isonipecotic acid, it was compounded with zinc stearate and pentaerythritol in binary and ternary combinations. When the ratio of lanthanum isonipecotic acid/zinc stearate/pentaerythritol is 2/1/2, the heat stability time is 42 min, and the anti-tarnishing property has been greatly improved. Lanthanum isonipecotic acid can absorb Cl^- produced by poly(vinyl chloride) (PVC) degradation and combine with rare earth ions to form LaCl_3 , thus inhibiting the degradation of PVC and achieving the effect of heat stability.

Key words: Lanthanum isonipecotic acid; Thermal stabilizer; Poly(vinyl chloride); Rare earth; Mechanism of thermal stabilization