

聚氯乙烯稳定性的研究

V 硬脂酸鋇和硬脂酸鎘的稳定作用

陆軼男 王海華 刘創仁 譚耀新 彭康珍*

(化学系)

摘 要

硬脂酸皂在工业生产中早已被采用为聚氯乙烯(PVC)的稳定剂,但其对聚氯乙烯的稳定作用却仍需进行深入研究。本文研究了聚氯乙烯加进硬脂酸鋇和硬脂酸鎘后的热稳定性,以及环氧豆油、亚磷酸三苯酯对鋇、鎘皂稳定剂的稳定作用的影响。结果表明:1.鋇、鎘皂会加速PVC的受热失HCl作用,同时吸收PVC分解产生的HCl;而皂类和HCl反应所生成的氯化物对PVC失HCl有催化作用。2.鋇、鎘皂共同使用有协同作用。3.环氧豆油和亚磷酸三苯酯对鋇、鎘皂的稳定作用有增效作用。

提出了硬脂酸皂对PVC的热稳定作用,不在于抑制或减慢PVC的分解HCl,而可能是和PVC反应破坏因失HCl而生成的共轭双键;这样一方面起了抑制变色作用,另一方面使发生在双键上的降解和交联反应受到减弱,从而延缓了PVC的性能的受热破坏,提高了聚氯乙烯的热稳定性。

硬脂酸皂作为聚氯乙烯(PVC)的稳定剂早已有研究^[1-3]。虽然硬脂酸皂是HCl吸收剂这一事实早已被公认,但关于硬脂酸皂对聚氯乙烯的稳定作用目前仍然存在争论。波波娃(З.В. Попова)等^[4]确定鋇皂能抑制PVC的受热失HCl,鎘皂则不能抑制PVC受热失HCl;而长富等^[5]却指出鋇、鎘皂均不能抑制PVC的受热失HCl作用。傅賴依(Frye)等^[6,7,8]用紅外光譜、放射性同位素等现代物理、化学方法研究了2-乙基己酸鋇、鎘、鋅对聚氯乙烯的稳定机理;发现在加入上述稳定剂后的薄膜,經一定条件的热处理后,在聚氯乙烯分子鏈上引进了酯基。因此认为2-乙基己酸鋇、鎘、鋅的稳定作用在于:(1)取代在PVC分子鏈上較脆弱的C-Cl鍵上的氯原子,从而減慢了失HCl的速度。(2)在聚氯乙烯分子鏈

本文于1965年12月15日收到,曾在中国化学会、中国化工学会聚氯乙烯学术討論会上宣讀。

* 刘創仁、譚耀新、彭康珍是1965年毕业班学生,黃月娥同志参加实验部分工作。

上存在酯基，阻止失HCl拉鏈式反應的進行而對聚氯乙烯起穩定作用。按照傅賴依等的見解推理：在PVC中金屬皂類的用量似乎應該愈多愈好，以便使更多的較脆弱的C-Cl鍵上的氯原子為羧基所取代，使PVC獲得更大的穩定性。此外，他們的結果和長富等的結論存在着一定的矛盾的。因此弄清皂類對於PVC的穩定作用無論在實際上和理論上都有重要意義。

本文着重研究不同濃度的硬脂酸鋇和鎘、它們的共同使用對PVC熱穩定性的影響，以期對硬脂酸皂對PVC的穩定機理有進一步的理解。同時為生產上正確選用鋇皂和鎘皂用量提供根據。

實 驗 部 份

I 原料：

本實驗原料採用XO-2型聚氯乙烯樹脂（粘度為1.98厘泊）、工業純硬脂酸鋇($BaSt_2$)、四級純硬脂酸鎘($CdSt_2$)、工業純環氧豆油、化學純鄰苯二甲酸二丁脂(DBP)和分析純氯化鋇、氯化鎘。

II 實驗方法：

1) 樣品處理：按100份PVC、10份DBP及穩定劑若干份的配方配好料，置玻璃研鉢中研磨30分鐘，使原料充分均勻混合；放置過夜備用。

2) PVC失HCl的測定：于橢圓球形玻璃反應管中^①（見圖1）準確稱取

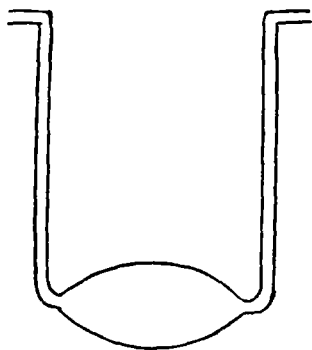


圖1 反應管

2.00克試樣。將反應管置于 $180 \pm 0.2^\circ C$ 的甘油恒溫浴中。由反應管的一端通入經用20% NaOH水溶液除 CO_2 ，用濃 H_2SO_4 和固體NaOH干燥的空氣（流速為2000ml/小時^②），以便將反應管中生成的HCl帶出。用標準NaOH水溶液吸收HCl，以酚酞為指示劑，測定在180分鐘內分解出來的HCl總量。測定手續如下：首先于吸收管中加入100毫升用稀鹼中和好的中性蒸餾水和0.10ml 0.033N NaOH水溶液，並加入3-5滴酚酞。置反應管于油浴中，記錄開始反應的時間（反應管置入油浴時的時間）及溶液褪色時間，而測出PVC分解HCl的誘導期。隨後加入同樣濃

度的NaOH標準液若干毫升（視失HCl速度而定，一般只加1.0ml），記錄溶液褪色的時間，如此重復操作多次至反應時間達180分鐘止。

① 反應管用內徑0.7厘米硬質玻璃管吹制而成。

② 空氣用自來水由20升的玻璃瓶中壓出，並由加進自來水速度控制流速恒定。

3) 反应殘渣中氯离子的測定①：磨碎經一定時間反应后的殘渣，称取0.500克放进150ml 錐瓶中。加入1ml 95%乙醇(化学純)，随后再加入 15ml 蒸餾水。置于 60—70°C 水浴中加热半小时，待冷却后加入95%的乙醇20毫升，加入0.8 毫升 0.05N HNO₃ 調节 pH 值至 3.5。用溴酚兰和二苯卡巴脲組成混合指示剂，随即用濃度为 0.01N 标准 Hg(NO₃)₂ 溶液滴定至被测溶液呈紫紅色即为終点^[9]。

4) 分解溫度的測定：按化工部部頒标准—刚果紅試紙法測定。

Ⅲ 計算：

$$\text{逸出 HCl 平均速度} = \frac{\text{逸出 HCl 量 (mg)}}{(t_{\text{总}} - \tau) \times W}$$

$$\text{总失 HCl 平均速度} = \frac{\text{逸出 HCl 量} + \text{反应殘渣中相应于氯离子的 HCl 量}}{t_{\text{总}} \times W}$$

$t_{\text{总}}$ ：PVC 受热的反应期間(分)。

τ ：PVC 失 HCl 的誘导期(分)②。

W ：样品重(克)。

結 果 和 討 論

一) 一元硬脂酸鋇、鎘对聚氯乙烯的穩定作用

于PVC中分別加入不同濃度的硬脂酸鋇和硬脂酸鎘，測得了PVC在130°C下130分鐘內逸出HCl动力学曲綫和失HCl誘导期。并測定在不同反应時間的反应殘渣中氯离子的含量。計算出其失HCl总平均速度和逸出HCl平均速度。結果分別列于表1、表2，以及图2—图8。

由图2可見PVC失HCl誘导期随加入硬脂酸皂濃度增大而出現最大値。对于鋇皂此最大値出現在濃度为2.6左右，而对于鎘皂則出現在濃度为1左右。由表1可見逸出HCl的

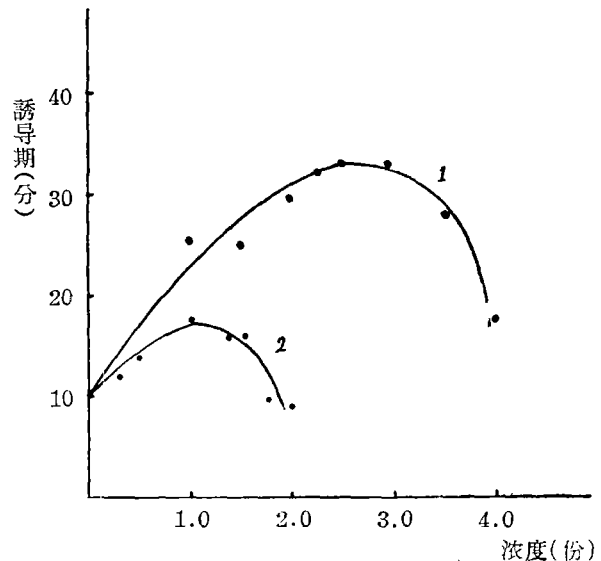


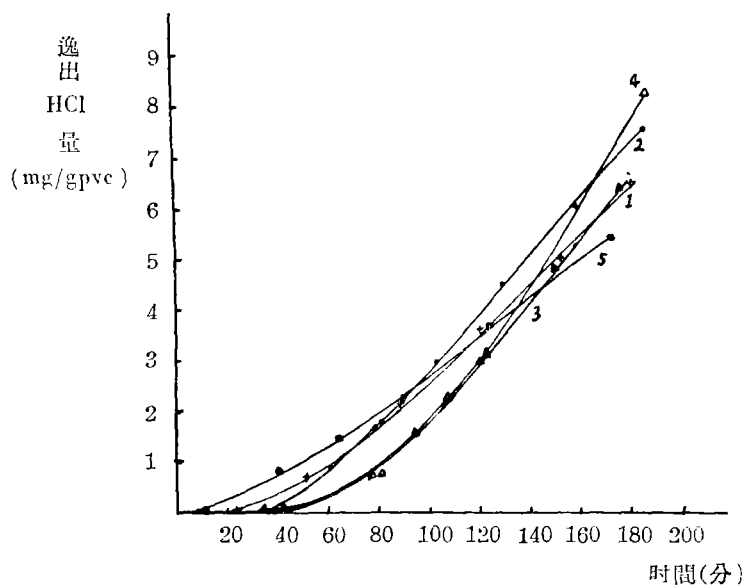
图2 不同濃度硬脂酸皂对PVC失HCl誘导期的影响。
1. 硬脂酸鋇； 2. 硬脂酸鎘。

① 此測定方法用一定量 BaCl₂和PVC 树脂混合作試样进行測定，証明方法可靠。

② 每克 PVC 最初逸出 0.06mg HCl 所需要的时间定义为 PVC 失 HCl 的誘导期。

表 1、不同濃度硬脂酸鋇對 PVC 熱穩定性的影響

濃 度 (以PVC100份計)	誘導期 (分)	逸出HCl平均 速度(mg/g·分)	反應殘渣中HCl 量(mg/g)	失HCl總平均 速度(mg/g·分)	塑化後 顏色
0.0	10	3.22×10^{-2}	0.0766		—
1.0	26	4.76×10^{-2}	1.097	4.18×10^{-2}	—
1.5	25	5.27×10^{-2}	—	—	棕黃
2.0	29	5.21×10^{-2}	2.046	5.11×10^{-2}	黃
2.3	32	5.19×10^{-2}	—	—	深棕黃
2.5	33	4.74×10^{-2}	—	—	棕紅
3.0	33	4.57×10^{-2}	3.204	5.5×10^{-2}	—
3.5	28	3.69×10^{-2}	—	—	—
4.0	17.5	3.57×10^{-2}	4.266	6.66×10^{-2}	—

圖 3 以鋇皂為穩定劑時，PVC在 180°C 下逸出HCl的動力學曲線。

鋇皂濃度為：1. 1.0份； 2. 2.0份； 3. 3.0份；
4. 4.0份； 5. 純PVC。

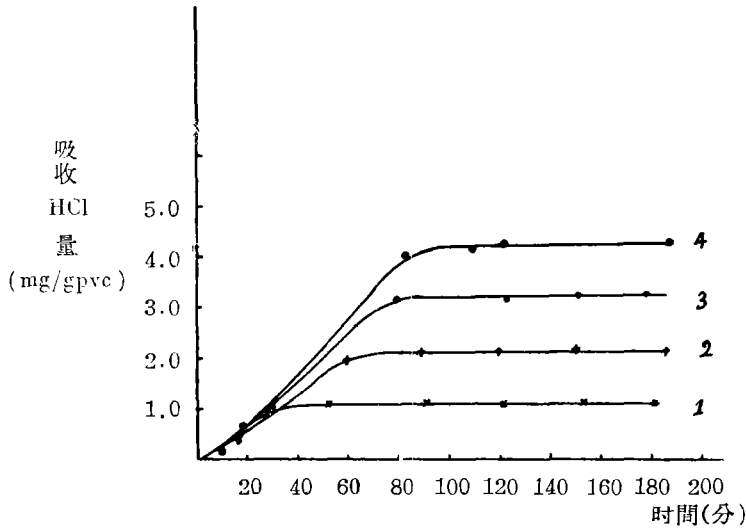


图 4 以鋇皂为稳定剂时，PVC在180°C下反应，反应残渣中吸收HCl量和时间的关系。
鋇皂浓度为：1. 1.0份；2. 2.0份；3. 3.0份；4. 4.0份。

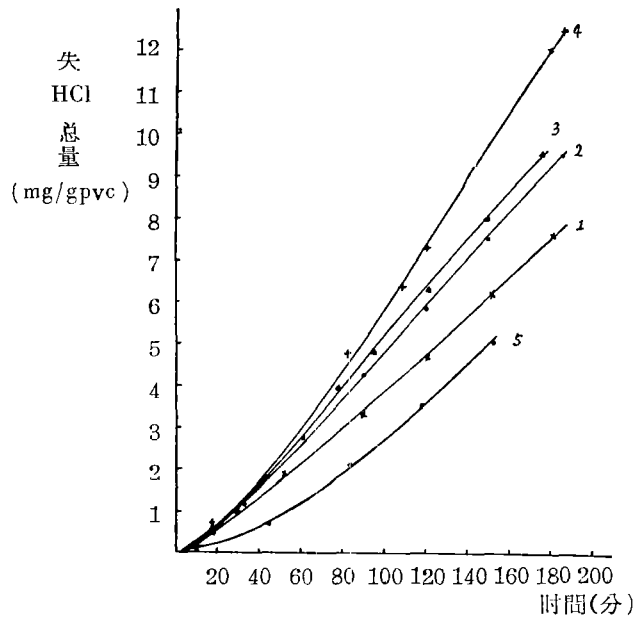


图 5 以鋇皂为稳定剂时，PVC在180°C下总失HCl动力学曲线。
鋇皂浓度为：1. 1.0份； 2. 2.0份； 3. 3.0份；
4. 4.0份； 5. 純PVC。

平均速度随銀皂的濃度增大而出現最大值。但从PVC失HCl的总平均速度来看，則它随銀皂的濃度增大而增大。关于加入稳定剂后誘导期出現最大值的問題；我們认为在加热的情况下，硬脂酸皂类对PVC存在着二种相互矛盾的作用。一方而是皂类和PVC起反应，并且吸收HCl；另一方面是皂类和由它生成的鋇、鎘氯化物对PVC失HCl起加速作用。从硬脂酸皂作为HCl的吸收剂来看，它的用量愈多吸收的HCl愈多，因此可以延长HCl逸出的誘导期。图2曲綫1、2左边随皂类濃度增大而上升就反映了这一情况。但当皂类濃度繼續增加，它吸收HCl后生成的氯化物(MCl₂)也愈多；皂类和MCl₂对PVC失HCl的加速作用也愈烈，失去的HCl量愈大。当着这一作用大大超过其吸收HCl的作用时，在通空气流的情况下，皂类未完全轉变为相应的氯化物就开始有HCl逸出，誘导期就会随皂类濃度的增大而縮短，正如曲綫1、2右段所反映的情况。从比較銀皂和鎘皂濃度相同时PVC

表2 不同濃度的硬脂鎘对PVC热稳定性的影响

濃度(份) (以PVC为100份計)	誘导期 (分)	逸出HCl平均速度 (mg/g·分)	反应残渣中HCl 量(mg/g)	失HCl总平均速度 (mg/g·分)
0.0	10	3.22×10^{-2}		
0.5	14	6.08×10^{-2}	0.6345	7.93×10^{-2}
1.0	17.5	9.34×10^{-2}	0.9699	8.93×10^{-2}
1.4	16	9.92×10^{-2}	1.340	9.82×10^{-2}
1.8	9.5	11.0×10^{-2}	1.835	11.24×10^{-2}
3.0	9.5	14.85×10^{-2}	3.291	15.90×10^{-2}

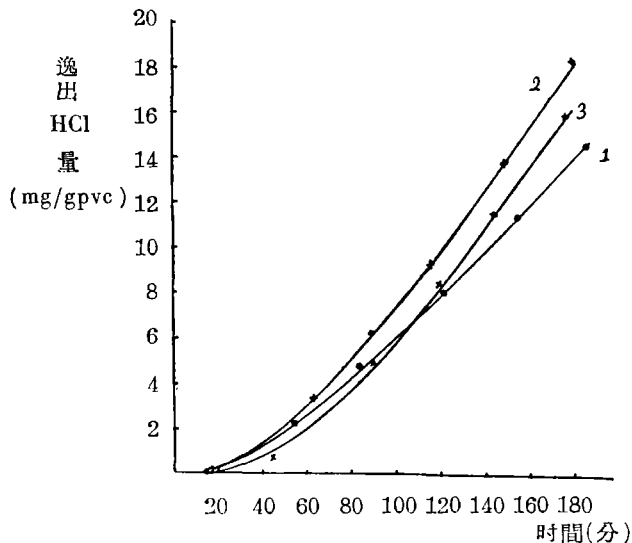


图6 以硬脂酸鎘为稳定剂时，PVC在180°C下逸出HCl动力学曲綫。
硬脂酸鎘濃度为：1. 0.5份； 2. 0.8份； 3. 1.5份。

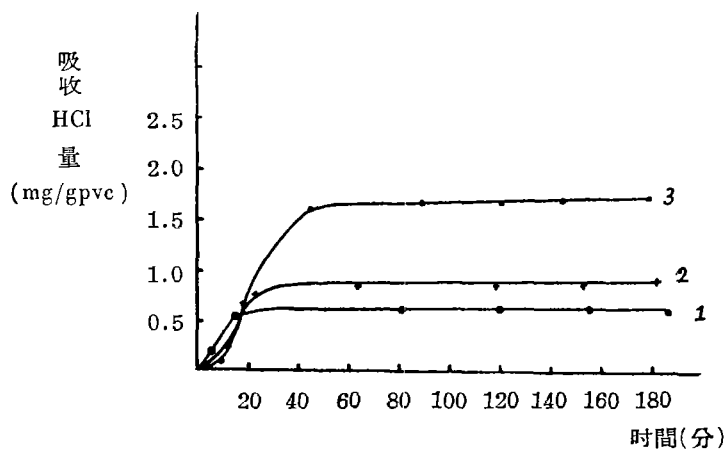


图 7 以硬脂酸鎊为稳定剂时, PVC在180°C下反应, 反应残渣中吸收HCl量和时间的关系。

硬脂酸鎊浓度: 1. 0.5份; 2. 0.8份; 3. 1.5份。

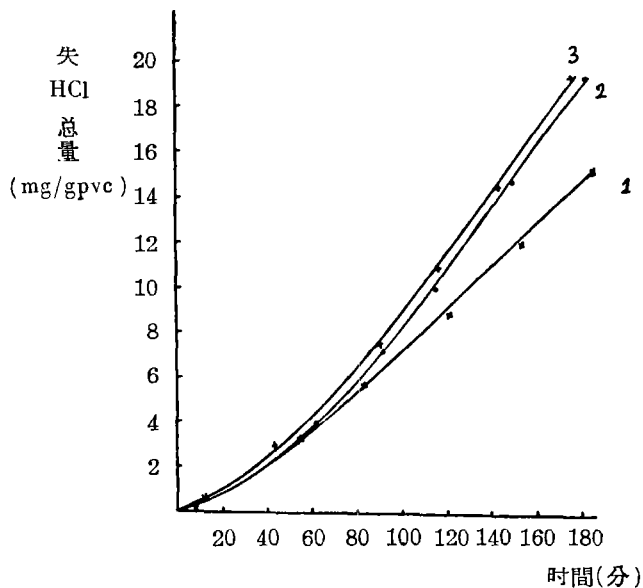


图 8 以硬脂酸鎊为稳定剂时, PVC在180°C下总失HCl动力学曲线。

硬脂酸鎊浓度为: 1. 0.5份; 2. 0.8份; 3. 1.5份。

失 HCl 誘導期和分解速度得知 CdSt_2 的热稳定作用比 BaSt_2 的热稳定作用差, 见表 1、2。至于加入不同浓度鋇皂后, 逸出 HCl 的平均速度随浓度变化而出现最大值, 是因为 BaSt_2 、 BaCl_2 对 PVC 失 HCl 的加速作用較小, 而同样是稳定剂浓度增大吸收 HCl 量增加, 因此在鋇皂浓度大于一定值的范围内逸出 HCl 速度減小了。但就 PVC 真正失 HCl 而言 (即总失 HCl 平均速度, 见图 5), 則随稳定剂的浓度增大而增大。由此可見, 从誘導期和逸出 HCl 平均速度来看, 硬脂酸皂对 PVC 的稳定作用似乎存在着临界浓度; 但就硬脂酸皂对 PVC 的热分解的稳定作用 (抑制失 HCl 作用) 来說是不存在临界浓度的。从图 5、8 也可清楚看到加入稳定剂后, PVC 总失 HCl 的平均速度反而比不加的快。这和长富等的結果相一致。因此, 傅賴依等关于脂肪酸盐类的羧基对 PVC 的不稳定氮原子置換減少引发失 HCl 的活性中心, 以及由于 PVC 分子鏈上存在着酯基而使 PVC 失 HCl 反应受到終止; 从而減慢了 PVC 的分解反应的說法, 和我們的实验結果是存在着一定的矛盾的。

我們认为硬脂酸皂的稳定作用是和它具有吸收 HCl 的能力以及它和 PVC 发生反应有关。皂类吸收 HCl 可以消除在 PVC 中有杂质存在时或加工过程和金属表面接触时 HCl 催化 PVC 的热分解反应^[10]。皂类和 PVC 反应, 主要不在于它能抑制 PVC 的分解, 而可能是破坏了由于失 HCl 而生成共軛双鍵。稳定剂可以直接以羧基取代 PVC 分子鏈上的不稳定氮原子, 而使共軛双鍵不易生成。这样, PVC 由于失 HCl 而伴生的变色作用大大減弱。在我們的实验过程中也观察到在同样的反应条件下, 不加稳定剂的 PVC 要比加了稳定剂的 PVC 的变色时间早得多。并且在 180°C 下加热約 100 分钟以前, 前者顏色比后者深; 这說明稳定剂有抑制变色作用。此外, 从 PVC 失 HCl 速度如此緩慢来看 (在 140°C 、 180°C 下其失 HCl 平均速度分别为 3.95×10^{-5} 和 3.92×10^{-4} 毫克分子 HCl/克 PVC·分)^[11], 很难解释 PVC 制品的性能变坏—老化是直接由于失 HCl 的結果所造成的。我們认为老化是由失 HCl 开始的; 因为 HCl 在分子鏈上生成的双鍵会进一步发生降解和交联反应, 导致 PVC 的性能变坏。稳定剂和 PVC 发生反应, 減少了双鍵的数目, 从而減弱了进一步发生降解和交联反应, 延緩了 PVC 的老化。从这个意义上說, 硬脂酸皂对 PVC 起了稳定作用。

从图 4、7 可以看到, 加入稳定剂的 PVC 在测定的失 HCl 誘導期以前, 实际上 PVC 已經分解出 HCl, 只是它被稳定剂吸收了。同时吸收的量随稳定剂浓度的增大而增大, 并随反应时间延长而增大, 最后达到恒定值; 此恒定值基本上与按加入稳定剂量轉变为氯化物的計算值相等。此外, 并非稳定剂全部吸收 HCl 后才有 HCl 逸出。除稳定剂浓度为 0.5 时, 在达到誘導期时全部稳定剂均已吸收 HCl 外, 其余都是部分稳定剂吸收 HCl 后, 即有 HCl 逸出。由此可見, 加入稳定剂后出現 PVC 失 HCl 誘導期延长只是表面現象, 实际上硬脂酸皂并没有抑制 PVC 的热分解作用。

二) 金属氯化物对 PVC 热稳定性的影响

在一定量的 PVC 中分別加入克分子数等于相应的硬脂酸皂的 BaCl_2 和 CdCl_2 。

在180°C下测定 PVC 失 HCl 诱导期和分解速度，结果列于表 3 和图 9。

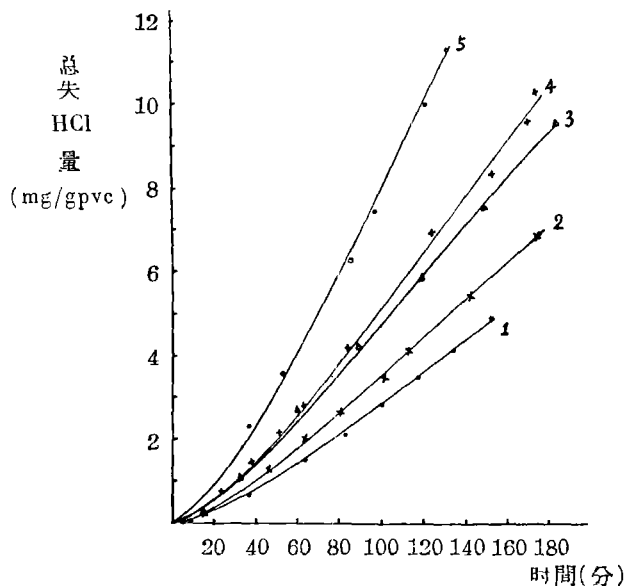


图 9 氯化钡、镉对PVC的热稳定作用及其与等克分子浓度钡、镉皂的稳定作用的比较。
 1. 纯PVC(加10份DBP); 2. 2.8×10^{-3} 克分子/100克PVC BaCl₂; 3. 2份BaSt₂; 4. 1.47×10^{-3} 克分子/100克PVC CdCl₂; 5. 1.0份CdSt₂。

表 3 氯化钡、氯化镉对PVC热稳定性的影响以及硬脂酸钡、镉的比较

添加物	无	BaCl ₂	BaSt ₂
克分子浓度*	/	2.8×10^{-3}	2.8×10^{-3}
诱导期 (分)	10	6	27
逸出HCl平均速度 (mg/g·分)	3.22×10^{-2}	4.12×10^{-2}	5.21×10^{-2}
总失HCl平均速度 (mg/g·分)		3.97×10^{-2}	5.17×10^{-2}
添加物	CdCl ₂	CdSt ₂	
克分子浓度	1.47×10^{-3}	1.47×10^{-3}	
诱导期 (分)	7	17.5	
逸出HCl平均速度 (mg/g·分)	6.20×10^{-2}	9.54×10^{-2}	
总失HCl平均速度 (mg/g·分)	5.95×10^{-2}	8.93×10^{-2}	

*克分子浓度: 依 PVC 为 100g 计算。

和純PVC比較, $BaCl_2$ 与 $CdCl_2$ 都有催化PVC失HCl作用。其催化能力为 $CdCl_2$ 大于 $BaCl_2$ (尽管 $CdCl_2$ 的克分子浓度几乎小一倍)。和硬脂酸皂比較, 則加入金属氯化物后, PVC失HCl誘导期較加硬脂酸皂的要短一些。这是因为在前一种情况下沒有吸收HCl作用发生。从失HCl平均速度来看, 則加入等克分子浓度的硬脂酸皂比加金属氯化物的PVC要大一些, 这說明不仅 $BaCl_2$ 和 $CdCl_2$ 有加速PVC的失HCl作用, 而且由皂类产生的硬脂酸也有一定的加速失HCl作用^[8]。从这里可以明白: 皂类会加速PVC分解HCl主要是由于它和HCl作用(或置換氯原子)生成了氯化物和硬脂酸, 从而起了催化PVC的受热失HCl作用。

三) 硬脂酸鋇、鎘共同使用时对PVC热稳定性的影响

在PVC中按不同比例同时加入硬脂酸鋇和硬脂酸鎘, 測定PVC的热分解溫度、誘导期和平均分解速度, 結果列于表4。

表4 硬脂酸鋇和鎘共同使用时对PVC热稳定性的影响

		$BaSt_2$				
		0.0	1.6	2.0	2.3	2.6
0.0	誘导期(分)	10	—	29	32	—
	逸出HCl 平均速度 (mg/g·分)	3.22×10^{-2}	—	5.26×10^{-2}	5.19×10^{-2}	—
0.6	誘导期(分)	—	21	22	18	24
	逸出HCl 平均速度 (mg/g·分)	—	8.84×10^{-2}	7.85×10^{-2}	7.30×10^{-2}	8.23×10^{-2}
0.8	誘导期(分)	16	18	20	14.5	21
	逸出HCl 平均速度 (mg/g·分)	8.86×10^{-2}	9.70×10^{-2}	8.80×10^{-2}	7.71×10^{-2}	8.69×10^{-2}
	分解溫度(°C)	—	196	197	198.5	202
1.0	誘导期(分)	17.5	16	19	14	18
	逸出HCl 平均速度 (mg/g·分)	9.34×10^{-2}	11.31×10^{-2}	10.09×10^{-2}	8.46×10^{-2}	9.01×10^{-2}
	分解溫度(°C)	—	196	—	200	203

	诱导期(分)	17	15	15	13	16.5
1.2	逸出HCl 平均速度 (mg/g·分)	9.84×10^{-2}	11.36×10^{-2}	11.06×10^{-2}	9.10×10^{-2}	9.65×10^{-2}

由表 4 可见, 当银皂的浓度固定时, 改变镉皂浓度, 随镉皂浓度的增大, PVC 失 HCl 的诱导期缩短, 而分解速度加快。反之固定镉皂浓度, 则分解温度随银皂浓度增大而提高, 诱导期和分解速度的变化不明显。如果银皂和镉皂的总浓度不变而变化银、镉皂的比例; 如总浓度为 2.6 时, 当银皂为 2.0、镉皂为 0.6, 则 PVC 失 HCl 的诱导期要比银皂为 1.6、镉皂为 1.0 时长, 而平均失 HCl 速度要比后者慢。总浓度为 2.8、3.2 时, 改变银、镉皂比例也有同样的结果; 即总浓度相同时, 增大银皂的比例可以提高 PVC 的热稳定性, 而镉皂的比例增大降低 PVC 的热稳定性。这一点已由上节讨论到 CdCl_2 加速 PVC 分解的能力远比 BaCl_2 强得到了解释。

图 10 为银、镉皂总浓度为 3.0 时, 与单独使用 3.0 份的银或镉时 PVC 的失 HCl 动力学曲线。可以看到银、镉皂用量各为 1.5 份时 (曲线 2) PVC 失 HCl 平均速度不是在银皂 3.0 份 (曲线 1) 和镉皂 3.0 份 (曲线 4) 时的中值, 而是更接近银皂 3.0 份时的数值 (曲线 1), 表明银、镉皂共同使用有协同作用。比较曲线 2、3 也可再一次看到增大镉皂会加速 PVC 分解。

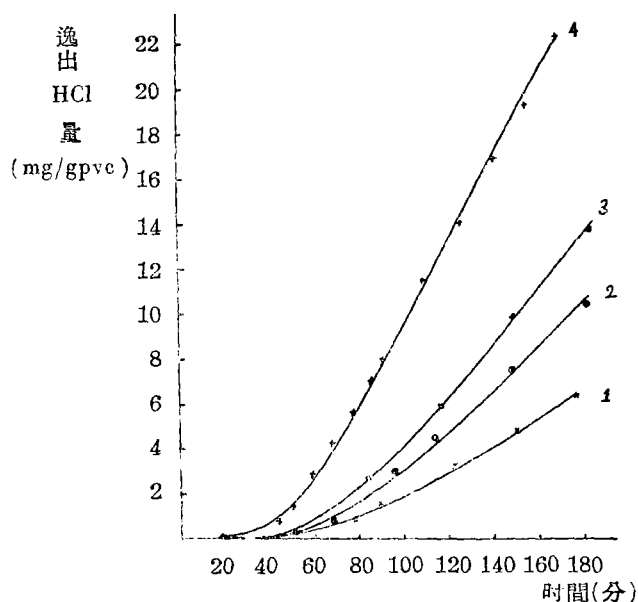


图 10 银、镉皂, 银皂 + 镉皂用量为 3.0 份时, PVC 在 180°C 下逸出 HCl 动力学曲线。

皂类用量: 1. 银皂 3.0 份; 2. 银皂 1.5 份 + 镉皂 1.5 份;
3. 银皂 1.0 份 + 镉皂 2.0 份; 4. 镉皂 3.0 份。

四) 环氧豆油和亚磷酸三苯酯对以硬脂酸皂为稳定剂的 PVC 热稳定性的增效作用

在使用硬脂酸鋇、鎘为 PVC 热稳定剂时, 同时加入 3 份环氧豆油和 1.2 份亚磷酸三苯酯, 可以使 PVC 热稳定性大大提高, 結果见表 5。

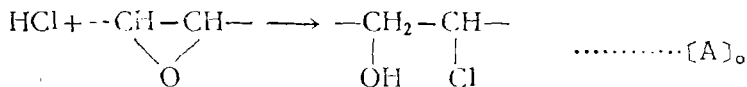
由比較表 5 和表 4 可以看到, 当鋇皂和鎘皂的浓度和比例不变时, 加入亚磷酸三苯酯和环氧豆油, 大大延长了 PVC 失 HCl 的诱导期和分解温度达 20°C 左右。

表 5 环氧豆油、亚磷酸三苯酯*对硬脂酸皂稳定的 PVC 的增效作用

		BaSt ₂			
			2.0	2.3	2.6
0.6	诱导期(分)		50	60	56.5
	分解温度(°C)		216.2	214	215
	逸出 HCl 平均速度 (mg/g·分)		7.26×10^{-2}	7.06×10^{-2}	7.05×10^{-2}
0.8	诱导期(分)		58.5	—	53
	分解温度(°C)		216	—	214.5
	逸出 HCl 平均速度 (mg/g·分)		8.35×10^{-2}	—	7.10×10^{-2}
1.0	诱导期(分)		54	—	57
	分解温度(°C)		214	—	218
	逸出 HCl 平均速度 (mg/g·分)		9.80×10^{-2}	—	6.32×10^{-2}

* 亚磷酸三苯酯由我們實驗室制备, 其沸点为 204—210°C/9mmHg。

与此同时逸出 HCl 的平均速度也有所減慢。前者是由于环氧豆油会与分解出的 HCl 作用消耗了 HCl (参看 [A] 反应式), 同时亚磷酸三苯酯有一定的抗氧化作用和吸收 HCl 作用^{[12][13]} 所以会延緩 PVC 的分解。上述两种作用同时存在的結果是大大延长了 HCl 逸出的诱导期 (延长 30 分钟左右) 和提高了分解温度。



逸出 HCl 平均速度的減慢则是由于亚磷酸三苯酯与反应过程中生成的 BaCl₂、CdCl₂ 起螯合作用^[14], 減弱了金属氯化物对 PVC 失 HCl 的催化作用所致。此外也和亚磷酸三苯酯有抗氧化作用, 抑制氧对 PVC 的加速分解作用有关。

結 論

1) 研究了不同浓度的硬脂酸鋇和硬脂酸鎘对PVC的热稳定作用。发现了鋇皂和鎘皂不仅不能稳定PVC失HCl的作用,反而会加速PVC的热分解。并且随它们的浓度增大这种催化作用更加剧烈。因此硬脂酸鋇、鎘对PVC的稳定作用,从抑制PVC失HCl作用来看并不存在临界浓度。

2) 硬脂酸皂没有真正延长PVC失HCl的诱导期;而是吸收分解出来的HCl,延长了逸出HCl的诱导期。同时当稳定剂吸收了一定量的HCl以后,就有HCl逸出。稳定剂吸收HCl的量随反应时间延长增大,并趋于恒定值;此值相当于加入的稳定剂被全部转变为相应的氯化物的计算值。

3) 证明了硬脂酸皂之所以会加速PVC的受热失HCl反应,是由于在反应过程中硬脂酸皂与HCl(或PVC)作用生成了金属氯化物;它们对PVC受热失HCl有明显的催化作用。

4) 鋇皂和鎘皂共同使用时;固定鋇皂用量,变化鎘皂浓度,则PVC的热稳定性随鎘皂浓度增大而降低。鋇,鎘皂总浓度不变,增大鋇皂的比例,可以提高PVC的热稳定性;增大鎘皂比例,则降低了PVC的热稳定性。鋇、鎘皂共同使用有协同作用。

5) 提出硬脂酸皂对PVC的热稳定作用,主要不在于抑制或减慢PVC的分解HCl,而可能是破坏了共轭双键的生成。这样一方面起了抑制变色作用,另一方面使发生在双键上的降解和交联反应受到减弱,从而延缓了PVC的性能的受热破坏。从这个意义说,硬脂酸皂对PVC的热老化是起了稳定作用。

6) 环氧豆油和亚磷酸三苯酯对硬脂酸皂的稳定作用有增效作用。

参 考 文 献

- [1] E. Parker, *Kunststoffe*. 47, 8, 443(1957).
- [2] L. H. Wartman, *I. E. C.*, 47, 5, 1013(1955).
- [3] B. Henderson, *Can. Plast.*, november, 66(1957).
- [4] З. В. Попова, Д. М. Яновский, *ЖПХ*, Том 34, 6, 1324(1961).
- [5] 长富、佐伯, “工化”, 65, 393(1962)。
- [6] A. H. Frye, W. Horst, *J. Polym. Sci.*, 40, 419(1959).
- [7] A. H. Frye, W. Horst, *J. Polym. Sci.*, 45, 1(1960).
- [8] J. Stepek, Z. Vymazal, *Mod. Plast.*, N07, 166(1964).
- [9] 李曼孚、王海华等, *中山大学学报(自然科学)*, 3, 338(1965)。
- [10] 潘鑑元、李泮通、馮榕蔭等, 氯化氫对聚氯乙稀受热脱氯化氫的影响

(中山大学第七次科学报告讨论会论文)。

- 〔11〕 陆軼男, 邓云祥, 1994年上半年工作报告(未发表)。
- 〔12〕 Van Mazer, Phosphorus and its Compounds, Vol. (II)1268(1961)。
- 〔13〕 陆軼男、王海华、邓云祥, 聚氯乙烯稳定性的研究Ⅳ. 协同作用(中山大学第七次科学报告讨论会论文)。
- 〔14〕 陆軼男、王海华等, 聚氯乙烯稳定性的研究Ⅵ. 硬脂酸锌及亚磷酸三苯酯的稳定作用(1965年中国化学会、中国化工学会聚氯乙烯学术讨论会宣读论文)。

Исследование стабилизации поливинилхлорида

IV. стабилизирующее действие стеаратов бария и кадмия.

Лу И-нань, Ван Хай-хуа, Пэн Кан-чжэнь,

Лю Чуан-жэнь, Тань Жяо-син.

Резюме

Давно известно, что стеараты металлов являются стабилизаторами ПВХ, способными акцептовать HCl, выделяемый при дегидрохлорировании ПВХ. Однако механизм стабилизации ПВХ стеаратами до настоящего времени остается дискуссионным. В данной работе изучено влияние стеаратов бария и кадмия на термическую стабильность ПВХ, а также влияние эпоксидного соевого масла и трифенилфосфита на стабилизирующий эффект стеаратов бария и кадмия. Было установлено:

1. Стеараты бария и кадмия не могут ингибировать процесс дегидрохлорирования при термодеструкции ПВХ, а ускоряют дегидрохлорирование при термодеструкции ПВХ. Это ускоряющее действие усилится с повышением их концентрации, в том числе стеарат кадмия показывает более сильный эффект чем стеарат бария.

2. Стеараты бария и кадмия не могут повышать термостабильность ПВХ при 180°C, только акцептируют выделяющийся HCl при термодеструкции ПВХ.

3. Стеараты бария и кадмия, добавляющие к ПВХ, могут со-
всем реагироваться с HCl (или ПВХ), и дают соответственные
хлориды металлов, которые катализируют дегидрохлорирование
при термодеструкции ПВХ.

4. Совместное использование стеаратов бария и кадмия дает
синергический эффект. При определённой концентрации стеарата
бария стабильность ПВХ уменьшается с повышением концентрации
стеарата кадмия, а при определённом суммарном количестве стеа-
ратов бария и кадмия стабильность ПВХ повышается с повышением
концентрации стеарата бария.

5. Эпоксидное соевое масло и трифенилфосфит показывают
синергический эффект при использовании их с стеаратами бария и
кадмия.

Из приведенных данных авторы предполагаем, что стабили-
зирующее действие стеаратов не состоит в ингибировании или
замедлении дегидрохлорирования ПВХ, а вероятно состоит в по-
мехе образования сопряженных двойных связей в ПВХ, из-за реа-
гирования их с ПВХ при нагревании. Таким образом стабилиза-
торы ингибируют появление окраски и ослабляют деструкцию
и структурирование, происходящее на двойных связях. И поэто-
му это приводит к замедлению ухудшения физико-механических
свойств ПВХ.