

胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制备及其对 PVC 热稳定性影响

刘欣萍 许 兢 肖荔人 黄宝铨 陈庆华*

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 采用界面缩聚法在 CaO 消化成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的过程中, 苯酚和甲醛反应生成的酚醛树脂原位包覆在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面, 合成胶囊氢氧化钙。通过调节预聚体用量、控制反应时间和温度, 借助 TEM、FTIR 和 TG 等测试结果表明, 当苯酚-甲醛预聚体用量为 20%, 反应温度 80°C , 反应时间为 2 h 酚醛树脂包覆的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 效果最佳。并采用刚果红法、DSC-TG 对胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 填充 PVC 复合材料进行性能研究。结果表明, 添加质量分数为 1% 的胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 热稳定时间提高 2 倍多, 且随着含量的增加热稳定时间相继提高。从 SEM 分析结果中可以看出, 胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 PVC 相容性有所增加。

关键词 酚醛树脂, 原位包覆, 胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PVC 热稳定性

中图分类号: O636

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)06-0638-06

无机粉体改性塑料是环境友好材料的重要品种之一^[1]。我国钙产资源丰富, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生产工艺简便, 成本较低, 若将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 填充到塑料中, 可望在聚烯烃塑料废弃物处理时, 减少酸性气体释放, 增强塑料的可环境消纳性。Masahiro 等^[2]运用无皂乳液聚合方法得到 TiO_2 -PMMA 胶囊粒子; 孟勇等^[3]用种子乳液聚合法制备出聚硅氧烷-甲基丙烯酸甲酯核壳结构的复合粒子; 吕建平等^[4]采用密胺树脂制备微胶囊红磷。若将高聚物包覆在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面, 得到无机-有机复合胶囊粒子, 使其兼具二者的优点, 可改善其在聚合物中的分散稳定性, 这方面的研究国内外还未见报道。本文采用苯酚和甲醛生成酚醛树脂(PF), 在 CaO 消化成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的过程中表面积急剧增大的特点^[5], 将酚醛树脂包覆在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面, 从而制备出胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。并将胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 填充到 PVC 中, 研究其相容性和 PVC 热稳定性性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚氯乙烯(PVC, 福州仓山塑胶厂); 苯酚、甲醛水溶液、 CaO 、十二烷基硫酸钠(SDS)、 HCl 、 NaOH 均为分析纯试剂。

AVATAR 360 型红外光谱仪(美国); KYKY-1000 B 型扫描电子显微镜(中国科学仪器厂); JEM-100CXII 型透射电镜(日本电子公司); Rigaku Dmax2500 型 X 射线粉末衍射仪(Philips); TGA/SDTA 851 型热重-红外联用分析仪(美国 NICOLET 公司); Q600 V6.1 Build 72 型热分析仪(美国 TA 公司); XK-160 B 型开放式双辊筒塑炼机(上海橡胶机械厂)。

1.2 原位聚合胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

按文献[8]方法合成苯酚-甲醛预聚体(以下简称预聚体)。在三口烧瓶中加入少许 SDS 和蒸馏水, 搅拌均匀后, 40°C 下加入一定量的 CaO 搅拌 30 min 倒入预聚体, 升至一定温度, 反应一定时间后, 降至 50°C , 减压脱水, 于 50°C 下真空干燥得最终产物。

1.3 PVC 片材制备

将 PVC 吹膜混料、胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等按比例于高速捏合机中混合均匀, 然后在辊温 165°C 、辊距

2006-07-06 收稿, 2006-12-31 修回

国家“十五”重点科技攻关计划项目(2002BC323C); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-04-0614); 省教委项目(JA05196)

通讯联系人: 陈庆华, 男, 教授; E-mail: cqhua@pubs. fj.cn 研究方向: 无机粉体改性高聚物

1 mm的开放式双辊筒塑炼机上塑炼 5 min延压成片。

1.4 分析与检测

包覆率测定: 采用返滴定法, 称取 0.050 0~0.060 0 g产物, 用 10 mL0.2 mol/L的 HC溶解, 放入超声波中振荡 30 min加 2滴酚酞, 用 NaOH标准液滴定。按下式计算:

$$\frac{(c_{\text{HCl}} \times 10 - c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) \times 37}{m} \times 100\%$$

式中, c_{HCl} 为 HC的浓度 (mol/L), c_{NaOH} 为 NaOH的浓度 (mol/L), V_{NaOH} 为消耗的 NaOH体积 (mL), m 为产物质量 (mg)。

PVC片材热稳定性能: 采用 GB2917-82刚果红法。将 PVC片材剪成 2 mm×2 mm的粒状试样, 装入试管中, 轻微振动 20次, 放入 (175±1) °C油浴中, 直至刚果红试纸变色, 所需的时间即为热稳定时间。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 预聚体用量对产物的影响 固定 CaO 含量, 预聚体用量分别为 5%、10%、20%、40% (预聚体质量占氧化钙质量分数), 得到系列产物 a b c d 分别对产物进行 TEM表征和包覆率测定。

图 1为产物 a b c d的 TEM图。图 1中颜色较黑部分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒, 周围颜色较浅部分为酚醛树脂。从图中可看出, 当预聚体质量分数为 5% (产物 a)时, 产物的形态多呈六边形和四边形, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 周围包覆现象较小, 颗粒大小达到 4 μm以上, 这可能是因为酚醛树脂量不足而导致 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 包覆不够完全, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生团聚所致; 当预聚体质量分数为 20% (产物 c)时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被均匀地包覆在里面, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒大小较均匀, 约为 80 nm; 周围的 PF连接在一起, 形成胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 当预聚体质量分数为 40% (产物 d)时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也被均匀地包覆在里面, 但 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒排布较紧密, 且粒径较大, 约为 150 nm, 这可能是因为预聚体缩聚反应加大, 使得产物连接更为紧密。实验结果表明, 加入质量分数为 20%预聚体时, PF包覆 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 效果最佳。

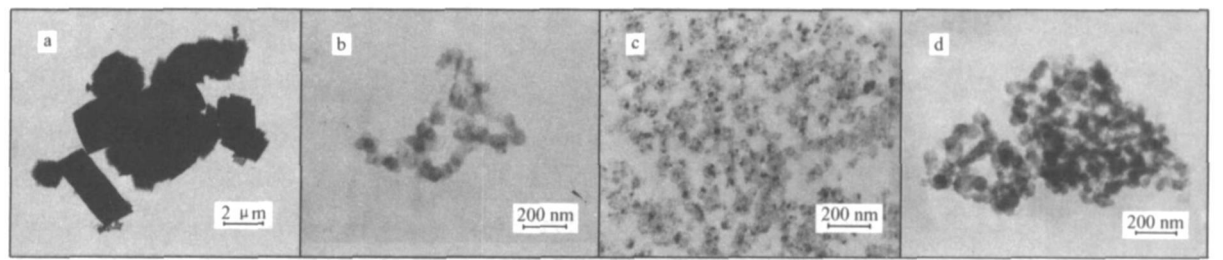


图 1 产物的 TEM图
Fig 1 TEM micrographs of the samples

图 2为预聚体用量对包覆率的影响, 其中理论包覆率为按理论计算所得产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量分数。实际包覆率是指用返滴定法测定计算产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量。图中可以看出, 包覆率随着预聚体用量增大而增加。当预聚体质量分数高于 20%时, 实际包覆率低于理论包覆率, 且随着预聚体用量的增大, 产物颜色加深。这可能是因为随着预聚体量的增大, 包覆在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面的酚醛树脂缩合度加大, 脱去的小分子增多, 包覆膜更为紧密。

2.1.2 反应温度对产物的影响 预聚体质量分数为 20%, 改变温度分别为 60、70、80和 90 °C时, 得到不同产物的包覆率分别为 6.50%、12.92%、13.42%和 13.00%。结果表明, 温度对包覆率有一定的影响。低于 70 °C时, 包覆率较低, 在红外光谱图中没有出现酚醛树脂的特征峰; 用 TEM分析观察其产物发现, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒较大, 呈四边形或圆这可能是因为低温时, PF缩聚速度较慢, 预聚体没有充分包覆 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 使得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较易团聚; 当反应温度高于 70 °C时, 包覆率较高, 但相差不大, 在红外光谱图

出现了酚醛树脂的特征峰,说明 PF 已经包覆 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。从产物的颜色分析,温度越高,产物颜色越深,由浅红转向暗红,所以选择 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳反应温度。

2.1.3 反应时间对产物的影响 当预聚体质量分数为 20%,温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,改变反应时间分别为 0.25、0.5、1.0、2.0 和 3.0 h 时,得到不同产物包覆率分别为 11.70%、12.28%、12.75%、13.42% 和 13.30%。结果表明,反应时间为 2 h 时的包覆率达到最大值,但时间对包覆率影响不大。另外,随着反应时间加长,产物颜色逐渐加深,所以选取反应时间为 2 h

2.2 产物结构性能表征

图 3 为产物和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱图。由图可以看出,产物的衍射峰和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰很相似,只是一些衍射峰强度有所减弱,证明产物主要为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

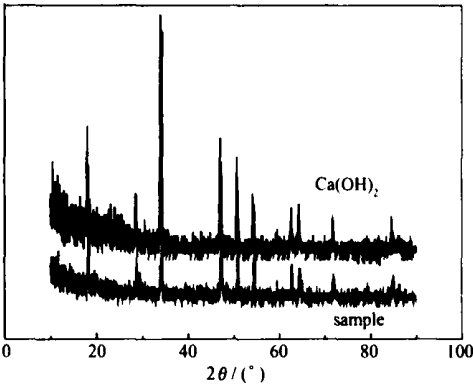


图 3 产物和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 XRD

Fig 3 XRD Patterns of the sample and calcium hydroxide

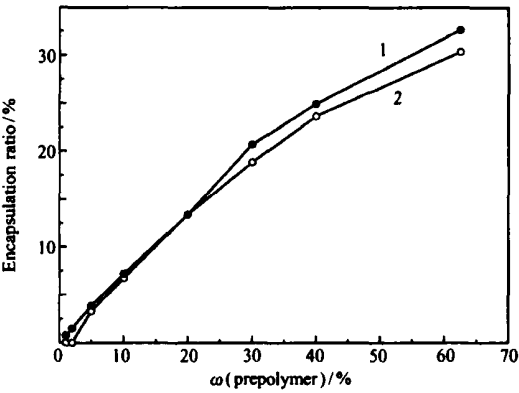


图 2 预聚体用量对包覆率的影响

Fig 2 Effect of prepolymer content on ratio of encapsulation
1 the theory wrapped ratio 2 the real wrapped ratio

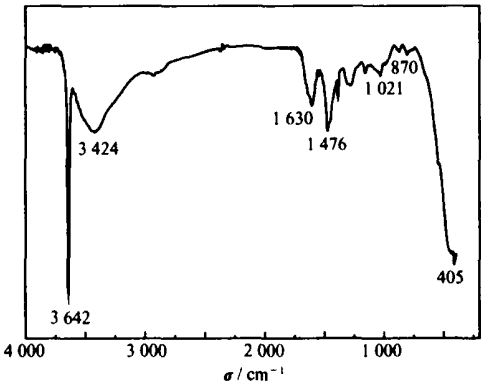


图 4 产物的红外谱图

Fig 4 IR spectrum of the sample

图 4 为产物的红外光谱图。图中出现了游离 $-\text{OH}$ ($3\,642\text{ cm}^{-1}$)、缔合 $-\text{OH}$ ($3\,424\text{ cm}^{-1}$) 的吸收峰,苯环骨架的特征峰 ($1\,630$ 和 $1\,476\text{ cm}^{-1}$)、 $\text{Ca}-\text{O}$ 的特征峰 (405 cm^{-1})。说明产物中有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和含有苯环的有机物,并出现了 PF 的羟甲基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 特征吸收峰 ($1\,021\text{ cm}^{-1}$)). 870 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰,其出现位置的不同反映出苯环取代位置的变化^[6],说明产物多为邻位取代,有少部分对位取代,与文献^[7]报道的碱土金属氢氧化物的二价阳离子有助于形成高邻位的酚醛树脂一致。

图 5 分别为产物 b 和产物 c 的 TG 曲线、DTA 曲线和实时跟踪三维红外光谱。从图 5 中 TG 曲线可知,产物 b 和产物 c 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 前质量损失分别为 10.42%、2.4%。从红外谱图中可以看到,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 前,随着温度升高,产物 b 在 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 为甲醛的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰和 $1\,520\text{ cm}^{-1}$ 处苯环的骨架峰,而且这 2 个峰逐渐增强。说明产物 b 中的包覆物在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 前已分解,可能由于产物 b 中预聚体量少,在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面的是羟甲基苯酚或多羟甲基苯酚,不是缩聚后的酚醛树脂,所以很容易分解挥发。而产物 c 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 前分解较少。

从图 5 的 TG 曲线也可以看出,当温度升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,产物均开始快速失重。产物 c 的红外谱图中, $2\,350$ 和 $3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰增强,此分别为 CO_2 和 H_2O 的吸收峰。这是因为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 开始吸热分解释放 H_2O 同时包覆 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的酚醛树脂也开始分解释放出 H_2O 、 CO_2 等气体。图 5 的 DTA 曲线中,产物 b 和产物 c 均出现 2 个吸热峰,其中 $226.25\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸热峰可能为产物分解释放出的 H_2O

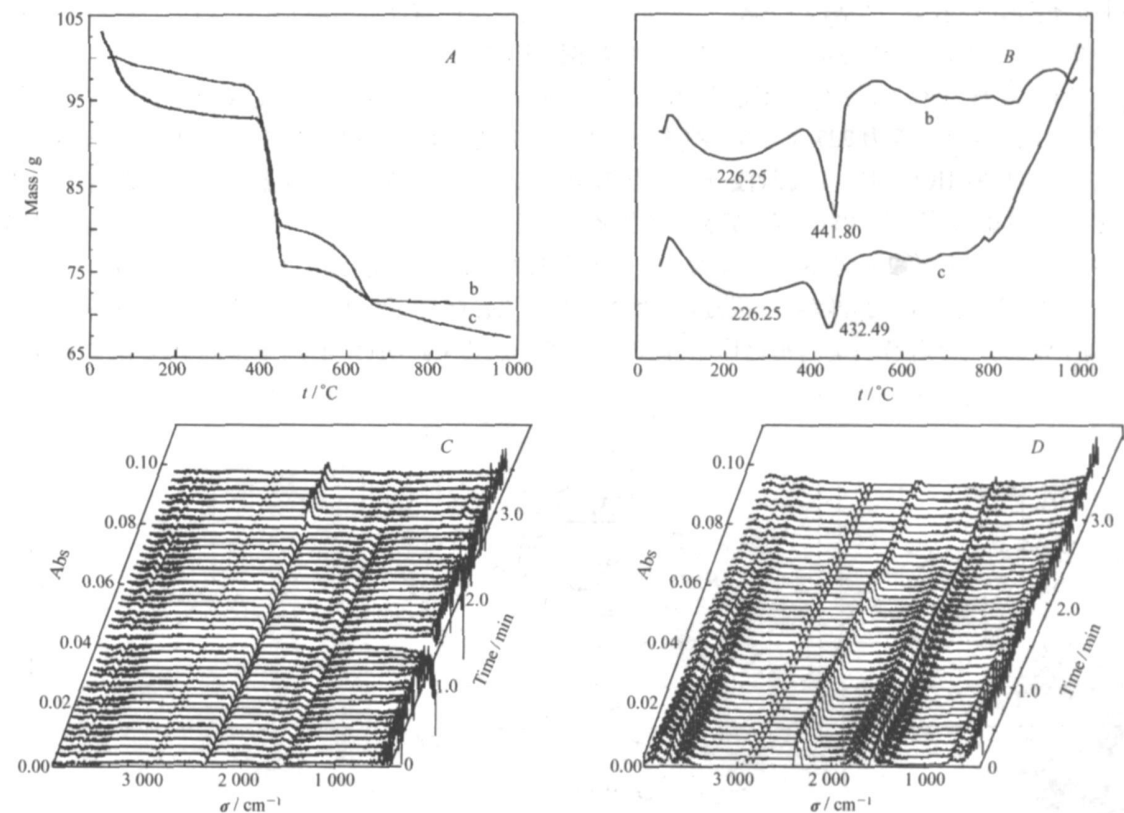


图 5 产物 b和 c的热重 红外图

Fig 5 TG and DTA curves and FTIR spectra of the samples

A TG curves of samples b and c B DTA curves of samples b and c C FTIR spectra of sample c D FTIR spectra of sample b

酚、甲醛等小分子物质, 相对应 TG 曲线中产物表现为失重; 产物 b 的 441.80 °C 吸热峰、产物 c 的 432.49 °C 吸热峰主要为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解吸热峰, 产物 b 和纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解温度 442.90 °C 较接近, 而产物 c 却稍有提前, 说明包覆 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的酚醛树脂和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间存在一定的吸附力, 使得胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 更易分解。

2.3 PVC 片材

2.3.1 热稳定性能分析 按配方 (胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 占总量) 制得 PVC 片材, 测定各试片的热稳定时间, 结果见表 1。

表 1 PVC 试片的热稳定性

Table 1 Thermal stability of PVC with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ encapsulated and PVC with $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Content of sample/%	Time of thermal stability of PVC with encapsulated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /min	Time of thermal stability of PVC with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /min
0	19	19
1	40	24
3	57	27
5	93	30
10	114	35
40	> 120	—

从表 1 中的热稳定时间结果可见, 在 PVC 中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 热稳定时间均有所提高, 这是由于 PVC 遇热分解时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会吸收热分解脱出的 HCl 从而起到一定的稳定作用。纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对 PVC 的热稳定性随着含量的增加变化不大, 而胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加质量分数为 1% 时, 热稳定时间就提高了 2 倍多, 且随着含量的增加热稳定时间提高较多, 这是因为包覆在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面的酚

醛树脂的热稳定性较好,其结构中所含芳环的数量较多,原子间键能高,所以其自身具有显著的耐热性,而进一步提高了 PVC 的热稳定性,解决 PVC 制品热稳定性差的问题。

2.3.2 PVC 片材 DSC-TG 分析 图 6 为 PVC 片材的 DSC-TG 曲线。从图中可以看出,纯 PVC 的热分解为 3 段,第 1 段分解温度为 227 °C,为一些表面水分子的挥发;第 2 阶段分解温度为 200 ~ 400 °C,失重量最大,为 PVC 脱 HC 阶段;第 3 阶段分解温度为 400 °C 以上,为 PVC 碳骨架裂解阶段。添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 PVC 其热分解温度和纯 PVC 热分解温度差别不大。而添加胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 PVC 第 2 阶段热分解温度为 345 °C,比 PVC 第 2 阶段热分解温度 310 °C 有所提高。由此可见,添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 PVC 快速失重期的分解温度和纯 PVC 的分解温度很接近,而添加胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 PVC 快速失重期的分解温度则提高了,对 PVC 的热分解有一定的延迟作用,而进一步说明胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有助于提高 PVC 的热稳定性。

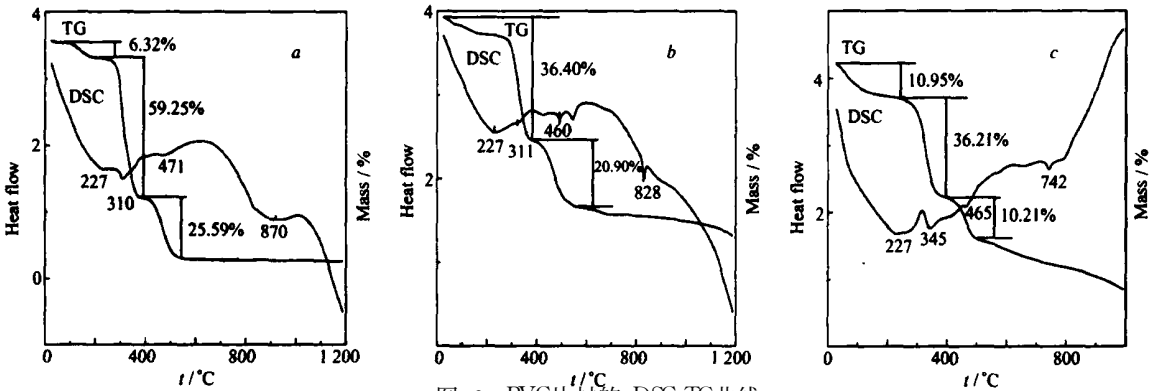


图 6 PVC 片材的 DSC-TG 曲线

Fig 6 DSC-TG curves of PVC

a PVC b PVC containing $\text{Ca}(\text{OH})_2$ c PVC with encapsulated $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2.3.3 PVC 片材断面扫描 图 7 分别为添加质量分数为 5% 胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 PVC 断面扫描图。图中可明显看出,纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 PVC 相容性极差,出现很多空洞,填料颗粒清晰可见,界面结合差;而胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 断面形貌显示有一定的塑性变形,填料在 PVC 中分散较好,相界面之间模糊。说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面包覆了高分子有机物质后,增加了与 PVC 的相容性。

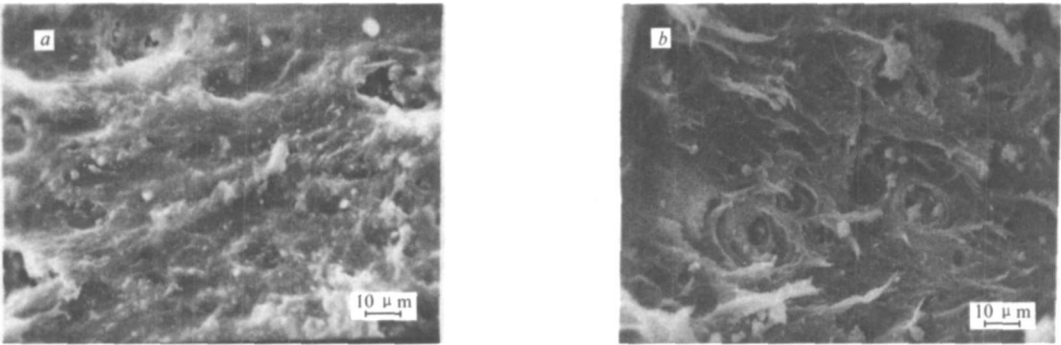


图 7 添加 5% 胶囊 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 (a) 和添加 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 (b) 的 PVC 断面扫描图

Fig 7 SEM micrographs of fractured surfaces of PVC with (a) encapsulated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

参 考 文 献

1 CHEN QingHua(陈庆华), ZHANG JiangShan(张江山), QIAN QingRen(钱庆荣), LI NanFang(李南芳), XIAO LiRen(肖荔人). Acta Sci Circum stan tica(环境科学学报)[J], 2001 21(6): 774
2 Masahito Hasegawa, Kunioaraj. Polym Sci Part A: Polym Chem [J], 1987 25 3 231
3 MENG Yong(孟勇), WENG ZhiXue(翁志学), SHAN GuoRong(单国荣), HUANG ZhiMin(黄志明), PAN ZuRen(潘祖仁). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2004 21(2): 169

4 LÜ Jian-Ping(吕建平), WU Qiang(吴强), QU Bao-Jun(瞿保钧). J Func Polym(功能高分子学报)[J]. 2003 16(4): 509

5 Schiele E, Berens L W, Auth(著). LU Hua(陆华), WU Dong-Ming(武洞明) Trans(译). Lime(石灰)[M]. Beijing (北京): China Architecture and Building Press(中国建筑出版社), 1981: 211

6 JI Ke-Jian(冀克俭). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Nanjing(南京): Nanjing University of Science and Technology(南京理工大学), 2003

7 HUANG Fa-Rong(黄发荣) Chief Editor(主编). Phenol Resin and Its Application(酚醛树脂及其应用)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003: 64

8 SHANG Yong-Hua(尚永华), TAN Xiao-Ming(谭晓明), LI Yan(李焰). Tech Adhesion(粘接)[J], 2001, 22(5): 7

Synthesis of PVC with Encapsulated Calcium Hydroxide and its Thermal Stability

LU Xin-Ping, XIU Jing, XIAO Li-Ren, HUANG Bao-Quan, CHEN Qing-Hua*
(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract Capsulated calcium hydroxide was synthesized by in situ capsulation of calcium hydroxide with phenol formaldehyde resin formed from phenol and formaldehyde during slaking of calcium oxide. The samples were prepared through adjusting the concentration of prepolymer, reaction time and temperature, and were characterized by means of TEM, FTIR, XRD. Experimental results demonstrate that samples obtained at 20% reactant and 2 h reaction time at 80 °C showed the best properties. The properties of PVC containing encapsulated calcium hydroxide were analyzed with DSC-TG, Congo Red test and SEM. Results show that the thermal stability was enhanced more than twice with 1% capsule calcium hydroxide contained in PVC, and the compatibility was improved, too.

Keywords phenol resin; in situ encapsulation; capsule calcium hydroxide; PVC thermal stability