

PVC 管材钙锌化后设备真空罐水变红解决办法

王百提 张长伟 王林 俞超强

浙江中财管道科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312000

[摘要] PVC 管材钙锌稳定剂替换铅盐稳定剂后, 铁质真空罐内水的颜色由无色变成深红色, 主要是三价铁离子与 β -二酮类物质反应造成, 对环境造成了一定污染, 将铁质真空罐换成 PE 真空罐后, 深红色水变成淡黄色水, 而且选择铁离子含量低的轻钙或者天然重钙, 也可以改善真空罐内水的颜色。

[关键词] 钙锌稳定剂; 铁质真空罐; PE 真空罐; β -二酮; 深红色

DOI: 10.33142/sca.v2i2.336

中图分类号: TU831

文献标识码: A

Solution for reddening of water in vacuum tank of PVC pipe after calcium zincation

WANG Baiti, ZHANG Changwei, WANG Lin, YU Chaoqiang

Zhejiang Zhongcai Pipeline Technology Co., Ltd., Zhejiang Shaoxing, China 312000

Abstract: After replacing lead salt stabilizer with calcium and zinc stabilizer in PVC pipe, the color of water in iron vacuum tank changes from colorless to crimson, which is mainly caused by the reaction of trivalent iron ion with β -diketone, which causes certain pollution to the environment. After replacing the iron vacuum tank with the PE vacuum tank, the crimson water becomes yellowish water, and the selection of light calcium or natural heavy calcium with low iron ion content can also improve the color of the water in the vacuum tank.

Keywords: Calcium zinc stabilizer; Iron vacuum tank; PE vacuum tank; β -diketone; crimson

引言

聚氯乙烯 (PVC) 是五大通用塑料之一, 其优点是 PVC 制品用途广泛, 主要用于工业、建筑、农业等领域, 但是, 缺点同样明显, PVC 树脂的热稳定性较差, 热老化分解后产品颜色变深, 各性能指标下降, 无法直接加工, 所以加工过程必须添加热稳定剂来改善老化性能。

目前常用的热稳定剂主要有无机铅盐、金属皂和有机锡等, 但是无机铅盐有毒、有机锡气味太重, 严重限制了 PVC 制品的应用范围。为改善人们的健康卫生、保护环境, 近年欧美等发达国家国家先后制定实施了限制使用有毒热稳定剂的法规, 国内在 2017 年 7 月 1 日, 颁布实施了 GB/T33284-2017 标准, 规定了 PVC-U 型材中铅含量 $\leq 100\text{mg/kg}$ 。环保是大趋势, 剩下的 PVC 管材等产品禁铅也是必然。

钙锌稳定剂是以钙、锌等金属皂为主体, 配合多种有机辅助热稳定剂而成的无毒环保稳定剂。二苯甲酰甲烷 (DBM) 等 β -二酮化合物做为效果较好的锌基无毒辅助热稳定剂, 能明显提高制品初期颜色和热稳定效果, 现已成为稳定剂的重要组分^[1,2]。但是, 使用含有 β -二酮的钙锌稳定剂后, 生产过程挤出机的真空罐内水变成血红色, 而且制品也会逐渐变红, 这样就影响了环保钙锌稳定剂的推广。浙江中财管道科技股份有限公司通过多方面研究, 与稳定剂厂家沟通, 在原料使用限制和真空罐设备整改方向调整, 解决了挤出机真空罐内水变红的棘手问题。

1 实验部分

1.1 实验原料

PVC-SG5 型树脂, 新疆中泰化学股份有限公司; 轻质碳酸钙, 浙江华盛钙业有限公司; 重质碳酸钙, 长兴华源粉体材料有限公司; 钛白粉, 南京钛白粉有限公司; 钙锌稳定剂 KS-733F5, 湖州科祥新材料有限公司; 铅盐稳定剂 JX-04L-4, 河北精信化工有限公司; PE 蜡, 青岛邦尼化工有限公司; CPE, 山东日科橡塑科技有限公司; ACR; 硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸锌, 杭州油脂化工有限公司; 水滑石, 日本协和化学; 沸石, 乙酰丙酮钙, 湖州新奥特医药化工有限公司; 二苯甲酰甲烷 (DBM)、硬脂酰苯甲酰甲烷 (SBM), 安徽佳先功能主机股份有限公司; 季戊四醇, 湖北宜化化工股份有限公司; 双酚 A, 上海甲美精细化工有限公司; 尿嘧啶, 湖北远成赛创科技有限公司; 赛克, 新乡市伟业化工有限公司。

1.2 实验设计

1.2.1 稳定剂配方中原材料分别与 Fe^{3+} 反应变色

硬脂酸钙、硬脂酸锌、水滑石、沸石、乙酰丙酮钙、二苯甲酰甲烷、季戊四醇、双酚 A、亚磷酸酯、尿嘧啶、高氯酸钾, 分别称取 1g 加入烧杯, 然后量取 50mL 无水乙醇加入烧杯, 充分搅拌均匀, 静置 10min, 然后向烧杯中加一滴硫

酸铁铵溶液，观察颜色变化。

1.2.2 不同稳定剂与 Fe^{3+} 反应变色

含乙酰丙酮钙、二苯甲酰甲烷 (DBM) 和不含乙酰丙酮钙、二苯甲酰甲烷 (DBM) 混合好的稳定剂，分别称取 1g 放入烧杯中，然后取 50mL 无水乙醇加入烧杯，充分搅拌均匀，静置 10min，取上清液 5mL 加入试管中，然后在试管中加一滴硫酸铁铵溶液，观察颜色变化。

1.2.3 挤出机更换铁质真空罐和 PE 塑料真空罐对比

采用 PVC-U 国标排水管配方，连续生产 6 天，开始使用铁质真空罐生产三天，第三天观察水的颜色，然后换成 PE 塑料真空罐生产三天，观察水的颜色。

1.2.4 PE 真空罐内水与 Fe^{3+} 反应变色

取 5mL PE 真空罐内水，分别加入三个试管中，然后分别在第二个和第三个是挂中加入二滴、四滴硫酸铁铵溶液，观察颜色变化。

1.2.5 β -二酮与 Fe^{3+} 反应变色

分别取 1g 乙酰丙酮、二苯甲酰甲烷放置烧杯中，加入 50mL 无水乙醇，搅拌均匀并溶解，然后在烧杯中加入一滴硫酸铁铵溶液，观察液体的颜色变化。

1.3 生产配方

该生产配方采用 35 份轻钙线管配方

PVC-5	100
轻钙	35
CPE	7
钛白粉	1.6
稳定剂	3.6
PE 蜡	0.8
硬脂酸	0.3

2 结果与讨论

2.1 稳定剂配方中原材料分别与 Fe^{3+} 反应变色结果

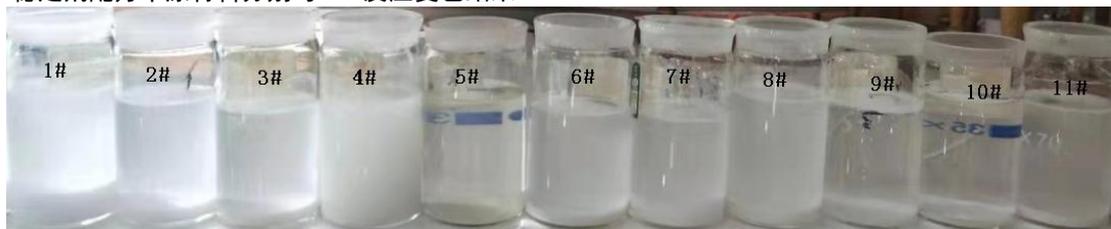


图 1



图 2

表 1

编号	对应原料	结果
1#	硬脂酸钙	不变红
2#	硬脂酸锌	不变红
3#	水滑石	不变红

4#	乙酰丙酮钙	变红
5#	二苯甲酰甲烷	变红
6#	沸石	不变红
7#	季戊四醇	不变红
8#	双酚 A	不变红
9#	尿嘧啶	不变红
10#	赛克	不变红
11#	SBM	微变红

从图 1 和图 2 对比可以看出, 4# (乙酰丙酮钙)、5# (二苯甲酰甲烷) 和 11# (SBM) 的烧杯中液体变红黄色, 而且红色主要集中在烧杯的底部, 说明 4#、5#和 11#这三种物质与三价铁离子反应产生红色络合物而变色。

2.2 不同稳定剂与 Fe^{3+} 反应变色



图 3

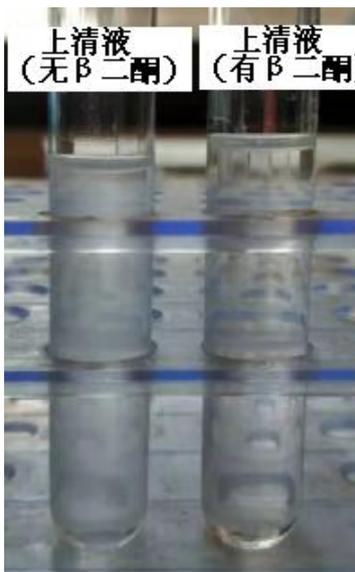


图 4



图 5

从图 3、图 4、图 5 的变色可以看出, 含 β -二酮和不含 β -二酮的钙锌稳定剂用酒精溶解后的上清液, 都是白色或者透明的, 与三价铁离子反应后, 含 β -二酮的变红黄, 不含 β -二酮的仍未透明无色, 说明红黄色是由 β -二酮类物质与三价铁离子反应产生的。

2.3 挤出机更换铁质真空罐和 PE 塑料真空罐对比



图 6

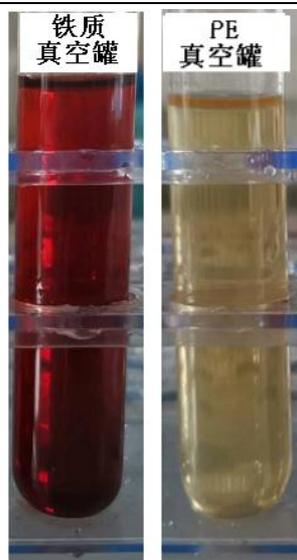


图 7

图 6 是正常生产时采用的铁质真空罐，图 7 是正常生产时采用的 PE 真空罐，从图 6 和图 7 可以看出，连续正常生产时，铁质真空罐内的水呈深红色，PE 真空罐内的水呈淡黄色，说明真空罐的材质对颜色有明显影响。

2.4 PE 真空罐内水与 Fe^{3+} 反应变色

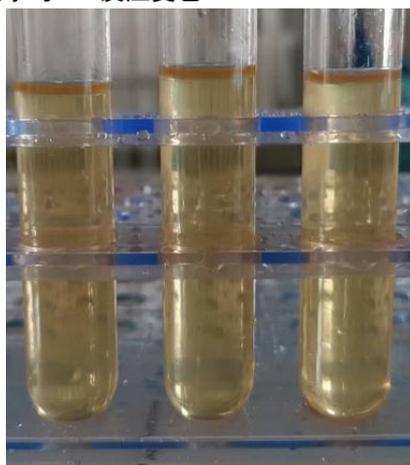


图 8

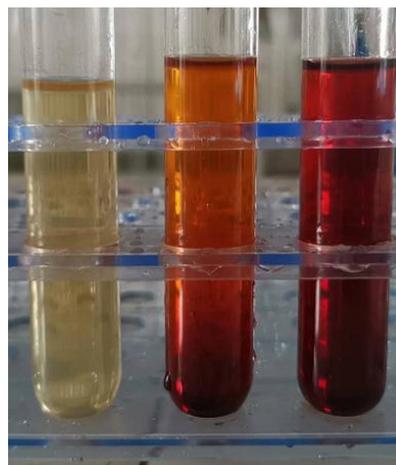


图 9

图 8 中三个试管是连续生产时在 PE 真空罐中取出的液体，图 9 是在图 8 的第二和第三试管中分别加入二滴、三滴硫酸铁铵液体，颜色都变成了深红色，而且硫酸铁铵加的越多，颜色越深。

2.5 不同浓度的 β -二酮与 Fe^{3+} 反应变色



图 10

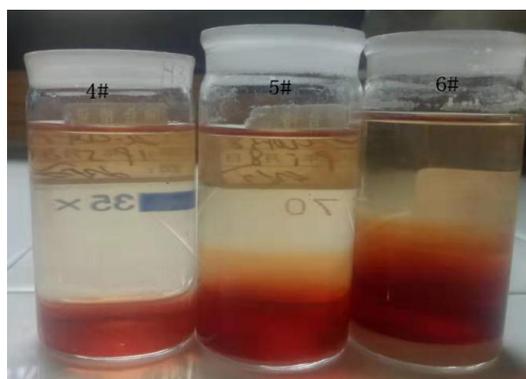


图 11

从图 10 和图 11 可以看出,不能浓度的乙酰丙酮钙与等量三价铁离子反应,随着浓度的增加而颜色变的更红;同样,不同浓度的 DBM 与等量三价铁离子反应,随着浓度的增加而颜色变的更红。说明变红现象与 β -二酮类物质有直接相关^[3]。

2.6 不同铁含量的轻钙和重钙与 DBM 反应

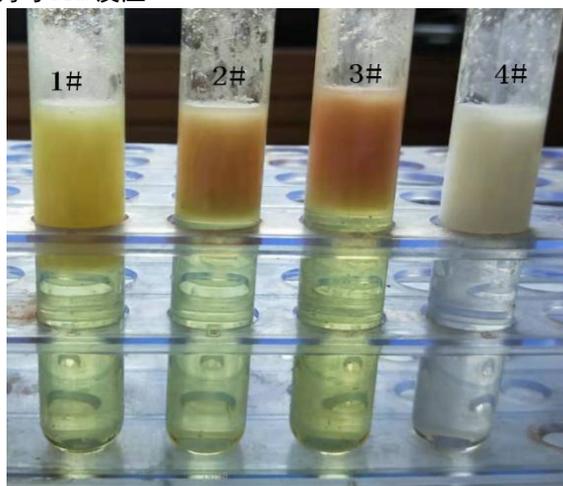


图 12

从图 12 变色情况可以看出,随着 1#轻钙、2#轻钙、3#轻钙铁含量的增加,与 DBM 溶液反应的颜色逐渐变深,4#重钙与 2#轻钙相同铁含量时,重钙仍未白色,重钙是天然矿石粉碎,由于结构稳定,重钙中的铁离子不易与 β -二酮反应。

3 结论

(1)PVC 管材类产品由铅盐稳定剂转换钙锌稳定剂后,铁质真空罐内水变深红色,主要是稳定剂中的 β -二酮类物质与铁质真空罐上的铁离子反应引进的。

(2)铁质真空罐换成 PE 真空罐,可以消除真空罐内水深红色的问题。

(3)降低轻钙中的铁离子含量和使用天然重钙,均能够改善真空罐内水的颜色。

[参考文献]

[1]徐竞,陈闻中.新型 β -二酮辅助热稳定剂 DBM-S 和 SBM-S 的应用[J].塑料助剂,2009(5):28-32.

[2]李平.新型无铅 PVC 辅助热稳定剂 β -二酮盐的性能研究[J].安徽化工,2017(4).

[3]吴茂英.PVC 热稳定剂及其应用技术[M].2011.

作者简介:王百提(1977-),大专,中级工程师,从事塑料管道产品的研究与开发。