http://pmse.scu.edu.cn

双季戊四醇镧类稀土金属醇盐的制备及其在聚氯乙烯热稳定剂中的应用

陈明光[1,2]，曹鸿璋[2]，田林峰[3]，李德刚[3]，罗果萍[1]

（1.内蒙古科技大学 稀土产业学院，内蒙古 包头 014010；2.白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室，内蒙古 包头 014030；3.山东理工大学 化学化工学院，山东 淄博 255000）

摘要：采用双季戊四醇、马来酸和醋酸镧为原料，合成了2种稀土热稳定剂，即双季戊四醇镧金属醇盐（Di-PE-La）和马来酸双季戊四醇酯镧金属盐（DMPE-La）。一方面，考察了其对PVC热稳定性能的影响，结果显示，与Di-PE-La相比，DMPE-La单独使用时具有更好的初期着色性能和长期热稳定性能，且能在保持拉伸强度的同时提高样片的断裂伸长率。另一方面，理论计算和热稳定作用机理研究表明，2种稀土热稳定剂都可以取代PVC链上不稳定的氯原子来改善PVC的初期着色性，并能吸收HCl来改善PVC的长期热稳定性，2种稀土热稳定剂中的羟基还能络合$ZnCl_2$，避免$ZnCl_2$的游离和催化PVC降解。

关键词：双季戊四醇；稀土金属醇盐；聚氯乙烯；热稳定剂；热稳定机理

中图分类号：TQ325.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0077-11

聚氯乙烯（PVC）作为世界上五大通用高分子材料，因其价格便宜，且具有良好的力学性能、耐酸碱及难燃等优点，在农业、工业及日常生活中具有广泛的用途[1]。然而，由于PVC自身不可避免地存在烯丙基氯、支链结构、不饱和端基及叔丁基氯等结构缺陷，在其加工过程中会发生热降解，必须添加热稳定剂防止其受热分解[2]。目前，工业上广泛使用的热稳定剂有铅盐、有机锡、钙锌复合热稳定剂及稀土复合热稳定剂等四大类[3]，其中，钙锌复合热稳定剂和稀土复合热稳定剂绿色环保，且结构功能多样化，成为目前稳定剂市场的主力军[4,5]。

双季戊四醇与硬脂酸钙、硬脂酸锌或稀土化合物复配使用时，双季戊四醇中的羟基可以螯合金属氯化物，抑制金属氯化物对PVC热降解的催化，同时可以吸收PVC热降解产生的HCl[6]。因此，双季戊四醇既具有初期着色性能，又具有长期热稳定性能，成为钙锌复合热稳定剂和稀土复合热稳定剂中常见的辅助稳定剂[7]。然而，由于双季戊四醇是小分子化合物，与PVC相容性差，易析出，从而失去对PVC的热稳定作用[8]，所以对其进行改性已成为国内外学者研究的热点。Steenwijk等[9]对多元醇盐的长期热稳定性进行了研究，探索了多元醇添加在重金属和无锌PVC中的长期热稳定效率及影响因素；Ikeda等[10]探究了二聚季戊四醇酯类与$CaSt_2$/$ZnSt_2$稳定剂复配成PVC热稳定剂的效果，研究结果表明，二聚季戊四醇酯能够与$ZnSt_2$发挥协同作用，具有良好的热稳定效果；付明[11]研究了甘露醇-锌多元醇基金属醇盐（Zn-Man）对PVC的热稳定作用机理，Zn-Man能够亲核取代PVC分子链中的不稳定Cl原子从而使其钝化，同时Zn-Man可以吸收PVC降解产生的HCl。

稀土离子具有较大的离子半径和较多的配位数，可以与双季戊四醇中的氧原子配位，形成稳定的大分子稀土化合物，从而减少双季戊四醇在PVC中迁移引起的热稳定性能丧失。另一方面，稀土热稳

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0050
收稿日期：2024-03-13
基金项目：白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室联合研究课题（2022Z2417）；中央引导地方资金项目（2022ZY0100）
通讯联系人：罗果萍，主要从事高炉炼铁理论与新技术研究，E-mail: luoguoping3@126.com

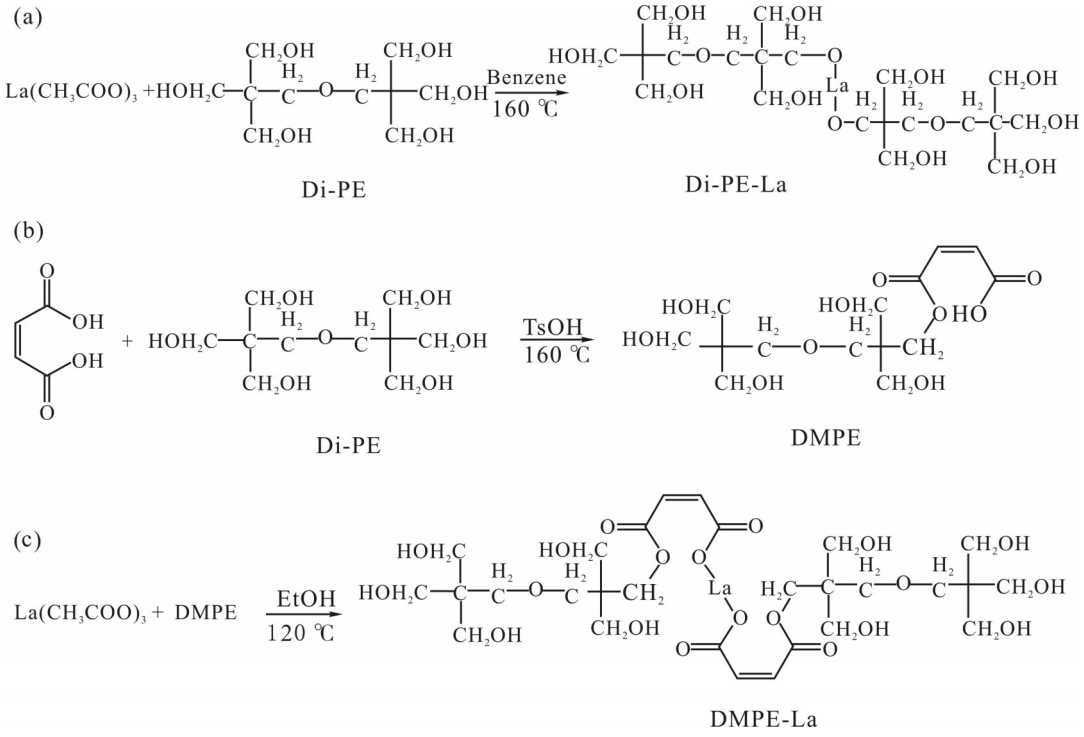


Fig. 1 Synthetic routes of Di-PE-La and DMPE-La

定剂本身初期着色性能较差[12]，与双季戊四醇复配后也可在一定程度上改善其初期着色性能。因此，本文在前期工作的基础上，将双季戊四醇与马来酸酯化反应前后，分别与稀土（镧）进行反应，合成了2种双季戊四醇镧类稀土金属醇盐化合物，并与硬脂酸锌进行了复配，对复配后的热稳定效果进行了分析，探究了其对PVC热稳定的作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVC：SG-5，工业级，中国石化齐鲁股份有限公司；双季戊四醇（PE）：化学纯，南京市化学试剂有限公司；马来酸、水合醋酸镧：化学纯，广东翁江化学试剂有限公司；对甲苯磺酸：化学纯，上海麦克林生化有限公司；硬脂酸锌（$ZnSt_2$）、硬脂酸钙（$CaSt_2$）：工业级，江苏金桥油脂科技有限公司；轻钙：工业级，河北博华化工科技有限公司；聚乙烯蜡、氧化蜡：工业级，青岛邦尼化工有限公司；柠檬酸三丁酯（TBC）：工业级，山东优索化工科技有限公司；环己烷、氯化锌、无水乙醇：化学纯，天津市大茂化学试剂厂。

傅里叶变换红外光谱仪：TENSOR 27，德国布鲁克公司；X射线电子能谱仪：GENESIS，美国伊达克斯有限公司；小型混合机：BJ-400系列，德清拜杰电器有限公司；双辊开炼机：XH-401，东莞锡华检测仪器有限公司；转矩流变仪：PolyLab QC，德国赛默飞世尔科技有限公司；高温老化试验箱：XL-016A，东莞市禧隆电工机械设备有限公司；真空干燥箱：DZF-L，上海丙林电子科技有限公司；电导率仪：DDSJ-318T，成都壹科医疗器械有限公司；电子万能拉伸试验机：AI-7000SU，台湾高铁检测仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 双季戊四醇镧稀土金属醇盐的制备：作为对比实验，首先参考文献[12]合成了双季戊四醇镧稀土金属醇盐。分别取双季戊四醇0.1 mol和醋酸镧0.05 mol，将两者在研钵中混合均匀后，转入500 mL三口圆底烧瓶中，加入250 mL苯作为有机溶剂，加入0.5 g对甲苯磺酸作为催化剂。在160 ℃回流反应4 h，随后减压蒸馏蒸出有机溶剂，将固体样品放入80 ℃真空干燥箱中干燥，得到双季戊四醇镧（Di-PE-La）稀土金属醇盐，合成路线如Fig.1(a)所示。

1.2.2 马来酸双季戊四醇酯镧稀土金属醇盐的制备：马来酸双季戊四醇酯镧稀土金属醇盐的合成

分为两步，首先如Fig.1(b)所示，马来酸与双季戊四醇发生酯化反应，制备出马来酸双季戊四醇酯，然后如Fig.1(c)所示，将马来酸双季戊四醇酯与醋酸镧反应得到目标产物，制备方法如下。

分别取0.1 mol马来酸、0.1 mol双季戊四醇和0.5 g对甲苯磺酸，将三者混合均匀后放入三口圆底烧瓶中，加入20 mL环己烷作为带水剂，在160 ℃回流加热2 h，将脱水后的固体样品用乙醇进行洗涤，洗去未反应完全的原料和催化剂，经减压蒸馏和真空干燥后，得到马来酸双季戊四醇酯（DMPE）。

将0.1 mol马来酸双季戊四醇酯和0.05 mol醋酸镧放入500 mL三口圆底烧瓶中，加入200 mL无水乙醇。在120 ℃回流加热4 h，同时使用搅拌器不断搅拌加快反应进程，等待反应进行完全，后将无水乙醇蒸出，得到粗品后，用二甲基甲酰胺溶解过滤，除去未反应的原料，放入真空干燥箱内干燥去除残留的无水乙醇，得到马来酸双季戊四醇镧金属盐（DMPE-La）。

1.3　测试与表征

1.3.1　红外光谱分析：称取痕量的固体样品粉末与溴化钾粉末混合均匀，在红外灯下研磨后压成约0.5 mm薄片，测定样品的红外光谱曲线。红外测试范围为400～4000 cm^{-1}。

1.3.2　X射线光电子能谱分析：采用单色化的Al Kα作为X射线激发源，设置通过能量为50.0 eV，先对样品进行全扫描，确定目标元素所处的结合能位置后，再对其进行精确的窄程扫描。

1.3.3　烘箱热老化试验：用小型混合机将热稳定剂样品、PVC、轻钙和TBC按照质量比4:100:25:10的比例充分混合均匀后，经双辊开炼机在180 ℃混炼2 min，制成约1 mm的薄片，并剪成约4 cm×4 cm方块试片若干，置于180 ℃老化烘箱中，每隔10 min取出1个试片，拍照记录试片随老化时间的颜色变化。

1.3.4　电导率测试：参照国标GB/T 11007—2008，按热老化试验中的比例，将50 g试样混炼成厚度约为1 mm的PVC试片，剪成小碎片，加入到通有氮气的试管中。将试管置于180 ℃的油浴内进行加热，通过导管将产生的氯化氢气体导入含有去离子水的吸收池中，测定水溶液的电导率值随时间的变化曲线，电导率升至50 μs/cm时停止记录。

1.3.5　转矩流变试验：以PVC树脂粉100 g、轻钙25 g、聚乙烯蜡0.8 g、氧化蜡0.5 g及钛白粉2 g为基础配方，称取不同的稳定剂4 g（其中钙锌稳定剂为硬脂酸钙1 phr和硬脂酸锌3 phr复配而成），混合均匀后取70 g混配料，在哈克流变仪上进行转矩流变实验，设置实验温度180 ℃、转速35 r/min。

1.3.6　拉伸性能测试：将含有不同稳定剂的PVC样品按1.3.3中的方法，经180 ℃双辊开炼机混合均匀后，趁热放到平板硫化机中制成2 mm的正方形试片，根据国标GB/T9341-2000在电子万能拉伸试验机进行拉伸性能测试，设置拉伸速率为10 mm/min。每组样品进行5次实验，取平均值即为测试结果。

1.3.7　吸收HCl性能测试：通过电导滴定实验来确定不同热稳定剂对盐酸的中和能力。用60%乙醇稀释6.00 mL 0.1 mol/L HCl溶液，取0.1 g热稳定剂溶解于溶液中。使用NaOH标准溶液（摩尔浓度为0.1 mol/L）反滴定多余的HCl溶液。监测溶液电导率的变化，当溶液的电导率最小值时即为滴定终点。通过氢氧化钠溶液的体积来计算该热稳定剂中和HCl的能力。

1.4　密度泛函理论（DFT）计算

基于密度泛函理论重点研究了DMPE-La结构及其对PVC热稳定的作用机制。所有计算均使用ORCA(version 5.0.3)程序[13]，在B3LYP-D3和def2-SVP基组水平进行[14]。为了直观说明作用机制，DMPE-La中的双季戊四醇以单季戊四醇进行分析。静电势（ESP）及分子间的弱相互作用力使用Multiwfn(Version 3.8)软件，基于IGMH方法进行分析[15]，计算结构及作图使用软件VMD [16]。

2　结果与讨论

2.1　双季戊四醇镧类稀土金属醇盐的结构表征

2.1.1　红外光谱分析：Fig.2是双季戊四醇镧类稀土金属醇盐的红外光谱图。从Fig.2(a)中可以看出，就Di-PE而言，3265 cm^{-1}处是羟基的伸缩振动峰，2943 cm^{-1}和2881 cm^{-1}处是饱和C—H键的伸缩振动峰，1005 cm^{-1}处是双季中醚键的特征吸收峰；就Di-PE-La而言，羟基、饱和甲基和亚甲基、醚键的特征吸收峰位置没有发生变化，说明反应后其结构特性并未大幅改变。同时，669 cm^{-1}有1个较强的La—O的

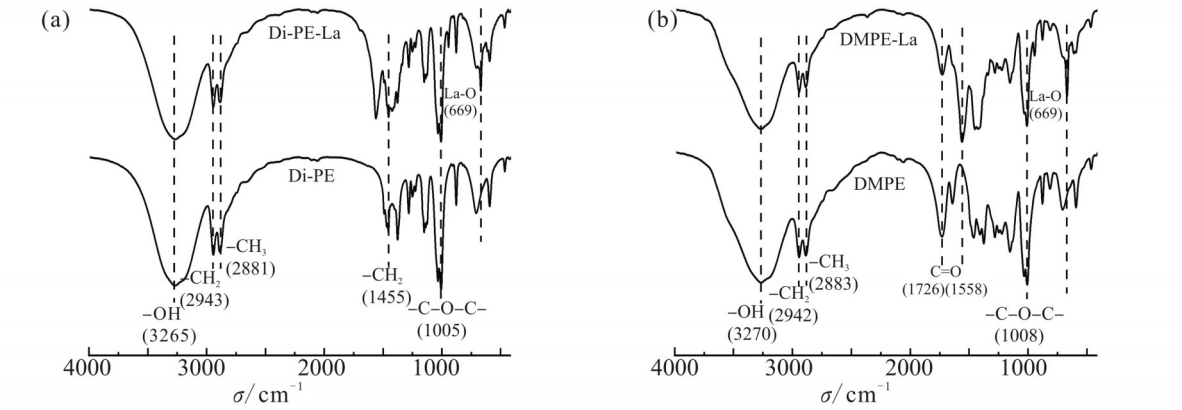


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) Di-PE-La and (b) DMPE-La

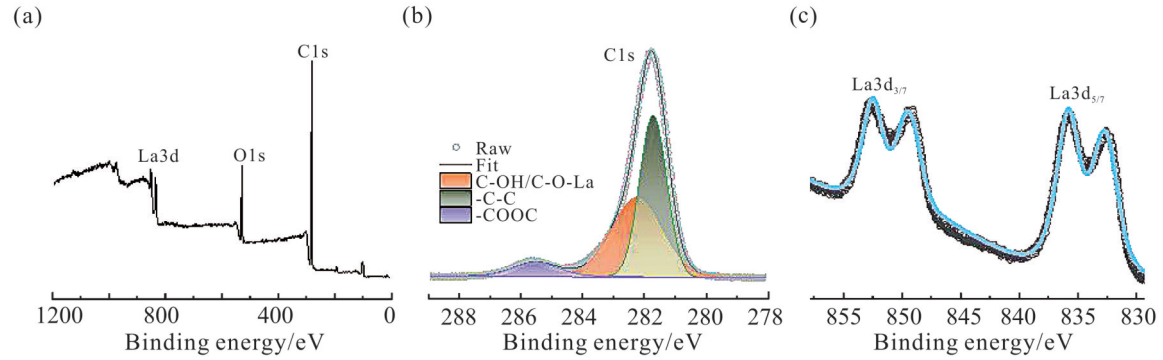


Fig. 3 XPS spectra of Di-PE-La: (a) full-scale spectrum; (b) high-resolution XPS spectra of C1s; (c) high-resolution XPS spectra of La3d

特征吸收峰[17]，说明双季戊四醇成功与稀土发生配位，生成了Di-PE-La。

从Fig.2(b)中可以看出，与Di-PE相比，DMPE在1726 cm^{-1}和1558 cm^{-1}处有特征峰，这是酯基的特征振动吸收峰，证明酯化反应的成功进行。通过对DMPE-La结构分析，发现DMPE-La具有甲氧基镧（La—O），能够观察到在669 cm^{-1}有1个较强的伸缩振动峰[17]，证明DMPE与稀土发生配位，成功制备了DMPE-La。另外，可以发现，DMPE-La在1558 cm^{-1}处与DMPE的1640 cm^{-1}处相比，峰位向低波数方向移动，发生了蓝移，主要是因为随着配合物的形成，共轭效应增强，使原来基团中的双键性质减弱，由此可以进一步证明稀土元素成功与酯结合。

2.1.2 X射线光电子能谱分析：X光电子能谱利用X射线辐射样品，使样品中原子或分子的内层电子或者价电子受到激发而成为光电子，通过测量光电子的信号来进行表征，能够对样品的元素组成及结构进行定性、定量或半定量的分析。Fig.3是Di-PE-La的XPS光谱图。如Fig.3(a)所示，在834.4 eV，528.8 eV和282.6 eV处出现了3个尖峰，分别对应Di-PE-La中的La 3d，O 1s和C 1s。Fig.3(b)是C 1s的XPS谱图，分峰拟合得到碳元素3个不同的电子结合能，分别是285.6 eV，282.2 eV和281.7 eV，对应的官能团分别为COOC，C—OH/C—O—La和C—C。Fig.3(c)是La 3d的高分辨XPS谱图，La 3d谱峰分别位于849.5 eV和832.7 eV，而La_2O_3标准谱峰分别为855.5 eV和838.8 eV。进行对比发现有明显负移，这是由于在Di-PE-La中，双季戊四醇的羟基与La形成了烷氧基-金属键，使氧原子的孤对电子向La原子移动，从而导致$La_{3/2}$结合能的降低，这也证实了制备的Di-PE-La中存在烷氧基镧结构[18]。

Fig.4是DMPE-La的XPS光谱图。如Fig.4(a)所

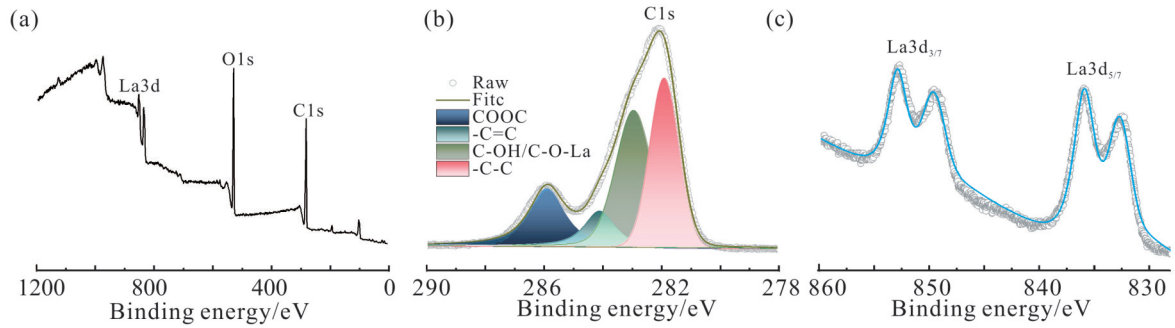


Fig. 4 XPS spectra of DMPE-La: (a) full-scale spectrum; (b) high-resolution XPS spectra of C1s; (c) high-resolution XPS spectra of La3d

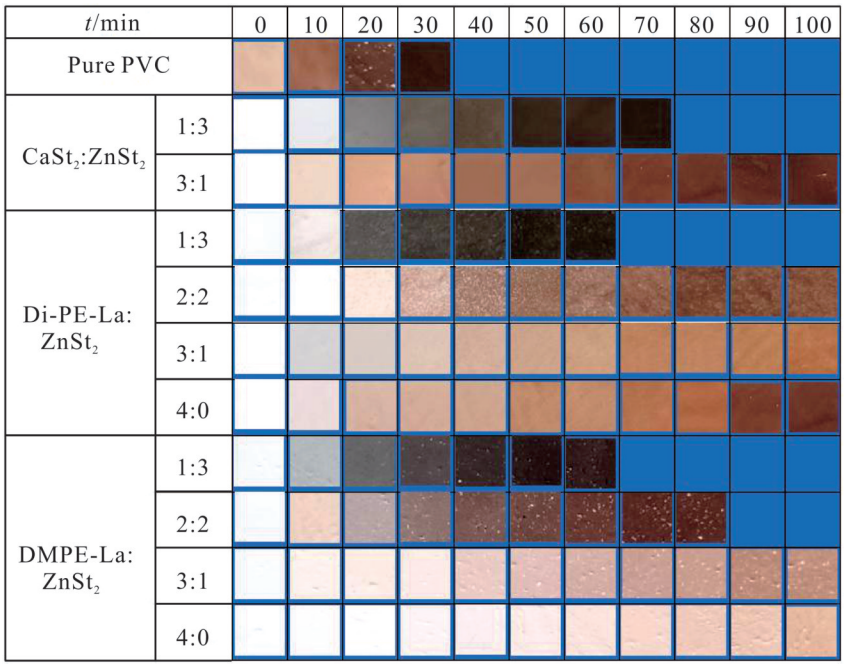


Fig. 5 Results of Di-PE-La and DMPE-La oven thermal aging experiments

示，DMPE-La 中的 C 1s，O 1s 和 La 3d 分别在 283 eV，529 eV 和 835 eV 处出现了 3 个尖峰。Fig.4(b)是 C 1s 的 XPS 谱图，分峰拟合得到碳元素 4 个不同的电子结合能，分别是 286 eV，284 eV，283 eV 和 282 eV，对应的官能团分别为 COOC，C=O，C—OH/C—O—La 和 C—C，其中 C—OH/C—O—La 的峰面积约为 COOC 峰面积的 4 倍，由此可以推测反应是按 Fig.1(b)进行酯化的。Fig.4(c)是 La 3d 的高分辨 XPS 谱图，与 La_2O_3 的标准谱峰相比，有明显负移，这是由于在 DMPE-La 中，马来酸双季戊四醇酯的羟基与 La 形成了烷氧基-金属键，使氧原子的孤对电子向 La 原子移动，从而导致 $La_{3/2}$ 结合能的降低，同样证实了制备的 DMPE-La 中存在烷氧基镧结构[18]。

2.2　双季戊四醇镧类稀土金属醇盐在 PVC 中的热稳定性能

2.2.1　烘箱热老化试验：烘箱老化实验可以通过观察不同时间 PVC 样片颜色的变化，对 PVC 热稳定剂的初期着色性能和长期热稳定性能进行研究。Fig.5 是 Di-PE-La 和 DMPE-La 在 180 ℃烘箱热老化试验结果。同时考察了 Di-PE-La 和 DMPE-La 分别与硬脂酸锌在不同比例（质量比，下同）复配条件下的烘箱热稳定性能，并与复合钙锌热稳定剂进行了热稳定性能比较，以此分析 Di-PE-La 和 DMPE-La 在 PVC 中的热稳定作用。

从 Fig.5 中可以看出，纯 PVC 初始颜色为浅红色，随加热时间延长，在不到 30 min 时颜色迅速变为

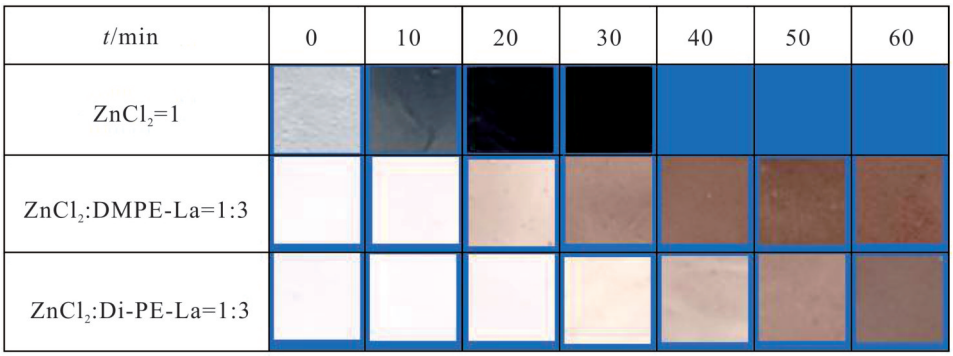


Fig. 6 Results of oven thermal aging experiments on Di-PE-La and DMPE-La combined with $ZnCl_2$

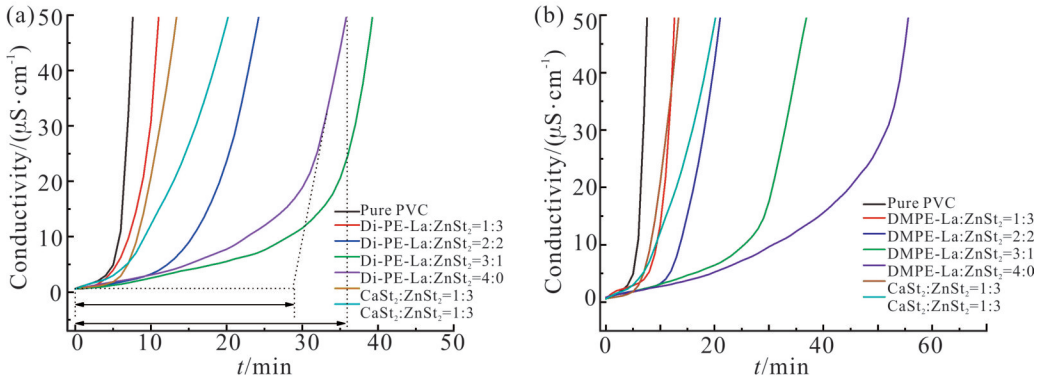


Fig. 7 Experimental results of conductivity of (a) Di-PE-La and (b) DMPE-La

棕黑色。这是由于PVC开始降解的温度仅为120 ℃左右，加工过程中温度通常超过180 ℃，会使PVC迅速降解，导致其颜色和性能变差。当$m(CaSt_2)$:$m(ZnSt_2)$=1:3时，PVC样片的初期白度较好，但是20 min以后迅速变黑分解，这说明该样片在烘箱中加热时PVC释放的HCl与硬脂酸锌作用生成了$ZnCl_2$，$ZnCl_2$催化PVC的降解，从而产生了“锌烧”现象；当$m(CaSt_2)$:$m(ZnSt_2)$=3:1时，虽然样片的初期白度不如前者，但由于有较多的$CaSt_2$可以置换$ZnCl_2$，防止其催化PVC的降解，因此样片的长期热稳定性能有了明显的提高。

当单独添加Di-PE-La作为PVC热稳定剂时，样片的初期白度较好，在80 min以后颜色发生明显变化，但长期热稳定性能依然优于钙锌热稳定剂；当Di-PE-La与$ZnSt_2$复配以后，在m(Di-PE-La):$m(ZnSt_2)$=3∶1时，其长期热稳定性最好，且在50 min时仍具有较好的白度。说明Di-PE-La和$ZnSt_2$具有良好的协同效应。同样，当单独添加DMPE-La作为PVC热稳定剂时，在80 min时仍具有较好的白度，其初期着色性能和长期热稳定性能最好，明显优于Di-PE-La的热稳定性能，与$ZnSt_2$复配后，随着$ZnSt_2$比例的增多，其初期着色性能和长期热稳定性能逐渐下降。由此说明，DMPE-La是一种兼具初期着色性能和长期热稳定性能的高效热稳定剂，但是其与$ZnSt_2$的协同作用不如Di-PE-La。

为了进一步验证Di-PE-La和DMPE-La与$ZnSt_2$的协同作用，通过烘箱老化实验，直接将$ZnCl_2$与Di-PE-La和DMPE-La复配，进行热稳定剂性能分析，实验结果如Fig.6所示。当PVC中单独添加1 phr $ZnCl_2$后，加热10 min后颜色迅速变为深灰色发生“锌烧”，“锌烧”速度甚至比纯PVC还快。当$ZnCl_2$与Di-PE-La，DMPE-La分别按1:3复配后，PVC样片的初期颜色呈现白色，且在60 min时PVC样片颜色仍然没有变黑。说明Di-PE-La和DMPE-La都具有络合$ZnCl_2$的能力，并且Di-PE-La的络合能力比DMPE-La强，可以更好地抑制$ZnCl_2$催化PVC降解

反应的发生。这与Fig.5中的烘箱实验结果一致。

2.2.2　电导率分析：采用电导率仪测定了含不同稳定剂的PVC试样在热降解过程中吸收HCl水溶液的电导率随时间的变化曲线，以进一步考察PVC的热稳定性能。如Fig.7所示，以Di-PE-La曲线为例，电导率明显增加，出现拐点的时间为诱导时间（T_1），电导率值达到50.0 μS/cm的时间是稳定时间（T_2）。拐点后曲线的斜率K值越大，表示释放HCl速率越快，后期热稳定性能越差。

Tab. 1　Experimental test results of conductivity of Di-PE-La and DMPE-La

Stabilizer	Ratio	T_1/min	T_2/min
Blank		5.8	7.6
m(Di-PE-La): m($ZnSt_2$)	1:3	8.4	11.0
	2:2	18.3	24.4
	3:1	34.7	39.3
	4:0	29.8	35.8
m(DMPE-La): m($ZnSt_2$)	1:3	10.8	12.6
	2:2	14.8	21.1
	3:1	28.1	37.2
	4:0	50.3	55.6
m($CaSt_2$): m($ZnSt_2$)	1:3	9.5	13.4
	3:1	11.9	20.3

为了更为清晰地比较不同组成的稳定剂热稳定性能差异，Tab.1列出了不同热稳定剂PVC样品的诱导时间和稳定时间。从Tab.1中可以看出，纯PVC的初期稳定性和长期热稳定性较差，在7.6 min以后迅速分解失效。而加入Di-PE-La后T_1和T_2明显增加，证明Di-PE-La对PVC的性能有改善，可以作为PVC热稳定剂。3 phr Di-PE-La和1 phr $ZnSt_2$复配作为热稳定剂的PVC样品的电导率曲线，T_2为39.3 min。与4 phr Di-PE-La作热稳定剂的PVC样品相比，热稳定时间有了一定的提高。但是随着$ZnSt_2$比例的不断增加，从图中可以看出，PVC样品的T_1和T_2迅速减少，证明发生“锌烧”现象。将m($CaSt_2$):m($ZnSt_2$)=1:3和m($CaSt_2$):m($ZnSt_2$)=3:1进行对比能够看出，$CaSt_2$的用量增加，样品的长效热稳定时间明显延长，该结果表明，$CaSt_2$与$ZnSt_2$复配后可提高PVC的热稳定性，但是其效果远远不如Di-PE-La与$ZnSt_2$复配使用。当加入4 phr DMPE-La时，其热稳定效果最好，T_1为50.3 min，T_2为55.6 min，因此纯DMPE-La作热稳定剂时PVC样品初始热稳定性最强，而且还具有良好的长期热稳定性。但是，DMPE-La与$ZnSt_2$复配的样品初期热稳定性与长期热稳定性较差，效果与烘箱老化实验结果一致，不如Di-PE-La与$ZnSt_2$的复配效果。

2.3　双季戊四醇镧类稀土金属醇盐在PVC中的加工性能

2.3.1　塑化性能：转矩流变仪可以直观反映PVC在加工中温度和扭矩的变化，因此可以从动态的角度分析稳定剂的加工性能和热稳定性能。Fig.8是含不同稳定剂的PVC试样的转矩流变曲线。从流变图中可以看出，在加料初期有1个加料峰，随着PVC初级粒子的熔融扭矩逐渐降低，随后PVC开始塑化，有1个塑化峰，这个塑化过程快慢直接反映了稳定剂对PVC的增塑效果，塑化越快，说明热稳定剂的增塑效果越强，对PVC分子的包覆效率越高。最后，流变曲线趋于平稳，流变曲线平稳后，平衡扭矩越低说明对PVC的润滑效率越高，实际生产中表现为加工电流较低，生产成本较低。Fig.8中，不含稳定剂的PVC样品塑化时间为58 s，添加了Di-PE-La和DMPE-La后，塑化时间明显增加，平衡扭矩较纯PVC略有增加，说明两者对PVC有较好的增塑效果。与钙锌热稳定剂相比，虽然对PVC的润滑作用相对较差，但增塑效果明显。

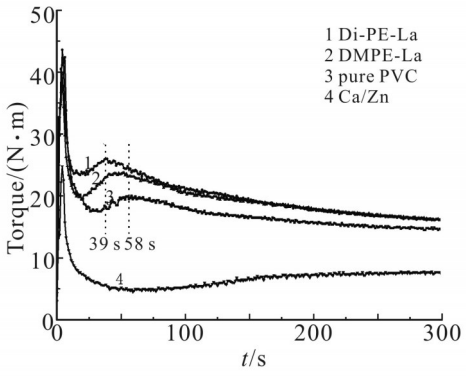


Fig. 8　Torque rheological experimental test results of Di-PE-La and DMPE-La

2.3.2　力学性能：加入热稳定剂通常会对PVC的力学性能产生影响，如果PVC制品太脆，在使用过程中容易破裂，从而影响产品质量。为了进一步确定双季戊四醇镧类稀土金属醇盐对PVC力学性能的影

响，对添加了上述2种热稳定剂与钙锌热稳定剂的PVC试样的力学性能进行了测试。从Fig.9可以看出，含钙锌稳定剂的PVC样品的断裂伸长率为28.6%，拉伸强度为27.6 MPa，添加Di-PE-La后，断裂伸长率有了较大的提高，而拉伸强度略有下降。添加DMPE-La后，PVC样品的断裂伸长率在Di-PE-La的基础上有了更为明显的提高，其断裂伸长率较钙锌稳定剂提高了3倍以上，且拉伸强度保持较好，分别达到93.4%和29.8 MPa。

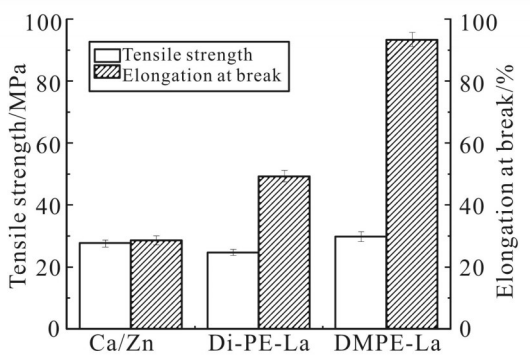


Fig. 9 Mechanical properties of PVC samples with different heat stabilizers

2.4 双季戊四醇镧类稀土金属醇盐的热稳定作用机理

2.4.1 吸收HCl性能分析：PVC热稳定剂的作用机理大致概括为3个方面：首先，从源头上取代PVC分子链中不稳定的氯原子，修复PVC分子链，阻断其受热降解；其次，与分子链中的不饱和双键发生加成反应，防止PVC颜色加深及性能失效；最后，通过吸收PVC降解初期产生的HCl，减少HCl带来的催化降解反应的发生[19]。为了探究双季戊四醇镧类稀土金属醇盐的热稳定作用机理，通过电导滴定实验测试了Di-PE-La和DMPE-La吸收HCl的能力，同时与硬脂酸钙和硬脂酸锌吸收HCl的能力进行了比较，实验结果如Tab.2所示。

从Tab.2中可以看出，Di-PE-La，DMPE-La都可以吸收HCl，DMPE-La吸收HCl的能力优于Di-PE-La，这也解释了单独使用DMPE-La比单独使用Di-PE-La好的原因。另一方面，Di-PE-La，DMPE-La与硬脂酸钙吸收HCl的能力比较接近。而硬脂酸钙在PVC中的热稳定作用机理仅是吸收HCl，因此可以推测，Di-PE-La和DMPE-La的作用机理主要是吸收PVC降解后产生的HCl，从而表现了较好的长期热稳定性能。同时可以看到，硬脂酸锌吸收HCl的能力较强，每克硬脂酸锌吸收HCl量为111.55 mg，这主要是由于锌元素自身的反应活性较高，但是吸收HCl后，产生了路易斯酸$ZnCl_2$，会加速PVC的降解，发生“锌烧”现象，因此硬脂酸锌的长期热稳定性能较差[20]。

Tab. 2 Test HCl absorption capacity of different heat stabilizers

Stabilizer	mg of HCl/g of additive
Di-PE-La	76.95
DMPE-La	84.31
$ZnSt_2$	111.55
$CaSt_2$	91.41

2.4.2 理论计算：为了进一步确定双季戊四醇镧类稀土金属醇盐的热稳定作用机理，以DMPE-La为例，采用DFT理论计算，从静电势和吸收HCl，$ZnCl_2$两方面考察了DMPE-La对PVC热稳定机理。Fig.10是几种化合物的静电势（ESP）。由Fig.10(a)可见，DMPE-La上的La原子具有最高的正电势，容易发生亲核取代；Fig.10(b)显示，HCl上Cl原子静电势为负值，说明Cl原子容易进攻带正电的La，H原子静电势为正，容易被DMPE-La的—OH（静电势为负）进攻，这说明DMPE-La较易吸附HCl，且吸附HCl的活性位点较多。Fig.10(c)显示，$ZnCl_2$的Zn原子静电势为正，说明它极易与静电势为负的DMPE-La的羟基相结合；Fig.10(d)则显示，PVC的氯原子静电势为负，所以，DMPE-La的La原子应当会进攻PVC的烯丙基Cl并置换掉，从而稳定PVC。

Fig.11是HCl及$ZnCl_2$与DMPE-La的弱相互作用力的计算结果，一般来讲，红色代表斥力，绿色代表较弱的范德华作用力，而蓝色代表较强的相互作用力，如氢键、络合等。由Fig.11(a)可见，HCl与DMPE-La的羟基氧之间作用力为蓝色，说明它们之间形成了作用力较强的氢键；Fig.11(b)显示羧羰基氧能与HCl之间形成氢键；以上说明，DMPE-La是通过羟基和羧羰基氧来吸收HCl。Fig.11(c)显示，$ZnCl_2$的Zn原子与DMPE-La的羟基氧之间存在极深的蓝色，说明它们之间作用力很强，证明它们之间形成了络合或配位键，这也与实验结果相吻合，即DMPE-

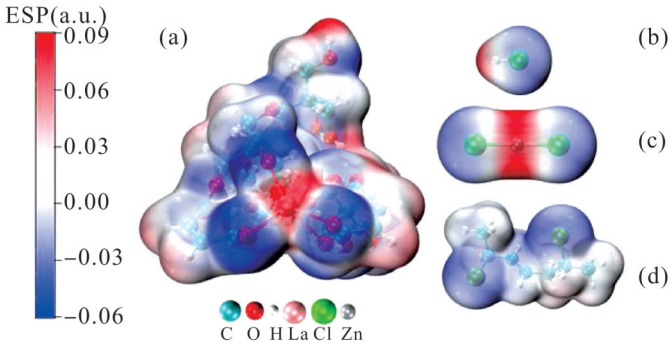


Fig. 10 Electrostatic potential diagrams of several compounds: (a) DMPE-La; (b) HCl; (c) $ZnCl_2$; (d) PVC

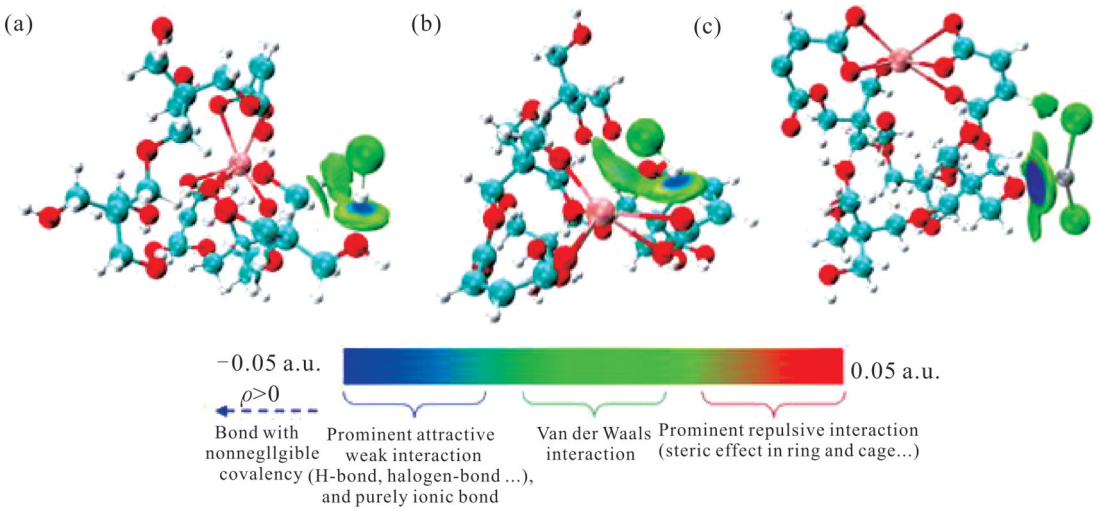


Fig. 11 Weak interaction of HCl and $ZnCl_2$ with DMPE-La: (a) HCl with the hydroxyl group of DMPE-La; (b) HCl with the carboxycarbonyl oxygen of DMPE-La; (c) $ZnCl_2$ with the hydroxyl group of DMPE-La

La可以通过络合$ZnCl_2$来与$ZnSt_2$产生协同作用。同时可以推测，Di-PE-La与DMPE-La相比，由于没有发生酯化反应，拥有更多的羟基氧和更小的位阻，与$ZnSt_2$的络合能力更强，这也解释了烘箱老化实验中，当Di-PE-La和DMPE-La分别与硬脂酸锌复配时，烘箱老化热稳定性能存在差异的原因。

因此，综合双季戊四醇镧类稀土金属醇盐的吸收HCl实验和马来酸双季戊四醇酯镧类稀土金属醇盐的理论计算，分析其热稳定作用机理如下：一方面2种稀土热稳定剂中的La静电势为正，倾向于与PVC的烯丙基氯结合发生亲核取代反应，从而改善PVC的初期着色性，且Di-PE-La和DMPE-La中大量的羟基或羧羰基氧均可吸附HCl改善PVC长期热稳定性；另一方面的Di-PE-La和DMPE-La羟基还能络合$ZnCl_2$，避免$ZnCl_2$的游离和催化PVC降解反应的发生。

3　结论

本文以双季戊四醇、马来酸和醋酸镧为原料，合成了2种双季戊四醇镧类稀土金属醇盐，即双季戊四醇镧金属醇盐（Di-PE-La）和马来酸双季戊四醇酯镧金属盐（DMPE-La），通过FT-IR和XPS对其结构进行了分析，并探究了其在PVC中的热稳定作用和热稳定作用机理，研究结论如下。

（1）将Di-PE-La和DMPE-La分别添加到PVC中，通过180 ℃烘箱老化实验和电导率实验对其热

稳定性能进行了分析。Di-PE-La与$ZnSt_2$复配使用时，在烘箱放置50 min仍然具有较好的初期白度，DMPE-La单独使用时比Di-PE-La与$ZnSt_2$复配时具有更好的初期着色性能和长期热稳定性能。拉伸试验表明，当DMPE-La加入到PVC中，能在保持拉伸强度的同时提高样片的断裂伸长率。

（2）理论计算和机理研究表明，2种稀土热稳定剂可以取代PVC链上不稳定的氯原子，改善PVC初期着色性，并能吸收HCl改善PVC长期热稳定性，同时，2种稀土热稳定剂中的羟基还能络合$ZnCl_2$，避免$ZnCl_2$的游离和催化PVC降解。

总体而言，稀土化合物与其他助剂复配后，作为稀土复合热稳定剂添加到PVC中，可以明显提高PVC的长期热稳定性能，同时可以改善PVC的初期白度和加工性能。研究结果有望为新一代稀土复合热稳定剂的开发及替代有机锡热稳定剂方面的应用提供参考。

参考文献：

[1] Zhang Z, Wang S, Zhang J, *et al*. Remarkably improved toughness and thermal stability of poly(viny chloride) (PVC)/poly (alpha-methylstyrene- acrylonitrile) (alpha- MSAN) blend with the assistance of two impact modifiers[J]. Polymer Testing, 2016, 51: 1-5.

[2] Yu J, Sun L, Ma C, *et al*. Thermal degradation of PVC: a review [J]. Waste Management, 2016, 48: 300-314.

[3] 苏星瑞, 白时兵, 杨双桥. 聚氯乙烯热稳定剂的行业现状与发展趋势[J]. 塑料工业, 2023, 51(4): 8-12.
Su X R, Bai S B, Yang S Q. Industry status and development trend of PVC thermal stabilizer[J]. Plastics Industry, 2023, 51(4): 8-12.

[4] Xiang W, Chao D, Tingwei W. Effect of different tin neodecanoate and calcium–zinc heat stabilizers on the thermal stability of PVC [J]. e-Polymers, 2023, 23: 20230029.

[5] 黄旭博. 含二苯甲酮结构PVC稀土稳定剂的制备及稳定性能的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022.
Huang X B. Preparation and stability energy of PVC rare earth stabilizer containing benzophenone structure[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2022.

[6] 胡宝建, 沈健, 傅俊红, 等. 双季戊四醇多元酸酯在钙锌复合热稳定剂里的应用研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(4):102-105.
Hu B J, Shen J, Fu J H, *et al*. Application study of dipentaerythritol polyesters in calcium zinc composite heat stabilizers[J]. Plastic Industry, 2012, 40(4):102-105.

[7] 李苗, 康洁, 王晓玢. N-十六烷基马来酰胺酸根合镧(III)对聚氯乙烯的热稳定机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35 (11): 88-100.
Li M, Kang J, Wang X F. Thermal stabilization mechanism of N-hexadecyl maleamide lanthanum (III) to polyvinyl chloride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35 (11): 88-100.

[8] 金科, 吕奇, 胡慧, 等. 多元醇对聚氯乙烯热稳定作用的影响[J]. 塑料, 2020, 49(2):14-17.
Jin K, Lü Q, Hu H, *et al*. The effect of polyols on the thermal stability of polyvinyl chloride[J]. Plastics, 2020, 49(2):14-17.

[9] Steenwijk J, Langerock R, Van E D S, *et al*. Long- term heat stabilisation by (natural) polyols in heavy metal- and zinc- free poly (vinyl chloride)[J]. Polymer Degradation and stability, 2006, 91: 52-59.

[10] Ikeda H, Goto H, Higaki Y, *et al*. Synergetic effect of dimerized pentaerythritol esters with synergetic metal soap on the stabilization of poly (vinyl chloride) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 2029-2037.

[11] 付明. 多元醇基金属醇盐甘露醇一锌的制备及其用作PVC热稳定剂的性能研究[D]. 淄博:山东理工大学, 2016.
Fu M. Preparation of polyol based alkyl salt mannitol zinc and its performance as PVC heat stabilizer[D]. Zibo: Shandong University of Science and Technology, 2016.

[12] Fang L, Song Y, Zhu X, *et al*. Influence of lanthanum stearate as a co- stabilizer on stabilization efficiency of calcium/zinc stabilizers to polyvinyl chloride[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 845-850.

[13] Neese F, Wennmohs U, Becker C, *et al*. The ORCA quantum chemistry program package[J]. Journal of Chemical Physics, 2020, 152: 224108.

[14] Grimme J, Antony S, Ehrlich H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT- D) for the 94 elements H- Pu[J]. Journal of Chemical

Physics, 2010, 132: 154104.

[15] Lu T, Chen Q X. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: a new method for visual study of interactions in chemical systems[J]. Journal of Computational Chemistry, 2022, 43: 539-555.

[16] William H, Andrew D, Klaus S. VMD: visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14: 33-38.

[17] 柳召刚, 冯佳萌, 李梅, 等. 对甲基苯甲酸镧作为PVC热稳定剂的研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(7): 74-82.
Liu Z G, Feng J M, Li M, *et al*. Stability of lanthanum p-methabzoate as PVC thermal stabilizer[J]. China Plastics, 2019, 33(7): 74-82.

[18] Yu C, Li D G, Han W, *et al*. Improvement of photostability and thermal stability of PVC by carbon quantum dots loaded on TiO_2 [J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29: 864-876.

[19] Wu B, Wang Y, Chen S, *et al*. Stability, mechanism and unique "zinc burning" inhibition synergistic effect of zinc dehydroacetate as thermal stabilizer for poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 152: 228-234.

[20] Frye A H, Horst R W. The mechanism of poly(vinyl chloride) stabilization by barium, cadmium, and zinc carboxylates. I. infrared studies[J]. Journal of Polymer Science, 1959, 40: 419-431.

Preparation of Lanthanum Dipentaerythritol Rare Earth Metal Alkoxide and Its Application in Polyvinyl Chloride Heat Stabilizer

Mingguang Chen[1,2], Hongzhang Cao[2], Linfeng Tian[3], Degang Li[3], Guoping Luo [1]

(*1. College of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2. National Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou 014030, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China*)

ABSTRACT: Two kinds of rare earth heat stabilizers, dipentaerythritol lanthanum metal alkoxides (Di-PE-La) and maleic acid dipentaerythritol maleate lanthanum metal alkoxides (DMPE- La), were synthesized from di-pentaerythritol, maleic acid and lanthanum acetate. On the one hand, the thermal stability of DMPE-La to PVC was investigated. The results show that DMPE-La has better initial coloring performance and long-term thermal stability than Di-PE-La, and the tensile strength of DMPE-La is maintained, the elongation at break of the sample can be increased. On the other hand, the theoretical calculation and the study on the mechanism of heat stabilization show that both rare earth heat stabilizers can replace the unstable chlorine atoms on the PVC chain to improve the initial coloring property of PVC and can absorb HCl, at the same time, the hydroxyl groups in two kinds of rare earth heat stabilizers can complex $ZnCl_2$, avoid the dissociation of $ZnCl_2$ and catalyze the degradation of PVC.

Keywords: dipentaerythritol; rare earth alkoxide; polyvinyl chloride; heat stabilizer; heat stabilization mechanism