

对聚氯乙烯及其热稳定剂的现状与发展趋势的研究

邓文开

中山华明泰科技股份有限公司民众分公司，广东中山，528400：

摘要：本文章主要对聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯及丙烯腈（A）、丁二烯（B）、苯乙烯（S）的三元共聚物（ABS）等国内通用五大塑料进行了数据分析，其中主要以聚氯乙烯的使用量最高，在聚氯乙烯硬质制品过程当中，主要应用了板材，管材，异型材等，在包装软制品的过程当中，人造革、聚氯乙烯薄膜、塑料制品获得了广泛的应用，从传统节能建筑材料的角度上，目前主要是聚氯乙烯树脂生产和使用较为明显，这些材料也得到了国家工信部门的推荐，下文将展开研究。

关键词：聚氯乙烯；热稳定剂；现状；未来；分析

DOI:10.69979/3041-0673.24.6.049

1 主要数据

本数据主要来源于中国氯碱工业协会统计发表的数据（图 1-1）为根据，以我国在 2019 对聚氯乙烯现有的生产能力进行了统计，结果大约为 2,518 万吨（包括糊状的聚氯乙烯树脂 119 万吨）。



图 1-1

在近十几年来，我国社会经济的发展水平不断提升至新的层次，各行各业对聚氯乙烯制品的需求量呈现出了显著的提升，目前我国对聚氯乙烯的生产能力也维持了良好的增长速度。据相关统计，我国在 2019 年中，聚氯乙烯整个行业开工生产率已经达到了 80% 的幅度以上，而对于聚氯乙烯的年生产能力统计，2,011 万吨（图 1-2）。



图 1-2

2005 年中国成为世界 PVC 生产能力第一大国，2006 年中国超越美国成为世界第一生产和消费大国。近年中国 PVC 生产、进出口及消费量变动见图 1-3。

年份	生产量/kt	生产量增减/%	进口量/kt	进口量增减/%	出口量/kt	出口量增减/%	表观消费量/kt	表观消费量增减/%
2000	2 397	25.7	1 924	7.1	40.8	35.1	1 279	16.5
2005	6 492	27.6	1 662	-21.2	150.0	248.8	8 004	11.9
2010	11 300	23.4	1 510	-22.8	265.0	7.9	12 545	15.5
2011	12 952	14.6	1 317	-12.8	440.0	66.0	13 829	10.6
2012	13 178	1.7	1 209	-8.2	450.0	2.2	13 937	0.7
2013	15 345	16.4	1 044	-13.7	730.0	62.2	15 609	12.0
2014	16 368	6.7	930	-11.3	1 190.0	63.0	16 108	3.2
2015	16 259	-0.7	951	0.2	889.0	-25.3	16 321	1.3
2016	16 692	2.2	870	-6.6	1 170.0	31.6	18 390	12.7
2017	17 902	7.2	772	-11.3	957.0	-18.2	17 717	-3.7

图 1-3

中国房地产业所需要使用的给排水管材、塑料门窗型材，主要是依靠聚氯乙烯生产行业提供；截止到 2019 年终，排水管材、塑料门窗型材对聚氯乙烯树脂的需求量，在聚氯乙烯树脂行业占到的比例达到 53.5%（如图 1-4 所示）。

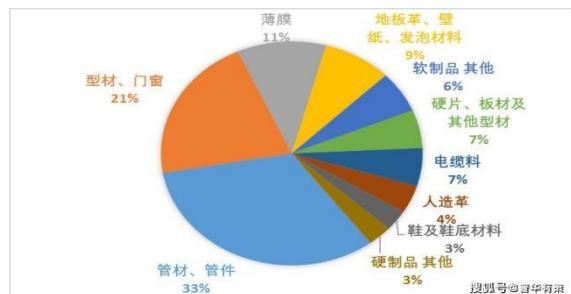


图 1-4

聚氯乙烯热稳定剂在聚氯乙烯的生产中扮演不可缺少的角色，世界上产量前五的塑料中，聚氯乙烯的产能就在前五的名单上面，而在聚氯乙烯制品的使用有效

期内,聚氯乙烯热稳定剂是保持其足够的热稳定性并且减缓其由于热、光、引起的降解反应,延长其使用寿命的必要助剂。

按照上述数据(图1-2)截至2019年底,全国热稳定剂消费量约为50万吨(除了聚氯乙烯糊树脂部分),国内规模化生产的热稳定剂有40—50个品种,其中环保的聚氯乙烯钙锌热稳定剂消费量约为27万吨。

2 聚氯乙烯热稳定剂概况

2.1 聚氯乙烯热稳定剂的定义和配方工艺分类

聚氯乙烯树脂是一种热敏性树脂,在加工使用过程中会由于受热而发生交联或降解;热稳定剂是一种能防止和减少其交联或降解,并且能延长其使用寿命的塑料助剂。

2.1.1 聚氯乙烯热稳定剂配方工艺分类

1. 铅盐类热稳定剂:铅盐类热稳定剂是使用历史最长的热稳定剂,具有耐热性、耐候性好,加工性能优越,润滑性能强的特点。铅盐类稳定剂是指含有“铅基”的化学物的热稳定剂。其缺点是制品带有一定的毒性,环保性差。

2. 钙锌热稳定剂:主稳定剂成分是硬脂酸盐类的热稳定剂。分硬质钙锌稳定剂和软质钙锌稳定剂两大类。硬质钙锌稳定剂的主要特点是环保无毒,热稳定性能和润滑性能比不上第一类铅盐类稳定剂。

3. 软质钙锌稳定剂体系有两个,主稳定体系,辅助稳定体系,较之硬质钙锌稳定剂来说比较简单,比较简单的配方系统组为:硬脂酸锌,硬脂酸钙,二苯甲酰甲烷(DBM),水滑石,碳酸钙。

4. 钙锌热稳定剂的大部分原料的合成工艺掌握在大企业手中,所以钙锌热稳定剂的加工工艺主要是以混合工艺为主。本次论文就是以合成工艺为主,揭示合成钙锌稳定剂的新工艺方法。

5. 关于有机锡类热稳定剂的分析,在目前的发展阶段中,关于这一类热稳定剂可通过和聚氯乙烯分子中的不稳定氯原子形成配位体键,与此同时,配位体中有机锡的羧酸酯基将会和不稳定的氯原子出现置换的作用。根据相关研究与统计,这一种热稳定剂的优势主要表现在高稳定性、高透明性、高耐热性等方面中,当缺陷主要表现在成本较高,再加上欧盟体系目前已经将锡类的应用进行了限制,作为一种具有限制性的金属材料,其

在环保方面的表现与脂肪酸类热稳定剂相比还不够力量。根据相关研究,有机锡的工艺主要采用的合成的手段,目前主要有含硫有机锡与不含硫有机锡这两种类型,如果需要主要含硫有机锡和铅镉重金属出现反应,形成了黑色硫化物,因此含有有机锡的回收料,将不可以与铅盐类稳定剂进行并用,否则在色相方面会出现显著的变化趋势。

6. 复配型的热稳定剂:该类热稳定剂是以盐基类或有机酸类为基础的液态或固态复配化合物以及用有机锡为基础的复配化合物,其中有机酸盐类有钙—锌—镁、钙—钡—锌、锌—钡和钡等;常用的有机酸如环烷酸、油酸、苯甲酸、有机脂肪酸和水杨酸等。现代薄膜和人造革使用的热稳定剂是以液态的热稳定剂为主,主要的生产工艺是加热混合。

7. 有机化合物类热稳定剂:是以尿嘧啶(作为核糖核酸的四种基本组成成分之一,它是构成人体的一种物质)为基本化学组成的。此类热稳定剂除少数可单独使用的主稳定剂(主要是含氮的有机化合物)外,还包括高沸点的多元醇及亚磷酸酯,亚磷酸酯常与脂肪酸类稳定剂并用,能提高制品的透明性、耐候性、同时能提高制品的表面色泽度。

2.1.2 关于热稳定剂的作用基理研究

主要包括几个方面的内容:(1)基于相关研究,正在吸收中和氯化氢,能够对它的自动催化作用进行抑制。对于这一些稳定剂而言,例如铅盐类、金属硫醇盐、有机锡化合物、有机酸金属皂类、环氧化合物以及金属盐等,能够和氯化氢发生化学反应,对此,也就对聚氯乙烯脱氯化氢的反应进行了抑制。

(2)据相关研究显示,置换氯乙烯分子中具有不稳定的活性原子,对脱聚氯乙烯产生了抑制。以有机锡稳定剂以及聚氯乙烯分子作为例子,当中的不稳定氯原子出现了配位结合,那么在配位体当中,就形成了有机锡和不稳定氯原子的置换作用。

(3)在正常情况下,当多烯结构出现了良好的加成反应,那么对大共轭体系的形成带来了破坏,在这种情况下,就会明显减少着色。此外,不饱和酸的盐或者是酯是含有一定的双键,当和聚氯乙烯分子中共轭双键出现了双烯加成作用,那么就会对共轭结构进行破坏,最终对变色情况进行了抑制。

3 关于研究现状和未来的发展趋势

在目前的发展阶段中，基于我国相关政策的出台，环保的聚氯乙烯钙锌热稳定剂就成了本轮环保体系的主流产品。在国内所占有的市场会越来越大，发展的潜力和市场份额也将是巨大的。

现阶段，钙锌稳定剂的消耗量随着国家环保态势越来越大，碳达峰，碳中和时代的来临，可以看到的未来发展是要节能减排和低碳环保方向发展。2023 钙锌环保稳定剂的预估用量大约是现在的用量的两倍以上，会达到 60 万吨。

同时，国内稳定剂厂家的竞争也越来越激烈，国内稳定剂厂家在硬质聚氯乙烯市场上，以百尔罗赫，山东金昌，广东志海，大连开米森，广东鑫达为代表的国内外品牌，在聚氯乙烯硬质管材，型材上竞争激烈。软质市场上，薄膜，人造革，压延膜，电线电缆料，则以广州百沙，日本水泽，百尔罗赫，广东志海，日本信越等，也在逐鹿中原，驰骋商场，争夺软质聚氯乙烯热稳定剂销量的头把交椅。

4 结语

综上所述，新型的钙锌热稳定剂制作工艺，由于具有较高的节能低碳优势特点，达到国际社会上对于环保性的发展理念要求，相信这一工艺将会在未来的市场中引领主流工艺实现可持续发展。

参考文献

- [1] 韩望岳, 易德文, 简琦. 行业纵览 [J]. [1] 不详, 2020.
- [2] 王海霞. 国内外合成树脂行业发展现状及趋势分析 [D]. 中国化工经济技术发展中心, 2018.
- [3] 李先红刘建中张洋李影庞磊刘涛候建葛静瑞庾文学. PVC 木塑热稳定剂研究现状 [J]. 合成材料老化与应用, 2013.
- [4] 马彪, 鲁淑彦, 施燕琴, 陈思, 马猛, 何荟文, 王旭, PVC 有机热稳定剂研究进展, 塑料助剂 [J], 2019 (4) : 1-4
- [5] 2019 年中国聚氯乙烯 (PVC) 行业成本结构、产能情况及价格趋势分析 (资料来源: 中国氯碱工业协会、普华有策)