

PVC热稳定剂的发展历程与展望式探讨

沈钦珍, 焦泉

(中铝山东新材料有限公司, 山东 淄博 255051)

摘要: 主要介绍了PVC热稳定剂的发展历程, 分别对铅盐稳定剂、金属皂类热稳定剂、有机锡稳定剂、钙锌复合热稳定剂四大类热稳定剂进行了详细介绍, 并对两类不同配方的钙锌类稳定剂性价比进行了对比。在热稳定剂以无毒、无公害为未来发展的大背景下, 我国对PVC产品的全面禁铅的脚步正在加快。就符合国家环保要求的趋势而言, 无毒、无污染、复合、高效将是未来热稳定剂的发展方向, 尤其4A沸石应用于PVC热稳定剂有巨大潜能。

关键词: PVC; 热稳定剂; 沸石; 环保

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)04-0011-03

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.04.002

1 聚氯乙烯 (PVC)

PVC是聚氯乙烯(polyvinylchloride)的英文缩写, 由其加工而成的制品叫PVC塑料, 因其具有自熄、阻燃、耐磨、强度较高、电绝缘性和化学稳定性较好等优点, 与钢材、木材、水泥并称四大基础建材, 广泛使用于工业、农业、建筑、化工、电子、机械和日常生活领域, 成为国民经济发展的支柱之一。聚氯乙烯(PVC)与聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和ABS称为世界五大通用塑料。聚氯乙烯使用量仅次于聚乙烯排第二位。

在PVC的加工过程中, 人们发现PVC塑料只有在160℃以上才能加工成型, 而它在120~130℃时就开始热分解, 释放出HCl气体。HCl气体对PVC的降解起到催化作用, 影响其使用寿命。为防止塑料在加工和使用过程中由于受热而引起降解所加入的助剂称为热稳定剂。热稳定剂可以分为六类, 第一类: 铅盐稳定剂; 第二类: 金属皂类稳定剂; 第三类: 有机锡(锑)稳定剂; 第四类: 无毒钙锌稳定剂; 第五类: 稀土复合稳定剂; 第六类: 其他类型的稳定剂^[1]。

2 热稳定剂

热稳定剂从诞生到产业化应用, 经历了漫长的发展历程。PVC树脂在1872年就已经在实验室合成出来, 但由于其加热后发生部分分解引起色变, 严重影响了加工过程和制品质量, 使得其应用过程变得缓慢。经过人们的不懈努力上世纪30年代, 铅盐热稳定剂首先应用于PVC加工过程, 成功解决了PVC热加工过程中的热

分解问题。使PVC制品得到应用。随后为满足不同加工需求及制品要求, 金属皂类、有机锡类热稳定剂相继研发成功, 从而极大促进了PVC产业的发展。

2.1 铅盐稳定剂

铅盐稳定剂是由带有未成盐的一氧化铅(俗称铅基)的无机酸铅和有机酸铅组成的稳定剂。复合铅盐稳定剂是一种多功能的稳定剂, 它是由三盐、二盐硫酸铅还有二盐硬脂酸铅、硬脂酸铅、硬脂酸钙、硬脂酸钡等多种材料复合而成。是目前使用量最大的一种稳定剂。

表1列举了几种常用铅盐稳定剂:

表1 铅盐稳定剂的分类

铅盐稳定剂	分子式	外观	毒性
三盐基硫酸铅	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	白色粉末	有毒
二盐基亚磷酸铅	$2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	白色针状结晶	有毒
盐基性亚硫酸铅	$n\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_3$	白色粉末	有毒
二盐基邻苯二甲酸铅	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$	白色粉末	有毒
三盐基马来酸铅	$3\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	微黄	有毒
二盐基硬脂酸铅	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色	有毒
碱式碳酸铅(铅白)	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	白色	有毒
硬脂酸铅	$\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色	有毒
硅胶/硅酸铅共沉淀物	$\text{PbSiO}_3 \cdot m\text{SiO}_2$	白色	有毒

铅盐热稳定剂的优点: 热稳定性尤其是长期热稳定性好; 电气绝缘性好; 耐候性好; 价格低廉。

铅盐热稳定剂的缺点: 所得制品的透明性差; 毒性大; 分散性差; 易于受硫化氢的污染。

作者简介: 沈钦珍(1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究PVC热稳定性、PVC专用沸石方向。

收稿日期: 2022-10-18

铅盐稳定剂的毒性是铅类稳定剂致命的弱点,在数十年里铅盐稳定剂一直是热稳定剂中使用最多的一种。例如,用作自来水管材的PVC管中,加入的铅盐稳定剂必须耐抽提,上下管中的铅含量必须控制在 10^{-7} 以下。目前,美国、日本及欧洲等国已禁止铅盐稳定剂用于水管配料。

2.2 金属皂类热稳定剂

金属皂类热稳定剂,其稳定性不如铅盐,但具有润滑性。主要是硬脂酸、 $PbSt_2$ 、 $CdSt_2$ 、 $ZnSt_2$ 、 $CaSt_2$ 、月桂酸和棕榈酸的Ba、Cd、Pb、Ca、Zn、Mg、Sr等金属盐,液体复合热稳定剂有有机Ca、Zn、Ba、Pb、Cd等。金属皂的热稳定特性主要取决于金属离子,但其他性能既与金属离子有关,也受阴离子的影响。金属皂热稳定剂应用性能的主要特点如下:

(1) 均具有一定的透明性,其中以稀土皂的透明性为最高,接近有机锡的水平,而Pb皂的透明性较差;

(2) 异辛酸皂溶解性好,硬脂酸皂润滑性高,其中Zn、Cd、Pb皂外润滑性较强,而Ca、Ba和稀土皂则内润滑性较好;

(3) Cd、Pb皂不耐硫化污染,而Zn、Ca、Ba和稀土皂不存在硫化污染问题;

(4) Zn、Cd、Pb皂喷霜大而压析小,Ca、Ba皂喷霜小而压析大,稀土皂则喷霜和压析均小;

(5) Cd、Pb、Ba皂有毒,Ca、Zn、稀土皂无毒。

在以Zn、Cd为基础的配料体系中,Zn、Cd皂在发挥热稳定作用后,生成的 $ZnCl_2$ 和 $CdCl_2$ 对PVC降解有强催化作用,因此以其为热稳定剂的PVC配料体系,在受热后不久就会发生恶性降解而迅速变黑焦化,其中以Zn皂的情况尤为严重。

2.3 有机锡类热稳定剂

有机锡类热稳定剂是较佳的PVC热稳定剂,其优点为热稳定性、耐候性、初期着色性、透明性良好,毒性低;缺点为价格稍高。它是目前用途较广、效果较好的一类热稳定剂,它主要适用于硬质、高透明PVC及注射、吹塑成型的制品。主要品种有脂肪酸盐型、马来酸盐型、硫醇盐型、稀土类。1995年开发月桂酸二丁基甲基锡,成为新一代REC稀土多功能热稳定剂。

有机锡稳定剂在我国稳定剂中所占的比例大约为8%左右,呈逐年递增。

2.4 钙、锌复合热稳定剂

随着人们环保意识的觉醒,世界各国都对PVC制品中的重金属提出了非常严苛限制。例如:欧盟委员会

于2003年发布RoHS和WEEE指令,RoHS指令已于2006年7月1日正式执行,所有销往欧盟国家的产品必须要符合欧盟RoHS指令规范,在电子电气设备中禁止使用含铅和镉等元素的材料。这一规定使得欧洲25%的电线电缆和10%的PVC-U制品使用的热稳定剂从铅盐类稳定剂转向无毒钙锌热稳定剂。在我国2004年建设部在公告中明确指出,全国范围内供水用PVC-U管一律禁用铅盐类稳定剂。由此开始绿色、无毒、无污染、复合高效已成为PVC热稳定剂的发展趋势。

目前,市场上的固体钙、锌复合热稳定剂^[3]主要有:以硬脂酸锌、硬脂酸钙、水滑石为主体配方和以硬脂酸锌、硬脂酸钙、4A沸石为主体配方的两种产品。水滑石类热稳定剂是日本在20世纪80年代开发的一类新型无机PVC辅助稳定剂,它还具有热稳定效果好以及透明性、绝缘性、耐候性及加工性好的优点,不受硫化物的污染,无毒,能与锌皂及有机锡等热稳定剂起协同作用。

水滑石类热稳定剂的热稳定性源自水滑石与PVC降解过程中产生的HCl的反应能力。层状水滑石与HCl的反应分为两步:首先,与层间阴离子发生反应,形成 Cl^- 为层间阴离子水滑石;其后,层状水滑石本身与HCl反应,同时层柱结构完全破坏,形成金属氯化物。

沸石是一类具有笼状结构的硅铝酸盐,它具有阳离子交换性能,比表面积大,吸附性能好等特点,沸石在催化材料,废水处理等方面均有应用。近年来,沸石填充PP、PE做阻隔材料,提高其阻燃性能已有报道。沸石具有吸收HCl的性能,将沸石用做PVC热稳定剂,可以提高钙、锌复合稳定剂的热稳定效果。可以用于热稳定剂的沸石有A型沸石、P型沸石、X型沸石以及Y型沸石,但从使用效果以及性价比而言,A型沸石更适于钙、锌复合稳定剂。

3 4A沸石

4A沸石是分子筛的一种,学名硅铝酸钠,化学式表示 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$ 。由于其自由直径为 $4.2 \times 10^{-12} m$,所以叫4A沸石。4A沸石的热稳定功能是由于它呈碱性,并且含有很多空腔可以吸收PVC降解脱出的氯化氢;同时4A沸石对于PVC具有一定的阻燃作用,沸石受热失水(附着水、结构水),既可以带走部分热量,又可以稀释可燃气体起到阻燃作用;在PVC/沸石体系的燃烧残余物的炭层表面有沸石覆盖,起到较好的绝热屏蔽作用;在PVC/沸石体系的

炭层内部有沸石填充,基材、炭、沸石形成复合材料提高PVC/沸石体系的阻燃作用。

4A沸石在PVC和其它卤化聚合物中具有稳定剂的功能。这些物质与HCl水溶液在试管中反应,其反应速率几乎与CaCO₃或Mg(OH)₂相同,反应可在瞬间完成。然而,在聚合物基体中,后者作为添加剂仅有相当微弱的稳定效应,充其量仅可作为辅助稳定剂。因此4A沸石为主体的钙、锌复合热稳定剂具有良好的配位性,使具有催化作用的HCl在形成催化作用前将其捕获,从而达到对制品的热稳定效果。4A沸石与硬脂酸钙、锌等盐类经过特殊工艺复配、加工后的热稳定剂,称为钙锌热稳定剂,是目前世界上公认的,唯一可用于PVC无毒配方的绿色热稳定剂。

水滑石为主体的钙、锌复合热稳定剂和以4A沸石为主体的钙、锌复合热稳定剂,从稳定性能而言,前者的前期稳定性较好,而后的后期稳定性突出。从价格来讲,由于4A沸石的价格远低于水滑石,因此以4A沸石为主体的钙、锌复合热稳定剂,是目前市场的主要产品。

但是由于4A沸石的含水较高,限制了这类热稳定剂的应用场景,因此如何降低4A沸石的含水量,是以4A沸石为主体的钙、锌复合热稳定剂的未来发展方向^[4]。

4 结论

综上所述,各类稳定剂各具特色,同时也都有自己的适用领域。因此不同的PVC树脂原料、不同的加工方式、不同的加工流程以及不同的制品要求,都决

定了稳定剂的选择是不同的。同时同一类型的稳定剂,面对不同的制品其配方也不尽相同。

但是就符合国家环保要求的趋势而言,无毒、无污染、复合、高效将是未来热稳定剂的方向发展。因此镉、铅稳定剂的淘汰将是历史的必然。

目前我国的热稳定剂的产品结构仍以铅盐热稳定剂为主,在热稳定剂以无毒、无公害为未来发展的大背景下,我国对PVC产品的全面禁铅的脚步正在加快。因此,作为世界公认的无毒、环保的钙锌复合热稳定剂,将会得到迅猛发展。4A沸石应用于热稳定剂是可以预期的,我们需要有足够的耐心等待黎明的到来。在这个过程中,我们需要技术与应用的完美结合,共同打造符合用户需求的产品。

总之在世界各国环保要求不断提高,环保压力不断加大的背景下,无毒、无污染、复合、高效将是未来热稳定剂的方向发展。同时以低水分4A沸石为主体的钙、锌热稳定剂,将会越来越多的应用于PVC的各种加工场景以及制品中^[5]。

参考文献:

- [1] 杨惠娣. 聚氯乙烯及其热稳定剂现状与发展趋势[J]. 中国塑料, 2019, (4): 111-118.
- [2] 吴茂英, 林苙蒙. 4A沸石对PVC的热稳定作用特性与机理[J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(2): 33-36.
- [3] 张晓斌. Ca/Zn复合型PVC热稳定剂的性能研究[J]. 塑料助剂, 2016, (4): 36-41.
- [4] 李康礼, 滕艳华, 薛长国. PVC热稳定剂的研究进展及发展趋势[J]. 聚氯乙烯, 2022, 50(6): 1-4.
- [5] 马梅花, 马岩, 陶宜蓉. 等. 中国PVC热稳定剂生产现状及发展趋势[J]. 百科论坛电子杂志, 2019, (4): 273-274.

Development history and prospects of PVC heat stabilizers

Shen Qinzhen, Jiao Quan

(China Aluminum Shandong New Materials Co. LTD., Zibo 255051, Shandong, China)

Abstract: This article mainly introduces the development history of PVC heat stabilizers, and provides a detailed introduction to four major types of heat stabilizers: lead salt stabilizers, metal soap heat stabilizers, organic tin stabilizers, and calcium zinc composite heat stabilizers. Meanwhile, a comparison was made between the cost-effectiveness of two different formulations of calcium zinc stabilizers. Against the backdrop of the future development of non-toxic and pollution-free heat stabilizers, China is accelerating the comprehensive lead ban on PVC products. In terms of meeting the national environmental protection requirements, non-toxic, pollution-free, composite, and efficient will be the direction of future development of heat stabilizers, especially the application of 4A zeolite in PVC heat stabilizers has great potential.

Key words: PVC; heat stabilizers; zeolite; environment protection

(R-03)