

# 聚合物助剂科技及信息通览

## 稳定化技术分册(一)

化工部化学助剂科技情报中心站

## 编者的话

《聚合物助剂科技及信息通览》稳定化技术分册（一）是我站收集八十年代前期，特别是1983～1986四年间国内外热稳定剂的科研、开发及生产方面的报导，发展动态，性能研究及应用配方各方面的文章共七章，各章均按热稳定剂的类别加以介绍，可供科研、生产、应用各个领域的科技人员参考。

稳定化技术分册（二）也同时出版，该分册主要介绍1987～1988年有关热稳定剂的最新资料。《聚合物助剂科技及信息通览》是我站近年陆续收集的一套有关聚合物助剂科研开发及生产应用技术及信息的资料《马拉松》，现已编出3个分册共18集，该资料今后还要逐年增补和延伸，欢迎订阅。

本稳定化技术分册（一）由吴岚编辑整理，由陈瑞南审核。

聚合物助剂科技及信息通览编辑部

# 聚合物助剂科技及信息通览

## 稳定化技术分册(一)

### 目 录

编者的话	1
前 言	5
第一章 热稳定剂的分类	6
(一) 盐基性铅类	6
(二) 金属皂类	6
(三) 有机锡类	7
(四) 液体复合稳定剂	7
(五) 纯有机化合物	8
(六) 环氯化合物	8
(七) 有机亚磷酸酯	8
(八) 多元醇	8
第二章 国外热稳定剂市场及趋势	9
美国	10
日本	10
西欧	14
第三章 我国热稳定剂的发展现状	27
(一) 铅盐和金属皂类	27
(二) 液体复合稳定剂	27
(三) 有机 <sub>錫</sub>	28
(四) 其它	29
附国内热稳定剂品种、性能及生产厂家一览表	
第四章 聚合物的选型及使用方法	35

(一) 前言	21
(二) 种类	35
(三) 选择标准	38
(四) 金属皂	43
(五) 复合稳定剂	44
(六) 钡系稳定剂	45
(七) 锌系稳定剂	46
(八) 钨系稳定剂	48
(九) 钙系稳定剂	49
(十) 液态金属稳定剂	51
(十一) 有机锡稳定剂	53
(十二) 其它金属稳定剂	57
(十三) 非金属稳定剂	61
(十四) 无毒稳定剂	63
(十五) 配方设计	64
 第五章 热稳定剂的研制、生产及应用动态	69
(一) 铅盐的研制、应用动态	71
(二) 金属皂类的研制、应用动态	74
1、聚氯乙烯的降解	81
2、钡—镉体系的稳定机理	82
3、螯合剂	83
4、环氧化合物——钡／镉共网	83
(三) 有机锡的研制、结构及应用	85
1、食品瓶行业使用新的锡类产品	88
2、不与食品接触的新型锡类——新的竞争产品	90
3、击退 $\gamma$ 射线的侵害	92
4、有机锡热稳定剂在PVC加工中的应用	94
5、三种有机锡性能比较	95
6、格式法工艺合成PVC用有机锡热稳定剂的	

第三章 各类稳定剂简要综述	115
(四) 锌类稳定剂的进展	115
(五) 纯有机稳定剂	116
1、环氧化合物	116
2、有机亚磷酸酯	116
3、酚衍生物	116
4、多元醇	117
5、含氮化合物	117
6、酮化合物	117
7、其它化合物	118
(六) 氯化镁与氧化锌的混合物—— PVC用的有效稳定体系	118
1、引言	118
2、试验	119
3、结果与讨论	119
4、结论	120
(七) 今后发展的课题	124
(八) 介绍日本堺化工株式会社 近年来PVC树脂用稳定剂产品	124
(九) 吹塑瓶用稳定剂及配方	129

第六章 各国近年来热稳定剂的制备及应用专利(文摘)	135
(一) 铅类稳定剂的制备及应用	135
(二) 金属皂类热稳定剂的制备及应用	137
(三) 有机锡类热稳定剂的制备及应用	142
(四) 锌类热稳定剂的制备及应用	144
(五) 纯有机稳定剂的制备及应用	145
(六) 有机镍络合物稳定剂的制备及应用	156
(七) 有关热稳定剂的性能研究	156
(八) 有关热稳定剂的进展评述	159

## 前　言

热稳定剂是塑料加工的主要助剂之一。尤其是在聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的加工中，热稳定剂为必不可少的一类助剂，加入后能防止聚氯乙烯（PVC）在加工过程中由于热和机械剪切引起的降解，另外还能使制品在使用过程中长期防止热、光和氧的破坏作用。半个世纪以来，随着塑料工业的迅猛发展，其主要加工助剂——热稳定剂的研究和发展一直十分活跃。

PVC在我国于五十年代中期国产化，同时开始生产热稳定剂。经过几十年的发展，1988年PVC的产量已过60万吨，预计明、后年将达100万吨。随着PVC的发展，热稳定剂工业也在塑料行业中崛起。近年来，热稳定剂产品品种有所扩大，生产技术水平也有提高，产品质量检测和标准化工作也逐步改进和完善。

由于热稳定剂的选用必须根据加工工艺的需要和最终产品性能的要求来考查，因此，热稳定剂的发展与PVC制品的发展是密切相关的，一般的说，PVC软制品中，热稳定剂使用量在2份左右（按100份树脂计），而硬制品则用3~5份，从中可以看出，热稳定剂的生产必将随着硬制品的增长而得到相应的发展。目前，我国木材资源匮乏，钢、铝也长期供不应求，根据“以塑代钢，以塑代木”的方针，应用于建筑塑料的硬质PVC制品，包括门、窗、地板、天花板、隔断板、壁纸、壁柜、挂镜线板、上、下水管、煤气管、护套管、踢脚板、电线槽板、楼梯扶手、建筑模板、以及家具用材和镜框等将成为我国今后PVC应用的主要方向，PVC制品的发展趋势必将促使人们对热稳定剂的研究及生产越来越重视。

## 第一章 热稳定剂的分类

现在塑料工业中广泛使用的热稳定剂按其化学组成可分为盐基性铅盐、金属皂、有机锡、环氯化合物、亚磷酸酯、多元醇、纯有机化合物和复合稳定剂等八类，下面将各类的特点简单作一介绍。

### （一）盐基性铅盐：

盐基性铅盐稳定剂与PVC降解时产生的氯化氢的结合能力很强，是应用最广泛的稳定剂，它的优点是耐热性良好，特别是长期热稳定性良好；电气绝缘性优良；具有白色颜料的性能，覆盖力大，因此耐候性能也良好；可作发泡剂的活性剂；价格低廉。其缺点是所得制品不透明；毒性大；有初期着色性；相容性和分散性差；没有润滑性，须与金属皂、硬脂酸等润滑剂并用，容易产生硫化污染。该类稳定剂可广泛用于各种不透明硬、软制品以及电缆料中。

### （二）金属皂类：

作为PVC稳定剂使用的金属皂类多系镉、钡、钙、锌、镁的高级脂肪酸盐，特别是硬脂酸和月桂酸的盐类。它们可以用通式 $M(O-C(=O)-R)_n$ 的通式来表示。除了高级脂肪酸外，其它芳香族酸、脂肪族酸以及酚或醇类的金属盐类，虽然它们不是“皂”，但人们在习惯上仍把它们和金属皂类相提并论。金属皂或金属盐类作为稳定剂，在PVC配合物进行热加工时，主要是起着“中和作用”，也可说是“氯化氢的接受体”的作用。金属皂或金属盐类的羧酸基与PVC的氯原子发生置换反应，由于酯化作用使得PVC稳定化。金属皂类除了作稳定剂外，还具有润滑剂的作用，广泛地与其它稳定剂配合用于各种软质和硬质制品。

### (三) 有机锡类：

工业上用作PVC稳定剂的有机锡类化合物绝大部分是二烷基锡的衍生物，烷基主要是正丁基和正辛基。具有代表性的衍生物是羧酸、二羧酸单酯、硫醇、巯基酸酯等的二烷基锡盐，作为商品的锡稳定剂，一般很少使用纯品，大都是添加了稳定化助剂的复合物。有机锡化合物是高效的稳定剂，其主要特点是具有高度的透明性（特别是对硬制品），突出的耐热性，并耐硫化污染，由于上述优点，有机锡稳定剂是目前发展最快的热稳定剂。

### (四) 液体复合稳定剂：

液体复合稳定剂是有机金属盐类、亚磷酸酯、多元醇、抗氧剂和溶剂等多组份的复合物。一般来讲，金属盐类是复合稳定剂的主体成份。从金属种类的配合来看，有镉／钡（锌）（通用型），钡／锌（耐硫化污染型），钙／锌（无毒型）以及钙／锡和钡／锡复合物等类型。有机酸的种类包括辛酸、油酸、环氯酸、合成脂肪酸、苯甲酸、水杨酸、苯酚、烷基酚、亚膦酸等。亚磷酸酯有：亚磷酸三苯酯，亚磷酸一苯二异辛酯，亚磷酸三异辛酯，三壬基苯基亚磷酸酯等。抗氧剂习惯使用双酚A或其衍生物等。溶剂一般可用矿物油、高级醇、液体石蜡或增塑剂等。由于各生产厂家采用的原料和制造方法之不同，也使得液体复合稳定剂的组成、性能和用途等方面存在着很大的差异。因此，在使用液体复合稳定剂时，要以生产厂家的说明书为准，而生产厂家则最好是根据用户的需要进行指向型的产品开发和生产。液体复合稳定剂与金属皂类相比，与树脂和增塑剂的相容性好，透明性好，不易吸出，用量较少，使用方便。用于软制透明制品比用有机锡稳定剂便宜，没有初期着色，耐候性好。用于增塑糊粘度稳定性高。液体复合稳定剂的主要缺点是润滑性较差（需与金属皂类或硬脂酸等并用），会使制品的软化性降低，长期贮存会变质等。液体复合稳定剂的主要用途是作软质制品。

### (五) 纯有机化合物类：

纯有机化合物类作为稳定剂用得最广泛的是二苯基硫脲和 $\alpha$ -苯基吲哚等化合物，多用在含有大量碳酸钠的碱性乳液聚合的PVC中，适用于硬质和软质制品。

### (六) 环氧化合物类：

作为稳定剂使用的环氧化合物有增塑剂型和树酯型两大类。增塑剂型的主要有环氧大豆油、环氧硬脂酸酯、环氧四氢邻苯二甲酸酯和缩水甘油醚等。树脂型的主要有环氧氯丙烷双酚A型环氧树脂，分子量约为350~400，环氧化合物单独作为稳定剂使用时，其耐热性、耐候性一般都不好。它们与金属稳定剂（如金属皂、无机铅盐或有机锡化合物）并用有良好的协同作用，特别是于镉／钡／锌复合稳定剂并用时效果最为突出。

### (七) 有机亚磷酸酯：

有机亚磷酸酯是过氧化物分解剂，在PVC中作为鳌合剂使用，当与金属稳定剂并用时能鳌合金属离子，防止金属氯化物的催化降解作用，从而提高了配合物的耐热性和耐候性，保持了透明性。亚磷酸酯的种类很多，包括三芳基酯、三（烷基化芳基）酯、烷基芳基混合酯、三硫代烷基酯和双亚磷酸酯以及聚合型亚磷酸酯等。亚磷酸酯广泛添加于液体复合稳定剂，主要用于农业薄膜、人造革等软制品中。在硬质制品中主要用于瓦楞板，为了得到良好的协同效果，往往都和环氧化物并用。

### (八) 多元醇类：

山梨醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷等多元醇是最早使用的有机辅

稳定剂，对提高PVC配合剂的热稳定性有一定作用。但它们与PVC相容性差，易溶于水，影响透明性。用脂肪酸部分酯化的多元醇的相溶性得以改善。可以作为无毒稳定剂与钙／锌稳定剂并用，且有防止雾滴的作用。和金属稳定剂并用主要用于填充的石棉瓦楞板和地板塑料中，能抑制由石棉引起的变色。

## 第二章 国外热稳定剂市场与趋势

热稳定剂除少量用于橡胶加工以及其它树脂加工外，主要用于聚氯乙烯树脂加工。因此，热稳定剂的生产与聚氯乙烯的生产密切相关。世界上主要聚氯乙烯生产国是美国、日本、西欧和经互会各国，热稳定剂的主要市场也分布在这些地区。世界主要国家PVC的产量见表2-1。

表2-1.世界主要国家PVC产量（千吨）

国家	年产量：	1981	1982	1983	1984	变化(%)
美国	：	2594	2421	2758	3073	11
日本	：	1129	1218	1420	1504	6
西德	：	919	865	1080	1132	4
法国	：	710	786	816	790	-3
加拿大	：	222	193	243	252	4
澳大利亚	：	18	18	17	14	-17
中国台湾	：	456	459	522	634	21
意大利	：	583	592	633	679	7

### 美国

美国是世界上PVC产耗量最大的国家之一，与此相适应，其添加剂的产耗量居世界之首。其中热稳定剂的产耗量仅次于日本，居世界第二位。七十年代，美国热稳定剂工业发展比较迅速，1970年美国热稳定剂的消耗量为33,910吨，1979年为47,400吨，十年增长40%，其产品结构主要以钡／镉类和铅类为主，其中钡／镉类占稳定剂市场的50%，铅类占40%。八十年代初期，在世界经济危机中，美国热稳定剂工业受到影响，其消耗量有所下降，但到1983年又开始回升，1984年美国热稳定剂消耗量达38,750吨，1985年又略有下降，比1984年降低约2%，但是新产品的开发速度并没有减慢，而且它的发展趋势更为明朗化，美国塑料行业把这种趋势概括为“发展加工容易并且使用安全的品种。”具体的说，就是开发高效钡／镉，低价锡，可以与食品接触的钙／锌以及不飞扬和低粉尘的铅稳定剂。八十年代，美国热稳定剂的产品结构有所变化，有机锡类稳定剂迅速得到发展，1970年美国有机锡类热稳定剂的耗用量仅为2770吨，而1984年已达11,200吨，一跃而为美国热稳定剂市场中的第二大类产品，这时美国热稳定剂市场情况为钡／镉类占39%，有机锡类占29%，铅类占25%，钙／锌类占6%，有机锑类占1%。有机锡及它的硫醇盐主要为食品包装用稳定剂，它们的热性能，相容性和透明性很好，有取代钡／镉之势，但是由于价格十分昂贵，影响了它的推广使用，因此，美国又发展了有机锑稳定剂，除光稳定性较差外，作用与有机锡相当，价稍廉。无粉尘的钡／镉复合稳定剂仍用于室外用的PVC硬制品，特别是白色的异型材，而液体钡／锌稳定剂的热稳定性好，多用于软制品中。美国历年来热稳定剂消耗量见表2-2。

美国热稳定剂的品种数发展比较快，更新换代的速度也保持在高水平，1984年美国热稳定剂已发展到120多个品种。

### 日本

日本的热稳定剂工业起步较晚，但六十年代以来，发展异常迅速。1960年日本热稳定剂生产总量为14,400吨，1970年已达50,400吨，热

表2-2. 美国热稳定剂消耗量(单位:千吨)

稳定剂 :	1970	1980	1982	1983	1984	1985
钡／镉 :	16.59	14.00	14.00	14.7	15.0	13.6
锡 :	2.77	9.60	9.60	10.0	11.2	11.1
铅 :	13.64	9.40	9.40	9.8	9.8	9.7
钙／锌 :	0.91	1.97	1.97	2.06	2.3	2.3
锑 :	--	0.41	0.41	0.6	0.5	1.1
总计 :	33.91	35.38	35.38	38.8	38.8	37.8

稳定剂的生产量在十年之内增长了二倍多，当时日本的热稳定剂生产及消耗量已居世界首位。进入七十年代以后，日本热稳定剂的生产销售已具相当规模，不仅能满足国内的需要，而且还向国外输出，这之后，热稳定剂的发展一直趋于缓慢，1974~1984年，日本热稳定剂的平均年增长率仅为3%。这一方面是由于PVC硬制品市场未得到充分开发所致，另外，原料短缺、价格、毒性和公害等问题的冲击也是造成这种局面不可忽视的因素。不过应当看到，产量的增长虽然缓慢，但品种结构却在发生变化。七十年代初期，日本热稳定剂市场以铅类热稳定剂和钡／镉类为主，其中铅类占62%，钡／镉类占18%，但十几年以来，由于一些法规的制定，如日本聚氯乙烯食品卫生协会(JHPA)制订的“PVC食品容器包装材料的PL规格”，对PVC制品的树脂和各种助剂都作了规定，另外，日本还颁布了“化学物质的审查和制造”等条例，对今后铅类稳定剂的使用和生产都大大加以限制，至于铅类稳定剂，由于其具有以下优点：1)热稳定性非常好；2)价廉；3)电绝缘性极佳；4)原料易于获得，工艺比较简单。这在聚氯乙烯制品约有一半为硬质制品的日本非常适合，估计在短期内不会为其它稳定剂所取代，但鉴于其毒性问题，日本在劳动安全

卫生法中，为了避免铅中毒对塑化合物的制造和操作都有严格规定，因此，现在市售的稳定剂大部分都制成了无粉尘飞散型，以预防给加工操作人员的健康造成危害。基于上述原因，几十年来，热稳定剂中镉／钡的比重逐渐减少，而低毒和无毒的钡／锌以及钙／锌却有较大的增长。从1984年下半年起，下水道用材需求量扩大，随之，接缝、管道用硬质聚氯乙烯产品也成为畅销货。从1984年度品种类别动向看，铅类从下半年起有上升趋势，为33,444吨，含镉的镉／钡类，尽管其耐候性、耐热性、加工性能极其优越，但从无毒配合的发展来看，其用量仍将逐渐减少，为1,967吨（减少8%）。对此，钡／锌类作为含镉类的代替品，已成为配合中的主要稳定剂，发展势头良好。钙／锌类作为F D A认可的稳定剂，目前的市场正不断扩大。1984年度钙／锌类热稳定剂的增长率为7%，在所有品种中增长率最为显著。复合

表2-3. 日本热稳定剂生产量 (单位：吨)

年度产量：		1960	1970	1979	1982	1983	1984
热稳定剂							
铅类		17,680	28,390	34,739	31,679	31,694	33,094
镉／钡类		3,200	11,110	2,771	1,971	2,102	1,983
粉 末		/	/	1,359	1,044	1,090	997
液 状		/	/	1,412	927	1,012	986
钡／锌类		--	--	6,734	5,997	6,095	6,503
粉 末		--	--	3,061	2,507	2,468	2,724
液 状		--	--	3,673	3,490	3,627	3,779
钙／锌类		11,430	4,230	6,148	5,103	5,424	5,861
有机锡化合物		11,815	5,800	6,500	5,734	6,811	7,183
纯有机辅助稳定剂：							
剂：		260	900	2,161	1,562	1,770	1,897
合 计		14,400	50,440	59,053	52,046	53,896	56,476

塑料品种在薄膜、容器中的使用比例也增加了。1984年日本热稳定剂市场中，镉／钡类热稳定剂仅占3%，铅类仍为主要品种，占59%，无毒的钡／锌和钙／锌类上升至33%。日本热稳定剂的生产、消耗量见表2-3 和表2-4。

日本热稳定剂的品种数也相当多，投放市场的大约有220多种，随着用户需要的发展，更新换代的速度也很快。

表2-4. 日本热稳定剂消耗量（单位：吨）

稳定剂类别	年度销：						
	1977	1978	1979	1982	1983	1984	1985*
铅类	30021	31008	34739	30093	32064	33444	34000
镉／钡类	3183	2585	2771	1947	2142	1907	1900
粉末	1638	1410	1359	1028	1121	987	---
液状	1554	1448	1512	919	1021	980	---
钡／锌类	5213	6078	6734	6184	6180	6500	6500
粉末	2521	2637	3061	2631	2529	2700	---
液状	2692	3441	3673	3553	3651	3800	---
钙／锌类	5025	5387	6148	5156	5457	5834	5800
有机锡							
化合物	5639	5448	6500	5697	6746	7093	7200
纯有机辅							
助稳定剂	1652	1936	2161	1607	1772	1971	2000
合计	50743	52715	59053	350684	54361	56709	57400

\*注：1985年所列销售量非实际市场营销量，而是估计数据。

## 西欧

西欧的市场情况与日本类似，西欧PVC硬制品的比例也很大，所有热稳定剂也以铅盐为主，约占西欧热稳定剂市场的60%。西欧热稳定剂发展比较迅速，1970年西欧热稳定剂消耗量为55,620吨，1984年西欧用于软硬PVC制品上的热稳定剂已达10万吨左右，另外，用作辅助热稳定剂的环氧酯达12万吨左右，年平均增长率达8%。与日本类似，七十年代，西欧产品结构以铅类和镉类为主，其中，铅类占60%，镉类占23%，进入八十年代，产品结构发生变化，镉类降低，锡类、钙类增加，而铅类保持不变，西欧产品结构见表2-5。

现将国外主要热稳定剂品种、牌号及生产厂家简介如下，情况见表2-6。

表2-5. 西欧热稳定剂品种结构

年度	类别： 锡类， % : 钙类， % : 镉类， % : 铅类， % :			
	1	2	3	4
1976	8	9	23	60
1981	15	15	15	55

表 2-6. 国外主要热稳定剂品种、牌号及生产厂家

类别	名 称	结 构 式	美 国	日 本	其 他 国 家
<b>(一) 金属皂</b>					
镉皂	(1) 月桂酸镉	$Cd(C_{11}H_{23}COO)_2$		IK-12 (世界) ID.S#3 (东亚理化)	
	(2) 茴麻油酸镉	$Cd[CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)]_2COO_2$		ID.S#5 (东亚理化)	
	(3) 硬脂酸镉	$Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$		Cadmium Stearate(日本) ステアリン酸ガトウム (菊池)	
钡皂	(4) 月桂酸钡	$Ba(C_{11}H_{23}COO)_2$		ISK#100, #1000 (世界) IDS#1, #10, #100 (东亚理化) IB-12 (世界) IB.S#3 (东亚理化)	
	(5) 茴麻油酸钡	$Ba[CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)]_2COO_2$		ID.S#5 (东亚理化)	
	(6) 硬脂酸钡	$Ba(C_{17}H_{35}COO)_2$		Barium Stearate(日本) ステアリン酸バリウム ISB (世界) IBS#1 (东亚理化) IC.B#3 (东亚理化)	
钙皂	(7) 月桂酸钙	$Ca(C_{11}H_{23}COO)_2$			
	(8) 茴麻油酸钙	$Ca[CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)]_2COO_2$		IC.B#5 (东亚理化)	
	(9) 硬脂酸钙	$Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$	Aero Calcium Stearate 45,8,8 Wettable(A.C.)	Calcium Stearate(日本) ステアリン酸カルミウム ISC (世界) IC.B#1 (东亚理化)	
锌皂	(10) 月桂酸锌	$Zn(C_{11}H_{23}COO)_2$		Z-12 (世界)	
	(11) 硬脂酸锌	$Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$	Aero Zinc Stearate 45, USP 16 USP, 23 USP (A.C.)	SZ (世界) SC (世界)	
铅皂	(12) 硬脂酸铅	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$		Lead Stearate(日本) ステアリニ酸鉛(菊池) IS, L#100, #1000 (世界) IL.L.F (东亚理化)	
其他金属皂	(13) 硬脂酸镁	$Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$	Aero Magnesium stearate late 45 USP, 6USP(A.C.)	SM (世界)	
	(14) 硬脂酸锶	$Sr(C_{17}H_{35}COO)_2$		SS (世界)	英 Polystsb (La)
	(15) 茴麻油酸锶	$Sr[CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)]_2COO_2$			
	(16) 硬脂酸锶	$LiOCOCC_{17}H_{35}$		SI1000 (世界)	
	(17) 硬脂酸铝	$Al(C_{17}H_{35}COO)_3$		SA#1000, #1500, #2000 (世界)	

