

PVC 热稳定剂 及其应用技术

PVC REWENDINGJI
JIQI YINGYONG JISHU

吴茂英 主编



化学工业出版社

PVC 热稳定剂 及其应用技术

PVC REWENDINGJI
JIQI YINGYONG JISHU

吴茂英 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统、简明地阐述了 PVC 热降解与热稳定剂化学原理和热稳定剂应用性能测试评价方法,并在此基础上全面翔实地介绍了当前市场上可供选用的重要单组分和复合热稳定剂及其特性和应用技术。对于单组分热稳定剂,介绍的内容包括重要品种的中英文名称、化学式与分子量、理化性质与技术指标、毒理与卫生性质、应用特性、一般用法与适用范围、应用示例、应用中应注意的有关事项以及应用中可能碰到的异常问题及其解决办法;对于复合热稳定剂,则以代表性品种为例介绍了各类产品的技术指标、性能特点、推荐应用配方、典型应用配方的性能、应用中应注意的有关事项以及应用中可能碰到的异常问题及其解决办法。为了便于读者在客观真实地了解热稳定剂性能特点的基础上理解掌握其应用技术,书中附有大量应用性能表征结果,其中大多是实测得到的。

本书力求理论原理与方法技术并重阐明热稳定剂及其应用技术,因此,不但可作为 PVC 制品生产企业的生产技术人员和热稳定剂生产企业的技术开发及服务人员的技术工具书,同时也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

PVC 热稳定剂及其应用技术/吴茂英主编. —北京:
化学工业出版社, 2010. 11
ISBN 978-7-122-09508-4

I. P… II. 吴… III. 聚氯乙烯-热稳定剂
IV. TQ314. 24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 180776 号

责任编辑: 徐雅妮
责任校对: 吴 静

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 15 1/4 字数 411 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

序 言

历经两年多时间，倾注了所有参与者及参与单位的心血和努力，几易其稿，本书终于完成了！当定稿会议结束、参与者的掌声响起时，我突然感悟到时空的巧合：最初决定编写本书的地点是杭州，在杭州的铁道大厦，在列车徐徐进站和出站的地方，而定稿工作会议也不经意间安排在杭州，在有着 5000 年传承的良渚文化村召开。这中间是否有某种联系和启示，不得而知，但从近年来我国 PVC 工业的发展来看，PVC 工业将如“高铁时代”的列车，继续高速向前，也将像良渚文化一样传承和发展下去。

编写本书的想法是在 2007 年热稳定剂分会理事会上萌发的。在这次会议上，与会者们一致认识到，虽然国内热稳定剂行业在 PVC 工业高速增长的带动下也已获得长足发展（年产销量已从 1995 年的不足 5 万吨增长到 2006 年的 30 万吨），但要使本行业保持健康持续发展，还需业界协调解决不少问题。就技术层面而言，产品品质总体偏低显然是亟待解决的，然而，提升应用技术水平以使已有产品物尽其用也同样迫切。目前产品不能被合理使用而给热稳定剂供应商和用户带来不必要的麻烦甚至造成不必要的损失在国内并非偶见，产品品质其实不差但却屡遭投诉也是不少热稳定剂企业经常遭遇的窘境。这显然是由于用户不充分了解产品的性能特点和正确使用方法而供方又未能提供有效的售后技术指导的结果。但是，情况为什么会这样呢？与会者们经讨论注意到，原因虽然是多方面的，但缺乏一本与行业发展相适应的系统翔实介绍热稳定剂及其应用的技术指导书，应该是最重要的原因之一。为此，我们开始着手组织本书的编写。

本书作为专门介绍热稳定剂的专著，其出版应该说是拾遗补缺了。与此同时，本书还有如下特点：①编写具体品种和产品性能与应用的作者均为长期从事该品种热稳定剂生产的企业技术人员，他们在技术服务中积累了丰富的实际经验，反映在书中的经验总结将有助于读者解决遇到的实际问题；②汇集了国内近年热稳定剂行业最新技术成果，特别是新品种的特点和复合化的趋势；③书中附有大量应用性能表征结果，而其中大多是实测得到，这非常有助于读者客观真实地了解热稳定剂的性能特点并理解掌握其应用技术；④产学研的编写队伍，撰写和审校结合的组织模式，使本书从实际到理论占据有最详细的相关信息、最紧密的理论与实际相结合。总之，本书体现了“新颖、实用、全面，理论联系实际”的特色。我相信，本书的出版将对热稳定剂企业做好技术服务和 PVC 制品企业用好热稳定剂大有裨益，同时，还会对扭转我国热稳定剂产品品质总体偏低的不利局面产生积极的影响。

感谢本书主编广东工业大学吴茂英教授和所有参编作者，同时也感谢各位顾问，特别是中国塑料加工工业协会杨惠娣老师和广东顺德顾地塑胶有限公司王文治老师，当然还有协会秘书处，是他们在近三年里不辞辛苦且卓有成效的工作，确保了这一行业软实力提升工程顺利实施并竣工。

中国塑料加工工业协会塑料助剂专业委员会

热稳定剂分会会长 施珣若

于杭州良渚文化村

2010 年 5 月 19 日

前言

聚氯乙烯(PVC)是产销量仅略低于聚乙烯(PE)的第二大宗通用塑料,而热稳定剂是PVC加工所必不可少的添加剂,也是应用技术最为复杂的塑料助剂。近年来,我国PVC制品产业高速发展,产品的配方、种类和加工方式日益复杂化,而热稳定剂也同日新月异,如何有效、合理使用热稳定剂已不但使PVC制品生产企业、生产技术人员日感棘手,也使热稳定剂生产和销售企业的技术服务人员压力倍增。然而,有关PVC热稳定剂及其应用,目前只见于一些塑料助剂教材、手册或专著的章节,而且内容不是只着重讨论理论原理便是简单介绍品种、性质和用途。显然,这已明显与PVC制品和热稳定剂产业发展需要脱节。本书的编写计划就是在这种背景下提出的,主要目的在于给热稳定剂生产和销售企业的技术服务人员做好技术服务,为PVC制品生产企业生产技术人员用好热稳定剂提供系统实用的指导。显然,为达到这一编写目的,本书理当以介绍当前市场上可供选用的重要热稳定剂的种类及其性能和应用技术为核心内容,但是,为有利于理解掌握这些核心内容,适当的理论和原理阐述当然也是必要的。编成一本“有理论原理支撑的热稳定剂应用技术实用指南”是本书策划者的愿望。非常幸运地,在中国塑料加工工业协会塑料助剂专业委员会热稳定剂分会协调下得以组建成立的产学研合作编写团队使这一愿望的实现成为可能。

本书由中国塑料加工工业协会塑料助剂专业委员会热稳定剂分会组织编写,吴茂英主编并负责全书的统稿和审定。本书共10章,各章的作者如下。

第1章:施珣若(杭州新新塑料助剂科研有限公司)

第2章:吴茂英(广东工业大学轻工化工学院)

第3章:王文治(广东顺德顾地塑胶有限公司技术中心)

第4章:朱文忠(南京金陵化工厂有限责任公司)、谢鹤鹏(温州天盛塑料助剂有限公司)、王志勇(江苏联盟化学有限公司)、徐竟(安徽佳先功能助剂股份有限公司)、史文超(美国道华化学公司)、叶焙(杭州三叶新材料股份有限公司)、邓健能(广州市海珥玛植物油脂有限公司)、吴旅良(江西宏远化工有限公司)、凌秋灵(广东广洋高科技股份有限公司)

第5章:黄艳(南京协和化学有限公司)

第6章:严一丰(深圳市志海实业有限公司)、王志勇(江苏联盟化学有限公司)、施珣若(杭州新新塑料助剂科研有限公司)、吴旅良(江西宏远化工有限公司)

第7章:高尔金(浙江海普顿化工科技有限公司)、刘瑞车(北京正恒化工有限公司)

第8章:林强(温州天盛塑料助剂有限公司)、王兴为(河北精信化工集团有限公司)、吴旅良(江西宏远化工有限公司)、黄艳(南京协和化学有限公司)、金春花(杭州油脂化工有限公司)

第9章：王志勇（江苏联盟化学有限公司）

第10章：高尔金（浙江海普顿化工科技有限公司）

除上述直接参编作者外，本书编委还有李钟宝（中国塑料加工工业协会塑料助剂专业委员会秘书长）、杨惠娣（中国塑料加工工业协会塑料技术协作委员会秘书长）、王克智（山西省化工研究院总工）、龚浏澄（中国塑料加工工业协会塑料助剂专业委员会副理事长）、李杰（北京加成助剂研究所所长）、富宝玉（内蒙古皓海化工有限责任公司总工）、张维学（原北京阿科玛化学有限公司经理）等，他们同样对本书的编写倾注了极大的热情，在此表示由衷的感谢；需要表示感谢的还有中国塑料加工工业协会塑料助剂专业委员会热稳定剂分会刘琴秘书长，本书编写计划能得以顺利实施并完成与她认真而有效的协调工作分不开。

在本书的编写过程中，多方面参考和引用了国内外一些名家著作和文献资料，在此谨向参考书目及文献的所有作者致以深深的谢意。

本书的编写模式是一种新尝试，限于编者的学识和精力，书中不妥和疏漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

吴茂英

2010年7月于广州

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 PVC 工业的发展现状和前景	1
1.1.1 概述	1
1.1.2 PVC 树脂工业的发展现状	1
1.1.3 PVC 制品工业的发展现状	3
1.1.4 PVC 工业的发展前景	6
1.2 热稳定剂工业的发展现状与趋势	7
1.2.1 热稳定剂及其在 PVC 工业中的作用与地位	7
1.2.2 热稳定剂工业的发展历程和现状	8
1.2.3 热稳定剂的发展趋势	9
参考文献	12
第 2 章 PVC 热降解与热稳定剂化学原理	13
2.1 PVC 热降解化学原理	13
2.1.1 现象与特性	13
2.1.2 脱 HCl 降解机理	13
2.1.3 热氧化降解机理	17
2.2 热稳定剂化学原理	17
2.2.1 热稳定剂的概念	17
2.2.2 热稳定剂应具备的基本功能	17
2.2.3 热稳定剂的分类	17
2.2.4 重要单组分热稳定剂及其主要功能和基本特性	18
2.2.5 复合热稳定剂及其基本特性	23
2.2.6 对 β -二酮作用模式和锌基热稳定剂协同作用机理的新认识	25
参考文献	33
第 3 章 热稳定剂的应用性能及其评价	35
3.1 基本概念	35
3.2 术语说明	35
3.3 测试评价方法的共性原理	35
3.4 热稳定性性能及其评价	36
3.4.1 热稳定性性能的概念	36
3.4.2 热稳定性性能的测试评价方法	36
3.5 加工性能及其评价	44

3.5.1 加工性能的概念	44
3.5.2 加工性能的测试评价方法	45
3.6 析出性能及其评价	49
3.6.1 析出性能的概念	49
3.6.2 析出性能的测试评价方法	50
3.7 电学性能及其评价	50
3.7.1 电学性能的概念	50
3.7.2 电学性能的测试评价方法	50
3.8 透明性能及其评价	51
3.8.1 透明性能的概念	51
3.8.2 透明性能的测试评价方法	52
3.9 耐候性能及其评价	52
3.9.1 耐候性能的概念	52
3.9.2 耐候性能的测试评价方法	52
3.10 卫生性能及其评价	55
参考文献	55

第4章 单组分热稳定剂及其应用

57

4.1 金属皂热稳定剂	57
4.1.1 概述	57
4.1.2 固体金属皂	58
4.1.3 液体金属皂	69
4.2 有机热稳定剂	72
4.2.1 β -二酮类化合物	72
4.2.2 亚磷酸酯	76
4.2.3 多元醇化合物	80
4.2.4 环氧化合物	81
4.2.5 其他有机热稳定剂	84
4.3 铅盐热稳定剂	84
4.3.1 概述	84
4.3.2 常用品种	85
4.3.3 如何用好单体铅盐稳定剂	93
4.3.4 单体铅盐稳定剂应用中可能碰到的问题及其解决办法	94
4.3.5 铅盐稳定剂的发展方向	95
4.4 其他无机热稳定剂	96
4.4.1 概述	96
4.4.2 重要品种——水滑石	96
参考文献	97

第5章 复合热稳定剂导论

98

5.1 复合热稳定剂的概念	98
5.2 复合热稳定剂的优点	98

5.3 复合热稳定剂的分类	98
5.4 复合热稳定剂的基本构成	99
5.5 复合热稳定剂设计要领	99
5.6 复合热稳定剂配方示例	101
5.7 复合热稳定剂的发展趋势	101
参考文献	101

第 6 章 锌基复合热稳定剂及其应用 102

6.1 固体锌基热稳定剂	102
6.1.1 固体钙-锌复合热稳定剂	102
6.1.2 固体钡-锌复合热稳定剂	134
6.2 液体锌基复合热稳定剂	136
6.2.1 概述	136
6.2.2 液体钙-锌热稳定剂	136
6.2.3 液体钡-锌热稳定剂	145
6.2.4 其他液体锌基热稳定剂	148
参考文献	148

第 7 章 有机锡热稳定剂及其应用 149

7.1 概述	149
7.1.1 发展进程	149
7.1.2 分类	151
7.1.3 基本应用特性	153
7.2 硫醇有机锡热稳定剂的性能与应用	155
7.2.1 酯基硫醇甲基锡	155
7.2.2 酯基硫醇丁基锡	168
7.2.3 酯基硫醇辛基锡	171
7.2.4 酯基硫醇酯基锡	173
7.2.5 逆酯硫醇有机锡	174
7.3 马来酸(酯)有机锡热稳定剂的性能与应用	176
7.3.1 概述	176
7.3.2 代表性品种及其性能和应用	176
7.4 脂肪酸有机锡热稳定剂及其性能和应用	179
7.4.1 特性与应用	179
7.4.2 代表性品种及其性能	179
7.4.3 毒性与使用防护措施	181
参考文献	181

第 8 章 铅基复合热稳定剂及其应用 182

8.1 概述	182
8.1.1 发展进程	182

8.1.2	基本构成	182
8.1.3	分类	183
8.1.4	优点	185
8.1.5	使用时应注意的一般事项	185
8.2	管材加工用铅基复合热稳定剂	186
8.2.1	基本组成特征	186
8.2.2	代表性品种及其性能	187
8.2.3	应用中应注意的有关事项	192
8.2.4	应用中可能碰到的问题及其解决办法	193
8.3	双壁波纹管加工用铅盐复合稳定剂	194
8.3.1	概述	194
8.3.2	代表性品种及其性能	194
8.3.3	应用中应注意的有关事项	198
8.3.4	应用中可能碰到的问题及其解决办法	198
8.4	型材加工用铅盐复合稳定剂	199
8.4.1	概述	199
8.4.2	代表性品种及其性能	199
8.4.3	应用中应注意的有关事项	204
8.4.4	应用中可能碰到的问题及其解决办法	205
8.5	管件加工用铅盐复合稳定剂	205
8.5.1	概述	205
8.5.2	代表性品种及其性能	206
8.5.3	应用中应注意的有关事项	211
8.5.4	应用中可能碰到的问题及其解决办法	211
8.6	板材加工用铅盐复合热稳定剂	212
8.6.1	概述	212
8.6.2	代表性品种及其性能	212
8.6.3	应用中应注意的有关事项	215
8.6.4	应用中可能碰到的问题及其解决办法	215
8.7	电线电缆料加工用铅盐复合稳定剂	216
8.7.1	概述	216
8.7.2	代表性品种及其性能	216
8.7.3	应用中应注意的有关事项	218
8.7.4	应用中可能碰到的问题及其解决办法	218
8.8	复合铅热稳定剂的发展趋势	218
	参考文献	220

第9章 镉基复合热稳定剂及其应用 221

9.1	概述	221
9.1.1	发展进程	221
9.1.2	分类	221
9.2	固体钡-镉（-锌）复合热稳定剂	222
9.2.1	组成特征	222

9.2.2 应用特性	222
9.2.3 推荐应用配方	222
9.3 液体钡-镉(-锌)复合热稳定剂	223
9.3.1 组成特征	223
9.3.2 应用特性	223
9.3.3 一般用法及适应范围	225
9.3.4 推荐应用配方	225
9.3.5 应用中应注意的有关事项	225
9.3.6 应用中可能碰到的问题及解决办法	225
参考文献	226
第 10 章 铈系热稳定剂及其应用	227
10.1 概述	227
10.1.1 发展进程	227
10.1.2 分类	227
10.1.3 基本应用特性	229
10.2 代表性铈系热稳定剂的性能与应用	229
参考文献	233
附录 重要热稳定剂品种的代表性牌号与生产商索引	234

第1章 绪论

1.1 PVC工业的发展现状和前景

1.1.1 概述

聚氯乙烯 [poly (vinyl chloride), PVC] 是由氯乙烯单体经自由基聚合反应生成的热塑性线形聚合物, 分子式为 $-(CH_2-CHCl)_n-$, 是世界上最早实现工业化生产的塑料品种之一。聚氯乙烯首次文献记录出现在 1872 年, 德国的 E. Baumann 发现盛有低黏度液体氯乙烯的玻璃封管暴露在阳光下会析出白色粉末, 该粉末在 130°C 以上熔融并同时降解; 1912 年德国格金海电化厂的 Fritz Klatte 开发了由乙炔和氢氯酸合成氯乙烯的可工业化工艺路线, 并在 1915 年发现有机过氧化物可引发氯乙烯聚合; 1935~1936 年德国法本 (I. G. Farben) 公司首先实现了 PVC 的乳液法工业化生产; 1940 年美国化学家 Waldo Semon 开发成功悬浮法 PVC, 制成了软质 PVC 浴帘, 并在其所在的 B. F. Goodrich 公司实现了工业化; 20 世纪 50 年代, 法国 Saint Gobain 公司发明了本体法 PVC。

PVC 工业品为白色或浅黄色粉末, 相对密度 1.36, 氯含量 56%~58%。PVC 具有耐酸碱、耐磨性、电绝缘性好以及难燃、自熄等优点。但 PVC 的热稳定性差, 加热至 140°C 即会分解释放氯化氢, 而通常加工温度要在 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 以上, 因此, 进行成型加工时, 必须加入热稳定剂。PVC 软化温度低, 使用温度限在 80°C 以下。低相对分子质量的 PVC 易溶于酮类、酯类和氯代烃类等溶剂, 高相对分子质量品种则难溶于上述溶剂。

工业上, 用于合成 PVC 树脂的氯乙烯单体可以通过石油或煤两条不同原料路线生产, 所得的氯乙烯进而可采用本体聚合、乳液聚合和悬浮聚合法制得 PVC, 但一般多用悬浮法制得粉末状树脂, 约占 PVC 总产量的 80%, 其次用乳液法制得糊状树脂。

PVC 树脂的质量以粒度和粒度分布、相对分子质量和相对分子质量分布、表观密度、孔隙度、鱼眼、热稳定性、色泽、杂质含量及粉末自由流动性等来表征。

PVC 生产工艺成熟、成本低、较易加工成型, 可用注塑、挤塑、中空成型、压延成型、压塑、旋转成型、蘸塑等加工方法制成 PVC 制品。

1.1.2 PVC 树脂工业的发展现状

PVC 是世界五大通用塑料之一, 在全球范围内, PVC 树脂的需求量列于聚乙烯、聚丙烯之后居第 3 位; 而在中国其消费量已经升至第 1 位。

近年, 世界石油涨价, 给中国乙炔法 PVC 创造了发展空间。一些原来从事 PVC 制品加工的企业向上游拓展, 而一些 PVC 树脂生产企业, 在拓展树脂产能的同时, 也大力向下游扩展, 消化自身的上游产能。结果, 中国 PVC 树脂产能, 特别是乙炔法 PVC 产能在短期内得到了极大的扩张。2005 年我国 PVC 树脂总产能约为 8772kt/a, 已经超过美国, 居世界第

1 位; 2008 年产能跃升到 15810kt/a, 继续稳居世界第 1 位。

中国经济的发展, 特别是城市化和房地产业的发展, 使 PVC 建筑材料在中国获得极大的发展机遇, 其需求量大幅度增长; 另外, 交通运输、通信等领域对聚氯乙烯树脂的需求也呈高速增长态势。中国 PVC 树脂工业仍有较大的发展空间^[1]。

1.1.2.1 中国 PVC 树脂产、消现状

表 1.1 所示为近年中国 PVC 产能、产量和消费量。由表 1.1 可知, 2000 年后, PVC 产能和产量大幅增长, 2000~2007 年 8 年间产能的平均增长率高达 21.62%, 而产量的平均增长率更高达 22.32%。

表 1.1 近年中国 PVC 产能、产量和消费量^[2~6]

年份 项目	1985	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
产能/kt	670	1394	1800	2800	3400	4167	5197	6562	8772	10585	12720	15810
增长率/%	—	—	—	3.44	21.43	22.56	24.72	26.27	33.68	20.67	20.17	9.18
产量/kt	508	785	1374	2397	2877	3389	4243	5088	6682	8238	9717	8820
增长率/%	—	—	—	25.69	20.03	17.80	25.20	19.92	31.33	23.29	15.32	-9.26
产/能比/%	75.82	56.31	76.33	85.61	84.62	81.33	81.64	77.54	76.17	77.83	76.39	55.79
消费量/kt	—	—	1936	4529	5286	5766	6490	7100	7918	9193	10271	9993.68
增减/%	—	—	—	24.92	32.15	9.08	12.56	9.40	11.52	16.10	11.73	—
产/消比/%	—	—	70.87	52.92	54.43	58.78	61.74	70.87	81.99	89.62	94.61	—

2003~2006 年, 世界 PVC 树脂产能平均增长 5.8%, 2006 年比 2003 年约增长 6000kt^[7]。而同期中国 PVC 树脂产能平均增长 26.34%, 高出世界平均水平 20 多个百分点; 2003~2006 年中国产能扩大达到 5388kt/a, 占世界总产能增长的近 90%。

表 1.2 所示为 2006 年世界主要地区 PVC 产能分布。2005 年中国 PVC 产能已经居世界第 1 位。根据表 1.2, 2006 年中国 PVC 产能已经占全球总产能的 26.80%, 高出第 2 位北美地区 6 个百分点; 2007 年中国 PVC 产能更高达 12720kt, 预计占世界比例将进一步提高。

表 1.2 2006 年世界 PVC 产能分布^[7]

地区 项目	全球	北美	西欧	中欧	亚洲(除中国)	中国	其他
产能/kt	39500	8200	6800	2000	9000	10585	2900
比例/%	100.00	20.76	17.22	5.06	22.78	26.80	7.40

由表 1.1 可见, 2000~2008 年 9 年间中国 PVC 树脂产量平均增长率虽高于产能平均增长 0.70 个百分点, 但实际产量/产能比, 即开工率呈下降趋势。进入 2008 年后, 由于受全球金融危机的影响, 国内 PVC 消费也呈下降趋势, 开工率仅为 55.79%, 为历来最低。

2005 年, 美国 PVC 总产能为 8633kt/a^[4] (据参考文献 [7], 为 8300kt/a), 总产量为 7894kt/a, 装置开工率为 91.44%。由此可见, 相比之下, 国内生产装置的利用率偏低。

根据表 1.1, 2000~2007 年 8 年间的平均表观消费量增长为 15.93%, 低于平均生产量增长 6.39 个百分点。为此, 近年自给率不断增长, 2007 年已经达到 94.61%; 若考虑到 2007 年 PVC 出口量达到 752kt, 则中国 PVC 树脂已经基本可以达到自给。

自 2005 年起, 产能已经超过了表观消费量, 加上消费量增长速率低于产量和产能平均增长, 表明下游加工行业的增速不及上游树脂生产的增速, 存在树脂产能过剩的可能。上下游的平衡应该被引起注意。

据参考文献 [7], 世界 PVC 需求的 45% 来自经济增长率达到 12% 的中国; 北美和西欧的贡献均为 6%; 中欧、东欧、中东和非洲各为 10%; 东北亚地区基本没有增长。

1.1.2.2 国外 PVC 树脂工业概况

在全球树脂品种中, PVC 居于第 3 位。表 1.3 所示为近年日本、德国和美国 PVC 生产概况。

表 1.3 日本、德国和美国 PVC 生产概况^[7~9]

年份		1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
项目											
日本	产量/kt	2626	2457	2460	2410	2195	2225	2164	2153	2151	2146
	增长率/%	4.58	-6.44	0.12	-2.03	-8.92	1.37	-2.74	-0.51	-0.09	-0.23
	结构比	17.06	17.45	16.89	16.35	15.81	16.35	15.88	15.29	15.21	15.27
德国	产量/kt	—	1310	1685	1600	1750	1900	1900	(1930)	1980	—
	增长率/%	—	—	28.63	-5.04	9.38	8.57	0	1.58	2.59	—
	结构比	—	10.19	11.39	10.32	11.08	11.52	11.31	11.03	11.00	—
美国	产量/kt	5849	6580	6763	6550	6467	6939	6666	(7066)	7894	(8242)
	增长率/%	6.17	12.50	2.78	4.10	1.27	7.30	-3.93	(6.00)	11.72	(4.41)
	结构比	13.89	15.18	14.92	14.95	15.50	14.23	13.74	13.52	15.82	—

从结构比,即占国内树脂总产量比看,中国的 PVC 占比例远高于日本、德国和美国;以 2005 年为例,中国 PVC 树脂生产量占国内树脂总产量的比例为 31.20%,而日本、德国和美国分别为 15.21%、11.00%和 15.82%;中国是日本和美国的近 2 倍、德国的近 3 倍。

1.1.3 PVC 制品工业的发展现状

PVC 制品可根据是否添加增塑剂及添加量的不同,分为硬质、半硬质和软质制品。软质 PVC 可用做电线电缆包覆和其他绝缘材料以及薄膜等,还可用于制人造革、鞋底、泡沫塑料和软管等;硬质 PVC (PVC-U) 可用做建材(如板材、管道、门窗异型材、贮槽、吸收塔等),包装制品(如瓶、盒、泡罩包装、医药包装等);此外,还有许多有待开发的应用领域。

1.1.3.1 PVC 异型材

PVC 异型材是 PVC 的一个重要应用领域。PVC 塑料门窗节能、节材、耐气候性及防腐性好,符合环保要求,降低能量损耗。由于 PVC 异型材本身热导率小和异型材门窗的多腔室结构,它的保温保冷性能优异,如在建筑采暖领域,采用塑料门窗比采用普通钢门窗能耗可节省 17%左右。为此, PVC 异型材门窗在建筑节能和减少二氧化碳排放方面获得了越来越多的认可。

PVC 异型材在欧洲,尤其是德国,应用较早,也较为普遍。西欧各国 PVC 消费量的 30%~60%用于门窗异型材。

日本为了削减二氧化碳排放量,正提倡使用绝热效果好的 PVC 窗框;对现有旧房也提倡用 PVC 窗框改建,从而促进了 PVC 异型材的增长。

日本独栋住宅和公寓加在一起约有 4700 万户,如果全部采用 PVC 材料改建,每年可减排二氧化碳约 35000kt,效果非常明显,受到相关政府部门的关注。2006 年开始,计划大幅增加通过 NEDO(新能源·产业技术综合开发机构)的助成制度或预算^[10]。

综上所述,在当前全球防止气候变暖的环境问题日益引起各国政要关注之时,异型材门窗的应用将有新的应用潜力。

建筑是我国耗能的三大领域之一。建筑能耗占我国总能耗的约 1/4,其中外墙保温、屋顶隔热、门窗散热占房屋能源浪费的 50%,为此,冬季北方采暖、南方夏季制冷的建筑中,

能源浪费很大。在建筑保温性能上我国门窗能耗是发达国家的 2.2 倍,外墙能耗是发达国家的 4 倍。目前国家要求外墙热导率从 $0.8 \sim 1.16 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 降至 $0.45 \sim 0.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,窗从 $3.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 降至 $2.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,节能型住宅耗标煤由 $25.2 \text{ kg}/\text{m}^2$ 降至 $8.82 \text{ kg}/\text{m}^2$ 。这正是中国 PVC 建筑材料发挥特长的好机遇。

1990 年前,中国塑钢门窗占建筑门窗的比例不足 1%,据轻工口统计,1990 年异型材的实际产量仅为 13kt (另有统计为 50kt);1993 年塑钢门窗占建筑门窗的比例也仅占 3%,但是 1996 年的比例已达到 5%~6%,1999 年更达到 15%;据中国建筑金属结构协会塑料门窗委员会估算,2001 年,全国塑料门窗异型材行业生产能力已经超过 1600kt,型材产量接近 1000kt,全国塑料门窗行业完成门窗产量 1 亿平方米,进入产业化发展新阶段。2005 年,中国塑料异型材有生产企业 350 家,生产线 4300 条,总能力 3550kt/a,生产量 1800kt/a。2007 年中国塑钢门窗在建筑门窗中的市场占有率达到 55%,异型材生产能力达到 4000kt/a,生产量达 2300kt/a。2008 年,由于受国际金融危机、国际国内应用市场萎缩、出口退税率降低、行业内的无序竞争激烈以及房地产市场新建宅总量的萎缩等多方面因素的影响,国内塑料异型材制品实际产量与预计产量相比缩减了约 50 万吨。表 1.4 所示为历年中国异型材产能产量。

表 1.4 中国异型材产能、产量增长情况^[6]

项目 \ 年份	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
产能/kt	80	220	1000	1600	2000	2800	3200	3500	3600	4000
产能增长率/%	—	10.00	66.67	60.00	25.00	40.00	14.29	9.38	2.86	11.11
产量/kt	50	150	600	1000	1200	1400	1500	1800	2000	2300
产量增长率/%	—	25.00	71.43	66.67	20.00	16.67	7.14	20.00	11.11	15.00

1.1.3.2 PVC 管材

塑料管材是 PVC 的另一个主要应用领域。塑料管材材料包括 PVC、PE、PP、PB、ABS、PA 和不饱和聚酯增强塑料等,其中,PVC-U 为占第 1 位的材料。2003 年全球范围塑料管材用量 2500kt,其中,PVC 管材用量约占 62%。

中国塑料管材生产厂家多达数千家,生产能力已经达到 4500kt,产量超过万吨的企业就有 100 家左右。表 1.5 为 2007 年塑料管材中不同材料的结构比例,可见 PVC 管材产量占塑料管材总产量的比例达到约 60%。

表 1.5 2007 年中国塑料管材原料结构^[11]

项目 \ 原料	PVC	PE	PP	其他
产量/kt	1320	700	240	110
所占比例/%	60	27	10	3

近年中国塑料管道行业的高速发展主要得益于需求的增长,市政及建筑给、排水管道为塑料管道的主要应用领域,农用(饮用水、灌排)管道业保持高速增长,市政排污、燃气、供暖、城市非开挖施工、工业、通信、电力、矿山等行业的塑料管道应用比例也进一步增加。目前塑料管道已普及应用到建筑给、排水,建筑供暖,城市中低压燃气输送,农村沼气燃气输送,城镇自来水、市政排水、排污,农村人畜饮水改造,农业灌、排,电力,通信,工业、矿山等许多领域。

2007 年中国塑料管道总量为 3500kt,由表 1.6 可见,给水、排水、农用(供水与灌排主要用途)以及护套管为 PVC 管材的主要应用领域。

表 1.6 2007 年各种塑料管道应用领域分析

应用领域 项目	市政 给水 WOB	建筑 给水 WIB	市政 排水 DOB	建筑 排水 DIB	燃气 用管 GAS	护套管 CDT	农业 用管 AGC	工业 用管 IDT	其他 用途	总计
总量/kt	680	410	340	510	100	450	530	180	300	3500
比例/%	19	12	10	15	3	13	15	5	8	100
PVC/kt	300	100	150	500	—	300	420	80	250	2100
PE/kt	300	90	150	10	100	120	100	50	30	950
PP/kt	30	220	10	—	—	30	10	30	20	350
其他/kt	50	—	30	—	—	—	—	20	—	100

PVC 管材中硬管 (PVC-U) 为绝大部分, 约占 90%, 主要用于给水、排水和护套等用途。PVC-U 管大约 40% 用于各种排水用途, 其中以建筑物内用管占大部分; 30% 左右用于给水领域; 20% 左右用于各种护套管。另有 10% 左右的软管和复合软管, 主要用于输送液体、粉体、气体以及混合物等。

1.1.3.3 PVC 电线电缆

用于电线电缆的绝缘和护套材料有 PVC、PE、交联 PE 和橡胶等, 其中, PVC 具有价格低廉、阻燃性好、易加工、硬度可调范围广、电绝缘性好、耐油、耐化学试剂等优势, 使它长久以来成为电线电缆行业使用数量最多的塑料品种。但是, 20 世纪末以来, 一些发达国家对 PVC 材料以及 PVC 电线电缆中使用的含铅热稳定剂提出了疑问, 有的国家甚至提出了全面禁止使用 PVC 电缆的法令, 从而影响了 PVC 电线电缆行业的发展, 生产有下降的趋势。

世界电线电缆行业比较集中, 至 2006 年, 经过兼并重组等, 世界最大的 3 家电线电缆企业是: 意大利比瑞利电缆 (Pirellacable) 公司, 年销售 40 亿欧元; 日本住友电缆公司, 年销售 30 亿欧元; 法国耐克森公司, 年销售 25 亿欧元; 3 家企业占世界 25% 的市场份额^[12]。

表 1.7 所示为日本 PVC 电线电缆生产量变动和所占比例。由表 1.7 可见, 近年 PVC 电线电缆的比例有所下降。

表 1.7 日本 PVC 电线电缆产量变动

项目	2005	2006	2007
生产量/kt	243	246	237
占 PVC 比例/%	11.47	11.7	11.2

中国电线电缆行业共有企业 6000 家以上, 其中规模企业 2700 家以上; 生产 200 多个品种, 2500 多个型号规格^[12]。2006 年, 中国电线电缆总销售量达到 2200 亿元, 成为中国仅次于汽车行业的第二大行业; 生产量按价值计, 仅次于美国, 居世界第二; 产品品种满足率已高达 95% 以上, 国内市场满足率已高达 90% 以上。2007 年, 国内 PVC 电线电缆产量约 700kt。

表 1.8 为近年中国电线电缆进出口量 (包括各种材料) 一览。由表 1.8 可见, 中国电线电缆进出口量较大。

值得注意的是, 尽管无卤 PE 电线电缆取代 PVC 材料的呼声越来越高, 但由于 PVC 的综合性能较好, 在短期内取代可能性不大, 要完全禁止 PVC 的使用更是不现实的。开发新型不含卤素和无铅化的环保型电线电缆虽是发展方向, 但是尚有不少技术问题有待解决。

表 1.8 中国电线电缆的进出口量^[13]

年份		1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
项目										
出口	出口量/kt	199	534	545	690	848	1077	1234	1409	1617
	增长率/%	21.8	21.9	2.0	26.7	22.9	27.0	14.6	14.2	14.8
	金额/千美元	511319	1616036	1653232	2086083	2663293	3700671	4839206	7242726	10024089
	增长率/%	40.8	28.4	2.3	26.2	27.7	39.0	30.8	49.7	38.4
进口	进口量/kt	209	319	283	316	312	355	354	361	355
	增长率/%	6.6	13.2	-11.2	11.9	-1.1	13.6	-0.1	1.9	-1.5
	金额/千美元	785283	1344277	1386449	1612734	1828104	2374098	2753825	3465768	4047446
	增长率/%	20.2	22.2	3.1	16.3	13.4	29.9	16.0	25.9	16.8

1.1.3.4 其他 PVC 软制品

如前所述, PVC 塑料制品基本上分为硬质制品和软质制品两类。尽管电线、电缆属于软质制品的范畴,但由于电线、电缆品种的特殊性,人们习惯上还是把电线、电缆品种单列。因此,按惯例本节介绍的软质 PVC 制品尽管也是指 PVC 电线、电缆外的品种,但应注意,在 PVC 树脂的消费数据中还是包含了电线、电缆品种的。

目前,全球 PVC 消费以硬质制品为主,硬质制品已占 PVC 树脂总消费量的 59.83%,软质制品和其他占 40.17%。国内 2008 年统计数据显示,硬质制品的比例已接近全球平均水平,软质制品消费 PVC 树脂约为 3800kt。尽管软质制品的总量小于硬质制品,但其中薄膜由于用途广泛、出口量大,制造、使用历史久远,所以薄膜品种所占比例为 15% 以上,位列第一,高于占 12.4% 比例的管材品种。但到目前为止,薄膜品种中除儿童玩具膜有国标规定不得使用含镉、含铅助剂外(指标同 RoHS 指令),其中最大品种灯箱广告膜和农用大棚膜至今仍大量使用含镉、含铅热稳定剂。这两类产品,灯箱广告膜大量出口,而农用大棚膜关系到食品安全,笔者在此呼吁,希望能得到生产商和用户的高度关注。

1.1.4 PVC 工业的发展前景

我国 PVC 树脂工业在全球范围内已取得产能、产量和消费量三个第一,但从人均消费量来看,在中国还有较大的发展空间。PVC 人均消费量,发达国家约为 15~20kg/(年·人),而我国仅为 6kg/(年·人)左右。据预测,未来十年或许更长时间全球 PVC 需求量将以每年 4.1% 比率增长,而中国将成为 PVC 主要消费国,其表观消费量增速将达到 10%~15%。

PVC 工业的发展曾因其可能对环境与健康有严重危害而受到影响。但是,近年来的大量调查研究表明,PVC 对环境与健康的危害,如二噁英、酸雨、重金属及 DOP 环境荷尔蒙危害,并没有像曾经指出的那么严重,而更客观的情况可能是,PVC 实际上比其他替代物对环境与健康更无害。

苏格兰爱丁堡地球生态协会已指出,大气层中仅 3% 的氯化氢是由现代焚烧炉焚烧 PVC 废弃物形成的,由它所形成的酸雨占总酸雨量的不到 0.2%。实际上,大气层中 93% 的氯化氢是由煤炭燃烧产生的,而且,形成酸雨的主要物质其实是由传统的燃料燃烧(如汽车尾气、燃煤尾气等)产生二氧化硫和二氧化氮而不是氯化氢。美国纽约政府能源和发展局通过焚烧实验后发现,城市固体垃圾中 PVC 废弃物含量与二噁英的形成其实没有必然的联系。

欧洲乙烯制品委员会的实验研究证明,废弃 PVC 制品不容易分解,即便有一定数量的增塑剂和稳定剂能释放到土壤中,但其释放量极有限,对环境不会造成危害。研究结果还证明,在土壤中发现的氯乙烯不是由 PVC 分解产生的。因此,难分解的废弃 PVC 制品完全可以和其他固体垃圾一起进行掩埋处理而无害于环境。