

CPVC 热稳定剂研究现状与展望

陈明光^{1,2}, 葛瑞祥², 曹鸿璋², 于晓丽², 芦婷婷², 曹露雅², 吴 豪², 罗果萍¹

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘 要:通过对 PVC 及 CPVC 的结构进行比较,从结构特点上分析了 CPVC 不稳定的原因,并从铅盐类、有机锡类、金属皂类、稀土类及有机辅助类热稳定剂几个方面介绍了目前 CPVC 常用热稳定剂的种类、稳定机理及研究现状;同时对 CPVC 热稳定剂的发展方向和前景进行了展望,指出稀土作为我国特色资源,开发稀土复合热稳定剂具有非常广泛的发展潜能。

关键词:氯化聚氯乙烯;稳定机理;热稳定剂;稀土

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2020)06-0108-09

氯化聚氯乙烯 (CPVC) 通常是由聚氯乙烯 (PVC) 经氯化反应后得到的一种新型高分子材料。目前我国生产的 CPVC 含氯质量分数一般为 65% 左右,通常不超过 68%,含氯质量分数比 PVC 高 5%~12%。由于 CPVC 的含氯量比 PVC 高,CPVC 的耐老化性、耐腐蚀性、耐高温性等均比 PVC 有所提升^[1]。这种良好的综合性能,使得 CPVC 树脂在建材、涂料、橡胶、阻燃和绝缘材料、人造纤维、纺织包装等方面得到广泛应用。尤其是在 CPVC 工业管材中的应用优势巨大,其维卡软化点比 PVC 高 25℃ 左右,最高使用温度可达 110℃,耐酸碱腐蚀性能优良,广泛应用于各种不同规格的冷热水管道及化学品运输管道,在国内外的市场潜力巨大^[2~4]。

1 CPVC 的结构特点及不稳定性分析

PVC 的结构单元主要以 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 为主,而 CPVC 是 PVC 与 Cl_2 在引发剂的作用下经氯化取代反应生成的,在反应过程中,氯原子首先取代 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 中亚甲基碳上的氢原子,生成均二氯节 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$,随着反应的继续进行,当 CPVC 中 Cl 的质量分数超过 63% 时,一部分氯原子会取代 PVC 中 $-\text{CHCl}-$ 链节上的氢原子,生成偏二氯节 $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$,另外一小部分氯原子会进一步取代 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 中的氢原子,生成 $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ 。因此,CPVC 一般包括三种结构单元,即 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 和 $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$,其氯含量一般由通氯量和生产工艺决定^[5~7]。

收稿日期:2018-11-23

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(2018MS02008)

作者简介:陈明光(1987-),男,内蒙古包头人,工程师,主要从事稀土助剂方面的研究工作,E-mail:chenmg111@126.com;通讯作者:

罗果萍,教授,E-mail:luoguoping@126.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20200614

CPVC 的加工热稳定性能远远不如 PVC,这主要包括三个方面的原因:第一,与 PVC 相似,CPVC 分子链中存在着多种结构缺陷,通过核磁共振可以发现,不稳定结构主要有碳碳不饱和双键及不稳定氯结构。尤其是末端双键和叔碳原子,极易诱发 CPVC 降解,脱去 HCl 而变色^[8];其次,CPVC 是由 PVC 与氯气经氯化反应而成,在反应过程中,生产的游离 HCl 未能充分排出,吸附在 CPVC 树脂中,在 CPVC 加工过程中,游离的 HCl 会进一步催化加速 CPVC 的分解^[9];另外,由于 CPVC 的氯含量高于 PVC,其不稳定结构也相对较多,在动态加工过程中,分解释放的 HCl 也相对较多。这些因素共同导致了 CPVC 的加工热稳定性能更差^[10]。

目前,我国生产的 CPVC 树脂与国外进口优质树脂比较,加工性能及热稳定性能还存在着一定的差距,从两者的微观结构比较可以发现,国外 CPVC 树脂皮膜较薄,内部结构呈多孔松散结构,而我国 CPVC 树脂大多皮膜过厚,内部结构紧实^[11,12]。因此,从 CPVC 的生产工艺来说,也是影响 CPVC 稳定性的一个重要原因。

2 CPVC 热稳定剂的种类及稳定机理

由于 CPVC 的热稳定性能远远不如 PVC,为了防止 CPVC 在加工过程中受热分解,所以需要加入更多的热稳定剂。与 PVC 热稳定剂类似,CPVC 热稳定剂主要包括铅盐类热稳定剂、金属皂类热稳定剂、有机锡/锑类热稳定剂、稀土类热稳定剂以及辅助类热稳定剂等^[13]。

通过红外光谱及热重分析等方法,分析 CPVC 降解的过程,可以大致归纳为:由于 CPVC 在合成前期存在着包括端基、残链及不饱和双键等自身的结构缺陷,CPVC 在加工受热过程中,这些不稳定的结构缺陷首先会被引发产生自由基,进而产生 HCl,一方面使得 CPVC 受热分解,另一方面,产生的 HCl 会进一步促进 CPVC 继续分解,使得分子链断裂,并产生更多的不饱和双键和不稳定基团,最终导致 CPVC 彻底发黄变色,分子链交联断裂^[14,15]。

根据 CPVC 的降解过程并综合分析 CPVC 各类热稳定剂的作用机理可以归纳为以下几个方面:(1)在 CPVC 降解反应初期,吸收 CPVC 降解过程中产生的 HCl,铅盐类热稳定剂的作用机理主要就是吸收反应初期产生的氯化氢^[16];(2)将 CPVC 分子链中不稳定的氯原子进行置换反应,稳定分子链结构,如金属皂类、有机锡/锑类、稀土类等热稳定剂的作用机理^[17];(3)捕捉反应过程中产生的自由基与不饱和双键进行加成反应,防止 CPVC 分子链发生自动氧化而断裂,如有机锡热稳定剂及有机亚磷酸酯类、环氧类等辅助热稳定剂等^[18]。

3 CPVC 热稳定剂的研究现状

3.1 铅盐类热稳定剂

我国从二十世纪六十年代开始大量研究稳定剂以来,铅盐类热稳定剂由于工艺简单、价格低廉及稳定性能优良等优点,一直在稳定剂市场上占主导地位。从成分上来说,铅盐类稳定剂可以分为三类:(1)含铅的金属氧化物,如二碱式亚磷酸铅、三碱式硫酸铅;(2)含长碳链、具有润滑作用的铅盐化合物,如正硬脂酸铅、二盐基硬脂酸铅等;(3)复合含铅热稳定剂,如二盐、三盐铅盐复合热稳定剂、有机铅盐类热稳定剂等^[19,20]。无论是哪种铅盐稳定剂,结构中一般都含有碱性的氧化铅或氢氧化铅,其可以吸收大量的氯化氢,反应产生的氯化铅对 CPVC 也没有副作用。因此,铅盐类稳定剂热稳定性能优良^[21]。

常州大学的章扬等^[22]通过刚果红实验(200℃),研究了二盐基性硫酸铅、三盐基性硫酸铅对 CPVC 的热稳定作用,研究结果表明,铅盐类热稳定剂稳定性能优良,并随着铅盐稳定剂量的增加,稳定时间明显提高。广州合成材料研究院的马玫等^[23]对比了无机铅盐类稳定剂和有机铅盐类稳定剂的稳定性能,研究结果表明,有机铅盐与无机铅盐的稳定性相当,但更易塑化,加入适量的抗氧化剂及亚磷酸酯,会与铅盐稳定剂产生协同作用,可提高产品的稳定化时间,并改善其加工性能。北京工商大学的柯伟席

等^[24]研究了复合铅盐热稳定剂体系、三盐/二盐和有锡稳定剂对 CPVC 稳定性能和加工性能的影响,结果表明,相同条件下,加入带有润滑作用的复合铅盐热稳定剂稳定时间和加工性能最好。

但是,铅盐类稳定剂也存在着一些致命缺点,如产品毒性大,在加工和使用过程中容易在人体积累,造成铅中毒,制品透明性差,初期着色现象严重等。近几年,虽然还在大量使用铅盐类稳定剂,同时针对铅盐稳定剂粉尘污染的问题,开发了系列无尘铅复合热稳定剂^[25],但随着我国环保条例的出台以及欧盟对铅盐类稳定剂的严格限定,铅盐类稳定剂已逐步被限制使用。未来,铅盐类稳定剂也会因为毒性等问题,最终退出历史舞台^[26]。

3.2 金属皂类热稳定剂

金属皂一般指的是包括锌(Zn)、钙(Ca)、钡(Ba)、镉(Cd)、铝(Al)、镁(Mg)的高级脂肪酸盐,其中脂肪酸主要由硬脂酸、月桂酸、环烷烷、异辛酸、蓖麻油酸等组成^[27]。作为 CPVC 用金属皂类热稳定剂主要指的是前四种的高级脂肪酸盐。从组成上来说,金属皂类热稳定剂可分为单组分的热稳定剂和多组分复配的热稳定剂。由于单组分热稳定剂的热稳定作用有限,很少在 CPVC 中单独使用,大多是使用多组分复配的热稳定剂^[28]。这是因为多组分复配的热稳定剂综合使用性能平衡,性价比较高,主要包括 Ca-Zn 类热稳定剂、Ba-Zn 类热稳定剂、Ba-Cd 类热稳定剂^[29,30]。

Ca-Zn 类复合热稳定剂主要由钙和锌的脂肪酸盐(以硬脂酸盐居多)为基础组成,并辅以其辅助稳定剂、内外润滑剂以及填料复合而成。通常认为,锌基脂肪酸盐具有良好的初期稳定作用,钙基脂肪酸盐后期稳定作用明显。但是锌离子会与 CPVC 分解产生的氯化氢反应生成 $ZnCl_2$ 会催化 CPVC 的降解,即所谓“锌烧现象”的发生,因此在配方设计中都避免过量加入^[31]。毛季红^[32]以钙锌稳定剂为基础组成,并加入了亚磷酸酯,设计了一款 CPVC 专用的钙锌热稳定剂(CZ2390T),有效地提升了 CPVC 的热稳定性能。四川大学的廖鑫等^[33]

系统研究了季戊四醇协同硬脂酸钙/硬脂酸锌复合热稳定剂对 CPVC 的稳定作用,通过电喷雾离子化质谱分析等手段,从理论上证实了季戊四醇对硬脂酸钙/硬脂酸锌复合热稳定剂在 CPVC 中的协同作用。

Ba-Zn 类复合热稳定剂一般用钡和锌的脂肪酸盐,辅以其其他助剂复合而成。钡的脂肪酸盐一般以硬脂酸钡或苯甲酸钡为主,通常认为,硬脂酸盐的润滑性较好,苯甲酸盐的稳定性能较好^[34]。一般情况下,钡锌类复合热稳定剂具有良好长期稳定性,同时兼具润滑作用,是较为理想的 CPVC 用复合热稳定剂。但是由于钡属于重金属^[35],故不能用于进水管和医用制品的生产。

Ba-Cd 类复合热稳定剂一般以钡和镉的羧酸盐为基础组成,配以各种有机助剂复合而成。一般而言,钡镉类复合稳定剂的长效热稳定性能较好,但是存在初期着色的现象,因此通常加入初期稳定性较好的硬脂酸锌,制成了 Ba-Cd-Zn 复合热稳定剂^[36]。此款稳定剂具有综合的稳定性能,且润滑性较好。但是,由于镉具有很强的毒性,在美国、欧洲、日本等发达国家,镉类稳定剂已禁止使用^[37];在我国由于受到技术水平的制约,目前钡镉类复合稳定剂,尤其是液体的钡镉类复合稳定剂^[36]仍在大量使用,但随着人们环保意识的增强,许多下游制品企业也逐步在寻找低毒的钡锌类热稳定剂,相信在不久的将来,镉类复合稳定剂终将被淘汰出局。

综合来看,金属皂类热稳定剂^[30]均具有一定的透明性,且润滑性较好,比较容易在 CPVC 中分散,钡镉类热稳定剂稳定性能较好,但有较强的毒性且不耐硫化污染,钙锌类热稳定剂虽然属于环保型热稳定剂,但是长期稳定性能有限,不能完全满足 CPVC 的生产需求。

3.3 有机锡/锑热稳定剂

从二十世纪三十年代,美国联合碳化学公司^[38]就发现了有机锡化合物的热稳定作用,直到现在,有机锡类热稳定剂一直都是 CPVC 制品中最常用的热稳定剂。归根结底主要是由于有机锡类热稳定

剂具有特别突出的热稳定作用、可以生产高透明制品以及与 CPVC 良好的相容性等优点^[39], 目前为止, 还没有其他的稳定剂可以与其相媲美。根据化学结构上的不同, 有机锡类热稳定剂大致可以分为三类: 硫醇类有机锡、马来酸(酯)类有机锡以及脂肪酸有机锡。

硫醇类有机锡中应用最广泛的当属硫醇甲基锡, 其热稳定效率是其它有机锡不能比拟的, 且制造成本相对较低, 但是自身润滑性稍差, 一般会复配具有润滑作用的亚磷酸酯和环氧大豆油。钟新乐等^[40]使用一种高锡含量的硫醇甲基锡, 通过动静态老化实验, 证实了可用于 CPVC 管材的加工; 常用的马来酸(酯)有机锡^[41]主要包括马来酸二丁基锡及马来酸二正辛基锡等, 该类稳定剂一方面可以吸收 HCl, 另一方面可以进行双键加成反应, 抑制 CPVC 中共轭双键的生产。因此该类稳定剂一般具有良好的耐候性, 但是与硫醇有机锡相比还有一定的差距; 脂肪酸有机锡以月桂酸有机锡为主, 虽然其稳定性能远不如前面两种有机锡热稳定剂, 但本身具有良好的润滑作用和优异的加工作用, 通常与硫醇类有机锡或马来酸(酯)类有机锡配合使用。

虽然有机锡稳定剂热稳定性能突出, 但是由于其价格昂贵, 且在生产过程中有异味, 还是限制了它的使用。为了寻找它的替代品, 从二十世纪八十年代有机锑类热稳定剂开始规模化应用。从组成上来看, 有机锑类热稳定剂主要分为硫醇锑和羧酸锑两类。通常来看, 有机锑类热稳定剂^[42]虽然稳定性较好, 在低含量使用时, 与有机锡稳定剂的稳定性相当, 且价格较低, 远低于有机锡热稳定剂, 但它也存在着一些致命的缺点, 比如: 光稳定性较差, 不适合 CPVC 制品长期户外使用, 润滑性较差, 在 CPVC 加工过程中容易析出等。高勇等^[43]以紫外吸收剂(2,4-二羟基二苯甲酮)为有机配体合成了耐光型的硫醇有机锑热稳定剂, 成功克服了有机锑光稳定性差的缺点。

3.4 稀土类热稳定剂

稀土主要由 15 个镧系元素和与之相近铕、钇

共 17 个元素组成, 由于不同元素的稀土价格差异较大, 通常用于稀土稳定剂的稀土主要以镧、铈、镨、钕的轻稀土为主。从 1971 年, 日本的高田幸人等^[44]首次合成的硬脂酸镧、铈等稀土有机弱酸盐对 PVC 具有热稳定作用以来, 国内外学者陆陆续续报道了许多稀土稳定剂的稳定化作用^[45~47], 结果表明: 稀土元素拥有众多的 f、d 原子轨道, 一方面可以与 CPVC 中不稳定剂的氯原子配位, 有效抑制 PVC 链上不稳定结构的活泼氯脱除反应, 另一方面某些稀土元素的价电子层结构中, 均有 2~3 个氧化态, 属于变价元素, 在变价过程中与 CPVC 中断链自由基、脱氯过程中产生自由基的孤电子结合, 将自由基消灭; 或与不稳定的烯丙基氯发生自由基取代反应; 或与不饱和键产生自由基发生加成反应, 可以消除不稳定因素。

稀土稳定剂主要由稀土的有机弱酸盐或无机稀土, 并复配金属皂及辅助稳定剂复合而成。有机弱酸盐主要包括硬脂酸盐、月桂酸盐、环烷酸盐及水杨酸盐等, 无机稀土主要包括稀土氧化物或稀土氢氧化物等。从作用上来看, 稀土稳定剂主要有以下优点^[48]: 首先, 具有优异的长效稳定性能, 甚至高于金属皂类热稳定剂; 其次, 可以提高 CPVC 的塑化速度并具有一定的润滑作用, 改善物料的流动性; 另外, 稀土本身具有一定的光稳定作用, 可长期用于户外制品的生产; 同时, 对 CPVC 制品具有增艳作用, 并可生产透明制品, 其透明性远高于金属皂类热稳定剂, 基本与有机锡类热稳定剂相当; 最后, 稀土稳定剂本身无毒, 属于绿色环保产品。

目前, 稀土稳定剂已有许多产品问世, 在 CPVC 管材及异型材领域得到大力推广。虽然我国对 CPVC 用稀土稳定剂的研究时间尚短, 但是其独到的优点, 还是受到了大家的一致认可, 许多学者, 特别是近年来的包头稀土研究院张玉玺^[49,50]课题组, 做了大量的研究工作。

3.5 辅助类热稳定剂

辅助热稳定剂单独使用时, 不具备明显的稳定作用, 只有与其他稳定剂种类并用才会产生明显的

效果。目前,绝大部分 CPVC 用稳定剂中都含有不同程度的辅助稳定剂。通常来说辅助稳定剂^[51]主要包括 β -二酮类、亚磷酸酯类、多元醇类、环氧类化合物以及水滑石类等。

β -二酮类化合物^[52]中使用最多的是二苯甲酰甲酮和硬脂酸苯甲酰甲酮,其主要作用是初期稳定性优良,可以明显改善锌基稳定剂的初期着色现象,但是 β -二酮类化合物在 CPVC 加工过程中容易出现发红变色的问题;亚磷酸酯^[53]从物理状态上大致分固体和液体两种,其中以液体居多,由于其兼具吸收 HCl 和稳定不稳定氯原子的作用,与金属皂并用可明显提高其长期稳定性能,与环氧化合物并用,效果更为明显,成为常用的辅助热稳定剂之一;多元醇是分子结构中含有两个以上羟基的醇类化合物,通常以季戊四醇^[54]和双季戊四醇居多,由于其可与 Zn^{2+} 形成稳定的化合物,钝化 $ZnCl_2$ 对 CPVC 热降解的催化作用,提高稳定剂的长期稳定性能,故常用于金属皂稳定剂的辅助稳定剂;环氧类化合物中以环氧大豆油的应用最为广泛,其主要作用是可以明显提高稳定剂的长效稳定性能并改善其耐候性能及光稳定性能,Benanibaa 等^[55]也证实了环氧葵花籽油对 CPVC 的初期着色性和长效稳定性都有不同程度的提高;水滑石类化合物^[56],由于其独特的层状结构和较高的比表面积,可吸收大量的 HCl,并可稳定不稳定的碳正离子,能够较好的改善 CPVC 树脂的初期着色性能。

总体而言,辅助稳定剂由于属于有机类化合物,也存在着一些缺点,主要表现在制品使用过程中容易析出、长期放置易分解等方面。一般是通过合成高分子量的有机配体或与金属离子形成配合物^[57~59]来改善的。

4 总结和展望

目前来看,我国 CPVC 稳定剂整体上与国外发达国家还有一定的差距,这主要是由于一方面 CPVC 稳定剂厂家一直沿用 PVC 稳定剂的缘故,没有从 CPVC 的角度去辩证思考其与 PVC 的差别;另

一方面对 CPVC 稳定剂的稳定机理研究不够深入,没有开发出适合 CPVC 用的稳定剂产品。

虽然有机锡稳定剂可以满足 CPVC 制品的生产需求,但是由于其存在价格昂贵、加工时有异味、对中枢神经有危害等原因,还需开发新的稳定剂产品,来替代或部分替代有机锡稳定剂。从目前的稳定剂产品来看,钙锌稳定剂虽然绿色环保,但后期稳定性能不足,很难满足 CPVC 制品的加工要求;稀土稳定剂作为一种绿色环保的稳定剂,后期稳定性优良,可以替代有毒有害的铅盐类热稳定剂和价格昂贵的进口有机锡热稳定剂,有效地推动了我国 CPVC 产业的发展;另外,稀土复合稳定剂,多以镧、铈轻稀土为主要原料,对于我国稀土资源的平衡利用具有积极意义。

参考文献:

- [1] Shiomi T. Compatibility in chlorinated poly(vinyl chloride)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends[J]. *Macromolecules*, 1986, 19(10):2644-2647.
- [2] 赵劲松,付志敏. CPVC 树脂的应用现状[J]. *聚氯乙烯*, 2013, 41(8):19-27.
Zhao J S, Fu Z M. Application status of CPVC resins[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2013, 41(8):19-27.
- [3] Grohman M, Holloway S. Successful extrusion of small diameter CPVC pipe[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 1997, 3(1):28-32.
- [4] 章迅,沃留杰,黄晓家,谢水波,王开琪,陈雪宇. 中国塑料管材的应用现状与发展趋势[J]. *工程建设与设计*, 2009, (5):68-70.
Zhang X, Wo L J, Huang X J, Xie S B, Wang K Q, Chen X Y. Application and prospect of the plastic pipe in China[J]. *Construction & Design for Project*, 2009, (5):68-70.
- [5] 靖志国,刘军,熊新阳. 氯化聚氯乙烯的不稳定性分析[J]. *中国氯碱*, 2014, (7):19-21.
Jing Z G, Liu J, Xiong X Y. Analysis on instability of chlorinated polyvinyl chloride[J]. *China Chlor-Alkali*, 2014, (7):19-21.
- [6] 滕领香. 水相法氯化聚氯乙烯生产技术研究[J]. 中

- 国新技术新产品,2014,(16):103.
- Teng L X. Study on production technology of chlorinated polyvinyl chloride by water phase method [J]. China New Technology and New Products. 2014,(16):103.
- [7] 周大民. CPVC 专用低分子量 PVC 树脂研制开发[J]. 上海氯碱化工,2005,(2):1-8.
- Zhou D M. Development of low molecular weight PVC resin for CPVC [J]. Shanghai Chlor-alkali Chemical Industry, 2005,(2):1-8.
- [8] 杨勇. PVC 悬浮聚合及其衍生物 CPVC 的结构与性能[D]. 石河子:石河子大学,2016.
- Yang Y. Study on the Structure and Properties of PVC Suspension Polymerization and Its Derivative CPVC [D]. Shihezi: Shihezi University, 2016.
- [9] 郭欣欣,张向京,熊春燕,马瑞平,赵慧敏,李永辉,胡永琪. 氯化聚氯乙烯树脂制备工艺综述[J]. 河北工业科技,2010,27(6):432-434,446.
- Guo X X,Zhang X J,Xiong C Y, Ma R P,Zhao H M,Li Y H,Hu Y Q. Summary of preparation process of chlorinated polyvinyl chloride resin [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2010, 27(6):432-434,446.
- [10] Elakesh Esmail O, Hull T Richard, Price Dennis, Carthy Peter. Thermal decomposition of chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC) [J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2003, 9(3):116-126.
- [11] Leonard B, Frank C. Chlorinated polyvinyl chloride compound having excellent physical, chemical resistance and processing properties[P]. US: 6187868. 2000-02-13.
- [12] 武海涛,高卫杰,李伟斌,王鹏程,袁秋华,冯志武. 国内氯化聚氯乙烯产业发展现状[J]. 山西化工,2017, 37(5):61-65.
- Wu H T,Gao W J,Li W B,Wang P C,Yuan Q H,Feng Z W. Development status of chlorinated polyvinyl chloride industry in China [J]. Shanxi Chemical Industry, 2017, 37(5):61-65.
- [13] 冷金华,李立,云腾,罗敏,于翔. 氯化聚氯乙烯热稳定剂种类及研究现状[J]. 中国标准化,2016,(13):250-251.
- Leng J H, Li L, Yun T, Luo M, Yu X. Types and research status of chlorinated polyvinyl chloride thermal stabilizers [J]. China Standardization, 2016,(13):250-251.
- [14] Wypych G. PVC Degradation and Stabilization [M]. Toronto:Chemtec Publishing,2008.
- [15] 马文光,张正柏,杭国培. 氯化聚氯乙烯热稳定性研究——IV. 红外光谱法对稳定剂作用的研究[J]. 高分子学报,1989,20(6):752-755.
- Ma W G,Zhang Z B,Hang G P. Study on the thermal stability of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) IV. An investigation of the effect of stabilizer by IR analysis [J]. Acta Polymerica Sinica, 1989,20(6):752-755.
- [16] Zhao L L,Jiang Y W,Cao C Q. Study on the thermal stability and stabilization mechanism of a novel thermal stabilizer for rigid poly(vinyl chloride) [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(9):921-928.
- [17] Shi Yanqin,Wang Yating, Ma Biao, Ma Meng, Chen Si, Wang Xu. Tensile properties, thermal stability, and the mechanism of PVC stabilized with zinc and calcium oxolinic complexes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019,136(4):47004.
- [18] Elakesh Esmail O, Hull T Richard, Price Dennis, Carthy Peter. Effect of stabilisers and lubricant on the thermal decomposition of chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(1):41-45.
- [19] 李好祥. 国内外铅盐热稳定剂现状[J]. 精细石油化工,1997,(1):4-6.
- Li H X. Current situation of lead salt thermal stabilizer at home and abroad [J]. Speciality Petrochemicals, 1997,(1):4-6.
- [20] 谷亚新,杨玉敏,刘运学,范兆荣,王艳,李萍. 四种铅盐类热稳定剂在聚氯乙烯中的应用比较[J]. 塑料科技,2009,37(12):46-49.
- Gu Y X, Yang Y M, Liu Y X, Fan Z R, Wang Y, Li P. Comparison of applications of four kinds of composite lead salt thermal stabilizers in PVC [J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(12):46-49.
- [21] 吕宏初. 复合铅盐稳定剂在 PVC 电缆料中的应用[J]. 聚氯乙烯,2002,(5):41-42.

- Lü H C. The application of lead salt composite stabilizer in PVC cable materials [J]. Polyvinyl Chloride, 2002, (5):41-42.
- [22] 章扬,丁永红,孙长见. 氯化聚氯乙烯的热稳定性配方研究[J]. 江苏工业学院学报,2005,(4):10-12.
Zhang Y,Ding Y H,Sun C J. Formulating of the CPVC stabilization system [J]. Journal of Jiangsu Institute of Technology, 2005,17(4):10-12.
- [23] 马孜,胡行俊,麦伟宗,雷祖碧. CPVC 加工稳定性研究—复合铅体系[J]. 合成材料老化与应用,2008,37(1):16-19.
Ma M,Hu X J,Mai W Z,Lei Z B. Study on the processing stability of CPVC/lead compound [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2008,37(1):16-19.
- [24] 柯伟席,王澜. 氯化聚氯乙烯的研究现状和发展趋势[J]. 塑料制造,2010,(4):80-85.
Ke W X,Wang L. Status quo and trend of CPVC [J]. Plastics Manufacture, 2010,(4):80-85.
- [25] 周宝茂. 无尘复合型铅盐稳定剂的研制及应用探讨[J]. 聚氯乙烯,1986,(4):43-48.
Zhou B M. Development and application of dust-free compound lead salt stabilizer [J]. Polyvinyl Chloride, 1986,(4):43-48.
- [26] 汪焕心. 禁铅推动聚氯乙烯制品无铅化进程[J]. 广州化工,2014,42(17):1-2.
Wang H X. Lead ban promotes lead-free process in PVC products [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(17):1-2.
- [27] 吴茂英. PVC 用热稳定剂金属皂的特性研究[J]. 现代塑料加工应用,2003,15(1):27-29.
Wu M Y. Characteristics of heat stabilization, plate-out and blooming of metal soaps as heat stabilizers for PVC [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2003,15(1):27-29.
- [28] Benavides R,Edge M,Allen N S. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Degradation and Stability, 1995,49:205-211.
- [29] 胡宝建,李建成. 我国锌基复合热稳定剂的生产技术进展[J]. 塑料助剂,2018,(3):6-9,44.
Hu B J,Li J C. Advances in production technology of zinc-based composite heat stabilizers in China [J]. Plastic Additives,2018,(3):6-9,44.
- [30] 蔡宏国. 国内外热稳定剂现状及发展[J]. 精细与专用化学品,2001,(9):17-22.
Cai H G. Current situation and development of thermal stabilizers at home and abroad [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2001,(9):17-22.
- [31] 张洪江. PVC 无毒钙锌复合热稳定剂研究[D]. 天津:天津大学,2004.
Zhang H J. Study on PVC Non-toxic Calcium Zinc Composite Thermal Stabilizer [D]. Tianjin:Tianjin University,2004.
- [32] 毛季红. 热稳定剂和润滑剂对氯化聚氯乙烯树脂性能的影响[J]. 中国塑料,2009,23(11):63-68.
Mao J H. Effects of heat stabilizers and lubricants on properties of CPVC resin[J]. China Plastics, 2009, 23(11):63-68.
- [33] 廖鑫,何尖,陈弦,何波兵,刘恩. 季戊四醇协同 $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ 对 CPVC 的稳定作用[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(4):63-66.
Liao X,He J,Chen X,He B B,Liu E. Effect of perntae-rythritol combined with $\text{CaSt}_2/\text{ZnSt}_2$ on chlorinated poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(4):63-66.
- [34] 吴茂英. PVC 热稳定剂及其应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010. 134-136.
Wu M Y. PVC thermal stabilizer and its application technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. 134-136.
- [35] 郭秀春. 热稳定剂的研制及开发动向[J]. 国外塑料,1994,(3):33,35.
Guo X C. Research and development trend of thermal stabilizer [J]. World Plastics, 1994,(3):33,35.
- [36] 宋惠英,孙东良,孙立明,陈焕章. 液体钡镉锌复合稳定剂的研制[J]. 河北轻化工学院学报,1993,14(3):57-63.
Song H Y,Sun D L,Sun L M,Chen H Z. Development of liquid barium cadmium zinc composite stabilizer [J]. Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, 1993,14(3):57-63.
- [37] 施珣若. 塑料制品中限制使用有毒物质的法规、标准及国内环保热稳定剂的现状[J]. 塑料助剂,2014,

- (4):27-30.
- Shi X R. Restricted laws and regulations and standards for toxicants used in plastics and present condition of environmental-friendly heat stabilizer [J]. *Plastic Additives*, 2014, (4):27-30.
- [38] Yngve V. Stabilized vinyl resins [P]. United States: US2219463, 1940.
- [39] 胡中文,王建军,张露露. 有机锡热稳定剂及其发展现状和趋势[J]. *塑料助剂*,2004,(2):1-3.
- Hu Z W,Wang J J,Zhang L L. Organotin heat stabilizers and its present state and perspect [J]. *Plastics Additives*, 2004,(2):1-3.
- [40] 钟新乐,王爱红,李建丰,李彪,熊长春. 一种高锡含量硫醇甲基锡在 CPVC 管材中的应用探究[J]. *塑料助剂*,2017,(2):33-35,51.
- Zhong X L,Wang A H,Li J F,Li B,Xiong C C. Study on the application of a high tin content methyl tin mercaptide in CPVC pipe [J]. *Plastics Additives*, 2017,(2):33-35,51.
- [41] 李国兴. 马来酸酐类聚氯乙烯热稳定剂的研究[D]. 重庆:西南大学,2017.
- Li G X. Study on Maleic Anhydride Derivatives for Thermal Stabilizer of Poly (vinyl chloride) [D]. Chongqing: Southwestern University, 2017.
- [42] 徐社阳,曹德榕,陈鸣才. 有机锡热稳定剂国内外研究概述[J]. *化学建材*,2004,20(6):23-26.
- Xu S Y,Cao D R,Chen M C. An outline of studies of organoantimony heat stabilizer for PVC at home and abroad [J]. *Chemical Materials for Construction*, 2004,20(6):23-26.
- [43] 高勇,韩永和,李建丰,袁余斌,王爱红. 耐光型有机锡的合成及其性能研究[J]. *广州化工*,2014,42(11):97-99.
- Gao Y,Han Y H,li J F,Yuan Y B,Wang A H. Synthesis and properties of light-tolerant organic antimony [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(11):97-99.
- [44] 高田幸人,国部恭一郎. 树脂安定化法[P]. 日本:46-40421. 1971.
- Gao T X R,Guo B G Y L. Resin stabilization [P]. Japan: 46-40421. 1971.
- [45] 张伟,魏忠,刘志勇,贾鑫,但建明,马彦青. PVC 稀土热稳定剂的研究进展及发展趋势[J]. *稀土*,2013,34(5):69-75.
- Zhang W,Wei Z, Liu Z Y, Jia X, Dan J M, Ma Y Q. Research and development potential of rare earth thermal stabilizer for PVC[J]. *Chinese Rare Earths*, 2013, 34(5):69-75.
- [46] Ponce-Ibarra V H,Benavides R,Cadenas-Pliego G, Palos-Pizarro I, Huerta B M. Thermal degradation of PVC synthesized with a titanocene catalyst II [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(6):1133-1140.
- [47] Du Yonggang,Gao Jungang,Liu Xiaoqian,Yang Jianbo. Influence of nano-CeO₂ as Co-stabilizer on the thermal stabilization efficiency of novel calcium/Zinc soap stabilizers for poly(vinyl chloride) [J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2015, 20(4):243-249.
- [48] 宫岐山. CPVC 的热稳定性与加工性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2012.
- Gong Q S. Study on the Thermal Stability and Processability of CPVC [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2012.
- [49] 于晓丽,杨占峰,张玉玺,曹鸿璋,葛瑞祥,吴豪. 硬脂酸铈复合热稳定剂的制备及其在 PVC 建筑模板中的应用[J]. *稀土*,2018,39(2):18-24.
- Yu X L,Yang Z F,Zhang Y X, Cao H Z,Ge R X,Wu H. Preparation of cerium stearate composite heat stabilizer and application in PVC formwork [J]. *Chinese Rare Earths*, 2018, 39(2):18-24.
- [50] 杨占峰,张玉玺,于晓丽,曹鸿璋,孟志军,张家鹤. 一种新型稀土复合热稳定剂在 PVC 型材中的应用研究[J]. *稀土*,2016,37(6):46-51.
- Yang Z F,Zhang Y X,Yu X L, Cao H Z,Meng Z J, Zhang J H. Application of a new rare earth co-heat stabilizer in PVC profile [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(6):46-51.
- [51] 蔡宏国. 有机辅助热稳定剂的功能及其应用[J]. *现代塑料加工应用*,1994,6(5):29-33.
- Cai H G. The function and application of organic auxiliary heat stabilizer [J] *Modern Plastics Processing and Application*, 1994,6(5):29-33.
- [52] 徐竞. 辅助热稳定剂 β -二酮类化合物的性质[J]. *塑*

- 料助剂, 2008, (5): 53-55.
- Xu J, Properties of auxiliary heat stabilizer β -diketone in Ca/Zn compound heat stabilizer [J]. *Plastics Additives*, 2008, (5): 53-55.
- [53] 边侠玲, 姚日生. 亚磷酸酯对聚氯乙烯的稳定作用 [J]. *安徽化工*, 1993, 19(1): 18-21.
- Bian X L, Yao R S. Stabilization of polyvinyl chloride by phosphite [J]. *Anhui Chemical Industry*, 1993, 19(1): 18-21.
- [54] 刘庆丰, 冯胜山. 双季戊四醇辛醇酯的合成及应用 [J]. *塑料工业*, 2007, 35(6): 56-58.
- Liu Q F, Feng S S. Synthesis and application of dipentaerythritol ester [J]. *China Plastics Industry*, 2007, 35(6): 56-58.
- [55] Benaniba M T, Belhaneche-Bensemra N, Gelbard G. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74(3): 501-505.
- [56] 叶江涛, 章琛, 陈富强, 魏凤玉. 钙掺杂镁铝水滑石的制备及其对 PVC 热稳定性的影响 [J]. *塑料工业*, 2018, 46(2): 71-75.
- Ye J T, Zhang S, Chen F Q, Wei F Y. Preparation of Ca-doped MgAl-layered double hydroxides and its effect on thermal stability of PVC [J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(2): 71-75.
- [57] 张凯, 蒋平平, 刘洪亮. 乙酰丙酮稀土固体复配热稳定剂在 PVC 中的应用 [J]. *塑料*, 2016, 45(6): 48-53.
- Zhang K, Jiang P P, Liu H L. The application of the RE acetylacetonate solid complex thermal stabilizer in PVC [J]. *Plastics*, 2016, 45(6): 48-53.
- [58] 魏文良, 周天, 肖刚, 窦华江. 聚酯的新型热稳定剂三乙基磷酸酯 [J]. *聚酯工业*, 2003, 16(3): 26-28.
- Wei W L, Zhou T, Xiao G, Dou H J. A new thermostabilizer TEPA of PET [J]. *Polyester Industry*, 2003, 16(3): 26-28.
- [59] Chen Jie, Liu Zengshe, Wang Kui, Huang Jinrui, Li Ke, Nie Xiaolan, Jiang Jianchun. Epoxidized castor oil-based diglycidyl-phthalate plasticizer: Synthesis and thermal stabilizing effects on poly(vinyl chloride) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(9): 47142.

Research Status and Prospect of CPVC Thermal Stabilizer

CHEN Ming-guang^{1,2}, GE RUI-xiang², CAO Hong-zhang², YU Xiao-li²,
LU Ting-ting², CAO Lu-ya², WU Hao², LUO Guo-ping¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: By comparing the structures of PVC and CPVC, the reasons for the instability of CPVC are analyzed from the structural characteristics. The types, stabilization mechanism and research status of common heat stabilizers for CPVC are introduced from the aspects of lead salts, organotin, metal soaps, rare earth and organic auxiliary heat stabilizers. At the same time, the development direction and application prospect of CPVC heat stabilizers are prospected. It is pointed out that rare earth, as a characteristic resource in China, has a very wide development potential to develop rare earth composite thermal stabilizers.

Key words: CPVC; stable mechanism; heat stabilizer; rare earth