科技论坛

软质 PVC 加工用油酸–辛酸钙锌液体热稳定剂的制备与性能分析

刘威
浙江杰上杰新材料股份有限公司　浙江嘉兴　314000

【摘　要】聚氯乙烯（PVC）的加工温度远高于它自身的分解临界温度，在实际加工过程中，聚氯乙烯需要添加对应的热稳定剂来延缓材料的降解过程。因为传统的铅盐类热稳定剂存在毒性隐患，正被逐步淘汰出市场，研发兼具高效性与环保性的钙锌液体热稳定剂，已经成为行业内的迫切任务。油酸和辛酸都属于长链脂肪酸范围，用这两种脂肪酸制备得到的钙锌盐同时拥有较好的适配性和热稳定效果，能提高软质聚氯乙烯制品的加工安全性以及延长使用时长。文章研究了软质PVC加工用油酸-辛酸钙锌液体热稳定剂的制备与性能，期望能为相关人员提供参考。

【关键词】油酸；辛酸；钙锌液体热稳定剂；软质聚氯乙烯；热稳定性能

Preparation and Performance Analysis of Calcium-Zinc Oil Acid-Octanoate Liquid Thermal Stabilizer for Soft PVC Processing

Liu Wei
Zhejiang Jieshangjie New Materials Co., Ltd., Jiaxing, Zhejiang　314000.

【Abstract】The processing temperature of polyvinyl chloride (PVC) is significantly higher than its decomposition critical temperature. During actual processing, PVC requires the addition of appropriate thermal stabilizers to delay material degradation. Traditional lead-based thermal stabilizers, due to their toxicity risks, are being gradually phased out of the market. Developing calcium-zinc liquid thermal stabilizers that combine high efficacy with environmental friendliness has become an urgent industry priority. Both oleic acid and octanoic acid belong to long-chain fatty acids; calcium-zinc salts derived from these acids exhibit excellent compatibility and thermal stability, enhancing processing safety and extending service life of soft PVC products. This study investigates the preparation and performance characteristics of calcium-zinc oil acid-octanoate liquid thermal stabilizers for soft PVC processing, aiming to provide valuable references for relevant professionals.

【Key words】oleic acid; octanoic acid; calcium-zinc liquid heat stabilizer; soft polyvinyl chloride; thermal stability properties

聚氯乙烯（PVC）作为全球范围内应用最广泛的三大通用树脂之一，它的应用场景已经覆盖了建筑施工相关的各类材料生产，医疗用品的制造加工，以及食品包装相关的多个细分领域。但聚氯乙烯分子链本身的结构特性并不稳定，这让它在常规的加工温度环境中，很容易出现脱除氯化氢的反应，最终会引发材料变色、力学性能不断下降的问题，要解决这类材料性能下降的问题，热稳定剂的使用是必不可少的步骤。随着全球各地环保法规的要求不断收紧，无毒且兼具高效性的钙锌复合热稳定剂，已经成为当前材料研究领域的热门方向。

一、油酸–辛酸钙锌液体热稳定剂的制备工艺

（一）原料配比与预处理工艺

原料体系的精准配比会直接影响最终产品的热稳定性和加工适配性，其中油酸和辛酸的用量比例要保持在 1.2:1 到 1.5:1 的区间内，用来协调长链脂肪酸提供的润滑性和短链脂肪酸带来的初期着色抑制效果。金属源使用高纯度氢氧化钙和活性氧化锌，两者的用量比例要严格控制在 2.1:1 到 2.3:1 的范围内，用来避免锌烧现象出现，并且保证长期的热稳定效果。溶剂体系选择变压器油和二乙二醇丁醚的混合溶剂，两者的体积比要维持在 3:1，一方面可以让反应体系的均匀程度得到提升。另一方面还能让产品和 PVC 树脂之间的相容性得到优化。预处理阶段要将混合脂肪酸加热到

60℃，并且持续搅拌 30 分钟，这个过程可以去除混合脂肪酸里残留的微量水分和易挥发的杂质，另外还要对金属氧化物做超细研磨处理，让研磨后的颗粒直径保持在 5 微米以下，这样可以扩大反应时的接触面积，缩短整个反应需要的时间，并且提升反应的转化效率。

（二）一步法合成反应控制

整个制备过程运用无废水的一步合成工艺，所有操作要在带有冷凝回流和分水功能的密闭反应釜中开展，全过程要通入氮气来保护，避免脂肪酸出现氧化变质的情况。将预处理后的混合脂肪酸和混合溶剂投入反应釜，开启搅拌装置并且以每分钟 5° C 的速度将体系温度升到 95℃，随后分批缓慢加入氢氧化钙粉末，控制加料时间大概在 25 分钟，利用反应放出的热量让体系温度自然升到 105℃，并且在这个温度下保持反应 40 分钟。等到钙盐反应完全之后，投入活性氧化锌和适量用来携带水分的助剂，继续在 105℃到 110℃的恒定温度环境中反应 60 分钟，经过分水器持续分离出反应生成的水分，直到体系的酸度指标降到 3 毫克氢氧化钾每克以下，说明反应大体上已经完成。反应过程中要严格控制搅拌速度在 120 转每分钟到 150 转每分钟之间，避免局部温度过高让产品的颜色变深。

（三）后处理与复合调配工艺

反应结束之后，将体系的温度降到 80℃，投入一种叫作亚磷酸三苯酯的助剂和一类叫作 β -二酮的辅助稳定剂，两者的添加量各占总质量的 8%和 5%，经过互相配合的作用进一步提高产品的热稳定性能。持续搅拌 30 分钟让各组分充分混合到均匀的状态，随后运用真空减压蒸馏工艺，在 0.08MPa 到 0.09MPa 的真空环境中去除体系中残留的微量水分和低沸点杂质，蒸馏时间控制在 45 分钟左右。最后将物料经过 200 目滤布进行加压过滤，去掉没有反应的金属氧化物残渣和机械杂质，得到清亮透明的油酸-辛酸钙锌液体热稳定剂最终产品。整个后处理过程要在避光的条件下开展，用来避免产品出现光氧化降解的情况，对产品的储存稳定性和使用效果造成影响。

二、稳定剂的理化性质与结构表征

（一）基本理化性能测定

本次合成得到的目标产物整体体现为均匀透明的浅黄色至琥珀色油状液体，没有出现明显的机械杂质和分层现象，在常规室温环境中具备良好的流动性与储存稳定性，经过连续 6 个月的室温放置后，没有观察到任何沉淀生成或者整体变浑浊的情况。运用密度计在 25° C 的恒温条件下测定该产物和水的密度比值，结果在 0.92 到 0.96g/ cm^3之间，该数值和变压器油溶剂的密度较为接近，能够确保产物在储存与实际使用过程中不会发生相分离的情况。运用旋转粘度计在同一温度环境下测得该产物液体流动时内部阻力大小的数值在 150 到 350mPa ·s 之间，适中的阻力数值可以让产物在 PVC 树脂基体中快速实现均匀分散，还能避免加工过程中出现流淌性过强或者混合难度偏大等各类问题。运用一种可以精准检测物质中金属元素含量的检测方法，是原子吸收光谱法，对产物中的金属元素含量进行检测，结果显示钙元素的质量分数处于 2.0%到 3.2%区间，锌元素的质量分数处于 1.0%到 2.2%区间，整体金属离子含量符合液体钙锌稳定剂对应的行业标准要求范围。

（二）分子结构红外表征

运用一款可以精准分析物质分子结构的检测仪器，是傅里叶变换红外光谱仪，对本次合成得到的油酸-辛酸钙锌液体热稳定剂开展分子结构分析，设定的扫描范围为 4000—400cm^{-1}。在 3008 cm^{-1}附近出现的弱吸收峰，对应油酸分子中不饱和双键上 C-H 键的伸缩振动，该结果说明油酸中的双键结构在整个反应过程中得到了完整保留，有助于提升该稳定剂与 PVC 树脂之间的相容性。在 3008 cm^{-1}和 2854 cm^{-1}位置出现的两处强吸收峰，分别对应甲基的不对称伸缩振动和亚甲基的对称伸缩振动，这类吸收峰属于长链脂肪酸及其盐类的典型特征信号。需要重点留意的是，原本在 1700 cm^{-1}附近出现的羧酸羰基伸缩振动峰已经完全消失，取而代之的是在 1540 cm^{-1}和 1410 cm^{-1}位置出现的两处强吸收峰，该两处峰分别对应羧酸盐的不对称伸缩振动与对称伸缩振动，该变化证明油酸和辛酸已经与钙、锌离子发生了完全的脂肪酸与金属离子结合生成金属皂的反应，最终成功生成了对应的脂肪酸钙与脂肪酸锌盐。

（三）热分解行为分析

运用一款可以测量物质在加热过程中重量变化的设备，是热重分析仪，在氮气保护气氛下对本次合成得到的稳定剂开展热分解行为研究，设定升温速率为 10° C 每分钟，测试的温度范围为 30 到 600° C。热重曲线分析结果显示，该稳定剂的热分解过程可以划分为三个连续的区间：第一个区间出现在 150 到 250° C 之间，整体重量减少了 5%到 8%，主要是因为产物中残留的少量水分和低沸点溶剂挥发掉了；第二个区间出现在 250 到 400° C 之间，重量损失大概在 35%到 45%，这是脂肪酸钙和脂肪酸锌盐分解的主要阶段，在这个温度范围内，金属皂类物质会发生脱羧反应，也是让物质

失去二氧化碳分子的化学反应，生成对应的金属氧化物和容易挥发的有机烃类；第三个区间出现在 400 到 600° C 之间，重量损失约为 10%到 15%，主要是残留的有机碳进一步被氧化分解了。值得留意的是，该稳定剂在 200° C 以下几乎没有出现明显的重量损失，该结果说明其在 PVC 常规加工的温度区间（160 到 190° C）内具备良好的热稳定性，不会出现提前分解失效的情况。

三、在软质 PVC 中的应用性能评价

（一）静态热稳定性能表征

本次测试运用 GB/T2917.1–2002 刚果红法和 GB/T9349–2002 烘箱老化法组成的联合评价体系，对静态热稳定效能进行评估，测试过程中将温度统一设置为 180℃，并且将试样厚度控制在 1.0mm ± 0.1mm 的范围内，确保测试结果的一致性。刚果红测试的结果显示，该稳定剂体系可以让软质 PVC 的热稳定时间达到 85min 以上，比市售普通硬脂酸钙锌稳定剂的 62min 水平高出很多。在烘箱老化的过程中，经过分光测色仪实时监测黄度指数的变化，该体系在 60min 内的黄度指数增量低于 12，到 120min 时仍然没有出现可以察觉到的黑化现象，初期的着色抑制效果不错。同时运用热重分析法测定该体系的热分解行为，它的初始分解温度提升到 235℃，最大分解速率温度提高了 18℃，说明该稳定剂能够延缓 PVC 分子链的热解过程，抑制氯化氢气体的释放和自催化降解反应的发生。

（二）动态加工流变特性

研究人员使用哈普 RM200A 型转矩流变仪，模拟实际生产中的加工条件，测试过程中将温度设置为 175℃，转子转速调整为 60r/min，加料量控制为 65g，系统会记录转矩–时间曲线和温度变化的规律。实验的数据表明，添加了该稳定剂的软质 PVC 体系，塑化时间为 112s，平衡转矩稳定在 28N · m，相较于有机锡稳定剂降低了 12%，熔体流动性得到了不错的改善。动态热稳定时间达到 210s，比传统钙锌稳定剂延长了 45%，可以满足双螺杆高速挤出和压延成型等连续加工工艺的要求。在 160℃到 190℃的加工温度区间内，该体系的转矩波动幅度小于 5%，加工窗口比较宽，并且连续加工 30min 之后，设备表面没有可以察觉到的析出物残留，解决了传统液体钙锌稳定剂容易析出、粘辊的技术难题，提升了生产效率和制品的表面质量。

（三）制品综合性能评估

按照 GB/T1040.1–2018 标准的相关要求，对软质 PVC 制品的力学性能开展测试，添加 3phr 该稳定剂的试样，拉伸强度达到 16.2MPa，断裂伸长率可以达到 368%，和添加铅盐稳定剂的制品性能基本相当。经过 100℃热老化 168h 之后，试样的拉伸强度保持率为 89%，断裂伸长率的保持率为 82%，力学性能的衰减程度比同类产品更低。耐迁移性的测试结果显示，在 60℃恒温的条件下放置 30d，稳定剂的迁移量小于 0.15mg/cm^2，比欧盟 REACH 法规规定的限值低很多。同时该体系和 PVC 树脂以及邻苯二甲酸二辛酯等常用增塑剂的相容性不错，制品的透光率可以达到 88%以上，雾度低于 3.5%，可以用于透明软质 PVC 制品的生产。此外该稳定剂不含有铅、镉等重金属元素，契合 RoHS、EN71–3 等国际环保标准，可以应用在食品包装、玩具、医疗用品等对安全性要求较高的领域。

结语：

本次研究经过一步法成功制备了油酸–辛酸钙锌液体热稳定剂，该产品的制作流程简单，用到的原料都容易获取。性能测试的结果表明，它可以切实延缓软质 PVC 的热降解过程，表现出不错的静态和动态热稳定性。通过优化钙锌比例以及复配辅助稳定剂，可以进一步调动各成分之间互相配合的效果，提升综合性能。该液体稳定剂契合当前 PVC 行业向无毒、环保、高效方向发展的走向，不但可以满足软质 PVC 制品的加工需求，也为开发新型多功能复合稳定剂体系提供了具有参考意义的思路，具备不错的市场应用空间。

参考文献

[1]熊圣东,马明月,徐斌跃.几种改性剂对软质 PVC 材料性能的影响[J].塑料工业, 2025, 53(8):57–63.
[2]董玉娇,李进,何坤,等.辅助剂环氧大豆油对软质 PVC 性能的影响[J].山东化工, 2024(005):053.
[3]苏江林.浸塑成型工艺设计对软质 PVC 材料微观结构的影响分析[J].产品设计, 2023(2):0087–0089.

作者简介：刘威，出生年月：1986.01，男，汉族，籍贯：安徽亳州，学历：本科，职称：中级工程师，研究方向：钙锌稳定剂开发，PE 木塑润滑剂开发，PET 高填充制品解决方案，PVC 用特种功用加工助剂开发。