

# 我国有机锡热稳定剂生产现状 与研究进展

黄迎红<sup>1</sup>, 王亚雄<sup>2</sup>

(1. 云南锡集团有限责任公司, 云南 个旧 661000; 2. 云南省个旧市冶金研究所, 云南 个旧 661000)

**摘要:** 综述了我国有机锡稳定剂工艺技术研究进展及产业化现状。指出提高有机锡分子质量是当前有机锡热稳定剂的重点发展方向, 有机锡与有机辅助稳定剂、金属盐类复配是改进和提高有机锡稳定效果、降低成本的有效方法, 并提出了有机锡热稳定剂发展的相关建议。

**关键词:** 有机锡; 热稳定剂; 生产现状; 研究进展

中图分类号: TQ314.245.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)09-0013-04

## Domestic production status and advances in organotin heat stabilizers

HUANG Ying-hong<sup>1</sup>, WANG Ya-xiong<sup>2</sup>

(1. Yunnan Tin Company Group Limited, Gejiu 661000, China; 2. Gejiu Research Institute of Metallurgy, Gejiu 661000, China)

**Abstract:** The advances in domestic production technologies for organotin heat stabilizer and their industrialization are stated. The important development trend of organotin heat stabilizer should be to improve its molecular weight, and the combining use of organotin with assistant organic stabilizer and metal salt is the effective method to improve its properties and to decrease the cost. The suggestion for the development of organotin heat stabilizer is also provided.

**Key words:** organotin; heat stabilizer; production status; advances

近年来,我国聚氯乙烯(PVC)产业的快速发展及消费结构的调整优化,极大地带动了塑料热稳定剂的研究开发、生产与应用消费的快速发展。由于有机锡具有良好的热稳定性、初期着色性、无毒性、透明性等优异性能,至今仍是 PVC 热稳定剂中用途最广、效果最好的一类热稳定剂,也是近年来消费增长最快的 PVC 稳定剂之一,年均增长率达 32%。但有机锡热稳定剂占热稳定剂的比例较低,如美国有机锡热稳定剂占热稳定剂的比例约 50%,日本约 25%,欧洲也达到 18%,而我国不到 10%<sup>[1]</sup>。据有关资料统计,2005 年我国 PVC 热稳定剂表观消费量超过 18 万 t,预计 2010 年将达到 30 万 t<sup>[2]</sup>。随着聚氯乙烯硬质塑料制品和化工建材需求的增加,以及环保意识的日益加强,我国有机锡热稳定剂有巨大的发展空间。

## 1 生产现状<sup>[3]</sup>

### 1.1 产业发展概况

我国有机锡热稳定剂的研究起步晚,产业化实施相对滞后。最早涉及有机锡研制工作的有中国科学院长春应用化学研究所、中国石化北京化工研究

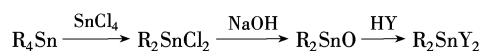
院及山西省化工研究所。20 世纪 80 年代末,北京化工三厂引进美国技术建成了 3 000 t/a 有机锡合成装置,成为我国最早实施有机锡工业化生产的基地,但由于关键中间体制备核心技术未能引进,导致成本过高。阿托菲纳(ATOFINA)中国投资有限公司现可生产 20 多个牌号的有机锡产品,生产能力为 3 000 t/a。20 世纪 90 年代以来,随着甲基锡等有机锡热稳定剂开发取得一系列重大技术突破,我国有机锡热稳定剂产业化的实施步入快速发展阶段。1992 年,山西省化工研究所开发了含硫酯基锡技术,并在太原化工厂和浙江桐乡化工厂等地投入生产。1994 年,泰安精细化工总厂研制成功酯基锡工艺,并于 1997 年建成 1 000 t/a 装置。1994 年,杭州东汇助剂有限公司开发了一步法合成甲基锡工艺并实现了产业化。1995 年,湖北南星化工总厂自主开发了硫醇盐甲基锡工艺技术并建成 2 000 t/a 生产装置。1996 年,泛胜塑料胶助剂有限公司开发了直接法制备单/双甲基锡氯化物工艺,现已拥有 6 000 t/a 的甲基锡生产装置。

据资料显示,国内有机锡热稳定剂生产厂已超过 35 家,总生产能力超过 3 万 t/a,其中硫醇甲基锡

生产能力超过 1 万 t/a。但与国外相比,现阶段我国有机锡热稳定剂无论是品种、数量,还是质量、档次上仍有较大差距。如国外有机锡热稳定剂有 1 000 多种,而我国仅有 50~60 种,且多数只能用于中低档产品的加工。我国有机锡热稳定剂市场 70% 由国外进口产品所控制。

## 1.2 工艺技术现状

目前商品化的有机锡稳定剂主要分为丁基、辛基和甲基三大系列,每一系列又可分为四大类:月桂酸型、马来酸型、硫醇型和硫桥型,不同类型的热稳定剂用于不同要求的聚氯乙烯制品中。其制备一般以四烷基锡或二烷基锡二卤化物为中间体,经如下步骤合成:



该路线的关键是中间体的合成,常用的方法有格氏法、伍兹法、烷基铝法和直接法 4 种。我国有机锡中间体的制备以直接法为主,中间体组分均为  $R_2SnCl_2/SnCl_4/R_4Sn$  等混合形态,易升华、难储存,且容易发生“交换反应”而降低商业价值。而格氏法、伍兹法、烷基铝法等工艺的中间产品主要为四烷基锡,较易定向选择生产不同的烷基氯化物,从而更经济合理制备商业化纯度较高的单组分烷基锡化合物。但我国迄今尚无四丁基锡、四戊基锡和四辛基锡等中间体工业化合成装置或商业化产品生产,商品来源只有国外进口。除甲基锡外,目前我国众多生产丁基、辛基等有机锡热稳定剂的企业均采用进口中间体合成有机锡热稳定剂。

## 2 研究与进展

### 2.1 现有产品与工艺改进

在甲基锡制备方面,国内相关厂家<sup>[3]</sup>通过自主创新研发,成功解决了直接法制备单/双甲基锡氯化物中存在的副产物毒性问题,使产品中三甲基锡含量降至最低,从而使一甲基锡氯化物和二甲基锡氯化物的比例稳定,确保了产品质量的稳定性。甲基锡的应用迅速得到普及,是目前最具成本/功能比的

有机锡热稳定剂主流产品。

在酯基锡及中间体合成工艺方面,国内目前的研究主要以国外合成路线为基础,需进一步简化合成工艺,降低成本。如张书华<sup>[4]</sup>采用三氯甲烷/四氢呋喃混合溶剂合成中间体二( $\beta$ -烷基酰基乙基)二氯化锡,省去了萃取工艺,四氢呋喃在此反应中既作溶剂又作催化剂,既简化了工艺,又获得了较高收率。梅泽民<sup>[5]</sup>、崔英德等<sup>[6]</sup>以锡粉、丙烯酸丁酯以及氯化铝为原料,以水作为溶剂,研究和开发了较经济的一步法合成双( $\beta$ -丁氧羰乙基)二氯化锡中间体工艺,产率为 95%。中南大学在“水相法”制取中间体酯基氯化锡的基础上,采用液相法新工艺合成酯基硫醇锡,并通过加入掩蔽剂提高了产率且消除了产品的异臭味。

在四丁基锡等中间体开发方面,王世华等<sup>[7]</sup>分别用格氏法、伍兹法合成了四丁基锡。其中,格氏法合成的四丁基锡质量分数达 82.0%,三丁基氯化锡质量分数为 15.2%;伍兹法合成四丁基锡的收率达 80.0%,四丁基锡质量分数达 95.0% 以上。刘登良也用伍兹法合成了三苯基氯化锡、三苯基氢氧化锡及三苯基醋酸锡。此外,云锡师范学院与南开大学<sup>[8]</sup>将传统的格氏试剂制备和烷基化反应两步工艺简化为一步法合成工艺,保证了格氏试剂的活性,四丁基锡的质量分数为 87.2%~96.2%,收率为 85.8%~94.3%。

### 2.2 开发新型有机锡热稳定剂

有机锡结构通式为  $R_nSnY_{4-n}$ ,研究新型有机锡化合物,可通过改变 Y 基团及其数目和 R 基团来进行。烷基锡稳定剂主要通过改变 Y 基团来改善其性能;甲基锡和酯基锡类稳定剂主要通过改变 R 基团来改善其稳定性能。方小牛<sup>[9]</sup>合成了二丁基锡和二辛基锡 2 个系列的  $\alpha, \omega$ -二元羧酸酯类化合物,其中丁烯二酸酯和邻苯二甲酸酯具有很好的热稳定性。魏荣宝等<sup>[10-11]</sup>合成了一系列具有较好热稳定剂性的酯基锡化合物和酰胺基硫醇锡。

与多烷基锡相比,单烷基锡热稳定剂效果更佳,且挥发性小,毒性更低,是当前开发新型有机锡稳定剂

(上接第 12 页)

## 参考文献

- [1] 泰安市新星粉体热工研究所. 三步法低能耗工业化生产层状结晶二硅酸钠的方法及装置: 中国, 10023819.6[P]. 2006-10-07.
- [2] 徐红, 朱海洋, 李有林, 等. 新型无磷洗涤剂助剂层状二硅酸钠的

合成与性质研究[J]. 日用化学工业, 2001, 31(8): 14-16.

- [3] 杜志刚, 范武刚, 徐红, 等. 8-层状二硅酸钠的稳定性研究[J]. 科技情报开发与经济, 2002, 12(3): 115-116.
- [4] 周明义. 新一代无磷洗衣粉助剂: 层状结晶二硅酸钠[J]. 现代化工, 1999, 19(6): 18-20.
- [5] 王泽云, 王雪亮, 李鹏. 改性层状硅酸钠 LST-1 性能及前配工艺研究[J]. 日用化学工业, 2005, 35(1): 63-65. ■

的一个重要方向。胡振铨等<sup>[12]</sup>合成了一系列可用于PVC热稳定剂的单丁基羧酸酯类有机锡热稳定剂。陆龙<sup>[13]</sup>以单丁基氧化锡为原料合成了4种单丁基羧酸酯类有机锡热稳定剂,无需使用催化剂和溶剂,且操作过程容易控制。

### 2.3 有机锡热稳定剂高分子化多功能化

提高有机锡分子质量,可改善其与PVC树脂的相容性,减小挥发性,阻止迁移或滤出,改善稳定性能,也是当前有机锡热稳定剂的重点发展方向。主要研究有:①经缩聚反应使有机锡化合物自身高分子化;②将不饱和有机锡化合物进行均聚或与适当单体共聚;③用双官能团化合物与有机锡中间体反应,形成含多个锡原子的开链或环状低聚体有机锡热稳定剂。

魏荣宝等<sup>[14]</sup>利用双( $\beta$ -烷基羰烷基)二氯化锡与二酸、二醇和二硫醇进行界面缩聚反应,合成了有机锡聚酯、聚醚和聚硫醚等稳定剂,并证明稳定效果顺序为:有机锡聚硫醚>有机锡聚酯>有机锡聚醚。陈鸿熙、吴元辉等<sup>[15-16]</sup>用自由基聚合反应获得了苯乙烯-顺丁烯二酸二丁基锡酯(ST-DBTM)、甲基丙烯酸甲酯-顺丁烯二酸二丁基锡酯(MMA-DBTM)、(丙烯酸丁酯-顺丁烯二酸二丁基锡酯(BA-DBTM)等共聚物。钱庆荣、颜志森等<sup>[17-18]</sup>合成了DBTM-BA-St和DBTM-St-MMA三元共聚物。刘云桥等<sup>[19]</sup>研究了可作为PVC稳定剂的马来酸二丁基锡单体与醋酸乙烯酯共聚。以上研究表明,当锡含量相同时,共聚物的热稳定效果、相容性均优于单体DBTM。

### 2.4 有机锡热稳定剂的协同作用研究

研究表明<sup>[20-23]</sup>,有机锡与有机辅助稳定剂、金属盐类共用,是改进和提高有机锡稳定效果、减少臭味、阻止迁出和减少锡含量、降低成本的较为简便和有效的方法。如环氧增塑剂、有机亚磷酸盐、多元醇、二酮、含硫化合物、酚类抗氧化剂等复配,有助于提高羧酸有机锡和烷氧基有机锡的热稳定性能。马来酸二丁基锡与己二酸和硬脂酸钡共用具有良好的耐候性和光稳定性。月桂酸型有机锡复配少量含硫有机锡及锌皂,能提高初期稳定性,改善PVC制品的初期色相和润滑性。含硫有机锡与稀土稳定剂复配,既改善了有机锡光稳定性,又克服了稀土稳定剂初期色相差的缺点。另外,三月桂酸单丁基锡与硬脂酸钙、硬脂酸钡复配,马来酸二丁基锡与锌、钙、镁、铅、钡盐等共用,双(硫代甘醇酸戊辛酯)二辛基锡与2-乙基己酸铅复配,均可赋予制品优良的透明

性和热稳定性。不同的有机锡稳定剂复配,可充分发挥各组成的优点,达到最佳使用效果<sup>[24-25]</sup>。如二烷基锡与单烷基锡共用,能阻止热稳定性差、毒性较大的三烷基锡生成。月桂酸类二烷基锡与马来酸类、硫醇类二烷基锡或有机锡氧化物并用,既可提高热稳定性,还可克服月桂酸类有机锡初期着色性大、马来酸类有机锡润滑性差等缺点。二烷基锡含硫化合物与三烷基锡含硫化合物共用,能提高产品的储存稳定性。摩尔比为1:1的双(马来酸单酯)二烷基锡与三(马来酸单酯)单烷基锡混合物热稳定优于单个组分。硫醇锡复合热稳定剂T-137和T-395A抑制氯化聚乙烯(CPE)脱氯化氢的效果优于二月桂酸二丁基锡。月桂酸甲基锡与硫醇甲基锡复配比例为1:1时,可得到与硫醇甲基锡相似的热稳定性和更好的润滑性和加工性。

### 2.5 有机锡分析方法研究

国内外关于海水、海洋生物、沉积物等环境样品,以及工业品,如纺织品、防污涂料、PVC制品中有机锡的测定中有机锡的检测研究报道较多,而针对有机锡热稳定剂产品及中间体分析方法的研究鲜有报道,国内仅有化学法测定有机锡热稳定剂中锡和硫的报道<sup>[26-27]</sup>。

目前有机锡化合物检测分析方法<sup>[28]</sup>主要是将有机物分离技术如气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、超临界流体色谱(SFC)、固相微萃取(SPME)与一些检测技术如原子吸收光谱(AAS)、原子发射光谱(AES)和质谱(MS)、表面发射火焰光度检测(FPD)等联用。其中GC-MS由于可同时测定丁基、苯基、环己基、甲基、乙基、辛基锡,而不需用大量有毒溶剂,使用较为广泛。此外,有机锡分析中关键的衍生技术主要有格氏试剂烷基化、氢化物衍生法、乙基硼化钠法3种。其中,格氏试剂烷基化法已广泛应用于各种有机锡化合物,氢化物衍生法也成功用于甲基和丁基锡化合物的检测。

## 3 建议

当前,热稳定剂正朝着高效、无毒、多功能及复合型并相应降低成本等方向发展。从稳定剂的作用与效果来看,有机锡仍是目前PVC最佳的热稳定剂之一。但有机锡价格高且大多数有臭味,故在替代铅盐方面也面临着一些新型热稳定剂如稀土、有机锑及有机系(一类新型的有机辅助热稳定剂)等的竞争。为促进我国有机锡热稳定剂产业的发展,尽快缩短与世界先进水平的差距,笔者建议:①进一步加

大对有机锡中间体产业化关键技术的开发与实施；②加大对有机锡热稳定剂相关理论与基础研究，促进有机锡热稳定剂新产品的开发；③加强对有机锡热稳定剂及中间产品分析方法的研究及相关标准制定。

### 参考文献

- [1] 刘志新. 热稳定剂生产现状及需求预测[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 49-51.
- [2] 郑德, 李壮利, 黄玉松. 无铅化稳定剂应用研究进展[J]. 国外塑料, 2006, 24(9): 34-39.
- [3] 梁沛基. 我国有机锡热稳定剂的生产工艺技术状况及进展[J]. 塑料助剂, 2000(4): 5-8.
- [4] 张书华. 酯基锡热稳定剂工业化生产的前期研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- [5] 梅泽民, 张新友, 王文举. 双( $\beta$ -丁氧羰乙基)二氯化锡合成工艺研究[J]. 吉林工程技术师范学院学报, 2005(3): 17-19.
- [6] 崔英德, 梁亮. 酯基锡热稳定剂合成新工艺的研究[J]. 现代化工, 1995, 15(9): 33-34.
- [7] 王世华, 孙同升, 丁勇, 等. 合成丁基锡格氏法工艺、合成四丁基锡的钠法工艺[R]. 科学技术研究成果公报, 1993(6): 56.
- [8] 肖锐敏, 贺子凯, 王敏. 有机锡热稳定剂中间体的研究与开发[J]. 玉溪师范学院学报, 2004, 20(12): 9-11.
- [9] 方小牛. 二烷基锡二元羧酸酯聚氯乙烯热稳定剂性能研究[J]. 井冈山师范学院学报: 自然科学版, 2001, 22(5): 11-13.
- [10] 魏荣宝, 梁娅, 韩宝成, 等. 酯基硫醇锡 PVC 热稳定剂的合成[J]. 应用化学, 1997(6): 78-80.
- [11] 魏荣宝, 梁娅, 李津. PVC 热稳定剂酰胺基硫醇锡的合成[J]. 应用化学, 2001, 18(9): 764-766.
- [12] 胡振银. 新型单烷基有机锡热稳定剂的合成及性能研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2003: 6.
- [13] 陆龙. 单丁基有机锡的合成及对热稳定性的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2005: 5.
- [14] 魏荣宝, 梁娅, 卢世荣, 等. 双( $\beta$ -烷氧羰烷基)锡羧酸酯的合成及性质[J]. 化学工业与工程, 1997, 14(1): 47-52.
- [15] 陈鸿熙, 吴元辉, 杨梅英. 顺丁烯二酸二丁基锡酯与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的共聚反应[J]. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(4): 24-30.
- [16] 吴元辉, 杨梅英, 陈鸿熙. 二烷基锡聚合物的研究: III. 顺丁烯二酸二丁基锡酯与丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯的共聚合[J]. 高分子学报, 1991(5): 625-629.
- [17] 钱庆荣, 陈庆华, 章文贡. 顺丁烯二酸二丁基锡酯-苯乙烯-丙烯酸丁酯三元共聚物对 PVC 的热稳定作用[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 1999, 15(2): 60-63.
- [18] 颜志森, 钱庆荣, 陈庆华, 等. 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯与顺丁烯二酸二丁基锡三元共聚物的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 325-328.
- [19] 刘云桥, 金根河, 李福绵. 马来酸二丁基锡的合成及其共聚合[J]. 高分子学报, 1997, 2(4): 227-229.
- [20] 陆龙, 王庭慰, 狄超. 三月桂酸单丁基锡作 PVC 热稳定剂的研究[J]. 塑料工业, 2005(3): 56-59.
- [21] 赖悦腾, 陈忻, 梁结娥. 有机锡类 PVC 热稳定剂及其协同作用的探讨[J]. 广西化工, 2001, 30(1): 13-15.
- [22] 王传琦, 付伟远, 王爱红, 等. 月桂酸甲基锡的应用研究[J]. 塑料助剂, 2006(6): 32-36.
- [23] Kaufhold J, Sander H. Organotin compounds as thermal and fire retardants for chlorinated PVC: EP, 743339[P]. 1996-11-20.
- [24] 钱庆荣, 陈庆华, 章文贡. 有机锡热稳定剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2002(2): 34-36.
- [25] 张军, 林珩, 胡友勤. 有机锡热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51(10): 590-593.
- [26] 王建军, 王斌忠, 王龙彪. 硫醇甲基锡热稳定剂的化学分析[J]. 塑料助剂, 2002(6): 30-31.
- [27] 贺庆林, 包明, 刘继红, 等. 常量重量法测定有机锡锡含量的研究[J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 1996(1): 61-63.
- [28] 张建梅, 李晓明, 朱海英. 有机锡化合物的形态分析方法进展[J]. 通化师范学院学报, 2005, 26(6): 65-69. ■

### 艾默生在中国建立新的流量中心

艾默生旗下的艾默生过程管理公司日前在北京隆重宣布了一个重要的战略投资, 即在中国南京建立一个新的亚洲流量中心。该亚洲流量中心将会成为一个拥有世界级水平的区域制造和配送中心, 为业界提供领先的流量测量技术, 满足市场对流量测量产品不断扩大的需求, 并更好地服务于不断扩大的亚太区市场。该亚洲流量中心的建立, 不仅提高了艾默生在中国的生产能力, 而且进一步强化了艾默生过程管理的客户服务及支持。

艾默生过程管理流量集团副总裁 Gene Shanahan 指出: “艾默生致力于为我们全球的客户卓越的服务和支持。新的亚洲流量中心正体现了艾默生的这一承诺, 持续发展全球化能力和本土化服务, 为区域性重要市场提供更好的本地化服务”。

新的艾默生亚洲流量中心选址在中国南京江宁科学园, 该中心拥有一个流量标定实验室和一个全面整合的并获全球认证的生产制造中心。该流量标定实验室能够提供最精确有效的流量技术, 是亚太区精确度最高的流量标定实验室。标定工具能够调节从 0.1" (2 mm) 到 40" (1 000 mm) 大小的设备。另外, 这一新的艾默生亚洲流量中心将提供无与伦比的测试能力, 包括: X 光测试、染料渗透剂测

试、流体力学测试、气压测试以及高压和电子标定测试。毫无疑问, 拥有业界领先的流量技术、生产能力和测试能力, 新的艾默生流量中心将会为客户提供卓越的本地支持和服务。

艾默生过程管理亚太区总裁 Mike Train 表示: “过去几年, 艾默生过程管理在中国和亚太都取得了持续的业绩。此次, 艾默生投资建设新的流量中心, 是公司战略规划的一部分, 旨在为不断扩大的亚太市场提供支持。新的亚洲流量中心一方面充分表明了愿意为客户创造价值, 为亚太客户提供业界领先的技术和产品的承诺, 另一方面也充分展示了我们愿意与客户一同成长, 为流量行业的进步添砖加瓦的美好愿望”。

新的艾默生亚洲流量中心预计在 2008 年建成, 占地 12 500 m<sup>2</sup>。它将为很多行业提供世界领先的测量技术, 并生产高准 (Micro Motion<sup>®</sup>) 科氏流量计和密度计, 罗斯蒙特 (Rosemount<sup>®</sup>) 涡街流量计和电磁流量计以及丹尼尔 (Daniel<sup>®</sup>) 超声波产品和压差产品。艾默生过程管理的客户集中在石油天然气、石油化工、食品饮料、生命科学、矿业冶金和造纸纸浆行业。(傅庭川)