

 塑料助剂系列丛书

丛书主编 欧育湘

稳定剂

S t a b i l i z e r

郑德 黄锐 主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

塑料助剂系列丛书

稳 定 剂

丛书主编 欧育湘

主 编 郑 德 黄 锐

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

稳定剂/郑德,黄锐主编. —北京:国防工业出版社,
2011.6

(塑料助剂系列丛书/欧育湘主编)

ISBN 978-7-118-07109-2

I. ①稳... II. ①郑...②黄... III. ①稳定剂
IV. TQ047.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 103708 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

大利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 16 字数 458 千字

2011 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 39.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

《塑料助剂系列丛书》

编委会

顾 主 副 编	问	毛炳权	廖正品	杨	明		
	编	欧育湘					
	主	李建军	郑 德	龚浏澄	陈	宇	
	编	委	(按姓氏笔划排序)				
		于 建	王 玮	王朝晖	包永忠		
		刘延华	孙忠祥	李 杰	李玉清		
		李建军	李钟宝	杨明锦	杨惠娣		
		吴立峰	吴良义	沈 琦	陈 生		
		陈 宇	张 晔	欧育湘	金译平		
		周 澜	周永芳	郑 德	胡行俊		
		高献国	唐 煌	黄 锐	龚浏澄		
		蒋平平	腾谋勇	薛普峰			

序

我们谨以这套《塑料助剂系列丛书》献给中国塑料助剂及塑料行业的全体同仁,希望它能为提高中国塑料助剂及塑料行业的科学技术水平做出微薄的贡献。

塑料助剂是塑料工业不可或缺的主要原材料之一,它与树脂及塑料加工机械共同构成现代塑料工业的三大支柱。塑料工业的发展是与塑料助剂的发展密不可分的。可以说,没有丰富多样的塑料助剂,就不会有今天蓬勃发展的塑料工业,不会有具备各种优异性能的适用于常规和高新技术领域的工业塑料产品,也不会有为人们喜爱的绚丽多彩的日常塑料制品。

长期以来,塑料助剂一直为人们所重视,不仅因为它们能赋予塑料一系列能满足使用要求的可贵性能(如增塑性、耐热性、耐光性、阻燃性、耐冲击性、抗静电性、抗氧性、防雾性、抗菌性等),而且能增宽塑料的应用领域,促进废旧塑料的循环利用(一些废旧塑料在重新机械加工时需要添加某些特殊的助剂)。

塑料助剂发展至今天,已形成了几大类数十个剂种,如保持塑料性能的助剂(热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、抗臭氧剂、生物抑制剂等),改善塑料加工性能的助剂(增塑剂、冲击改性剂、加工改性剂、润滑剂、滑爽剂、脱模剂、除酸剂、交联剂、相容剂等),扩展塑料性能的助剂(阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、抗菌剂、防霉剂、成核剂、透明剂、着色剂、增白剂、填充剂、增强剂、防雾剂、偶联剂等)。

从事塑料配方研制和塑料加工的科学家及工程师,可根据产品的性能要求和加工工艺,在广阔的范围内精心选用合适的塑料助剂。但要掌握应用塑料助剂的真谛,不但需要相当的理论指导,更需要丰

富的实践经验,细致入微的观察和严谨科学的分析论断。在塑料助剂天地中,人们甚至有机会在细微末节的技艺中施展自己的无尽才华。

现在,全球塑料助剂的年用量估计约 1000 万 t,其中增塑剂约 60%。北美、欧洲及亚太地区是全球三大塑料助剂市场,北美和欧洲各占 25%左右,亚太地区占 35%~40%,其他地区占 10%~15%。2007 年,中国塑料助剂的产量估计达 220 万 t 左右,表观消费量估计达 260 万 t 左右。2001 年—2008 年期间,全球塑料助剂的平均年增长率为 3%~4%。目前,中国从事塑料助剂生产的企业已有约 1000 家,但正向规模化、集约化的方向进行结构调整。今天,塑料助剂正向高效、长效多官能和低(无)毒方向发展,单一分子结构对应单一性能的传统方法虽然仍是人们公认的塑料助剂分子设计的理论基础,但复合化、高分子量化及环保化已成为新型塑料助剂研发的主线。随着人们对环保的日益重视和环保法规的日益严格,有些现有的传统塑料助剂正面临困境和显得无能为力,而一些性能可满足使用要求、价格可以承受且与环境及人类健康相容的绿色塑料助剂,肯定会受到用户的青睐,将拥有未来的市场和旺盛的生命力。

为提高中国塑料助剂工业的科学技术水平,提高和增加塑料助剂的门类、生产能力和质量,特别是为提高环保型新功能助剂的研发能力,以使中国的塑料助剂行业能拥有可持续发展的前景,我们撰写了这套《塑料助剂系列丛书》。丛书内容涉及塑料助剂的基础理论、合成、生产工艺、应用、性能测试、分析及技术安全等诸多方面。丛书的编者均系国内塑料助剂行业的知名学者和专家,书中不仅有他们对学科基础理论精湛而严谨的论述,还有他们从事塑料助剂生产和研发的实践成果,并从工业和研发的观点,对塑料助剂有一个全新的综述和总结。所以该丛书既具有较高的学术和理论水平,又有很强的实用性,理论与实践相得益彰。与国内以前出版的同类专著或教材相比,本套丛书在新颖性、系统性及全面性上,无疑远胜一筹。

我们相信,不仅对于塑料助剂行业,而且对于整个塑料行业从事

研发、生产及应用的工程技术人员,本丛书无疑是一套能提供理论指导和非常实用的工具书,对有关专业的大专院校师生,本丛书也可作为教学参考。我们希望读者能以愉快的心情阅读这套丛书,并从中发现塑料助剂的精彩世界,领略塑料助剂的精髓。

丛书编委会感谢为丛书撰编和出版进行了卓有成效工作和不懈努力的所有人员。尽管他们日常工作繁重,但仍于百忙之中为丛书尽责尽力。正是他们的贡献,才使丛书得以问世。

撰编塑料助剂丛书在国内尚属首次,且限于水平,丛书中的缺点、错误或不尽人意之处在所难免,我们热切期待来自读者的批评、建议和指正。

《塑料助剂丛书》编委会

欧育湘执笔

2008年12月

前 言

PVC是我国目前产量最大的塑料品种,年产超过1500万t,比聚乙烯、聚丙烯等都多。就全球而言,PVC产量是仅次于聚乙烯的第二大品种。近年来,由于石油价格上升,我国以煤为原料生产的PVC的量已超过以石油为原料的PVC的产量,并得到飞速发展。一般认为,工业生产的PVC大分子结构中带有烯丙基氯、叔氯和支化结构等,使其在加热条件下十分不稳定,在远低于其熔融温度下即开始分解,颜色由白色逐渐变为浅黄色、浅棕、深棕以至发黑焦化。在不添加稳定剂等助剂的情况下,纯PVC树脂根本无法生产制品。只有添加合适的热稳定剂(简称稳定剂)等相关助剂,PVC才可能成型加工成为性能优良的各类制品,并广泛应用于国民经济的许多部门。

PVC所用热稳定剂,在20世纪70年代—80年代以前曾广泛使用铅、镉和钡、钙、锌等的无机盐类,尤以铅盐和镉盐使用较多。由于铅、镉有严重毒性,造成人体伤害和环境污染,目前镉盐类已经被淘汰,铅盐类热稳定剂用量也正在逐步减少,但在我国,目前铅盐类稳定剂使用的比例仍较大。国家已经制定了许多政策、法规,限制铅盐稳定剂的使用,大力推广绿色环保的无毒害稳定剂是当前稳定剂工业发展的方向和必须努力完成的任务。

目前,工业上广泛使用的无毒害、无铅化稳定剂主要是有机锡类、钙锌类、稀土类及一些有机辅助稳定剂。由于历史和环境条件等的不同,美国、加拿大等国主要发展和使用有机锡类稳定剂,而欧洲则大量发展钙锌类稳定剂。欧洲由于以往较多使用铅盐稳定剂,大量使用含硫的有机锡

稳定剂,易造成与含铅盐类稳定剂的 PVC 的硫化污染(形成黑色的硫化铅),因此欧洲发展较快的是钙锌类稳定剂。对于我国稳定剂工业的发展,我们认为,从目前北美和欧洲的两种趋势看,我国和欧洲的情况较相近,对发展有机锡类稳定剂有一定的不利因素:①我国以往普遍使用铅盐稳定剂,用量大,目前仍有相当比例的使用,易造成硫化污染;②大量有机锡稳定剂的生产专利,以及生产优质有机锡品种的一些关键技术我们尚未掌握;③有机锡类稳定剂价格较高;④部分有机锡类稳定剂有毒,许多产品有异味,人们不能接受;⑤锡毕竟是重金属,今后可能受到更多限制;⑥有机锡类稳定剂的原料中间体毒性大。为此大力发展钙锌类,特别是我国特有(具有资源优势 and 已掌握制造使用的关键技术)的稀土类稳定剂或稀土/钙锌等复合的无毒害热稳定剂,对我国热稳定剂工业的发展是较为可行和有利的。在改善生态环境,使用无毒害稳定剂的同时,发展多功能、高效以及“一包化”和“全效”的产品,提高品质,改进对稳定剂使用部门的服务,降低成本(如使用目前尚无大量用途的混合轻稀土原料,改进生产流程)等也是发展的重要方面。

为了适应当前我国 PVC 树脂产量的飞速发展,不断改进提高 PVC 塑料生产中的成型加工性能和产品的使用性能,满足社会发展不断增长的更高要求,我们编写了本书,希望为 PVC 生产、成型加工和产品使用部门的广大工程技术人员、技术工人、相关专业大专院校师生提供一本既有较深入理论探讨又注重实际应用,同时也考虑到未来发展的较系统全面的书籍。本书首先讨论了 PVC 的大分子结构和热稳定性,热稳定剂的作用机理和 PVC 塑料制品配方设计,在此基础上分别介绍了铅盐类、金属皂类、钙锌类、稀土类及其他(包括有机辅助热稳定剂)。为了满足实际应用,还介绍了配合使用的润滑剂及润滑作用的平衡,热稳定剂的性能评价等;同时还收集了国内外部分热稳定剂的生产厂家并提供了部分 PVC 产品的配方集锦。

本书各章的编者为:第 1 章郑德(广东炜林纳功能材料有限公司)、何阳(广东炜林纳功能材料有限公司)、黄锐(四川大学);第 2、3 章钟世云

(同济大学)、第 4 章周忠诚(湖南大学)、傅晓婷(四川大学)、黄锐;第 5 章周忠诚、罗峰(四川大学)、曹静(四川大学);第 6 章滕谋勇(聊城大学)、郑德、刘小梅(广东炜林纳功能材料有限公司);第 7 章周忠诚、苏润(四川大学)、黄锐;第 8 章陈俊(广东炜林纳功能材料有限公司)、郑德、钱玉英(广东炜林纳功能材料有限公司);第 9 章蔡博伟(广东炜林纳功能材料有限公司)、何阳、江焕峰(华南理工大学);第 10 章刘芳(北京加成塑料助剂研究所)、周天楠(四川大学)、李敏贤(广东炜林纳功能材料有限公司);第 11 章李敏贤、郑德、黄玉松(广东炜林纳功能材料有限公司);第 12 章滕谋勇、郑德。全书由郑德、黄锐统稿。

限于编书水平,书中的缺点、错误诚恳欢迎批评指正。

编者

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 国内外合成树脂及塑料工业概况	2
1.1.1 世界塑料工业概况	3
1.1.2 我国塑料工业概况	4
1.2 PVC 树脂的生产、加工与应用	7
1.3 热稳定剂的生产应用	11
1.4 PVC 热稳定剂发展概况	12
1.4.1 国外	12
1.4.2 国内	12
参考文献	13
第 2 章 PVC 大分子结构和热稳定性	18
2.1 聚合化学反应和链结构	18
2.1.1 聚合反应过程	18
2.1.2 聚合反应的实施	21
2.1.3 VCM 的共聚物	31
2.1.4 PVC 的立构规整性和聚集态结构	33
2.1.5 PVC 分子中反常结构及其测定方法	37
2.2 PVC 的结构和降解	39
2.2.1 模型化合物的离解能和热分解温度	39
2.2.2 PVC 的反常结构与降解	42
2.3 提高 PVC 稳定性的方法	53
2.3.1 预防性稳定技术——减少 PVC 结构缺陷的措施	53
2.3.2 共聚对 PVC 热稳定性的影响	56

参考文献	56
第3章 热稳定剂的作用机理和配方设计	59
3.1 稳定机理	59
3.1.1 预防性稳定技术	60
3.1.2 终止降解的稳定技术	62
3.1.3 钝化杂质	63
3.2 稳定机理的研究进展	64
3.2.1 自由基稳定机理	65
3.2.2 变价元素稳定机理	75
3.2.3 金属皂稳定理论	78
3.3 稳定剂配方设计探讨	86
3.3.1 不同产品对配方设计的要求	86
3.3.2 PVC 配方热稳定性评价方法	91
3.3.3 稳定剂的协同效应	92
3.3.4 配方设计的针对性	97
3.3.5 几种典型配方设计的分析	99
参考文献	105
第4章 铅盐类热稳定剂	107
4.1 历史和现状	107
4.1.1 概述	107
4.1.2 铅类化合物的毒性	108
4.1.3 铅盐稳定剂对环境的影响	109
4.1.4 国外 PVC 热稳定剂的现状	111
4.1.5 国内 PVC 热稳定剂的现状	113
4.2 铅盐热稳定剂的作用机理	115
4.2.1 PVC 的降解机理	115
4.2.2 PVC 热稳定剂应具备的性能	117
4.2.3 铅盐热稳定剂的作用机理	117
4.3 铅盐热稳定剂的制备、分类、稳定性评价及配方设计	119
4.3.1 铅盐热稳定剂的制备	120
4.3.2 铅盐热稳定剂的分类和性能	121

4.3.3	铅盐热稳定剂的稳定性	123
4.3.4	铅盐热稳定剂的硬质 PVC 基础配方	124
4.4	铅盐热稳定剂的发展趋势	125
4.4.1	铅盐(包括复合型)热稳定剂的发展前景	125
4.4.2	市场对热稳定剂的要求	126
4.4.3	复合铅盐热稳定剂	127
	参考文献	128
第 5 章	金属皂类热稳定剂	130
5.1	历史与现状	130
5.2	金属皂类热稳定剂的作用机理	132
5.2.1	金属离子	135
5.2.2	阴离子基团	135
5.2.3	新品种开发动向	136
5.3	金属皂类热稳定剂的生产方法	137
5.3.1	金属皂的制造方法	137
5.3.2	金属钙皂的合成	141
5.3.3	金属皂类无毒热稳定剂	143
5.4	金属皂类稳定剂的性能及特点	144
5.4.1	单一金属皂类热稳定剂的性能特点	144
5.4.2	复合金属皂类稳定剂	145
5.4.3	复合稳定剂的性能特点	145
5.4.4	金属皂的特性	152
5.5	配方设计及应用	157
5.5.1	复合金属皂稳定剂配方设计	157
5.5.2	金属皂类热稳定剂的配方特点	159
5.5.3	有机辅助稳定剂	161
5.5.4	金属皂的应用	163
5.5.5	应用配方举例	164
	参考文献	165
第 6 章	钙锌类热稳定剂	168
6.1	历史与现状	168

6.2	作用机理及与其他助剂的配伍	173
6.2.1	钙锌稳定剂作用机理	173
6.2.2	钙锌与其他助剂的配伍	174
6.3	钙锌稳定剂品种、制备及性能	185
6.3.1	固体稳定剂	185
6.3.2	液体钙锌稳定剂	188
6.4	配方设计及应用	192
6.4.1	硬质 PVC	192
6.4.2	硬质或半硬质 PVC 薄膜	197
6.4.3	软质 PVC	197
6.5	研究进展	200
6.5.1	国外钙锌热稳定剂的研究	200
6.5.2	国内钙锌热稳定剂的研究	201
	参考文献	203
第 7 章	有机锡类热稳定剂	206
7.1	历史与现状	206
7.1.1	含硫有机锡	206
7.1.2	有机锡羧酸盐	207
7.2	有机锡的热稳定机理	208
7.2.1	含硫有机锡	208
7.2.2	不含硫有机锡	209
7.3	有机锡热稳定剂的生产方法	210
7.3.1	格氏法	210
7.3.2	碘法(直接法)	211
7.3.3	酯基锡的合成	212
7.4	常用有机锡热稳定剂及其性能	213
7.4.1	二月桂酸二丁基锡	213
7.4.2	二月桂酸二正辛基锡	214
7.4.3	马来酸型有机锡	215
7.4.4	硫醇型有机锡	217
7.5	有机锡稳定剂的应用特点与选用	219

7.5.1	有机锡稳定剂的应用特点	219
7.5.2	有机锡稳定剂的选用	220
7.5.3	配方示例	221
7.6	有机锡热稳定剂的进展及趋势	223
7.6.1	有机锡热稳定剂的合成与应用研究进展	223
7.6.2	有机锡热稳定剂的发展趋势	226
7.7	国内主要有机锡稳定剂生产企业及产品	227
	参考文献	228
第8章	稀土类热稳定剂	231
8.1	历史与现状	231
8.2	作用机理及与其他助剂的配伍	231
8.2.1	PVC的热降解机理	231
8.2.2	稀土及其复合稳定剂的作用机理	232
8.2.3	热稳定机理分述	236
8.3	稀土热稳定剂的品种及制备	244
8.3.1	稀土及其复合稳定剂的分类	244
8.3.2	稀土及其复合稳定剂的合成	245
8.4	稀土热稳定剂的性能、配方设计及应用	254
8.4.1	概述	254
8.4.2	无机类稀土及其复合热稳定剂的性能和应用	256
8.4.3	有机类稀土及其复合热稳定剂的性能和应用	262
8.4.4	稀土稳定剂在 PVC 配方设计中的应用	274
8.5	发展方向	275
	参考文献	276
第9章	其他热稳定剂	281
9.1	有机铋类热稳定剂	281
9.1.1	有机铋类热稳定剂的研究概况	281
9.1.2	有机铋类热稳定剂的分类	282
9.1.3	有机铋类热稳定剂的制备方法	283
9.1.4	有机铋类热稳定剂的稳定机理	285
9.1.5	有机铋类热稳定剂的合成	286

9.1.6	有机锡类热稳定剂的性能	287
9.2	有机辅助热稳定剂	289
9.2.1	亚磷酸酯	289
9.2.2	环氧化合物	294
9.2.3	β -二酮化合物	297
9.2.4	多元醇	304
9.2.5	其他有机辅助热稳定剂	307
9.3	水滑石类热稳定剂	309
9.3.1	水滑石的结构	310
9.3.2	水滑石的性质	311
9.3.3	水滑石的制备	312
9.3.4	水滑石的改性	315
9.3.5	水滑石的稳定机理	316
9.3.6	水滑石的性能及应用	318
9.4	其他无机辅助稳定剂	323
	参考文献	323
第 10 章	润滑剂及润滑作用的平衡	327
10.1	概述	327
10.2	润滑剂对塑料性质的影响	328
10.3	润滑剂的结构及作用机理	329
10.4	润滑剂的选用原则及注意事项	334
10.4.1	润滑剂的选用原则	334
10.4.2	润滑剂应具有的其他性能	336
10.4.3	选择润滑剂时的常规实验	337
10.5	PVC 配方中常用的润滑剂品种和体系	337
10.6	润滑平衡	339
10.7	内外润滑作用的平衡	342
10.7.1	内外润滑平衡的标准	342
10.7.2	造成润滑剂初期、中后期润滑作用失衡的原因	342
10.8	润滑平衡的研究方法	344
10.9	润滑作用在生产上的实际问题	346

10.9.1	润滑作用的多变性	346
10.9.2	实验室及生产中如何判断内外润滑平衡	347
10.9.3	内外润滑剂的比例及总量的确定	347
10.9.4	从转矩流变仪得到数据的分析	349
10.9.5	塑化扭矩值是 PVC 塑化能耗的重要标志	349
10.9.6	关于塑化扭矩和塑化时间的最小检出量 及灵敏度	351
10.9.7	硬质 PVC 塑化程度只有 60%~70% 的原因分析	352
10.9.8	增加润滑体系的操作弹性	353
10.10	转矩流变性能评价	359
10.10.1	转矩流变仪的结构与应用	359
10.10.2	转矩流变曲线	361
10.10.3	使用转矩流变仪的注意事项	366
	参考文献	368
第 11 章	热稳定剂的评价	371
11.1	热稳定性	371
11.1.1	静态热稳定性	371
11.1.2	动态热稳定性	380
11.1.3	残余热稳定性	381
11.2	色差与光泽度	382
11.2.1	色差	382
11.2.2	光泽度	386
11.3	力学性能	388
11.4	毒性	393
11.4.1	铅的毒性	394
11.4.2	镉的毒性	396
11.4.3	相关标准	399
	参考文献	407
第 12 章	聚氯乙烯配方集锦	410
12.1	管材	410
12.1.1	硬质管材	410