

新型功能塑料助剂

王克智 主编

24



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

新型功能塑料助剂

王克智 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

新型功能塑料助剂/王克智主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.1

ISBN 7-5025-4349-X

I. 新… II. 王… III. 塑料助剂 IV. TQ320.424

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 000944 号

新型功能塑料助剂

王克智 主编

责任编辑: 白艳云

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 凌亚男

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

http: //www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销
北京市管庄永胜印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米 × 1168 毫米 1/32 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 223 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4349-X/TQ·1674

定 价: 23.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

本书编写人员

- 王克智 (第一章)
李毕忠 (第二章)
王克智、李训刚 (第三章)
于建 (第四章)
陈宇 (第五章、第六章)
廉世勋 (第七章)
翁云宣 (第八章)

前 言

塑料助剂是塑料工业的伴生工业，其门类庞杂，功能各异，贯穿于树脂合成、制品加工和最终应用的各个环节。它们与树脂原料和塑料加工机械一道构成了塑料加工的三大基本要素。可以说，当今世界琳琅满目的塑料制品无一不体现着助剂的功能与作用。正因如此，伴随塑料工业的发展与进步，塑料助剂已经成为精细化工的重要分支，在产耗量不断增长和新结构、新品种不断涌现的同时，各种有关塑料助剂的专著、手册也适时地出版，这一切无疑对推动塑料工业的技术进步起到了积极的作用。然而，基于通用塑料工程化和工程塑料高性能化技术进程的加快，对助剂的功能与作用提出了更新更高的要求，在这种背景下，一批新功能的塑料助剂应运而生。值得注意的是，这些新型功能助剂大多发展历史不长，现有专著极少涉及，散落在各种期刊、文献中的资料又缺乏系统性和全面性，对渴望了解这方面知识的读者多少造成了一些不便。因此，编辑和出版一部关于新型功能塑料助剂的专著显得非常必要和迫切。

为了满足国内塑料加工和塑料助剂行业广大科技工作者的需要，化学工业出版社组织编写了这本《新型功能塑料助剂》。本着理论性与实用性结合、系统性与新颖性统一、普及性与学术性兼顾的原则，全书基本贯彻了从功能性助剂的基本概念、作用机理、主要类型到应用效果、发展趋势的编写提纲。由于本书每位作者都是长期从事该领域研究的资深学者，因此内容上尽可能地吸纳了国内外的最新研究成果，使本书的内涵更加丰富。

本书由王克智主编，参加编写工作的有：李毕忠、于建、陈宇、廉世勋、翁云宣、李训刚。

塑料助剂是一门既传统而又富有新意的学科，随着塑料加工和改性技术的发展，其门类仍将不断扩大，新功能、高性能的助剂品种还在不断涌现，这本《新型功能塑料助剂》的出版只能是一个开篇，愿她能为国内塑料加工、塑料改性和塑料助剂的发展锦上添花。

编写新型功能塑料助剂专著是一件带有一定创造性工作，此前并无同类著作，国内外均无先例可循，参与本书编写的作者希冀广泛收集资料，博采诸家百言，广纳四方所见，并予慎密思考，提出独到见解。鉴于水平有限，加之成书时间紧迫，虽竭尽全力，纰漏不当之处恐在所难免，愿与同行共同探讨，以便在日后的再版中更加丰富和完善。

编者
2002年11月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述.....	1
第二节 塑料助剂的功能与分类.....	2
第三节 塑料助剂的历史与现状	13
第四节 塑料助剂的动态与趋势	15
第二章 抗菌剂	25
第一节 概述	25
第二节 抗菌剂的作用机理	30
第三节 抗菌剂的抗菌性能	33
一、抗菌谱	33
二、抗菌剂最低抑菌浓度	34
三、滤纸抑菌环法测定抗菌剂的效力	35
四、抗菌塑料的抗菌性	36
第四节 抗菌剂的种类和应用	42
一、塑料用抗菌剂的种类	42
二、无机抗菌剂	43
三、有机系抗菌剂	45
四、天然抗菌剂	47
五、高分子抗菌剂	48
六、抗菌剂的应用	49
参考文献	53
第三章 成核剂	55
第一节 概述	55

一、聚合物的结晶过程	55
二、成核剂活性的表征	56
第二节 聚丙烯成核剂的作用机理	58
一、聚丙烯的结晶特征与成核剂的功能	58
二、聚丙烯成核剂的成核机理	59
第三节 聚丙烯成核剂的分类	60
第四节 聚丙烯成核剂的种类及应用	61
一、 α 晶型成核剂	61
二、 β 晶型成核剂	67
第五节 聚丙烯的结晶改性	68
一、成核聚丙烯的增透改性	68
二、成核聚丙烯的增光改性	70
三、成核聚丙烯的增刚改性	71
四、提高结晶温度与缩短成型周期	72
五、提高热变形温度	73
六、聚丙烯的 β 结晶改性	74
第六节 影响聚丙烯结晶改性的因素	76
第七节 其他结晶聚合物成核剂	78
一、聚乙烯	78
二、聚酰胺	78
三、热塑性聚酯	81
第八节 成核剂与聚合物结晶改性的发展	83
参考文献	84
第四章 相容剂	86
第一节 概述	86
第二节 相容剂及其对高分子合金体系的相容化作用机理	92
第三节 相容剂的作用效率	99
第四节 高分子合金体系中相形态的形成条件	101
第五节 相容剂的制备技术	106

第六节 相容剂的发展与展望·····	109
参考文献·····	111
第五章 流滴剂与消雾剂 ·····	113
第一节 概述·····	113
第二节 流滴剂和消雾剂的作用机理·····	115
一、流滴剂的作用机理·····	116
二、消雾剂的作用机理·····	118
第三节 流滴剂和消雾剂的性能·····	121
一、内添加型流滴剂的性能及其影响因素·····	121
二、涂覆型流滴剂的性能及其影响因素·····	125
三、消雾剂的性能·····	129
四、流滴消雾效果的综合影响因素·····	130
五、流滴性能的测试·····	132
六、消雾性能的测试·····	133
第四节 流滴剂和消雾剂的种类和应用·····	134
一、流滴剂的种类及应用现状·····	134
二、消雾剂的种类及应用现状·····	141
三、流滴剂和消雾剂的应用技术要点·····	144
参考文献·····	150
第六章 抗静电剂 ·····	153
第一节 概述·····	153
第二节 抗静电剂的作用机理·····	156
一、高分子材料的起电机理·····	156
二、抗静电剂的抗静电机理·····	158
第三节 抗静电剂的性能及其影响因素·····	161
一、抗静电剂的抗静电性能及其影响因素·····	161
二、抗静电剂的热稳定性·····	171
三、抗静电剂的持效性·····	172
四、抗静电剂的功能化扩展·····	172

五、抗静电剂对塑料制品其他性能的影响·····	174
六、抗静电性能的测量及判定·····	174
第四节 抗静电剂的种类和应用·····	175
一、抗静电剂的种类·····	175
二、抗静电剂的最新进展·····	181
三、抗静电剂的应用方法·····	184
四、抗静电剂的应用领域和市场·····	185
参考文献·····	187
第七章 转光剂 ·····	189
第一节 转光剂的定义和分类·····	189
一、绿色植物的光合作用·····	189
二、日光光谱·····	190
三、转光剂的定义和基本要求·····	190
四、转光剂的分类·····	192
第二节 转光剂的种类及其作用机理·····	193
一、稀土无机转光剂·····	193
二、稀土有机配合物转光剂·····	198
三、荧光染料转光剂·····	202
第三节 转光剂的性能及其分析方法·····	203
一、荧光分光光度计·····	204
二、定性分析·····	204
三、定量分析·····	205
四、转光剂的定量分析方法·····	207
五、转光剂的定量分析模型·····	210
第四节 转光剂的应用·····	214
一、转光剂的使用方法·····	214
二、转光膜的荧光动力学·····	216
参考文献·····	222
第八章 光降解剂和生物分解剂 ·····	225

第一节	概述	225
第二节	光降解剂和生物分解剂的作用机理	226
	一、光降解剂作用机理	226
	二、生物分解剂的作用机理	229
第三节	光降解剂和生物分解剂的性能	231
	一、光降解剂	231
	二、生物分解剂	235
第四节	光降解剂和生物分解剂的种类和应用	249
	一、光降解剂的种类和应用	249
	二、生物分解剂的应用	256
	参考文献	265

第一章

绪论

第一节 概 述

塑料助剂是塑料工业的伴生产业，也是精细化工的重要分支。近百年来，伴随塑料工业的发展，塑料助剂从无到有，从小到大，迄今已经发展成为一个门类比较齐全、理论相对成熟，产耗量颇具规模的精细化工行业体系。

一般来讲，塑料助剂在塑料制品中所占比例不足8%（不包括填充剂），但其对塑料制品加工和应用性能的改善和提高作用却是不容置疑的，如今琳琅满目的塑料制品几乎无一例外地体现着塑料助剂的功能和作用。它们与树脂、加工机械一道构成了当今世界塑料工业的三大基本要素。

塑料助剂门类庞杂，功能各异。根据功能和作用的不同，通常包括稳定化助剂、加工体系助剂和功能赋予剂等三大体系。伴随塑料工业发展，塑料树脂结构的增加，成型加工技术的进步和应用领域对制品性能要求的提高，极大地促进了塑料助剂门类的扩大和产耗量的提高。统计资料表明，尽管2001年世界经济低迷，塑料及塑料助剂的产耗量较2000年呈下降趋势，但全球塑料助剂的消费量仍达到790万吨，销售额146亿美元。在塑料助剂的消费总量中，稳定化助剂（包括抗氧剂、光稳定剂和热稳定剂）约占11%，加工体系助剂（包括润滑剂、脱膜剂、加工改性剂等）约占9%，功能赋予剂（包括增塑剂、阻燃剂、抗静电剂、发泡剂、交联剂、防雾滴剂、成核剂等）达到80%左右。从增长趋势来看，尽管一

些新功能助剂（包括成核剂、抗菌剂、消雾剂、转光剂等）在整个塑料助剂消费量中微不足道，但增幅之高又是传统类型的助剂所无法比拟的。一般地，新功能助剂的技术含量高，销售额在塑料助剂总销售额中的比例不容低估。新功能塑料助剂的发展已经成为塑料工业高新技术发展的重要标志之一。20世纪80年代以来，我国塑料工业以惊人的速度发展。2000年全国塑料制品的年产量突破2000万吨，大大超过国家“九五”计划规划的目标。与之相对应，塑料助剂的消耗量超过100万吨，特别是基于通用塑料工程化、工程塑料高性能化进程的加快，国内市场对新功能助剂的需求不断增加，了解和掌握新功能塑料助剂的知识对于把握世界塑料工业技术动态、促进我国塑料加工行业的技术进步具有积极的意义。在这种背景下，编写一部有关新功能塑料助剂的专著显得非常必要和迫切。应当指出，新功能塑料助剂的发展日新月异，尽管我们竭尽全力，但作为一种尝试，本书也绝不可能囊括新功能塑料助剂的所有内容。本着理论性与实用性结合、学术性与普及性统一的原则，我们邀请国内部分知名专家和学者分别就目前国内已经投入使用的新功能塑料助剂进行比较系统的介绍，旨在对推动和促进国内新功能塑料助剂开发和应用水平的提高有所帮助。同时，为了便于读者了解塑料助剂工业的全貌，本章将对塑料助剂的历史与发展、功能与分类、动态与趋势进行全面的概述。

第二节 塑料助剂的功能与分类

广义上讲，塑料助剂是指从树脂合成到制品成型整个过程所涉及的所有辅助化学品。实际上，每一种塑料制品的生产都要经过树脂的合成和制品的成型加工两个过程，而且这两个过程在工业上往往分属两种不同性质的企业或部门完成。据此，塑料助剂可以分为“合成助剂”和“加工助剂”两大体系。合成助剂是指由单体制备聚合物树脂过程所涉及的各种辅助化学品，如阻聚剂、引发剂、分

子量调节剂、终止剂、乳化剂、分散剂和防粘釜剂等。它们旨在改善聚合条件、调节分子量的大小和分布，与聚合工艺密切相关，一般不会带入聚合物树脂及其塑料制品中，此类助剂习惯上归在树脂的合成工艺中讨论，也不列入塑料助剂的统计范畴。现代塑料助剂的概念基本框定在加工助剂方面。

众所周知，塑料制品的成型过程基本上是由配合、塑炼、成型等工序完成的。在这一过程中，树脂、助剂、加工设备（包括模具）是不可或缺的基本要素。相比之下，助剂在塑料配方中的用量微不足道，但其对制品加工和应用性能的改善和提高作用举足轻重。可以说，在聚合物树脂结构确定之后，助剂的选择和应用是决定制品成败的关键。

塑料加工助剂的门类繁多，品种各异，它们可用于改善树脂的加工性能，使之能够顺利完成制品成型的整个过程，并达到提高产量和降低能耗的目的；或者可用于提高聚合物树脂的稳定性能，防止其在加工和应用中老化降解，延长制品的使用寿命；更为重要的是，相当一部分助剂能够赋予制品新的功能。利用助剂实现塑料改性是一条经济、简便而且非常有效的途径。

就化学结构而言，塑料加工助剂囊括了从无机到有机、从天然化合物到合成化合物、从单一结构的化合物到由多种化合物复合而成的混合物、从低分子量的单体化合物到高分子量聚合物等几乎所有的化学物质。塑料助剂的分类方式多样，但比较通行的方法还是按照助剂的功能和作用进行分类。在功能相同的类别中，往往还要根据助剂的作用机理或化学结构类型进一步细分。概括地讲，塑料加工助剂按照功能和作用可以大致分为如下几类。

1. 稳定化助剂

凡能抑制或延缓聚合物树脂在贮存、运输、加工和应用中的老化降解，旨在延长制品使用寿命的助剂统称为稳定化助剂，习惯上又有“防老剂”或“稳定剂”之称。塑料制品的加工和应用环境复杂，导致其老化降解的因素很多，如热、氧、光、微生物、高能辐

射、机械剪切和疲劳等都会成为树脂老化降解的引发源。这些诱发因素的老化机理各不相同，因此所涉及的稳定化助剂类型很多。

(1) 抗氧化剂 以抑制聚合物树脂热氧化降解为主要功能的助剂属于抗氧化剂的范畴。抗氧化剂是塑料稳定化助剂最主要的类型，几乎所有的聚合物树脂都涉及到抗氧化剂的应用。按照作用机理，传统的抗氧化剂体系一般包括主抗氧化剂、辅助抗氧化剂和重金属离子钝化剂等。主抗氧化剂以捕获聚合物过氧自由基为主要功能，又有“过氧自由基捕获剂”和“链终止型抗氧化剂”之称，涉及芳胺类化合物和受阻酚类化合物两大系列产品。辅助抗氧化剂具有分解聚合物过氧化物的作用，也称“过氧化物分解剂”，包括硫代二羧酸酯类和亚磷酸酯化合物，通常和主抗氧化剂配合使用。重金属离子钝化剂俗称“抗铜剂”，能够络合过渡金属离子，防止其催化聚合物树脂的氧化降解反应，典型的结构如酰肼类化合物等。最近几年，随着聚合物抗氧化理论研究的深入，抗氧化剂的分类也发生了一定的变化，最突出的特征是引入了“碳自由基捕获剂”的概念。这种自由基捕获剂有别于传统意义上的主抗氧化剂，它们能够捕获聚合物烷基自由基，相当于在传统抗氧化体系中增设了一道防线。此类稳定化助剂目前见诸报道的主要包括芳基苯并咪唑酮类化合物、双酚单丙烯酸酯类化合物、受阻胺类化合物和羟胺类化合物等，它们和主抗氧化剂、辅助抗氧化剂配合构成的三元抗氧化体系能够显著提高塑料制品的抗氧化稳定效果。应当指出，胺类抗氧化剂具有着色污染性，多用于橡胶制品，而酚类抗氧化剂及其与辅助抗氧化剂、碳自由基捕获剂构成的复合抗氧化体系则主要用于塑料及艳色橡胶制品。

(2) 光稳定剂 光稳定剂也称紫外线稳定剂，是一类用来抑制聚合物树脂的光氧化降解，提高塑料制品耐候性的稳定化助剂。根据稳定机理的不同，光稳定剂可以分为光屏蔽剂、紫外线吸收剂、激发态猝灭剂和自由基捕获剂。光屏蔽剂多为炭黑、氧化锌和一些无机颜料或填料，其作用是通过屏蔽紫外线来实现的。紫外线吸收剂对紫外线具有较强的吸收作用，并通过分子内能量转移将有害的光

能转变为无害的热能形式释放，从而避免聚合物树脂吸收紫外线能量而诱发光氧化反应。紫外线吸收剂所涉及的化合物类型较多，主要包括二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸酯类化合物、取代丙烯腈类化合物和三嗪类化合物等。激发态猝灭剂意在猝灭受激聚合物分子上的能量，使之回复到基态，防止其进一步导致聚合物链的断裂。激发态猝灭剂多为一些镍的络合物。自由基捕获剂以受阻胺为官能团，其相应的氮氧自由基是捕获聚合物自由基的根本，而且由于这种氮氧自由基在稳定化过程中具有再生性，因此光稳定效果非常突出，迄今已经发展成为品种最多、产耗量最大的光稳定剂类别。当然，受阻胺光稳定剂的作用并不仅仅局限在捕获自由基方面，研究表明，受阻胺光稳定剂往往同时兼备分解氢过氧化物、猝灭单线态氧等作用。

(3) 热稳定剂 如果不加说明，热稳定剂专指聚氯乙烯及氯乙烯共聚物加工所使用的稳定剂。聚氯乙烯及氯乙烯共聚物属热敏性树脂，它们在受热加工时极易释放氯化氢，进而引发热老化降解反应。热稳定剂一般通过吸收氯化氢，取代活泼氯和双键加成等方式达到热稳定化的目的。工业上广泛应用的热稳定剂品种大致包括盐基性铅盐类、金属皂类、有机锡类、有机锑类等主稳定剂和环氧化物类、亚磷酸酯类、多元醇类、 β -二酮类等有机辅助稳定剂。由主稳定剂、辅助稳定剂与其他助剂配合而成的复合稳定剂品种，在热稳定剂市场具有举足轻重的地位。

(4) 防霉剂 防霉剂又称微生物抑制剂，是一类抑制霉菌等微生物生长，防止聚合物树脂被微生物侵蚀而降解的稳定化助剂。绝大多数聚合物材料对霉菌并不敏感，但由于其制品在加工中添加了增塑剂、润滑剂、脂肪酸皂类等可以滋生霉菌类的物质而具有霉菌感受性。塑料用防霉剂所包含的化学物质很多，比较常见的品种包括有机金属化合物（如有机汞、有机锡、有机铜、有机砷等）、含氮有机化合物、含硫有机化合物、含卤有机化合物和酚类衍生物等。

2. 加工改性助剂

加工改性助剂的作用体现在塑料的加工成型过程，目的在于改善塑料的加工性能，使之能够顺利通过成型过程并起到降低能耗、缩短成型周期、提高生产效率等作用。通常包括润滑剂、加工改性剂、脱模剂、分散剂等，增塑剂亦有改善聚氯乙烯（PVC）等塑料树脂加工性能的作用，但从其主要应用目的来看，赋予制品柔软性似乎更为主要，因此未列此类。

(1) 润滑剂和脱模剂 润滑剂是配合在聚合物树脂中，旨在降低树脂粒子、树脂熔体与加工设备之间以及树脂熔体内分子间摩擦，改善其成型时的流动性和脱模性的加工改性助剂，多用于热塑性塑料的加工成型过程，包括烃类（如聚乙烯蜡、石蜡等）、脂肪酸类、脂肪醇类、脂肪酸皂类、脂肪酸酯类和脂肪酰胺类等。脱模剂可涂敷于模具或加工机械的表面，亦可添加于基础树脂中，使模型制品易于脱模，并改善其表面光洁性。前者称为涂敷型脱模剂，是脱模剂的主体，后者为内脱模剂，具有操作简便等特点。硅油类物质是工业上应用最为广泛的脱模剂类型。

(2) 加工改性剂 传统意义上的加工改性剂几乎特指硬质 PVC 加工过程中所使用的旨在改善塑化性能、提高树脂熔体黏弹性和促进树脂熔融流动的改性助剂，此类助剂以丙烯酸酯类共聚物（ACR）为主，在硬质 PVC 制品加工中具有突出的作用。现代意义上的加工改性剂概念已经延展到聚烯烃（如线性低密度聚乙烯，LLDPE）、工程热塑性树脂等领域，预计未来几年茂金属树脂付诸使用后还会出现更新更广的加工改性剂品种。

(3) 分散剂 我们知道，塑料制品实际上是基础树脂与各种颜料、填料和助剂的混合物，颜料、填料和助剂在树脂中的分散程度对塑料制品性能的优劣至关重要。分散剂是一种促进各种辅助材料在树脂中均匀分散的助剂，多用于母料、着色制品和高填充制品。包括烃类（石蜡油、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡等）、脂肪酸皂类、脂肪酸酯类和脂肪酰胺类等。

3. 机械性能改进助剂