

国外稳定剂发展概况
(热稳定剂、抗氧剂、紫外线稳定剂)

国外稳定剂发展概况

(热稳定剂、抗氧剂、紫外线稳定剂)

上海市合成树脂研究所

上海科学技术情报研究所

4.24

上海科学技术情报研究所

国外稳定剂发展概况
(热稳定剂、抗氧剂、紫外线稳定剂)
上海市合成树脂研究所

•
上海科学技术出版社研究所出版
新华书店上海发行所发行
南通市东方红印刷厂印刷

•
开本: 787×1092 1/16 印张: 7 字数: 170,000
1975年11月第1版 1975年11月第1次印刷
印数: 1—3,700
代号: 151634·260 定价: 0.90 元

(只限国内发行)

毛主席语录

1

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

当前,在毛主席关于理论问题重要指示的指引下,在党的十届二中全会和四届人大提出的战斗任务鼓舞下,全国人民认真学习马克思主义关于无产阶级专政的理论,抓革命促生产的劲头越来越大,一个农业学大寨、工业学大庆的运动正在全国各地开展,各条战线上到处呈现出一片热气腾腾的景象,全国形势一片大好。全国人民都在意气风发地为在本世纪内把我国建设成为一个社会主义的现代化强国而努力奋斗。在毛主席革命路线的指引下,我国的合成材料工业得到了飞速的发展。合成材料的产品已在各个领域得到了广泛的应用。合成材料已成为各工业部门中一类必不可少而又有很大发展前途的材料。随着我国社会主义建设事业的飞速发展,预计,合成材料今后将会以更快的步伐向前迈进。合成材料的发展除了要有基本的原料外,还需应用一些必不可少的助剂,如果不用它们,合成材料产品的加工和应用也就成为不可能。

为了促使我国助剂工业的迅速发展,遵循毛主席关于“你对于那个问题不能解决么?那末,你就去调查那个问题的现状和它的历史吧!”的教导,我们对国外稳定剂(热稳定剂、抗氧剂和紫外线稳定剂)作了一些资料调查,把其主要内容汇编成本书,以供有关方面参考。

本书主要介绍目前国外常用的一些性能较好的热稳定剂、抗氧剂和紫外线稳定剂。内容系根据苏联 1973 年版 Справочник. Химические добавки к полимерам 一书中的稳定剂章节译; 种的制取方法、主要性能指标、应用范围及商品牌号。书前附、三年来国外期刊的报道整理的。由于时间仓促,水平有限 请读者批评指正。

上海市合成树脂研究所

1975.7

目 录

I. 国外(美、日、西欧等国)稳定剂发展概况	(1~11)
1. 热稳定剂	(1~6)
2. 抗氧剂	(6~8)
3. 紫外线稳定剂	(8~11)
II. 国外常用稳定剂简介	(12~102)
1. 苯代- α -萘胺	(12)
2. 苯代- β -萘胺	(13)
3. 对-羟苯基- β -萘胺	(14)
4. 丁醇缩醛- α -萘胺	(15)
5. 2-羟基-1, 3-双-[对-(β -萘胺)-苯氧基]-丙烷	(16)
6. 2, 2'-双-[对-(β -萘胺)-苯氧基]-二乙醚	(16)
7. 二甲基-双-[对-(β -萘胺)-苯氧基]-硅烷	(17)
8. 二乙基-双-[对-(β -萘胺)-苯氧基]-硅烷	(17)
9. 对-羟基二苯胺	(18)
10. 4, 4'-二甲氧基二苯胺	(19)
11. 4, 4'-双-(α , α -二甲基苄基)-二苯胺	(19)
12. 二苯胺用苯乙烯进行烷基化产物的混合物	(20)
13. 二苯胺与二异丁烯缩合产物的混合物	(21)
14. 2, 2'-双-(对-苯胺苯氧基)-二乙醚	(21)
15. 2-羟基-1, 3-双-(对-苯胺苯氧基)-丙烷	(22)
16. 二甲基-双-(对-苯胺苯氧基)-硅烷	(22)
17. 对-(对'-甲基磺酰胺撑)-二苯胺	(23)
18. N, N'-二-仲丁基-对苯二胺	(24)
19. N, N'-双-(1, 4-二甲基戊基)-对苯二胺	(24)
20. N, N'-双-(3-甲基-1-乙基戊基)-对苯二胺	(25)
21. N, N'-双-(1-甲基-正庚基)-对苯二胺	(26)
22. N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺	(27)
23. N-(1, 3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺	(28)
24. N-烷基-N'-苯基-对苯二胺	(28)
25. N-环己基-N'-苯基-对苯二胺	(29)
26. N, N'-二苯基-对苯二胺	(30)
27. N, N'-二- β -萘基-对苯二胺	(31)
28. 苯代- β -萘胺、4, 4'-二甲氧基二苯胺和 N, N'-二苯基-对苯二胺的混合物	(32)

29. 二苯胺与丙酮高温缩合产物的混合物	(33)
30. 苯代- β -萘胺与丙酮缩合产物的混合物	(33)
31. 2, 2, 4-三甲基-6-乙氧基-1, 2-二氢化喹啉	(34)
32. 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉聚合物	(35)
33. 2-巯基苯并噻唑与甲醛和吩噻嗪缩合的产物	(36)
34. 2-巯基苯并咪唑	(37)
35. 4, 4'-二氨基二苯基甲烷	(37)
36. N, N'-二-邻甲基苯基乙二胺	(38)
37. 4-甲基-2, 6-二特丁基苯酚	(39)
38. 2, 4, 6-三特丁基苯酚	(40)
39. 苯酚用苯乙烯进行烷基化产物的混合物	(41)
40. 4-甲基-2-特丁基-6-(α -甲替苄基)-苯酚	(42)
41. 4-甲基-2, 6-二-(α -甲替苄基)-苯酚	(43)
42. 异冰片基甲苯酚	(43)
43. 4-甲氧基甲基-2, 6-二特丁基苯酚	(44)
44. 4-羟基-3, 5-二特丁基苯基丙酸十八烷酯	(45)
45. N, N'-双-[4-羟基-3, 5-二特丁基]-三甲撑]-硫脲	(45)
46. 双-[2-羟基-3-(对-乙氧基苯氨基)-丙基]-硫	(46)
47. 二羟基二苯基丙烷	(47)
48. 双-(2-羟基-5-甲基-3-特丁基)-甲烷	(47)
49. 双-(4-羟基-3, 5-二特丁基)-甲烷	(49)
50. 双-(2-羟基-5-乙基-3-特丁基)-甲烷	(49)
51. 双-[2-羟基-5-甲基-3-(1'-甲基环己基)-苯基]-甲烷	(50)
52. 双-(2-羟基-5-甲基)-甲烷与二乙烯基苯缩合的产物	(51)
53. 1, 1-双-(4'-羟基-2'-甲基-5'-特丁基)-丁烷	(52)
54. 1, 1, 3-三-(4'-羟基-2'-甲基-5'-特丁基)-丁烷	(53)
55. 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三-(4'-羟基-3', 5'-二特丁基苄基)-苯	(54)
56. 双-(2-羟基-5-甲基-3-特丁基)-硫	(55)
57. 双-(4-羟基-2-甲基-5-特丁基)-硫	(56)
58. 双-[2-羟基-5-甲基-3-(α -甲替苄基)-苯基]-硫	(57)
59. (4-羟基-3, 5-二-特丁基苄基)-硫	(58)
60. 2, 5-二-特丁基苯二酚	(58)
61. 2, 5-二-叔戊基苯二酚	(59)
62. 4, 4'-二羟基-3, 3', 5, 5'-四-特丁基联苯	(60)
63. 4, 4'-二羟基联苯	(60)
64. 二甲氨荒酸铋	(61)
65. 二乙氨荒酸镍	(62)
66. 二乙氨荒酸锌	(62)
67. 二丁氨荒酸镍	(63)

68. 亚磷酸三苯酯·····	(64)
69. 亚磷酸三-(对-壬基苯酯)·····	(65)
70. 亚磷酸-4-(α -甲替苄基)苯酯、亚磷酸-2, 4-二-(α -甲替苄基)苯酯和 亚磷酸-2, 4, 6-三-(α -甲替苄基)苯酯的混合物 ·····	(65)
71. 亚磷酸三-(苯基酰胺) ·····	(66)
72. 2, 4-二羟基二苯甲酮 ·····	(67)
73. 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 ·····	(67)
74. 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮 ·····	(68)
75. 2-羟基-4-(2'-乙代己氧基)-二苯甲酮 ·····	(69)
76. 2-羟基-4-烷氧基二苯甲酮 ·····	(69)
77. 2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮 ·····	(70)
78. 2-羟基-4-(2'-羟基-3'-丙烯酰氧基丙氧基)-二苯甲酮·····	(71)
79. 2-羟基-4-[2'-羟基-3'-(甲基丙烯酰氧基丙氧基)-二苯甲酮 ·····	(71)
80. 1, 3-双-(3'-羟基-4'-苯酰苯氧基)-丙醇-2 ·····	(72)
81. 2-羟基-4-乙氧基苯基十七(烷)酮 ·····	(73)
82. 2-(2'-羟基-5'-甲基)-苯并三唑 ·····	(73)
83. 5-氯-2-(2'-羟基-5'-甲基-3'-特丁苯基)-苯并三唑 ·····	(74)
84. 2-(2'-羟基-3', 5'-二-特丁苯基)-苯并三唑 ·····	(75)
85. 5-氯-2-(2'-羟基-3', 5'-二-特丁苯基)-苯并三唑·····	(76)
86. 2-(2'-羟基-3', 5'-二异戊基)-苯并三唑·····	(77)
87. 2-正辛基硫-4, 6-双-(4'-羟基-3', 5'-二特丁基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪 ·····	(78)
88. 2, 2'-硫代-双-(4-特辛基苯酚)的镍络合物 ·····	(79)
89. 2, 2'-硫代-双-(4-特辛基苯酚)和正丁胺的络合镍盐 ·····	(80)
90. 4-羟基-3, 5-二特丁基苄基磷酸单乙酯镍盐 ·····	(80)
91. 三异吡啶苯四胺铜络合物·····	(81)
92. β -氨基巴豆酸甘油酯·····	(82)
93. 间苯二酚单苯酸酯·····	(82)
94. 水杨酸苯酯·····	(83)
95. 水杨酸-4-特丁基苯酯 ·····	(84)
96. 4-羟基-3, 5-二特丁基苯基丙酸季戊四醇酯 ·····	(84)
97. 硫代二丙酸二酯·····	(85)
98. 硫代二丙酸二月桂酯·····	(85)
99. α -氰基- β -甲基-对-甲氧基肉桂酸甲酯 ·····	(86)
100. α -氰基- β -苯基肉桂酸乙酯 ·····	(86)
101. 二丁基锡和乙二醇与巯基乙酸二酯的盐·····	(87)
102. 二丁基锡和异丙二醇与巯基乙酸二酯的盐·····	(87)
103. 二月桂酸二丁基锡·····	(88)
104. 二马来酸二丁基锡·····	(89)
105. 二-(异丁基马来酸)二丁基锡 ·····	(89)

106. 硬脂酸钙.....	(90)
107. 硬脂酸钡.....	(90)
108. 硬脂酸镉.....	(91)
109. 硬脂酸锌.....	(91)
110. 硬脂酸铅.....	(92)
111. 碱式硬脂酸铅.....	(93)
112. 碱式碳酸铅.....	(93)
113. 碱式邻苯二甲酸铅.....	(94)
114. 碱式硫酸铅.....	(94)
115. 碱式亚磷酸铅.....	(95)
116. 硅酸铅.....	(95)
117. 钡盐的稳定剂.....	(96)
118. 脂肪酸的 Ba、Cd、Zn 盐稳定剂.....	(96)
119. 钙和锌盐的稳定剂.....	(97)
120. 钡、镉和锌盐的稳定剂.....	(98)
121. 环氧化豆油.....	(99)
122. 环氧树脂 ЭД-5	(99)
123. 环氧树脂 ЭД-6	(100)
124. 环氧树脂 Э-41	(101)
125. 环氧硬脂酸-2-乙基己基酯.....	(101)
III. 参考资料	(103)

I. 国外(美、日、西欧等国)稳定剂发展概况

近年来,世界高分子合成材料发展迅速。据报道,1973年世界塑料总产量已达到4,300万吨,合成纤维总产量已达到760万吨,合成橡胶1974年世界总产量预计将达到735万吨。国外除大力发展高分子合成材料的生产外,还在如何延长合成材料的寿命方面作了许多工作。因为产品寿命的延长,这实质上也是一种少耗用材料的增产手段。高分子合成材料的寿命除主要取决于本身的结构外,通常还与其加工、贮藏和使用的外界周围环境条件有关,如热、光、氧、臭氧、机械能和化学介质等。这些外界因素都能影响合成材料的寿命。为了提高这些材料的寿命,通常需要加入防止这些外界因素影响的稳定剂。加入稳定剂后一般能改善产品的性能和延长其使用寿命。稳定剂的类型很多,根据不同的需要,添加不同的稳定剂。广义指的稳定剂通常包括热稳定剂、抗氧剂、紫外线稳定剂和阻燃剂。本书着重介绍国外的热稳定剂、抗氧剂和紫外线稳定剂。

1. 热 稳 定 剂

(1) 机理和类型

热稳定剂的主要职能是防止产品在加工过程中(通常是在高温下进行的)或使用过程中受热而发生降解或交联以达到延长其使用寿命。许多种合成材料,如聚氯乙烯、丁酸纤维酯、一些工程塑料和某些橡胶,如氯丁橡胶等的加工和使用中都需应用热稳定剂^[1]。其中用热稳定剂数量最多的为聚氯乙烯。通常泛指的热稳定剂也都是指用于聚氯乙烯而言的。本节谈的重点也只局限于这方面的热稳定剂。聚氯乙烯是聚合物中使用热稳定剂最多的一个品种,这是因为它受热特别容易发生降解所造成的。聚氯乙烯受热,放出HCl,而HCl有自催化作用^[2],能进一步使聚氯乙烯分子分解,产生共轭双键,这种双键易氧化而造成断链和交联,最终使其性能下降。添加热稳定剂的原理就是使稳定剂与聚氯乙烯中放出的HCl作用,使氯化氢的催化作用停止从而防止了降解。

聚氯乙烯的热稳定剂目前常用的有以下几种^[3]:

① 铅类稳定剂 它是聚氯乙烯较早使用的稳定剂之一,也是目前应用量较大的一种稳定剂。铅类稳定剂大都采用弱酸的衍生物,如二盐基亚磷酸铅、二盐基硬脂酸铅、二盐基酞酸铅、盐基碳酸铅、盐基硅酸铅等。强的无机酸和简单脂肪酸的铅盐做稳定剂效果通常是差的。铅类稳定剂的优点是:价格低廉、具有优异的电性能、有良好的热稳定性。缺点是:有毒、容易交染(特别容易与硫反应,产生颜色)、在制品中形成氯化铅条纹、不透明、受热迅速变色。

② 钡、镉类稳定剂 它们是聚氯乙烯目前使用较广的一类热稳定剂。通常用钡皂、镉皂、锌皂、有机亚磷酸酯和抗氧剂作物理性的掺和而应用。使用钡类化合物能赋予聚氯乙烯良好的长期热稳定性,但早期颜色控制性差。使用镉类化合物能很好地保持初色,但容易突然发生降解,并在略有或甚至没有先兆下突然失效。锌化合物常被用来替代价格较贵的镉化合物,它的优点是能防止硫化物的染色,其缺点是会在更短的时间内突然失效。

③ 含氮稳定剂 主要系双氰胺或密胺。它常与锌皂、钙皂、钡皂、抗氧剂、多元醇混合使

用。这类稳定剂用于乙烯基石棉成型物中很有效,此外也常用于一些特殊应用中。

④ 钙、锌类稳定剂 钙、锌类稳定剂通常用于包装食品类方面,因其稳定性相对地较低,在性能上不能与其它通用稳定剂相争比,钙的功效在许多方面类似于钡,如早期颜色控制性差,但它比钡有较好的长期稳定性,但钙的作用没有钡那样有效。钙、锌稳定剂常用多元醇和抗氧剂来加强。镁、铝、钠皂以及特殊的有机亚磷酸酯也可加用于钙、锌类稳定剂中。

⑤ 锡类稳定剂 锡类稳定剂有二价锡(亚锡)和四价锡(高价锡)二种。二价锡化合物,如硬脂酸亚锡用作聚氯乙烯稳定剂是无效的。通常用作稳定剂的是四价锡化合物。锡类稳定剂也可分含硫的和不含硫的。含硫的锡稳定剂一般来说是最有效的,但它有气味和交染等缺点。不含硫的锡稳定剂通常用于乙烯基类共聚物中或与含硫的锡稳定剂混合使用,以减少气味和降低价格,而且还可改善初色。丁基锡稳定剂是锡类稳定剂中较常用的稳定剂之一。丁基锡稳定剂分“长效”、“高效”及“低效”三种。“高效”稳定剂常存在分散问题,故较少应用。“低效”稳定剂常含有稀释剂,它常损害硬聚氯乙烯的物理性能,所以“长效”稳定剂是最普遍使用的一种。有机锡化合物常用于硬聚氯乙烯稳定上。它具有很好的配伍性、初色容易控制、有长期的热稳定性和熔融粘度容易控制等优点。辛基锡类稳定剂因毒性小或甚至无毒,故常用于食品包装和食品容器方面。

⑥ 环氧类稳定剂 环氧类稳定剂通常作辅助稳定剂使用,常用于增塑性聚氯乙烯中,其用量为树脂量的3~5%。这类稳定剂使用后有助于聚氯乙烯的热稳定和光稳定,但也能损伤其它的一些性能,如使硬聚氯乙烯的耐冲击性和热变形性能下降,能破坏塑料溶胶的流变性和脱气性。环氧类稳定剂常与钙、锌类稳定剂合用,特别可与钡、镉稳定剂合用,但与铅或锡类稳定剂合用意义不大。

上述几种稳定剂有的是单独使用的,有的是协同使用的。协同使用稳定剂使它们发挥优异的协同效应,近几年来在国外越来越受到重视。根据不同的性能要求,掺合稳定剂的选择性如下^[4]:

特 性	无毒及低毒金属 皂系稳定剂 (Mg, Ca, Ba, Zn, Al 盐)	有 机 锡 系 稳 定 剂			非金属系稳定剂 (环氧化合物、亚 磷酸酯, 含氮化 合物等)	铅系稳定剂
		月桂酸酯系	马来酸酯系	硫 醇 系		
耐 热 着 色 性	初期型(Zn)和 长期型(Ba, Ca) 稳定剂合并使用。 与环氧、亚磷酸 酯并用,可得优良 的协同效果。 ZnCl ₂ 、CdCl ₂ 和 BaCl ₂ 、CaCl ₂ 不 同,系非共轭地 脱HCl,因而初色 好。 Zn盐有除去填 料中铁离子、乳化 剂残渣、带电防止 剂等阻碍耐热性要 素影响的作用。	长期型润滑性 稳定剂。与Ba/ Zn或Ca/Zn(软 质PVC用)及马 来酸酯系并用, 与硫醇系并用 (硬质PVC用) 如单独使用,则 初色不好。过于 红。	作耐热、耐候 性好的硬质透明 料的主要稳定 剂。其静态耐热 好,动态润滑性 差,耐热性不增 长。 与金属皂并 用,没有协同效 果。	是初期型稳定 剂,宜用于硬质 透明或糊状料 加工配方中。能 改良共聚物或橡 胶改性掺合用树 脂的耐热性。对 乳液聚合型 PVC及胺系耐 电防止剂有有效 的耐热性。有防 氧化能力。	环氧、亚磷酸酯 是长期型稳定剂。 含氮化合物是初 期型稳定剂。 与Ca/Zn和 Ba/Zn合用有协 同效果。用环氧树 脂初色比环氧化 大豆油差。环氧树 脂酸单酯要有与 环氧油同等的耐 热性,至少必须使 用环氧油的成倍 数量以上。	铅系是中期型 稳定剂。初期能 着色。PbCl ₂ 不 大影响脱HCl。 亚硫酸盐>硫酸 盐>亚磷酸盐, 上述表示好的 顺序。碱式铅系 有大的中和HCl 能力,稳定,长期 老化后的物性降 低小,电气绝缘 性优良。

特 性	无毒及低毒金属 皂系稳定剂 (Mg, Ca, Ba, Zn, Al 盐)	有 机 锡 系 稳 定 剂			非金属系稳定剂 (环氧化合物、亚 磷酸酯、含氮化 合物等)	铅系稳定剂
		月桂酸酯系	马来酸酯系	硫 醇 系		
耐 候 性	Ca/Zn 或 Ba/Zn 系能与环氧及亚磷 酸酯并用。在这些 并用中若添加金红 石型氧化钛, 能改 良耐候性。 Zn 盐能提高耐 候性。	与环氧或亚磷 酸酯并用的效果 小。与紫外线吸 收剂并用效果 大。 即使单独使用 月桂酸酯也有很 优良的耐候性。	用于耐候性非 常优良的硬质透 明料配方的主要 稳定剂。色调保 持性高, 与紫外 线吸收剂和亚磷 酸酯合用有协同 效果。与氧化钛 并用有协同效 果。	耐候性差, 即 使应用紫外线吸 收剂也无效果, 但与环氧合用, 能有某些程度的 改良。	环氧、亚磷酸酯 与 Ca/Zn 和 Ba/ Zn 合用能发挥协 同效果。含氮系耐 候性差, 但与金属 盐、环氧、亚磷酸 酯及紫外线吸收 剂合用, 则改良显 著。	亚磷酸铅及亚 硫酸铅效果良 好。对三元共聚 物少量加入亚磷 酸酯及 Zn 盐则 是好的。在老化 着色的同时, 产 生粉化, 尤其与 锐钛矿氧化钛合 用时显著容易 变黑。
加 工 性	硬脂酸钙及钡盐 凝胶化速度快, 但混 炼阻值高, 且润滑 性小。Zn 接近于硬 脂酸的润滑性。 Ca、Ba 盐易析 出。Zn、Al 能防止 析出。 对糊状加工, 由 于脂肪酸影响大, 最好是液状型。	是锡系中最富 有润滑性的。无 析出性。 真空成型中深 拉加工优良。 适合于溶胶加 工。	凝胶化快, 混 炼阻力也高, 且 分解也快。在滚 筒加工中, 硬脂 醇、双酰胺、硬脂 酸能改良滚筒粘 附性。 溶胶掺合增粘 小。加工中水解, 有时发生刺激粘 膜臭味。	凝胶化后的分 解时间长。 比马来酸酯粘 附于滚筒的时间 长, 真空成型时 的深拉加工性优 良。比马来酸酯 系溶胶的增粘 大。脱泡性好, 有 不快臭味。	凝胶化速度快, 但润滑性差。 亚磷酸酯、硬脂 酸能防止析出。环 氧、亚磷酸酯都适 用于糊状加工, 尤 其亚磷酸酯脱泡 性优良。 亚磷酸酯放于 空气中, 则吸湿分 解, 没有稳定效 果。	硬脂酸铅凝胶 化慢, 但混炼阻 值低。二碱式硬 脂酸 Pb 凝胶化 不慢, 而混炼阻 值低。不容易析 出。 无机盐系与硬 脂酸 Pb、Ca 合 用。 对糊状掺合稍 增粘, 按溶胶制 造条件, 则差。
相 溶 性	硬脂酸盐容易起 霜。低级脂肪酸或 环状脂肪酸盐易起 霜。 Ba、Ca 盐较难起 霜, Al 盐起霜显 著, Zn、Cd 较易起 霜。	因不起霜, 用 于从软质到硬质 PVC 的大范围 内。	用于软质和半 硬质 PVC 的配 方, 用树脂百分 量的 0.5 份就起 霜。	即使用于软质 PVC 配方也不 起霜。	环氧不影响起 霜, 但亚磷酸酯促 进起霜。润滑剂用 硬脂酸或双酰胺 则易起霜。亚磷酸 酯要均匀分散开 以免生成鱼眼。	高比重, 粘柔 性的细粉末。易 二次凝聚树脂, 不溶于增塑剂、 分散性差。硬脂 酸铅极易起霜。
透 明 性 (失透性变白性) 光泽性	用液状复合金属 盐, 透明性优良但 失透性差。 用硬脂酸钡及蓖 麻油酸钙, 弯曲、变 白性及耐水失透性 好。 硬脂酸钙能改良 成型物的表面光 泽。	改善成型物的 表面光泽。 月桂酸酯/硫 醇 = 1phr/0.5 phr 非失透性优 良。	透明性非常 好、失透、变白现 象也少。 能改良成型物 的表面光泽。	透明性好, 尤 其浸水失透性及 弯曲、变白方面 优良。 改善成型物的 表面光泽。	亚磷酸酯改善 透明性、耐候性及 失透性。 与紫外线吸收 剂合用改善耐候 失透性。 考虑透明性时, 也要注意润滑剂 的掺含量。	透明性、浸水 失透性、粉化性、 弯曲、变白性等 方面都差。

特性	无毒及低毒金属皂系稳定剂 (Mg, Ca, Zn, Ba, Al 盐)	有机锡系稳定剂			非金属系稳定剂 (环氧化合物、亚磷酸酯、含氮化合物等)	铅系稳定剂
		月桂酸酯系	马来酸酯系	硫醇系		
增塑剂	硬脂酸锌促进脂肪族系增塑剂的热分解。 硬脂酸 Ba 及 Ca 有害于苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二丁酯的热稳定性。	酯系增塑剂受水解, 有发汗作用。	酯系增塑剂受水解, 有发汗作用。	有防止增塑剂热分解的作用。与 EVA、NBR、MBS、ABS、氨基酯等并用有效果。	亚磷酸酯及抗氧化剂都有防止增塑剂的热分解作用。	碱式铅稳定剂对酯系增塑剂起水解催化作用而促进发汗。 硬脂酸铅促进脂肪族系增塑剂热分解。
颜料	于 Ba/Zn 或 Ca/Zn 中并用环氧、亚磷酸酯可提高颜料的耐候性。掺合 TiO ₂ , 对多数 Zn 盐稳定剂是有效的。	要注意由于颜料而引起退色的物料。	有时群青退色。与金红石氧化钛并用, 则在耐候性方面发挥协同效果。		环氧、亚磷酸酯的并用可提高颜料的保持性。	被复力大, 初期颜色不是纯白, 而且颜色经常变化, 因而感到配色困难。有褐—黑色的硫化污染。
填料	多数 Zn 盐稳定剂对碳酸钙的多数配方有效。				掺合石棉时, 三聚氰胺、双氰双胺、乙烯基鸟粪胺等都有耐热性。	铅盐宜与石棉配合使用。
发泡剂	Zn 盐的作用相当于发泡剂的分解催化剂, 并用 Ba 盐, 则气泡无荒废, 而发泡倍率高, 减少泡沫塑料的着色。 使用液状稳定剂比用粉状稳定剂能够得到更均匀的泡。	对发泡剂几乎无影响, 有调整气泡的作用。			发泡剂的分解物起热稳定剂作用。	铅盐全部起发泡剂分解催化剂的作用。
用途	软质: 农业薄膜、杂货用薄膜、薄片、皮革、软管、雨衣、垫圈、包裹用无毒薄膜、鞋、炊事用手套、娃娃玩具。 半硬质、硬质: 包装用无毒薄片、建筑材料、壁材用薄片、吹塑瓶。代替其它铅系稳定剂, 着重于 Ca/Zn 及 Ba/Zn 并用系。	软质: 薄膜、薄片、软管、管子、手套、娃娃玩具。 半硬质、硬质: 真空成型用透明薄片、透明板、异型挤压物、透明波纹板、接头、电话机。 透明波纹板。	半硬质、硬质: 真空成型用透明薄片、透明板、异型挤压物、透明波纹板、接头、电话机。	软质: 透明软管、管子、鞋、NBR 并用制品、耐硫化薄片、糊状加工物。 半硬质、硬质: 包装用无毒薄片、耐冲击性改良真空成型用薄片、吹塑瓶。大口径硬管、唱片。	软质: 农业薄膜、杂货用薄膜、打包用薄膜、其它各种用途的辅助稳定剂。 半硬质、硬质: 包装用无毒薄片、壁纸。建筑材料用薄片。 作其它各种用途的辅助稳定剂。	软质: 电线、地板材料, 密封材料。 半硬质、硬质: 工业用板、管子、异型挤压物、波纹板、接头阀门。

(2) 国外热稳定剂的发展概况

从目前国外使用热稳定剂的情况看,各国使用的重点各不相同。日本以使用铅为主,约占55~60%,钡、镉约占20%,钙、锌占8~10%,有机锡占10%^[5],而在美国却以使用钡、镉为主,这从下表介绍美国近三年来的热稳定剂的消费量中也可以看出^[6]:

单位:吨

稳 定 剂 类 型	1972	1973	1974
钡、 镉	24,200	23,000	22,300
铅	19,000	18,200	18,400
钙、 锌	1,520	1,360	1,400
锡	4,950	5,920	5,802
总 计	49,670	48,480	47,902

西欧一些资本主义国家的热稳定剂的消费则和日本一样,也是以铅为主,钡、镉、钙、锡次之。其消费量如下^[7]:

单位:千吨

稳 定 剂 类 型	1972	1973
钡、 镉	14.5	15.8
铅	41.0	44.0
钙	5.0	5.4
锡	3.2	3.6
总 计	63.7	68.8

1973年美国热稳定剂消费量的增长率因受聚氯乙烯销售的影响而受到束缚,其增长率比1972年有所下降,但在某些领域,如供挤压管材用的“混合金属”类稳定剂的消费量,1973年比1972年增长了25%。用于软聚氯乙烯的钡、镉类稳定剂也增加了7~8%。

最近二年来,美国在热稳定剂方面值得注意的发展动向是,“混合金属”类稳定剂得到了迅速的发展。这种稳定剂就是把锡与钡或钙结合使用。它的特点是性能比得上传统使用的高价锡,但其价格却较后者便宜,前者为1.08美元/磅,而后者则约为1.45美元/磅。由于这种原因,所以1972年以来“混合金属”类稳定剂发展迅速。这给生产管材领域传统使用高价锡类稳定剂形成了很大的压力,如1972年高价锡类稳定剂在管材生产应用方面增长迅速,但在1973年由于“混合金属”类稳定剂飞速发展和在制管材方面的应用率提高了25%,这就使高价锡类稳定剂已不成为注意的中心。1973年美国发展了许多种“混合金属”类稳定剂,如M & T Chemicals发展了二种此类稳定剂,牌号称为T-134和T-104。前者供单螺杆压机使用,后者供多螺杆压机使用。Ferro公司也发展了二种供多螺杆压机使用的此类稳定剂,牌号称为803和810。

在高价锡类稳定剂领域中一个值得注意的发展动向是甲基锡正在逐渐替代传统使用的丁基锡。据报道,前者的性能优于后者,如, M & I Chemicals新发展的一种甲基锡稳定剂,供制取硬管用,它具有很好的热稳定性和初色性。Cincinnati Milacron Chemicals公司也发展了二种甲基锡稳定剂,牌号称为TM-185和TM-387,它们的特点是有良好的长期热稳定性、早期颜色保持性和良好的加工性。值得注意的另一个动向是1974年美国发展了许多价格低廉

的“直链”甲基和丁基锡，如 Argus Chemical Corp 的 Mark 1772A (供单螺杆和多螺杆压机用)，M & T Chemicals Inc 的 Thermolite 136 (供多螺杆压机用) 和 Thermolite 137 (供单螺杆压机用)，Synthetic Products Corp 的 Synpron 1037 等。

在铅类稳定剂方面，美国 1973 年的销售量约上升 5%，新的牌号也有所增加，如 Lectro 125 和 Electrocarb-105 等。它们的特点都能使产品具有较高的耐热性。

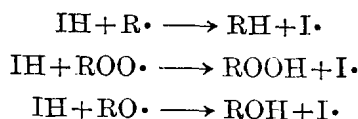
在美国热稳定剂的生产方面，应该看到的一个发展趋势是镉类稳定剂由于毒性和价格关系正在走下坡路，目前正在发展低含量镉和不含镉的热稳定剂，尤其是后者发展更为迅速，如 Argus 的 Mark 1600，它是钡-锌复合稳定剂。Ferro Corp 的 130 和 344，前者是钡-锌稳定剂，后者是钙-锌稳定剂。M & T 的 Thermolite 143 和 145，是二种有机锡-亚磷酸酯复合稳定剂，适用于有机溶胶、塑料溶胶和粉末涂层上。当前，资本主义世界由于发生经济危机，通货膨胀，因此在热稳定剂领域内的价格也迅速飞涨，以美国为例，1973 年美国热稳定剂的价格上涨 8~10%，在 1973 年夏天以后一些钙、锌稳定剂上涨 25%，一些锡类稳定剂上涨 80%^{[6][8]}。

总的来看，目前国外热稳定剂正在向无毒、高效多能、非金属型等方向发展，尤其在海外公害日趋严重的今天，在使用重金属稳定剂方面，看来在不久的将来将有所改变。

2. 抗 氧 剂

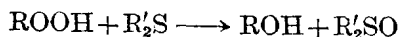
(1) 机理和类型

合成高分子材料在大气中受到氧和臭氧的作用会发生氧化。它们在加工成型和使用过程中因受热和光的作用也会发生氧化。在氧存在下，聚合物的氧化降解作用一般与游离基有关。此时，可能产生二种现象^[9]：一种是链断裂，这时聚合链被破坏，基团被分解，导致分子量下降、熔融流动度增大，韧性降低并能碎裂成粉末。另一种是发生交联作用，导致分子量增大，熔融流动度下降并产生脆性。克服这二种现象，通常是添加抗氧化剂。目前使用的抗氧剂按其作用机理约可分为两大类。一类是链断裂终止剂或称游离基消除剂，其主要作用是捕捉游离基，即使抗氧剂与活性的游离基相结合，形成稳定的化合物，使链锁反应停止，从而阻止了链的传递和增长，其作用原理如下^[10]：

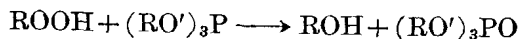


(式中 IH 为起链终止作用的抗氧剂)

属于这类抗氧剂的有一系列的胺类和酚类。它们通常称为主抗氧剂。另一类是过氧化物分解剂或称辅助抗氧剂，它们一般是些硫醇、硫代酯和亚磷酸酯类，常与主抗氧剂配合应用。不带胺基和酚基的含硫化合物的抗氧作用通常是通过破坏过氧化氢而形成稳定的分子来达到的^[11]。



亚磷酸酯的抗氧作用机理大体也是如此：



(与过氧化氢作用形成稳定的产物)

(2) 国外抗氧剂的发展概况

目前国外已经商品化了的塑料抗氧剂约有 140 余种，且仍在不断研究和发展中。发展较

快的国家有美国、英国和西德。其中使用最多的是美国。美国近年来抗氧剂生产的年增长率平均为10%。目前在美国塑料的抗氧剂市场上销售量最多的是酚类抗氧剂,其次为亚磷酸酯、再次为硫酯类,最少为胺类抗氧剂。1970年美国使用在塑料方面的各类抗氧剂的比重如下^[12]:

酚 类	55%
亚磷酸酯类	32%
硫 酯 类	12%
胺 类	1%
总 计	100%

从上表看出,酚类抗氧剂居首位,所占比重超过半数以上,而胺类最少,仅占1%。胺类虽为主抗氧剂,且从抗氧效果看,优于酚类抗氧剂,但由于胺类有毒,使用不便并易引起污染和公害,且还能着色制品,所以胺类抗氧剂不宜用于制造无色、浅色、无毒的制品中,故使其应用面受到很大的限制。一般它在塑料中使用较少而在橡胶中使用较多。据报道,在国外约有85~90%左右的抗氧剂用于橡胶工业,只有10~15%左右的抗氧剂用于塑料工业。在塑料领域中,抗氧剂主要用于ABS、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等方面。美国近三年来用于主要塑料品种上的抗氧剂消费量如下^[13]:

单位: 吨

用于塑料方面	1972	1973	1974
ABS	3,864	4,410	4,300
聚 乙 烯	2,273	2,860	3,000
聚 丙 烯	2,819	3,550	3,900
聚 苯 乙 烯	1,910	2,180	2,160
总 计	10,866	13,000	13,360

预计1975年和1980年美国主要塑料品种的生产量和需用抗氧剂的数量如下:

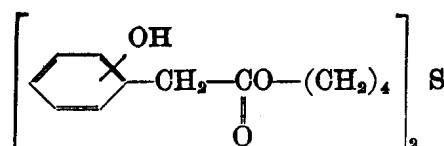
单位: 百万磅^[12]

塑 料	1975	1980
聚 丙 烯 聚 合 物	1995	3380
抗 氧 剂	9.0	16.9
ABS 聚 合 物	1020	1595
抗 氧 剂	6.3	9.6
聚 乙 烯 聚 合 物	8800	13295
抗 氧 剂	4.2	6.0
聚 苯 乙 烯 聚 合 物	2820	4300
抗 氧 剂	2.5	3.9
其它聚合物 抗 氧 剂	0.6	1.6
抗 氧 剂 总 计	22.6	38.0

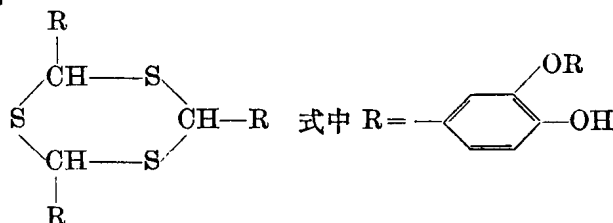
(3) 抗氧剂的发展趋势

从近几年来美国发展抗氧剂的趋势看,大致可以看出有以下几个倾向:

① 发展多官能团的抗氧剂^[11] 多官能团抗氧剂通常在其分子上有数个反应基团,这些基团能终止和抑制链的断裂、交联和支化。具有较高稳定作用的多官能团抗氧剂有酚基取代的羧酸酯的硫醚,如



和分子上含硫或含磷原子的二种羧酸的混合酯。环上带硫原子的各种杂环化合物往往也是聚烯烃的有效抗氧剂,如



这类化合物通常能防止聚合物的氧化和减少可变价金属的催化影响。1, 3, 5-三噻烷的芳族衍生物的抗氧效果通常要比酚类抗氧剂强。其抗氧效果主要取决于苯环上的取代基性质。在羟基邻位上带有烷氧基的三噻烷具有最好的抗氧效果。近年来, 美国发展了许多多官能团抗氧剂, 如 B. F. Goodrich 公司发展了一种三官能团受阻酚抗氧剂, 牌号称为 Good-rite 3125^[13], 它能耐长期高温降解、耐水抽提、不污染、不褪色, 能与多数聚合物和弹性体配伍。Cincinnati Milacron 公司发展了一种多官能团硫酯, 牌号称为 X600^[14], 它是聚丙烯的抗氧剂, 能耐水抽提和户外使用。

② 发展高分子量抗氧剂^[15] 高分子量抗氧剂通常因其挥发性和毒性较低而使其得到迅速的发展。较早的一些代表性产品, 如英国 Shell 公司生产的 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三-(4-羟基-3, 5-二特丁基苯基)苯, 商品牌号称为 Ionox 330, 它适用于聚烯烃、天然橡胶和合成橡胶的稳定。用量一般为 0.05~0.5%。近二年来, 国外高分子量抗氧剂的品种还在不断地增多, 如美国 Ashland Chemical 公司发展的 CAO43 和 CAO44。它们是种带有三噻的受阻酚^[16], 适用于聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺和聚酯。在金属存在下高温使用时, 这二种抗氧剂都有抗氧化褪色性。B. F. Goodrich Chemicals 公司发展的高分子量受阻酚抗氧剂, 牌号称为 Good-rite 3114^[17], 它有优良的光、色稳定性, 能不污染和耐水抽提等特点, 可用于冷冻机、炊具、肉类包装薄膜和冷冻袋等方面。

③ 发展协同抗氧剂 当二种或二种以上的抗氧剂结合成一个抗氧剂系统使用时, 若产生的稳定效果超过二者使用效果的总和即发挥协同效应。如 ICI 公司生产的 Topanol CA 是 1, 1, 3-三-(2-甲基-4-羟基-5-特丁基苯基)-丁烷, 它单独使用, 其效果不如目前常用的稳定剂——4, 4'-硫代-双-(3-甲基-6-特丁基酚), 但它与二月桂基-β, β-硫代二丙酸酯混用能产生良好的协同效应。其稳定聚丙烯的作用超过这一类型的所有的稳定剂。最近, 美国 Uniroyal 公司发展的 Naugard 449 是一种酚、亚磷酸酯抗氧剂, 适用于聚烯烃和耐冲击聚苯乙烯。

总的来看, 随着高分子材料使用面的日趋扩大, 对抗氧剂的要求亦越来越高。从使用角度看, 今后发展耐溶剂性、非挥发性、无毒、高效多能以及耐高温的抗氧剂已提到日程上来了^[18]。

3. 紫外线稳定剂

高分子材料受到太阳光照射后, 由于受到 290~400 mμ 波长紫外线的作用^[19], 会使聚合物中的 C—H 键破坏, 从而使聚合物发生降解而引起性能下降。这种性能的下降程度除决定

于所受的辐射量外,还与高分子材料本身的结构有密切的关系。如聚甲基丙烯酸甲酯和碳氟化合物对紫外线的耐受力较强,所以其耐候性较好,但有的聚合物,如聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚苯乙烯和ABS等耐紫外线能力较差,故耐候性也就较差。为了提高这些耐候性较差聚合物的抗紫外线能力,通常用紫外线稳定剂来达到。加入紫外线稳定剂后,使波长 $290\sim 400\text{m}\mu$ 紫外线绝大部分被稳定剂所吸收,从而保护了聚合物,提高了它的耐候性。

(1) 类型和机理

目前常用的紫外线稳定剂约有四类,它们是:紫外线吸收剂、先驱型紫外线吸收剂、紫外线淬灭剂和光屏蔽剂。

① 紫外线吸收剂^[20, 21] 这类稳定剂常用的有以下几种:邻羟基二苯甲酮类、苯并三唑类、取代丙烯腈类和三嗪类等。这些稳定剂的抗紫外线机理主要是能够吸收紫外线并使转化成为无害形式的物质。由于这类稳定剂的吸收系数大大超过聚合物因受紫外线影响所发生的变化,因此这类吸收剂常使用较低的浓度。在邻羟基二苯甲酮类稳定剂中常使用的有:2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等。它们常用作油漆、涂料、聚烯烃、聚酰胺等的光稳定剂。在苯并三唑类稳定剂中常用的有:2-(2'-羟基-5'-甲基)-苯并三唑、5-氯-2-(2'-羟基-5'-甲基-3'-特丁基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二特丁基)-苯并三唑、5-氯-2-(2'-羟基-3',5'-二特丁基)-苯并三唑等。它们常用作聚烯烃、聚酰胺和涂料的光稳定剂。在三嗪类稳定剂中常用的有2-正辛基硫-4,6-双-(4'-羟基-3',5'-二特丁基苯氧基)-1,3,5-三嗪等。它主要用作聚烯烃的光稳定剂。在丙烯腈类稳定剂中常用的有三取代丙烯腈,它常用作聚烯烃、环氧树脂的光稳定剂。

② 先驱型紫外线吸收剂^[19] 这类稳定剂常含有酚基芳酯的结构,它本身不是紫外线吸收剂,但它受光照后,分子内部发生重排而产生二苯甲酮结构从而达到耐候的作用。常用的有水杨酸酯类化合物,如水杨酸苯酯、水杨酸-4-特丁基苯酯等,可用作聚氯乙烯、聚烯烃、聚氨酯、聚苯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酯、纤维素酯等的光稳定剂。一般来说,这类稳定剂的作用通常是较温和的。

③ 紫外线淬灭剂 这类稳定剂常包括各种类型的镍络合物。它们的光稳定作用一般是比较好的,是一种很有发展前途的光稳定剂,其光稳定作用是靠降低因紫外线辐射而升高的羰基能量,通过一种所谓的共振能量转移而产生“骤冷”效应来达到的。其最大的缺点是能着色制品。这类稳定剂一般较少地用于厚制品而更多地用于薄膜和纤维中。常用的镍络合物有:2,2'-硫代-双-(4-特辛基苯酚)的镍络合物、2,2'-硫代-双-(4-特辛基苯酚)和正丁胺的络合镍盐、4-羟基-3,5-二特丁基苄基膦酸单乙酯镍盐等,常用作聚烯烃的光稳定剂。

④ 紫外线屏蔽剂 这类稳定剂主要包括碳黑、二氧化钛和氧化锌。碳黑是一种很有效的光屏蔽剂,现已广泛用于聚烯烃聚合物方面,它能使聚合物具有较长期的耐候稳定性,但由于碳黑能着色聚合物,故使它的应用面受到了限制。氧化锌对聚烯烃有很好的屏蔽作用,是种价格低廉、性能持久而又无毒的稳定剂,如聚丙烯中加入3~10%氧化锌,它的抗紫外线能力比添加0.3%紫外线吸收剂更有效。据报道,在聚丙烯中加入10%氧化锌后的防紫外线时间长达3,768小时,它要比不加紫外线屏蔽剂的聚丙烯提高20多倍。一般地说,这类稳定剂主要用于厚制品和不透明的制品中。

以上四类紫外线稳定剂的稳定机理各不相同,所以其使用方法和适用的对象也各不相同。在选择使用紫外线稳定剂时应从多方面去考虑,尤其须注意到稳定剂的着色性、褪色性、可配