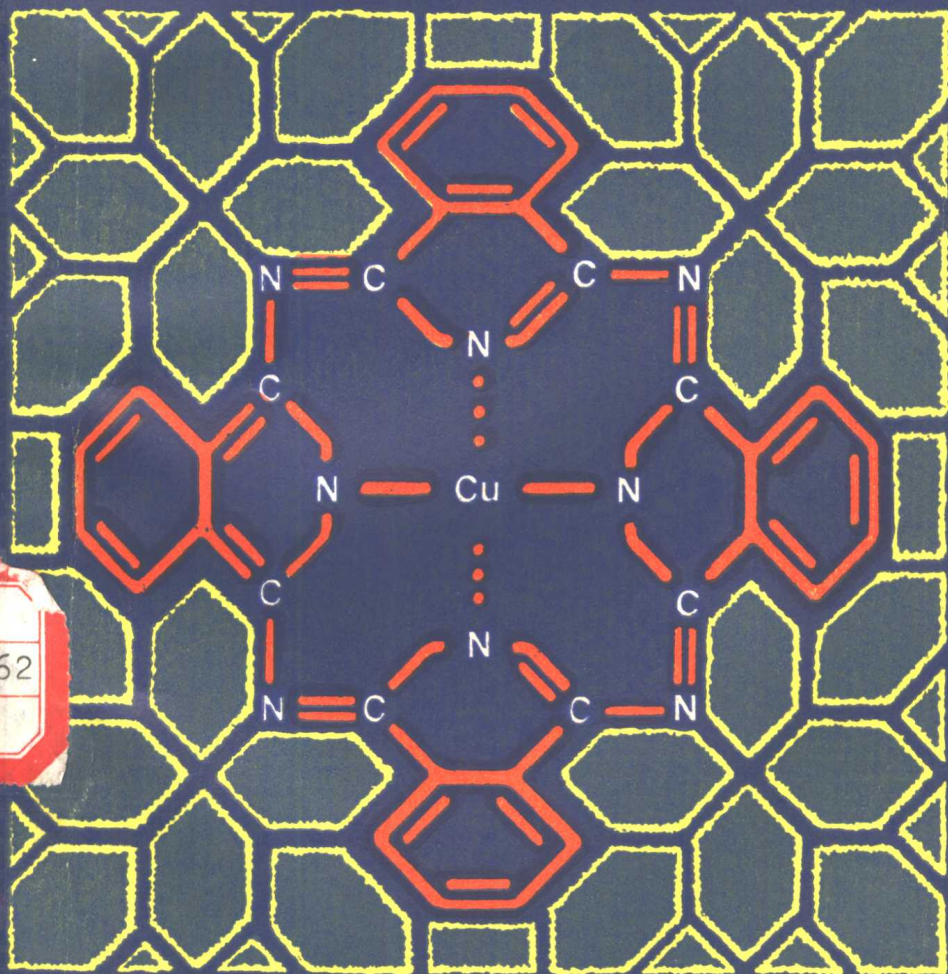


塑料助剂手册

钱知勉 朱昌晖 编



3-62

塑料助剂手册

钱 知 勉 编
朱 昌 晖

上海科学技术文献出版社

塑料助剂手册

钱知勉 朱昌晖 编

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海市武康路2号)

新华书店上海发行所发行
德清洛舍印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 12 字数 290,000

1985年9月第1版 1985年9月第1次印刷

印数: 1—22,500

书号: 15192·339 定价: 2.20元

《科技新书目》92-214

前 言

大多数塑料助剂都是精细化学产品,如果添加恰当,即能改善制品的性能,因此助剂已是塑料工业中不可缺少的组成部分。但是塑料助剂的品种繁多、性能不同、用途各异,而且有关的资料又往往分散在各种文献上,故查找起来很费力。为了系统地介绍这些分散着的资料,便于广大读者查找,我们从实用的角度出发把二十种塑料助剂分成加工助剂、强度助剂、寿命助剂、表面助剂、光学助剂、致廉助剂和其它助剂七大类,详细地阐明了各种助剂的特性、机理、配方和实效等问题。由于受作者知识面和实践经验的限制,遗漏和错误之处在所难免,敬请读者指正。

作 者

1984.12.

目 录

第一章 概论	(1)
第二章 加工助剂	(4)
第一节 热稳定剂	(4)
第二节 润滑剂	(30)
第三节 脱模剂	(42)
第四节 加工改性剂	(55)
第三章 强度助剂	(63)
第一节 增塑剂	(63)
第二节 增韧剂	(95)
第三节 增强剂	(107)
第四章 寿命助剂	(132)
第一节 抗氧剂	(132)
第二节 光稳定剂	(162)
第三节 防生物剂	(187)
第五章 表面助剂	(198)
第一节 抗静电剂	(198)
第二节 偶联剂	(211)
第六章 光学助剂	(231)
第一节 着色剂	(231)
第二节 成核剂	(249)
第七章 致廉助剂	(262)
第一节 填充剂	(262)

第二节	稀释剂(液剂)	(291)
第八章	其它助剂	(296)
第一节	发泡剂	(296)
第二节	阻燃剂	(315)
第三节	交联剂	(334)
第四节	固化剂	(352)

第一章 概 论

塑料助剂是指那些为改善它的加工特性和使用性能而分布于聚合物中，对聚合物分子结构又无明显影响的物质。因此合成聚合物时所用的那些助剂不包括在塑料助剂之内。

影响塑料制品质量的三大要素是树脂、助剂、加工。可见助剂在塑料工业中占有重要地位。应该重视塑料助剂的发展，因为它是一种精细化工产品，只要在塑料中添加少量即能起很大作用，而助剂品种的多少和质量的优劣直接与塑料制品的应用密切相关。如果没有各类热稳定剂，聚氯乙烯就成为不可加工的树脂而失去实用价值；没有增塑剂就不存在软质聚氯乙烯制品；不加光稳定剂和抗氧剂则聚丙烯和聚乙烯在室外的使用寿命大为缩短；没有阻燃剂塑料就不能广泛地应用于房屋建筑、汽车、飞机、船舶等领域；没有玻璃纤维等增强剂就不存在玻璃钢等增强塑料；不加颜料或染料之类的着色剂就使所有的塑料制品只呈单调的本色。由此可见，助剂在一定程度上决定了塑料应用的可能性及其使用范围。

在为数众多的塑料助剂中如何恰当地选用，这要取决于理论指导和经验积累的结果。人们首先考虑的是这种助剂对改善性能所起的效果大小及其卫生性。助剂效果大小又与它同树脂的相容性和挥发性有关。如果助剂与树脂的相容性好，助剂的分布就均匀，两种分子间可能存在一定的作用力，助剂分子就难以向塑料表面迁移，因此所起的作用就可持久。对液状助剂和增塑剂则希望是高沸点的，这样才不会在该种塑料加工温度下

大量挥发,容易保持增塑作用。塑料制品总要与人体接触,特别是那些食品包装用材对人的健康更有密切关系,因此必须要符合卫生要求。各类铅盐对聚氯乙烯是高效的热稳定剂,但是无论在加工操作时还是制成聚氯乙烯塑料制品后的缓慢迁出都对所接触的人体有害,所以逐渐为其它无毒或低毒的钡、锌盐类所代替。有时塑料中需加几种助剂,而助剂之间存在“协同”或“对抗”作用的现象应予以注意。所谓“协同作用”是指两种助剂配合使用后比单独用时的效果大,而“对抗作用”恰为相反。受阻酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂分别单独用时的抗氧化效果不如它们并合用时的效果,这就是明显的协同作用。铜、锰、钴、铁、镍等变价的过渡金属离子对聚烯烃的自动氧化有强烈影响,这类金属离子起促进聚烯烃在氧化过程中生成之氢过氧化物加速分解生成自由基的作用,因此不仅不能抗氧化反而起助氧化效果,故在聚烯烃配方中不能添加含这类金属离子的颜料作为着色剂,否则与所加之抗氧化剂形成对抗作用。助剂之间的协同和对抗作用往往是在实践中通过试验和应用被发现的,至今尚无完整的理论能予以全面正确地指导。

塑料助剂的加入有助于某一性能,但也会存在有损于另一性能的情况。树脂中添加一些无机填料后能提高刚性和强度,但降低了它的电绝缘性能。炭黑是廉价有效的紫外线吸收剂和抗氧化剂,同时还有抗静电作用,但是即使它的加入量极少也只能得到失去了透明性的黑色的塑料制品,因此必须根据应用要求,对比得失利弊以后正确地选用塑料助剂。

如何把塑料助剂均匀地加入树脂中,也是一个重要的问题。在树脂合成时把塑料助剂加进反应釜让它均匀地包含于树脂颗粒内,是最好的添加方法。但是更为普遍采用的是把粉粒状或液状的塑料助剂,用机械方法分散混和于树脂之中。这种方法

与前法相比有分布不匀、树脂多受热、耗能大等缺点，但是也有配方容易变动的灵活性，因此对于大生产者可从前法。助剂与树脂机械混和的办法有混和、捏和、密炼、辊炼、挤出等方法。粉状树脂中需加液状助剂时通常采用捏和机与密炼机将各组分多次的翻滚，互相渗透，使其分布均匀。树脂和助剂都是粉状物时常常将称量后的各组分加入球磨机内，先初步混匀，再把它们加在二辊混炼机(大车)上反复混炼，然后拉片切粒或者通过挤出机(最好是双螺杆挤出机)的塑化造粒使均匀混和。

塑料助剂按功能进行分类有较大的实用性，便于阐述也利于选择。本书将塑料助剂分为加工助剂、强度助剂、寿命助剂、表面助剂、光学助剂、致廉助剂、其它助剂七大类。所谓加工助剂是指那些有助于树脂成型加工的物质，例如热稳定剂、内外润滑剂、加工改性剂、脱模剂等，都是能够改变树脂加工特性使其加工顺利的助剂。强度助剂是能够左右塑料强度的物质，包括增塑剂、增韧剂、增强剂。寿命助剂是指能延长塑料制品使用寿命的物质，如抗氧剂、光稳定剂(紫外线吸收剂)、防生物剂(抗霉、防鼠)。表面助剂是能够改变塑料表面特性的物质，包括抗静电剂、偶联剂。光学助剂是指能改变塑料色泽与透明性的物质，有着色剂(颜料、染料)、成核剂。致廉助剂的意思是这类助剂的加入能降低塑料的成本而便于大量推广应用，包括填充剂(有机、无机物)、稀释剂(配树脂溶液的溶剂)。其它功能助剂包括发泡剂、阻燃剂、固化剂、交联剂等。以上所述的二十种功能都有相应的助剂可选，特别是增塑、润滑、稳定、抗氧、阻燃、抗静电、发泡、增强、着色、致廉等功能对塑料的发展有更大的影响。助剂对塑料的关系甚为密切因此很有必要介绍一下每一类助剂的品种、性能、机理、应用、配方、实效等情况，让塑料加工者有的放矢地选用它们，进而收到扬长避短之效。

第二章 加工助剂

第一节 热稳定剂

一、概 述

热稳定剂主要用于聚氯乙烯和其它含氯聚合物。聚氯乙烯是无定型高聚物，玻璃化温度为 80°C ，塑化温度为 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，由于其分子结构对于热不稳定，使它在空气下 100°C 时就开始有轻微降解， 150°C 时则降解加剧，放出能起进一步催化降解作用的氯化氢。如果不抑制氯化氢的产生则继续降解，直到聚氯乙烯大分子被裂解成各种小分子为止，因此对聚氯乙烯树脂来说必须添加适当的热稳定剂才有可能加工成各种软质和硬质制品。

作为聚氯乙烯的理想热稳定剂，应具有多种功能，例如：

1. 能吸收并中和聚氯乙烯在加工过程中所放出的氯化氢；
2. 能取代不稳定的原子，如与叔碳原子相连之极不稳定的叔氯原子；
3. 能通过加成、还原、氧化或自由基反应等途径中止不饱和和双键的增长；
4. 能中和或钝化热稳定剂反应后的残留物，如重金属的氯化物，以及聚氯乙烯树脂中残留的杂质如聚合引发剂、乳化剂的残余等（这些杂质都会引致聚氯乙烯进一步降解）；
5. 具有光稳定作用，能吸收和反射紫外线；
6. 抗污染，主要是能抗硫化物的污染，不致产品日久变黄、

发黑；

7. 在加工温度下与聚氯乙烯树脂有良好的溶解性，便于制造透明制品；

8. 此外，还应有无色、无味、无嗅、无毒、非迁移、价廉和不改变聚氯乙烯树脂的基本物理性能及流变特性等。

事实上难以找到一种完全满足上述要求的热稳定剂，因此必须根据加工及在应用过程中的主要矛盾进行正确的选用。

稳定剂对聚氯乙烯树脂的性能影响要着重考虑软化点、粘度和润滑性三方面。使用液体稳定剂比固体稳定剂更易降低树脂的软化点。稳定剂的 pH 值对聚氯乙烯糊的粘度有较大影响，如用钡皂和镉皂会提高树脂粘度而采用液体稳定剂就要好些。有些稳定剂兼有润滑剂的作用，故在聚氯乙烯配方中要注意润滑剂用量的平衡。

无机铅盐稳定剂是最早的 PVC (聚氯乙烯) 有效热稳定剂，至今仍占重要地位，因它们有廉价和有效之优点。但它有硫污 (与硫生成黑色 PbS)、不透明和毒性之缺点，因而促进了有机锡稳定剂的发展。有机锡恰有非硫污和制品透明之优，硫醇锡对硬 PVC 有很高的稳定效果。随着协同效应的发展，钡/镉稳定剂开始出现，而钡/镉和钡/镉/锌复合稳定剂是当前重要的一类稳定剂。

所谓协同效应是指两种热稳定剂配合使用时的热稳定效果明显地大于各自单独使用时所能得到效果的总和，参见表 2-1-1。

聚氯乙烯降解的象征是色泽由白变黄、变棕。当聚氯乙烯分子中解离出 0.2% HCl (氯化氢) 时就因共轭双键而呈黄色。

热稳定剂稳定效果的评定主要依靠热稳定试验即测定 HCl 析出量或测定塑料在标准条件下加热时引起的色泽变化。通常

表 2-1-1

所用热稳定剂比例		热 稳 定 时 间, 分 钟		
钡 皂	镉 皂	每 100 份 PVC 中所用的热稳定剂, %		
		2%	3%	4%
100	0	300	420	420
75	25	300	930	990
66	33	300	780	930
50	50	330	720	870
33	66	330	450	810
25	75	300	420	810
0	100	210	390	510

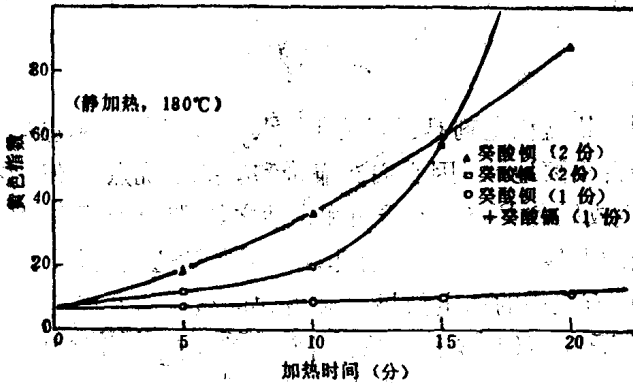


图 2-1-1 羧酸钡和羧酸镉之间的协同作用

测定开始放出游离 HCl 的时间或测量一定时间内所放出的 HCl 量。

硫化污染试验是将聚氯乙烯小试条浸入新制的硫化钠溶液, 一定时间后取出与未浸试样作颜色变化的对比。

热稳定剂按化学结构可分为盐基性(碱式)铅盐、金属皂类、有机锡、复合稳定剂等主稳定剂和环氧化合物、亚磷酸酯等副稳

定剂，主副稳定剂之间配合使用常能起到协同作用。对硬质聚氯乙烯产品通常在每百份树脂中加 4~5 份热稳定剂，而软质制品则加 1~2 份即可。

一般而言，硬质聚氯乙烯制品的比例越大，铅盐稳定剂的使用比例也越高，热稳定剂的平均消耗量也越大。从品种结构来看，目前美国以钡/镉稳定剂为主（约占 50~55%），铅盐次之（30~35%），有机锡约占 8~10%，钙/锌稳定剂约占 3~5%。日本则以铅盐为主（约占 55~60%），钡/镉稳定剂次之（20%），钙/锌稳定剂和有机锡各占 10% 左右。预计今后液体复合稳定剂和有机锡等高效稳定剂的生产将以较快的速度增长，铅盐稳定剂将逐步从粉状过渡到粒状和湿润化产品，以减少粉尘中毒。低毒和无毒的钡/锌、钙/锌复合稳定剂以及有机稳定剂的研究仍将得到重视，可望出现与铅、镉稳定剂相匹敌的优良品种。目前国外还有人在从事用较便宜的含铋稳定剂代替有机锡稳定剂的研究开发工作。

二、品种与性能

聚氯乙烯主稳定剂是指那些单独使用时就有稳定效果的化合物，而副稳定剂是那些单独用无效而与主稳定剂配合时却起增效作用的化合物。某些主稳定剂之间或某些主副稳定剂之间选择使用后会起协同作用。

（一）盐基性铅盐

盐基性铅盐是用于聚氯乙烯之最早也是最广泛的一种热稳定剂，呈碱性，故能与产生的 HCl 反应而起稳定作用。从毒性、抗污性和制品透明性来看，铅盐并不理想。但它的稳定效果好、价格低廉，故仍大量用于廉价的 PVC 挤出和压延制品中。因它有优良的电性能和低吸水性，故广泛地用作 PVC 的电绝缘制

品、唱片和泡沫塑料的稳定剂。

1. 三盐基硫酸铅(也称三碱式硫酸铅)

分子式为: $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

白色粉末,比重7.10,甜味有毒,易吸湿,无可燃性和腐蚀性。不溶于水,但能溶于热的醋酸铵,潮湿时受光后会变色分解。折射率2.1,常用作电绝缘产品的稳定剂。

2. 二盐基亚磷酸铅

分子式为: $2\text{PbO}\cdot\text{PbHPO}_3\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

这是一种细微针状结晶粉末,比重6.1,味甜有毒,200°C左右变成灰黑色,450°C左右变成黄色。本品不溶于水和有机溶剂,溶于盐酸。折射率2.25,有抗氧剂作用,是一种优良的耐气候性稳定剂。

(二) 金属皂类

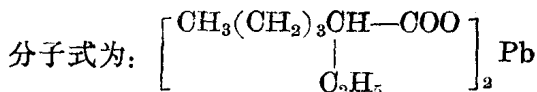
金属皂类也是一类广泛使用的聚氯乙烯热稳定剂。以羧酸钡、羧酸镉、羧酸锌、羧酸钙的单质或混合物使用。其稳定作用是由于它能在聚氯乙烯分子链上开始分解的地方起酯化作用。稳定作用的强弱与金属皂中的金属比、羧酸类型以及配方中是否存在诸如亚磷酸酯、环氧化油、抗氧剂等协合剂有关。其中镉皂和锌皂的稳定作用最大。

1. 硬脂酸铅

分子式为: $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Pb}$

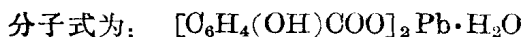
这是一种细微粉末,比重1.32,折射率1.59,熔点105~112°C。它不溶于水,溶于热的乙醇和乙醚,在有机溶剂中加热溶解,再经冷却成为胶状物。遇强酸分解为硬脂酸和相应的铅盐,易受潮。有良好润滑性,熔点低而确保其有良好分散性。

2. 2-乙基己酸铅



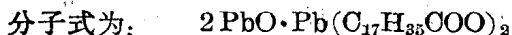
比重 1.10, 它可溶于溶剂和增塑剂。通常配成 57~60% 的矿物油或增塑剂的溶液出售。广泛用作泡沫塑料中发泡剂偶氮二甲酰胺的活化剂。

3. 水杨酸铅



这是一种白色结晶粉末，比重 2.36, 折射率 1.76。兼有 PVC 热稳定剂和光稳定剂作用。

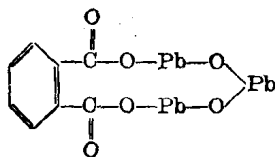
4. 二盐基硬脂酸铅



这是一种白色粉末，比重 2.15, 280~300°C 时分解，遇 100°C 以上高温易结块。溶于乙醚，有毒，无可燃性和腐蚀性。折射率 1.60。本品润滑性较好，有良好的光稳定性，广泛用于 PVC 唱片配方中。

5. 二盐基邻苯二甲酸铅

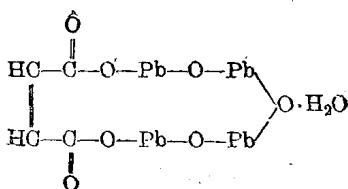
结构式为：



白色细微结晶粉末，比重 4.5。不溶于普通溶剂。本品为弱酸盐，其盐基部分易碳酸化。折射率 1.99。当配方中含有易皂化的增塑剂时稳定作用优于三盐基硫酸铅。

6. 三盐基马来酸铅(三盐基顺丁烯二酸铅)

结构式为：



微黄色细粉末，比重 6.0，折射率 2.08，有毒，无可燃性和腐蚀性，有良好的色泽稳定性，并有消灭不稳定双烯结构作用。

7. 硬脂酸钡

分子式为： $(C_{17}H_{35}COO)_2Ba$

白色细微粉末，钡含量 19.5~20.5%，比重 1.145，熔点 225°C 以上。不溶于水，但溶于热的乙醇。在有机溶剂中加热溶解经冷却后成胶状物。遇强酸分解为硬脂酸和相应的钡盐，易受潮。是必须避免硫污时供选用的热稳定剂，也是高温下加工时采用的润滑剂。

8. 月桂酸钡

分子式为： $[CH_3(OH_2)_{10}COO]_2Ba$ ，熔点在 230°C 以上。

9. 蓖麻酸钡

分子式为： $[C_{17}H_{33}(OH)COO]_2Ba$

这是一种带黄白色的粉末，熔点 116~124°C，能使制品得到良好透明性的稳定剂。

10. 硬脂酸镉

分子式为： $(C_{17}H_{35}COO)_2Cd$

白色细微粉末，镉含量 16.5~17.5%，比重 1.28。熔点 103~110°C，不溶于水，溶于热的乙醇，在有机溶剂中加热溶解后经冷却成为胶状物，遇强酸分解成硬脂酸和相应的镉盐，易受潮。是要求有良好透明性之 PVC 的热和光稳定剂，

11. 蓖麻酸镉

分子式为： $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2Cd$

这是一种白色粉末，熔点 $96\sim 104^{\circ}C$ ，PVC 用的兼有热和光稳定剂作用。

12. 硬脂酸钙

分子式为： $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$

白色细微粉末，比重 1.08，熔点 $148\sim 155^{\circ}C$ ，不溶于水，溶于热的乙醇和乙醚。遇强酸分解为硬脂酸和相应的钙盐，易受潮。是 PVC 用的无毒稳定剂和润滑剂。一般不单独使用，而常与锌皂、镁皂或环氧类副稳定剂配合使用。

13. 蓖麻酸钙

分子式为： $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2Ca$

这是一种白色粉末，熔点 $74\sim 82^{\circ}C$ ，PVC 用的无毒稳定剂。

14. 硬脂酸锌

分子式为： $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$

白色细微粉末，比重 1.09，熔点 $117\sim 125^{\circ}C$ 。不溶于水，溶于热的乙醇、松节油、苯等有机溶剂。在有机溶剂中加热溶解后遇冷成为胶状物。遇强酸分解为硬脂酸和相应的锌盐，易受潮。兼 PVC 的无毒稳定剂和润滑剂。

15. 硬脂酸镁

分子式为： $(C_{17}H_{35}COO)_2Mg$

白色粉末，比重 1.07，纯品熔点为 $85^{\circ}C$ ，工业品熔点为 $108\sim 115^{\circ}C$ 。微溶于水，溶于热的乙醇，遇强酸分解为硬脂酸和镁盐。这是一种 PVC 的无毒稳定剂兼润滑剂，也是酚醛和脲醛树脂的润滑剂。

(三) 复合稳定剂

1. 液体钡镉和液体钡镉锌复合稳定剂

这类复合稳定剂主要用于软质 PVC 制品的加工中，基本组