



广东科技出版社

丁学杰 方岩雄 编

塑料助剂生产技术与应用

塑料助剂生产技术与应用

丁学杰 方岩雄 编

广东科技出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料助剂生产技术与应用/丁学杰等.

—广州: 广东科技出版社, 1996. 12

ISBN 7-5359-1656-2

I. 塑…

II. 丁…

III. 塑料助剂-应用

IV. TQ320.4

Handwritten signature/initials

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路 11 号 邮码: 510075)

E-mail: gdlkjzbb@21cn.com

出版人: 黄达全

经 销: 广东新华发行集团股份有限公司

印 刷: 广东肇庆新华印刷厂

(广东肇庆市狮岗 邮码: 526060)

规 格: 787mm×1092mm 1/32 印张 24.125 字数 53 万

版 次: 1996 年 12 月第 1 版

2001 年 4 月第 2 次印刷

印 数: 10 201 ~ 13 200 册

分 类 号: TQ·31

定 价: 28.00 元

如发现因印装质量问题影响阅读, 请与承印厂联系调换。

内 容 简 介

本书全面、系统地介绍了塑料助剂的品种、性能、合成生产技术、应用和发展趋势等内容，重点介绍塑料助剂新老品种的合成生产技术与应用。

本书介绍的品种，内容新而全，且实用性强。它对塑料助剂的研究、开发、生产、经营与应用，都有参考价值。

本书供精细化工行业、塑料行业的科技人员、管理人员，以及精细化工、塑料专业的师生阅读，也可作精细化工、塑料专业的选修课教材或专业培训班教材。

前 言

1990年以来，塑料工业发展迅速，产量不断增加，各种性能优良的新品种不断涌现。塑料助剂是塑料中不可缺少的组成部分，它能赋予塑料制品各种特殊的性能，对提高塑料制品的质量，扩大塑料制品的用途，具有重要的意义。因此，塑料助剂的开发、生产与应用，越来越受到重视；塑料助剂的生产在精细化工中已成为具有一定规模的一个行业，并正在发展。

塑料助剂的生产，投资小、附加价值高、利润大；塑料助剂的应用，能产生许多性能优异的塑料新品种，满足日益增长的多方面的需要。这就要求塑料助剂的生产经营者和应用者，努力提高自身的技术素质，不断增强研究开发、生产经营、技术服务和市场预测的能力，以适应塑料助剂迅速发展的需要。

为了推进我国塑料助剂的研究、开发、生产与应用，编者从实用角度和实际需要出发，较详细地介绍了塑料助剂的品种、合成生产技术和应用，以满足精细化工和塑料行业人员迫切要求提高自身技术素质和开发、生产、应用新助剂的需要。本书也适当介绍了一些化学纤维、橡胶等高分子材料的助剂，供需要者参考。

本书选材新颖，理论联系实际，实用性强。本书最大的特点是汇集了塑料助剂的品种、合成生产技术和应用方面的完整知识体系。读者阅读本书，便能全面了解和提高塑料助

剂领域的知识。

全书内容除绪论和附录外，共分十一章。各章的名称依次为增塑剂、抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、着色剂、润滑剂、填充剂和增强剂、其他助剂。书末附有塑料及树脂的英文缩写，塑料助剂主要品种及国内主要生产单位。

本书列举了塑料助剂的一些应用配方，配方中的原料数量，均为重量百分数。

本书第四章《热稳定剂》和第七章《抗静电剂》由方岩雄讲师编写，其余内容均为丁学杰教授编写。

本书在编写过程中，丁松宁、郭黎晓、丁维娜、丁大为、周桂侠和谢晓萱等同志协助作者作了大量工作，在此谨致谢意。

由于作者水平有限，书中难免有错误之处，敬请读者不吝指正。

丁学杰

1995年11月于广东工业大学

目 录

绪论	(1)
第一章 增塑剂	(10)
第一节 概述	(10)
第二节 增塑剂的性能	(11)
第三节 增塑剂的品种与应用	(39)
第四节 增塑剂的生产	(59)
第五节 增塑剂的发展	(119)
第二章 抗氧剂	(124)
第一节 概述	(124)
第二节 抗氧剂的选择	(125)
第三节 抗氧剂的品种、生产与应用	(129)
第四节 抗氧剂的发展	(155)
第五节 金属离子钝化剂	(166)
第三章 光稳定剂	(171)
第一节 概述	(171)
第二节 光稳定剂的作用机理	(172)
第三节 光稳定剂的品种与生产	(184)
第四节 光稳定剂的应用	(220)
第五节 光稳定剂的发展	(235)
第四章 热稳定剂	(238)
第一节 概述	(238)
第二节 热稳定剂的性能	(243)

第三节	热稳定剂的品种、生产与应用·····	(249)
第四节	热稳定剂的发展·····	(290)
第五章	阻燃剂 ·····	(293)
第一节	概述·····	(293)
第二节	阻燃机理·····	(295)
第三节	阻燃剂的品种与生产·····	(305)
第四节	阻燃剂的应用·····	(385)
第五节	阻燃剂的发展·····	(429)
第六章	发泡剂 ·····	(432)
第一节	概述·····	(432)
第二节	无机发泡剂的品种与应用·····	(437)
第三节	有机发泡剂的品种、生产与应用·····	(440)
第四节	发泡助剂·····	(465)
第五节	发泡剂的应用实例与发展·····	(469)
第七章	抗静电剂 ·····	(483)
第一节	概述·····	(483)
第二节	抗静电机理·····	(485)
第三节	抗静电剂的品种与生产·····	(486)
第四节	抗静电剂的应用·····	(507)
第五节	抗静电剂的发展·····	(523)
第八章	着色剂 ·····	(524)
第一节	概述·····	(524)
第二节	着色剂的性能·····	(527)
第三节	无机颜料的品种与生产·····	(533)
第四节	有机颜料和染料的品种与生产·····	(559)
第五节	着色剂的应用·····	(601)
第九章	润滑剂 ·····	(615)

第一节	概述	(615)
第二节	润滑剂的品种与性质	(617)
第三节	润滑剂的应用	(635)
第十章	填充剂和增强剂	(652)
第一节	概述	(652)
第二节	填充剂和增强剂的品种与性能	(654)
第三节	填充剂和增强剂的应用	(679)
第十一章	其他助剂	(698)
第一节	增粘剂	(698)
第二节	防霉剂	(706)
第三节	偶联剂	(721)
第四节	抗冲击改性剂与加工改性剂	(721)
第五节	交联剂	(732)
附录		(740)
附录一	塑料及树脂的英文缩写	(740)
附录二	塑料助剂主要品种及国内主要生产单位	(744)
主要参考文献		(761)

绪 论

“助剂”也常称作“添加剂”或“配合剂”。塑料、橡胶、合成纤维等合成材料，以及纺织、印染、涂料、食品、农药、皮革、造纸、水泥、石油等工业部门，都需要各自的助剂。广义地说，助剂是某些产品或材料在生产或加工过程所需添加的各种辅助化学品，用以改善生产工艺和提高产品性能。大部分助剂是添加型的，是在加工过程中添加于材料或产品中的。

本书论述的塑料助剂，是指由树脂加工成塑料过程中所需的各种辅助化学品，也可以把它们称为塑料的“加工用助剂”。

一、助剂在塑料加工中的地位

塑料的生产过程，大体是由配合、炼塑、成形等基本步骤组成。在这一过程中，聚合物（树脂）、助剂、加工设备（包括模具）是三个主要的物质条件。助剂不仅在加工过程中可以改善聚合物的工艺性能，影响加工条件，提高加工效率，而且可以改进制品的性能，提高它们的使用价值和寿命。

助剂能赋予聚合物多种多样的性能。采用助剂将聚合物改性，是一种比较简单而且行之有效的方法。几乎所有的聚合物都需要助剂，只是对其依赖程度不同而已。一般说来，热塑性塑料所使用的助剂，品种和数量比较多。热塑性塑料的加工，一般都需要抗氧剂和润滑剂，且依据制品用途的不

同，常常还需要光稳定剂、阻燃剂、发泡剂、着色剂等各类助剂。PVC 是使用助剂最多的塑料品种。除了上述各类助剂外，还需要热稳定剂和增塑剂（对软制品和半硬制品而言）。热固性塑料的加工，除了固化（硬化）所需要的助剂外，对其他助剂的需求则相对较少。

助剂的用量较小，一般为聚合物重量的百分之几，甚至千分之几。但是，也有几类助剂的用量较大，达 10 份至数 10 份（塑料加工中，助剂的用量常以“份”计算，即相应于 100 重量份的树脂所使用的助剂的重量份数），如增塑剂、补强剂、填充剂、软化剂、阻燃剂等。助剂的用量虽小，但作用显著，甚至可以使某些因性能缺陷较大或加工很困难而几乎失去实用价值的聚合物变成宝贵的材料。

总之，助剂与聚合物的关系密切，互相依存。聚合物只有在具备适当的助剂和加工技术的条件下，才有广泛的用途。如果没有多种多样的助剂相配合，就不能制造出工农业生产、国防建设和人民生活所需要的各种塑料制品。

二、助剂的种类和作用

按照助剂的功能，可以把它们分为如下几大类。

1. 稳定化的助剂

也称为稳定剂，其功能是防止或延缓聚合物在加工、贮存和使用过程中老化变质。由于引起老化的因素较多（氧、光、热、微生物、高能辐射和机械疲劳等），以及老化的机理各异，所以稳定化助剂又分为好几类。

（1）抗氧剂 大多数塑料在保存和使用过程中，由于空气中氧和光的作用，会引起聚合物的降解、老化。抗氧剂按照作用机理分为自由基抑制剂（自由基捕获剂）和过氧化物分解剂两种类型。前者又称为主抗氧剂，包括胺类和酚类；

后者又称为辅助抗氧剂，主要是硫代二羧酸酯和亚磷酸酯，通常与主抗氧剂并用。

(2) 光稳定剂 又称为紫外光稳定剂。按照其主要作用机理，光稳定剂可分为光屏蔽剂、紫外光吸收剂和激发态能量猝灭剂等。光屏蔽剂如炭黑、氧化锌和一些无机颜料；紫外光吸收剂如水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、取代丙烯腈类、三嗪类等；猝灭剂主要是镍的有机螯合物。受阻胺类光稳定剂则具有捕获自由基、猝灭激发态分子等多种能力。

(3) 热稳定剂 它一般专指聚氯乙烯及氯乙烯共聚物所用的稳定剂。按化学结构可分为盐基性铅盐、金属皂类和盐类、有机锡化合物等类主稳定剂，以及环氧化合物、亚磷酸酯、多元醇有机辅助稳定剂。主稳定剂（主要是金属皂类和盐类以及有机锡化合物）与辅助稳定剂、其他稳定化助剂组成的复合稳定剂，在热稳定剂中占据很重要的地位。

(4) 防霉剂 本来绝大多数聚合物对霉菌是不敏感的，但由于在加工中添加了增塑剂、润滑剂、脂肪酸皂类热稳定剂等可以滋生霉菌的物质，从而具有霉菌易感受性。防霉剂的化学类型很多，包括元素有机化合物、含氮有机物、二硫代氨基甲酸盐、三卤代甲基硫化物、有机卤化物和酚类衍生物等。

2. 改善机械性能的助剂

这类助剂的功能是改善聚合物材料的某些机械性能，如抗张强度、硬度、刚性、冲击强度、热变形性等。它包括聚合物的交联体系所用的各类助剂，如补强剂、填充剂、偶联剂、抗冲击剂等。

(1) 树脂交联剂 树脂的交联（硬化、固化）方法有辐

射交联和化学交联。化学交联采用交联剂。有机过氧化物是最广泛使用的交联剂，它常与一些助交联剂和交联促进剂并用，以提高交联度和交联速度。环氧树脂的交联剂即为固化剂，常采用胺和有机酸酐。紫外线交联的光敏化剂也属于交联剂。

(2) 补强剂、填充剂和偶联剂 具有补强作用的纤维型填充剂如玻璃纤维、炭素纤维、金属晶须等，现已视为增强材料，可不归入助剂的范畴。填充剂广泛应用于塑料的加工，它主要有碳酸钙、陶土、滑石、云母、氧化硅、硫酸钙、亚硫酸钙、木粉和纤维等。偶联剂是无机质的增强材料和填充剂与有机质的聚合物之间的桥梁，可以显著提高塑料的机械强度，它们主要是含有功能性基团的硅烷和钛酸酯类化合物。

(3) 抗冲击剂 它主要用于改善硬质塑料制品的抗冲击性能。它们都是聚合物，如 MBS（甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物）、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）以及 CPE（氯化聚乙烯）。

3. 改善加工性能的助剂

这类助剂包括润滑剂、脱模剂、塑解剂、软化剂等。增塑剂也有改善聚合物加工性能的作用。塑解剂、软化剂主要用于橡胶加工。

润滑剂和脱模剂 润滑剂可以改善聚合物加热成形时的流动性和脱模性。脱模剂涂布于模具表面，使模制品易于脱模，并使其表面光洁。润滑剂包括烃类、脂肪酸及其酰胺、酯、金属皂等衍生物。脱模剂常采用硅油。

4. 柔软化和轻质化的助剂

(1) 增塑剂 增塑剂的绝大部分用于聚氯乙烯，它是消

耗量最大的助剂。增塑剂中以邻苯二甲酸酯类为主，其他还有脂肪族二元酸酯、偏苯三酸酯、磷酸酯、环氧酯、聚酯、烷基磺酸苯酯和氯化石蜡等类。

(2) 发泡剂 主要用于泡沫塑料。发泡剂包括物理发泡剂和化学发泡剂两大类，其中以化学发泡剂，尤其是有机发泡剂的应用最广。常用的发泡剂有偶氮化合物、亚硝基化合物、磺酰肼等类。用于调整发泡剂分解温度的发泡助剂，有尿素类、有机酸类和脂肪酸皂类。

5. 难燃化的助剂

“难燃”包含不燃和阻燃两个概念。目前使用的难燃化助剂主要指阻燃剂。含有阻燃剂的塑料接触火源时燃烧缓慢，脱离火源后立即熄灭。阻燃性塑料应用广泛，如建筑材料、电气材料、电子产品用塑料、航空与汽车用塑料等，都需要用阻燃剂。阻燃剂有添加型和反应型两大类。添加型阻燃剂分为无机类和有机类，无机类阻燃剂如氢氧化铝、氧化锑、氢氧化镁、聚磷酸铵等；有机类阻燃剂如氯化石蜡、环状脂肪族氯化物、有机溴化物、磷酸酯、含卤磷酸酯等等。反应型阻燃剂如卤代酸酐、卤代双酚和含磷多元醇等类。为了防止聚合物燃烧时产生大量的烟雾，又发展了阻燃剂的一个分支——消烟剂。

三、助剂的选择和应用中应注意的几个问题

1. 助剂与聚合物的相容性。如果相容性不好，助剂就容易析出。固体助剂的析出，俗称“喷霜”；液体助剂的析出，称为“渗出”或“出汗”。助剂析出后即失去助剂的作用，而且影响塑料制品的外观。但是，也应注意到，对于某些助剂，并不要求它与聚合物有良好的相容性。例如，润滑剂的相容性就不宜过大，否则就会起增塑剂的作用，使聚合

物软化。

助剂与聚合物的相容性主要取决于它们的结构相似性。例如，极性较强的增塑剂在极性的聚氯乙烯中的相容性较极性弱者好。又如，在抗氧剂和光稳定剂中引入较长链的烷基，就可以改善它们与聚烯烃的相容性。

对于无机填充剂和无机颜料，它们不溶于聚合物，而是非均相地分散于聚合物中。对于这一类助剂，则要求它们的分散性好，其细度越小越好。

2. 助剂与聚合物在稳定性方面的相互影响

助剂必须长期稳定地存在于塑料制品中。因此，应该注意助剂与聚合物在稳定性方面的相互影响。有些聚合物（如聚氯乙烯）的分解产物带酸碱性，能分解一些助剂；也有一些助剂能加速聚合物的降解。

3. 助剂的耐久性

助剂的损失主要通过三条途径：挥发、抽出和迁移。挥发性的的大小取决于助剂的结构，例如，由于邻苯二甲酸丁酯的分子量小于邻苯二甲酸二辛酯，故前者的挥发性较后者大得多。助剂的抽出性与其在不同介质中的溶解度直接相关，应根据制品的使用环境来选择适当的助剂品种。迁移性是指助剂由制品中向邻近物品的转移，其可能性的大小与助剂在不同聚合物中的溶解度相关。

4. 助剂对加工条件的适应性

加工条件对助剂的要求，主要是耐热性，即要求助剂在加工温度下不分解、不易挥发和升华。同时，还要注意助剂对加工设备和模具可能产生的腐蚀作用。不同聚合物的加工条件不同；同一种聚合物，由于加工成型的方法不同，所需要的助剂也可能不同。总之，选用的助剂对加工条件应具备

适应性。

5. 制品用途与选择助剂的关系

选用助剂的重要依据是制品的最终用途。不同用途的制品对所采用助剂的外观、气味、耐久性、污染性、电气性能、热性能、耐候性、毒性等都有一定的要求。

助剂的毒性问题早已引起广泛的关注，特别是食品和药物包装材料、医疗器械、水管、玩具等塑料制品的卫生安全问题越来越受到人们的重视。各国对上述塑料制品所采用的助剂，严格规定了品种及其用量。

6. 助剂的协同作用和相抗作用

在同一聚合物中的多种助剂，如配合适当，助剂之间常会相互增效，起“协同作用”。聚合物配方研究的主要目的之一就是发现助剂之间的协同作用。当然，简化组分、降低成本等也是配方研究的目的。配方选择不当，则有可能产生助剂之间的“相抗作用”，故应该尽量避免。而不同助剂之间可能发生化学变化、引起变色等情况也应避免。

四、助剂的发展概况

塑料助剂随着塑料工业的发展而发展。塑料助剂中的增塑剂所占的比重最大，而阻燃剂的发展最快。塑料助剂的消费量约为塑料产量的（8~10）%。世界塑料助剂产品的消费量约1 000万吨，其中增塑剂300多万吨，阻燃剂60多万吨，热稳定剂30多万吨，润滑剂20多万吨。美国、日本、西欧的助剂工业已颇具规模。塑料助剂产耗量最大的是美国，而年平均增长最高的为日本（>16%）。

国外塑料助剂发展的动向与特点为：

1. 大吨位品种向连续化大型化方向发展

增塑剂邻苯二甲酸酯类向连续化大型化生产的方向发

展。邻苯二甲酸酯连续化生产最大装置的生产能力已达 10 万吨/年。

2. 品种构成发生重大变化。

高效和低毒的品种所占的比重日益增大。热稳定剂和防老剂的毒性问题日益受到重视，促使品种结构发生变化。例如钡镉热稳定剂，由于镉的严重毒性，各国对其使用加以限制，以致其产量大幅度下降。而无毒的钙锌稳定剂增长迅速。其他增长速度比较快的助剂品种，还有直链醇的邻苯二甲酸酯增塑酯、偏苯三酸酯增塑剂、有机锡稳定剂、钡锌复合稳定剂等。

3. 阻燃剂和填充剂发展迅速

随着建筑、汽车、航空、家用电器、包装材料等部门对阻燃塑料和填充塑料的需求急剧增加，阻燃剂和填充剂迅速发展。阻燃剂的产量和消耗量仅次于增塑剂而居第二位，而添加型阻燃剂占 90%，反应型阻燃占 10%。

填充剂在不影响塑料质量的前提下，不仅能降低成本，而且能赋予塑料以阻燃、耐热、耐微生物和改善物理机械性能，因此发展迅速。在热塑性塑料填充改性蓬勃发展的今天，填充剂的重要性已充分显示出来。

4. 研究动向

(1) 稳定化助剂 聚合物的防老化问题是一个重要的研究课题。例如聚烯烃，尤其是聚丙烯的防老化问题就是其中之一。高效、低毒、耐热、耐抽出的稳定化助剂新品种，是研究开发的主要方向。在抗氧剂方面，研究开发的方向是寻求高效、低毒、价廉的新品种，例如大分子量的、含磷的、多功能抗氧剂的研究格外引人注目。在光稳定剂方面，高效的受阻胺类仍是研究开发的重点，而热稳定剂中的有机锡稳