

SULIAOLAOHUA

YU FANGLAOHUAJISHU

ZHOUDAGANG
XIEGECHENG
BIANZHU

SU
LIAO
LAO
HUA
YU
FANG
LAO
HUA
JI
SHU

周大纲 谢鸽成 编著

塑料老化与 防老化技术

ZHONGGUOQINGGONGYECHUBANSHE

中国轻工业出版社



塑料老化与防老化技术

周大纲 谢鸽成 编著

 中国化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料老化与防老化技术/周大纲, 谢鸽成编著. - 北京:
中国轻工业出版社, 1998.11

ISBN 7-5019-2237-3

I. 塑… II. ①周… ②谢… III. ①塑料-老化②塑料-
防老化 IV. TQ32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 14424 号

责任编辑: 赵红玉 责任终审: 滕炎福 封面设计: 张歌明
版式设计: 智苏娅 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 20.875

字 数: 524 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN7-5019-2237-3/TQ·150 定价: 42.00 元

广告许可证: 京工商广临字 98176 号

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

编写说明

随着塑料应用领域的不断扩大，塑料制品的老化与防老化问题已经引起人们愈来愈广泛的重视，并进行深入的理论研究和应用实验。目前，反映这方面研究成果的专著很少。本书旨在以热塑性塑料为主、应用量大的塑料制品为主，户外长期光老化为主，结合中国国情，反映国际最新科技成果及发展动态。本书力求理论与实际相结合，不仅论述了塑料老化与防老化机理和技术，而且还汇集了大量防老化塑料制品的实际应用举例（包括配方和实验结果等）。同时，详细介绍了常用抗氧剂、光稳定剂等化学结构、性能、毒性、用途、商品名及厂商。并且注重标准化，附录了有关试验标准及塑料制品标准。本书既可为一本专著，又可为一本实用手册。

本书的主要内容有塑料热氧老化与防老化、塑料光氧老化与防老化、添加剂加入及塑料防老化评价方法、防老化塑料制品应用举例、常用抗氧剂、光稳定剂及防老化母料商品介绍等。在原理部分，主要参考了由 Gaechter 和 Mueller 编著的“Plastics Additives”，并增添了新的内容，以便使读者了解国际上最新发展。为了便于读者阅读和理解，本书对抗氧剂、光稳定剂及防老化母料采用了统一编号，并附录了检索。读者在参考应用举例的配方和实验结果进行新的塑料制品配方设计时，要注意助剂的商品（包括商标、牌号等）选择和试验的条件，必要时可查找举例参考文的原文，以免照抄而引起的不良后果。本书适用于从事塑料、树脂及助剂生产、制品加工和工程应用方面的工程技术人员参考，也可作为高等院校有关专业的教学参考书。

本书由谢鸽成编著概论、第一章、第二章、第三章的第一节、第二节；周大纲编著第三章的第三节和第四节、第四章、第五章、附录、索引。最后由谢鸽成统稿整理。本书得到原化工部合成材料老化研究所总工程师刘绍基教授级高级工程师和谢绍国高级工程师以及汽巴精化（香港）有限公司添加剂部罗从信先生惠予审阅，在此表示深切的谢意。作者之一（谢鸽成）对“Plastics Additives”主要作者之一、塑料防老化专家 F.Gugumus 博士对本书的支持表示深切谢意。另外对在本书编著过程中，汽巴精化有限公司和汽巴精化（香港）有限公司添加剂部管理层所给予的支持表示衷心的感谢。

本书编著者虽然长期从事塑料老化与防老化技术和应用的研究，但是由于时间仓促，水平有限，难免有错误和不当之处，欢迎读者批评指正，以便再版中修正。

编著者

1997 年 8 月

序 言

从人类发明塑料以来，一直被塑料的老化问题所困扰。深入认识塑料的老化本质，找到解决的方法，一直是人们孜孜追求的目标。

防老化技术既是科学又是艺术。说它是科学，因为它有严密的逻辑和理论，并涉及到化学、物理学、数学、材料科学等学科；说它是艺术，因为添加剂的应用大有学问，用得好可以点石成金之功效，令塑料加工性能及制品使用价值倍增。用得不好，会事倍功半，甚至产生相反的效果。

塑料防老化是一门古老而又年轻的应用技术，必须将理论与实际密切结合。任何一种新型抗氧剂或光稳定剂的出现，并非出自偶然，都是对老化机理进行深入研究的结果。这些结果还必须在生产实践中得到验证。另一方面，任何工业生产中出现的对防老化的需求，都促进了更进一步深入地研究老化的本质，开发新的抗氧剂和光稳定剂。

中国的塑料工业发展十分迅速，市场对塑料制品的需求极其庞大。防老化技术大有用武之地。防老化在中国还是一门比较年轻的技术。在工业化国家中，经过长期技术积累，已有许多宝贵的经验，这是人类智慧的结晶和宝贵财富。我们应当充分吸收这些经验和知识，为我国的塑料工业服务。多年来，我国的科研和工程技术工作者在塑料防老化领域也做了大量工作，积累了丰富的经验和数据。认真总结这些经验，无疑是一项重要的工作。

我认为，本书具有三个鲜明特色，即理论与实践相结合、国外与国内相结合以及学术与实用相结合。

理论与实践相结合：本书从基础开始，论述了各种热塑性塑料的老化机理，从理论上指出塑料防老化的途径。并论述了在工业生产中如何使用添加剂，如何测试和评价塑料老化性能。

国外与国内相结合：本书内容新颖，引用了大量国外文献，反映了国际最新科研成果，并指出发展趋势。这对国内读者是不可多得的材料，直接了解国外最新动态。在应用举例中又充分结合中国国情，总结了大量国内塑料防老化应用的实例。使读者得到一个比较全面的概貌。事实上，本书的两位作者正代表这样一种结合。

学术与实用结合：本书内容丰富，既有丰富的理论原理，适于高等院校、科研机构，作为学术参考书；又有手册的特征，适于从事塑料树脂生产、加工以及助剂生产等方面的工程技术人员，作为工具参考书。在实例中，按不同的制品进行分类，非常实用，学而即能用。

目前国内还未有同类型的书出现，因此我很高兴向读者推荐这本书。我相信，这本书的问世，将会对我国蓬勃发展的塑料树脂生产、塑料加工以及相关的塑料助剂行业产生积极的影响，使塑料防老化技术得到提高，并为国民经济带来社会和经济效益，故乐为之撰序。

刘绍基

1997年9月于广州

目 录

概述	1
第一节 塑料工业	1
一、塑料	1
二、塑料工业现状	1
三、塑料工业展望	3
第二节 塑料老化与防老化	4
一、塑料老化	4
二、塑料防老化	5
第三节 塑料添加剂	6
一、塑料添加剂分类及作用	6
二、技术经济状况	6
三、回顾与展望	7
参考文献	10
第一章 塑料热氧老化与防老化	11
第一节 高分子材料自动氧化机理	11
一、一般自动氧化机理	11
(一) 自动氧化	11
(二) 自动氧化反应机理	12
二、常用塑料自动氧化	15
(一) 聚丙烯	15
(二) 聚乙烯	18
(三) 聚丁烯-1	19
(四) 苯乙烯类聚合物	20

(五) 聚酯	22
(六) 聚氨酯	25
(七) 聚碳酸酯	27
(八) 聚甲醛	29
(九) 聚酰胺	31
第二节 抗氧剂作用机理	33
一、抗氧剂类别	33
(一) 链终止型抗氧剂	34
(二) 辅助抗氧剂	37
二、抗氧剂之间的协同效应与对抗效应	39
第三节 工业用抗氧剂选择	40
一、变色性	41
二、热稳定性	42
三、水解稳定剂	42
四、挥发性	43
五、聚合物中的溶解性和相容性、迁移性和抽出 稳定性	43
六、溶剂中的溶解性和乳化性	45
七、工业卫生与安全	45
八、毒性与立法	47
九、环境相容性	48
第四节 抗氧剂测试	49
一、生产合成	49
二、加工热稳定性	49
三、长效热稳定性	50
第五节 热塑性塑料防热氧老化技术	51
一、聚丙烯 (PP)	51
(一) 加工稳定性	51
(二) 长效热稳定性	55

二、高密度聚乙烯 (HDPE)	64
(一) 加工稳定性	64
(二) 长效热稳定性	66
三、低密度聚乙烯 (LDPE)	68
四、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)	68
(一) 加工稳定性	69
(二) 长效热稳定性	70
五、交联聚乙烯	71
六、聚丁烯-1 (PB)	72
七、苯乙烯类聚合物	73
(一) 聚苯乙烯 (PS)	73
(二) 苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN 树脂)	73
(三) 抗冲击聚苯乙烯 (IPS)	74
(四) 丙烯腈/丁二烯/苯乙烯三元共聚物 (ABS)	76
(五) 苯乙烯类热塑性弹性体	80
八、(脂肪族) 聚酰胺 (PA)	82
九、聚氨酯 (PUR)	85
十、聚碳酸酯 (PC)	87
十一、聚甲醛 (POM)	88
十二、聚对苯二甲酸烷基酯	90
十三、热塑性聚醚酯弹性体	92
第六节 抗氧剂新进展	93
参考文献	96
第二章 塑料光氧老化与防老化	108
第一节 塑料光氧老化	108
一、太阳辐射与光吸收的物理化学过程	108
(一) 太阳的紫外辐射	108
(二) 吸收光的物理化学过程	109
二、塑料光降解机理	115

(一) 聚烯烃光氧化过程·····	116
(二) 苯乙烯类聚合物光氧化过程·····	124
(三) 聚酯光氧化过程·····	127
(四) 聚氨酯光氧化过程·····	129
(五) 聚碳酸酯光氧化过程·····	132
(六) 聚丙烯酸甲酯类光氧化过程·····	134
(七) 聚甲醛光氧化过程·····	136
(八) 聚酰胺光氧化过程·····	137
(九) 聚氯乙烯光氧化过程·····	141
第二节 光稳定剂作用机理·····	144
一、光稳定剂分类·····	144
二、各类光稳定剂作用机理·····	145
(一) 紫外线吸收剂·····	145
(二) 猝灭剂·····	154
(三) 氢过氧化物分解剂·····	157
(四) 自由基捕获剂·····	159
第三节 光稳定剂的选择·····	165
一、化学、物理和毒性方面的要求·····	165
二、光稳定剂与其他添加剂的相互作用·····	167
(一) 颜料·····	167
(二) 其他·····	167
第四节 光稳定实验·····	168
第五节 塑料防光氧老化技术·····	169
一、聚丙烯·····	169
二、聚乙烯·····	178
(一) 高密度聚乙烯·····	178
(二) 低密度聚乙烯·····	181
(三) 线型低密度聚乙烯·····	184
三、苯乙烯类聚合物·····	186

四、线型聚酯·····	188
五、聚氨酯·····	190
六、聚碳酸酯·····	193
七、聚丙烯酸甲酯类·····	195
八、聚甲醛·····	195
九、聚酰胺·····	198
十、聚氯乙烯·····	201
第六节 光稳定剂新进展·····	205
参考文献·····	207
第三章 添加剂加入方法及塑料防老化评价方法·····	224
第一节 抗氧化剂和光稳定剂加入方法·····	224
一、在聚合过程中加入·····	224
二、在聚合物配料工序加入·····	225
三、在聚合物加工过程中加入·····	225
第二节 抗氧化剂与光稳定剂分析·····	226
一、样品制备·····	226
(一) 萃取法·····	226
(二) 沉淀法·····	228
二、常用分析方法·····	229
(一) 薄层色谱 (TLC) ·····	229
(二) 高压液相色谱 (HPLC) ·····	232
(三) 气相色谱 (GC) ·····	236
(四) 紫外 / 可见光光谱 (UV / VIS) ·····	239
(五) 红外光谱 (IR) ·····	242
(六) 元素分析·····	244
三、其他分析方法·····	244
四、老化塑料中添加剂的分析问题·····	245
第三节 塑料防热氧老化性能测试·····	245
一、塑料加工热稳定性测试方法及评价·····	247

(一) 熔体流动速率方法·····	247
(二) 流变方法·····	248
(三) 黄色指数方法·····	249
二、塑料长效热稳定性能测试方法及评价·····	252
(一) 热空气曝露方法(又称热老化箱方法)·····	252
(二) 氧化诱导期方法·····	256
三、塑料制品使用寿命估算·····	257
(一) 塑料使用寿命估算程序·····	258
(二) 塑料长期受热作用后的时间-温度极限的测定·····	259
第四节 塑料防光氧老化性能测试·····	262
一、塑料自然气候曝露试验方法及评价·····	263
(一) 自然气候环境·····	263
(二) 塑料自然气候曝露试验方法及评价·····	267
(三) 塑料制品使用寿命估算·····	273
二、塑料实验室光源曝露试验方法及评价·····	276
(一) 光源与装置·····	276
(二) 塑料实验室光源曝露试验方法·····	280
(三) 评价指标·····	282
三、塑料自然老化与人工气候老化的相关性·····	286
(一) 实例 1: 聚丙烯·····	287
(二) 实例 2: 聚丙烯纤维·····	293
(三) 实例 3: 聚丙烯扁丝·····	295
参考文献·····	298
第四章 防老化塑料制品应用举例·····	304
第一节 防老化塑料制品技术经济分析·····	304
一、技术经济分析原理·····	304
(一) 技术经济学的定义·····	304
(二) 技术经济分析的基本程序·····	305
二、技术经济分析方法及评价·····	307

(一) 技术经济分析的指标表示方法·····	307
(二) 技术经济分析的费用效益评价方法·····	309
三、技术经济分析实例·····	310
(一) 实例 1·····	310
(二) 实例 2·····	311
第二节 工业用塑料制品·····	312
一、薄制品·····	312
(一) 编织物·····	312
(二) 聚乙烯低发泡防水阻隔薄膜·····	322
(三) 蓝色聚乙烯游泳池覆盖膜·····	323
(四) 聚丙烯中空板·····	324
(五) 聚丙烯薄片·····	326
二、纤维·····	329
(一) 聚丙烯纤维(丙纶)·····	329
(二) 白色聚丙烯纤维·····	330
(三) 着色聚丙烯纤维·····	332
(四) 阻燃聚丙烯纤维·····	334
(五) 聚酯纤维·····	335
(六) 尼龙 6 纤维·····	336
(七) 丙纶带·····	336
(八) 丙棉布·····	338
(九) 纺粘法聚丙烯非织造布·····	340
三、厚制品·····	340
(一) 聚丙烯装饰板·····	340
(二) 着色聚丙烯装饰板·····	342
(三) 高密度聚乙烯装饰板·····	343
(四) 着色高密度聚乙烯装饰板·····	345
(五) 线型低密度聚乙烯装饰板·····	346
(六) 白色线型低密度聚乙烯板·····	347

(七) 阻燃聚丙烯板·····	348
(八) 聚碳酸酯板·····	350
(九) 聚苯乙烯板·····	350
(十) 有机玻璃板·····	351
(十一) 高密度聚乙烯周转箱·····	353
(十二) 红色高密度聚乙烯周转箱·····	353
(十三) 聚丙烯汽车保险杠·····	355
(十四) 灰色聚丙烯 / 三元乙丙橡胶汽车保险杠 ·····	356
(十五) 聚丙烯 / 聚乙烯 / 三元乙丙橡胶汽车保险杠·····	356
(十六) 聚丙烯家具·····	358
(十七) 聚丙烯填充材料·····	359
(十八) 聚氯乙烯瓦楞板·····	360
(十九) 聚丙烯排气扇挡风页片·····	362
(二十) 聚丙烯太阳能热水器集热体·····	362
第三节 农用塑料制品·····	364
一、棚膜·····	364
(一) 填充高岭土防老化低密度聚乙烯棚膜·····	364
(二) 防老化低密度聚乙烯棚膜·····	364
(三) 防老化低密度聚乙烯 / 线型低密度聚乙烯棚膜·····	366
(四) 防老化线型低密度聚乙烯棚膜·····	368
(五) 防老化乙烯-醋酸乙烯共聚物棚膜 ·····	369
(六) 防老化防雾滴聚乙烯棚膜·····	370
(七) 耐低温防老化聚氯乙烯棚膜·····	375
(八) 非镉防老化聚氯乙烯棚膜·····	378
二、地膜·····	380
(一) 防老化低密度聚乙烯地膜·····	380
(二) 黑色低密度聚乙烯地膜·····	381
(三) 防老化聚氯乙烯盖盐薄膜·····	383
(四) 非镉防老化聚氯乙烯盖盐薄膜·····	384

三、遮阳网	386
(一) 防老化聚乙烯遮阳网	386
(二) 防老化聚丙烯遮阳网	389
四、渔网	389
(一) 高密度聚乙烯渔网	389
(二) 黑色高密度聚乙烯渔网	391
第四节 土工合成材料	392
一、土工织物	392
(一) 防老化聚丙烯编织土工织物	392
(二) 着色防老化聚丙烯编织土工织物	393
(三) 防老化丙纶针刺无纺土工织物	397
(四) 防老化丙纶纺粘法无纺土工织物	398
二、土工膜	399
(一) 含炭黑低密度聚乙烯土工膜	399
(二) 黑色低密度线型聚乙烯土工膜	400
三、复合土工膜	402
(一) 防老化聚烯烃编织织物复合土工膜	402
(二) 防老化丙纶无纺织物复合土工膜	403
(三) 防老化聚氯乙烯复合土工膜	404
四、土工加筋带	406
(一) 白色聚丙烯土工加筋带	406
(二) 钢丝芯聚丙烯土工加筋带	406
参考文献	408
第五章 常用抗氧剂、光稳定剂及防老化母料商品介绍	413
第一节 抗氧剂	413
一、酚类	413
二、胺类	452
三、亚磷酸酯类	461
四、硫酯类	473

五、其他类	477
第二节 光稳定剂	478
一、光屏蔽剂类	478
二、二苯甲酮类	482
三、苯并三唑类	490
四、羟基苯三嗪类	502
五、苯甲酸酯类	505
六、受阻胺类 (HALS)	508
七、镍螯合物类	523
八、其他类	526
第三节 防老化母料	530
一、单一助剂母料	530
二、复合助剂母料	531
附录一	539
附 1-1 塑料热空气曝露试验方法 (GB/T7141—92)	539
附 1-2 塑料长期受热作用后的时间—温度极限的测定 (GB7142—86)	549
附录二	555
附 2-1 塑料自然气候曝露试验方法 (GB 3631—83)	555
附 2-2 塑料曝露于玻璃下日光或自然气候或人工光 后颜色和性能变化的测定 (GB/T 15596- 1995)	564
附录三	572
附 3-1 塑料实验室光源曝露试验方法第 1 部分: 通则 (GB/T16422.1-1996)	572
附 3-2 塑料氙灯光源曝露试验方法 (GB 9344—88)	582
附 3-3 塑料实验室光源曝露试验方法第 3 部分:	