

中国工程塑料工业协会塑料助剂专业委员会组织编写

聚氯乙烯塑料助剂与 配方设计技术

龚浏澄 郑 德 李 杰 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

聚氯乙烯塑料助剂 与 配方设计技术

中国工程塑料工业协会塑料助剂专业委员会组织编写

龚浏澄 郑德孝 杰 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

为提高从事聚氯乙烯成型加工人员的技术能力,正确选用塑料原材料与助剂,合理地进行配方设计,我们邀请了40位国内知名教授和专家讲授企业界最关心的技术内容,如原材料的特性与最佳配方设计、共混改性、增强增韧、管材、电线电缆、人造革、超细填充材料等。

本书分为专论、配方设计、应用三部分。专论阐述了塑料增强增韧、降解与稳定、老化、塑料再生等;配方设计涉及各种塑料助剂的功能与配方设计技术;应用部分介绍了聚氯乙烯在异型材、管材、电线电缆、人造革方面的应用。

图书在版编目(CIP)数据

聚氯乙烯塑料助剂与配方设计技术/龚浏澄,郑德,李杰主编.
—北京:中国石化出版社,2006
ISBN 7-80164-979-6

I.聚… II.①龚… ②郑… ③李… III.①聚氯乙烯塑料-助剂 ②聚氯乙烯塑料-配方 IV.TQ325.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第016960号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168毫米32开本14.75印张387千字

2006年4月第1版 2006年4月第1次印刷

定价:35.00元

作者介绍

- 第 1 章 龚浏澄 化学工业出版社编审、塑料助剂专业委员会副主任
- 第 2 章 黄 锐 四川大学高分子材料科学与工程学院博士生导师
- 第 3、14 章 黄少慧 中山大学高分子材料研究所博士生导师
- 第 4 章 王炼石 华南理工大学材料科学与工程学院博士生导师
- 第 5、15 章 胡行俊 广州合成材料研究院教授级高级工程师
- 第 6 章 王国建 同济大学材料科学与工程学院院长、博士生导师
- 第 7 章 钟世云 同济大学材料科学与工程学院教授
- 第 8、10 章 许乾慰 同济大学材料科学与工程学院教授
- 第 9 章 蒋平平 江南大学化学和材料工程学院教授
- 第 11 章 吴茂英 广东工业大学轻化工学院教授
- 第 12 章 严一丰 深圳志海实业有限公司总经理、高级工程师
- 第 13 章 陈金鹏 广东广洋科技股份有限公司副总经理、高级工程师
- 第 16 章 郑 德 广东韦林纳功能材料有限公司总经理、863 课题组长、博士后流动站站长、教授级高级工程师
- 第 17 章 王庆海 华东理工大学材料科学与工程学院高级工程师
- 第 18 章 李 杰 北京加成助剂研究所所长、高级工程师
刘 芳 北京加成助剂研究所高级工程师
- 第 19 章 何 慧 华南理工大学材料科学与工程学院教授
- 第 20 章 路中伟 上海氯碱化工股份有限公司颗粒厂高级工程师
张 凯 上海氯碱化工股份有限公司颗粒厂工程师
- 第 21、23 章 包永忠 浙江大学高分子工程研究所教授
- 第 22 章 刘英俊 轻工业塑料加工应用研究所教授级高级工程师
- 第 24 章 牛建华 浙江华之杰塑料建材有限公司高级工程师
白文业 威海市金泓化工集团有限公司工程师

- 第 25 章 郝子明 青岛大学化学化工系教授
凌秋灵 广东广洋高科技股份有限公司工程师
- 第 26 章 唐克能 上海汤臣塑胶实业有限公司高级工程师
- 第 27 章 李明珠 上海电缆研究所高级工程师
金标义 上海电缆研究所高级工程师
- 第 28 章 刘二烈 北京理工大学国家阻燃材料实验室博士、副教授
李 响 北京理工大学国家阻燃材料实验室博士、副教授
- 第 29 章 苏仕琼 广州合成材料研究所高级工程师

前

言

进入 21 世纪以来,中国的塑料工业高速发展,特别是聚氯乙烯塑料异型材、管材、电缆料和人造革的快速发展,使得国内 2004 年聚氯乙烯树脂的消费量突破 800 万吨,成为世界聚氯乙烯制成品最大的国家。但无论在技术装备、生产工艺水平、知识产权和技术能力上,与工业发达国家相比还有较大的差距。为了提高从事聚氯乙烯成型加工从业人员的技术能力,正确地选用塑料原材料与助剂,合理地进行配方设计,中国工程塑料工业协会塑料助剂专业委员会和广东广洋高科技股份公司、广州合成材料研究院、上海塑料行业协会聚氯乙烯制品专业委员会合作,于 2005 年 6 月在广州举办了“塑料助剂与配方设计技术研讨班”,并将于 2006 年 4 月与上海塑料行业协会聚氯乙烯专业委员会合作举办“聚氯乙烯配方设计研讨班”,本书以这两次研讨班的教材为主编辑而成。



目 录



第 1 章 聚氯乙烯用塑料助剂概况	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 增塑剂	(8)
1.3 热稳定剂	(15)
1.4 阻燃剂	(20)
1.5 冲击改性剂和加工助剂	(26)
1.6 抗氧化剂	(32)
1.7 发泡剂	(36)
1.8 光稳定剂	(42)
1.9 抗静电剂	(45)
1.10 润滑剂	(49)
1.11 塑料着色剂	(53)
1.12 偶联剂	(56)
1.13 防霉剂与抗菌剂	(59)
1.14 流滴剂与防雾剂	(65)
第 2 章 塑料的增韧增强与增刚	(67)
2.1 增韧机理及影响因素	(68)
2.2 增韧、增刚体系的研究	(71)
2.3 结束语	(87)
第 3 章 塑料的增韧技术	(88)
3.1 高聚物材料的冲击韧性及其评定	(88)
3.2 影响聚合物材料冲击韧性的因素	(91)
3.3 塑料增韧途径	(94)
3.4 采用复合材料	(98)
3.5 尽量减少制品中的缺陷	(105)

第 4 章 塑料/橡胶共混物的相结构与增韧作用	(107)
4.1 橡胶的相结构与增韧作用的关系	(107)
4.2 界面结构与增韧作用的关系	(112)
4.3 塑料基体的性质与增韧机理之间的关系	(115)
4.4 粉末橡胶对塑料的增韧作用	(122)
第 5 章 高分子材料的大气老化	(130)
5.1 前言	(130)
5.2 合成材料老化的主要影响因素	(132)
5.3 合成材料在我国大气环境中(含户内外) 的耐候性及规律性研究	(141)
第 6 章 聚氯乙烯加工助剂的应用及其发展	(150)
6.1 引言	(150)
6.2 ACR 在 PVC 加工中的应用	(151)
6.3 其他 PVC 加工助剂的发展	(158)
第 7 章 聚氯乙烯的降解与稳定	(164)
7.1 聚氯乙烯的热降解	(164)
7.2 聚氯乙烯的光降解	(168)
7.3 聚氯乙烯的热稳定性	(169)
7.4 结束语	(173)
第 8 章 塑料的再生及其稳定化	(174)
8.1 废塑料的来源及其对环境的危害	(174)
8.2 废塑料的收集、分离和再生废塑料的收集	(176)
8.3 废塑料的处理技术	(177)
8.4 再生废塑料的改性技术	(179)
第 9 章 环氧大豆油增塑剂的技术问题及在环境 PVC 配方中对复合材料力学性能的影响	(186)
9.1 工业生产环氧大豆油的品种及工艺方法	(187)
9.2 环氧大豆油生产工艺的主要技术问题	(190)
9.3 工业生产环氧大豆油新方法的研究	(191)
9.4 环氧大豆油的卫生性及加工性	(193)

9.5 结论	(195)
第 10 章 聚合物材料的阻燃稳定化	(197)
10.1 聚合物材料与火灾	(197)
10.2 聚合物材料的燃烧机理及阻燃抑制	(198)
10.3 聚合物材料的阻燃机理和阻燃方法	(203)
10.4 聚合物材料的燃烧试验	(206)
第 11 章 PVC 热稳定剂体系的设计	(208)
11.1 前言	(208)
11.2 基础知识	(209)
11.3 基本规则	(220)
11.4 步骤与方法	(221)
11.5 结束语	(223)
第 12 章 环保 PVC 热稳定剂应用技术	(225)
12.1 前言	(225)
12.2 E&E 环境管理化学物质检测	(227)
12.3 环保 PVC 稳定剂稳定机理简介	(230)
12.4 环保 PVC 稳定剂的评价	(233)
12.5 环保 PVC 稳定剂应用实例	(239)
12.6 环保 PVC 稳定剂的配方设计	(242)
第 13 章 新型稀土钙/锌复合稳定剂 GS 系列产品 及其在 PVC 门窗异型材中的应用特点	(245)
13.1 PVC 老化机理	(245)
13.2 传统铅类/无毒类稳定剂及 GS 系列产品的异同	(247)
13.3 GS 系列产品的稳定机理	(250)
13.4 GS 稳定剂在 PVC 门窗型材中的应用	(252)
13.5 型材耐候性评价	(253)
13.6 型材的性能测试	(253)
13.7 结论	(254)
第 14 章 REC 稀土多功能稳定剂的多功能效应	(255)
14.1 热稳定功能	(255)

14.2	偶联功能	(258)
14.3	内、外润滑作用,增塑作用,加工助剂作用及成核剂作用	(262)
14.4	增艳功能	(262)
14.5	稀土化合物多功能效应机理的初步研究	(263)
第 15 章	防老剂(稳定剂)的作用机理与应用	(267)
15.1	抗氧化剂	(267)
15.2	紫外线稳定剂	(269)
15.3	防老剂的应用	(272)
第 16 章	稀土助剂在 PVC 塑料高性能化方面的应用	(276)
16.1	稀土化合物在高分子材料中的应用概况	(276)
16.2	稀土化合物作为无机粉体多功能表面处理剂在 PVC 加工中的应用	(277)
16.3	稀土化合物作为加工改性剂在 PVC 中的应用	(282)
16.4	新型高效稀土/钙/锌多功能稳定剂在 PVC 加工中的应用	(287)
16.5	结束语	(290)
第 17 章	润滑剂及其在塑料配方中的应用	(291)
17.1	润滑剂的意义	(291)
17.2	润滑剂的作用	(293)
17.3	润滑剂的类别及其性能	(303)
17.4	润滑剂在 PVC 配方中的应用	(304)
17.5	润滑剂的测试与评价	(306)
17.6	展望	(308)
第 18 章	润滑平衡	(310)
18.1	概述	(310)
18.2	润滑剂的选择	(320)
第 19 章	塑料用冲击改性剂和加工改性剂	(329)
19.1	冲击改性剂	(329)
19.2	加工助剂	(358)

第 20 章	软质聚氯乙烯塑料的消光性能研究	(375)
20.1	前言	(375)
20.2	试验设备与仪器	(375)
20.3	主要原料	(375)
20.4	试验方法	(376)
20.5	结果与分析	(376)
20.6	结论	(378)
第 21 章	ACR/水滑石复合改性剂的合成及其 对 PVC 的改性作用	(379)
21.1	实验部分	(379)
21.2	结果与讨论	(381)
21.3	结论	(384)
第 22 章	滑石粉在塑料中的改性作用及应用展望	(386)
22.1	滑石粉的基本特性	(386)
22.2	滑石粉的加工及表面处理	(388)
22.3	滑石粉改性塑料实例	(389)
22.4	应用展望	(396)
第 23 章	水滑石在塑料改性中的应用	(399)
23.1	水滑石的结构及性质	(399)
23.2	水滑石在含氯聚合物热稳定中的应用	(400)
23.3	水滑石在塑料阻燃消烟中的应用	(401)
23.4	水滑石在塑料薄膜改性中的应用	(402)
23.5	水滑石在塑料纳米改性中的应用	(403)
第 24 章	白色 PVC 塑料异型材的调色、增白和控制	(407)
24.1	白色 PVC 异型材的调色与增白机理	(407)
24.2	白色 PVC 异型材颜色的影响因素	(408)
24.3	白色 PVC 异型材颜色的控制	(410)
24.4	结束语	(411)
第 25 章	稀土稳定剂的优异性能及其理论分析	(412)
25.1	稀土稳定剂的性能特点	(412)

25.2	稀土稳定剂作用的理论分析	(418)
第 26 章	硬质聚氯乙烯管材的原料配制及成型	
	加工机理	(422)
26.1	PVC-U 管材的定位	(422)
26.2	硬质聚氯乙烯管材的原料配制	(424)
26.3	硬质聚氯乙烯管材的挤出工艺	(431)
第 27 章	环保聚氯乙烯电缆料的发展	(433)
27.1	线缆行业主要用材分析	(433)
27.2	用户对 PVC 电线电缆的环保要求和 环保 PVC 电缆料的发展	(434)
27.3	环保型 PVC 电线电缆和选用	(439)
第 28 章	门窗用硬质聚氯乙烯异型材耐候型冲击 改性剂的研究	(440)
28.1	试验部分	(440)
28.2	结果与讨论	(441)
28.3	结论	(444)
第 29 章	高分子材料的老化试验与评价方法	(446)
29.1	引言	(446)
29.2	高分子材料老化的一些现象、特征	(446)
29.3	影响高分子材料老化的因素	(447)
29.4	高分子材料的老化试验方法	(448)
29.5	老化的评定	(456)

第 1 章 聚氯乙烯用塑料助剂概况

1.1 概述

我国 1990 年塑料制品的产量为 2.66Mt/a, 2004 年已跃至 35Mt/a。14 年增长了 13 倍, 相应地, 塑料助剂产量也增长了近 10 倍。聚氯乙烯是使用塑料助剂最多的品种, 2004 年 PVC 的表现消费量达 8Mt, 所用塑料助剂约 1.50Mt。

塑料助剂又称塑料添加剂, 是聚合物(合成树脂)进行成型加工时为改善其加工性能或为改善树脂本身性能不足而必须添加的一些化合物。例如, 为了降低聚氯乙烯树脂的成型温度, 使制品柔软而添加的增塑剂; 又如为了制备密度小、抗振、隔热、隔音的泡沫塑料而添加的发泡剂等。

塑料助剂按用途可分为工艺性助剂和功能性助剂, 如图 1-1 所示。广义的塑料助剂还包括填充材料和增强材料。

不同塑料品种所需的塑料助剂也不同, 表 1-1 列出了主要塑料品种用塑料助剂。

我国的塑料助剂工业是随着聚氯乙烯的工业化而发展起来的, 经过 50 年的建设和发展, 已形成门类齐全, 生产企业超过 500 家的一大行业。表 1-2 列出塑料和 PVC 用助剂的用量及其构成比, PVC 助剂的用量占热塑性塑料用助剂的 76%。

我国 2004 年塑料助剂与 PVC 树脂用助剂构成比例见表 1-2, 只是抗菌剂主要用于 ABS、PP、PE 中, 在 PVC 中的用量相对较小; 冲击改性剂与加工助剂则绝大部分用于 PVC-U 及其共混物、共混物中。

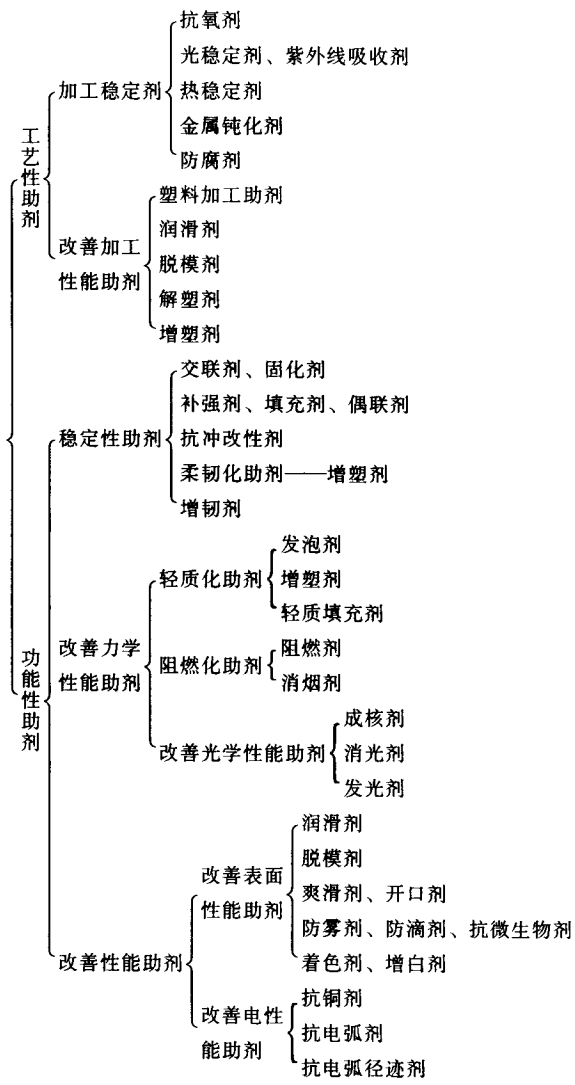


图 1-1 塑料助剂的分类

表 1-1 主要塑料品种用塑料助剂

助剂品种	PVC	PP	PE	PS	ABS	PA	PC	POM	PBT	PET	PU	PMMA	PF	UF	MF	EP	UP
抗氧剂	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	×	×	×	△	△
光稳定剂	△	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
热稳定剂	◎	○	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×
增塑剂	◎	×	×	×	×	△	×	×	×	×	×	△	×	×	×	×	×
阻燃剂	○	△	△	△	△	△	○	△	◎	△	◎	○	○	○	○	○	○
成核剂	△	◎	×	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
冲击改性剂与加工助剂	◎	△	△	△	△	△	◎	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×
发泡剂	○	△	○	◎	×	×	×	×	×	×	◎	×	△	△	×	△	×
抗静电剂	◎	◎	◎	○	○	○	×	△	△	△	○	×	×	×	×	×	○
防雾滴剂	◎	△	◎	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
润滑剂	◎	◎	△	△	△	△	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
抗菌剂	○	△	△	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△
着色剂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	△	○	○	○	△
填充剂	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	×	×	◎	◎	◎	◎	○	◎

注：◎——用量多；○——用量一般；△——用量少；×

表 1-2 我国 2004 年塑料助剂与 PVC 树脂用助剂构成比例

添加剂	塑料总用量/kt	PVC 用量/kt	构成比例/%
光稳定剂	4.0	0.4	10
热稳定剂	180	160.0	88.0
增塑剂	1300	1150	87.3
阻燃剂	160	15	10.7
冲击改性剂与加工改良剂	120	100	90.0
发泡剂	100	40	40
抗静电剂	4.0	1.0	25.0
防雾滴剂	2.8	0.48	17
润滑剂	80	3.2	4
抗菌剂	2.5	0.5	20
其他	146.7	29.42	20
合计	2100.0	1500	76

1.1.1 我国塑料助剂的现状

我国塑料助剂的开发与生产始于 20 世纪 50 年代末, 经过 50 年的发展, 目前已基本建成较完整的塑料助剂科研与生产体系, 主要产品已能满足塑料工业的发展需要。但是, 由于绝大多数的助剂生产厂规模小, 技术设备和工艺水平落后, 产品质量低, 消耗定额高, 没有形成规模效应。因而在市场经济的今天, 在国外厂商的大举进攻下, 一些中小企业纷纷倒闭、转产、停产。

1958 ~ 1960 年是塑料助剂的起步阶段, 为配合聚氯乙烯工业的发展, 我国开始了增塑剂、热稳定剂、润滑剂和着色剂的研究和试生产。20 世纪 60 年代为初创阶段, 在北京、上海、天津、武汉、杭州等地建立起 300 ~ 1000t/a 的增塑剂厂, 产品主要是邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP); 热稳定剂主要是硬脂酸铅, 还有少量的硬脂酸钙和硬脂酸镉; 润滑剂主要是硬脂酸、石蜡。它们的生产规模很小, 尚属试生产。颜料厂已有了塑料专用着色剂, 如酞菁蓝等。同时, 国家重视塑料助剂的研究, 建立了山西化工研究院等一批科研单位。

20 世纪 70 年代为塑料助剂的形成阶段。增塑剂有了万吨级

的规模，如天津溶剂厂、北京化工三厂等，一般规模则为3000~5000t/a；热稳定剂已有千吨级规模，如重庆长江化工厂、北京化工三厂、天津红星化工厂、温州塑料助剂厂、沈阳助剂厂等；润滑剂的品种和产量增加了，阻燃性增塑剂氯化石蜡投产，氯系、溴系阻燃剂相继开发并投产。随着燕山石油化工总厂120kt/a低密度聚乙烯和70kt/a聚丙烯生产装置的引进，我国对抗氧剂、光稳定剂、开口剂、爽滑剂、抗铜剂等塑料助剂加强了科研力度，并在北京、天津、上海、南京等地建立了生产厂，形成较完整的塑料助剂体系。

20世纪80年代石油化工大发展，塑料助剂也进入了发展阶段。随着南京、淄博两套50kt/a增塑剂装置的引进和哈尔滨化工四厂自行设计制造的30kt/a装置的投产，以及一批万吨级生产装置的改扩建，增塑剂的生产能力已接近900kt/a，品种已达15种，但仍以DOP、DBP为主，耐寒型、耐热型、阻燃型以及其他功能性增塑剂已配套齐全。同时，氯化石蜡的生产能力超过100kt/a。冲击改性剂和加工改良剂的投产并在PVC-U上的广泛使用，促进了硬质聚氯乙烯制品的发展，使PVC-U塑料异型材异军突起。汽车、家电、电缆、电子电器工业的发展要求，促进了阻燃剂的发展，无机阻燃剂(氧化锑)氯系阻燃剂、溴系阻燃剂和磷系阻燃剂都开始生产、使用，反应性阻燃剂也开始在热固性塑料中应用。随着农用薄膜的广泛应用，防雾、防滴剂的研究开始兴起并逐步得到应用。

20世纪90年代是持续发展阶段，也是结构调整阶段。像淄博增塑剂厂的年生产能力由原来的50kt/a发展到150kt/a，品种也由2种发展到10种，而且不断有新品种问世。潍坊亚星股份有限公司的氯化聚乙烯生产能力突破70kt/a，金陵化工厂热稳定剂生产能力达到20kt/a，一批10kt/a级的热稳定剂生产厂相继建成投产。新产品不断出现，国外大型企业直接在国内设厂或控股，从而使竞争更加激烈，一大批中小企业相继重组、转产、停产、倒闭。其中，增塑剂行业特别突出，由80年代的130余家