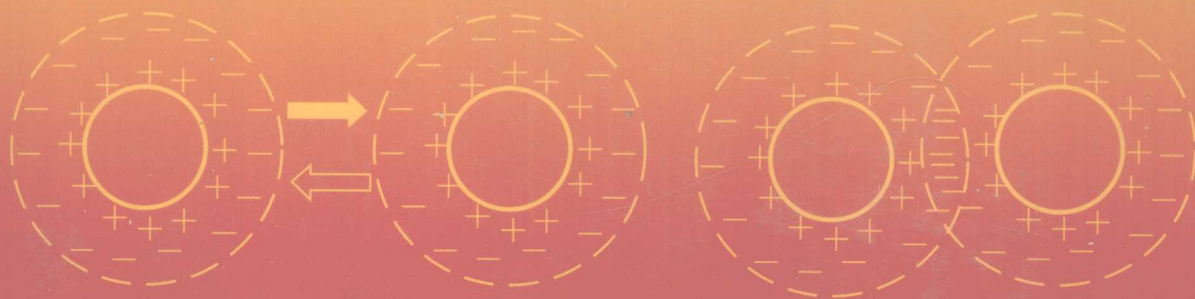


邱文革 李松岳 编

工业助剂 及其复配技术

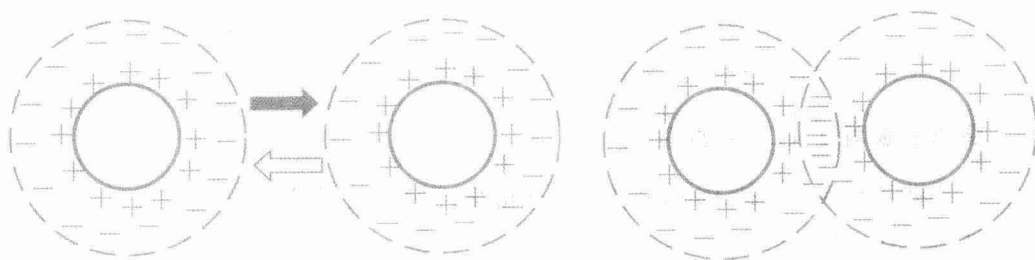


化学工业出版社

邱文革 李松岳 编

工业助剂

●● 复配技术



化学工业出版社

· 北京 ·

本书着重介绍了表面活性剂、乳化剂、分散剂、起泡剂、消泡剂、发泡剂、抗静电剂、柔软剂、流变助剂、高分子材料用助剂、食品添加剂及特种染料颜料等多种助剂。从基本概念、作用原理、主要类型到复配原理、实际配方、应用效果、发展趋势等方面都尽可能作较详尽的阐述,并吸收了近年来国内外的最新研究成果。内容具体、实用。

本书可供从事合成材料、功能精细化学品研究、生产和应用单位的工程技术人员及从事相关领域学习和研究的工作人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业助剂及其复配技术/邱文革,李松岳编. —北京:化学工业出版社, 2009.7

ISBN 978-7-122-05640-5

I. 工… II. ①邱…②李… III. 助剂-配制 IV. TQ047

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 079247 号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:陈 雨

责任校对:吴 静

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张22¼ 字数460千字 2009年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORDS

助剂是精细化工行业中的一大类产品，在塑料、橡胶、合成纤维、涂料、印染、造纸、皮革、食品、石油开采等工业领域都有广泛的应用。特别是在合成材料中，助剂的使用可以赋予材料和制品多种多样的性能。助剂具有用量少、品种多、作用大、效益高等特点，被誉为“工业味精”。随着人们对材料及产品性能需求的不断提高，对助剂的功能和作用提出了更新更高的要求。

在助剂使用过程中，复配技术显得异常重要，根据各种助剂之间的协同作用原理，将几种同类或不同类的助剂复配使用，可显著提高助剂的性能。尽管助剂的应用在众多参考书中都有述及，但关于各类助剂复配技术的论著还很有限。作者在总结自己教学和科研工作的基础上，参考国内外近年来的相关文献资料，编写了这本《工业助剂及其复配技术》，以期对从事相关领域学习和科研的工作人员能有所帮助。全书共分10章，内容涉及表面活性剂型助剂、高分子材料用助剂、食品添加剂及特种染料颜料。由于乳化剂、分散剂、起泡剂、消泡剂、抗静电剂、柔软剂、流变助剂等多种助剂本身就是表面活性剂或具有表面活性剂的结构特性，因此，书中花费较大篇幅对表面活性剂的基本性质及复配原理作了较详细的论述，并在此基础上全面介绍了各类助剂的性能、种类、作用原理、复配技术及应用。

本书第1~5章、第7、第8章由邱文革编写，第6、第9、第10章由李松岳编写，全书由邱文革统稿。在编写过程中得到北京工业大学孟声教授、何洪教授、戴洪兴教授、孙继红教授、白金泉副教授等的大力支持，在此一并表示感谢。全书初稿的绝大部分打印工作由白广梅女士完成，在此表示衷心的感谢。在本书编写过程中参考了多位作者的著作和文章，在此也向他们表示真诚的谢意。

由于本书涉及面较广，而作者学识和精力有限，虽竭尽全力，但疏漏及不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者
2009年3月

参 考 文 献

- [1] 田禾, 苏建华, 孟凡顺, 陈孔常编著. 功能性色素在高新技术中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 张光亮, 陈新兰编著. 精细化学品化学. 武汉: 武汉大学出版社, 1999.
- [3] Mraithwaite M, Davidson S, Holman R, et al. Edited by Oldring, P. K. T. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, inks & paints. Volume 4, Formulation. SITA Technology Ltd Gardiner House Broomhill Road, London, SW 18 4JQ, England, 1994: 108-109.
- [4] 宋心远, 沈煜如编著. 新型染整技术. 北京: 中国纺织出版社, 1999.
- [5] 陈孔常, 田禾编著. 高等精细化学品. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [6] 陈孔常, 田禾. 信息功能染料的产业化进展. 染料工业, 1999, 36(1): 1-5, 54.
- [7] 俞鸿安. 功能性有机颜料. 染料工业, 1993, 30(4): 1-8.
- [8] 程侣柏. 功能染料导论. 染料工业, 1991, 28(2): 44-48, 55.
- [9] 陈孔常. 功能性染料的工业概括. 染料工业, 1993, 30(6): 13-17.
- [10] 彭必先, 林童. 茚四酸二亚酰胺和衍生物化学及其功能性应用的进展. 科学通报, 1998, 43(10): 1013-1025.
- [11] 夏盛钦, 李承志, 毛向辉. 茚四酸类染(颜)料的研究概况. 染料工业, 2000, 37(1): 16-19, 32.
- [12] 李斌, 邱勇. 染料敏化纳米太阳能电池. 感光科学与光化学, 2000, 18(4): 336-347.
- [13] 吕荣文, 张叔芬, 杨锦宗. 生化分析用荧光染料. 染料工业, 1999, 36(6): 14-17.
- [14] Gunter Buxbaum Ed. Industrial Inorganic Pigments, Second, Completely Revised Edition. Wiley-VCH, 1998: 184-285.

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 助剂的重要性	1
1.2 助剂的分类	1
1.3 助剂的发展概况	2
1.3.1 助剂的发展过程	2
1.3.2 助剂发展现状	3
1.3.3 助剂发展趋势	4
参考文献	6
第 2 章 表面活性剂	7
2.1 表面活性剂概述	7
2.1.1 表面张力和表面自由能	7
2.1.2 表面活性和表面活性剂	7
2.1.3 表面活性剂的结构特点	8
2.2 表面活性剂的基本性质	9
2.2.1 表面活性剂胶束	9
2.2.2 表面活性剂的溶解特性	14
2.2.3 表面活性剂的亲水亲油平衡值	15
2.2.4 表面活性剂的润湿作用	17
2.2.5 表面活性剂的增溶作用	18
2.2.6 表面活性剂的其他作用	22
2.3 表面活性剂的类型	22
2.3.1 阴离子型表面活性剂	23
2.3.2 阳离子型表面活性剂	27
2.3.3 两性型表面活性剂	29
2.3.4 非离子型表面活性剂	32
2.3.5 其他类型的表面活性剂	36
2.3.6 表面活性剂复配原理	49
参考文献	78

第3章 乳化剂	79
3.1 乳状液概述	79
3.2 乳状液的物理性质	80
3.2.1 颗粒大小及分布	80
3.2.2 乳状液的光学性质	80
3.2.3 乳状液的黏度	81
3.2.4 乳状液的电性质	82
3.3 乳状液的稳定性	82
3.3.1 乳状液的不稳定过程	83
3.3.2 乳状液的稳定因素	85
3.4 乳化剂	87
3.4.1 乳化剂（表面活性剂）在乳状液形成过程中的作用	87
3.4.2 乳化剂的选择	89
3.4.3 乳状液的制备方法	92
3.4.4 常用乳化剂	93
3.5 乳化剂的复配及应用	99
3.5.1 乳化剂在乳液聚合中的应用	99
3.5.2 乳化剂在化妆品中的应用	103
3.5.3 乳化燃油	105
3.6 破乳	106
3.6.1 破乳方法	106
3.6.2 破乳剂的类型	107
参考文献	109

第4章 分散剂	110
4.1 分散体系概述	110
4.2 分散体系的稳定性	111
4.2.1 粒子间的作用力	111
4.2.2 悬浮体的稳定性	114
4.3 表面活性剂的分散稳定作用	114
4.3.1 固体粒子的分散过程	114
4.3.2 表面活性剂在分散过程中的作用	116
4.4 各类分散剂及其作用原理	120
4.4.1 无机分散剂	120
4.4.2 低分子量有机分散剂	120
4.4.3 高分子分散剂	123

4.5 粒子的絮凝及分散剂的作用	124
4.6 分散剂的复配及应用	125
4.6.1 分散剂在涂料、颜料工业的应用	125
4.6.2 分散剂在印刷油墨中的应用	128
参考文献	129

第5章 起泡剂、消泡剂和发泡剂

5.1 泡沫的性质	130
5.1.1 泡沫的产生	130
5.1.2 泡沫的结构	131
5.2 影响泡沫稳定性的因素	132
5.2.1 表面张力	132
5.2.2 液膜的“自修复”作用——Marangoni 效应	132
5.2.3 表面黏度	134
5.2.4 液膜表面电荷	135
5.2.5 泡内气体的扩散	135
5.3 表面活性剂化学结构与其水溶液泡沫性能的关系	136
5.3.1 起泡剂的效率	136
5.3.2 起泡剂的效力	137
5.4 起泡剂	139
5.4.1 阴离子型起泡剂	139
5.4.2 非离子型起泡剂	140
5.4.3 稳泡剂	140
5.5 消泡剂	140
5.5.1 消泡原理	141
5.5.2 常用消泡剂	142
5.5.3 消泡剂的应用	144
5.6 发泡剂	146
5.6.1 物理发泡剂	146
5.6.2 化学发泡剂	147
参考文献	150

第6章 抗静电剂和柔软剂

6.1 抗静电剂概述	152
6.2 抗静电剂作用机理	153
6.2.1 静电的产生与积累	153

6.2.2 静电的逸散	153
6.2.3 抗静电剂的作用机理	154
6.3 影响抗静电性的因素	155
6.3.1 温度、湿度的影响	155
6.3.2 抗静电剂的迁移性对抗静电效果的影响	156
6.4 抗静电剂的类型	157
6.4.1 阳离子型抗静电剂	157
6.4.2 阴离子型抗静电剂	158
6.4.3 两性离子型抗静电剂	159
6.4.4 非离子型抗静电剂	159
6.4.5 高分子型抗静电剂	160
6.5 抗静电剂的应用	161
6.5.1 内部抗静电剂	161
6.5.2 外部抗静电剂	163
6.6 柔软剂	163
6.6.1 柔软剂的作用机理	164
6.6.2 柔软剂的性质	165
6.6.3 各类柔软剂	166
参考文献	172

第7章 流变性改进剂	173
7.1 流变剂	173
7.1.1 流变学基本概念	173
7.1.2 流体的主要类型	174
7.1.3 流变剂作用原理	175
7.1.4 流变剂的类型	176
7.2 增稠剂	178
7.2.1 增稠剂的作用机理	178
7.2.2 增稠剂的分类	179
7.3 流平剂	182
7.3.1 流平基本原理	182
7.3.2 流平剂的种类	184
7.4 流变性改进剂的应用	188
7.4.1 涂料流变助剂的通用配方准则	188
7.4.2 流平剂的应用	190
参考文献	194

第 8 章 聚合物用助剂	196
8.1 增塑剂	196
8.1.1 增塑剂的作用机理	198
8.1.2 增塑剂的性能	199
8.1.3 常用增塑剂	202
8.2 热稳定剂	208
8.2.1 合成材料的热降解及热稳定剂的作用机理	208
8.2.2 常用热稳定剂	214
8.3 抗氧化剂	222
8.3.1 高分子材料的氧化老化机理	223
8.3.2 抗氧化剂的作用机理	224
8.3.3 常用的抗氧化剂	227
8.3.4 抗臭氧剂 (antizonants)	236
8.3.5 抗氧化剂的性能及在聚合物中的应用	239
8.4 光稳定剂	246
8.4.1 光老化机理	247
8.4.2 光稳定剂及其作用机理	251
8.4.3 光稳定剂在聚合物中的应用	254
8.5 交联用助剂	259
8.5.1 橡胶硫化剂	260
8.5.2 硫化促进剂、活性剂和防焦剂	264
8.5.3 橡胶硫化助剂的应用	266
8.5.4 固化剂	268
8.6 阻燃剂	279
8.6.1 聚合物的燃烧机理	280
8.6.2 阻燃机理	281
8.6.3 各类阻燃剂	284
8.6.4 消烟剂	292
8.6.5 阻燃剂的应用	293
参考文献	299

第 9 章 食品添加剂	301
9.1 概述	301
9.2 食品营养强化剂及在食品配方中的应用	301
9.2.1 维生素	302
9.2.2 矿物质	304

9.3 防腐剂在食品配方中的应用 305

9.3.1 化学防腐剂 305

9.3.2 天然防腐剂 306

9.4 调味剂在食品配方中的应用 309

9.4.1 甜味剂 309

9.4.2 增味剂 310

9.4.3 酸味剂 311

9.5 抗氧化剂及其在食品中的应用 311

9.6 食用色素 312

9.7 新型食品添加剂——卡那霉素抗性基因编码蛋白 314

参考文献 315

第 10 章 特种染料颜料 316

10.1 功能染料颜料概述 316

10.2 有机功能染料和颜料 317

10.2.1 信息显示与记录领域中的功能性染料 317

10.2.2 电子照相用染料 324

10.2.3 能量转换与储存材料用染料 328

10.2.4 发光材料 335

10.2.5 荧光染料及其在生物医学方面的应用 336

10.3 无机功能颜料 339

10.3.1 磁性颜料 339

10.3.2 防腐蚀颜料 342

10.3.3 上光颜料 343

10.3.4 透明颜料 345

10.3.5 发光颜料 345

参考文献 346

第1章

绪论

1.1 助剂的重要性

助剂也称添加剂，是指为了改善产品的使用性能、加工性能、降低成本、赋予产品某些特殊性能以扩大其应用范围等所添加的辅助化学品。助剂是精细化工行业中的一大类产品，应用非常广泛。塑料、橡胶、合成纤维、涂料、印染、造纸、皮革、食品、石油开采等工业领域都需要各自的助剂。特别是在合成材料中，助剂的使用可以赋予材料和制品多种多样的性能。例如：聚氯乙烯的加工温度和分解温度很接近（ $>160^{\circ}\text{C}$ ），如果不添加热稳定剂就无法加工，加入热稳定剂和增塑剂等助剂后，便可以制成各种各样的产品，如 PVC 管材、地板革、薄膜等；纯的丁苯硫化橡胶强度只有 $14\sim 21\text{kg}/\text{cm}^2$ ($1\text{kg}/\text{cm}^2=98\text{kPa}$)，没有实用价值，如以炭黑补强后，强度则可以提高到 $170\sim 245\text{kg}/\text{cm}^2$ ，炭黑称为补强剂或填充剂；电视机外壳以 UL94 V-0 级阻燃的抗冲击聚苯乙烯制造时，无论引火源为小粒状燃料（质量 0.15g ），还是家用蜡烛（质量 14g ），引燃片刻后，火焰即自行熄灭，外壳仅轻微损伤；水在常压下 20°C 时表面张力为 $72.75\text{mN}/\text{m}$ ，在水中加入极少量的氟表面活性剂（质量分数为 $0.005\%\sim 0.1\%$ ）就可使其表面张力降至 $20\text{mN}/\text{m}$ 以下。助剂具有用量少、品种多、作用大、效益高等特点，被誉为“工业味精”。

1.2 助剂的分类

助剂品种繁多，因此分类也比较复杂，常见的分类方法大致有：按应用对象、使用范围、作用功能等进行分类。按应用对象助剂可分为：高分子材料用助剂，包括塑料、橡胶及合成纤维用助剂；纺织染整助剂；石油工业用助剂，包括石油开采和处理添加剂及油品添加剂；食品添加剂；建材工业用助剂，包括涂料、黏合剂、水泥添加剂等；皮革工业用助剂；医药助剂；农药助剂；造纸工业用助剂；饲料添加剂，包括营养强化剂、生长促进剂、饲料调质剂（风味、着色）、饲料调制剂等。按使用范围助剂一般分为合成用助剂和加工用助剂两大类。合成用助剂是指在合成反应过程中加入的助剂，如：催化剂、引发剂、溶剂、分散剂、阻聚剂、分子量调节剂、链终止剂等。加工用助剂指在材料加工过程中所加的助剂，如：增塑剂、稳

定剂、阻燃剂、发泡剂、硫化剂、促进剂等。

按作用功能划分, 助剂可分为以下几类: ①稳定化助剂, 如: 抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、防腐剂、防霉剂、防锈剂等; ②改善力学性能的助剂, 如: 硫化剂、硫化促进剂、防焦剂、交联剂、补强剂、填充剂、抗冲击剂等; ③改善加工性能的助剂, 如: 脱模剂、润滑剂、消泡剂、均染剂、黏合剂、增稠剂、乳化剂、分散剂、助溶剂等; ④柔软化和轻质化助剂, 如: 发泡剂、增塑剂、柔软剂等; ⑤改进表面性能和外观的助剂, 如: 润滑剂、抗静电剂、防雾滴剂、着色剂、光亮剂、流平剂、防缩孔剂、净洗剂等; ⑥难燃性助剂, 如: 阻燃剂、消烟剂等; ⑦提高强度和硬度助剂, 如: 增强剂、抗冲击剂、填充剂、交联剂等; ⑧改变味觉助剂, 如: 调味剂、甜味剂、鲜味剂、咸味剂、品种改良剂等; ⑨改进流动和流变性能助剂, 如: 流变剂、增稠剂、降凝剂、黏度指数调节剂、流平剂等。

1.3 助剂的发展概况

1.3.1 助剂的发展过程

助剂工业是聚合物材料的伴生产业, 也是精细化工的重要分支。助剂不仅在合成材料生产和加工过程中起着重要作用, 而且还能赋予制品特殊的性能, 已成为多个工业领域必不可少的重要组成部分。助剂工业能有今天的繁荣, 也经历了漫长而艰苦的发展历程。

聚合物 (polymer) 一词最早出现在 1833 年, 同时, 亨利·布拉科诺率先合成出纤维素衍生物。1868 年 John 和 Isaiah Hyatt 将天然纤维素硝化, 并用樟脑作增塑剂, 制成了世界上第一个塑料品种, 称为“赛璐珞”, 开始了人类使用塑料的历史, 也由此产生了关于现代增塑剂和增塑作用的概念。1909 年出现了第一种人工合成塑料——酚醛塑料, 1920 年又诞生了人工合成塑料——氨基塑料 (苯胺甲醛塑料)。到 20 世纪 20、30 年代, 相继出现了醇酸树脂、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚酰胺等塑料。在这一时期, 人们主要从众多天然和合成化合物中寻找能够改善和提高聚合物加工性、稳定性和应用性的物质, 如: 樟脑、蓖麻油、苯酚、铅白、磷酸酯等。尽管当时助剂的概念还十分朦胧, 但却为后来助剂工业的形成和发展奠定了一定的基础。到 20 世纪 50 年代末, 随着 PVC、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等通用塑料的工业化, 尤其是 PVC 的大量使用, 大大促进了助剂工业的发展。其中增塑剂的发展与 PVC 的发展密切相关。PVC 分硬质、半硬质和软质三类, 其中软质 PVC 制品中增塑剂添加量高达 30%~40%。目前增塑剂已发展成为以邻苯二甲酸酯类为中心、多品种、大生产的化工行业。第一个现代抗氧剂叔丁基羟基苯甲醚 (BHA) 1935 年问世, 此后陆续出现了抗氧剂 264、抗氧剂 2246、硫代二丙酸二月桂酯 (DLTP) 等多种性能优良的抗氧剂。美国、日本及西欧抗氧剂的生产在第二次世界大战后得到了迅猛的发展。在这一时期, 助剂工业的雏形逐

渐显露,其在塑料加工中的作用和地位逐渐为人们所认识,增塑剂、抗氧剂、热稳定剂、阻燃剂等主要助剂类别最基本的改性或稳定化理论体系开始建立,但助剂的门类、品种数量及市场规模等还很有限。从20世纪50年代后期持续到80年代,助剂的门类逐渐趋于齐全,改性和稳定化的理论体系更加完善,品种开发 and 市场规模得到了空前的发展。与此同时,一些通用助剂的生产技术进一步改进,助剂的性能评价和质量保证体系也初步形成。20世纪80年代后,一方面,助剂相关理论研究继续深入,功能化、专用化、复合化品种层出不穷;另一方面,环境保护问题日益突出,助剂的清洁生产技术和无毒、无公害品种的开发备受重视,性能更加优异的助剂不断涌现。

1.3.2 助剂发展现状

助剂是合成材料工业中不可缺少的辅助材料,其机理研究、品种开发和应用效果直接关系着合成材料及其制品加工技术水平的提高,随着塑料、橡胶、合成纤维制品的应用领域不断拓宽,助剂的作用越来越重要。近年来,在全球范围内为了提高经济效益和发挥规模经济优势、降低成本、增强竞争能力,大型跨国化工公司相互兼并、合作、重组已形成一股潮流。塑料助剂工业为适应此种发展趋势,提高自身的竞争力,也不断调整产品结构,企业之间也不断地并购、合作、重组,以保持或扩展自身优势,形成了越来越大及越来越全球化的跨国公司,而塑料助剂的生产及供应也会变得越来越集中。一些跨国公司在塑料助剂的某些领域内形成各自的经营范围,发挥各自的优势,以扩大全球销售的市场覆盖面。例如:德国BASF公司生产着色剂、皮革与纺织助剂、涂料助剂、电子材料、聚氨酯、工程塑料等多种产品,2007年仅中国地区销售额就高达44亿欧元。法国罗纳·普朗克公司主要从事医药、农用化学品、专用化学品、中间体化学品、纤维和聚合物的研究开发、生产和销售,公司业务遍及世界160个国家。在橡胶助剂领域,美国著名橡胶助剂公司尤尼罗伊尔(Uniroyal)公司被康普顿(Copton)公司兼并。美国孟山都(Monsanto)公司橡胶化学品及橡胶测试仪器部与荷兰阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel)公司橡胶化学部以各占50%的股份成立了富莱克斯(Flexsys)公司,其橡胶助剂和品种超过了原世界最大的助剂生产企业德国拜尔公司。当前全球著名塑料助剂生产商还在努力扩大产能,特别是加紧提高亚洲地区产能,以满足不断增长的需求。如:汽巴(Ciba)精化公司投资1亿美元在新加坡建设一套初期产能为3万吨/年的塑料抗氧剂装置,2008年初已投产;雅保公司投资2000万美元在中国南京新建塑料助剂生产厂,生产特种聚合物稳定剂、阻燃剂和精细化工品等。

近年来我国塑料工业快速发展,带动了塑料助剂行业不断壮大。助剂产业经过50年的建设和发展,已成为门类齐全、生产企业超过1000家的一大行业,在技术水平、产品结构、生产规模和科技人员的素质等方面均有长足的进步。预计未来10年,我国塑料助剂需求量年均增长率将达10%,并成为世界最大塑料助剂市场。2007年中国PVC的产量达970万吨,PVC制品消耗助剂约200万吨,塑料助剂的

总消费量超过 250 万吨。

1.3.3 助剂发展趋势

随着合成材料制品市场的成长,对助剂的要求也在不断提高,使其在品种、质量、技术含量、应用领域等方面呈现新的发展趋势,绿色、复合、新功能等研究热点引人瞩目。

1.3.3.1 助剂品种的绿色化

随着社会的发展,人们对产品的卫生、安全和环保提出了更高的要求,使得无毒、无害助剂成为发展的重点。自 20 世纪 80 年代初美国国家癌症研究院首次提出 DOP 有致癌嫌疑以来,许多组织先后进行了更深入的研究,并于 20 世纪 90 年代得出 DOP 是卫生安全的结论。然而,邻苯二甲酸酯类增塑剂又被怀疑显示一定的雌性激素活性,可能导致内分泌紊乱。迄今为止,尽管全球尚无明确全面禁用 DOP 增塑剂的迹象,但在一些特殊领域限制使用的法规已经开始执行。开发绿色环保产品成为增塑剂领域的重要发展方向之一。如: BASF 公司开发的环保增塑剂 Hexamoll DINCH,它是一种非邻苯二甲酸酯类增塑剂,在欧洲经过严谨的毒理测试,据悉它与目前市场上最好的不含邻苯二甲酸酯类增塑剂对苯二甲酸二辛酯(DEHTP)、烷基苯磺酯(ASE)、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)以及乙酰化蓖麻油衍生物等相比具有最高的环保效率。其优异的毒理特性使之成为玩具、食品包装、医疗用品等敏感软质 PVC 产品的第一选择。

目前全世界热稳定剂的消费总量已达 30 万吨/年,其中铅盐、复合金属皂、有机锡类占主导地位,但铅、镉稳定剂的毒性已引起极大重视。美国推出的固体钙/锌稳定剂,可用于 90℃、105℃两种温度的电缆护套和绝缘材料,具有良好的性价比。当然这些技术的进步很大程度上得益于高效辅助热稳定剂的应用。

抗氧化剂 BHT (2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚)是分类抗氧化剂的基本品种,应用非常广泛。但由于其相对分子质量较低,易挥发和萃取,又有使制品泛红的缺陷,特别是近年来出现的致癌性疑虑,给其应用带来了巨大压力。因此,一些天然、无毒的抗氧化剂品种开始付诸使用。如:维生素 E (α -生育酚, ATP)作为聚烯烃抗氧化剂首先由瑞士 Hoffmann-La Roche 公司于 20 世纪 90 年代初提出,汽巴精化公司、BASF 公司等也都推出了相应的品种。它不仅具有极高的抗氧化活性,而且可以消除或降低塑料包装材料内的异味。

在塑料制品中使用的含卤阻燃剂,在材料燃烧时会释放出大量含卤气体,不仅造成环境污染,还对人身安全造成极大危害。很多国家已明确禁止含卤阻燃剂的使用,于是非卤素阻燃剂受到青睐。目前最常用的无卤阻燃剂是磷系阻燃剂,如:磷酸酯、膦酸酯、膨胀型磷系阻燃剂等。另外,硅系阻燃剂具有诸多优点,如:含硅阻燃聚合物燃烧热值低、燃烧时少烟无毒、火焰传播速度慢;同时还能改善基体树脂的力学性能和耐热性能等。因此,尽管硅系阻燃剂的成本较高,仍然成为近年来研究的热点。将有机硅树脂与聚烯烃共混,可以有效地提高聚烯烃的防熔体滴落和

阻燃抑烟性能,其力学性能和加工性能也有所改善。美国 GE 公司生产的硅烷聚合物 SFR-100 和 SFR-1000 既可单独作为阻燃剂使用,又可和多种协同剂并用,用于阻燃聚烯烃。低用量即可满足一般阻燃要求,同时在加工过程中,润滑性能优异,容易充模并降低加工温度。日本 NEC 公司和住友化学公司共同开发的聚碳酸酯(PC)用新型硅系阻燃剂阻燃性能高于一般溴系阻燃剂。

1.3.3.2 复合型助剂的发展

在高分子材料加工过程中,往往需要添加多种助剂来满足使用要求,但这不仅会使加工程序复杂,而且严重影响材料的力学性能。因此,多功能助剂成为研究热点。开发具有多种功能的助剂一直是化学家们孜孜以求的目标,但在同一分子内引入多种官能团,使之同时满足多种性能需求有较大的难度,也很不经济。因此助剂的复配技术显得异常重要,根据各种助剂之间的协同作用原理,将几种助剂复配使用,可显著提高助剂的性能。助剂的复配技术主要有以下几种类型:①相同种类助剂中不同品种的复配使用,如多种阻燃剂的复配使用、多种热稳定剂的复配使用等;②不同种类助剂的复配使用,如涂料体系中乳化剂、分散剂、消泡剂、流变剂等多种助剂的协同;③助剂和助剂增效剂的复配使用。助剂增效剂本身作用很弱或几乎无作用,但它能增强助剂的作用效果,减少助剂的使用量。助剂的复合化包括混合型助剂和浓缩母料,前者系各种助剂的共混物;后者将助剂和分散剂等以较高浓度附着在载体上,加工时稀释一定倍数。复合助剂的共同特点是使助剂的应用简单化和方便化,与早期复合助剂相比,当今助剂的复合化技术已有质的飞跃,其中协效组分的作用显得十分关键和突出。各种助剂组分之间协同机理的研究和协效组分的开发是未来助剂复合化技术发展的关键。

1.3.3.3 新功能助剂不断涌现

由于塑料橡胶等合成材料应用领域的不断拓展和专业化,通用的稳定化和加工助剂已不能满足需求,一些具有特定功能的新型助剂也就应运而生。例如:成核剂,可以改变树脂的结晶行为,加快结晶速率、增加结晶密度和促使晶粒尺寸微细化,适用于聚乙烯、聚丙烯等不完全结晶树脂。添加成核剂可达到缩短成型周期,提高制品透明性、表面光泽、抗拉强度、刚性、热变形温度、抗冲击性、抗蠕变性等物理机械性能的目的。市售品种主要有二苯叉山梨醇(DBS)及其衍生物、芳基磷酸酯盐类、取代苯甲酸盐等。红外线阻隔剂是一种用于农用保温棚膜的功能化助剂。其作用是吸收或阻隔红外线,一方面防止温室在夜间因红外线辐射而导致的热量损失,提高棚膜的保温效果;另一方面部分抑制午间直射在大棚上的红外线,避免过度高温对敏感植物的危害。目前广泛使用的红外线阻隔剂多为无机化合物,如:高岭土、层状水滑石等。但近年来在日本、西欧等发达国家有向有机保温剂方面转变的倾向。相容剂是伴随聚合物共混技术的发展而出现的一类新型加工助剂。其结构中一般含有反应性的官能团,能够以化学键合或物理缠绕的方式促使两种或两种以上性质完全不同的树脂均匀共混,改善和提高塑料合金的制取、加工和应用性能。最常见的品种如马来酸酐接枝聚烯烃、丙烯酸酯类共聚物等。吸氧剂主要用

于食品保鲜包装材料,通过吸收被包装物内的氧达到食物保鲜目的。Ciba 精化公司开发的 Shelfplus O₂ 和 Cryovac 公司生产的 Ageless 吸氧剂可以有效去除密封包装内的氧气,有效防止食品发霉、生虫、变色和氧化。

1.3.3.4 助剂生产大型化、专业化

现在一些应用范围广、用量大的助剂,如增塑剂、阻燃剂、热稳定剂等,由于市场需求的不断增加,生产规模不断扩大,技术开发也向着生产大型化、产品专用化发展。如:增塑剂中占主导地位的 DOP 已趋向于大型化生产,连续化生产装置最大规模已达十万吨以上。又如主要用于降低塑料制品表面电阻、消除表面静电的抗静电剂,目前国外在耐久、耐热、功能性、阻燃性和透明性等方面都有较大提高,品种已形成系列化。另外,还有一些功能助剂,如发泡剂、润滑剂、着色剂等,也已开始形成市场规模。

参 考 文 献

- [1] 山西省化工研究所编. 塑料橡胶加工助剂. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [2] 钱逢麟, 竺玉书主编. 涂料助剂——品种和性能手册. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [3] 冯亚青, 王利军, 陈立功, 刘东志合编. 助剂化学及工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] 刘银乾, 王丽娟. 塑料助剂的工业现状与发展趋势. 石油化工, 2002, 31 (4): 305-310.
- [5] 胡斌. 世界橡胶助剂工业发展趋势. 橡胶科技市场, 2003, 8: 1-3.
- [6] 梁诚. 世界塑料助剂工业的发展趋势. 国际化工信息, 2002, 5: 7-12.
- [7] 尹国强, 崔英德, 康正, 廖列文. 塑料助剂工业的现状与发展趋势. 广东化工, 2003, 1: 2-6.
- [8] 赵继芳. 塑料助剂的工业现状及研究开发方向. 化学与粘合, 2005, 27 (4): 240-243.
- [9] 黎新明. 塑料助剂复配技术. 化学工程师, 1999, 2: 25-26.