

功能助剂

塑料 涂料 胶黏剂

● 夏晓明 宋之聪 编著

7.1



化学工业出版社

功能助剂

塑料 涂料 胶黏剂

夏晓明 宋之聪 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

功能助剂 塑料 涂料 胶黏剂/夏晓明, 宋之聪编
著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 11
ISBN 7-5025-4908-0

I. 功… II. ①夏…②宋… III. 助剂 IV. TQ047. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 099295 号

功 能 助 剂

塑料 涂料 胶黏剂

夏晓明 宋之聪 编著

责任编辑: 王秀鸾

责任校对: 李 林 王素芹

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 285 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4908-0/TQ·1857

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

材料科学的不断进步，推进了相关产业的技术提升。近年来，我国石化、橡塑、涂料、胶黏剂等相关产业大踏步前进，在很短的时间内就走过了发达国家几十年走过的历程。不仅在国民经济中所占比重越来越大，在全球经济一体化的过程中，在世界同行中所处的位置亦在迅速提升。

高分子材料的发展方向，就是它的功能细化。能满足消费者日益增长的差异化要求；材料的功能化，除生产工艺本身的条件外，助剂是一个不可缺少的因素；助剂的使用能满足消费市场的不同功能需要。因此，作者斗胆使用功能助剂这一书名，将行业内一些成果作一浅陋的总结，算作对业内各位行家泰斗的请教，也算是对多年来市场服务过程中，所关爱我的朋友们的一份交代。

本书可供石化、塑料、橡胶、涂料、胶黏剂等相关行业的工程技术人员，相关科研院所的研究人员以及大专院校相关专业师生使用。

由于编著者水平所限，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

2003年11月于广州

内 容 提 要

本书系统介绍了近年来各种功能助剂，介绍了它们的新材料研制与生产过程及机理，具体涉及：抗氧剂、光稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、润滑剂、着色剂、填充剂和增强剂、增塑剂、荧光增白剂、部分结晶聚合物成核剂、偶联剂、PVC热稳定剂、发泡剂、抗菌剂、转光剂、抗冲击改性剂和加工改性剂。本书本着理论联系实际的原则撰写，反映了功能助剂的最新发展趋势与动态。

本书可供从事工程塑料、涂料、胶黏剂、油墨各行业的科研技术人员使用，也可作为有关专业院校师生的参考书。

目 录

第 1 章 抗氧剂	1
1 概述	1
2 聚合物自动氧化机理	2
2.1 自动氧化	2
2.2 自动氧化反应机理	2
3 抗氧剂作用机理	5
3.1 抗氧剂的类别	5
3.2 抗氧剂之间的协同效应与对抗效应	7
4 工业抗氧剂的选择	8
4.1 颜色稳定性	8
4.2 热稳定性	8
4.3 水解稳定性	8
4.4 溶解性、相容性和迁移性	9
4.5 挥发性	9
4.6 物理状态及其他	9
5 主要抗氧剂品种	10
6 抗氧剂市场现状及发展趋势	15
第 2 章 光稳定剂	17
1 概述	17
2 光稳定剂的作用机理	17
2.1 光降解机理	17
2.2 光稳定剂作用机理及分类	19
2.3 光稳定剂的选择	20
3 主要光稳定剂品种	21
4 光稳定剂市场现状及发展趋势	30
第 3 章 抗静电剂	33
1 概述	33

2	抗静电剂作用机理与抗静电剂的选择	34
2.1	静电的产生	34
2.2	抗静电剂作用机理	36
2.3	抗静电剂的选择	38
3	抗静电剂的种类	39
3.1	阴离子抗静电剂	40
3.2	阳离子型抗静电剂	41
3.3	非离子型抗静电剂	41
3.4	两性离子型抗静电剂	43
3.5	其他抗静电剂	44
4	抗静电剂的主要品种及性质	45
5	国内外抗静电剂的研究发展方向	50
第4章	阻燃剂	52
1	概述	52
2	阻燃机理	53
2.1	气相阻燃机理	53
2.2	凝聚相阻燃机理	54
2.3	中断热交换机理	54
3	阻燃剂的分类	55
3.1	含卤阻燃剂	55
3.2	含磷阻燃剂	57
3.3	三嗪系阻燃剂	59
3.4	膨胀型阻燃剂	60
3.5	无机阻燃剂	60
3.6	抑烟剂	61
4	主要阻燃剂品种	62
5	阻燃剂应用实例	69
5.1	阻燃聚丙烯	69
5.2	阻燃 HIPS	69
5.3	阻燃 ABS	69
5.4	阻燃尼龙	70
5.5	阻燃聚氯乙烯	71
6	阻燃剂的市场现状及发展趋势	72

第 5 章 润滑剂	75
1 概述	75
2 润滑剂的作用及评价	76
2.1 内部润滑作用	77
2.2 外部润滑作用	78
2.3 对成品表面的影响	80
2.4 润滑剂的其他作用	81
2.5 润滑剂的评价	82
3 润滑剂的主要品种	85
3.1 烃类润滑剂	85
3.2 脂肪酸类润滑剂	86
3.3 脂肪族酰胺	87
3.4 酯类	88
3.5 金属皂类	88
3.6 醇类	89
3.7 氟聚合物	90
3.8 复合润滑剂	90
3.9 其他润滑剂	90
4 润滑剂的应用	91
4.1 润滑剂的选择原则	91
4.2 润滑剂的应用实例	96
5 润滑剂市场现状及发展趋势	96
第 6 章 着色剂	98
1 概述	98
2 着色剂的性能	99
2.1 着色力和遮盖力	99
2.2 耐热性	100
2.3 分散性	100
2.4 耐迁移性	101
2.5 耐候性	101
2.6 化学稳定性	101
2.7 电绝缘性	102
2.8 毒性	102

3	无机颜料的主要品种	102
3.1	白色无机颜料	102
3.2	黄色无机颜料	103
3.3	红色无机颜料	105
3.4	蓝色无机颜料	106
3.5	绿色类无机颜料	108
3.6	金属颜料	108
3.7	珠光颜料	109
3.8	荧光颜料	112
3.9	主要无机着色剂的性能及其适应性	112
4	有机颜料的主要品种	112
5	塑料着色用染料的主要品种	121
6	着色剂应用举例	123
6.1	聚烯烃着色	123
6.2	ABS着色	124
6.3	聚苯乙烯着色	125
6.4	聚氯乙烯着色	126
6.5	碳酸酯着色	129
6.6	尼龙着色	130
7	着色设计	131
7.1	调色	131
7.2	其他部门	132
第7章	填充剂和增强剂	133
1	概述	133
2	填充剂和增强剂的品种及性能	134
2.1	填充剂	134
2.2	增强剂	143
3	填充剂和增强剂的应用	146
3.1	填充剂的应用	146
3.2	增强剂的应用	147
第8章	增塑剂	149
1	概述	149
2	增塑剂的性能	150

2.1	相容性	150
2.2	耐久性	154
2.3	热的、电的和力学的性能	156
2.4	安全性	157
3	增塑剂的作用机理	158
4	增塑剂的品种	160
4.1	增塑剂的分类方法	160
4.2	增塑剂的主要品种与性能	161
5	增塑剂市场现状及发展趋势	167
第9章	荧光增白剂	169
1	概述	169
2	荧光增白原理	171
3	荧光增白剂的类别	173
3.1	荧光增白剂的分类和主要商品牌号	173
3.2	化学合成方法	174
3.3	商品化加工	179
4	荧光增白剂的应用	180
4.1	纺织品用荧光增白剂	180
4.2	造纸工业用荧光增白剂	180
4.3	洗涤剂用荧光增白剂	181
4.4	塑料和合成材料用荧光增白剂	181
4.5	其他用途	181
5	荧光增白剂的主要品种	182
第10章	部分结晶聚合物成核剂	184
1	概述	184
2	成核剂作用机理及特点	184
2.1	部分结晶聚合物结晶过程	184
2.2	成核剂对部分结晶聚合物性质的影响	186
2.3	聚合物用成核剂的性质及特点	189
2.4	成核剂的分类	190
2.5	成核剂活性的表征	190
3	几种聚合物用成核剂	191
3.1	聚丙烯用成核剂	191

3.2	PET 用成核剂	208
3.3	聚酰胺用成核剂	210
4	成核剂的研究及发展趋势	211
第 11 章	偶联剂	213
1	概述	213
2	偶联剂的分类及应用	213
2.1	硅烷偶联剂	214
2.2	钛酸酯偶联剂	217
2.3	铝酸酯偶联剂	221
2.4	有机铬偶联剂	224
2.5	铝锆类偶联剂	225
3	偶联剂的主要品种	226
第 12 章	PVC 热稳定剂	229
1	概述	229
2	PVC 降解机理	229
2.1	PVC 降解机理	229
2.2	影响 PVC 稳定性的因素	232
2.3	热稳定剂的作用机理	234
3	热稳定剂的性能	235
3.1	耐热性	235
3.2	耐候性	235
3.3	加工性	236
3.4	压析性	236
3.5	相容性	236
3.6	透明性	236
3.7	电绝缘性	236
3.8	耐硫化性	236
3.9	低毒性	237
3.10	低成本	237
4	热稳定剂的种类及主要品种	237
4.1	铅类热稳定剂	237
4.2	金属皂类热稳定剂	239
4.3	有机锡稳定剂	242

4.4	锶稳定剂	244
4.5	有机辅助稳定剂	244
5	热稳定剂市场现状及发展趋势	246
第 13 章	发泡剂	248
1	概述	248
2	发泡剂的分类	248
2.1	物理发泡剂	248
2.2	化学发泡剂	249
3	化学发泡剂及其应用	250
3.1	无机化学发泡剂	250
3.2	有机化学发泡剂	252
4	发泡助剂	257
4.1	几种主要的发泡助剂	257
4.2	发泡助剂对几种主要发泡剂的影响	258
5	发泡剂的应用举例	260
5.1	聚氯乙烯泡沫塑料	260
5.2	聚苯乙烯发泡塑料	261
5.3	聚乙烯泡沫塑料	262
5.4	EVA 泡沫塑料	262
5.5	聚氨酯泡沫塑料	263
6	发泡剂市场现状及其发展趋势	263
第 14 章	抗菌剂	266
1	概述	266
2	高分子材料制品对微生物的敏感性	268
3	抗菌剂及抗菌材料的评价	270
3.1	抗菌剂抗菌效果的评价	270
3.2	抗菌改性材料的抗菌性能评价	270
3.3	抗菌塑料防霉性能测试方法	271
4	抗菌剂的分类及作用原理	271
4.1	无机离子系抗菌剂	272
4.2	金属氧化物抗菌剂	280
4.3	有机抗菌剂	281
5	抗菌剂的发展	283

第 15 章 抗冲击改性剂和加工改性剂	286
1 抗冲击改性剂	286
1.1 抗冲击改性剂的作用机理	286
1.2 抗冲击改性剂的选择	295
1.3 聚氯乙烯的抗冲击改性剂	295
1.4 其他抗冲击改性剂	304
2 加工改性剂	309
2.1 ACR	310
2.2 其他 PVC 加工改性剂	311
3 抗冲击改性剂和加工改性剂的市场现状及发展趋势	313
第 16 章 转光剂	315
1 概述	315
2 转光剂的种类	316
2.1 有机荧光颜料	316
2.2 稀土有机配合物	317
2.3 稀土无机化合物	319
3 转光剂的使用及效果	319
3.1 光温效应	320
3.2 增产效应	320
4 转光剂的生产厂家及产品介绍	321
4.1 瑞得来转光母粒	321
4.2 “光肥”牌稀土转光剂	321
4.3 北京泰邦化工的转光剂产品	322
5 转光剂的市场及发展	322
参考文献	325

第1章 抗氧化剂

1 概述

在日常生活中，我们经常可以看到高分子材料的老化现象，如塑料薄膜失去原有的透明度，甚至完全粉化，其他一些塑料制品表面泛黄、褪色，涂料变黄或脱落，胶黏剂失去黏着力等。其实，老化就是氧化的典型表现，也是本章要讨论的重要部分。

事实上，所有的高分子材料，无论是合成的还是天然的，在它的生产、加工、贮存和使用过程中，由于光、氧、热等因素的作用，都会造成聚合物的自动氧化反应和热分解反应，从而引起聚合物的降解。

自动氧化对聚合物的破坏是相当大的，它不仅影响到聚合物及其制品的表现，而且，随着氧化的不断加深，聚合物将逐步丧失其原有的机械性能（如拉伸强度、冲击强度、弯曲强度等），并由此而逐步失去使用价值。

为了延长聚合物的使用寿命，就必须抑制或者延缓聚合物的氧化降解，最常用的方法是加入抗氧化剂。所谓抗氧化剂是指那些能延缓高分子材料自动氧化反应速度的物质。抗氧化剂的应用非常广泛，除了在塑料、橡胶、涂料、胶黏剂行业得到广泛应用外，在食品工业也被广泛应用。

就塑料而言，各类塑料其自身氧化特征各不相同。而且，同一种聚合物制造过程（残留催化剂的种类及含量）和形态（结晶取向）的不同也会有氧化稳定性上的差异。这就要求有不同性能的抗氧化剂必须针对各类高分子材料不同的氧化特性。至于如何选择合适的抗氧化剂，这将在后面着重讨论。

2 聚合物自动氧化机理

2.1 自动氧化

无论有机材料是否暴露在大气中，有机化合物都会与氧分子反应，这类反应是自动进行的，所以称之为“自动氧化”。通常，聚合物中含有少量杂质是不可避免的，自动氧化既可以通过这些杂质而自动催化，也可以通过添加物而抑制，这也是自动氧化的两个特征。它们均是典型的自由基反应，自动氧化反应一般属于自由基链反应。

任何高分子材料的性能都是通过一定相对分子质量分布来达到的，而当聚合物自动氧化后，其初始分子结构都发生了改变，这被称为“降解”。降解包括了相对分子质量降低和相对分子质量增加。

2.2 自动氧化反应机理

大量的氧化反应的进行取决于自动氧化的种类，它们主要是引发反应产生自由基，链增长及链反应产生氧化产物，热反应从系统中减少自由基。图 1-1 给出了自动氧化反应的一般机理。

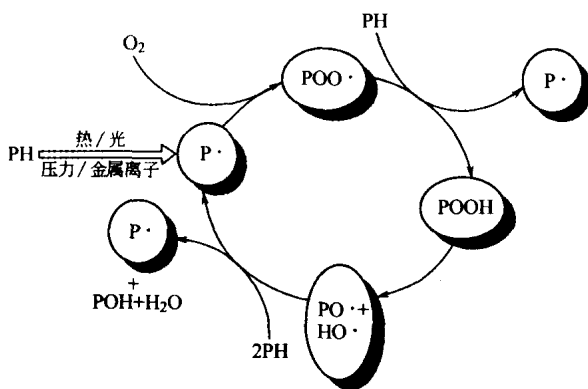
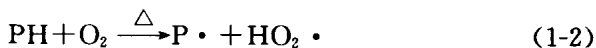
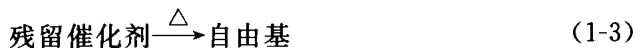


图 1-1 高聚物热氧循环

链引发

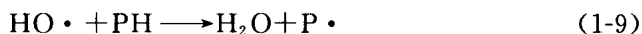
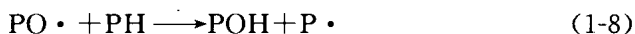
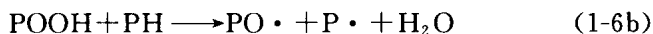
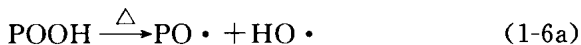




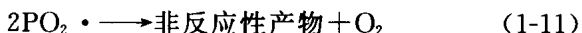
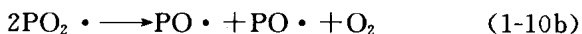
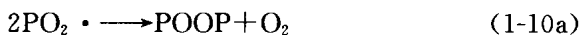
链增长



链支化



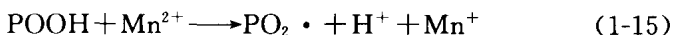
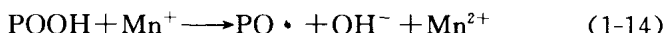
链终止



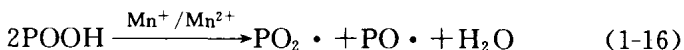
聚合物不可避免地会从生产加工中带入催化剂的残留物及官能团，像氢过氧化物，它对热和光氧化非常敏感，然而，引发反应式(1-1)~式(1-3)的准确特征还不十分清楚。一般认为初始自由基通过热作用或热和机械应力的共同作用而形成，后者更可能在加工条件下发生。

如果聚合物中氧浓度充足的话，反应式(1-4)的速度一般很快，此时反应式(1-5)决定了整个链增长反应的速度。反应式(1-5)的速度是PH中C—H键能以及所形成的烷基自由基P·稳定性的函数，由于聚乙烯中的仲氢比聚丙烯中的叔氢稳定得多，故聚丙烯比聚乙烯更易发生热氧化反应。上述因素和反应温度在很大程度上决定了反应的动力学链长，即反应终止前氧化周期〔反应式(1-4)和式(1-5)]的平均数，动力学链长的值可达100以上。

链支化反应包括单分子反应式 (1-6a)，假单分子反应式 (1-6b) 和双分子反应式 (1-7) 组成。它们表现为氢过氧化物的分解。氢过氧化物单纯的热分解需要较高的活化能，尤其是单分子反应式 (1-6a)。因此，链支化通常只有在温度高于 100°C 至 120°C 时，反应才逐渐加剧。然而，氢过氧化物的分解反应可以被存在于聚合物中的各种金属离子有效地催化，其中，最有活性的是那些具有相似稳定性且价数不同的离子对，例如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 。其催化作用可用下面的反应式解释。

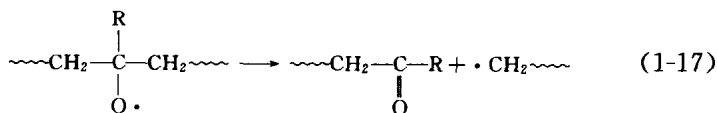


反应式 (1-14) 和式 (1-15) 合起来可写为：



如果去掉起催化作用的金属离子，这个反应与双分子过氧化物反应式 (1-7) 相同，但实际上，反应式 (1-16) 的反应速率要快得多。

在链引发、链增长和链支化阶段形成的自由基不仅能加氧和脱氢，还能发生自身的单分子分解反应，从而发生高分子链的断裂。烷氧自由基 PO^\cdot 也可能发生此反应，如反应式 (1-17) 所示。



这类反应会导致链的断裂，结果使聚合物相对分子质量降低。另一方面，在链终止阶段的双分子反应 [反应式 (1-10a)、式 (1-12) 和式 (1-13)] 使聚合物相对分子质量增加 (既发生交联)，并有可能形成凝胶。在氧充足的情况下，只需要考虑含有过氧自由基的反应式 (1-10) 和式 (1-11)，氧浓度低时才考虑反应式 (1-12) 和式 (1-13)。以上讨论的热氧化反应机理可以简化成下列一个循环。

从图 1-1 中可以看出，每经过一个循环，一个初始烷基自由基