

聚合物材料用 化学助剂

肖卫东 何本桥 编著
何培新 黄 珊



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

聚合物材料用化学助剂

肖卫东 何本桥 何培新 黄 珊 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物材料用化学助剂/肖卫东等编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.7
ISBN 7-5025-4650-2

I. 聚… II. 肖… III. 高聚物-助剂 IV. TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 059100 号

聚合物材料用化学助剂

肖卫东 何本桥 何培新 黄 珊 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(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

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 14½ 字数 394 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4650-2/TQ·1770

定 价: 30.00 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

化学助剂是聚合物材料工业中不可缺少的重要原料，其品种比聚合物多得多，在一定程度上化学助剂决定着聚合物及聚合物材料生产、应用的可能性与适用范围。因此，选择合适的化学助剂是聚合物材料生产和应用的最重要环节。随着聚合物材料品种增多、应用日益广泛，助剂的性能研究、规律探索及新产品开发工作也不断深入，并已成为一门新兴的专业和学科。

鉴于广大聚合物材料研究与应用人员迫切需要系统地了解这方面的基础理论、基本知识和具体应用方法，本书从聚合物材料的合成、加工、应用等方面详细地阐述了各种助剂的特性、作用机理、使用方法，并介绍了聚合物材料中化学助剂的分析测定方法及助剂的毒性与防护方法，力求为推动化学助剂工业的发展尽菲薄之力。

本书在编写过程中参阅了许多专家、科技人员及生产应用工作者的专著、论文，尤其是吕世光、钱知勉、钱逢麟等老先生的专著使我受益匪浅，在此向各位同仁表示歉意和诚挚的谢意。由于知识面和编著水平有限及时间仓促，疏漏之处在所难免，敬请广大同行和读者批评指正和包涵。

肖卫东

2003 年 3 月于湖北大学

内 容 提 要

本书介绍了高聚物用合成用助剂、加工用助剂、热力学性能助剂、交联用助剂、防护用助剂、其他助剂、高聚物中化学助剂的检测和聚合物材料用助剂的毒性。重点讨论了橡胶与塑料在合成、加工与应用过程中所用到的化学助剂的作用原理、基本性能、种类、品种和具体应用方法。

该书内容丰富、概念清晰、简明扼要、理论联系实际,可直接指导化学助剂的应用及聚合物材料的配方设计。可供广大高分子材料的研究、生产、应用人员及有关管理人员参考,也可作大专院校精细化工、高分子材料、应用化学等专业的教材和教学参考书。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 聚合物材料用化学助剂及其重要性	1
1.2 化学助剂的类别	2
1.3 化学助剂与聚合物材料的配合	2
1.3.1 助剂的化学反应活性	2
1.3.2 助剂与聚合物的相容性	2
1.3.3 助剂的耐久性	3
1.3.4 助剂对加工条件的适应性	4
1.3.5 制品用途对助剂的制约	4
1.3.6 助剂配合中的相互影响	4
1.3.7 助剂与材料的相互影响	5
1.4 化学助剂的发展	5
1.4.1 概况	5
1.4.2 几种主要助剂的发展概况	9
第 2 章 合成用助剂	16
2.1 催化剂	16
2.1.1 催化剂及催化作用	16
2.1.2 络合催化剂及其催化作用	17
2.1.3 酸碱催化剂及其催化作用	22
2.1.4 分子筛催化剂及其催化作用	26
2.1.5 金属催化剂及其催化作用	28
2.1.6 金属氧化物催化剂及其催化作用	30
2.1.7 助催化剂与载体	33
2.1.8 催化剂的制备方法简介	34
2.2 溶剂	36
2.2.1 溶剂及其分类	36
2.2.2 溶剂的性质	36

2.2.3	溶剂的作用	42
2.2.4	溶剂的选择原则	43
2.3	引发剂	47
2.3.1	自由基聚合引发剂的种类	47
2.3.2	有机过氧化物的稳定性	54
2.3.3	自由基聚合引发剂分解动力学	55
2.3.4	自由基聚合引发剂的引发效率	56
2.3.5	有机过氧化化合物的合成方法	57
2.3.6	自由基聚合引发剂的选择	58
2.3.7	阳离子聚合引发剂	60
2.3.8	阴离子聚合引发剂	61
2.3.9	配位聚合引发剂	62
2.4	分散剂	62
2.4.1	分散剂的分类	63
2.4.2	分散原理	63
2.4.3	分散剂的选用	64
2.5	乳化剂	65
2.5.1	乳化剂的分类	65
2.5.2	乳化剂在乳液聚合中的作用	66
2.5.3	乳化剂对乳液聚合反应的影响	67
2.5.4	常用乳化剂的性能与特点	69
2.5.5	乳化剂的选择	72
2.6	分子量调节剂	78
2.6.1	调节剂的种类	78
2.6.2	调节剂的作用原理	79
2.6.3	影响分子量调节的因素	79
2.6.4	调节剂对聚合物分子量及分子量分布的影响	82
2.6.5	工业上常用的调节剂	83
2.7	消泡剂	83
2.7.1	消泡剂的种类	84
2.7.2	泡沫的性质	84
2.7.3	消泡机理	86
2.7.4	消泡剂的应用	88

2.8 其他合成用化学助剂	91
2.8.1 聚合终止剂	91
2.8.2 胶乳稳定剂	91
2.8.3 胶乳增稠剂	93
2.8.4 胶乳凝聚剂	95
第3章 加工用助剂	99
3.1 润滑剂	99
3.1.1 润滑剂的分类	99
3.1.2 润滑作用机理	100
3.1.3 润滑剂的品种与性能	101
3.1.4 润滑剂的选用	105
3.2 脱模剂	108
3.2.1 脱模剂的品种与性能	108
3.2.2 脱模机理	110
3.2.3 脱模剂使用方法	110
3.3 加工改性剂	113
3.3.1 加工改性剂的品种与性能	113
3.3.2 改性作用机理	114
3.3.3 加工改性剂的应用	115
3.4 橡胶软化剂	115
3.4.1 橡胶软化剂的分类	115
3.4.2 软化剂作用机理	116
3.4.3 石油系软化剂	117
3.4.4 石油树脂	126
3.4.5 煤焦油系软化剂	126
3.4.6 松油系软化剂	128
3.4.7 脂肪油系软化剂	129
3.4.8 酯类软化剂	129
3.5 发泡剂	129
3.5.1 发泡剂的分类	131
3.5.2 发泡剂的基本性能	132
3.5.3 化学发泡剂的类型及发泡机理	133
第4章 热力学性能助剂	142

4.1 增塑剂	142
4.1.1 增塑剂的分类	142
4.1.2 增塑剂的应用性能	143
4.1.3 增塑机理及增塑剂结构与性能的关系	154
4.1.4 增塑剂的应用	158
4.2 增韧剂	168
4.2.1 增韧剂的分类	168
4.2.2 增韧机理	168
4.2.3 塑料的增韧	171
4.3 增强剂	175
4.3.1 增强剂的分类	175
4.3.2 增强机理	175
4.3.3 增强剂及其性能和用途	176
4.4 填充剂	187
4.4.1 填充剂的分类	187
4.4.2 填充剂对聚合物材料性能的影响	187
4.4.3 填充剂的应用	189
4.4.4 填充剂的性能与用途	191
4.5 偶联剂	197
4.5.1 偶联剂的分类	197
4.5.2 常用偶联剂的作用机理	198
4.5.3 偶联剂的使用方法	202
4.5.4 偶联剂的品种与性能	205
第5章 交联用助剂	209
5.1 硫化剂	209
5.1.1 硫化剂的分类	209
5.1.2 硫化剂的性能特点	209
5.1.3 硫化作用机理	220
5.1.4 常用硫化剂	228
5.2 硫化促进剂	231
5.2.1 促进剂的分类	231
5.2.2 促进剂的性能特点	232
5.2.3 促进剂的作用机理	241

5.2.4	常用硫化促进剂	247
5.2.5	硫化活性剂与防焦剂	251
5.3	固化剂	258
5.3.1	固化剂的分类	258
5.3.2	固化剂的性能	259
5.3.3	固化剂的固化作用机理	266
5.3.4	常用固化剂及其应用	273
第 6 章	防护用助剂	276
6.1	热稳定剂	276
6.1.1	热稳定剂的分类	276
6.1.2	热稳定剂的性能特点	277
6.1.3	热稳定剂的作用机理	281
6.1.4	热稳定剂的主要性能	289
6.1.5	常用热稳定剂	294
6.2	光稳定剂	296
6.2.1	光稳定剂的分类	296
6.2.2	光稳定剂的性能	296
6.2.3	光稳定剂的作用机理	301
6.2.4	常用光稳定剂	307
6.3	抗氧剂	310
6.3.1	抗氧剂的分类	310
6.3.2	抗氧剂的性能	311
6.3.3	抗氧剂的作用机理	316
6.3.4	抗氧剂的应用性能	320
6.3.5	抗臭氧剂	322
6.3.6	金属离子钝化剂	326
6.3.7	常用抗氧剂及其应用	327
6.4	阻聚剂	331
6.4.1	阻聚剂的分类	331
6.4.2	阻聚剂的性能及阻聚机理	332
6.4.3	阻聚剂的应用	340
6.5	阻燃剂	341
6.5.1	阻燃剂的分类	342

6.5.2	阻燃剂的性能	342
6.5.3	阻燃剂的阻燃机理	348
6.5.4	阻燃剂的选择	357
6.5.5	常用阻燃剂的性能与应用	361
6.6	抗静电剂	365
6.6.1	抗静电剂的分类	366
6.6.2	抗静电剂的性能	366
6.6.3	抗静电剂的作用机理	373
6.6.4	常用抗静电剂的性能与应用	373
第7章	其他助剂	375
7.1	着色剂	375
7.1.1	着色剂的分类	375
7.1.2	光线与颜色	375
7.1.3	颜色的混合	377
7.1.4	着色剂的生色机理	379
7.1.5	着色剂的性能	385
7.1.6	着色剂的应用	392
7.2	增黏剂	396
7.2.1	增黏剂的分类	396
7.2.2	增黏剂的性能	397
7.2.3	增黏剂的作用与应用	399
7.3	塑解剂及再生活化剂	400
7.3.1	塑解剂的作用机理	400
7.3.2	塑解剂的应用	400
7.3.3	再生活化剂的应用	402
7.4	防生物剂	403
7.4.1	防霉剂	403
7.4.2	防虫剂与防兽剂	407
第8章	高聚物中化学助剂的检测	408
8.1	助剂从材料中分离	408
8.2	高聚物材料用助剂的分析测定方法	413
8.3	几种常用助剂的分析测定	414
8.3.1	增塑剂的分析测定	414

8.3.2 热稳定剂的分析测定	419
8.3.3 硫黄的分析测定	421
8.3.4 硫化促进剂的分析测定	421
第9章 聚合物材料用化学助剂的毒性	424
9.1 助剂的吸收途径	424
9.1.1 皮肤吸收	424
9.1.2 食入	424
9.1.3 吸入	425
9.2 助剂对健康的影响	426
9.2.1 对外观的影响	426
9.2.2 呼吸功能的改变	426
9.2.3 毒性	426
9.2.4 致癌性	426
9.2.5 致裂性和致突变性	429
9.3 几种助剂的毒性	430
9.3.1 溶剂的毒性	430
9.3.2 增塑剂的毒性	434
9.3.3 热稳定剂的毒性	437
9.3.4 交联用助剂的毒性	441
9.3.5 抗氧剂的毒性	444
附录	446
参考文献	452

第 1 章 绪 论

1.1 聚合物材料用化学助剂及其重要性

聚合物材料用化学助剂是各种聚合物材料和产品在合成与加工过程中所需加入的各种辅助性化学物质，简称助剂，也称添加剂、配合剂等。

几乎所有的材料都需要助剂，其种类比聚合物多得多，在一定程度上助剂决定着聚合物材料应用的可能性与适用范围。例如，聚氯乙烯需在引发剂作用下才能合成，合成过程中还需加入乳化剂、促进剂等以改善聚合环境和聚合速度。聚氯乙烯在接近 90℃ 开始分解，随温度升高，分解速度加快，当其分解量不到 0.1% 时，其颜色就开始变黄，最后变成黑色。氧的存在会促进其分解，而聚氯乙烯的加工温度一般在 150~230℃ 之间，如果不加热稳定剂、抗氧剂等防护用助剂，聚氯乙烯则不可能加工应用，即使加工应用了，其使用寿命也不长。加入填充剂可增加其硬度，加入增塑剂则可制成软聚氯乙烯，加入着色剂就能制成五颜六色的制品，加入发泡剂则可制成泡沫材料，加入阻燃剂则可改善阻燃性能等。

不同的材料或同种材料合成的方法、加工方法或应用范围不同，加入的助剂种类和用量也不同。多数助剂的用量都比较小，通常一种助剂的用量约为聚合物量的百分之几到千分之几，也有用到万分之几的，如阻聚剂。也有几类助剂用量较大，达十份至数十份，甚至几百份。

总而言之，化学助剂与聚合物之间存在着相互依存的关系。一般而言，聚合物的研制和生产先于助剂，但只有在具备适当的助剂和加工技术的条件下，它们才有广泛的用途。

1.2 化学助剂的类别

随着聚合物材料品种的增多,合成方法的改进及加工技术的进步,其实用范围不断地拓宽,化学助剂的类别和品种也日趋增加。化学助剂就其化学性能而言,有无机助剂和有机助剂;就来源而言,有天然助剂和合成助剂;就其分子量大小而言,有低分子助剂和高分子助剂;就与主体材料的关系而言,有活性助剂与惰性助剂;就材料的合成与加工而言,有合成助剂与加工助剂;就助剂的作用功能而言,有引发剂、促进剂、防老剂、增塑剂等。有些助剂具有多种功能,因此,很难用一种方法将助剂进行完整地分类。按助剂功能进行分类实用性强,可分为合成用助剂、加工用助剂、热力学性能用助剂,交联用助剂和防护用助剂等类。各类中又包含若干种,有些助剂又可同属几个大类。例如磷酸酯为增塑剂,属热力学性能用助剂,又具有阻燃作用,属于防护用助剂。在这种情况下,一般按其主要功能、发展意义等归于相应助剂类分别加以阐述。

1.3 化学助剂与聚合物材料的配合

助剂的应用是非常复杂的一门技术,要想得到理想的聚合物材料,需在理论研究和反复实验的基础上适当地选用,选择化学助剂时一般应注意以下基本因素。

1.3.1 助剂的化学反应活性

对于加工用助剂来说,绝大多数是惰性的,而有些合成用助剂是具有化学反应活性的。它们的反应活性及与其他共存物反应的可能性均能影响材料的合成。例如,聚合常用引发剂,不同反应条件(温度、压力、溶剂等)应选用不同的引发剂。选择引发剂时应充分考虑引发剂的分解温度、溶解性、引发效率、分解速度等。选择不当常造成聚合失败或聚合物性能很差。

1.3.2 助剂与聚合物的相容性

助剂应与聚合物匹配,这是选用助剂时首先要考虑的问题。一

般地說，助劑必須長期、穩定、均勻地存在於制品中才能發揮其應有的效能，所以通常要求所選擇的助劑都必須與聚合物有良好的相容性。但是，並非要求所有的助劑都必須與聚合物有良好的相容性，例如，潤滑劑的相容性如果過大，就會起增塑劑的作用，造成聚合物的軟化。

如果助劑的作用是使體系中的一些分子彼此相互作用的話，那麼助劑分子在聚合物母體中的完全相容性（即以分子級相互可混性）和流動性或擴散性是必需的。當助劑在超分子水平上發揮作用時，即助劑的作用由其以整體或宏觀形式存在時的固有物理性能獲得的，那麼就希望助劑分子有完全不相容性和不流動性。例如，增韌劑相容性太大，則效果不好。當聚合物和助劑之間強烈的親和力在界面上發揮作用時，部分相容性是需要的。最好達到界面上的物理性能可從聚合物的物理性能順利地變化到助劑的物理性能，即使這種變化是發生在很短的距離，如幾個分子層內。

上面指的是與聚合物具有溶解性的助劑，還有一些助劑，如無機填充劑和無機顏料，它們不溶於聚合物，無相容性可言。它們在聚合物中的分散是非均相的，不會析出。對於這一類助劑，則要求它們細度小，分散性好。

1.3.3 助劑的耐久性

助劑必須既不在加工過程中從聚合物母體中揮發出來，又不在使用中滲到表面。這意味著助劑在高溫下必須具有低的蒸氣壓，同時在使用過程中必須不聚集，即從聚合物母體中沉淀或結晶出來，並留下一層薄薄的助劑沉積物。

助劑必須在二次加工操作期間不被可能與多數聚合物接觸的各種液體所萃取，必須在使用期不滲出。這些現象不僅會影響美觀，並污染液體和其他與材料接觸的制品，而且也由於系統中添加劑的損失而不可避免地降低其效率。出汗和噴霜現象顯然與擴散動力學有關，因此取決於諸如助劑與聚合物的相容性、助劑的分子大小、助劑與聚合物分子間的物理-化學作用、聚合物鏈的構型和分子間空隙等參數。因此，不溶性無機助劑如填料、顏料等是不太可

能发生渗出和起霜的。而可溶性的低分子量增塑剂在加工期间及随后的使用过程中很可能析出到表面，甚至可能构成一种使其他可溶性助剂（如加工稳定剂）迁移的媒介。

1.3.4 助剂对加工条件的适应性

某些聚合物的加工条件比较苛刻，如加工温度高、时间长，必须考虑助剂能否适应。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有所不同。加工条件对助剂的要求，最主要的是耐热性，即要求助剂在加工温度下不分解、不易挥发和升华。此外，还要注意助剂对加工设备和模具可能产生的腐蚀作用。

1.3.5 制品用途对助剂的制约

助剂的选择常常受到制品最终用途的制约，这是选用助剂的重要依据。不同用途的制品对所欲采用的助剂之外观、气味、污染性、耐久性、电气性能、热性能、耐候性、毒性等都有一定的要求。例如，对苯二胺类防老剂虽然性能很全面，在黑色橡胶制品中也早已广泛使用，但因具有污染性，而限制了它在浅色和彩色橡胶制品上的应用。

助剂的毒性问题已经引起广泛的注意，特别是添加了助剂的食品和药物包装材料、水管、医疗器械、玩具等塑料和橡胶制品的卫生性更为人们所关切。国外对助剂的毒性问题已积累了大量的数据，许多国家对上述制品适用的助剂品种及其用量限制作了严格的规定，我国也于1977年底提出了“塑料食具、容器、包装材料卫生管理暂行办法”、“塑料食具卫生质量调查试验条件及测试方法”以及聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、三聚氰胺等树脂成型品的建议卫生标准草案。

1.3.6 助剂配合中的相互影响

一种聚合物常常同时使用多种助剂，这些助剂同处在一个聚合物体系里，彼此之间有所影响。如果配合得当，不同助剂之间常常会相互增效，即起到所谓的“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，例如，聚合物的老化是多种因素的综合结果，每一种稳定化助剂都有其局限性，只有将几种

不同类型、不同作用机理的稳定化助剂通过反复的配方和测试工作，充分发挥它们的协同作用，才能确定最有效的稳定体系。当然，配方研究还有其他目的，如简化组分、降低成本等。

配方选择不当有可能产生助剂之间的“相抗作用”。相抗作用是协同作用的反面，会彼此削弱各种助剂原有的效能。另外，还需注意不同助剂之间可能发生的化学反应，以免引起变色等不良后果。

1.3.7 助剂与材料的相互影响

通过加入助剂的方法改善材料的某一性能时，常常会使材料的其他性能劣化，助剂的极性、酸碱性及外观状态等均会极大地影响材料的综合性能。为此，常采用合理的助剂组合、应用多功能助剂以及对所用助剂作适当预处理等方法加以克服。

1.4 化学助剂的发展

1.4.1 概况

助剂工业如同合成材料工业一样，是比较新的化工行业。早期的助剂生产主要服务于橡胶工业，塑料助剂是伴随着聚氯乙烯的出现才兴起的，历史更短一些。

第二次世界大战后，在石油化工发展的基础上，国外助剂的生产随着合成材料的增长而不断扩大，20世纪60年代是国外助剂大发展的时期。例如，在此期间，日本塑料助剂的平均年增长率为16%，美国为10%，日本橡胶助剂生产的平均年增长率更高达20%。

我国的助剂生产是建国初期才开始的，最初只生产少数几种橡胶防老剂和促进剂，后来又陆续有服务于聚氯乙烯的增塑剂和热稳定剂投入生产。20世纪70年代以后，我国的助剂生产已具有一定的规模，主要几类助剂的生产能力与实际产量有了很大增长，品种、质量和技术水平也有发展与提高，生产布局从少数几个沿海城市扩展到广大内地和边远地区，助剂新品种的研制也取得了不少成绩，主要体现在以下几个方面。