

高等学校教材 (工程应用型)

高分子材料 加工助剂

方海林 等编



化学工业出版社

高等学校教材（工程应用型）

高分子材料加工助剂

方海林 刘方 董锐 郑雪琴 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地阐述了高分子材料加工助剂的概况、合成、作用机理及其应用。全书共分为绪论、增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、抗静电剂、硫化剂与硫化助剂和其他助剂九章内容。

本书可作为工程应用型高等院校高分子材料与工程专业、精细化工专业的教材或参考书，也可作为相关专业工程技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料加工助剂/方海林等编. —北京: 化学工业出版社, 2007.2

高等学校教材 (工程应用型)

ISBN 978-7-122-00012-5

I. 高… II. 方… III. 高分子材料-助剂-高等学校-教材
IV. TB324 TQ047

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 022890 号

责任编辑: 彭喜英 杨 菁
责任校对: 战河红

装帧设计: 潘 峰

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: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 240 千字 2007 年 3 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: 19.00 元

版权所有 违者必究

前 言

高分子材料由于原料来源丰富，制造方便，品种繁多，节省能源和投资，用途广泛，在材料领域中的地位日益突出，增长最快。近 20 年来，我国的高分子材料成型加工工业取得了巨大的进步，使高分子材料在工业、农业、交通运输业、国防工业、人民生活、医疗卫生等各个领域得到了广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料加工助剂（简称助剂）就是为了改善高分子材料的使用性能和加工性能以及生产具有特殊功能或特殊用途的专用材料所需添加的各种辅助化学品，随着对高分子材料的性能要求越来越高和应用范围越来越广，助剂的品种也日益繁多。

根据教育部最新颁布的本科专业目录和高等教育面向 21 世纪的改革精神，适应我国经济结构战略性调整、人才市场竞争增剧以及学科产业发展与传统办学特色相结合的要求，为了达到培养专业面宽、知识面广和工程能力强的应用型本科人才培养的目标，特编写了这本教材。

本书系统地阐述了高分子材料加工助剂的概况、合成、作用机理及其应用。主要介绍了增塑剂、抗氧剂等典型的高分子材料加工助剂。编者结合十多年的教学经验与体会，力求紧扣工程应用型人才培养的目标和工程实际，贯彻“少推导、重应用”的原则，从应用型本科生学习的实际出发，循序渐进，逐步提高；在体现内容的完整性的基础上，重视理论与工程实际的结合，突出应用性较强的内容，做到通俗易懂，有利于工程应用。

本书由盐城工学院方海林任主编，刘方、董锐、郑雪琴任副主编。在编写过程中，得到南京工业大学郑昌仁教授、盐城工学院袁淑军教授等的大力支持，在此表示衷心感谢。

本书可作为工程应用型高等院校高分子材料与工程专业、精细化工专业的教材或教学参考书，也可作为相关专业工程技术人员的参考用书。

由于高分子材料加工助剂品种增加速度越来越快，许多助剂未能介绍，加之编者的学识水平有限，书中不当及疏漏之处在所难免，恳请各位读者予以批评指正。

编者

2006 年 12 月

目 录

1 绪论	1
1.1 助剂在塑料和橡胶加工中的地位	1
1.2 助剂的类别和作用	2
1.3 助剂的应用	2
1.4 助剂的发展概况	3
2 增塑剂	5
2.1 概述	5
2.2 增塑机理	8
2.3 增塑剂的种类	11
2.4 增塑剂的应用	19
2.5 邻苯二甲酸的生产工艺	24
3 抗氧化剂	29
3.1 概述	29
3.2 聚合物的氧化和抗氧化机理	30
3.3 抗氧化剂的种类	35
3.4 抗氧化剂的选择及应用	44
3.5 抗氧化剂市场现状及发展趋势	47
4 热稳定剂	49
4.1 概述	49
4.2 聚氯乙烯的降解及热稳定剂的作用机理	49
4.3 热稳定剂的性能	54
4.4 热稳定剂各论	57
4.5 热稳定剂的发展方向	65
5 光稳定剂	66
5.1 概述	66
5.2 紫外线对聚合物的老化作用	67
5.3 光氧化降解机理	67
5.4 光稳定剂作用机理	70
5.5 光稳定剂各论	72
5.6 光稳定剂的选择及应用	80
5.7 光稳定剂市场现状及发展趋势	83
6 阻燃剂	85
6.1 概述	85
6.2 聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理	86
6.3 阻燃剂各论	88

6.4	阻燃剂在塑料中的应用	92
6.5	阻燃剂的发展现状和开发动向	97
7	抗静电剂	100
7.1	概述	100
7.2	抗静电剂的作用机理	101
7.3	抗静电剂的主要种类	103
7.4	抗静电剂的应用	107
8	硫化剂与硫化助剂	112
8.1	概述	112
8.2	橡胶硫化的基本原理	112
8.3	硫化剂各论	114
8.4	硫化剂作用机理	120
8.5	硫化促进剂	124
8.6	硫化活性剂	131
8.7	防焦剂	132
8.8	几种常见的硫化体系	134
9	其他助剂	136
9.1	填充剂	136
9.2	润滑剂	140
9.3	发泡剂	143
9.4	着色剂	147
	参考文献	150

1 绪 论

材料、能源、信息是当代科学技术的三大支柱，材料又是一切技术发展的物质基础。高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到了广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富，制造方便，品种繁多，节省能源和投资，用途广泛，相当于金属、木材和水泥之和，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快。高分子材料不仅为工农业生产及人们的日常生活提供不可缺少的材料，而且为发展高分子技术提供更多、更有效的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

然而，高分子材料又有诸多需要克服的缺点。如许多塑料品弹性脆而不耐冲击，有些耐热性差而不能在高温下使用，还有一些新开发的耐高温高分子材料又因为加工流动性差而难以成型；对橡胶而言，提高强度、改善耐老化性能、改善耐油性等都是人们关注的问题，而且，传统橡胶的硫化工艺也已制约了其发展。诸如此类的问题，都要求对高分子材料进行改性。

在工农业生产的工艺过程及产品中，在生活用品中，为了改善生产的工艺条件，提高产品的质量或赋予产品某种特性，以满足用户需要，往往要在产品的生产和加工过程中添加各种各样的辅助化学品。尽管它们添加的数量可能不多，但却起着十分重要或关键的作用。

这种辅助的化学品，我们称为助剂。“助剂”是一个很广泛的概念。塑料、橡胶、合成纤维等合成材料以及纺织、印染、涂料、农药、造纸、皮革、食品、水泥、石油炼制等工业部门，都需要各自的助剂。笼统地说，助剂是某些材料和产品在生产或加工过程中所需要添加的各种辅助化学品，用以改善生产工艺和提高产品性能。大部分的助剂是在加工过程中添加到材料或产品中的，因此助剂也常被称作“添加剂”或“配合剂”。本书所讨论的各种助剂，主要是塑料和橡胶助剂，是指由树脂和生胶加工成塑料和橡胶制品这一过程中所需要的各种辅助化学品。由于这些辅助化学品是服务于塑料和橡胶的加工的，因此，也可以把它们叫做塑料和橡胶“加工用助剂”。

1.1 助剂在塑料和橡胶加工中的地位

塑料和橡胶制品的典型生产过程大体上是由配合塑炼、成型等基本步骤组成。在这一过程中，聚合物（树脂和生胶）、助剂、加工设备是三个主要的物质条件，缺一不可。助剂不仅在加工过程中可以改善聚合物的工艺性能，影响加工条件，提高加工效率，而且可以改进制品的性能，提高它们的使用价值和寿命。

助剂的类别和品种比聚合物要多得多，通过各种助剂的适当配合，可以赋予聚合物多种多样的性能，达到聚合物的改性。助剂与聚合物的配合，是聚合物加工的应用技术的重要方面。

几乎所有的聚合物都需要助剂，但各种聚合物对助剂的依赖程序是不同的。一般来说，

橡胶和热塑性塑料所使用的助剂，品种和数量比较多。例如，橡胶加工的关键环节是硫化，这个过程就需要依靠硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂以及防焦剂等类助剂共同来完成。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质量的百分之几到千分之几。也有几类助剂用量较大，达十份到数十份（在塑料和橡胶工业中，助剂的用量常以“份”计，即100质量份数树脂或生胶所使用的助剂的质量份数）之多。如增塑剂、补强剂、阻燃剂、抗冲击剂等，助剂的用量虽然小，但起的作用却很显著，甚至可以使某些因性能有较大缺陷或加工很困难而几乎失去实用价值的聚合物变成宝贵的材料。

总之，助剂和聚合物的关系是相互依存的关系。聚合物的研究和生产先于助剂，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 助剂的类别和作用

随着塑料和橡胶品种的增多，加工技术的不断进步和用途的日益扩大。助剂的类别和品种也日趋增加，成为一个品种繁多的化工行业。按照助剂的功能，把它们归纳为如下的几大类型。

① 稳定化助剂。这类助剂的作用是防止或延缓聚合物在储存、加工和使用过程中的老化变质，所以也可以称为“防老剂”或“稳定剂”。由于引起老化的因素很多，有氧、光、热、微生物、高能辐射和机械疲劳等，老化机理各不相同，所以稳定化助剂的类别也很多。其中有些助剂兼具几种作用，但没有一种“万能”的稳定剂。为了达到良好的防老化效果，各类稳定化助剂常常是配合使用的。

常用的稳定化助剂有抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂、防腐剂等。

② 改善力学性能的助剂。这类助剂的功能是改善聚合物材料的某些力学性能。如拉伸强度、硬度、刚性、变形性、冲击强度等，具有这种作用的助剂包括聚合物的硫化（交联）体系所用的各类助剂、补强剂、填充剂、偶联剂、抗冲击剂等。

③ 改善加工性能的助剂。这类助剂包括润滑剂、脱模剂、塑解剂、软化剂等。

④ 柔软化和轻质化的助剂。包括增塑剂和发泡剂。

a. 增塑剂：绝大部分用于聚氯乙烯，是产量和消耗量最大的一类助剂。

b. 发泡剂：包括物理发泡剂和化学发泡剂两大类，其中以化学发泡剂应用最广。主要用于泡沫塑料、合成木材、海绵橡胶制品的制造。

⑤ 改进表面性能和外观的助剂：这类助剂包括润滑剂、抗静电剂、防雾滴剂等。

⑥ 难燃化助剂：随着塑料在建筑、航空、汽车、电器等方面应用的迅速扩大，对难燃塑料的需求急剧增长。“难燃”包含不燃和阻燃两个概念，目前使用的难燃化助剂主要是指阻燃剂。近年来又发现许多聚合物燃烧时能产生大量使人窒息的烟雾，因而作为阻燃剂的一个分支，又发展为新的助剂——烟雾抑制剂。

在实际生产和生活中，所用到的助剂品种可以说数以万计。总之，几乎所有的聚合物都需要助剂，如果没有助剂，许多合成树脂将失去价值。

1.3 助剂的应用

助剂的应用是很复杂的技术，这里提一些选择和使用助剂时应注意的一些基本问题。

1.3.1 助剂与聚合物的配伍性

助剂应与聚合物匹配，这是选用助剂时首先要考虑的问题。助剂与聚合物的配伍性包括它们之间的相容性以及稳定性方面的相互影响。

一般来说，助剂必须长期、稳定、均匀地存在于制品中，才能发挥其应有的效能，所以通常要求所选择的助剂与聚合物要有良好的相容性。如果相容性不好，助剂就容易析出。固体助剂的析出，俗称为“喷霜”；液体助剂的析出，则称作“渗出”或“出汗”。助剂析出后不仅失去作用，而且影响制品的外观和手感。

1.3.2 助剂的耐久性

这也是选用助剂时必须着重考虑的一个问题。助剂的损失主要通过三条途径：挥发、抽出和迁移。挥发性大小取决于助剂本身的结构。抽出性与助剂在不同介质中的溶解度直接相关，要根据制品的使用环境来选择适当的助剂品种。迁移是指助剂由制品中向邻近物品的转移，其可能性大小与助剂在不同聚合物中的溶解度相关。

1.3.3 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。因此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。

1.3.4 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。不同用途的产品对助剂的外观、颜色、气味、污染性、耐久性、电性能、热性能、耐候性、毒性等都有一定的要求。选用助剂时一定要考虑制品用途的制约。

1.3.5 助剂配合中的协同作用和相抗作用

一种聚合物常常同时使用多种助剂，这些助剂同处于一个聚合物体系里，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”。在设计聚合物配方时，应尽量选用一些能产生协同作用的助剂。若配方选择不当，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。另外还应注意，不同助剂可能发生化学反应或引起变色等不良后果。

1.4 助剂的发展概况

助剂工业如同合成材料工业一样，是比较新的化工行业。从有机增塑剂在橡胶工业中大量采用的 20 世纪 20 年代初期算起，到现在只有 80 多年的历史，早期的助剂生产主要服务于橡胶工业。我国的助剂生产解放初期才开始，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。

自 20 世纪 70 年代以来，国外助剂生产和研究有了进一步的发展，其主要动向如下：

- ① 大吨位的品种趋于大型化和集中生产，这种趋势在增塑剂和橡胶助剂方面比较明显；
- ② 品种构成发生重大变化，自 20 世纪 70 年代以来，国外助剂生产的品种结构有明显的变化，低毒和高效能的品种所占的比重逐渐增大；
- ③ 阻燃剂和填充剂迅速发展；
- ④ 一些含有功能性基团的齐聚物开始进入助剂的领域，这是值得注意的新动向。齐聚物可以既含有功能性基团，又含有反应性基团，能够通过多种途径对聚合物进行改性。例如，一种低聚物在聚合物的炼塑加工时，可以起到增塑剂和增黏剂的作用。当在高温下成型时，又能够使聚合物交联，起到交联剂的作用。齐聚物结构的酚类抗氧剂已有工业化品种，由于它的分子量^①较大，耐热性、耐抽出性比较好，因而作用比较持久。

① 分子量即相对分子质量，全书同。

2 增 塑 剂

2.1 概 述

2.1.1 增塑剂的定义

凡添加到聚合物体系中，能使聚合物体系增加塑性的物质可称为增塑剂。增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子间的次价键，即范德瓦尔斯力，从而增加了聚合物分子链的移动性，降低聚合物分子链的结晶性，即增加了聚合物的塑性。表现为聚合物的硬度、模量、转化温度和脆化温度下降，而伸长率、曲挠性和柔韧性提高。

2.1.2 增塑剂的分类

可以从不同的角度对增塑剂进行分类。

① 按相容性可分为主增塑剂和辅助增塑剂。凡能和树脂充分相容的增塑剂称为主增塑剂，或称为溶剂型增塑剂。它的分子不仅能进入树脂分子链的无定形区；也能插入分子链的结晶区。因此它不会渗出而形成液滴、液膜，也不会喷霜而形成表面结晶。这种主增塑剂可以单独应用。而辅助增塑剂一般只能进入树脂无定形区域，不能进入树脂分子链的结晶区，必须与主增塑剂配合使用。

② 按作用方式可以分为内增塑剂和外增塑剂。内增塑剂是在聚合过程中加入第二单体进行共聚，对聚合进行改性。因此内增塑剂实际上是聚合物分子的一部分；另一种情况是在聚合物分子链上引入支链，由于支链在分子结构中的存在，降低了聚合物链与链之间的作用力，也降低了分子链的规整性，从而使分子链之间互相移动的可能性增加，即增加了聚合物的塑性。

外增塑剂一般为低分子量的化合物或聚合物。将其添加到需要增塑的聚合物中，可增加聚合物的塑性。外增塑剂通常是高沸点、难挥发的液体或低熔点固体，不与聚合物起化学反应。

和聚合物的相互作用主要是在升高温度时的溶胀作用，与聚合物形成一种固体溶液。外增塑剂性能全面，生产和使用比较方便。本章中讨论的增塑剂是指外增塑剂。

③ 根据增塑剂的性能可以分为通用增塑剂、耐寒增塑剂、耐热增塑剂等。

④ 按增塑剂的化学结构可以分为邻苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯、磷酸酯、环氧化合物、多元醇酯、含氯增塑剂、聚合型增塑剂、苯多酸酯、石油酯、酰胺等。

2.1.3 增塑剂的性能

2.1.3.1 对增塑剂性能的基本要求

在高分子化合物或高分子材料中，添加增塑剂后，可以使：

① 高聚物的柔软温度降低，在使用温度范围内，使高聚物具有柔软性、弹性、黏着性

等特性，从而改善制品的性能；

② 高聚物的熔融温度或熔融黏度降低，使之易于加工成型。

从全面的性能来说，一个理想的增塑剂应满足以下的条件：与高聚物（如树脂、橡胶等）的相容性好；增塑效果好；耐热、耐光性能好；耐寒性好；耐候性好；迁移性小；挥发性小；耐水、耐油、耐溶剂；阻燃性好；耐菌性好；绝缘性能好；无色、无味、无嗅、无毒；价廉易得。

实际上要求一种增塑剂具备以上全部条件是不可能的。因此在多数情况下，是把两种或两种以上的增塑剂混合使用。

了解有关增塑剂性能方面的知识，对增塑剂的研究和使用都是有重要意义的。

2.1.3.2 相容性

相容性是增塑剂在聚合物分子链之间处于稳定状态下相互掺混的性能，是作为增塑剂最主要的基本条件。

例如，聚氯乙烯是一般使用的聚合物，其聚合度在 800~1200 之间，这种纯聚氯乙烯质硬，即使升温到 150℃ 以上也一样。如果要使其软化，必须再升温，但在高温下，聚氯乙烯易分解而放出 HCl，并且腐蚀设备，如果往聚氯乙烯树脂中加入少量邻苯二甲酸二丁酯增塑剂，则在 160℃ 下，它能软化熔融成均匀体系，可以制得在常温下透明、稳定和柔软的薄片。

2.1.3.3 塑化效率

增塑剂的塑化效率是使树脂达到某一柔软程度的用量，它和相容性是两个不同的概念。例如，如果有 A、B 两种增塑剂，虽然 A 对树脂的相容性比 B 大，但 B 相对于 A 用较少的量可以使树脂达到同样的柔韧度，则可以认为 B 的塑化效率比 A 高。塑化效率是一个相对比值，通常以邻苯二甲酸二辛酯（DOP）为基准（以 100% 来表示），和其他增塑剂的效率值进行比较，就可以计算出增塑剂间的相对效率值，它是用来比较增塑剂的塑化效果的。表 2-1 为某些增塑剂对聚氯乙烯的塑化效率（增塑剂量，%）及相对效率比值。

表 2-1 各种增塑剂对 PVC 的塑化效率及相对效率比值

增塑剂种类	黏度/ $\times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$	塑化效率 ^① (增塑剂量)/%	相对效率值 ^②
邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)(DOP)	80.0	33.5	1.00
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	20.3	28.5	0.81
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	36.4(25℃)		0.87
癸二酸二丁酯(DBS)	10.0	26.5	0.79
癸二酸二(2-乙基己酯)(DOS)	20.8	32.5	0.93
乙二酸二(2-乙基己酯)(DOA)	15.3		0.91
磷酸三甲苯酯(TCP)	120.0	35.3	1.12
磷酸三(丁氧乙基)酯	20.1	29.5	0.92
环氧乙酯麻酸丁酯	35.3	34.6	1.03
氯化石蜡(含 Cl 40%)			1.80~2.20

① 塑化效率是里德测定的数值。

② 表中数值为不同人测得的数据的平均值。

相对效率值小于 1.0 的是较好的增塑剂。而大于 1.0 的则是相对 DOP 来说较差的增塑剂。既然相对效率值与增塑剂用量有关，因此可以用它来计算增塑剂的用量。例如，有 100g PVC，制作某制品时需用 50g DOP 作为增塑剂。如果用 DBP 来代替 DOP，要求达到

DOP 作为增塑剂时同等的柔韧度，则需用 DBP 的量为 $50 \times 0.81/1 = 40.5$ (g)。

在通常情况下，聚氯乙烯制品性能越柔软，加入的增塑剂量也越多。此时，分子量越小，塑化效率越好。在相同分子量时，随着增塑剂分子内极性的增加、支链烷基的增加、环状结构的增加、塑化用增塑剂用量就要增加，即塑化效率降低了。

2.1.3.4 低挥发性

增塑剂一般是蒸气压较低的高沸点液体，然而在聚合物加热成型以及增塑制品在储存时，在制品的表面，增塑剂还会逐渐挥发而散失，而使制品性能恶化，因此要求增塑剂的挥发性越低越好，特别是对汽车内部装饰塑料制品、电线电缆等的要求更高。

2.1.3.5 耐寒性好

增塑剂的耐寒性与其结构有直接关系。一般相容性较好的增塑剂，耐寒性都较差。分子中带环状结构（包括芳环和脂环类）的增塑剂耐寒性也不好，而以直链的亚甲基 $(-CH_2-)$ 为主体的脂肪族酯类则有好的耐寒性，烷基链越长，耐寒性越好。但当有支链时，耐寒性也有所降低，耐寒性对某些处于低温环境或室外，特别是北方地区的制品更有其重要性。

2.1.3.6 耐老化性好

抗老化主要是指对光、热、氧、辐射等的耐受力。由于增塑剂在聚合物中的加入量很大，所以增塑剂的耐老化能力直接影响到塑化制品的耐老化性。一般具有直链烷基的增塑剂比较稳定，烷基支链多的增塑剂耐热性相对差一些。环氧系列增塑剂具有良好的耐候性，并且可以防止制品加工时着色，由此又起着稳定剂的作用（耐热和耐光）。当然，抗氧剂的加入会大大改善塑化制品的耐老化性能。

2.1.3.7 耐久性好

耐久性是指由于增塑剂（也包括其他添加剂）的挥发、抽出和迁移等的损失而引起塑料的老化。例如，经塑化的 PVC 表面发生粘连、增塑剂向被包装的食品中迁移，使食品带有增塑剂的气味。在耐抽出方面，大多数增塑剂都难以被水抽出，因而许多 PVC 软制品可以在常与水接触的条件下长期使用，但许多增塑剂的耐油、耐溶剂性不好。

从一般规律来看，在耐挥发性方面，增塑剂的分子量小、与 PVC 树脂相容性越好、外界温度高等因素都会使挥发性增加；相反，当增塑剂分子内具有体积较大的基团，由于它们在塑化物内向外扩散较困难，因而挥发性小。增塑剂分子量大于 350 是必要的，而聚酯类和偏苯三酸酯的耐久性很好，它们的分子量都在 1000 以上，它们的耐油抽出性也很好。因为含苯基、酯基多的极性增塑剂耐油抽出性好。另外烷基支链多的增塑剂也耐油抽出，例如，邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)、磷酸三甲苯酯 (TCP) 和邻苯二甲酸二 (3,5,5-三甲基己酯) (DNP) 等都是耐油性好的增塑剂。除耐油外，还要求塑料水管和塑料雨衣中的增塑剂耐水抽出，淋浴用的塑料挡板应耐肥皂水，仿羊皮人造革应不被干洗剂抽出而收缩、起皱、变硬等。总之，许许多多的情况都要求我们对增塑剂的选用有一个比较严格的规定。另外，在迁移性方面，增塑剂容易向相容性好的高聚物迁移。例如，当用 DOP 增塑剂增塑的复合材料来铺装地板时，采用沥青黏合剂来粘接，发现沥青黏合剂向 DOP 迁移而使地板砖污染变黑。如果用 BBP 来代替 DOP，则不发生上述现象，这是因为沥青对 BBP 的相容性比对 DOP 的要小得多的原因。

2.1.3.8 电绝缘性能好

电性能首先要考虑所选用增塑剂的结构特点，一般来说，极性低的增塑剂化合物电绝缘

性能差，因为此时聚合物分子链上的偶极自由度较大，从而使电导率增大；另外，分子内支链较多、塑化效率较差的增塑剂，电绝缘性则较好。

增塑剂的纯度与电性能也有关，增塑剂不纯，内含离子性杂质或填充料，就可使绝缘性降低。

对电线、电缆来说，除电绝缘性外，还要有良好的热稳定性、耐老化性以及由于长期埋于地下所必需的耐霉菌性和耐抽出性能，常用的增塑剂有邻苯二甲酸系列的二异辛酯（DI-OP）、二异癸酸（DIDP）、二（3,5,5-三甲基）己酯（DNP）、偏苯三酸三（2-乙基）己酯（TOTM）、聚酯、氯化石蜡等。

2.1.3.9 具有难燃性能

大量聚合物材料已广泛用于工农业生产与人民生活中，如建筑、交通、电气、纺织品等，许多场合都要求制品具有难燃性能。在增塑剂中，氯化石蜡、氯化脂肪酸酯和磷酸酯类都具有阻燃性，特别是磷酸酯的阻燃性很强。氯化石蜡价廉，大量用作辅助增塑剂，当其氯含量增加时，阻燃性和相容性也提高，但耐寒性变差。在一般情况下，氯化石蜡作为辅助增塑剂用，氯含量为40%~50%，如果作为阻燃剂使用，氯含量可达70%。

聚氯乙烯是塑料中用量最多的品种之一，其氯含量为56.8%，本身具有自熄性，但由于大量加入增塑剂，则增塑剂的性能就影响到聚氯乙烯制品的性能。

2.1.3.10 尽可能无色、无嗅、无味、无毒

这对许多场合下使用的制品是很需要的，例如，制造白色或浅色透明的制品，制造食品及与医药有关的制品等。

2.1.3.11 耐霉菌性强

不同结构的增塑剂耐微生物侵害的能力也不同，一般来说，邻苯二甲酸酯类和磷酸酯类抗菌性强，长链的脂肪酸酯类最易受霉菌侵害，环氧化大豆油易成为菌类的营养源，以酚类为原料的磷酸酯、氯化石蜡具有较好的耐霉菌性能。

2.1.3.12 配制增塑剂糊的黏度稳定性好

聚氯乙烯增塑剂糊（也称为PVC塑溶胶）是将PVC微粒分散悬浮在增塑剂介质中而配成的高黏度糊状混合物，广泛用于人造革、纸张涂层、金属防腐、浇注制品等方面。一方面，在增塑剂糊中，增塑剂除具有增塑作用外，尚起着PVC微粒分散作用，因此希望增塑剂在常温下溶剂化能力小，凝胶化速度慢，增塑剂糊的黏度比较稳定，使储存期可达几个月以上；另一方面，又希望增塑剂糊在加热下，增塑剂和树脂微粒能迅速融合而完成凝胶化，得到性能良好的制品，显然这两个要求是相互矛盾的，因而常常采用几种增塑剂的混合物。

2.1.3.13 良好的耐化学药品和耐污染性

2.1.3.14 价格低廉

一个性能优异而价格昂贵的增塑剂往往不易被采用。

综上所述，要全部符合上述条件的十全十美的理想的增塑剂是没有的，在具体选用增塑剂时，只能抓住主要矛盾，选择最合适的品种单独或混合使用，以达到价廉物美的要求，这也是一个十分重要而复杂的研究课题。

2.2 增塑机理

增塑剂的作用机理是增塑剂分子插入到聚合物分子链之间，削弱了聚合物分子链间的引

力。结果增加了聚合物分子链的移动性，降低了聚合物分子链的结晶度，从而使聚合物的塑性增加，也就是说对抗塑化作用的主要因素是聚合物分子链间的引力和聚合物分子链的结晶度，而它们则取决于聚合物的化学结构和物理结构。

2.2.1 对抗塑化作用的主要因素

2.2.1.1 聚合物的分子间力

高聚物的大分子链，由于互相吸引的作用，强烈地聚集在一起。这种吸引力对非极性高分子来说，主要表现为色散力；对极性高分子来说，除色散力外，还有偶极引力。这些引力的存在对大分子链运动会有妨碍作用，结果使得高聚物保持较硬状态，而难以变形。因此，聚合物的分子间力是對抗塑化作用的主要因素之一。要使高聚物易于加工成型，或使其具有柔软性，首先必须设法使高聚物大分子链间的引力减弱，或者说，必须削弱大分子链间的聚集作用。

2.2.1.2 聚合物的结晶度

空间有规结构的聚合物的分子链在适当的条件下能够结晶，即链状分子从卷绕的和杂乱的状态变成紧密折叠成行的有规则状态。在一般条件下，工业生产的聚合物不可能是完全结晶的，而往往是由结晶散插在无定形区域构成的，如图 2-1 所示。

显然，增塑剂的分子插入结晶区域要比插入无定形区域困难得多，因为在结晶区域，聚合物链与链之间的自由空间最小。所以说，聚合物的结晶度也是影响塑化作用的因素。

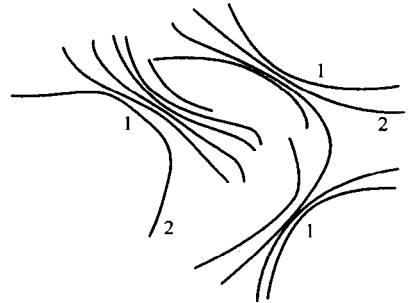


图 2-1 部分有规结晶的聚合物示意图
1—结晶区；2—无定形区

2.2.2 增塑剂的塑化作用机理

塑化作用机理可以用邻苯二甲酸酯类塑化聚氯乙烯为例来说明。聚氯乙烯由于氯原子的存在使聚氯乙烯分子链间具有较强的偶极引力，但在加热的情况下，由于分子链热运动加剧，分子链间相互吸引力减弱，距离增大，这时增塑剂就可以加入到聚氯乙烯分子链与分子链之间。如果增塑剂分子中含有极性基团与非极性部分，则此极性基团与聚氯乙烯分子链上的极性部分发生偶极吸引力，这样，在冷却后，增塑剂分子仍可停留在聚氯乙烯中原来的位置，增塑剂的非极性部分可将聚氯乙烯分子链隔开，增大它们之间的距离，减弱分子链间的吸引力，使聚氯乙烯分子链的运动比较容易。结果就会导致聚氯乙烯一系列的物理力学性能的改变，例如，降低高聚物链间的聚集力、刚度，增加柔软性、可塑性，降低高聚物的熔融黏度与流动温度。这样就起到调节性能、易于加工的作用，这种作用可简单图示（图 2-2）。

2.2.3 增塑剂的结构与增塑性能的关系

根据上述机理，增塑剂分子最好具有极性和非极性两个部分，极性部分常由极性基团所构成，非极性部分常为具有一定长度的烷基。作为极性基团，常用酯基 $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR})$ 、氯原子 $(-\text{Cl})$ 、环氧基 $(\text{CH}-\text{CH})$ 等。含有不同基团的化合物具有不同的特点。如邻苯二甲酸酯的

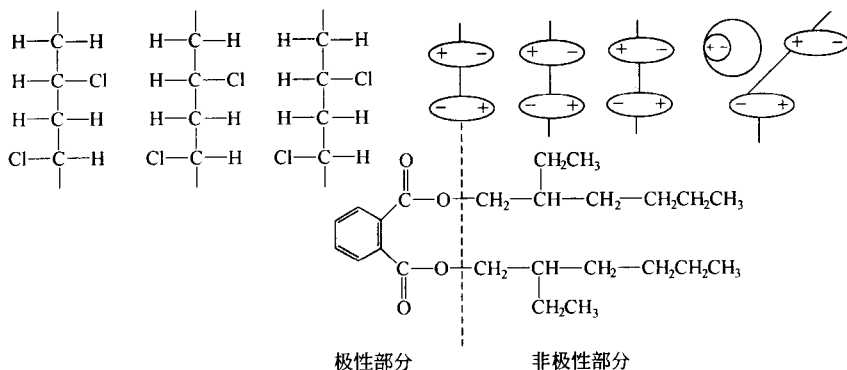
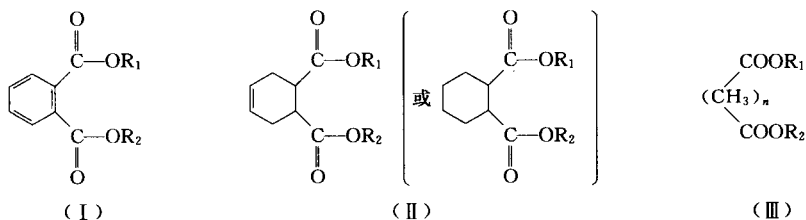


图 2-2 增塑剂塑化作用机理简图

相容性、增塑效果均好，性能比较全面，常作为主增塑剂使用。磷酸酯和氯化物具有阻燃性，环氧化物的耐热性能好，脂肪族二元羧酸酯的耐寒性优良等。当然，除极性基团外，增塑剂分子中其他部分的结构对增塑性能也有很大影响。

以酯类增塑剂为例，含有芳环结构的酯相容性比脂肪族酯好，但耐寒性比脂肪族酯差，而脂环族类则居此二者之间。



相容性：(I) > (II) > (III)

耐寒性：(I) < (II) < (III)

例如，邻苯二甲酸二辛酯相容性比癸二酸二辛酯好，而耐寒性则相反，四氢化邻苯二甲酸二辛酯的相容性与耐寒性则处于此二者之间。

烷基中碳原子数在 4 个以上的，耐寒性逐渐增加，碳链越长，耐寒性越好，但当碳原子数超过 12 以上时，则相容性、塑化效果下降。碳链越长，挥发性、迁移性越小。具有直链烷基的增塑性、耐寒性是良好的，随着支链的增加，耐寒性变差，塑化效果也下降。

酯基 $A-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OB$ 与 $B-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OA$ 结构的增塑剂性能差别不大。酯基的数目通常是 2~3 个，一般酯基较多，混合性、透明性较好。

由仲醇合成的酯与由伯醇合成的酯相比，相容性、塑化效果、耐寒性、耐热性都较差。此外，增塑剂分子量的大小要适当，过小，则挥发性大；过大，则增塑效果下降，并引起加工困难。较好的增塑剂，分子量一般在 300~500 之间。综合起来看，对 PVC 而言，一个性能良好的增塑剂，其分子结构应该具备以下几点：

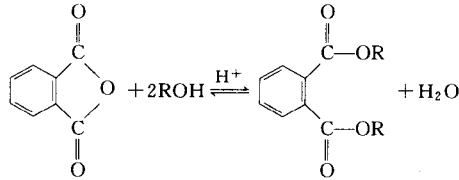
- ① 分子量在 300~500 左右；
- ② 具有 2~3 个极性强的极性基团；
- ③ 非极性部分和极性部分保持一定的比例；
- ④ 分子形状成直链状，少分枝。

2.3 增塑剂的种类

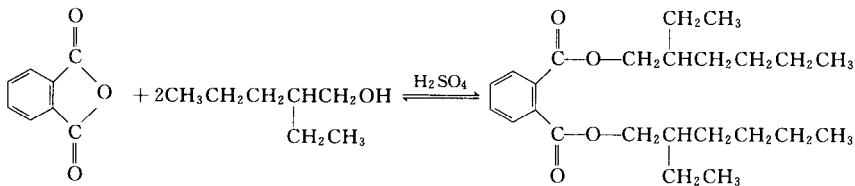
2.3.1 邻苯二甲酸酯类

邻苯二甲酸酯类是最广泛使用的增塑剂，品种多、产量大。目前邻苯二甲酸酯类的生产量约占增塑剂总产量的80%。

邻苯二甲酸一般是由邻苯二甲酐与一元醇直接酯化而成的：



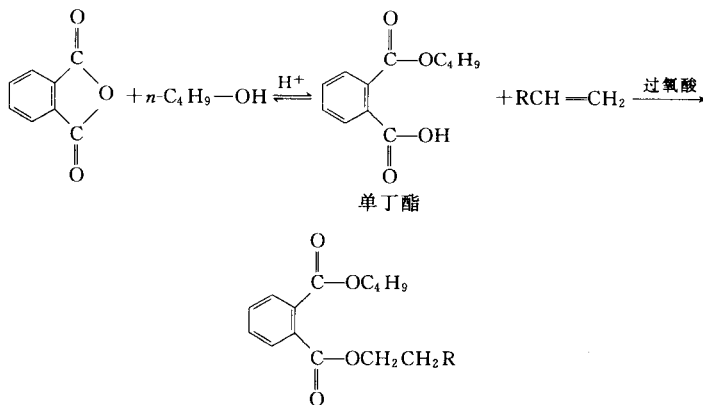
采用不同的一元醇，就可以制得各种不同的邻苯二甲酸酯。例如，将苯二甲酐与2-乙基己醇，按1:24的分子比，在0.3%的浓H₂SO₄催化作用下，于150℃左右酯化，即可制得邻苯二甲酸(2-乙基己酯)。即工业上称为的邻苯二甲酸二辛酯，商品名DOP。



邻苯二甲酐酯化一般是在酸性催化剂的作用下进行的，常用的酸有硫酸、对甲苯磺酸、磷酸等，但酸性催化剂易于引起副反应，致使增塑剂着色，所以近来有人研究用非酸性催化剂，如氧化铝、氢氧化铝等进行酯化，效果较好。

反应温度一般是130~150℃，可在常压下进行，也可以在减压的条件下进行，视所用醇的沸点不同而不同。

为了节省原料醇，也可用 α -烯烃进行反应，可以制得邻苯二甲酸酯：



即使这样，也可以用 α -烯烃代替一半的原料醇，从而可以降低增塑剂的成本。

除直接酯化外，还可以采用卤代物与羧酸作用的方法来合成酯。例如，邻苯二甲酸丁苯