



“十二五” 江苏省高等学校重点教材

高分子材料 合成与加工用助剂

方海林 张良 邓育新 编著



化学工业出版社

“十二五”江苏省高等学校重点教材

编号：2013-1-154

高分子材料合成 与加工用助剂

方海林 张 良 邓育新 编著

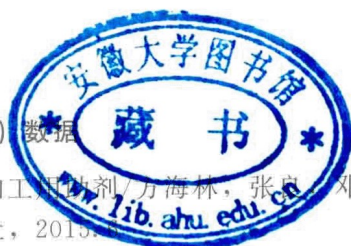


化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是《高分子材料加工助剂》的修订升级版本,介绍了塑料、橡胶合成与加工所用助剂的应用技术,内容包括引发剂、催化剂、溶剂、分散剂、乳化剂、分子量调节剂、终止剂、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、硫化助剂、阻聚剂、缓聚剂、消泡剂、填充剂、润滑剂、发泡剂、着色剂的作用机理、制备、使用和发展趋势。本书在延续《高分子材料加工助剂》工程性、应用性强的特色基础上,更新了加工助剂的内容,同时根据行业实际情况和对本科生教学提出的要求,增加了合成助剂的内容。本书为“十二五”江苏省高等学校重点教材。

本书可供高等院校材料专业本科教学使用,也可供塑料、橡胶行业技术人员参考。



图书在版编目(CIP)数据

高分子材料合成与加工助剂/方海林,张良,邓育新编著.
北京:化学工业出版社,2015.10

“十二五”江苏省高等学校重点教材

ISBN 978-7-122-24606-6

I. ①高… II. ①方…②张…③邓… III. ①高分子材料-助剂-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 156721 号

责任编辑:李玉晖 杨 菁

文字编辑:林 丹

责任校对:吴 静

装帧设计:韩 飞

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 装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张10¼ 字数269千字 2015年10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:29.00 元

版权所有 违者必究

前言

高分子材料合成原料丰富，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，增长很快。近几十年来，我国高分子材料合成与加工工业取得了巨大进步，使高分子材料在工业、农业、交通运输、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，已成为现代社会中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。合成与加工是高分子及相关专业学生学习的两大主题，相应的助剂对提高高分子材料的合成效率、加工性能、使用性能有着至关重要的作用。随着助剂行业的发展，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、人才市场竞争加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，编写了这本教材。

本书介绍了常用高分子材料合成与加工用助剂，在介绍每种助剂时，基本按概述、作用机理、详细介绍、市场现状和发展展望的顺序编写。编者结合多年的教学经验与体会，力求紧扣工程应用型人才培养目标和工程实际，贯彻“少推导、重应用”的原则，从应用型本科生学习和实际出发，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，有利于工程应用能力的培养。

本书由盐城工学院方海林、张良、邓育新编著。在编写过程中得到盐城工学院教务处大力支持，在此表示衷心感谢。

由于高分子材料相关助剂品种增加速度越来越快，许多新出现的助剂未能一一介绍，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
2015 年 5 月

目录

第1章 助剂概述	1
1.1 助剂在分子合成与加工中的地位	1
1.2 助剂的类别	1
1.3 助剂的性能要求	2
1.4 助剂的发展	2
思考题	3
第2章 引发剂	4
2.1 概述	4
2.2 引发机理	4
2.3 偶氮类引发剂	5
2.4 有机过氧化物引发剂	5
2.5 无机过氧类引发剂	8
2.6 氧化还原引发剂	8
2.7 引发剂市场现状及发展趋势	10
思考题	12
第3章 催化剂	13
3.1 概述	13
3.2 催化机理	14
3.3 离子聚合	19
3.4 配位聚合	21
3.5 缩合聚合	28
3.6 活性聚合	28
3.7 催化剂市场现状及发展趋势	32
思考题	35
第4章 溶剂	36
4.1 概述	36
4.2 作用原理	36

4.3	常用溶剂	37
4.4	溶剂的选择原则	41
4.5	溶剂研究现状及发展趋势	43
	思考题	46
第5章	分散剂	47
5.1	概述	47
5.2	分散原理	48
5.3	非水溶性无机分散剂	48
5.4	水溶性有机高分子	49
5.5	超分散剂	50
5.6	其他分散剂	50
5.7	分散剂助剂	51
5.8	分散剂研究现状及发展趋势	52
	思考题	53
第6章	乳化剂	54
6.1	概述	54
6.2	作用原理	54
6.3	常用乳化剂	55
6.4	新型乳化剂	59
6.5	乳化剂研究现状及发展趋势	61
	思考题	61
第7章	分子量调节剂	62
7.1	概述	62
7.2	作用原理	62
7.3	常用分子量调节剂	63
7.4	新型分子量调节剂	63
7.5	分子量调节剂研究现状及发展趋势	65
	思考题	66
第8章	终止剂	67
8.1	概述	67
8.2	作用原理	68
8.3	常用终止剂	69
8.4	终止剂的选择	70
8.5	终止剂研究现状及发展趋势	71
	思考题	72

第 9 章 增塑剂	73
9.1 概述	73
9.2 增塑机理	75
9.3 常用增塑剂	77
9.4 增塑剂的应用	81
9.5 增塑剂市场现状及发展趋势	84
思考题	85
第 10 章 抗氧剂	86
10.1 概述	86
10.2 聚合物的氧化和抗氧化机理	86
10.3 抗氧剂的种类	89
10.4 抗氧剂的选择及应用	93
10.5 抗氧剂市场现状及发展趋势	95
思考题	96
第 11 章 热稳定剂	97
11.1 概述	97
11.2 作用机理	97
11.3 常用热稳定剂	100
11.4 热稳定剂的性能	106
11.5 热稳定剂市场现状及发展趋势	108
思考题	109
第 12 章 光稳定剂	110
12.1 概述	110
12.2 作用机理	110
12.3 常用光稳定剂	113
12.4 光稳定剂的选择及应用	119
12.5 光稳定剂市场现状及发展趋势	121
思考题	121
第 13 章 阻燃剂	122
13.1 概述	122
13.2 聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理	122
13.3 常用阻燃剂	123
13.4 阻燃剂在塑料中的应用	127
13.5 阻燃剂的发展现状和开发动向	130
思考题	131

第 14 章 抗静电剂	132
14.1 概述	132
14.2 作用机理	132
14.3 常用抗静电剂	133
14.4 抗静电剂的应用	136
14.5 抗静电剂的毒性	138
14.6 抗静电剂市场现状及发展趋势	138
思考题	139
第 15 章 硫化剂与硫化助剂	140
15.1 概述	140
15.2 作用机理	140
15.3 硫化剂	145
15.4 硫化促进剂	148
15.5 硫化活性剂	152
15.6 防焦剂	153
15.7 常见硫化体系	154
15.8 硫化剂与硫化助剂市场现状及发展趋势	155
思考题	155
第 16 章 其它助剂	156
16.1 阻聚剂和缓聚剂	156
16.2 消泡剂	158
16.3 填充剂	159
16.4 润滑剂	161
16.5 发泡剂	162
16.6 着色剂	162
思考题	163
参考文献	164

第1章

助剂概述

1.1 助剂在高分子合成与加工中的地位

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

助剂种类比聚合物多得多，几乎所有的材料都需要助剂，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°C 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 $150\sim 230^{\circ}\text{C}$ ，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。有几类助剂用量较大，达十份（质量份）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 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，聚合物的应用范围不断地拓宽，化学助剂的类别和品种也日趋增加。化学助剂就材料的合成与加工而言，有合成助剂与加工助剂；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的分类。本书先介绍高分子材料合成用助剂，再介绍高分子材料加工用助剂。

1.3 助剂的性能要求

(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,而有些合成用助剂则具有化学反应活性。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。

(2) 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。

如果相容性不好,固体助剂析出,俗称“喷霜”;液体助剂析出,则称“渗出”或“出汗”。

(3) 助剂的耐久性 助剂的损失途径有挥发、抽出、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。

(4) 助剂对加工条件的适应性 苛刻的加工条件主要指加工温度高和加工时间长。

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。

(5) 制品用途对助剂的制约 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。

(6) 助剂配合中的协同作用和相抗作用

协同作用:一种聚合物常常使用多种助剂,这些助剂同处于一个聚合物体系里,不同助剂之间相互增效。

相抗作用:相抗作用是协同作用的反面,指各种助剂会彼此削弱其原有的效能。

1.4 助剂的发展

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 90 多年的历史。早期的助剂生产主要服务于橡胶工业。我国最初只生产少数几种橡胶防老剂和促进剂,后来陆续有服务于聚氯乙烯的增塑剂和热稳定剂投入生产。

助剂的发展趋势:

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。低毒和高效能的品种是研发的主流,比重持续增高,发展的整体趋势是成为高分子行业的辅助原料。

③ 阻燃剂和填充剂迅速发展。

④ 一些含有功能性基团的低聚物进入助剂领域。低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。低聚物结构的酚类抗氧剂已有工业化品种,由于它的分子量较大,耐热性、耐

抽出性比较好，因而作用比较持久。

低聚物又称齐聚物、寡聚物，为相对分子质量在 1500 以下和分子长度不超过 5nm 的聚合物。

思考题

1. 助剂是如何定义和分类的？
2. 助剂的发展动向有哪些？

第2章

引发剂

2.1 概述

能引发聚合物单体聚合成聚合物的物质为引发剂，常用的引发剂包括自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂和配位聚合引发剂。广义地讲，那些能引发连锁低分子反应的物质也称引发剂。由于自由基聚合引发剂品种多，应用广，研究得也比较完善，有时将自由基聚合引发剂直接称为引发剂，而将其他聚合引发剂称为催化剂，本章将重点讨论自由基聚合的引发剂。自由基聚合引发剂是在一定条件下容易分解出自由基从而引发聚合反应的物质，它们多为含有弱共价键的物质，例如有机过氧化物、偶氮化合物等。

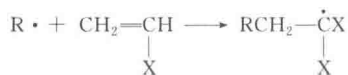
自由基聚合体系中所用引发剂通常有两类：一是水溶性引发剂，主要为过硫酸盐及氧化还原引发剂；二是油溶性引发剂，多为有机过氧化物和偶氮化合物。

2.2 引发机理

自由基聚合的引发首先是产生自由基，产生自由基的方法有两种：①因光、热等辐射能的作用；②在较低温度下经氧化还原反应引发。引发一般形式如下：



其次是自由基与单体作用打开双键而形成另一个新自由基。



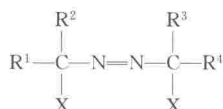
生成的新的自由基可以与单体进行下一步增长反应。

适宜作引发剂的是那些具有键断裂能量不超过 104.5~167.2 kJ/mol 的化合物，破坏这些键要求加热温度为 50~150℃，这也是一般烯类单体自由基聚合的温度范围。

引发剂的结构不同，因而在加热时分解生成初级自由基的速率不同，引发剂种类的选择基于所需要的最佳的聚合温度。当需要低温聚合时，宜选用易分解的活性高的引发剂，能在较低温度下，具有足够高的分解速率。通常控制引发剂浓度在 0.1 mol/L，其生成初级自由基的速率在 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ mol/L 范围较合适。如果聚合需在较高的温度下进行，则选用活性低的、在较高温度下达到上述的分解速率的引发剂。因此引发剂与聚合温度具有匹配性。

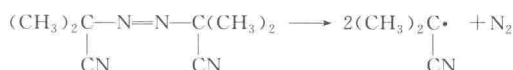
2.3 偶氮类引发剂

偶氮类化合物引发剂通式如下：

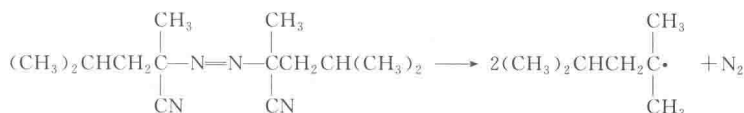


式中， R^1 、 R^4 为烷基，可以相同，也可不相同；X 为硝基、酯基、羧基和氰基等吸电子基团。工业上常用是氰基，氰基的存在有助于偶氮化合物的稳定。

偶氮二异丁腈（AIBN）是最常用的偶氮类引发剂，为白色粉末结晶或结晶性粉末，相对密度 1.10，熔点 107°C ，加热至 $100\sim 107^\circ\text{C}$ 熔融时急剧分解，放出氮及对人体有毒的有机氰化物，同时引起燃烧、爆炸。不溶于水，略溶于乙醇，易溶于热乙醇，溶于甲醇，其分解活化能为 125.5kJ/mol 。一般在 $45\sim 65^\circ\text{C}$ 下使用，用作氯乙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯及离子交换树脂的聚合引发剂。其分解反应式如下：



偶氮二异庚腈（ABVN）是在 AIBN 基础上发展起来的活性较高的偶氮类引发剂，为白色菱形片状结晶，相对密度 $0.991\sim 0.997$ ，有顺式、反式两种异构体，商品中顺、反两种异构体的混合比例为 $45:55$ ，不溶于水，溶于醇、醚及二甲基甲酰胺等有机溶剂， 52°C 分解，用作氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈及乙酸乙烯酯等单体聚合用引发剂，其引发速率高，有逐步取代 AIBN 的趋势。其分解反应式如下：

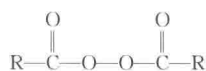


2.4 有机过氧化物引发剂

过氧化物的通式为 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 或 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ ，可被看做是过氧化氢 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 的衍生物，R 为烷基、酰基、碳酸酯基及磺酰基。由于取代基的不同，可得到不同类型的过氧化物。

2.4.1 过氧化二酰

过氧化二酰的通式为：



在惰性溶剂中，它受热按一级分解反应，首先形成酰氧自由基 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\cdot$ ，其后进一步生成 $\text{R}\cdot$ 。



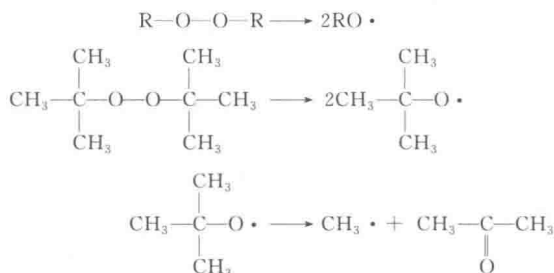


过氧化二苯甲酰, 简称 BPO, 为白色斜方晶系结晶或结晶粉末, 相对密度 1.3440 (25℃), 熔点 103~106℃ (分解, 并可引起爆炸), 半衰期 $t_{1/2} = 2.4\text{h}$ (85℃)、4.3h (80℃)、8.4h (75℃)、10h (72℃)。极微溶于水, 微溶于甲醇、异丙醇, 稍溶于乙醇, 溶于乙醚、丙酮、苯、乙酸乙酯等。用作乙烯系、丙烯酸系、苯乙烯系、氯乙烯系及乙酸乙烯系等单体的聚合引发剂。

过氧化十二酰, 又称过氧化月桂酰, 简称 LPO, 为白色颗粒状固体, 熔点 53~55℃, 分解温度 70~80℃, 半衰期 $t_{1/2} = 1\text{min}$ (115℃)、30min (80℃)、3.4h (70℃)、10h (62℃)。不溶于水, 溶于丙酮、氯仿等溶剂。常温下稳定, 无毒, 有氧化作用, 干品遇有机物或受热会爆炸。用作高压聚乙烯、聚氯乙烯等聚合引发剂。

2.4.2 二烷基过氧化物

二烷基过氧化物的通式为 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$, 主要用于高温引发 ($>100^\circ\text{C}$), 按一级分解反应产生烷氧自由基, 其分解速率一般不受溶剂影响。



过氧化二异丙苯, 简称 DCP, 为白色至微红色结晶粉末, 相对密度 1.082, 熔点 39~41℃, 分解温度 120~125℃, 半衰期 (苯溶液) $t_{1/2} = 1\text{min}$ (171℃)、10h (117℃)、100h (101℃), 不溶于水, 微溶于冷乙醇, 易溶于苯、甲苯及异丙苯等芳烃。用作聚合反应的引发剂, 可用于白色、透明及要求压缩变形性低及耐热的制品。

过氧化二叔丁基, 别名引发剂 A, 简称 DTBP, 无色至微黄色透明液体, 相对密度 0.794, 沸点 50~52℃ (0.675Pa), 熔点 -40℃, 分解温度 126℃, 半衰期 $t_{1/2} = 1.6\text{h}$ (140℃)、4.9h (130℃)、10h (126℃)、20h (120℃), 不溶于水, 溶于乙醇、丙酮、苯乙烯, 与苯及石油混溶, 为强氧化剂, 其蒸气与空气组成爆炸性混合物。用作乙烯、苯乙烯高温聚合和乳液聚合的引发剂, 不饱和聚酯的中温和高温引发剂, 厌氧胶引发剂。

2.4.3 有机过氧化氢物

有机过氧化氢物的通式为 ROOH , 可用于高温引发。若加入亚铁盐作还原剂, 可组成氧化还原体系。

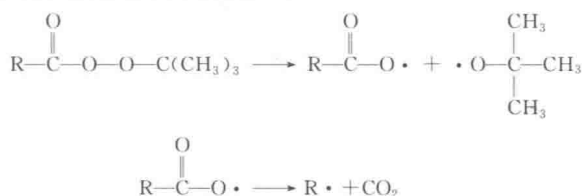
叔丁基过氧化氢, 分子式 $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$, 常温下为无色液体, 熔点 -8℃, 沸点 33~34℃ (2.27kPa), 分解温度 80~90℃, $t_{1/2} = 170\text{h}$ (100℃)、12h (120℃), 不溶于水, 溶于碱及醇、醚等常用有机溶剂, 有强氧化性, 遇高温、撞击会有燃烧及爆炸危险, 通常在高于 100℃时用作聚合反应的自由基引发剂。

2.4.4 过氧化酯

过氧化酯的通式为 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OR}'$, 过氧化酯的分解速率介于过氧化二酰与二烷基过氧化

物之间。

常见的主要是过氧化羧酸的叔丁酯，因为伯醇和仲醇的过氧酸酯分解时不产生自由基，而易进行离子分解。过氧化羧酸叔丁酯的分解如下：



如过氧化苯甲酸叔丁酯，分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ，相对分子质量 194，为无色液体，凝固点 8.5°C ，沸点 112°C ，相对密度 1.02，室温下稳定，溶于醇、醚、酯、酮，不溶于水，略有芳香味，在丙烯酸酯类的聚合工艺中代替偶氮类引发剂，降低树脂中的毒性，也是醋酸乙烯酯的聚合引发剂。

2.4.5 过碳酸酯

过碳酸酯可分为三类：一是过氧化二碳酸酯 $\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ ；二是过氧化碳酯 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ ；三是二过氧化碳酯 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ 。

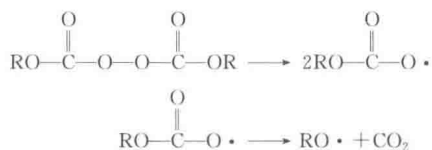
目前使用较多的是过氧化二碳酸酯，主要用于低温和中温引发。如过氧化二碳酸二异丙酯 (IPP)，化学式 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ ，低温下为白色粉末状晶体，常温下为无色液体，相对密度 1.080 (15.5°C)，熔点 $8\sim 10^\circ\text{C}$ ，分解温度 47°C ，微溶于水，溶于脂肪烃、芳香烃、氯代烃、酯、醚等有机溶剂。用作烯类单体或其他单体聚合或共聚时的低温引发剂。

过氧化二碳酸二 (2-乙基己基) 酯 (EHPD)，化学式 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$ ，为无色透明液体，有特殊气味，纯品相对密度 0.964，熔点低于 -50°C ，分解温度 49°C ，一般商品配制成分含 EHPD 50%~65% 的甲苯、二甲苯或矿物油溶液。用作氯乙烯本体或悬浮聚合引发剂，也用作乙烯、丙烯酸酯、丙烯腈，偏氯乙烯等的高效引发剂。

过氧化二碳酸二环己酯 (DCPD)，化学式 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ ，为白色固体粉末，熔点 $44\sim 46^\circ\text{C}$ (含量大于 97%)，分解温度 44°C ，不溶于水，微溶于乙醇、脂肪烃，溶于酯、酮类，易溶于氯代烃、芳烃。用作乙烯、氯乙烯、丙烯酸酯类、乙酸乙烯酯-氯乙烯等单体聚合或共聚时的高效引发剂。

过氧化二碳酸二 (4-叔丁基环己酯) (TBCP)，为白色粉末固体，可在 20°C 贮存，其活性也很高，可用作氯乙烯悬浮聚合的引发剂。

过氧化二碳酸酯的分解反应如下：



过氧化物类引发剂的活性次序一般为：

过氧化二碳酸酯类 > 过氧化二酰类 > 过氧化酯类 > 过氧化二烷基类。

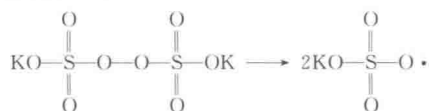
过氧化物类引发剂都可以看做 H_2O_2 中 H 被不同取代基取代后的产物，所连基团不同，过氧键牢固程度也不相同。供电基团、空间位阻大的基团以及能提高分解产物的自由基稳定性的基团的引入都有利于过氧键的分解。过氧化引发剂结构可看成两个偶极，故有利于分

解。过氧化碳酸酯又可看成不稳定碳酸的衍生物,所以稳定性更差,更容易分解。

2.5 无机过氧类引发剂

这类引发剂因溶于水,因此多用于乳液聚合和水溶液聚合,主要有过硫酸盐(钾、钠或铵盐)。

过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)为无色或白色三斜晶系或粉末,相对密度 2.477, 100°C 时完全分解放出氧而形成焦硫酸钾。溶于水,溶解速率比过硫酸铵稍慢,水溶液呈酸性,不溶于乙醇。水溶液在室温下缓慢分解而生成过氧化氢,在潮湿空气中也会逐渐分解。温度及溶液 pH 值对分解速率有影响,温度越高, pH 值对分解速率影响越小。有乳化剂及硫醇存在能加速分解,在碱性溶液中能使 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Mn^{3+} 等金属离子形成黑色氧化物沉淀。有强氧化性,与有机物混合易引起燃烧或爆炸。无毒。粉末对鼻黏膜有刺激性。用作乙酸乙烯、丙烯酸酯类、四氟乙烯、丙烯腈、苯乙烯及氯乙烯等单体乳液聚合引发剂(使用温度 $60\sim 80^\circ\text{C}$)。其分解反应式如下:



过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)为白色晶体或结晶性粉末,无臭、无味。易溶于水。常温下会缓慢分解,加热或在乙醇中则快速分解,放出氧而变成焦硫酸钠。在 200°C 急剧分解而放出过氧化氢。在低温干燥条件下具有极好的贮存稳定性,遇潮易分解,有 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 Pt^{2+} 等存在时会促进其分解。为强氧化剂,可将 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等氧化成相应的高氧化态化合物。可替代过硫酸钾用作乙酸乙烯酯、丙烯酸酯、苯乙烯、氯乙烯等单体乳液聚合的引发剂。

过硫酸铵,化学式 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,为无色单斜晶系结晶或白色结晶粉末,相对密度 1.982, 120°C 分解并放出氧气而形成焦硫酸铵。温度及溶液的 pH 值对分解速率有影响。干燥的成品有良好的稳定性,潮湿空气中易受潮结块。易溶于水,水溶液呈酸性反应,在室温下会缓慢分解放出氧而形成硫酸氢铵。温度高时分解会加速。有强氧化性,与有机物、金属及盐类接触产生分解,与还原性强的有机物混合可燃烧或爆炸。用作乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯及氯乙烯单体聚合或共聚引发剂,尤多用于乳液聚合及悬浮聚合。

2.6 氧化还原引发剂

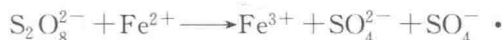
偶氮类引发剂和过氧化物引发剂,其分解活化能都在 $83.6\sim 146.3\text{kJ/mol}$,都在 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 才能较快分解,这就限制了它们在低温下使用的可能性。而很多单体在低温聚合可以避免支化、交联等副反应,从而获得质量较好的聚合物,因此,我们需要通过氧化还原产生自由基来适应这一要求。

氧化还原引发体系是利用还原剂和氧化剂之间的电子转移所生成的自由基引发聚合反应。由于氧化还原引发体系分解活化能($40\sim 60\text{kJ/mol}$)很低,常用于引发低温($0\sim$

50℃) 聚合反应。

2.6.1 过硫酸盐-亚铁氧化还原体系

这种体系由过氧化物或过硫酸盐、水溶性金属盐和辅助还原剂组成。以过硫酸盐、硫酸亚铁组合为例, 其反应为:



这种体系由于生成硫酸可使 pH 值降低。此体系在丁苯乳液聚合中用得较多。

2.6.2 过硫酸盐-亚硫酸盐氧化还原体系

过硫酸盐-亚硫酸盐氧化还原体系应用非常广泛。常用的还原剂为亚硫酸盐、甲醛化亚硫酸氢盐(雕白粉)、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐、亚硝酸盐和硫醇等。它们与过硫酸盐的氧化还原示例如下:



该体系的特点是一个分子的过氧化物生成两个自由基(上述其他氧化还原组合物生成一个自由基), 引发效率较高, 但两个初级自由基如果不能迅速扩散, 仍有发生偶合终止的可能。生成的初级自由基易受氧的作用而破坏, 所以聚合反应必须用惰性气体隔氧, 尤其在反应初期。

由于该体系反应形成硫酸, 同样反应体系的 pH 值显著降低, 在聚合中往往加入缓冲剂。

这种引发体系常用于丁苯乳液聚合、乙酸乙烯酯乳液聚合、丙烯酸酯乳液聚合及丙烯酸酯和苯乙烯的多元共聚乳液聚合。

2.6.3 过氧化氢与金属盐组成氧化还原体系



$$E_d = 225.72 \text{ kJ/mol}$$

当 HOOH 和 Fe^{2+} 反应后, E_d 可降到 39.29 kJ/mol。

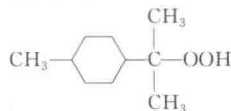


上述反应属于双分子反应, 1 分子过氧化氢只形成 1 个自由基, 如还原剂过量, 则将进一步反应使自由基消失。



因此还原剂的用量一般较氧化剂少。

有机过氧化氢 $\text{ROOH}-\text{Fe}^{2+}$ 体系是低温丁苯乳液聚合引发剂。 ROOH 主要有异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、对丙烷过氧化氢。



其他还原剂 Cr^{2+} 、 V^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^+ 都可代替亚铁盐。

以上三种属水溶性氧化还原剂引发体系。

2.6.4 过氧化物-叔胺氧化还原体系

有机过氧化物-胺引发体系属油溶性氧化还原引发体系。如以过氧化苯甲酰和 N,N -二