

PRINCIPLES
FOR THE ROLE
OF ADDITIVES
IN PLASTICS

塑料助剂作用原理

● 杨国文 ●



成都科技大学出版社

塑料助剂作用原理

杨国文



成都科技大学出版社

川新登记015号

内 容 简 介

本书对塑料助剂的作用原理给予较为系统的论述。全书共分十二章，除绪论外，着重介绍增塑剂、增韧剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、润滑剂、填充剂、增强剂（含偶联剂）、着色剂、静电防止剂、阻燃剂、抑烟剂、交联剂等的的作用原理；对这些助剂的种类、选用等也作了概略性的介绍。

本书内容丰富；选材适当，实用性强。可供大专院校有关专业师生学习使用。也可供科研人员、塑料加工厂工人、技术人员及管理干部参考。

塑料助剂作用原理

杨国文

成都科技大学出版社出版发行

四川省新华书店经销

四川省简阳县美术印制厂印刷

开本：787×1092 1/32 印张：7.5

1991年9月第1版 1991年9月第1次印刷

印数：1—3000 字数：162千字

ISBN7-5616--0865-9/TQ·57

定价：2.15元

前 言

塑料助剂大多为精细化工产品，是塑料加工和使用过程中必不可少的组分。由于种类繁多，作用各异，给选用带来一定困难，而“塑料成型加工”专业还缺乏这方面较为系统的读物，因此，为了帮助有关读者的学习和提高，不揣冒昧编写了此书。目的想通过本书的学习，使读者能掌握塑料主要助剂的特性、作用原理、使用方法等知识，以便能正确选用和设计配方。另外，本书有一部分章、节内容已在有关学会或杂志上作为论文宣读及发表过，在编进本书时又作了修改。

由于编者水平有限，错误和缺点在所难免，恳请读者批评、指正。

杨国文于成都科大

1991年1月

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 塑料的增塑	(6)
第一节 概述.....	(6)
第二节 增塑方法.....	(7)
第三节 增塑机理.....	(8)
第四节 常用增塑剂.....	(17)
第五节 增塑剂的选择.....	(27)
第三章 塑料的增韧	(31)
第一节 概述.....	(31)
第二节 增韧的方法.....	(32)
第三节 增韧的机理.....	(35)
第四节 常用的增韧剂.....	(42)
第五节 增韧剂的选择.....	(48)
第四章 塑料的稳定	(51)
第一节 概述.....	(51)
第二节 塑料的热稳定.....	(52)
一、聚氯乙烯的热降解机理.....	(53)
二、热稳定剂的作用原理.....	(60)
三、常用的热稳定剂.....	(65)
四、热稳定剂的选择.....	(69)

第三节	塑料的光稳定	(70)
一、	塑料的光老化机理	(71)
二、	光稳定剂的分类及作用原理	(76)
三、	重要的光稳定剂	(81)
四、	光稳定剂的选用	(89)
第四节	塑料的抗氧化	(90)
一、	塑料的氧化机理	(91)
二、	抗氧剂的作用机理	(93)
三、	重要的抗氧剂	(98)
四、	抗氧剂的选用	(105)
第五章	塑料的润滑	(107)
第一节	概述	(107)
第二节	润滑方法	(108)
第三节	润滑机理	(108)
第四节	润滑剂的分类和常用润滑剂	(111)
第五节	润滑剂的选择	(115)
第六章	塑料的填充	(118)
第一节	概述	(118)
第二节	塑料的填充方法	(119)
第三节	塑料的填充机理	(120)
第四节	填料的分类和主要填料	(124)
第五节	填料的选择	(130)
第七章	塑料的增强	(133)
第一节	概述	(133)

第二节	塑料的增强方法	(134)
第三节	塑料的增强机理	(144)
第四节	增强剂的分类及常用增强剂	(147)
第五节	增强剂的选择	(154)
第八章	塑料的着色	(156)
第一节	概述	(156)
第二节	塑料的着色方法	(156)
第三节	塑料的着色机理	(157)
第四节	着色剂的分类和主要着色剂	(164)
第五节	着色剂的选用	(172)
第九章	塑料的静电防止	(178)
第一节	概述	(178)
第二节	塑料中静电的防止方法	(179)
第三节	塑料的静电防止机理	(180)
第四节	抗静电剂的分类及选用	(188)
第十章	塑料的阻燃	(192)
第一节	概述	(192)
第二节	塑料的阻燃方法	(193)
第三节	塑料的阻燃机理	(194)
第四节	阻燃剂的分类与选用	(202)
第十一章	塑料的烟雾抑制	(208)
第一节	概述	(208)
第二节	塑料的发烟和烟的抑制	(208)

第三节	烟抑制剂的选择	(216)
第十二章	塑料的交联(固化或硬化)	(218)
第一节	概述	(219)
第二节	塑料的交联方法	(219)
第三节	塑料的交联机理	(220)
第四节	塑料中常用的交联剂	(227)
第五节	塑料交联剂的选用	(231)

第一章 绪 论

助剂又称添加剂，这是一个广泛的概念。广义地讲，助剂是泛指某些材料和产品在生产和加工过程中，为改进生产工艺和产品的性能而加入的辅助物质；狭义地讲，加工助剂是指那些为改善某些材料的加工性能和最后产品的性能而分散在材料中，对材料结构无明显影响的少量化学物质。塑料助剂系指在树脂或聚合物（以下均称聚合物）成型加工中加入的某些化学物质。加入这些物质后不单加工方便，产品性能得到改善；而且成本降低，节约能源；同时还提高了生产率，增强了制品的商品价值。例如聚氯乙烯的加工温度和分解温度很接近，如果不使用热稳定剂，就无法加工，从而失去实用价值；又如聚氯乙烯是极性聚合物，分子敛集程度高，为一脆硬物，如果不加入增塑剂，就不能制成软质聚氯乙烯；聚苯乙烯为一脆性塑料，若无橡胶类物质加以增韧，就无法扩大应用范围；有的聚合物如聚氯乙烯和 ABS 等，在加工过程中，不加润滑剂则流动性差，易粘模具，使加工困难，产品质量低劣；不加抗氧剂和光稳定剂，则聚乙烯和聚丙烯在室外使用时就易老化，使用寿命大为缩短；没有阻燃剂、增强剂、静电防止剂，塑料就无法用于航空航天、电子电器、建筑、交通等部门；没有染料或颜料之类的着色剂，塑料制品就因色调单一而失去商品的竞争价值。

由此可见，助剂不但能使聚合物易于加工，而且在很大程度上弥补了聚合物本身的不足，如改善制品的性能，延长使用寿命等。所以可以毫不夸张地说，没有加工助剂的配

合，就没有塑料工业的发展。

随着塑料工业的发展，产品种类增多，加工技术不断进步，应用日益扩大，助剂的品种也日趋增多，目前已成为一品目繁多的精细化工行业。从助剂的结构看，有无机物和有机物；按类型分，有单体型和聚合型；以组成而论，有单一的化合物和几种共用的混合物；一般按其对于塑料的作用看，有提高制品稳定性、延长使用寿命的助剂（抗氧剂、光稳定剂、防生物剂等）、改进加工性能的助剂（热稳定剂、润滑剂、加工改性剂等）、增高或降低机械强度或降低成本的助剂（增塑剂、增韧剂、增强剂、填充剂、偶联剂、交联剂等）、改善制品表面性能和外观性能的助剂（着色剂、抗静电剂等）、其它功能的助剂（阻燃剂、抑烟剂等）等。总起来讲，它们的功能为增塑、增韧、润滑、稳定、抗静电、阻燃、填充、增强、着色等。本书旨在按助剂每一功能的作用原理作重点介绍，而对其品种、性能、应用、配方等仅作适当介绍。

每种塑料在加工之前，如果聚合物一经选定，接着需考虑的是选用什么样的助剂，以及它的用量。助剂是否选得正确，直接影响加工的进行，产品的性能和使用寿命。选用助剂时，一般需考虑四个主要问题。

1. 助剂与聚合物的相容性 所谓相容性是指助剂与聚合物能很好均匀地混合在一起，不产生相分离而析出的性能。助剂必需长期稳定地存在于制品中，这样才能发挥其应有的作用，故应尽量选用与聚合物相容性好的助剂。然而各种助剂与给定聚合物之间仅有一特定的相容范围，超出这个范围，助剂就会析出。固体助剂的析出称为“喷霜”；液体助剂的析出称为“发汗”、助剂析出后不仅失去作用，而且影

响加工的进行及制品的性能与应用。相容性的好坏，主要取决于结构的相似性，如极性较强的增塑剂，在极性的聚氯乙烯中就有较好的相容性；在抗氧剂和紫外线吸收剂中引入较长的烃基，可以改善它们在非极性的聚烯烃中的相容性等。但并非要求所有助剂都与聚合物有良好的相容性，例如，润滑剂的相容性过大，会使聚合物软化，改变其原有作用。还有一些助剂，如无机填料和无机颜料，可以不考虑它们与聚合物的相容性，只要通过机械力的作用，强制使其分散在聚合物中不析出即可，为此，要求其粒度小，分散性好。

2. 助剂对加工条件的适应性 例如，聚合物的加工若需在高温下长时间进行，在选用助剂时，必须考虑能否适应这种加工条件。如聚丙烯的加工温度比较高，应选用在此温度下不分解、不挥发或少挥发的稳定剂；选择高温下不分解不退色的着色剂。同一聚合物，由于采用的加工方法不同，所需要的助剂也不尽相同。

3. 充分发挥助剂的协同作用 一种塑料常常使用多种助剂，这些助剂同处在一个体系中，往往彼此间要相互影响，如果配合得当，使用时具有增效作用，称为“协同作用”。如紫外线吸收剂2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮与抗氧剂亚磷酸三癸苯酯混合使用时，具有显著的增效作用。反之，若选配不当，使用时产生减效作用，则称“对抗作用”。如炭黑与胺类抗氧剂并用于聚乙烯中时，则产生对抗作用，彼此削弱原有的稳定效果。

4. 制品的用途对助剂的制约 助剂的选择常受到制品用途的限制，如塑料制品总要与人体接触，特别是那些食品包装和输血用材等，对人体健康更有密切关系，因此必须选用无毒助剂；用于经常与油或水接触的制品，必须选用不易被

油或水抽取的助剂。

把塑料助剂均匀分散到聚合物中所采用的方法，一是在制备聚合物时就助剂加到反应釜中，让它均匀地分布在聚合物颗粒中。看来这是“最好”的方法，但实际上不易行通，因为助剂的加入，往往会影响聚合物的制造，甚至会改变原有聚合物的性能。二普遍采用的是把粉、粒状或液体状的助剂，用强制性的机械方法，如球磨、捏和、密炼、塑炼、挤出等，分散混合于聚合物之中。这种方法虽然有分布不均、树脂多次受热、耗能等缺点，但方法灵活、多样。

目前对塑料助剂的研究，仍偏重在高效、低毒、价廉、多功能等新品种的开发上；而对各种助剂的作用机理还了解不够，需进一步研究和探讨。大致的研究动向是以下几方面。

一、高稳定性助剂的研究 聚合物的老化问题，仍是塑料一大难题。目前的研究主要围绕聚烯烃，尤其是聚丙烯的防老化稳定剂的研究，如含磷高分子物、多功能化合物的抗氧化剂的研究；光稳定剂中受阻胺类的继续研究；聚氯乙烯稳定剂有机锡化合物的研究，除了近年来出现的酯基锡、甲基锡等系列产品外，预期还有新型高效的稳定剂出现。

二、新型阻燃剂的研究 阻燃剂的新品种研究仍以无机物为主，氢氧化镁和钼化合物仍是比较重要的新品种。把阻燃和填充或其它功能结合起来的品种的研究，仍是一个重要的方面；塑料燃烧烟雾的抑制，也是阻燃剂研究一个很重要的课题。

三、新型偶联剂的研究 随着增强塑料和填充塑料，特别是高填充塑料的发展，偶联剂的应用越来越广泛，除传统使用的价贵的钛酸酯和硅烷类外，需研制价廉的新品种如

铅酸酯类 (DL-411D或DL-411-DF) 等。

四、加工改性剂的研究 通过能切断分子链和降低聚合物熔体粘度的改性剂的研究,可改变聚丙烯、硬聚氯乙烯、聚砜、聚苯醚、聚苯硫醚等的加工性能。

近年来,已将具有多种助剂功能的齐聚物引入,这是值得注意的新动向,由于齐聚物既含有功能性基团,又含有反应性基团,能对聚合物进行多方面的改性。据报道,一种齐聚物和聚合物一起塑炼后,既起增塑作用,又起增粘作用;而在高温下还能起交联作用。具齐聚物结构的酚类抗氧化剂,由于分子量较大,耐热性好,耐抽提性好,因而在塑料制品中的持久性好。

第二章 塑料的增塑

第一节 概 述

塑料的增塑，就是在塑料中加入一种物质（通称增塑剂）或在聚合物制造过程中采取一定措施，以改变聚合物的力学性质，降低玻璃化温度（ T_g ）、增加塑性等的方法。

塑料增塑所使用的增塑剂，通常是对热和化学试剂都较稳定的有机化合物。一般是在一定范围内能与聚合物相容，而沸点高，不易挥发的液体；少数是低熔点的固体。增塑过程可看成是聚合物和低分子物互相“溶解”的过程。但增塑剂与一般溶剂不同，溶剂在加工过程中要挥发出去，而增塑

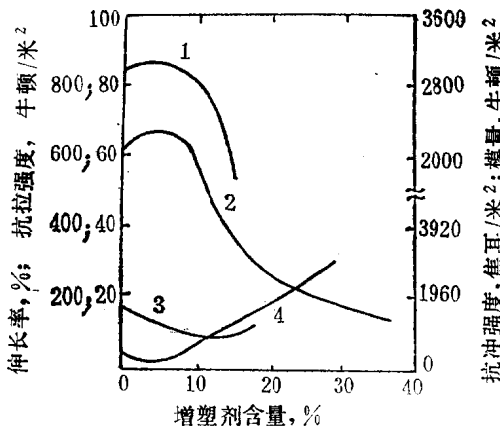


图 2-1 增塑剂(DOP)含量对PVC机械强度的影响
1—模量；2—抗拉强度；3—抗冲强度；4—伸长率

剂则应长期留在聚合物中。增塑剂加入聚合物中后，能增加塑料的柔韧性、耐寒性、塑性；使塑料的 T_g 、熔点(T_m)、软化温度(T_s)或粘流温度(T_f)降低；粘度减小，流动性增加，从而改善了某些塑料的加工性能。同时还降低了塑料的抗张强度、硬度、模量等，提高了塑料的伸长率和抗冲击性能；见图2-1。特别是那些强极性对热敏感的聚合物如聚氯乙烯等，增塑剂更显示了独特的作用。

增塑剂在工业上的应用开始于1868年海厄特(Hyatt)用樟脑来增塑硝酸纤维制赛璐珞塑料。此后到1933年，斯蒙(Semon)发现了高沸点的酯类化合物能增塑硬聚氯乙烯，才使增塑剂的应用有了重大突破及迅速发展。目前研制出的增塑剂已超过二千种，已工业生产的约500余种，大部分是酯类化合物，已用于近20种聚合物的增塑。主要用于聚氯乙烯的加工。

目前，增塑剂的发展是建立在石油化工基础上的，充分利用石油化工所提供的原料，生产价廉物美的增塑剂；同时发展无毒、低污染或使用于苛刻条件下的特殊的多功能的品种。至于增塑原理还需进一步研究。

第二节 增塑方法

增塑的方法一般分为两种，即内增塑和外增塑二类。内增塑是在某一单体的聚合过程中，引入第二种单体，由于第二种单体共聚在聚合物的分子结构中，破坏了聚合物分子链的规整度，从而降低了聚合物结晶度，减少了分子间的作用力，增加了塑性。例如氯乙烯和醋酸乙烯酯共聚物，就比聚氯乙烯柔软些，这是一种内增塑的方法。另外，用化学方

法，在聚合物分子链上引入其它取代基或短的链段，或接枝的分枝，都可降低聚合物分子链间的作用力，还可达到使刚性分子变软，聚合物塑性增加的目的，这是另一种内增塑法，随着引入的支链或取代基的长度或大小的增加，增塑作用加大，但超过一定的范围后，由于可能发生支链的结晶等，反会使增塑作用减少。一般地讲，内增塑过度的聚合物，室温时既没有足够的强度，低温时也没有很好的柔软性。内增塑系自增塑作用，由于无外加增塑剂挥发逸失的影响，故有较好的耐久性，但仅在温度范围比较窄时产生，且需在聚合物制造过程中进行，因此受到很大限制，一般少有采用。

外增塑是将低分子量的化合物或聚合物，在一定条件下，添加到需要增塑的聚合物中，以增加聚合物的塑性。通常是将高沸点难挥发的液体或低熔点的固体，绝大多数都是酯类的有机化合物，在稍加热的情况下，用强制性的机械方法，分散于要增塑的聚合物中，一般它们不与聚合物起化学反应，不成为聚合物链段的一部分，最多在高温时产生溶胀作用，仅与聚合物形成一种“真溶液”。外增塑后的聚合物一般性能比较全面，而且外增塑法比较方便，故常采用。

第三节 增塑机理

关于增塑剂的作用机理，已经争论了近半个世纪，曾有人用润滑、凝胶、自由体积等理论来给予解释。润滑理论认为增塑剂是起界面润滑剂的作用，聚合物能抵抗形变具有刚性，是因聚合物大分子间具有摩擦力（作用力），增塑剂的加入能促进聚合物大分子间或链段间的运动，甚至当大分子

的某些部分缔结成凝胶网状时，增塑剂也能起润滑作用而降低分子间的“摩擦力”，使大分子链能相互滑移。换言之，增塑剂产生了“内部润滑作用”。这个理论能解释增塑剂的加入使聚合物粘度减小，流动性增加，易于成型加工，以及聚合物的性质不会明显改变的原因。但单纯的润滑理论，还不能说明增塑过程的复杂机理，而且还可能与塑料的润滑作用原理相混淆。在此基础上又有人提出了凝胶理论。

凝胶理论认为聚合物（主要指无定形聚合物）的增塑过程是使组成聚合物的大分子力图分开，而大分子之间的吸引力又尽量使其重新聚集在一起的过程，这样“时开时集”构成一种动平衡。在一定温度和浓度下，聚合物大分子间的“时开时集”，造成分子间存在若干物理“连接点”，这些“连接点”在聚合物中不是固定的，而是彼此不断接触“连接”，又不断分开。增塑剂的作用是有选择性在这些“连接点”处使聚合物溶剂化，折散或隔断物理“连接点”，并把大分子链聚拢在一起的作用中心遮蔽起来，导致大分子间的分开，这一理论更适用于增塑剂用量大的极性聚合物的增塑。而对非极性聚合物的增塑，由于大分子间的作用力较小，认为增塑剂的加入，只不过是减少了聚合物大分子缠结点（连接点）的数目而已。

自由体积的理论，则认为增塑剂加入后会增加聚合物的自由体积。而所有聚合物在 T_g 时的自由体积是一定的，然而，由于增塑剂的加入，使大分子间距离增大，体系的自由体积增加，聚合物的粘度和 T_g 下降，塑性加大。显然增塑的效果与加入增塑剂的体积成正比。但它不能解释许多聚合物在增塑剂含量低时所发生的反增塑现象等。

上述三种理论虽各在一定范围内解释了增塑原理，但迄