

高等学校教学参考书

高分子材料用 有机助剂

华南工学院 桂一枝 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

高 分 子 材 料 用
有 机 助 剂

华南工学院 桂一枝 编

5002/07



人民教育出版社

本书是高等工科院校《有机化学》课程的教学参考书之一。

本书简要地介绍了高分子材料用的主要有机助剂,包括基础概念、种类、结构、命名、合成、特性,及其在聚合物中的作用。全书分增塑剂,抗氧剂,热稳定剂,光稳定剂,交联剂,硫化促进剂、活性剂和防焦剂,阻燃剂,抗静电剂,以及其他有机助剂等九章。本书可供高等工科院校化工系有关专业师生阅读参考,也可供从事高分子化学和高分子材料加工的科技人员参考。

高等学校教学参考书

高分子材料用

有机助剂

华南工学院 桂一枝 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

外文印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 6 字数 130,000

1981年11月第1版 1983年6月第1次印刷

印数 00,001—7,700

书号 13012·0693

定价 0.63 元

绪 言

近几十年来,由于工农业生产和国民经济的需要,塑料、橡胶、合成纤维……等高分子材料获得迅速的发展,并已成为国民经济各部门、国防建设和人民生活,以至现代科学技术不可缺少的材料。在这些材料的生产和加工过程中,通常需要添加一些化学药品,这些化学药品,一般称为“助剂”。对高分子材料来说,助剂是重要的组成部分。它的作用是多种多样的。有些助剂可以使高分子材料保持高聚物所特有的优良性能,防止或延缓材料及其制品在加工、贮存和使用过程中,老化变质。有些助剂可以提高高分子材料及其制品的机械强度以及某些物理性能。有些助剂可以赋予高分子材料及其制品以某种特殊性能,从而扩大其使用范围。有些助剂可以促进高聚物的生产,或控制高聚物的性能与质量。有些助剂可以改善高分子材料的加工性能和条件。总之,对高分子材料来说,助剂的作用是极其重要的。没有助剂,要想发展高分子材料,是不可想象的。

随着石油化工和高分子材料的迅速发展,材料品种和产量的迅速增加,以及加工技术的发展和用途的扩大,与之相适应,助剂的品种越来越多,产量越来越大,对助剂的生产、结构和性能的关系,以及它们应用的范围和方法等等的研究,也越来越感到迫切需要。

在高分子材料工业中使用的助剂,通常按其使用范围,分为合成用助剂和加工用助剂两大类。属于前者,如催化剂、引发剂、聚合调节剂、阻聚剂等;属于后者,如增塑剂、抗氧剂、交联剂等。如

果按化学成分来说,又可分为无机助剂和有机助剂两大类。本书只限于高分子材料加工用的有机助剂。

有关有机助剂的分子设计、合成以至应用,与有机化学有极其密切的关系,它是有机化学应用的一个重要方面。因此,1977年11月高等学校工科化学类教材编写会议有机化学组决定编写这样一本小型参考书,作为教学参考书籍之一。

本书主要运用有机化学基本原理和反应,简要地阐述高分子材料用的主要有机助剂。包括它们的基础概念、种类、结构、命名、合成、特性,及其在聚合物中的作用。由于助剂的品种繁多,内容复杂,同时不可避免地还要牵涉到高分子材料及其加工工艺的一些问题,编者因水平所限,对内容的处理,理论的阐述,以及其他方面,可能存在缺点和错误,希望读者提出宝贵意见,批评指正。

本书可供高等工科院校化工系有关师生阅读参考,也可供从事高分子化学,以及高分子材料加工的科技人员参考。

本书承山东化工学院李长泰、朱凤珍、陶英丕同志全面地审阅,华南工学院王孟钟教授审阅了部分章节,他们都提出了很多宝贵意见。书中各章内容分别由华南工学院覃裕桂、刘芸菊、李才斌等同志,进行了校阅。谨此一并致谢。

编 者

1980年11月于广州

目 录

第一章 增塑剂	1
§ 1-1 增塑剂的定义和性能要求.....	1
§ 1-2 增塑机理	2
§ 1-3 增塑剂的结构与增塑性能的关系	3
§ 1-4 增塑剂的分类和原料来源	5
§ 1-5 增塑剂的种类、合成和特性.....	9
第二章 抗氧剂	30
§ 2-1 抗氧剂的种类、合成和特性.....	31
§ 2-2 高分子的氧化与抗氧化主要机理.....	50
第三章 热稳定剂	59
§ 3-1 热稳定剂的种类、合成和特性.....	59
§ 3-2 热稳定剂的作用机理.....	66
第四章 光稳定剂	72
§ 4-1 高分子材料的光氧老化.....	72
§ 4-2 光稳定剂的种类、合成、特性及其作用.....	76
第五章 交联剂	94
§ 5-1 交联剂的种类、合成和特性.....	94
§ 5-2 交联剂作用机理	106
第六章 硫化促进剂、活性剂和防焦剂	115
§ 6-1 硫化促进剂的种类、合成和特性.....	115
§ 6-2 活性剂和防焦剂.....	129
§ 6-3 促进剂的作用机理概念	132
第七章 阻燃剂	136
§ 7-1 阻燃剂的种类、合成和特性.....	136
§ 7-2 阻燃机理概念.....	143
第八章 抗静电剂	145

§ 8-1 抗静电剂的基础概念与作用机理.....	145
§ 8-2 抗静电剂的种类、合成和应用.....	147
第九章 其他有机助剂	161
§ 9-1 发泡剂	161
§ 9-2 着色剂	168
§ 9-3 润滑剂	174
§ 9-4 偶联剂.....	179
§ 9-5 防霉、防蚁剂.....	181
主要参考资料.....	186

第一章 增 塑 剂

§ 1-1 增塑剂的定义和性能要求

凡能使高分子化合物或高分子材料增加塑性^[註1]的物质,称为增塑剂。它们通常是沸点高、较难挥发的液体,或低熔点的固体。增塑剂的应用,是从硝酸纤维素开始的,现已在许多高分子中广泛应用,特别是在聚氯乙烯中应用尤为广泛。平均每 100 份聚氯乙烯树脂,约添加增塑剂 50 份左右。

在所有有机助剂中,增塑剂的产量和消耗量都占第一位。据估计,单只几个主要资本主义国家(美国、日本和西欧)的增塑剂年产量,1976年在 160 万吨以上,并且逐年增长,而用于聚氯乙烯的增塑剂,又占增塑剂总产量的 80%以上。国外已经研究和生产的增塑剂,估计有 600 种以上。但目前作为商品生产的品种,不过 200 种左右。我国已经研制和生产的增塑剂,据不完全统计,也已有 70 多种。

在分子化合物或分子材料中,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,以及弹性、粘着性等特性,从而改善制品的性能。

(2) 高聚物的熔融温度或熔融粘度降低,使之易于加工成型。较好的增塑剂,应具有如下的性能要求:

(1) 与高聚物(如树脂、橡胶等)的相容性好。

(2) 增塑效果大。

(3) 耐热、耐光性能好。

- (4) 耐寒性好。
- (5) 耐候性好^[注2]。
- (6) 迁移性小^[注3]。
- (7) 挥发性小。
- (8) 耐水、耐油、耐溶剂^[注4]。
- (9) 耐燃性好^[注5]。
- (10) 耐菌性好。
- (11) 绝缘性能好。
- (12) 无色、无味、无臭、无毒。
- (13) 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。因此在大多数情况下,是把两种或两种以上增塑剂混合使用。

§ 1-2 增 塑 机 理

关于增塑机理的研究,已有不少文献资料报导。直到目前为止,一般都认为:高分子材料的塑化,是由于材料中高聚物大分子链间聚集作用的削弱而造成的。高聚物的大分子链,由于互相吸引的作用,使得它们强烈地聚集在一起。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,则除色散力外,还有偶极引力。由于这些引力的存在,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,而难于变形。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。

例如,在聚氯乙烯分子中,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,分子链间相互的吸引力减弱,距离增大,这时增塑剂分

子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，而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，从而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机械性能的改变。例如：降低高聚物分子链间的聚集力、刚度，使其增加柔软性、可塑性，以及降低高聚物的熔融粘度与流动温度。这样，就可起到调节性能和易于加工的作用。这样的作用可以简单图示如下：

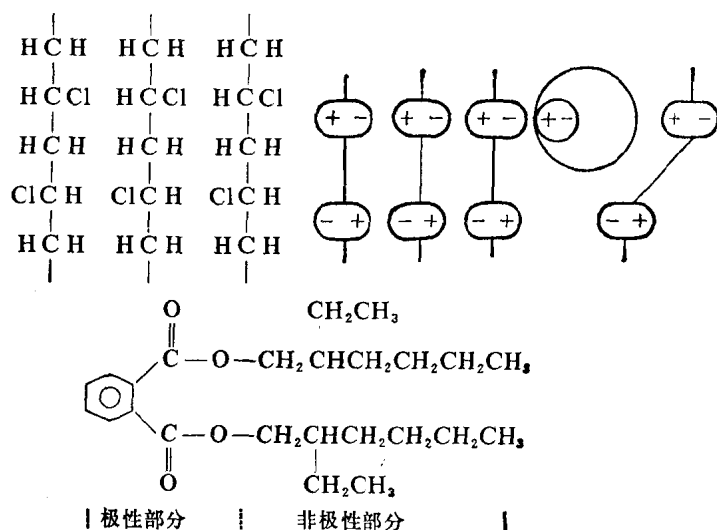


图 1-1 增塑机理示意图

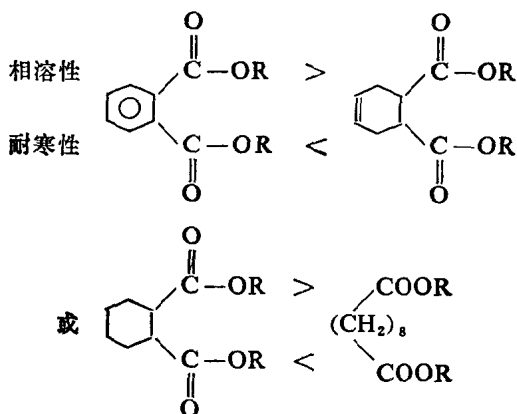
§ 1-3 增塑剂的结构与增塑性能的关系

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($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR}$)、氯原子(—Cl)、环氧基($\text{—}\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—}\underset{|}{\text{CH}}\text{—}$)等。含有不同极性基团的化合物具有不同的

特点。如邻苯二甲酸酯的相溶性、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同样有很大的影响。

以酯类增塑剂为例,含有芳环结构的酯相溶性比脂肪族酯好,但耐寒性则比脂肪族酯差,而脂环族酯类则居二者之间。



例如:邻苯二甲酸二辛酯相溶性比癸二酸二辛酯好,但耐寒性则前者比后者差,而四氢化邻苯二甲酸二辛酯的相溶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,但碳原子数超过12以上时,则相溶性、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,随着烷基支链的增加,耐寒性就变差,塑化效果也下降。具有 $RR'R''CH$ 碳链结构的增塑剂,耐热、耐氧化性差,但具有 $RR'R''R'''C$ 碳链结构的增塑剂,则对热、氧都稳定。

酯基 $A-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OB$ 与 $B-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OA$ 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,相溶性、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。

§ 1-4 增塑剂的分类和原料来源

增塑剂的分类,按不同的标准有不同的分类方法。通常按相溶性可分为两类:

1. 主增塑剂 与高聚物的相溶性大,可以加入大量(在聚氯乙烯中通常可以加入 50 份以上,也不会渗出),可以单独使用。

2. 辅助增塑剂 与被塑化的高聚物相溶性较差,加入量超出一定的份数,就会渗出,不能单独使用。

按增塑剂的特性和使用效果又可分为:耐寒增塑剂、耐热增塑剂、耐燃增塑剂、无毒增塑剂等等。

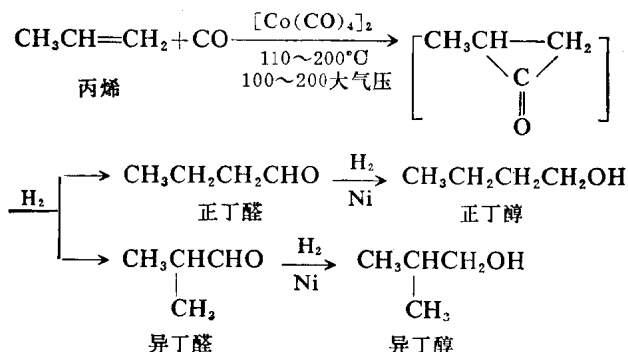
按化学结构,增塑剂又可分为邻苯二甲酸酯、脂肪族二羧酸酯、磷酸酯、环氧化物等。

增塑剂的发展是与聚氯乙烯的发展相适应的,基本上有一定的比例关系。当前增塑剂的发展趋势是充分利用新的原料资源,

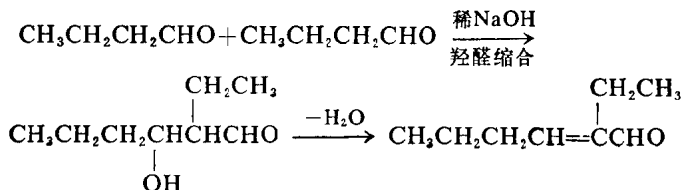
特别是石油化工资源。在品种方面,是发展特殊性能的新品种。

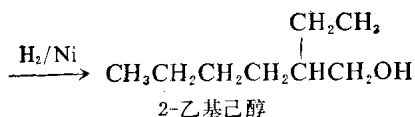
由于石油化工的发展,其一是芳构化技术提供了大量的二甲苯和多甲苯,它们氧化后,可以制成苯二甲酸、苯多甲酸和它们的酸酐,特别是邻苯二甲酸酐,它使邻苯二甲酸酐的原料由萘扩大到二甲苯,从而促进了邻苯二甲酸酯类增塑剂的发展。由于苯多甲酸及其酸酐的提供,又为增塑剂的新品种开辟了原料来源。如偏苯三甲酸酯越来越受到重视,有偏苯三甲酸酐作为原料是其主要原因之一。

其二是不少新的合成技术提供了许多中级和高级的一元醇的来源,这里贡献最大的首先是羰基合成法。利用羰基合成法,可以使丰富的石油化工产品如丙烯、异丁烯等,转变成许多中级和高级的一元醇。例如:以丙烯为原料,利用羰基合成法,可以先制得正丁醛和异丁醛,它们进一步可以合成正丁醇和异丁醇。

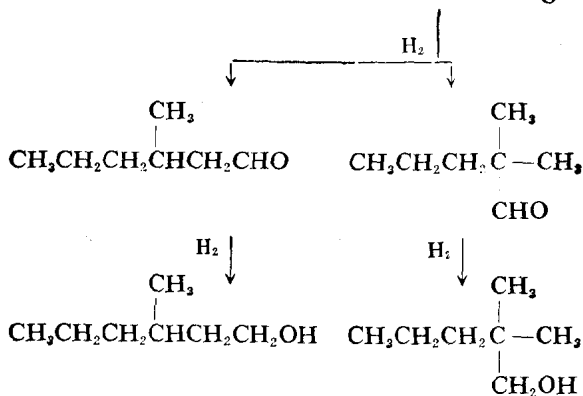
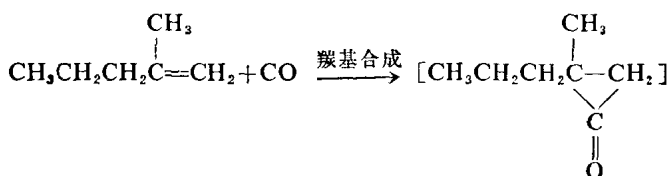
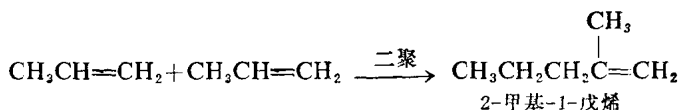


正丁醛经羟醛缩合反应,脱水、加氢,就得到 2-乙基己醇,也就是工业中在习惯上所称的“辛醇”。





如果将丙烯先进行二聚,则可得到 2-甲基-1-戊烯,然后再经羰基合成、加氢,就可得到 3-甲基己醇和 2, 2-二甲基戊醇。



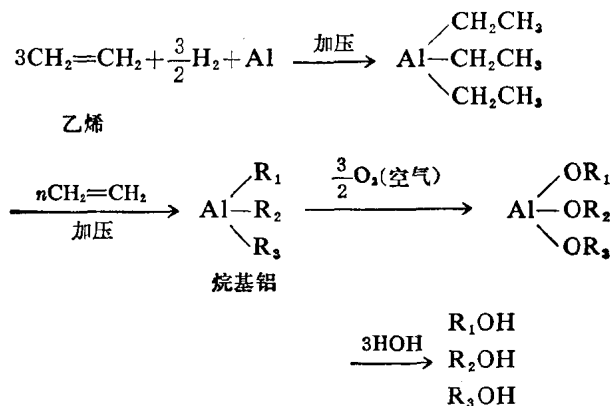
3-甲基己醇和 2, 2-二甲基戊醇的混合物可以直接用来作为合成增塑剂的原料,这就是一般所称的“庚醇”。

与此类似,丙烯三聚,再经羰基合成、加氢,就得到“癸醇”(也叫异癸醇)。四聚,再经羰基合成、加氢,就得到“十三醇”。而异丁烯二聚,再经羰基合成、加氢,则得到“壬醇”。

从以上的反应可以看出,以丙烯、异丁烯为原料,经羰基合成法制得的醇,都是伯醇,但除正丁醇以外,都是带有支链的。

羧基合成法近来还有新的发展, 由于催化剂的改进, 反应压力可以大大降低, 这样, 就可以更方便地为增塑剂工业准备大量的中、高级一元醇。

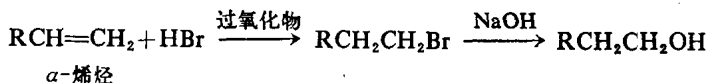
除羧基合成法外, 还有烷基铝法。它是用纯铝、乙烯和 H_2 反应, 先制得烷基铝, 然后经空气氧化, 再水解, 就可得到高级一元醇。



这个方法制得的主要是混合的直链高级一元醇。控制一定的反应条件, 可以控制醇的分子链的长度。

除乙烯、丙烯、异丁烯外, 石蜡裂解得到双键在链端的所谓“ α -烯烃”, 也可作为合成中、高级一元醇的原料。例如, 用 $C_6 \sim C_8$ 或 $C_5 \sim C_9$ 的 α -烯烃混合物作为原料, 经羧基合成, 得到一种准直链醇, 在国外叫做 Alphanol 79 或 Alfol 610, 其直链率一般在 60~70% 之间。所谓“准”直链醇, 就是除直链醇外, 还含有一部分支链醇的意思。

α -烯烃还可与 HBr 加成, 再在碱溶液中水解, 可以制得中级或高级的一元醇。



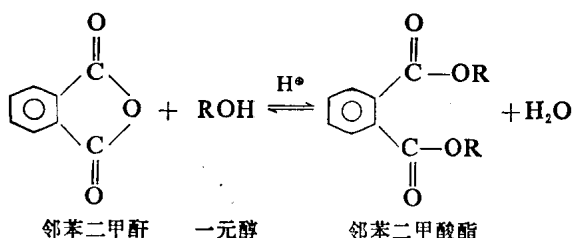
由于 α -烯烃与 HBr 的加成反应是在过氧化物的存在下进行的, 所

以 溴原子加在链的一端, 它水解的结果, 得到的是伯醇。

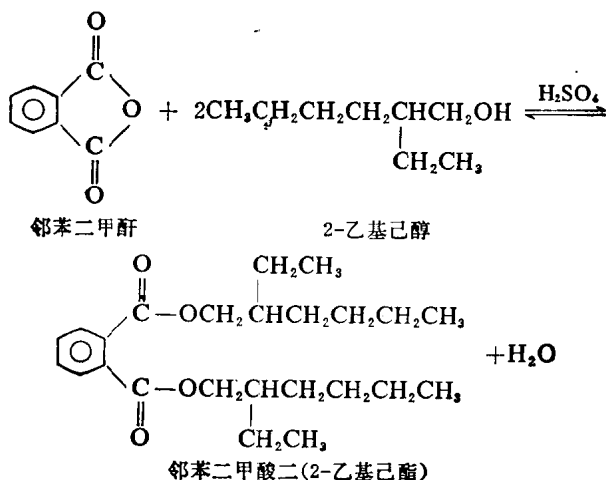
§ 1-5 增塑剂的种类、合成和特性

一、邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯一般是由邻苯二甲酐与一元醇直接酯化而成的。



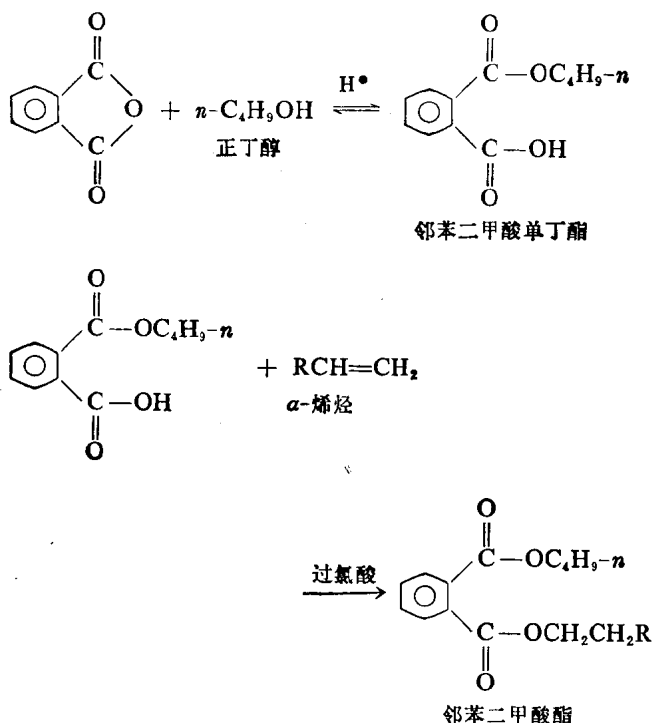
采用不同的一元醇, 就可以制得各种不同的邻苯二甲酸酯。例如: 将邻苯二甲酐与 2-乙基己醇, 按 1:2.4 的分子比, 在 0.3% 的浓 H_2SO_4 催化作用下, 于 150°C 左右进行酯化, 就可制得邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)。即是工业上所称的邻苯二甲酸二辛酯, 商品名 DOP。



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、对甲基苯磺酸、磷酸等,但酸性催化剂比较容易引起副反应,致使所制得的增塑剂着色,所以近来有人研究使用非酸性催化剂,如氧化铝、氢氧化铝等进行酯化,据说效果很好。

反应温度一般是在 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$,可以在常压进行,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 -烯烃与邻苯二甲酐反应,目前一般是用醇与邻苯二甲酐作用,先制成单酯,然后在过氯酸的存在下,将单酯与 α -烯烃进行反应,可以制得邻苯二甲酸酯。例如:



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。