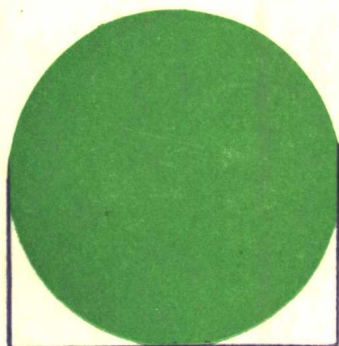


聚合物增塑原理 及工艺

• [苏] П. В. 科兹洛夫 •

• С. П. 巴勃科夫 •

• 张留城 译 •



轻工业出版社

聚合物增塑原理及工艺

〔苏〕 П. В. 科兹洛夫 著
С. П. 巴勒科夫

张留城 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书系统地阐述了聚合物增塑的基本原理、基本类型和基本规律，并述及了有关的工艺问题。

本书注意理论联系实际，既适合从事聚合物制品生产和研究的工程技术人员参考，又可供大专院校有关专业师生阅读。

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

П. В. КОЗЛОВ, С. П. ПАПКОВ

МОСКВА, 《ХИМИЯ》, 1982

聚合物增塑原理及工艺

〔苏〕 П. В. 科兹洛夫 著

С. П. 巴勃科夫

张留城 译

轻工业出版社出版

(北京安外黄寺大街甲3号)

北京轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张：8 1/2 字数：173千字

1990年12月 第一版第一次印刷

印数：1—2,500 定价：6.80元

ISBN7-5079-0611-7/TQ·022

译 者 的 话

本书系统而详细地论述了聚合物增塑的基本机理和规律，同时注意理论联系实际，对主要的增塑聚合物材料如聚氯乙烯、纤维素酯等也进行了详细阐述。此外还讨论了有关的增塑工艺问题。本书是聚合物增塑理论方面的第一部专著，论述清晰，例证丰富。

本书可供从事聚合物制品生产和研究的工程技术人员以及大专院校有关专业的师生参考。

专业词汇的翻译尽量参照国内出版的有关词典，采用通用译名。原文中所采用的某些符号、缩写大都改为符合我国科学工作者习惯的符号及缩写，如原文中玻璃化温度用 T_g 表示，译文中改为 T_g 等。

本书第八章由夏巨敏和刘毓弟译出。第六章及第七章由刘毓弟译出，其余由张留城译出。全书由张留城整理定稿。本书承蒙史观一校对，在此致谢。

由于译者水平所限，译文的缺点和错误在所难免，敬请读者批评斧正。

译 者

前 言

增塑是使聚合物适应其加工和使用条件的最常用的改性方法之一。对各种增塑方法，其增塑机理以及增塑剂的添加方法、把增塑聚合物加工成制品的工艺过程的基本原理等都需要进行详细研究。关于聚合物的增塑，尚无可以解释一切增塑现象的单一增塑机理，自然，也就不存在用于增塑剂选择及评价其增塑作用的普适标准。这种情况使得聚合物增塑问题的研究复杂化了。

虽然聚合物增塑的实践已有逾百年的历史，但对其理论基础的广泛研究只不过是近十几年来事情。近十几年来已经确立了聚合物结构与性能的精确概念，特别是关于聚合物与低分子物相互作用的严格概念的建立，为增塑理论的研究奠定了基础。

正是由于这种情况，在已发表的文献中，涉及增塑理论研究的工作是很少的。增塑方面的文献主要是实验事实的罗列、增塑的初步分类或有关具体增塑体系的详细讨论。这种情况使得编著一本有关聚合物增塑的基本理论，特别是以高分子化学现代概念的角度来讨论增塑物理-化学过程的专著显得很有必要。

作者力图通过分析与增塑过程直接或间接有关的文献资料以及作者本人的工作来阐明并统一有关增塑机理的基本概念。

在此领域中，苏联学者作出了重要的贡献。为说明这一点，可举出如下的事实：在1980年举行的有关聚合物增塑的

学术会议上，发表了 250 篇一般理论及实践方面的论文。在编著本书时，作者参考了其中最重要的论文。

序论、第一至四、六、八章及结束语由 С. П. Папков 执笔，第五及第七章由 П. В. Козлов 和 С. П. Папков 合写。

实际上，本书是聚合物增塑理论的第一部专著，缺点与不足之处在所难免。著者深望读者批评指正。

П. В. Козлов

С. П. Папков

目 录

绪论	1
第一章 聚合物增塑的基本原理	6
1.1 聚合物增塑的一般宗旨和特殊要求	6
1.2 聚合物增塑方法的分类	8
1.3 聚合物体系的形变性能	12
1.4 聚合物材料的使用条件	21
1.5 研究增塑聚合物形变性能的方法	31
参考文献	36
第二章 非晶态聚合物的分子增塑	38
2.1 非晶态聚合物的增塑机理	38
2.2 非晶态聚合物-增塑剂体系的相平衡	43
2.3 增塑非晶聚合物使用温度范围与松弛转变温度 之间的关系	57
2.4 非晶聚合物-增塑剂体系的粘性	60
参考文献	63
第三章 结晶聚合物及化学交联聚合物的分子增塑	66
3.1 增塑时结晶聚合物及化学交联聚合物形变性能 的变化	66
3.2 结晶聚合物-增塑剂体系的相平衡	70
3.3 化学交联聚合物(弹性体)的增塑	75
3.4 低结晶度聚合物的增塑	79
3.5 高结晶度聚合物的增塑	92
3.6 以部分改变大分子化学结构的方法调节聚合物	

的性能(“内增塑作用”)	104
2.7 与聚合物“暂时增塑”有关的过程	107
参考文献	108
第四章 增塑剂增塑效率的评价	112
4.1 引言	112
4.2 评价增塑剂与聚合物混溶性的原则	113
4.3 增塑效率的评判标准	117
4.4 增塑剂的增塑效率与其化学结构之间的关系	130
参考文献	133
第五章 聚合物的“反增塑”现象	135
5.1 引言	135
5.2 “反增塑”理论	139
5.3 “反增塑”效应的特殊表现	158
参考文献	162
第六章 增塑聚合物性能随时间的变化	165
6.1 由增塑体系的不平衡状态引起的性能随时间的变化	165
6.2 由于与聚合物的有限混溶而引起的增塑剂析出	166
6.3 增塑体系中内应力的松弛	167
6.4 增塑聚合物的结晶过程	169
6.5 在外力场作用下性能的变化	174
6.6 引起老化的增塑剂挥发	176
参考文献	178
第七章 聚合物的结构增塑作用	180
7.1 引言	180
7.2 聚合物的超分子结构	182

7.3 超分子结构的有效尺寸与结构增塑剂用量的关系	188
7.4 聚合物结构增塑的实例	190
7.5 加入少量非混溶性物质时聚合物熔体性能的变化	203
7.6 聚合物增塑时非均相体系的形成	206
参考文献	213
第八章 聚合物增塑的工艺问题	219
8.1 引言	219
8.2 增塑剂的选择	220
8.3 聚合物中添加增塑剂的工艺特性	225
8.4 增塑聚合物制品成型后的松弛过程	232
参考文献	237
结束语	239

绪 论

塑料的世界总产量，70年代初期约为35兆吨，而80年代初期预计产量接近100兆吨，仅此一点即足以说明聚合物材料工业发展速度之迅猛。更详细的分析表明，所有这些聚合物材料主要是由为数不多的聚合物品种构成。在热塑性塑料中，按重量计，聚乙烯占25%，聚氯乙烯占20%，聚苯乙烯占15%，而其它聚合物的总和尚不及总产量的一半。

同时，由于制品是各式各样的，加工条件和使用条件各不相同，这就对聚合物材料的性能提出了各种不同的要求。但是，聚合物的基本品种有限，满足不了这种要求。这个问题有两种解决的途径。第一种途径是加强研制具有所需性能的新型聚合物。但由于制备新的聚合物就必须生产新的单体、寻找新的原料，所以这种途径有很大的困难，只适用于生产产量不大的特别塑料。

解决问题的第二种途径是对现有主要聚合物品种进行改性。改性的方法包括用易得的单体进行共聚，制得无规共聚物或嵌段共聚物；在一种聚合物的主链上接枝另一聚合物链；聚合物的相似转化；聚合物的共混、填充和增强等。

在聚合物的各种改性方法中，增塑占有特别重要的地位。增塑过程最为古老，但至今仍保持其特别重要的作用。

聚合物增塑广泛用于赋予聚合物一定的物理性质，使其适于制品的成型和使用条件。因此有必要详细研究增塑过程，特别是增塑的理论基础。如前言中已经指出的那样，本书的宗旨即在于此。

如同惯常的情况一样，增塑理论基础的研究取决于其技术的发展。问题的复杂性在于，增塑的一般概念涉及到各种不同的过程和机理，为了更充分、更有效地发展聚合物的这一改性方法，就必须进行分类并分别研究各种不同的增塑过程和各种不同现象的机理。

对术语作一些评注是适宜的。根据最简单的表面概念，增塑是赋予聚合物材料以塑性的过程。对这种概念加以分析之后立即可以发现它亦有在讨论“塑料”这一术语时所出现的同样问题。严格而言，塑性表示不可逆形变的能力。聚合物增塑时，未必仅仅是为了在一定程度上提高其加工成型时的不可逆形变能力。相反，在大多数情况下，增塑的目的是使聚合物材料更易于产生可逆形变，防止制品在实际使用条件下发生形变时的脆性破裂。

再者，即使增塑的目的是提高聚合物材料的塑性以利于聚合物制品的成型，但最终制品仍应具有可逆形变的性质。为此，在添加增塑剂的同时将聚合物加热，使之发生不可逆形变，加工成型之后再冷却之，使之处于仅能（或主要是）发生可逆形变的状态（在这种力学响应的范围内可使制品适于使用条件的要求）。有时采用先加入增塑剂以改善聚合物的加工性能，成型后再将增塑剂分离出来（暂时增塑）的方法以达到上述目的。

加入增塑剂常常可同时满足两方面的要求：使聚合物易于加工（使高温下有塑性）和改善制品中聚合物材料的可逆形变能力。

我们保留“增塑”这一传统术语，但想使它的涵义更确切一些。首先，这一术语具有既表示工艺过程又表示物理现象这两个作用。作为工艺过程，增塑是这样的一些聚合物形变

性能的改性方法的总称：使聚合物适于加工参数的要求并使制品适于使用条件。作为物理现象，增塑主要是指加入在分子水平上或超分子水平上改变体系结构的物质从而提高聚合物体系的柔软性。

在详细研究增塑的物理-化学原理时以及在讨论某些类似的聚合物改性方法时，将给“增塑”以更确切的概念。这些改性方法可相对地包括在“增塑”的概念之中（特别是局部改变聚合物化学组成的所谓“内增塑”以及为提高抗冲击强度而建立非均相结构的改性方法）。

对术语“增塑剂”也需作确切规定。能改变聚合物结构及相应性质的低分子物、低聚物及聚合物称为增塑剂。鉴于在科技文献中已习用了“增塑剂”这一术语，我们就使用它，尽管象“增塑”这一术语一样，“增塑剂”也是非单义性的。其实，也采用了别的术语，如添加的目的是降低聚合物的流动温度，则这种增塑剂有时亦可称为软化剂。当加入增塑剂是为了提高聚合物体系的弹性，使其由玻璃态转变到高弹态时，却很少称它为“增弹剂”。对于加入之后可提高橡皮耐寒性的物质，有时亦称为“耐寒剂”。在所有这些情况下，采用“增塑剂”这个一般术语都是合适的。尤其是，这些添加剂的作用机理在很多方面是相似的，其中也包括自然增塑的情况（例如某些聚合物从空气中吸湿的情况）。

上面已经指出，“增塑”这一术语既可理解为加入增塑物质使聚合物性能改变的现象，亦可理解为制备增塑聚合物材料的工艺过程。如果说在增塑工艺方面已积累了很多有关增塑剂的加入方法、加入增塑剂的直接结果以及增塑剂的制备和使用工艺的文献资料，那么，增塑作为改善聚合物性能的现象，对增塑理论和各种增塑过程作用机理的研究，在很长

方面还是空白。

上面还曾提到，远在聚合物性能和结构的一般概念深入发展之前就已经采用了聚合物增塑的方法。聚合物化学与物理理论基础的奠定主要始于本世纪30年代，而制备增塑聚合物的历史可追溯到上世纪60年代，即开始采用硝酸纤维素制作涂料（以蓖麻油作增塑剂）和赛璐珞（以樟脑为增塑剂）的时候。在本世纪初出现更有效的增塑剂——磷酸三苯酯型及磷酸三甲酚酯型的增塑剂之后，硝酸纤维素更广泛地用于制备各种不同的制品。从第一次世界大战时就已经开始了增塑醋酸纤维素的加工，最先是浸渍机翼，后来用于制备清漆和日常用品。在合成聚合物，特别是聚氯乙烯出现之后（本世纪30年代），增塑材料的应用获得了特别迅速的发展。聚氯乙烯的生产规模非常大。大部分聚氯乙烯是增塑之后使用的。

即使聚氯乙烯及以聚氯乙烯为基材的增塑材料，也出现在聚合物化学及物理学达到现代水平并充分研究聚合物的基本特性（其中包括对外场响应的松弛特点）之前。所以，聚合物增塑理论落后于增塑的实践是很自然的事。从现代聚合物物理化学的观点出发分析研究，从增塑实践中所积累的丰富实验资料，无疑可激发增塑工艺的进一步完善。研究聚合物增塑问题的目的即在于此。这种情况，在一定程度上决定了这本有关增塑物理-化学基础的专著的内容安排。

首先，在讨论聚合物体系力学性能（主要是形变特性）的同时，对增塑方法进行分类并确切地定义这种改性方法。然后依次论述各种增塑机理。各种增塑机理将分章讨论。就机理而论有：在分子水平上的增塑作用，它包括以部分改变聚合物化学组成的方法进行的增塑作用；在超分子水平上的

增塑作用。这是指，聚合物力学性能的改变是由于聚合物与增塑剂在超分子水平上相互作用的结果，而聚合物的亚微观结构并不受破坏，这包括由于形成微多相结构（多相体系）而导致聚合物体系力学性能的变化。

在个别章节中还要从增塑基本规律的角度分析聚合物增塑的某些工艺问题，并对增塑剂的选择原则给予一定的注意。

在本书的结束语部分讨论了将加入增塑剂的改性方法与直接合成一定力学性能聚合物的方法结合起来，制备一定性能聚合物材料的发展前景。这里指出了增塑的相应优点，证明了进一步发展增塑方法在理论和实践上的必要性。

本书叙述的方式是先一般后个别，所以难免前后有些重复。但是鉴于要同时阐明各种不同的增塑机理并统一这种聚合物改性的复杂方法，这种叙述方法是最为合理的。

有关聚合物力学（形变）性能、聚合物与增塑剂的混溶性、增塑剂的结构特性等一系列问题的叙述尽量从简，因为在聚合物化学、物理学教科书以及有关专著中已详细记叙，仅对某些与增塑直接有关的部分才给以扼要叙述。有关聚合物增塑工艺方面文献的引用也减至最低限度，因为这些实际问题的深入讨论可见于有关的专著，本书只在讨论某些问题需要时才引用一些主要文献。

第一章 聚合物增塑的基本原理

1.1 聚合物增塑的一般宗旨和特殊要求

如绪论中所述, 增塑作用的基本宗旨是聚合物材料的改性, 改进聚合物的加工性能, 提高其制品的使用性能。首先是增加在高温加工时的塑性形变, 并且要提高冷却了的材料的塑性形变以防止在静力场或动力场作用下的脆性破裂。

在后面关于聚合物形变性质的讨论中可以知道, 材料最常见的受力情况是弯曲。弯曲的结果产生应力, 在制品的表层部分表现得最为明显。当应力超过一定限度时, 材料就会脆性破裂, 或者在一般的条件下产生不可逆形变 (主要是由于受迫高弹性), 这主要取决于材料的力学特性 (特别是弹性模量)。

为防止材料的脆性破裂或不可逆形变, 必须减小弹性模量即降低弯曲时产生的应力, 这可用加入增塑剂或局部地改变初始聚合物化学组成 (内增塑) 的方法来实现。在很多情况下特意制备非均相结构的聚合物。在这种结构中, 由于应力的重新分布从而防止了材料的脆性破裂, 特别是在冲击负荷下的脆性破裂。

自然, 增塑的方法以及弹性提高的程度与初始聚合物的具体情况和制品的使用条件 (制品使用的温度区间、外力作用的特点) 有关。各种增塑方法和增塑剂的作用机理稍后将作详细讨论, 这里着重指出的是, 以提高聚合物弹性为目的的各种增塑方法的基本原则是减小有效弹性模量从而降低在机械作用下所产生的应力。

聚合物增塑的另一目的是降低流动（塑性变形）温度。一般而言，刚性大即柔性小的聚合物软化温度和流动温度高，这是由于其大分子链刚性大和分子间相互作用能大的缘故。这类聚合物以加热的方法进行成型加工时，其软化温度可能高于热分解温度。加入增塑剂时使各种转变温度都下降，其中就包括流动（软化）温度。

对于某些聚合物，降低弹性模量以防止脆性破坏和降低流动温度以防止成型时明显的热降解这两个目的可以同时达到。但是，在某些情况下，主要是改进聚合物的加工性能，而要求成品保持原来聚合物的力学特性，这就需要在制品成型之后以某种方法除去加入的增塑剂。突出的例子是由聚合物溶液成膜和纺丝。这时，流动温度降至室温，即室温下体系为粘稠液体（溶液），成型后以蒸发或洗涤的方法除去增塑剂（溶剂），这是聚合物增塑的一种极端情况。如果是涉及聚合物增塑本身而不涉及溶液法加工，那么，用由氯化锌浓溶液增塑的纤维素加工成制品如纤维板的情况可作为一个例子。成型成制品之后，用水洗去氯化锌。

应当指出，除了人为地加入增塑剂之外，在实际上还会碰到聚合物材料的自然增塑问题。例如，对于大分子链上含有羟基（纤维素、聚乙烯醇）或酰胺基（蛋白质、合成聚酰胺）这类能从空气中吸潮基团的聚合物，自然增塑是具有特征性的。自然吸湿的结果可提高这类聚合物的柔性，在使用中必须考虑到这一点。当直接在水中或水溶液中浸泡时，这类聚合物材料性能的变化特别明显，因此有时必须对其制品进行额外的加工处理以降低在水中的溶胀作用。

有关聚合物增塑现象的范围很广，所以增塑的问题在聚合物加工的化学与工艺方面占有重要地位。聚合物材料的增

塑有各种不同的方法、类型和机理，因此有必要简要讨论一下增塑的分类问题。

1.2 聚合物增塑方法的分类

如上所述，为提高聚合物的柔性可用添加增塑剂的方法进行改性，但并不存在单一的改性机理。关于增塑改性，至少可分成两种基本方法。一是分子增塑，其机理是在分子的水平上改变体系的性质；二是结构增塑，聚合物力学性能的变化是由于在超分子结构的水平上增塑剂与聚合物相互作用的结果。在本书的有关章节中将详细讨论这些不同的增塑方法，下面仅只从分类的角度简要介绍一下聚合物材料的增塑方法。

所谓分子增塑作用是指加入与聚合物达到分子水平混溶的添加物（主要是低分子物）来改变聚合物的力学性能。这类增塑剂增塑作用的基本原理是，由于增塑剂分子与聚合物之间的相互作用削弱了大分子之间的相互作用力。这就有利于在外力场作用下大分子链节之间的相互重排（内旋转），从而提高了聚合物的柔性。自然，这种改性作用的效果与很多因素有关，首先是与大分子之间以及大分子和增塑剂之间的相互作用能有关，即首先是与体系中各组分的化学结构有关。虽然有关大分子链上和增塑剂分子上活性基团的特性尚无严格的规律，然而一般而言，大分子链链节上以及增塑剂分子上极性基团与非极性基团相互作用的差别是一个关键。这种差别表现在聚合物力学性能改变的程度与增塑剂用量的关系上。关于这个问题以后要详细讨论。

影响性能的重要因素并不限于对聚合物-聚合物相互作用的直接削弱效应，组分的体积比也是一个重要因素，对聚合物的这种简单“稀释”作用增加了体系的自由体