

0 绪 论

0.1 塑料加工助剂(Plastic and Polymer Additives)

塑料加工助剂,是指在塑料加工中所需要的辅助化学品,用以改善塑料加工工艺和改善塑料制品的某些特性,其用量虽少,作用甚大,已经成为塑料工业的重要组成部分。世界塑料加工助剂工业是与塑料工业同步发展的。塑料助剂品种众多,按其作用可分为:增塑剂、热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、阻燃剂、抗静电剂、加工改性剂、润滑剂、发泡剂、偶联剂、着色剂等十几个大类的 2000 多种化合物。目前,全世界每年总产量已超过 1 000 多万吨。中国塑料助剂总产近 100 万吨/年,助剂生产单位超过 300 家,应市品种 200 余个。塑料加工助剂按其功能可分为两大类,即工艺加工助剂和功能性加工助剂,详见表 0-1。

表 0-1 工艺加工助剂与功能性加工助剂

工艺加工助剂	功能性加工助剂
加工稳定剂—PVC热稳定剂 —抗氧剂	稳定剂—抗氧剂 —光稳定剂 —金属纯化剂 —阻燃剂 —防霉、防雾剂 —防鼠、防蚁剂
加工助剂—润滑剂 —聚合型加工助剂 —相容剂 —脱模剂	改性剂—着色剂 —增塑剂 —填充剂 —发泡剂 —偶联剂 —增透剂 —增白剂 —抗静电剂

几乎所有聚合物加工成型时都需要添加助剂,只是不同聚合物和不同聚合物加工配方对助剂的依赖程度不同而已。聚氯乙烯树脂,对塑料助剂的依赖性特别大,不仅添加的品种多,而且数量也大,尤其是软质聚氯乙烯塑料制品。对聚烯烃来说,抗氧剂、光稳定剂、阻燃剂、填充剂用量较大,工程塑料则须添加润滑剂、增容剂等。

不同助剂在使用中的用量大小相距甚大。如增塑剂,在 PVC 中的用量占配方的 50 份左右,有的制品使用填充可高达 70%,但有的助剂用量很少,如抗氧剂、光稳定剂用量仅为 1%~

2% ,增白剂用量甚至至少至千分之几,但多数助剂在配方中的用量为百分之几。

塑料加工助剂虽然用量较少,但起的作用很大。如对聚氯乙烯不添加稳定剂,就无法进行加工,无法制成各种软质制品;聚丙烯塑料不添加光稳定剂难以在户外获得应用,不添加增透剂,无法制得透明度较高的产品。聚乙烯如不添加交联剂,因其耐温性差,易开裂,无法用于高压电缆料;许多塑料若不添加阻燃剂,无法用于阻燃要求严格的煤矿、家用电器等场合。一般来说,塑料加工助剂的使用,比通过改进聚合物内在质量来改善加工性能和提高塑料制品性能,既经济又方便,具有广阔发展前途。

0.2 橡胶弹性体助剂(Rubber and Elasticity Additives)

20世纪90年代,我国橡胶助剂生产能力超千吨的有60余家,总生产能力达14万吨,占世界总量的13.4%,品种200多个。

现代产业革命离不开高性能橡胶制品,而高性能橡胶制品的获得,除制品结构设计最佳化外,选用高新材料和高性能助剂是决定因素。橡胶制品的高性能包括:高力学性、高耐热性能和高环保性能。橡胶助剂主要品种有:硫化剂、促进剂、防老剂、钴盐粘合剂、新型补强增硬剂和超细粉体。橡胶用超细碳酸钙、高岭土、煤矸石、滑石粉、钛白粉、氧化锌相继出现,细度可达纳米级。这对无机粉体物料的分散性、填充性、补强性和电学性能均有很大提高,有机促进剂TMTD实现超细化,各种蜡粉和树脂也实现了超细化。这对于提高橡胶制品性能,开发新产品提供了物质保证。

以聚合物为载体的复合造粒技术及母料技术都有了很大进展。为了提高橡胶助剂的环保性,现代橡胶助剂必须实现颗粒化或润湿化,以消除有毒物质粉尘的飞扬或液体污染造成的对环境和健康问题的影响。

0.3 纤维织物助剂(Fibre and Textile Additives)

纤维织物加工助剂和染色整理助剂是近年发展较快的热点之一,高档的面料离不开整理,助剂整理改性是中国纺织业提出的一种新的改性方法。在合成纤维成纤加工过程中更是离不开助剂。施用助剂主要目的是缩短工序、节省时间、减少能量消耗、提高产品质量、降低成本、得到特殊的性能和效果。最早的助剂有肥皂、动植物油、淀粉、硫酸化蓖麻油及各种合成洗涤剂。该类助剂的分类有两种。第一种分类为表面活性剂和非表面活性剂。其中表面活性剂包括表面活性剂及含表面活性剂的助剂,如净洗剂、润湿剂、匀染剂、乳化剂、阳离子型柔软剂等。非表面活性剂为化学物质及高分子化合物,如螯合剂、助溶剂、防腐剂、树脂整理剂、阻燃剂等。第二种分类方法是根据助剂的应用分类,按纺织品加工工序分为化纤油剂、浆料、退浆剂、煮练助剂、漂白助剂、丝光助剂、染色助剂、粘合剂、后整理剂等。化纤油剂又可分为不同品种的涤纶油剂、锦纶油剂、腈纶油剂。还可细分为聚合助剂、前纺油剂、后纺油剂等。染色剂可以分为匀染剂、分散剂、固色剂、载体、防泳移剂等。后整理剂又可分为树脂整理剂、防水剂、防油剂、助燃剂、柔软剂等。这种分类方法主题突出,使用方便,被广泛采用。这类品种助剂繁多,但其应用机理是一样的。因此,掌握了一些主要助剂的作用机理,应用其它助剂时则会较快地掌握。

0.4 油墨、粘合剂、涂料用添加剂 (Printing, Adhesive(Binder) Coating Additives)

造纸、印刷、油墨、涂层、整理等产业,足可以代表一个国家科技文化的盛衰,而这些产业所用助剂是衡量科技进步的准绳。

中国春秋时仲由造砚,战国蒙恬造笔、邢氏造墨,东汉蔡伦造纸,五代冯道发明木版印书,北宋毕升发明活字印刷等先于世界的重大发明,堪以自豪。而我国印刷工业水平与世界发达国家相比,除技术、装备有较大的差距外,所使用助剂、添加剂的性能和品种方面也有较大的差距。为提高我国现代印刷工业水平,提高印刷助剂、添加剂的使用性能,应从如下三个方面着手。

1. 提高性能

增稠剂、防流挂剂、防沉淀剂、防浮色剂和防发花剂、流平剂、弹性调整剂、湿润分散剂、消泡剂、防锈剂。

2. 提高漆膜功能

增滑剂和防擦伤剂、催干剂、增光剂、增塑剂、稳定剂、UV 吸收剂、增粘剂、防污剂、防腐剂(抗菌、防霉)。

3. 赋予特殊功能

抗静电剂、导电剂、阻燃剂、电泳涂料改性剂、荧光颜料。

0.5 混凝土外加剂(Concrete Additives)

无机材料加工成制品时也需要很多助剂和添加剂,几乎包括了所有的材料。既有普通的无机助剂,也有常见的有机助剂,还有高性能水泥用的各种高分子乳液及粘接剂,按应用分类也可分为玻璃、水泥、陶瓷、耐火材料等助剂。其中以混凝土外加剂用得最多、最广,本书对此重点介绍。

分类:按主要功能分四类。

(1) 砼的流变性 减水剂、引气剂、泵送剂;

(2) 凝结时间、硬化性能 缓凝剂、早强剂、速凝剂;

(3) 耐久性 引气剂、防水剂、阻锈剂;

(4) 砼的其它性能 加气剂、膨胀剂、防冻剂、着色剂、防水剂、泵送剂。

外加剂品种分类如图 0-1。使用外加剂的主要目的如下。

1. 改善新拌混凝土、砂浆、水泥浆的性能

(1) 不增加用水量而提高和易性,或者和易性相同时减少用水量;

(2) 缩短或延长初凝时间;

(3) 减少或避免沉陷或产生微小膨胀;

(4) 改变泌水率或泌水量,或两者同时改变;

(5) 减小离析;

(6) 改善渗透性与可泵性;

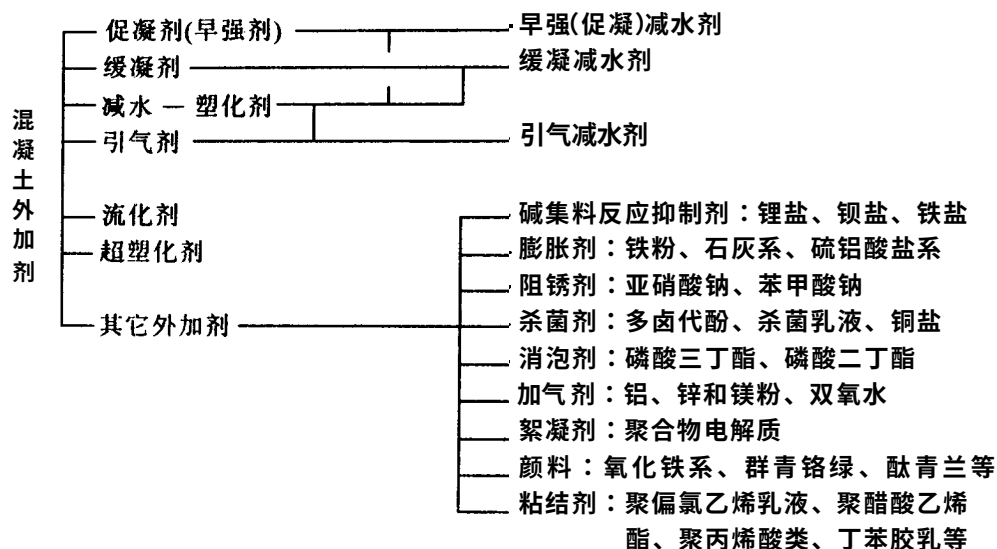


图 0-1

(7)减小坍落度损失率。

2.改善硬化混凝土、砂浆、水泥浆的性能

(1)延缓或减少水化热；

(2) 加速早期强度增长率；

(3)提高强度(压、拉或弯曲)；

(4) 提高耐久性或抵抗严酷的暴露条件，包括防冻盐的应用；

(5)减小毛细管水的流动；

(6)降低液相渗透力；

(7)控制碱与某些集料成分反应产生的膨胀；

(8)配制多孔混凝土；

(9)提高混凝土与钢筋的粘结力；

(10) 增加新老混凝土粘结力；

(11)改善抗冲击与抗磨损的能力；

(12)阻止埋入混凝土中的金属锈蚀；

(13)配制彩色混凝土或砂浆。

现将各处混凝土外加剂的主要作用和成分列入表 0-2。

表 0-2 各种外加剂的主要成分和主要作用

品 种	主 要 作 用	主 要 成 分
早强剂	(1)提早拆模; (2)缩短养护期,使混凝土不受冰冻或其它因素的破坏; (3)提前完成建筑物的建设与修补; (4)部分或完全抵消对强度发展的影响; (5)提前开始表面抹平; (6)减少模板侧压力; (7)在水压堵漏效果好	可溶性无机盐:氯化物、溴化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐、硫代硫酸盐、硅酸盐、铝酸盐和碱性氢氧化物 可溶性有机物:三乙醇胺、甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙和丁酸钙、尿素、草酸、胺与甲醛缩合物
速凝剂	喷射混凝土、堵漏或其它特殊用途	铁盐、氟化物、氯化铝、铝酸钠和碳酸钾
引气剂	引气、提高混凝土工作度和粘聚性、减少离析与泌水、提高抗冻融性和耐久性	木材树脂盐、合成洗涤剂、木质素磺酸盐、蛋白质的盐、脂肪酸和树脂酸及其盐
减水剂和调凝剂	减水、缓凝、早强、缓凝减水、早强减水、高效减水、高效缓凝减水	(1)木质素磺酸盐 (2)木质素磺酸盐的改性或衍生物 (3)羟基羧酸及其盐类; (4)羟基羧酸及其盐的改性或衍生物 (5)其它物质: ①无机盐:锌、硼酸盐、磷酸盐、氯化物; ②铵盐及其衍生物; ③碳水化合物、多聚糖酸和糖酸; ④水溶性聚合物,如纤维素醚、密胺衍生物、萘衍生物、聚硅氧烷和磺化碳氢化合物
高效减水剂(超塑化剂)	高效减水、提高流动性或二者结合	(1)萘磺酸盐甲醛缩合物; (2)多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物; (3)三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物; (4)其它
加气剂(起泡剂)	在新拌混凝土浇注时或浇注后水泥浆凝结前产生气泡,减少混凝土沉陷和泌水,使混凝土更接近浇注时的体积	过氧化氢、金属铝粉、吸附空气的某些活性炭
灌浆外加剂	粘结油井、在油井中远距离泵送	缓凝剂、凝胶、粘土、凝胶淀粉和甲基纤维素;膨润土;增稠剂;早强剂、加气剂
膨胀剂	减小混凝土干燥收缩	细铁粉或粒状铁粉与氧化促进剂、石灰系、硫酸盐系
粘结剂	增加混凝土粘结性	合成乳胶、天然橡胶胶乳
泵送剂	提高可泵性、增加水的粘度,防止泌水、离析、堵塞	(1)合成或天然水溶性聚合物,增加水的粘度; (2)有机絮凝剂 (3)高比表面无机材料:膨润土、二氧化硅、石棉粉、石棉短纤维等; (4)水泥外掺料:粉煤灰、水硬石灰、石粉等

着色剂	各种颜色的混凝土和砂浆	灰到黑:氧化铁黑、矿物黑、碳黑; 蓝:群青、酞青蓝; 浅红到深红:氧化铁红; 棕:氧化铁棕、富锰棕土、烧褐土; 乳白、奶白、米色:氧化铁黄; 绿:氧化铬绿、酞青绿 白:二氧化钛
絮凝剂	增加泌水速度、减水泌水能力、减小流动性、增加粘度、早强	聚合物电解质
灭菌剂和杀虫剂	阻止和控制细菌和霉菌在混凝土墙板和墙面上生长	多卤化物、狄氏剂乳液和铜化合物
防潮剂	减小水渗入混凝土的速度或减小水在不饱和和混凝土内从湿到干的传导速度	皂类、丁基硬脂酸、某些石油产品
减渗剂	减小混凝土的渗透性	减水剂、氯化钙
减少碱-集料反应的外加剂	减小碱-集料反应的膨胀	锂盐、钡盐,某些引气剂、减水剂、缓凝剂、火山灰
阻锈剂	防止钢筋锈蚀	亚硝酸钠、苯甲酸钠、木质素磺酸钙、磷酸盐、氟硅酸盐、氟铝酸盐

0.6 金属材料加工助剂 (Metal Material Process Additives)

- (1)防锈、钝化剂 防锈乳化油、防锈钝化剂、防锈防霉乳化油、清洗防锈制剂。
- (2)切削加工液(防锈透明) 拉床润滑液、高负荷冷却液、防锈切削液。
- (3)极压乳化油、极压添加剂:硫系、磷系、卤系和多种活性元素复合。
- (4)金属轧制液。
- (5)金属拉拔油。
- (6)防锈油脂及可剥性塑料:硬膜油、软膜油、薄层油、热熔性可剥塑料、溶剂型可剥塑料。
- (7)润滑及缓蚀制品。

本书依据材料性质,对有机高分子材料、无机非金属材料 and 金属材料所需的加工助剂分三大部分加以叙述。

参考文献

- [1]冯亚青等.助剂化学及工艺学.北京:化学工业出版社,1997
- [2]施良和,胡汉杰.高分子科学的今天与明天.北京:化学工业出版社,1994
- [3]冯新德.共同走向科学.百名院士科技系列报告集,北京,1997
- [4]王墨林,徐迎军等.现代化工技术.哈尔滨:黑龙江科技出版社,1997
- [5]李青山.高聚物助剂作用原理.塑料助剂,2000(5):1~3
- [6]韩长日,宋小平.印梁、模塑助剂产品的制造技术.北京:科技文献出版社,1996
- [7]孙宗连.最新工业助剂大全.北京:化学工业出版社,1997
- [8]蒲启录.我国橡胶助剂的现状与问题.橡胶工业,2000,47(1):40~45
- [9]安孟学.21世纪塑料助剂工业前瞻.精细专用化学品,1997(14)(15)
- [10]王健.世界塑料添加剂工业回顾与展望.精细与专用化学品,1999(16):18
- [11]许关荣,徐新,王智新.聚酯改性助剂及其应用.印染助剂,1996,16(4)
- [12]Norio T. Functionalization of Inorganic Powder Surface by the Grafting of Polymer 1996,45(6)
- [13]Charles A. Harper Handbook of Plastics, Elastomers and Composites Third Edition Mc Graw-Hill Book Co New York, 1999
- [14]段予忠,徐凌秀.常用塑料原料与加工助剂北京:科学技术文献出版社,1991
- [15]杨国文.塑料助剂作用原理.成都:科技大学出版社,1991

第 一 编

有 机 高 分 子 材 料 助 剂

第 1 章 材料的增塑剂

本编主要介绍讷发子材料加工助剂。主要内容有增塑剂、增强剂、增韧剂、偶联剂、稳定剂、润滑剂、填充剂、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、抑烟剂、超细多功能改性剂、相容剂、发泡剂、加工改性剂、抗冲改性剂、交联剂等。

从目前的各种化学结构及材料加工及混全原理入手,讨论各种助剂与加工材料的作用原理。常用助剂和选择的原则对于从事材料加工、配方设计的研究、生产有重要的指导意义。

1.1 概 述

(1)增塑 即聚合物增塑,是在树脂中加入一种物质(增塑剂)或在聚合物制造过程中采取一定措施(共聚、接枝)以改变聚合物的力学性,降低玻璃化温度 T_g ,增加塑性的方法。

(2)增塑剂:是指对热和化学试剂都比较稳定的有机化合物在一定范围内与聚合物相容,而沸点较高,不易挥发的液体,也可以是低熔点的固体。

增塑过程可看成是聚合物和低分子物互相“溶解”的过程。但溶剂在加工过程中要挥发出去,而增塑剂则应长期留在聚合物中,增塑剂加入聚合物中(或增塑)后,可以增加柔韧性,耐寒性,可塑性 使塑料的 T_g 、 T_m 、 T_f 降低,粘度减小,流动性增强,从而改善了塑料的某些加工性能;同时还降低了抗张强度,硬度模量等,提高了塑料的伸长率和抗冲击性。特别是那些强极性对热敏感的聚合物,如 PVC,增塑剂更显示了特殊的作用。

(3)沿革:1968 年 Hyatt 用樟脑来增塑硝酸纤维制塞璐珞塑料,1933 年 Semon 发现高沸点酯类增塑硬 PVC。目前,增塑剂有 2000 余种,工业化的 500 余种,用于约 20 种聚合物的增塑。

(4)增塑方法:

内增塑	均聚物:引入第二种单体 (VC/VAC) 破坏大分子链的规整度,降低结晶度或分子间的作用力,增加塑性
外增塑	外加高沸点化合物 低熔点化合物与聚合物形成‘真溶液’(常用)

(5)内增塑作用:其原理是将均聚物的二级转变温度高的单体和二级转变温度低的单体进行共聚,内增塑剂实际已成为聚合物中的一部分。

由于聚合物中引入第二单体,从而降低了聚合物分子链的规整性,降低了聚合物分子链的结晶度。如 VC/VAC 共聚物,柔性比均聚物 PVC 好得多。内增塑也可以在聚合物分子链上引入支链(可以是取代基,也可以是接枝的分支),支链的存在,同样可降低聚合物分子间的作用力,从而起到增塑作用。随着支链增加,增塑效果也增加,但支链超过一定长度后,由于支链也发生结晶,此时反而使增塑作用降低。

内增塑优点:在于第二单体和聚合物的链具有稳定的化合结合,所以不被介质所抽出。但从工艺和成本上考虑,内增塑作用范围窄,而且必须在聚合过程中加入,一般只适用略可挠曲的塑料制品中,此工艺方法只可以在树脂制备时加入。

(6)外增塑方法 早在合成树脂之前,人类应用增塑剂技术就已问世,早期人们用水作增塑剂。如:中国古代用水和粘土拌和后,制陶器皿、粘土板、塑像、穴居土房等。美洲印第安人用皮革作为生活用品,用水浸泡皮革,使之软化以便于加工。

古代中国除用水作为增塑剂来制造各种陶瓷(China)制品外,早已采用天然桐油作为增塑剂,加工成木制品雕花用漆、绘画用涂料、造船用的密封腻子等。它们的广泛应用,为中国创造出辉煌文化,远布世界。

外增塑方法是将相对分子质量较低的化合物或聚合物在一定条件下添加到需增塑的聚合物中的一种增塑方法。

1.2 增塑剂的性质与分类方法

1.2.1 增塑剂的性质

目前,世界增塑剂的总生产能力约为 300 万吨/年,品种约有 300 种,已发展成为一个以石油化工为基础,以邻苯二甲酸酯为中心的多品种、大生产的化工行业。

增塑剂主要用于聚氯乙烯,其用量占总消费量的 80% 以上。目前,除提高增塑剂的相容性、耐寒性、耐热性、耐抽出性、介电性、塑性性外,还要求向低挥发、低皂化性、低毒或无毒方向发展,开发新型功能性增塑剂,如 $C_4 \sim C_8$ 混合醇的邻苯酯、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、脂肪族二羧酸酯、聚酯型增塑剂等。

增塑剂可使聚合物玻璃化温度降低,增加塑性,易于成型加工。其作用机理大致可分为两种:

一是非极性增塑剂,主要作用是插入到高分子链之间,增大高分子链间的距离,从而削弱它们之间的范德华力,故用量越多,隔离作用越大,而且小分子易活动,易使高聚物粘度降低。

二是极性增塑剂,主要作用是:增塑剂的极性基团与高聚物分子的极性基团相互作用,代替了高聚物极性分子间的作用,从而削弱了高聚物间的范德华力,因此增塑剂的效能与增塑剂的摩尔数成正比。

作为一个理想的增塑剂,应该具备以下基本性能:

(1)与树脂有良好的相容性:一般以吸收增塑剂的量作为相容性好坏的标准,吸收量多,则相容性好。

(2)增塑效率要高:增塑效率高是指在树脂中加入一定量的增塑剂,使其达到某一硬度值,或某一机械强度等物理指标时,所用的增塑剂量越少,则表示增塑效率高。

通常以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作为比较标准,设值为 1,其它增塑剂与它相比,称为效率比值,效率比值愈小,则表示该增塑剂的效率愈高。

PVC 常用增塑剂的增塑效率比值如表 1-1 所示。

表 1-1 常用增塑剂的增塑效率比值

增 塑 剂	效率比值
癸二酸二丁酯 (DBS)	0.78
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	0.85
环氧脂肪酸二丁酯	0.91
癸二酸二辛酯 (DOS)	0.93
己二酸二辛酯 (DOA)	0.94
邻苯二甲酸 7.9 醇酯 (DAP)	0.97
邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)	1.00
邻苯二甲酸二异辛酯 (DIOP)	1.03
石油磺酸苯酯 (M-50)	1.15~1.20
环氧油	1.23
磷酸三甲酚酯 (TCP)	1.25
磷酸三二甲酚酯 (TXP)	1.31
己二酸丙烯酯	1.34
氯化石蜡 (含氯量 52%)	1.40

注 上表是以弹性模量为指标的增塑效率比值,以其它物理指标为依据时,则数值会发生变化,但排列顺序基本不变。

(3)对热和光稳定 指在高温或日光照射下,不分解,不变质。

(4)挥发性低,迁移性小,耐抽出性好:迁移性是指增塑剂逐渐向塑料表面迁移,抽出性是指增塑剂逐渐扩散到油、水等溶剂中去。

(5)低温柔韧性、电绝缘性、阻燃性能、抗霉菌性能、耐环境污染性能良好。

(6)无色、无味、无臭、透明、无毒。

(7)价格低廉。

完全满足以上条件的增塑剂是不存在的,只能根据制品性能要求,选择主要指标来满足,或是几种增塑剂相互配合,取长补短来使用。

表 1-2 是几种常用增塑剂对软质聚氯乙烯各种性能影响大小的比较。

表 1-2 常用增塑剂对软质 PVC性能的影响

项 目	顺 序								
拉伸强度	TCP	>	DOP	>	M-50	>	DBP	>	DOS
相对伸长率	DBP	>	DOP	>	TCP	>	M-50	>	DOS
挥发损失性	DBP	>	DOP	>	M-50	>	TCP	>	DOS
耐寒性能	DOS	>	DBP	>	DOP	>	M-50	>	TCP
体积电阻	M-50	>	DOP	>	TCP	>	DOS	>	DBP
塑化性能	DBP	>	DOP	>	TCP	>>	M-50	>>	DOS

选择增塑剂时,首先考虑的是相容性这个基本性质,而增塑剂与树脂相容性好坏的判断,尚无统一可靠的方法,只能凭试验和经验来确定。常用以下三种方法,可大致判断,但都有一定的局限性。

首先是观察法：将增塑剂与树脂及适量溶剂混合成均匀的溶液后，流涎制成薄膜，观察薄膜的透明状况。也可加热使之增塑化后，冷却至室温，观察表面有无渗出物。

其次是溶解度参数法：利用增塑剂的溶解度参数与树脂的溶解度参数大小相比较，两者愈接近，两者之间差值不超过 1，视其相容性好。表 1-3 是常用增塑剂的溶解度参数。

表 1-3 常用增塑剂的溶解度参数

增塑剂名称	溶解度参数
樟脑	7.5
己二酸二异辛酯 (DIOA)	8.7
癸二酸二辛酯 (DOS)	8.7
邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	8.8
癸二酸二丁酯 (DBS)	8.9
邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)	8.9
邻苯二甲酸二异辛酯 (DIOP)	8.9
邻苯二甲酸二丁氧基乙酯 (DBEP)	9.3
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	9.4
磷酸三苯酯 (TPP)	9.8
磷酸三甲苯酯 (TTP、TCP)	9.8
磷酸三二甲苯酯 (TXP)	9.9
二甲甲醚	10.0
三醋酸甘油酯	10.0
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	10.5

有时增塑剂与树脂间的溶解度参数相差较大，但两者相容性很好。为此有人提出用三维溶解度参数表示，原来的溶解度参数为一维值。如聚氯乙烯树脂的一维溶解度参数为 9.4~9.7，用三维值表示时则为 $8.16 + 3.5 + 3.5 = 8.88$ 。这样，与增塑剂的三维值就容易对应起来，易算出两者之间的差了，但目前这方面数据少，难以得到广泛的应用。

最后一种方法是介电常数法：用介电常数来判断相容性，有人提出把介电常数与溶解度参数相结合，来判断相容性较好。

1.2.2 增塑剂的分类方法

增塑剂的分类方法很多，常见的有以下几种分类方法：

1. 按化学结构分类

邻苯二甲酸酯类、含氯增塑剂类、烷基磺酸苯酯类、多元醇酯类、脂肪族二元酸酯类、环氧酯类、磷酸酯类、聚合型类、偏苯三酸酯类、其它类。

2. 按增塑剂的使用和加工性能分类

通用型、耐寒型、耐热型、阻燃型、防霉型、耐侯型、抗静电型、无毒型。

3. 按分子量大小分类

可分为主增塑剂、次增塑剂（副增塑剂）、增量增塑剂三种。主增塑剂起主要作用，与树脂相容性好，添加量大；次增塑剂也叫辅助增塑剂，起次要作用，与树脂的相容性差，不能单独使用，只能与主增塑剂共用。增量增塑剂只能混入主次增塑剂中使用，与树脂相容性极差，加入目

的是为降低成本。

5. 按添加方式分类

分为外增塑剂和内增塑剂，通常使用的增塑剂均为外增塑剂，指在配料过程中加入；而内增塑剂是在树脂合成中，作为共聚单体加进的，以化学键结合到树脂上面。

本书按增塑剂的第一种化学结构分类进行叙述。

1.3 增塑原理

增塑剂是在分子水平上起作用的。因此，要求聚合物和增塑剂必须能相容。这也就要求聚合物和增塑剂的结构相似，或者溶解度参数尽可能地相近。

1.3.1 增塑剂选择原则

- (1)与树脂有良好的相容性；
- (2)增塑效率高；
- (3)耐寒性好；
- (4)电绝缘性好；
- (5)耐水、耐油及耐溶剂抽出；
- (6)迁移性小；
- (7)挥发性低；
- (8)某些场合能阻燃(抑烟)；
- (9) 增塑剂本身热稳定性好；
- (10)增塑剂本身无色、无臭,某些场合无毒、抗霉菌和抗白蚁；
- (11)对制品的加工性好，易脱膜；
- (12) 价格能被接受。

1.3.2 影响塑化主要因素

分子间力又称范德华力包括

色散力：由微小的瞬时偶极的相互作用，使靠近的偶极处于异极相邻状态而产生的吸力是最主要的分子间力。

诱导力：当一个具有固有偶极的分子在相邻的一个非极性分子中，诱导出一个诱导偶极，诱导偶极和固有偶极之间的分子引力称做诱导偶极力。如 聚酯、PS 芳族化合物，因 π 电子能高度极化，诱导力特别强

取向力：当极性分子相互靠近时，由于固有偶极的取向，而引起分子间产生作用力。如：酯类增塑剂与 PVC

此外,还有氢键。氢原子由于原子半径小,可同时和两个负电性很大的而原子半径较小的原子(F、O、N)相结合,这种力叫氢键力。硝化纤维素含—OH、—NH 的聚合物 PA、PVA能在分子间或分子内形成氢键,是比较强的分子间作用力,会妨碍增塑剂的插入。特别是氢键数目较多的聚合物分子很难增塑。

分子间作用力的大小,取决于聚合物分子链中各基团的性质。具有强极性基团的分子间作用力大,非极性基团分子间作用力小。常用聚合物的顺序是:

PE<PP<PVC<PVAC<PVA

结晶度:增塑剂插入到结晶区要比无定形区难得多,因为晶区自由空间小。

主增塑剂:既能插入聚合物无定形区,也能插入到晶区,为溶剂型增塑剂。

辅助增塑剂:仅能插入到无定形区,不能插入到晶区,为非溶剂型增塑剂。

1.3.3 增塑机理

现有三种机理 润滑理论、凝胶理论、自由体积理论。

(1)润滑理论:认为增塑剂起到界面润滑剂的作用。聚合物能抵抗形变具有刚性,是因为聚合物大分子间具有摩擦力,增塑剂的加入能促进聚合物大分子或链段运动,甚至当大分子的某些部分缔结成凝胶网状时,增塑剂也能起到润滑作用而降低分子间的“摩擦力”,使大分子链能相互滑移。即增塑剂产生“内部润滑作用”。

此理论可以解释增塑剂的加入使聚合物粘度减小、流动性增加、易于加工成型以及聚合物性质不会明显改变的原因。但不能说明更复杂机理。

(2)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,而大分子间的吸引力又尽量使其重新聚集在一起的过程。大分子间的“时开时集”的动态平衡在一定的温度和浓度下可造成分子间的若干“连续点”加入增塑剂,使“连接点”拆散或隔断。

(3)自由体积理论:认为增塑剂加入后会增加聚合物的自由体积。

所有的聚合物在 T_g 时的自由体积是一定的,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。

增塑效果与加入增塑剂的体积成正比,但无法解释许多聚合物在增塑剂含量低发生的反增塑现象。

对上述三种机理——润滑、凝胶、自由体积进行综合,增塑剂的增塑机理可以归纳为 具有溶剂化能力的极性或非极性增塑分子,掺入到 PVC 分子链间,使分子链间的距离增大,吸引力降低以致链节在加工温度下运动成为可能。

根据增塑剂的极性强弱,一般分为三种极性基:

(1)极性基 酯基、醚基、硫基、磷酸酯基等化合物。如磷酸三苯酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯。

(2)弱极性基 苯环或萘环之类的结构,易于诱导极化的化合物。

(3)非极性基 长链烷基,由于烷基无极性,亦不易诱导极化。

极性增塑剂对极性高分子的增塑作用可用下式表示:

$$\Delta T_g = K \frac{\varphi}{M} = K n$$

式中 φ 为质量密度; M 为增塑剂的相对分子质量; K 为与增塑剂性质有磁的常数; n 为增塑剂的物质的量。

上式表示玻璃化温度降低值 ΔT_g 与增塑剂的摩尔数成正比。这种观点认为是极性增塑剂与高分子间的极性引力作用代替了高分子间的极性作用, 是“屏蔽效应”。

在分子间作用力很强的高分子化合物中, 加入增塑剂所引起的增塑作用, 其实质是在增塑剂分子结构中含有的极性部分(如酯基)和非极性部分(长链烷基)与 PVC 之类极性聚合物高温混合时, 高分子间吸引形成稳定体系。温度低时, 聚合物分子间的引力减弱, 使聚合物变软。

1.3.4 增塑剂的基本性能

1. 相容性

测定相容性的方法主要有: 溶解度参数 SP (或 δ) 和相互作用参数 X 二种方法。

(1) 溶解度参数: 内聚能密度的平方根。内聚能密度 CED 即单位体积溶剂的蒸发能。

溶剂能力可表示为:

$$\delta = [CED]^{1/2}[(\Delta H_v - RT)/V]^{1/2}$$

式中 ΔH_v 为 25°C 每 1mol 溶剂的蒸发潜热(J/mol); $\Delta H_v = -2950 + 23.7T_b + 0.20T_b^2$; T_b 为溶剂的沸点(K); R 为气体常数; T 为绝对温度(K); V 为溶剂在温度 T 下的 mol 体积, $V = m/d$, 其中 m 为相对分子质量, d 为 T 时密度。

溶剂的介电常数 ϵ 与溶剂本身的偶极有关, 与氢键密度有关, 将溶解度参数和介电常数结合起来考虑, 对于判断增塑剂的相容性更接近实际。对 PVC 而言, 增塑剂的溶解度参数 $\delta = 8.4 \sim 11.4$, 同时一介电常数 $\epsilon = 4 \sim 8$ 时, 该增塑剂与 PVC 是相容的。

(2) 相互作用常数 X : Flory-Huggins 自由能变化:

$$\Delta G = RT(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2 + x n_1 V_2)$$

Anagnostopoulos 依据上述公式整理, 得:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = R\Delta H_u \times V_n/V_1(1-x)$$

一般认为, 当 $X \leq 0.5$ 时才具有相容性。

2. 塑化效率

以某项机械的物理性质为基础, 研究不同增塑剂及其用量对该机械物理性质的影响。

实际上, 增塑效率是指采用添加等量的增塑剂, 比较被增塑物质弹性模量下降的程度。通常是将 100 份 PVC 树脂中添加 50 份 DOP(wt%) 所得的配料的弹性模量为标准, 为达到同一弹性模量所需添加其它增塑剂的数量除以 50。所得的商作为该增塑剂的增塑效率。商值越大, 增塑剂的增塑效率越低。

塑化温度 把 2gPVC 树脂和 48g 增塑剂在室温下混合, 并均匀地搅拌, 以 3~5°C/min 的速率加热, 使白色 PVC 树脂变成透明物时的温度。

塑化时间 将 PVC 树脂变成透明时温度于 2min 内上升 10°C 后保持不变, 让树脂熔融直到全部变成溶液时所需的时间(min)。

影响增塑效率的因素除与化学结构有关外, 还与下列因素有关:

- (1) 增塑剂相对分子质量相同, 分子内极性基团多或环状结构多, 塑化效率差。
- (2) 酯类增塑剂中, 烷基链长度增加, 塑化效率降低。如邻苯二甲酯酸效率最高。
- (3) 酯类增塑剂, 芳基取代烷基, 增塑效率降低。