

第一章 绪论

材料是人类社会赖以存在和发展的基本条件之一，是发展科学技术的物质基础。材料科学是现代科学技术发展的三大支柱之一。

人类社会的发展曾经历过主要以使用某种单一材料为标志的时代，例如石器时代、青铜器时代、铁器时代等。随着生产力和社会文明的发展，人类使用的材料类型日益增多。截至 19 世纪中叶，人类使用的材料已包括多种金属、玻璃、陶瓷、木材、皮革、天然纤维、动物角质材料和石料等。19 世纪中叶以后，人类开始使用合成的有机高分子材料，揭开了材料科学的新纪元。有机高分子材料的应用大大丰富了人们的生活，并对科学技术的发展以巨大的推动。在现代材料科学领域中，有机高分子材料是一个重要方面，而塑料材料又是有机高分子材料中最重要的分枝。现今塑料材料的应用已遍及国民经济各个部门和人们生活的各个领域，从工业、农业、交通运输到国防建设。如在机械制造、仪器仪表、电子电器、邮电通讯、汽车制造、军工技术、医疗卫生、轻纺、食品、家电制造、日用百货、文化娱乐等方面的应用日益普及。在航空航天工程中，塑料材料也日益重要，以热固性树脂为基体的复合材料已有数十年的应用历史，高性能的热塑性树脂基复合材料又异军突起，后来居上。树脂基复合材料以其质轻，比强度、比刚度高及其它一些独特性能，在减轻飞行器质量，增大有效载荷，改善飞行性能和某些特殊功能方面，起着其它任何材料不可替代的作用。另一方面，许多优异的工程塑料，在航空航天用仪表、电子设备、电机电器、机械附件、机内装饰等方面的应用也愈来愈多，愈来愈重要。

§ 1.1 塑料发展简史

人类用合成方法生产的第一种塑料是硝化纤维。硝化纤维作为塑料使用的第一个专利产品出现于 1856 年，而实现工业化生产是 1872 年，这就是用樟脑增塑的硝化纤维——赛璐珞的生产。随后，在 1897 年出现了酪素塑料（酪素是干酪、豆类中含有的蛋白质），进入 20 世纪，塑料新品种相继出现，1907 年出现了酚醛塑料，1918 年出现了脲醛塑料。1930 年，第一家生产聚苯乙烯的工厂投产，紧接着在 1931 年聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯也实现了工业化生产。尼龙 66 的第一个专利产生于 1937 年，次年建成实验厂，1939 年实现了工业化生产，产品的最初形式是纤维，在第二次世界大战中才开发出了塑料薄膜和模塑制品。1939 年，高压法生产的聚乙烯问世。20 世纪 40 年代和 50 年代，塑料工业有了更快的发展，出现了更多的新品种。聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、抗冲击性聚苯乙烯、ABS、尼龙 6、尼龙 610 都是出现在 40 年代的主要品种。50 年代投产的塑料主要新品种有尼龙 11、三聚氰胺甲醛塑料，用齐格勒法和菲利浦法生产的高、中密度聚乙烯（分别在 1955 年和 1957 年投产）、聚甲醛、聚碳酸酯和氯化聚醚。我国于 1958 年成功地研究制出尼龙 1010。20 世纪 60 年代，相继实现了许多性能优异的工程塑料的工业化生产，其主要品种有聚苯硫醚（1963 年）、聚苯醚（1964 年）、聚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯即 PET（1965 年）、聚酰亚胺（1965—1967 年）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（1967—1970 年）。聚

醚醚酮、聚芳酯、聚苯酯则是 20 世纪 70 年代投入市场的工程塑料新品种的代表。后来还出现了某些塑料新品种，但塑料材料的发展更多的是用各种改性方法改进已有塑料材料的性能，增加已有各大品种的品级、规格，以满足日益拓宽的应用要求。可以预料，塑料材料的未来发展，仍将是新品种不断开发和已有品种的性能改进。

解放后，我国塑料工业几乎是从无到有并不断取得迅速发展。目前我国已基本可生产现有的所有塑料品种，塑料产量也跃入大国行列，并仍在迅速发展之中。

在所有高分子材料中，塑料的应用最广，品种最多，生产量最大，与人们生活和技术发展关系最密切，发展潜力极大。从事高分子材料科学与工程，特别是从事塑料材料研究、开发与应用的科技人员，应深入了解塑料材料的制备方法、组成、结构与性能及其加工方法，最有效地利用已有塑料材料，为社会创造出各种优质塑料制品，并不断研究开发出性能更优异的塑料新品种，满足人们生活 and 科学技术发展的需要。

§ 1.2 塑 料 分 类

塑料是一种高分子材料。概括而言，塑料的基本成分是树脂，树脂是由低分子单体化合物通过共价键结合起来的一种高分子化合物（又称高聚物），可以天然生成，也可以人工合成。现今用于制备塑料的树脂，几乎都是由人工合成的。以树脂为基材，按需要加入适当助剂，组成配料，借助成型工具，可以在一定温度和压力下塑制成一定形状和尺寸，经冷却变硬或在成型的温度下交联固化变硬，成为能保持这种形状和尺寸的制品，这样的材料称为塑料。

塑料品种甚多，性能亦各有差别，为便于区分和合理应用不同塑料，人们按不同方法对塑料进行分类。其中最重要的有以下几种分类方法。

1. 按受热时的行为分类

塑料按受热时的行为可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。

(1) 热塑性塑料 热塑性塑料加热时变软以至熔融流动，冷却时凝固变硬，这种过程是可逆的，可以反复进行

硬 $\xrightleftharpoons[\text{冷却}]{\text{加热}}$ 软化以至熔融流动

这是由于热塑性塑料配料中，树脂的分子链是线型或仅带有支链，不含有可以产生链间化学反应的基团，在加热过程中不会产生交联反应形成链间化学键。因此，在加热变软乃至流动和冷却变硬的过程中，发生了物理变化。正是利用这种特性，对热塑性塑料进行成型加工。聚烯烃类、聚乙烯基类、聚苯乙烯类、聚酰胺类、聚丙烯酸酯类、聚甲醛、聚碳酸酯、聚砜、聚苯醚等都属于热塑性塑料。

(2) 热固性塑料 热固性塑料配料在第一次加热时可以软化流动，加热到一定温度时产生分子链间化学反应，形成化学键，使不同分子链之间交联，成为网状或三维体型结构，从而也变硬，这一过程称为固化。固化过程是不可逆的化学变化，在以后再加热时，由于分子链间交联的化学键的束缚，原有的单个分子链间不能再互相滑移，宏观上就使材料不能再软化流动了。利用热固性塑料配料的第一次加热时的软化流动，使其充满模腔并加压，固化后形成要求形状和尺寸的制品。热固性塑料配料中树脂的分子链上在固化前都含有某种具有反应的基团，首次加热时，不同分子链间的基团彼此反应形成化学键，使分子链间发生交联反应。酚醛塑料、氨基

(1) 通用塑料 凡生产批量大、应用范围广、加工性能良好、价格又相对低廉的塑料可称为通用塑料。通用塑料容易采用多种工艺方法成型加工为多种类型和用途的制品，例如可用注塑、挤出、吹塑、压延等成型工艺或采用压制、传递模塑工艺（后两种工艺用于热固性塑料）。但通用塑料一般而言，某些重要的工程性能，特别是力学性能、耐热性能较低，不适宜用于制备作为承受较大载荷的塑料结构件和在较高温度下工作的工程用制品。聚烯烃类、聚乙烯基类、聚苯乙烯类（ABS 除外）、丙烯酸酯类、氨基、酚醛等塑料，都属于通用塑料范畴。聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛塑料是当今应用范围最广、产量最大的通用塑料品种，合称五大通用塑料。

(2) 工程塑料 工程塑料除具有通用塑料所具有的一般性能外，还具有某种或某些特殊性能，特别是具有优异的力学性能或优异的耐热性，或者具有优异的耐化学性能，在苛刻的化学环境中可以长时间工作，并保持固有的优异性能。优异的力学性能可以是抗拉伸、抗压缩、抗弯曲，抗冲击，抗摩擦磨损、抗疲劳、抗蠕变等。某些工程塑料兼有多种优异性能。

工程塑料生产批量较小，供货较紧缺，或制备时的原材料较昂贵、工艺过程较复杂，因而造价较昂贵，用途范围就受到限制。某些工程塑料成型工艺性能不如通用塑料，也是限制其应用范围较小的原因之一。现今，较常应用的工程塑料大品种有聚胺类塑料，聚碳酸酯、聚甲醛、热塑性聚酯、聚苯醚、聚砒、聚酰亚胺、聚苯硫醚、氟塑料等。ABS 是应用量最大的工程塑料。

应该指出，以上对通用塑料和工程塑料的分类并不是绝对的。上述所列举的某些通用塑料品种，经过增强或改性，许多性能可以提高，亦可当作工程塑料应用。例如玻纤增强聚丙烯、含玻纤的酚醛塑料等。ABS 也属于通用塑料聚苯乙烯的改性产品，由于综合力学性能优异，被列为工程塑料。制备 ABS 塑料的原材料价廉易得，制备工艺过程也较简单方便，生产批量大，因而价格比其它工程塑料便宜，用途甚广，用量甚大，在此种意义上，又可以把它视为通用塑料。聚乙烯是典型的通用塑料，但超高分子量聚乙烯又因具有优异的耐磨性被视为工程塑料。可以预言，随着塑料工业的发展，合成技术的进步，塑料材料应用领域的拓宽，产量的增大，价格的降低以及塑料成型加工技术的进步，将来还会有某些工程塑料当作通用塑料应用，而某些通用塑料由于改性使性能改善，亦可作为工程塑料应用。

思 考 题

1. 了解到塑料发展简史后，你受到什么启迪？
2. 试用简明的语言，对“塑料”下一个定义。
3. 热塑性塑料与热固性塑料的区别是什么？这种区别的本质原因何在？
4. 聚合类塑料与缩聚类塑料有何区别？
5. 何谓通用塑料，何谓工程塑料？你对二者的区分有怎样的理解？

第二章 塑料材料的组成及配制

§ 2.1 塑料材料的组成

组成塑料的最基本成分是树脂，称为基质材料。按实际需要，塑料材料中一般还含有许多其它成分，称为助剂，这些助剂用以改善材料的使用性能或工艺性能。热塑性塑料有时也以纯树脂形式使用，热固性塑料则完全以加有助剂的形式使用。

塑料材料用助剂的品种很多，包括填料、增强剂、增塑剂、润滑剂、抗氧剂、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、着色剂、抗静电剂、固化剂、发泡剂和其它某些助剂。

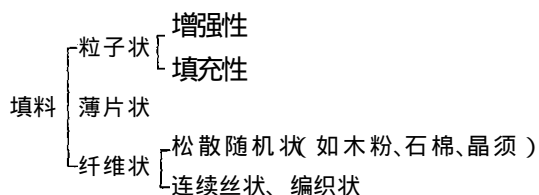
对助剂的基本要求是功能上有效，在塑料加工使用条件下稳定，与树脂结合稳固，不渗析和喷霜，无毒无味，价格适宜。渗析是指塑料中某助剂向相接触的其它材料中迁移的现象。渗析的发生是由于该助剂在基质材料树脂中有一定溶解度，也可在所接触的材料中有一定的溶解度。喷霜是指塑料中某助剂向制品表面迁移的现象，一般主要是指增塑剂和润滑剂。当该助剂在加工温度下在树脂中完全溶解，但在室温下仅部分溶解时，所成型的制品在室温下存放或使用时就会发生喷霜现象。对于助剂的选择必须慎重考虑到上述情况，防止渗析和喷霜现象发生。

树脂是塑料的主要成分，是本书以后各章中介绍的主要内容，本章仅简要介绍塑料材料中使用的各种重要助剂。

§ 2.1.1 填料、增强剂

填料是用以改善塑料某些物理性能，例如导热性、膨胀性、耐热性、硬度、收缩性、尺寸稳定性等，有时也是为了改善或会拌随着改善材料的某些力学性能，有时，填料的使用主要是为了降低材料造价。

增强剂用以提高塑料的力学性能，即提高材料强度和刚度、硬度等的助剂，以增大材料的承载能力，也往往拌随着改善材料的其它物理性能，如提高耐热性，减小收缩，改善尺寸稳定性，改变导热性和热膨胀性等。人们往往将这两种含义有所区别的助剂视为同一。实际上，填料的含义较广，增强剂的含义较窄，可将增强剂包括在填料内，视为专用于改善材料力学性能的填料。可用下述简单的图解关系说明填料范畴及其与增强剂的关系。



将增强剂，或广而言之将填料加入材料后，对材料的增强效果或对其它性能的改善效果主

要取决于以下几种基本因素：

- (1) 增强剂或填料本身的物理力学性能（如强度、模量、硬度、导热性、膨胀性等）
- (2) 增强剂或填料的表面性质。只有增强剂或填料与树脂牢固地结合时，才能最大限度地产生增强效果或达到对材料其它性能的改善效果。欲使增强剂或填料与树脂牢固结合，二者的表面必须牢固引吸，但许多增强剂、填料表面都含有极性基团（如一OH）因此对许多增强剂或填料都必须预先用偶联剂进行表面处理。偶联剂中的极性基团与增强剂的极性基团牢固吸引，而其亲脂肪链的非极性基团又与树脂的脂肪链牢固吸引，使二者通过偶联剂牢固结合在一起。例如对于含有结晶水的碳酸盐用硬脂酸处理，硬脂酸的一COOH与填料碳酸盐中的极性基团吸引，脂肪链又与树脂分子链吸引，使树脂与填料牢固地结合在一起。又如对玻璃纤维用相应的偶联剂处理后，也可以达到与树脂分子链的牢固结合。
- (3) 增强剂或填料的比表面大小。增强剂或填料的比表面愈大，与树脂所结合的表面愈大，结合的牢固程度就愈大，对材料性能改善愈明显。因此，粒子状填料的粒度越小越好，薄片状和纤维状填料则希望尽可能薄些或细而长些。

§ 2.1.2 增塑剂

增塑剂是用以改善塑料塑性，增加成型加工时的流动性，降低制品的脆性，改善材料耐寒性的一种助剂。

增塑剂对塑料的增塑机理主要是增塑剂分子可对树脂大分子起隔离作用，使不同分子链之间的距离增大，减小大分子之间的相互吸引力和缠结，使分子链的内旋转变得容易，从而增加分子链的柔曲性并使分子链相互滑移变得容易，从而增大材料流动性、改善耐塞性，减小脆性等。

对增塑剂的基本要求是挥发性很小，与树脂的混溶性良好。因此，增塑剂实际上是树脂的不挥发性溶剂。欲达到增塑剂与树脂良好的混溶，必须选用那些与树脂溶解度参数接近的品种。增塑剂的分子量也必须不能太小，方可保证具有很小的挥发性。一般使用的增塑剂，其分子量都希望接近 300 或超过 300。

增塑剂的常用品种有以下几类：

- (1) 苯二甲酸酯类。常用品种包括邻苯二甲酸二丁酯、二辛酯等，这类增塑剂的优点是可使材料保持良好的绝缘性和耐寒性。
- (2) 磷酸酯类。常用品种有磷酸三甲酚酯，磷酸三酚酯、三辛酯。这类增塑剂的特点是可以使材料保持有较好的耐热性，但耐寒性却较差，且该类增塑剂有毒性。
- (3) 己二酸、壬二酸、癸二酸等的二辛酯。这类增塑剂可以使材料具有较好的耐寒性，但耐油性却较差。

在现有塑料品种中，其配料中最常采用的增塑剂的塑料品种是聚氯乙烯、聚乙酸乙烯、丙烯酸酯类塑料、纤维素塑料，且用量较大。还有一些塑料品种需要加入少量增塑剂。许多塑料品种常常不需要加入增塑剂。

§ 2.1.3 热稳定剂

加入到塑料配料中，能改善树脂的热稳定性，抑制其热降解、热分解的助剂称为热稳定剂，由于聚氯乙烯的热稳定性问题特别突出，一般所述的热稳定剂，多是指对聚氯乙烯塑料的专用

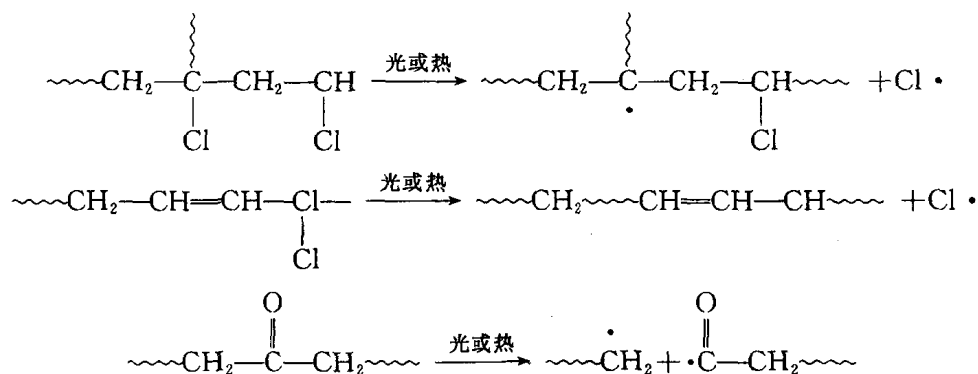
热稳定剂。除聚氯乙烯外，聚甲醛塑料的热稳定性问题也较突出，但聚甲醛主要是采用对树脂端基封闭处理的方法提高热稳定性。其它塑料在合理的熔融加工温度范围内，都具有尚好的热稳定性。因此，以下所述主要介绍聚氯乙烯热稳定性问题及其所用的热稳定剂。

一、聚氯乙烯热降解机理简介

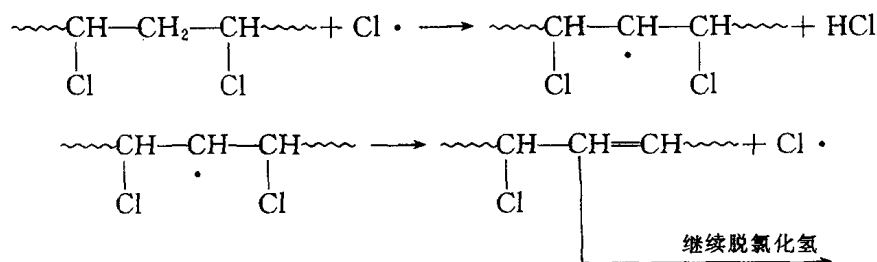
人们对聚氯乙烯的热降解曾提出了不少机理，但被普遍接受的是自由基链式反应机理。

1. 自由基形式

聚氯乙烯在制备过程中由于聚合反应的复杂性，使分子链中所产生的双键、支化点、含氧结构等在光、热作用下都会形成自由基。



2. 自由基引发聚氯乙烯脱氯化氢



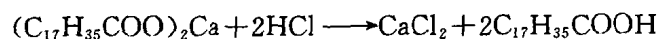
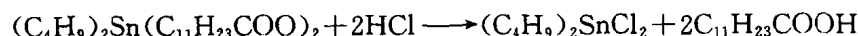
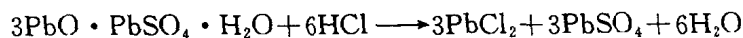
脱出的氯化氢对聚氯乙烯进一步分解有自动催化作用。

二、热稳定剂的作用机理

热稳定剂加入到塑料配方中对塑料起到的热稳定作用大致有以下两种：

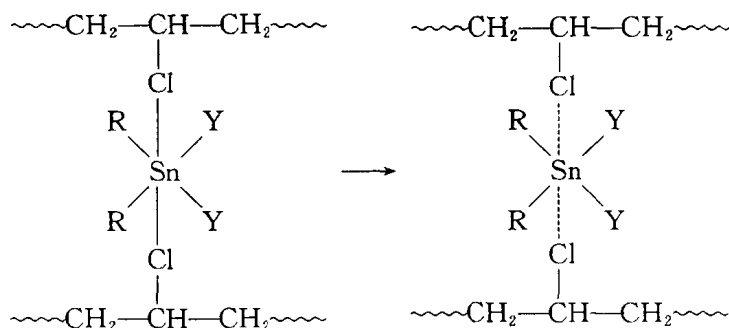
1. 吸收中和 HCl 抑制它的自动催化作用

盐基铅盐、金属皂类等热稳定剂，都是 HCl 的接受体，可以有效地捕捉 HCl，并与之反应形成稳定产物。



2. 抑制自由基生成和脱 HCl 的过程

有机锡类热稳定剂，可以与聚氯乙烯中不稳定的氯原子配位结合，使之形成稳定的络合物结构。



式中 R —— 烷基；

Y —— 羧酸酯基 ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$)。

三、常用热稳定剂种类

1. 盐基铅盐热稳定剂

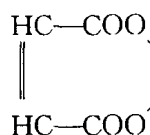
这类热稳定剂常用的品种有三盐基硫酸铅 $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，二盐基硬脂酸铅 $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}[\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3]$ ，二盐基亚磷酸铅 $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ，碱式碳酸铅 (铅白) $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 。这类热稳定剂的优点是长时间耐热性优 耐候性优 且价廉 缺点是毒性较大，在树脂中的相容性和分散性较差。

2. 金属皂类热稳定剂

硬脂酸的钙、钠、镁、镉、钡、锂、锌、铝、锶等盐类，月桂酸的钡、钙、镉等盐类，皆可作为聚氯乙烯的热稳定剂。这类热稳定剂的优点是除起热稳定作用外，并可兼起材料的润滑作用。

3 有机锡化合物热稳定剂

有机锡化合物热稳定剂主要是某些羧酸的二烷基锡，特别是二丁基、二辛基锡化合物。例如二月桂酸二丁基锡 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ 顺丁烯二酸二丁基锡。



这类热稳定剂的优点是可使塑料制品保持良好的透明性、突出的耐热性，并可与金属皂类热稳定剂产生协同效应，缺点是价格较贵。

§ 2.1.4 光稳定剂

加入到塑料配方中，改善塑料的耐日光性，防止或降低日光中紫外线对塑料的破坏的助剂，统称光稳定剂，又称抗紫外线剂。

一、光对塑料的破坏

日光的波长范围很宽，约在 200~10 000 nm 范围内。日光通过大气层 (主要是臭氧层) 到达地面时，大部分波长的光波被滤掉，所保留下的主要是 290~3 000 nm 范围的波长。在这些到达地面的光波中，波长在 400~800 nm 范围的可见光约占 40% 红外光约占 55%，紫外光仅占不足 6%。但这不足 6% 的紫外光对塑料破坏最大，因为它所具有的能量足以引起几乎所有塑料内树脂的自动氧化反应和大部分树脂大分子链断链。光波能量可表示为

$$E = 11.96 \times 10^4 / \lambda \quad (2-1)$$

式中 E —— 每摩尔光子所具有的能量 (kJ/mol)；

λ ——光波波长(nm)。

例如，波长为 350 nm 的光波所具有的能量为 340.6 kJ/mol，波长为 300 nm 的光波所具有的能量为 397.5 kJ/mol，而大部分聚合物发生自动氧化反应的活化能约在 41.8~167.4 kJ/mol 之间，分子链中化学键的解离能约在 167.4~418 kJ/mol 之间。这些数据足以说明，紫外光对塑料会产生严重的破坏作用。

二、光稳定剂的类型及作用

光稳定剂对塑料的保护，按其作用实质可分为以下三类：

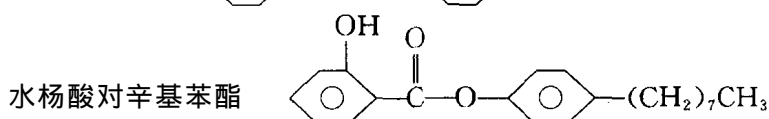
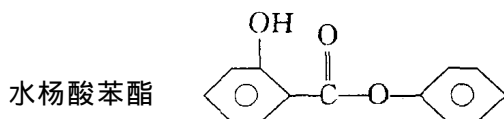
1. 紫外光屏蔽剂

这种光稳定剂也称遮光剂，其作用是可以吸收或反射（主要是反射）紫外光，使塑料材料免受或减小紫外线的损害，这是材料抗紫外线的首道防线。这类光稳定剂的主要品种是 TiO_2 ， ZnO 等无机颜料、无机填料和炭黑。

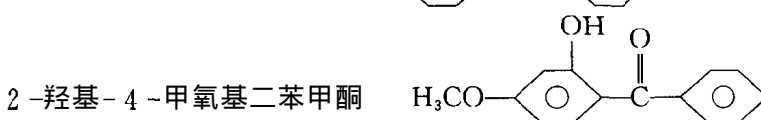
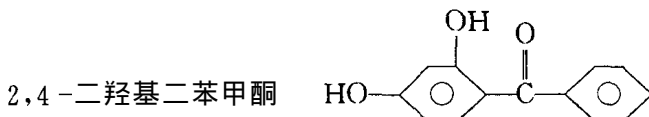
2. 紫外线吸收剂

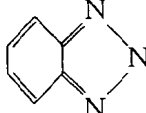
这类光稳定剂是光稳定剂的主体，可以强烈地吸收紫外光，使光能以热能形式放出，大大减小对材料的损害。这是抗紫外线的第二道防线。这类光稳定剂的主要品种有以下几类。

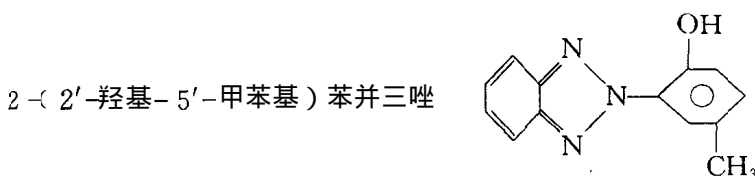
(1) 水杨酸酯类。常用品种如：



(2) 二苯甲酮类。常用品种如：

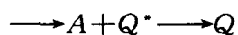
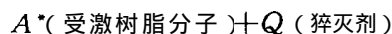


(3) 苯并三唑类。这类光稳定剂的基本结构是 ，其中 R 为芳基。例如：



3. 紫外线猝灭剂

这类光稳定剂的作用是捕灭紫外线的活性。当射向塑料制品的紫外线尚未被一、二道防线的光稳定剂全部反射和吸收时，剩余部分被材料吸收，使材料中的树脂分子激发为“受激态”，加入材料配方中的这类光稳定剂可以从受激的树脂分子中迅速吸收能量，使之回到低能的稳定状态，将其“猝灭”。



或



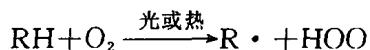
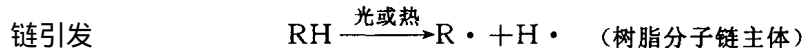
这类光稳定剂是一些金属络合物，特别是二价镍的络合物。由于分子结构很复杂，其举例从略。

§ 2.1.5 抗氧剂

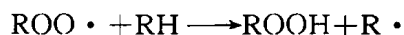
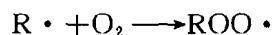
添加到塑料配方中，能延缓或抑制塑料氧化降解的物质统称抗氧剂。

一、塑料氧化机理

塑料的氧化是一个按自由基机理进行的自动催化过程，可以概括如下：



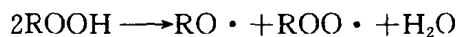
链增长



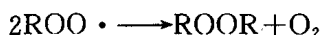
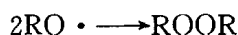
这里生成的氢过氧化物很不稳定，极易分解为自由基，进一步使链引发。



或



链终止

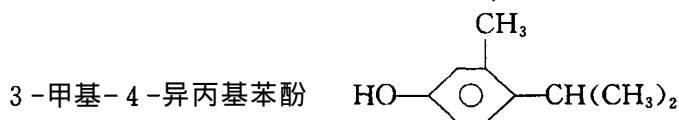
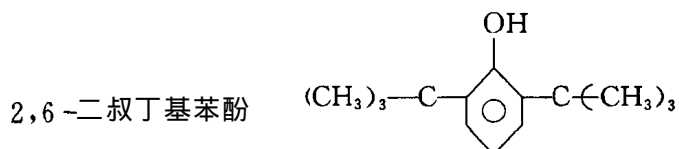


二、抗氧剂品种及作用机理

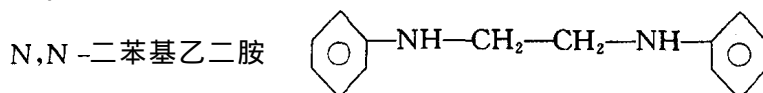
1. 抗氧剂品种

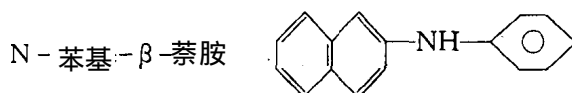
塑料材料中所用抗氧剂主要有以下几类：

(1) 酚类。常用品种有：



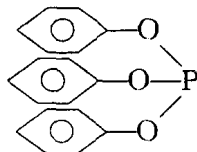
(2) 胺类。常用品种有



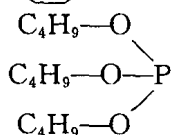


(3) 亚磷酸酯类。例如：

亚磷酸三苯酯

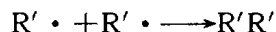
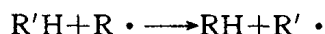
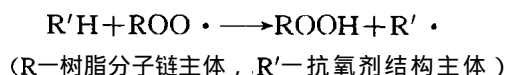


亚磷酸三丁酯

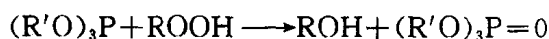


2. 作用机理

酚类、胺类抗氧化剂中含有一OH, =NH, 能与自动催化氧化反应中形成的自由基作用, 最终使自由基消失, 使氧化的链式反应终止。



亚磷酸酯类抗氧化剂能够将氧化反应过程中形成的氢过氧化物分解为不活泼产物, 使其失去活性。



以上热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂和某些塑料配方中使用的抗臭氧剂和抑铜剂合称防老剂。

§ 2.1.6 抗静电剂

加入塑料配方中或涂敷到塑料制品表面, 防止制品表面聚积电荷的助剂称为抗静电剂。

一、静电的产生及其危害

塑料是优异的电绝缘材料, 但也因此带来一个有害现象——表面容易聚积电荷产生静电。任何两个物体互相摩擦都会使表面产生电荷, 电阻小的物体, 表面电荷容易消除, 电阻大的物体, 表面电荷不易消除, 会随着表面的反复摩擦使电荷聚积。塑料制品在成型加工和使用过程中, 表面很容易因摩擦而聚积电荷形成静电。

塑料制品表面产生静电带来的危害有：

(1) 表面吸尘。带静电的塑料制品很容易吸附空气中的灰尘, 使表面脏污, 不仅影响表面美观, 也常常使工作性能变坏, 例如使透明制品透明度下降, 使电影胶片图像模糊。

(2) 引起事故。塑料薄膜生产中产生表面静电, 易引起周期易燃易爆品燃烧爆炸, 工人操作中接触亦有麻电感。

二、抗静电剂作用机理

从根本上说, 抗静电剂的作用在于降低塑料制品表面电阻, 防止电荷积累。不同品种抗静

电剂的具体作用，有以下几种：

(1) 抗静电剂中所含的亲水基团增加制品表面的吸湿性，增加导电性（因表面形成导电膜）。

(2) 离子型抗静电剂可以增加制品表面离子浓度，增加表面导电性。

(3) 抗静电剂具有较大的介电常数，加入塑料配方后可以增大材料电容，减小塑料制品表面摩擦时的电荷聚积。

(4) 某些抗静电剂可以增加塑料制品表面的平滑度，降低摩擦因数，因而也可减小摩擦时产生的电荷数量。

以上四条中，前两条是加速表面电荷的传导，后两条是减少表面电荷的产生。

三、抗静电剂品种

抗静电剂按其化学结构可分为离子型和非离子型两类。离子型抗静电剂又包括阳离子型、阴离子型、两性离子型。阳离子型抗静电剂主要是季胺盐，此外还有各种胺盐、烷基咪唑啉等。阴离子型抗静电剂包括有高级脂肪酸盐，各种磷酸衍生物、硫酸衍生物。两性离子型抗静电剂包括季胺内盐、两性烷基咪唑啉、烷基氨基酸类。非离子型抗静电剂主要有多元醇、多元醇的脂肪酸酯、胺类衍生物等。这些抗静电剂的分子结构一般都很复杂，在此略去举例。

抗静电剂按其使用方法又可分为内添加型和外涂型。内添加型加入到塑料的配料中，均匀地分散在材料内部，起到长久的抗静电作用。外涂型抗静电剂则是配制成溶液，刷涂、喷涂或浸涂到塑料制品表面，它们见效快，但容易因摩擦脱落而失效。内添加型与外涂型两种抗静电剂并无明确界限，往往同一种化合物可兼做两用。

§ 2.1.7 阻燃剂

加入到塑料配方中，能够降低材料的燃着倾向和程度，或降低燃烧速率和火焰传播速率的助剂，皆称为阻燃剂。

一、阻燃剂阻燃机理

人们对阻燃剂的阻燃机理尚未透彻了解，但已了解到其基本功能有：

(1) 燃烧时可形成不透的耐火涂层，隔绝燃烧物与氧的接触，不透的涂层可由下述原因产生：

1) 燃烧时分解放出较重的不燃性高沸点液体；

2) 受热熔融后产生不可透过的涂层；

3) 受热时本身可发泡膨胀或使材料发泡膨胀产生碳质炭或泡沫结构。

(2) 改变燃烧过程的热状态。阻燃剂的熔融、分解、升华是吸热反应，可吸收大量热使燃烧区温度降低，促使燃烧过程终止。

(3) 冲淡氧的供给。受热分解可以放出大量不燃性气体，稀释燃烧区的可燃气体浓度或覆盖整个燃烧区，限制氧对燃烧区的接近。

(4) 从化学反应上妨碍燃烧过程（改变燃烧的化学反应），可以使树脂分子链上的碳原子燃烧后不是产生 CO_2 而是产生 CO ，从而大大减少燃烧放出的热量。因为生成 CO_2 的反应热是 396 kJ/mol ，而生成 CO 的反应热仅是 110 kJ/mol 。

除以上作用外，阻燃剂还可以捕捉燃烧反应过程中产生的活性自由基，使链式燃烧反应终止。

二、阻燃剂品种

阻燃剂按其使用方法可以是添加型，亦可以是反应型。添加型阻燃剂是在塑料配制或成型加工过程中掺入塑料中，这种类型多用于热塑性塑料，也可用于热固性塑料。反应型阻燃剂是在塑料内的树脂合成时作为反应组分之一参与合成反应，成为树脂分子链的组成部分。这种阻燃剂只用于热固性塑料。

不论是添加型阻燃剂，还是反应型阻燃剂，都不外乎是以下各类化合物：

- (1) 周期表中第Ⅴ族元素 N, P, Sb 的化合物。
- (2) 周期表中第Ⅵ族元素 F, Cl, Br, I 的化合物。
- (3) 周期表中第Ⅲ族元素 Al, B 的化合物。

以上三大类化合物中，最主要的是卤素化合物（卤素化合物中，其阻燃效果的顺序是：含 Br 化合物 → 含 Cl 化合物 → 含 I 化合物 → 含 F 化合物）、磷化合物、锑化合物 → 主要是 Sb_2O_3 。 Sb_2O_3 本身单独使用并无阻燃效果，必须与卤化物并用，会显示出很强的协同效应，产生良好的阻燃效果。

常用的阻燃剂举例如下，含卤化合物如六溴化苯、四溴丁烷、五溴乙苯、十溴二苯醚等，皆属添加型阻燃剂。含卤化合物又如三溴苯酚、五溴苯酚、四溴双酚 A 等，皆属反应型阻燃剂。含磷化合物多是磷酸三酯类，如磷酸三甲酯、磷酸三（-氯丙）酯、磷酸三（2,3-二丙基）酯等，皆属添加型阻燃剂。

应该指出，卤化物虽是现用阻燃剂中阻燃效果较好者，但材料一旦燃烧后，卤化物受热会放出有毒的卤化氢。因此，研制开发高效无毒或低毒阻燃剂以取代卤化物是发展方向。

§ 2.1.8 润滑剂

加入到塑料配料中，以便在塑料成型加工中减小摩擦，改善加工性能的助剂，称为润滑剂。塑料润滑剂有外润滑剂与内润滑剂之分。

一、外润滑剂与内润滑剂

1. 外润滑剂

外润滑剂用于减小塑料加工时物料或制品与加工设备金属表面间的摩擦或粘附。例如减小熔体与注塑机、挤出机螺杆间或与料筒间的摩擦、制品与模具型面间的摩擦等。

对外润滑剂的要求是：

- (1) 表面张力小，可减小聚合物与金属表面间的摩擦。
- (2) 与聚合物的相容性较小，在塑料加工过程中容易迁移至物料表面。
- (3) 含有亲金属的极性基团，可以在聚合物表面形成朝金属取向排列的极性润滑层。

外润滑剂除可加入到塑料配料中之外，也可涂擦在金属模具型面上，在这种情况下称为脱模剂或防粘剂，一般不包括塑料助剂之列。

2. 内润滑剂

内润滑剂用于减小塑料熔融加工时树脂大分子之间的摩擦，降低熔体粘度，增加熔融物料的流动性，有利于塑料的加工。

对内润滑剂的要求是：应该与树脂大分子有适当的相容性，室温下相容性小，随温度提高，相容性增大，在聚合物的熔融温度下，与其具有较好的相容性。

内润滑剂与增塑剂的区别是：内润滑剂虽可促使塑料流体的流动，但并不影响材料固体状

态的物理力学性能，因为润滑剂用量极小，一般仅占配料的千分之几，远小于增塑剂用量。内润滑剂只能加入到塑料配料中。

多数润滑剂兼有内、外润滑剂的双重功能。

二、润滑剂品种

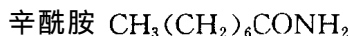
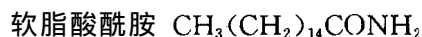
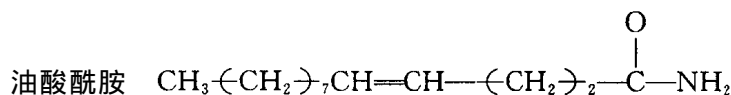
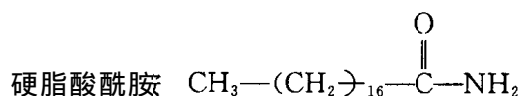
塑料用润滑剂包括以下几类化合物。

1. 脂肪酸及其酯类

例如，最常用的有硬脂酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ，12-羟基硬脂酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CHOH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ，9，10-二羟基硬脂酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHOHCHOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ，硬脂酸甲酯 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$ ，硬脂酸丁酯 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ，2-羟基硬脂酸甲酯 $\text{CH}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCH}_3$ 等。

2. 脂肪酸酰胺类

常用的品种有：



3. 金属皂类

钙、镁、钡、锂、锌、铅等金属的硬脂酸盐皆是塑料用外润滑剂。此外正辛酸铅、月桂酸铅、肉豆蔻酸铅等也是较常用的润滑剂。

4. 烃类

烃类润滑剂包括石蜡（主要成分是碳原子数为 18~30 的烷烃，分子量约在 250~450 之间）液体石蜡（碳原子数约为 10~18 的烷烃，分子量约在 150~250 之间）和聚乙烯蜡（平均分子量在 1500~5000 之间的低分子量聚乙烯）。

5. 硅有机化合物

主要是甲基硅油（聚二甲基硅氧烷）和乙基硅油（聚二乙基硅氧烷）。

应该指出，用于塑料摩擦件（如齿轮、轴承）以减小摩擦磨损的 MoS_2 、石墨等亦可归入外润滑剂之列，但一般不列入塑料助剂范畴。

§ 2.1.9 着色剂

加入到塑料配料中使塑料制品具有各种颜色的助剂统称为着色剂。

一、着色剂的功能

加入到塑料中的着色剂，可以具有如下功能：

(1) 美化产品，使制品光彩夺目，提高制品的商品价值。

(2) 赋予制品某种特殊功能，例如可作为辨认标志，或起隐蔽伪装作用，或改善制品的某

些性能。例如可改善光学性能、耐候性等。

二、着色剂类别

着色剂按其溶解性能分为两大类：染料和颜料。

1. 染料

可以在水、油或有机溶剂中溶解的着色剂称为染料。染料一般都是有机化合物。

染料的优点是色泽鲜艳，色彩夺目，色谱齐全，但缺点是耐热性、耐候性、耐溶剂性皆差，在塑料加工温度下或较高的温度使用过程中易分解变色，或在制品使用过程中易渗析、迁移，造成串色或对其它接触物的污染。

染料是纤维、织物等纺织品的主要着色剂，在塑料中应用较少，主要是用在光学塑料制品中，可以使透明塑料保持较好的透明性。

2. 颜料

颜料是不能溶解的着色剂，无论在水中或油中，或在其它溶剂中，都很难使其溶解，因此只能以细粉状均匀掺混到材料中。颜料可以是有机化合物，也可以是无机化合物。颜料是塑料中采用的主要着色剂。

无机颜料的耐热性、耐候性、耐溶剂性皆优，价格也较低。有机颜料的耐热性、耐候性、耐溶剂性等皆不及无机颜料，但色泽鲜艳夺目，在塑料中分散性较好。

颜料的遮盖力（即遮蔽树脂材料本色的能力）优于染料，特别是无机颜料。但遮盖力越好，所得制品透明性愈差，越不适于透明塑料。

三、塑料中常用着色剂品种

塑料中所用着色剂主要品种按不同颜色可列举如下：

1. 白色

锌钡白（又名立德粉）组成是 $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ （混合物）；氧化锌 ZnO ；二氧化钛（钛白粉） TiO_2 。

以上三种皆为无机颜料。

2. 红色

镉红 组成是 $\text{CdS} + \text{CdSe}$ （混合物）；镉银朱 组成是 $\text{CdS} + \text{HgS}$ （混合物）；氧化铁红（铁丹、铁红） Fe_2O_3 。这三种皆属无机颜料。

永固红、立索尔大红、立索尔紫红、立索尔宝红等皆是有机着色剂，因分子结构复杂，这里略去。

3. 黄色

铬黄 PbCrO_4 或 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ 与 PbSO_4 等不溶性盐的混合晶体，是无机颜料。

汉沙黄、联苯胺、永固黄、荧光黄等，都是有机物，其分子结构复杂，此处不予介绍。

4. 黑色

群青 分子结构为 $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ 或 $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ ，属于多硫化钠的硅酸铝；炭黑。

5. 蓝色

钴蓝（普鲁士蓝）， $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ；酞菁蓝（有机化合物）

6. 绿色

铬绿 Cr_2O_3 （主要成分）；酞菁绿（有机化合物）

此外，荧光增白剂和珠光剂也是塑料中常用着色剂，前者是为了消除白色塑料制品的微微

泛黄采用的添加剂，后者是为了使塑料制品产生珍珠般美丽的闪光。

§ 2.1.10 发泡剂

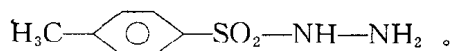
为使塑料制品产生泡沫结构所需加入的助剂称为发泡剂。发泡剂可分为物理发泡剂和化学发泡剂两大类。

一、物理发泡剂

依靠汽化或升华作用产生大量气体而起发泡作用的气泡剂称物理发泡剂。这类发泡剂一般是低沸点液体或易升华的固体，主要是前者，例如丁烷、戊烷、己烷、三氟氯甲烷、三氯氟甲烷、三氟三氯乙烷。氮气和二氧化碳也是常用的物理发泡剂。

二、化学发泡剂

易分解产生大量气体而起发泡作用的一类物质，如 NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 偶氮化合物、磺酰肼类化合物等，例如偶氮二甲酰胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ，对甲基苯磺酰肼



§ 2.1.11 固化剂

加入到热固性塑料配方中，可以使树脂分子链间产生交联反应，形成三维网状或立体结构大分子的一种助剂。

固化剂具有专用性，每类热固性塑料均采用与其它热固性塑料所不同的固化剂。固化剂在各热固性塑料相应章节中加以介绍。

§ 2.2 塑料的配制

塑料的配制是按照塑料预定用途将各种助剂加入到基本成分树脂中的过程。热塑性塑料与热固性塑料配制过程有所不同。

§ 2.2.1 热塑性塑料的配制

热塑性塑料的供料形式一般是颗粒状。首先应以聚合或缩聚方法生产出粉状树脂，再通过如下工序配制成颗粒状塑料配料：

粉状树脂 $\xrightarrow{+ \text{助剂}}$ 混合（在混合机或捏合机中） $\rightarrow$ 挤出（经挤出机） $\rightarrow$ 切粒 $\rightarrow$ 包装。

含有纤维状增强剂的塑料配料应该通过双螺杆挤出机挤出，不含纤维状增强剂的塑料配料可以采用单螺杆挤出机挤出。

上述工序中所用混合机是依靠快速旋转的叶轮将配料混匀。所使用的捏合机是依靠两个旋向相反的 Z 形搅拌器使配料上下翻动将配料混匀。当混好的配料加入到挤出机中挤出时，是将配料从挤出机的料斗加入，配料落入挤出机料筒中，在料筒中依靠筒内的螺杆旋转产生的机械摩擦热与料筒外的加热元件加热的双重作用使配料熔融塑化，从料筒前端喷嘴连续挤出并被快速旋转的切刀切成粒状。

热塑性塑料配料的配制均由塑料材料生产厂进行。塑料制品生产厂若需再加入某些助剂，例如最常需要的是加入着色剂，亦要通过重新挤出再切粒。

§ 2.2.2 热固性塑料的配制

热固性塑料的供料形式可以是松散的粉状（压塑粉）、团块状、片状或层压的板材和棒材，一般皆由材料生产厂进行配制或制备，再提供给制品生产厂，板材和棒材可直接提供给用户。

粉状配料的配制过程是：

单体 $\xrightarrow{\text{经缩聚}}$ 达到一定粘度（即一定分子量）的树脂时加入助剂 $\longrightarrow$ 干燥 $\longrightarrow$ 粉碎 $\longrightarrow$ 过筛 $\longrightarrow$ 包装

层压板、棒材的制备过程大致是：

配制树脂胶液（含固化剂） $\longrightarrow$ 对增强剂（纸张、织物）进行浸渍 $\longrightarrow$ 烘干 $\longrightarrow$ 压制固化。

团块状配料配制：

单体 $\xrightarrow{\text{经缩聚}}$ 树脂 $\longrightarrow$ 配制成一定粘度的胶液 $\longrightarrow$ 加入随机的纤维状增强剂
包装。

思 考 题

1. 塑料材料中大致采用哪些助剂？对助剂有哪些基本要求？
2. 加入塑料中的增强剂、填料怎样才能达到与树脂的牢固结合？
3. 增强剂对塑料达到最佳增强效果的基本条件是什么？
4. 增塑剂大致是以什么机理对塑料进行增塑？增塑后的塑料性能有何变化？对增塑剂的基本要求是什么？
5. 哪些塑料的热稳定性最突出？聚氯乙烯常用的热稳定剂有哪几类？
6. 光稳定剂按其作用分为哪几类？大致各采用哪些物质？
7. 抗氧剂大致采用哪些品种？
8. 抗静电剂是怎样起到抗静电作用的？
9. 阻燃剂有哪两大类？最常采用的阻燃剂都是哪些化合物？
10. 试述外润滑剂和内润滑剂在功能上的区别。润滑剂与增塑剂有何不同？塑料中常用润滑剂都是哪些物质？
11. 着色剂有哪两大类？二者的区别和各自的优缺点是什么？塑料中常用哪类着色剂？
12. 热塑性塑料与热固性塑料的配制有何不同？