第三章

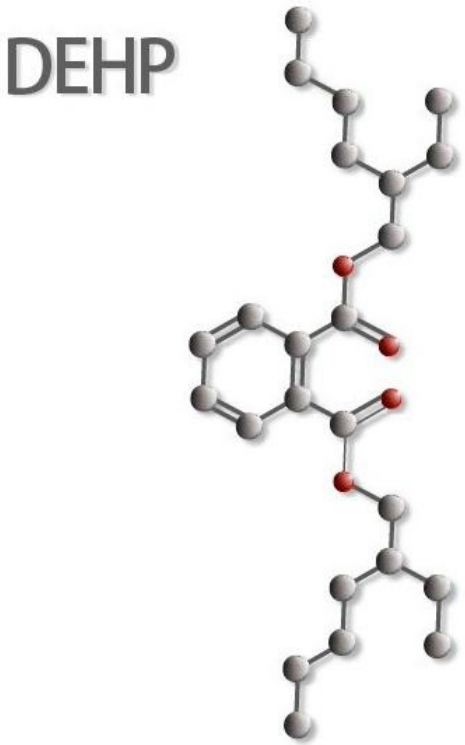
添加剂

Accessory ingredient

第三章　添加剂

本章内容

- 3.1 稳定剂
- 3.2 增塑剂
- 3.3 润滑剂
- 3.4 交联剂及相关添加剂
- 3.5 填充剂
- 3.6 其他添加剂



高分子材料是以聚合物为主体的多相复合体系，即很少用纯聚合物制造产品，大多要加添加剂。

采用添加剂的目的
- 满足成型加工上的要求
- 满足制品性能上的要求
- 满足制品功能上的要求
- 满足制品经济上的要求

添加剂
- 工艺性添加剂：有利于成型加工过程（仅在加工时发挥作用）
- 功能性添加剂：赋予新的性能或改善原有性能（在加工和使用过程中均可发挥作用）

配方技术：对一个高分子材料，使用添加剂 — 加什么？加多少？如何加？

添加剂的种类繁多，而各种添加剂在高分子材料中的功能不一。

功　能	添加剂类别
加工性能	增塑剂、润滑剂、热稳定剂、加工助剂
力学性能	增塑剂、补强剂、增韧剂、固化剂
老化性能	抗氧剂、热稳定剂、光稳定剂
降低成本	填充剂、增容剂
其他性能	发泡剂、阻燃剂、偶联剂、抗静电剂

3.1 稳定剂

聚合物是高分子材料的主体，因其分子结构的特殊性，**老化**是聚合物的必然规律。

高分子材料的老化是指：

高分子材料 { 在制备过程中 / 在成型加工中 / 在使用过程中 } 受外界因素 { 物理因素 / 化学因素 / 生物因素 } 影响

发生 {
- 分子结构变化：降解、交联、接上基团（微观）
- 表面状态变化：变色、发粘、裂纹、变形（宏观）
- 使用性能变化：强度下降、硬度增大（宏观）

为防止或抑制由高分子材料老化引起的破坏作用

可采取改性方法
- 加稳定剂（此为主要方法）
- 共聚改性（引入带功能性基团的单体）
- 对活泼端基进行消活、稳定处理

稳定剂
- 热稳定剂：对热敏性塑料（PVC）
- 抗氧剂
  - 防老剂：针对橡胶（R）
  - 热氧稳定剂：针对塑料（P）
- 光稳定剂：紫外线吸收剂、光屏蔽剂

阻止或延缓在贮存、加工及使用过程中的老化降解和性能劣化。

3.1.1 热稳定剂

热稳定剂是能够防止高分子材料在加工或使用过程中因受热而发生降解或交联的添加剂。

主要用于聚氯乙烯（PVC）、氯乙烯共聚物、聚甲醛（POM）、氯丁橡胶（CR）和氯醚橡胶（CO或ECO）中。

例：PVC的热稳定性测试

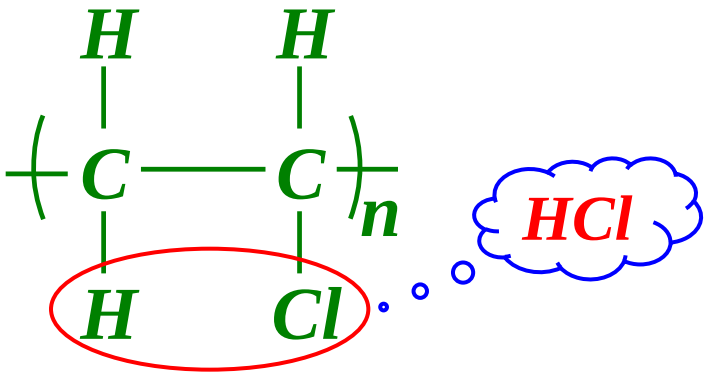
1. PVC的热不稳定性

聚合物主链上C—C键键能受侧链取代基和原子影响：

取代基分布规则、极性大 ⇨ 键能↑，聚合物稳定性↑

取代基分布不规整 ⇨ 聚合物稳定性↓

虽然-Cl 极性强，PVC主链上不对称的氯原子易与相邻的氢原子发生脱HCl反应，并且双键旁的C—Cl键受到活化，更易脱HCl。



PVC的热不稳定性与其结构缺陷有关。

影响PVC热稳定性的因素有：

(1) **T**：随着温度升高，PVC树脂热降解大大加速。

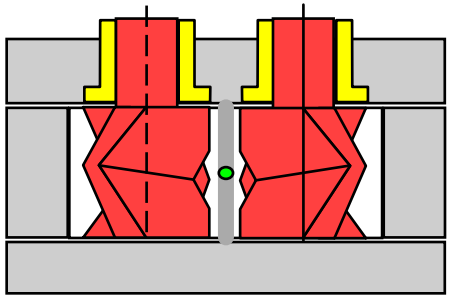
(2) **O_2**：氧加速了PVC树脂的热降解。

(3) **光**：加速了PVC树脂的热降解。

(4) **分子量**：随着聚合度降低，PVC树脂热稳定性变差。

(5) **HCl**：脱出的HCl会加速PVC树脂降解（自催化现象）。

例：PVC的塑化性能测试



2. 热稳定剂的作用

热稳定剂的作用机理：

(1) 去除聚合物降解后产生的活性中心

— 抑制聚合物进一步降解

活性中心：降解后聚合物分子结构的某一部分具有化学活性，能使其本身或导致其他聚合物发生降解，则该部分结构为活性中心。

$$\sim\sim\sim\ CH_2-\dot{C}H-CH_2\ \sim\sim\sim$$

自由基

$$\sim\sim\sim\ \overset{H}{\underset{Cl}{C}}\ \sim\sim\sim$$

不稳定氯原子

①活性中心是聚合物降解后析出的自由基

⊙可加有机锡

$$\sim\sim\sim CH_2-\dot{C}H-CH_2\sim\sim\sim + (C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2 \longrightarrow$$

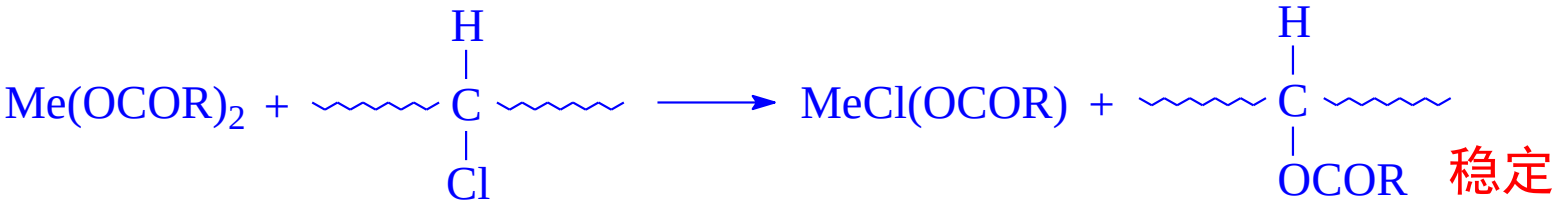
二丁基二醋酸锡

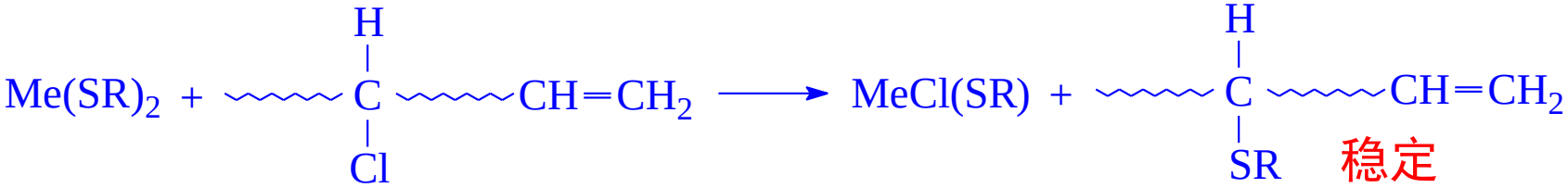
$$\sim\sim\sim CH_2-\underset{\underset{C_4H_9}{|}}{CH}-CH_2\sim\sim\sim + (C_4H_9)\dot{S}n(OCOCH_3)_2$$

较稳定的自由基

②活性中心是不稳定氯原子

⊙可加金属皂类和金属硫醇盐类





其他金属化合物、胺类、亚磷酸酯类也有此作用，金属皂类(硬脂酸盐类)用的最多。

(2) 对双键结构起加成作用

PVC降解后，往往会出现共轭形式排列的多烯结构，进而在外界条件的影响下，通常会成为降解中心。

因为双键能移动聚合物吸收光线的波长范围，而使聚合物显出各种颜色。所以降解愈烈，双键(尤其共轭双键)越多，聚合物颜色越深。因而，可通过看变色判定PVC降解情况。

⊙可加入一种稳定基团(如硫醇类、螯合剂)，与PVC链上的不饱和双键起加成反应。

(3) 转变在降解中起催化剂作用的物质

①中和HCl，阻滞PVC降解

⊙可加金属皂类

$$Me(OCOR)_2 + 2HCl \longrightarrow 2ROCOH + MeCl_2$$

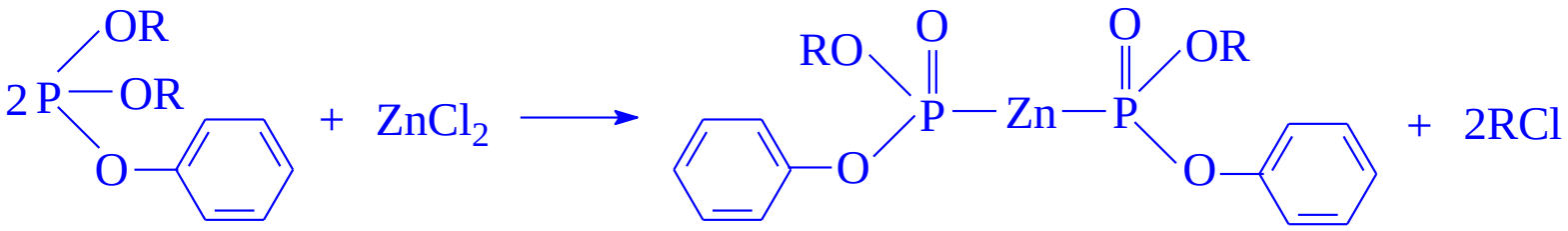
$$Me(SR)_2 + 2HCl \longrightarrow 2RSH + MeCl_2$$

因生成的金属氯化物有催化降解作用，所以，加入金属皂类和盐类热稳定剂时，还应添加螯合剂。

②钝化金属杂质

金属离子对PVC降解具有催化作用，金属离子产生的来源很多，包括PVC降解过程中释放出来的HCI与设备所用的金属材料生成的金属氯化物。

⊙可加入螯合剂，消除金属离子的催化降解作用。



螯合剂（亚磷酸酯）　金属氯化物　金属络合物

热稳定剂的作用：

热稳定剂
- 预防型：中和HCl、取代不稳定氯原子、钝化杂质、防止自动氧化
- 补救型：与不饱和部位反应、破坏碳正离子盐

(1) 中和HCl —— 金属皂类、环氧化合物、金属硫醇盐

(2) 取代不稳定氯原子 —— 金属羧酸盐、金属硫醇盐

(3) 钝化杂质 —— 亚磷酸酯

(4) 防止自动氧化 —— 金属硫醇盐、酚类抗氧剂

(5) 与不饱和部位反应 —— 金属硫醇盐

(6) 破坏碳正离子盐 —— 金属皂类、环氧化合物、金属硫醇盐

3. 热稳定剂的分类

(1) **铅盐类** —— 有润滑性，毒性较大，透明性差，易产生硫污。

(2) **金属皂类** —— 有润滑性，组合后具有协同效应。

(3) **有机锡类** —— 优良的稳定性和透明性，可用于透明PVC制品。

(4) **有机锑类** —— 优良的稳定性和透明性，气味较有机锡小。

(5) **有机辅助类** —— 与金属皂类或有机锡类并用具有协同效应。

(6) **复合类** —— 热稳定性高，润滑性好，使用方便。

(7) **稀土类** —— 热稳定性高、透明性好，可用于透明PVC制品。

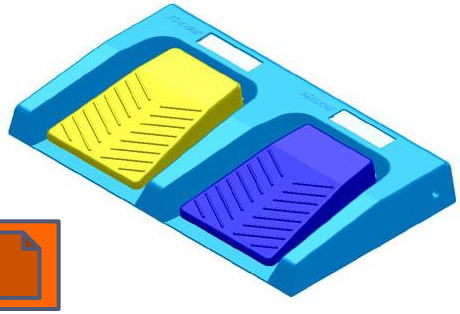
4. 热稳定剂的选择

(1) **制品的性能要求** —— 软硬程度、透明与否、毒性要求

(2) **制品的尺寸要求** —— 薄壁和大面积制品

(3) **成型加工方法** —— 挤出成型、注射成型

热稳定剂的生产和消费向无毒、低毒、复合高效的方向发展。



3.1.2 抗氧剂(防老剂)

高分子材料在制备、成型加工、贮存和使用过程中，不可避免地要与氧发生接触，从而发生自动氧化反应。

自动氧化的内因：**聚合物的分子结构**

自动氧化的外因：**环境中的O_2**

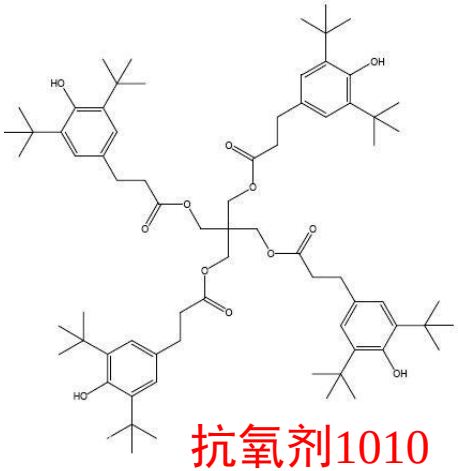
对于橡胶	对于塑料
主链中含有－C－C＝C－结构时，在双键β位的单键具有相对不稳定性，易受O_2的作用而降解。	加工时提供的能量等于或大于键能时易断裂，而键能大小与聚合物分子结构有关。

一般主链上键能的大小：

伯碳原子的＞仲碳原子的＞叔碳原子的＞季碳原子的

因此大分子链中与叔、季碳原子相邻的键都是不稳定的。

例：PP含叔碳原子，比PE稳定性差，易与O_2反应降解。



抗氧剂1010

1. 自动氧化反应机理

聚合物自动氧化反应的一般式为：

链引发	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$	生成大分子自由基
链增长	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$	生成过氧化自由基
	$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$	引发聚合物，生成过氧化物
链转移	$ROOH \rightarrow RO\cdot + HO\cdot$	过氧化物分解
	$2ROOH \rightarrow ROO\cdot + RO\cdot + H_2O$	过氧化物重排
	$RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$	自由基与聚合物反应
	$HO\cdot + RH \rightarrow H_2O + R\cdot$	转移
链终止	$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$	交联
	$R\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR$	交联
	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$	终止

链转移阶段产生的RO·易使大分子主链发生断裂，导致材料物理机械性能的降低。其他影响老化的因素：

(1) 机械力：使大分子断裂，从而加速老化

(2) 变价金属离子：通过加速过氧化物分解加速老化

例： 微量的Fe^{+2}/Fe^{+3}、Co^{+2}/Co^{+3}、Mn^{+2}/Mn^{+3}、Cu^{+1}/Cu^{+2}等变价金属离子对ROOH的分解具有很强的催化作用。

$$ROOH + Me^{+} \rightarrow RO\cdot + Me^{2+} + OH^{-}$$

$$ROOH + Me^{2+} \rightarrow ROO\cdot + Me^{+} + H^{+}$$

即 $$2ROOH \rightarrow ROO\cdot + RO\cdot + H_2O$$

(3) 温度：每升高10℃，氧化速度加快一倍

2. 抗氧剂的作用与分类

抗氧剂是指可抑制或延缓高分子材料自动氧化速度，延长其使用寿命的物质。在橡胶工业中也被称为**防老剂**。

抗氧剂可分为两大类：

(1) 链终止型抗氧剂(主抗氧剂)

多数为受阻酚类和仲芳胺类，均有不稳定的氢原子可与自由基R ·和ROO ·反应，生成活性较小的自由基或惰性产物，从而避免自由基从聚合物中夺取氢原子。

即：抗氧剂与各种自由基过氧化物作用生成活性较小的自由基或惰性产物，从而结束反应。

对抗氧剂(防老剂)A–H的要求：

①A–H＜R–H键能

②A ·的活性不能太小，也不能太大：太大不能起防老作用，反而引发自由基；太小不起作用(不与R ·反应)

例：抗氧剂264：2,6–二叔丁基– 4 –甲基苯酚

抗氧剂1010：四[β–(3,5–二叔丁基– 4–羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯

抗氧剂1076： β–(3,5–二叔丁基– 4–羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯

防老剂4010：N–环己基–N'–苯基对苯二胺

防老剂4020：N–(1,3–二甲基)丁基–N'–苯基对苯二胺

抗氧剂(A–H) 的反应式：

$$\left.\begin{matrix} R\cdot \\ RO\cdot \\ ROO\cdot \\ HO\cdot \end{matrix}\right\} + A\text{–}H \longrightarrow \left\{\begin{matrix} RH \\ ROH \\ ROOH \\ H_2O \end{matrix}\right\} + A\cdot$$

$$A\cdot + \left\{\begin{matrix} R\cdot \\ RO\cdot \\ ROO\cdot \end{matrix}\right\} \longrightarrow \text{惰性产物}$$

$$ROOH + A\text{–}H \longrightarrow \text{惰性产物}$$

(2) 预防型抗氧剂(辅助抗氧剂)

① 过氧化物分解剂

能与过氧化物反应并使之转变成稳定的非自由基的物质。

$ROOH + PO$(分解剂) $\longrightarrow$ *非自由基化合物*(稳定)

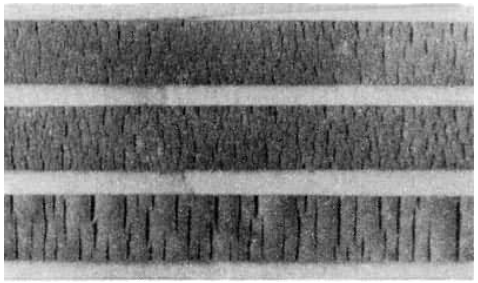
主要有亚磷酸酯类和各种类型的含硫化合物。

② 金属离子钝化剂

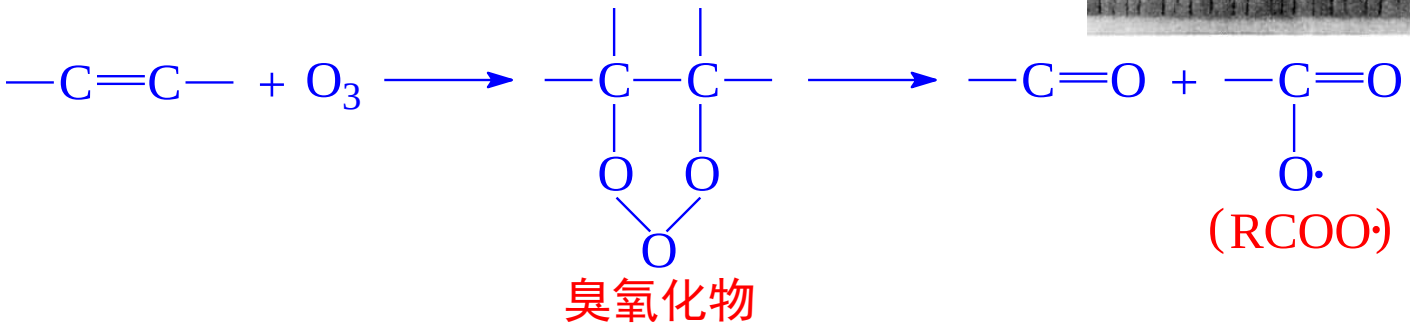
能使变价金属离子转化为稳定的络合物，减缓氢过氧化物分解作用的物质。

主要有酰胺类及酰肼类。

3. 臭氧老化与防护



臭氧（O_3）可使橡胶发生臭氧老化龟裂。



$$RCOO\cdot \longrightarrow R_1O\cdot + R_2O\cdot \quad (R=R_1+R_2)$$

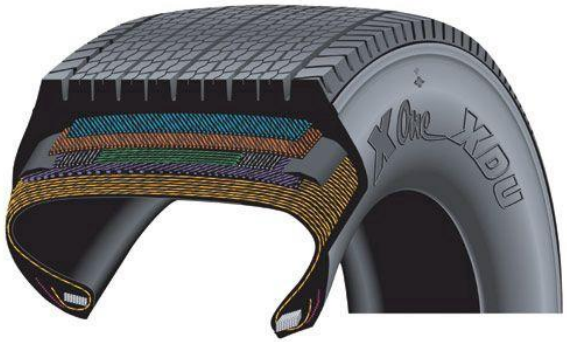
抗臭氧剂是指可以阻止或延缓高分子材料发生臭氧破坏的化学物质。

抗臭氧剂主要用于橡胶制品，效果较好的品种是对苯二胺类衍生物。

抗臭氧剂与抗氧剂的区别：

抗臭氧剂只是在制品表面上发挥作用，在橡胶中的用量为1～5份。

抗氧剂是在制品内部抑制氧的扩散，在塑料中的用量为0.1～1%，在橡胶中的用量为1～5份。



臭氧防护方法通常可分为两类：

① 臭氧的物理防护方法

在高分子材料中添加蜡或在其表面涂树脂 — 适于静态环境

② 臭氧的化学防护方法

在高分子材料中添加抗臭氧剂 — 适于动态环境

4. 常见的抗氧剂

(1) 酚类：用于塑料和橡胶，无色污性，可用于白色或浅色制品。

(2) 对苯二胺类：作橡胶防老剂，有色污性，仅可用于深色制品。

(3) 二芳基仲胺类：用于橡胶和塑料，有色污性，不适于浅色制品。

(4) 酮胺类：作橡胶防老剂，有色污性，不适于浅色制品。

(5) 硫代酯及亚磷酸酯类：属于辅助抗氧剂，用于塑料和橡胶，无色污性，可用于白色或艳色制品。

5. 抗氧剂的选用原则

抗氧剂的加入方式： ① 在材料合成后加入

② 在材料成型加工中加入

选择抗氧剂时应考虑的问题：

(1) 色污性

酚类 — 无色污性，用于无色/浅色制品。抗氧剂264

芳胺类 — 有色污性，用于橡胶。防老剂4010

(2) 稳定性

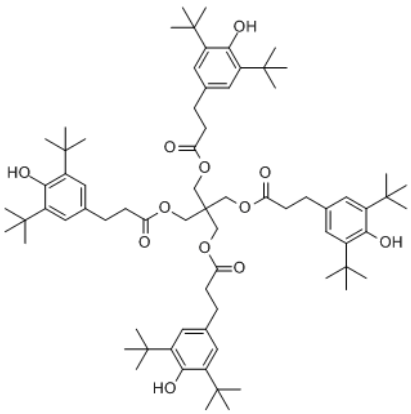
对光、热氧、水的稳定性。特别对O_2，不能与氧作用而生成过氧化物，否则会加速老化。

(3) 溶解性

聚合阶段可溶解于单体和溶剂。

(4) 相容性

相容性差会产生喷霜。



Ciba

(5) 挥发性

高分子量抗氧剂的挥发性低，与聚合物的相容性好。

抗氧剂的生产和消费向无毒、无污染、高分子量方向发展，向专用型、复配型、多功能型方向发展。

3.1.3 光稳定剂

1. 高分子材料的光降解作用

高分子材料中含有不饱和结构、夹杂微量杂质及存在结构缺陷时，可吸收波长大于290nm的紫外线而发生降解。

例：塑料的紫外线敏感波长

紫外线能量与化学键能

光对高分子材料的降解，是光和氧共同作用的结果。对光氧降解敏感的高分子化合物：

①具有芳香结构
②主链上含有不饱和基团的
③仲、叔碳原子上有活泼氢

光氧降解 →

发生断链和交联
形成含氧官能团
外观和性能变化

例：光稳定剂主要用于聚烯烃，尤其是含有叔碳原子的聚丙烯(PP)。

影响PP的光降解因素如下：

① 催化剂残留物的引发作用

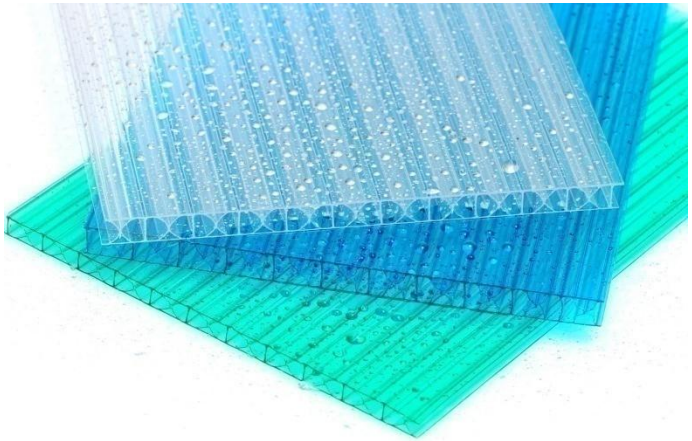
② 氢过氧化物的引发作用

③ 羰基的引发作用

④ 单线态氧的作用

⑤ 稠环芳烃的引发作用

⑥ 不饱和结构的引发作用



2. 光稳定剂的作用和分类

光稳定剂是指可有效地抑制光致降解物理和化学过程的一类添加剂。通常，其用量为0.05～2%。

光稳定剂可分为：

①光屏蔽剂 —— 碳黑、二氧化钛、氧化锌和锌钡白

②紫外线吸收剂 —— 应用最普遍，二苯甲酮类和苯并三唑类

③猝灭剂 —— 镍、钴的有机络合物

④自由基捕捉剂 —— 受阻胺类衍生物

紫外线吸收剂作用机理：

① 先于聚合物吸收入射的紫外线

② 移出聚合物吸收的光能

紫外线吸收剂由于本身形成分子内氢键，吸收光能后氢键被破坏，吸收的能量又可以热能的形式放出，同时氢键恢复，进而继续发挥作用。

即通过自身的异构转换方式，将吸收的能量以热能或无害的低能辐射形式释放或消耗。

3. 常见的光稳定剂

光稳定剂主要用于抑制或屏障高分子材料制品在阳光或强的荧光下，因吸收紫外线而引起的降解破坏。

光稳定剂的主要种类有：

①光屏蔽类 —— 炭黑是效能最高的光屏蔽剂，还有二氧化钛、氧化锌、锌钡白和铁红等无机颜料，以及酞菁蓝、酞菁绿等有机颜料。

②受阻胺类 —— 产量最大的光稳定剂，防光老化效能优于光吸收型光稳定剂。

③二苯甲酮类 —— 能吸收290～400nm的紫外光，与聚合物的相容性好，工业上常用的品种有UV–531、UV–9和UV–0。

④苯并三唑类 —— 能吸收300～385nm的紫外光，广泛应用于塑料，工业上常用的品种有UV–326、UV–327和UV–P。

⑤有机金属络合物类 —— 主要产品是二价镍的络合物，由于其分子中含重金属镍，发达国家和地区已停止使用。

4. 光稳定剂的选用

除了光稳定剂的自身因素外，还应考虑聚合物的结构特性、特定的应用要求以及与添加剂的配伍性。

光稳定剂的发展趋势主要集中在高分子量化、多功能化以及反应性等方面。

3.1.4 提高高分子材料使用寿命的方法

高分子材料的老化是必然规律，通过适当方法延长材料使用寿命是相当重要的。

从工程上考虑，延长材料的使用寿命有如下方法：

1. 选材

依使用要求和使用环境，选择合适聚合物。

例：含 O_2 、O_3，尽量选用饱和材料。

2. 选用合适防老剂

对于不同的聚合物，引起老化的原因（如热、光、氧）不同，应选用适当的稳定剂。

许多稳定剂有协同效应，可搭配使用。

例：防老剂并用：石蜡（物理防老剂）和防4010（化学防老剂）

3. 选用具有防老作用的配合剂

首先要考虑符合使用性能，如：加不同的颜料，有些可起紫外线吸收剂的作用。

当然，一个产品老化程度的大小、难易，与其使用、贮存等环境有关。

就材料的循环利用、环保而言，有时需降解：

（1）生物降解；（2）光降解

3.2 增塑剂

在使用过程中表现柔软的高分子材料往往在加工过程中具有良好的可塑性，这与聚合物的玻璃化温度（T_g）有关。

使　用　上	加　工　上
一般 $T_g < T_c$：柔软，橡胶 $T_g > T_c$：坚硬，塑料 若要使聚合物柔软，应设法降低聚合物的T_g。	聚合物太硬，添加剂不易混入，物料流动性差，成型动力消耗大。 应加入使聚合物柔软（T_g↓）、可塑性增强（η_a↓）的添加剂（增塑剂）。

必须防止增塑剂的滥用！

3.2.1 增塑作用及增塑剂分类

1. 增塑剂的作用

增塑剂可起到增加高分子材料的可塑性，改进其柔软性、延伸性和加工性的作用。

增塑剂在聚合物中的作用：

(1) 使添加剂与聚合物容易混合

聚合物都较硬，有些添加剂也是固体，硬与硬不易混合；而加入增塑剂后，聚合物变软，易与添加剂混合均匀。

(2) 使混合物变软加工工艺改善

加入增塑剂后，大分子间相互作用力下降，材料的T_g、T_f、T_m、T_b降低，流动性提高，有利于成型加工。

(3) 使制品在常温下表现柔软

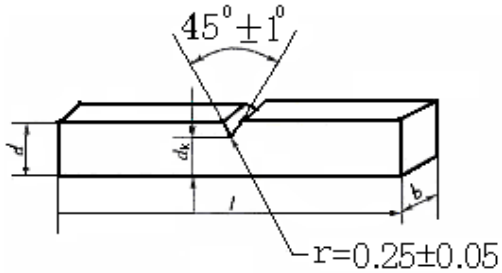
增塑剂降低了材料的T_g，所以制品表现柔软。

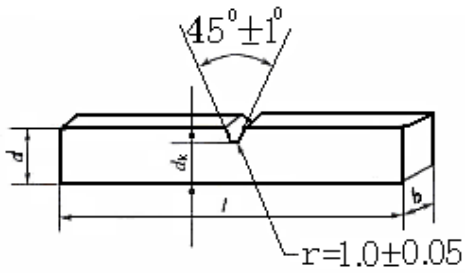
例： PVC中添加40～50phr DOP后，可制成软板、软管

(4) 使制品的耐寒性增加

增塑剂降低了材料的T_g和T_b，耐低温性提高。

T_b（脆化温度）：在低温下，材料承受应力时，只发生很小形变就破坏的温度。





2. 增塑剂的分类

- 增塑剂
  - 按作用方式
    - 外增塑剂
    - 内增塑剂
  - 按塑化效率
    - 主增塑剂
    - 辅助增塑剂
    - 增量剂

(1) 外增塑剂

属于外加型添加剂，大多是有机低分子化合物或聚合物，通常为高沸点的油类或低熔点的固体。

例： 软质PVC制品中增塑剂的用量

外增塑剂
- 极性：溶解度参数高，增塑极性聚合物
  （DOP）　　（PVC）
- 非极性：溶解度参数低，增塑非极性聚合物
  （液体石蜡）　　（PS）

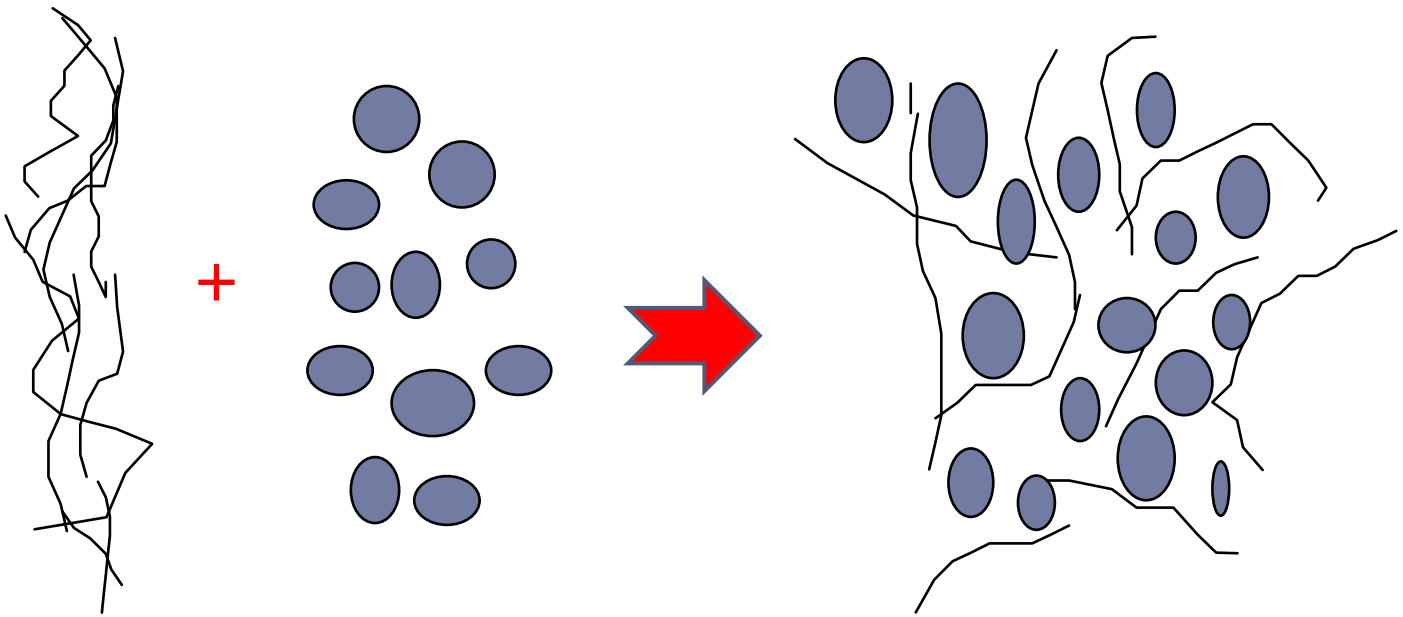
优点：性能较全面，增塑作用可调范围大

缺点：耐久性较差，易挥发、迁移和抽出

①非极性增塑剂

起溶剂化作用，增大了聚合物分子之间的距离，降低了聚合物分子间的作用力。增塑效果与其体积成正比：

$$\Delta T_g = KV$$



聚合物　　增塑剂　　增塑聚合物

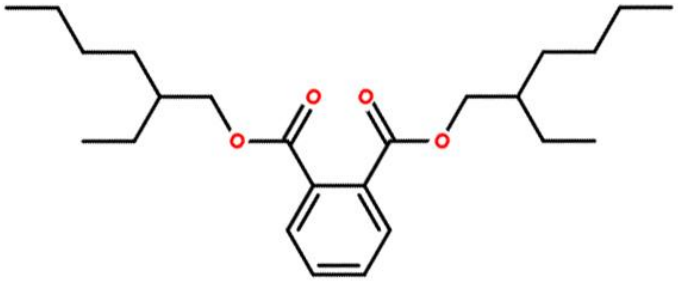
非极性增塑剂增塑机理

②极性增塑剂

起屏蔽作用，增塑剂分子中的极性基团与聚合物分子的极性基团相互吸引，取代了聚合物分子间极性基团的相互作用，降低了聚合物分子间的作用力。增塑效果与其摩尔数有关：

$$\Delta T_g=\beta n$$

同时体积效应也起作用。



邻苯二甲酸二异辛酯

(2) 内增塑剂

属于共聚树脂，通过引入起增塑作用的组分而改变聚合物的分子结构。

优点：耐久性好，不挥发、难抽出，稳定

缺点：聚合成本高，使用温度范围较窄

例：①共聚树脂（氯醋树脂）

将氯乙烯与少量醋酸乙烯酯进行共聚，得到氯醋共聚树脂（PVCA）。

②引入支链或取代基（氯化聚乙烯）

由高密度聚乙烯经氯化取代反应，制得氯化聚乙烯（CPE）。

(3) 塑化效率

增塑剂一般依据其化学结构及与聚合物的相容性并结合加工工艺来进行分类。但更多按塑化效率来分。

塑化（增塑）效率：

指聚合物达到某一柔软程度时的增塑剂用量。

通常将性能较全面、使用最普遍的邻苯二甲酸二辛酯（DOP）的效率值定义为1。

系数＜1的 — 较有效的增塑剂

系数＞1的 — 较差的增塑剂

例：常见增塑剂的增塑效率

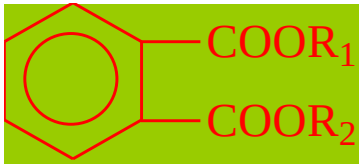
A. 按塑化效率可分为：

①主增塑剂 —— 凝胶化能力强，不易析出，可单独使用

（与PVC之比可达150:100而没有渗出现象）

例： 邻苯二甲酸酯类（DOP、DBP）

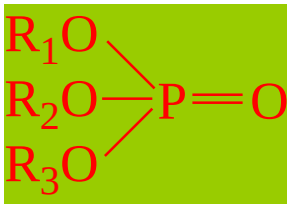
通式：



R_1、R_2为烷基、苯基、环己基

磷酸酯类（TCP、TTP）

通式：



R_1、R_2 、R_3为相同或不相同的烷基、芳基、烷芳基

②辅助增塑剂 —— 凝胶化能力低，起功能性作用，须与主增塑剂并用

例： 耐寒性增塑剂（DOS、DOA）

通式：

$$R_1-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_n-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R_2$$

多为脂肪族二元酸酯类。

R_1、R_2为C_1～C_{10}的烷基、苯基、环己基，n是6、9、10等整数

聚酯增塑剂（高分子型）

分子量为2000～8000，挥发性小、迁移性小、耐高温，但塑化效率低。

环氧大豆油

具热稳定作用，无毒。

③增量剂 — 凝胶化能力极差，起降低成本作用，不可单独使用，必须限量使用。

例： 氯化石蜡（氯含量42%、52%、70%）

B. 按性能可分为：

①耐寒：DOS、DOA

②耐热、耐光：环氧十八酸辛酯、环氧大豆油、偏苯三酸酯

③阻燃：磷酸酯类、氯化石蜡

④无毒：环氧大豆油

⑤耐菌：磷酸酯类

3.2.2 增塑剂的主要品种

增塑剂能够降低聚合物的T_g并提高其塑性，既可用于塑料(主要用于PVC制品)，也可用于橡胶。

1. 塑料增塑剂

主要用于降低聚合物的熔融温度、熔体粘度和玻璃化温度，增加熔体的流动性、制品的柔软性和耐寒性，从而改善塑料的加工和使用性能。

(1) 邻苯二甲酸酯类

PVC主增塑剂，用途广泛、性能全面。

主要品种：邻苯二甲酸二辛酯(DOP)

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)

(2) 脂肪族二元酸酯类

PVC辅助增塑剂，具有突出的耐寒性。

主要品种：癸二酸二辛酯(DOS)

己二酸二辛酯(DOA)

(3) 磷酸酯类

PVC主增塑剂，具有阻燃性和抗菌性。

主要品种：磷酸三甲苯酯(TCP)

(4) 含氯化合物类

PVC增量剂，具有阻燃性。

主要品种：氯含量分别为42%、52%和70%的氯化石蜡

(5) 环氧化合物类

PVC辅助增塑剂，无毒、兼具热稳定剂作用。

主要品种：环氧大豆油(ESO)

(6) 聚酯类

PVC辅助增塑剂，具有优良的耐挥发性、耐迁移性。

主要品种：己二酸丙二醇聚酯(PPA)

癸二酸丙二醇聚酯(PPS)

(7) 多元醇酯类

PVC辅助增塑剂，具有突出的耐寒性。

主要品种：一缩二乙二醇二苯甲酸酯(DEDB)

2. 橡胶增塑剂

主要用于降低胶料的粘度、生热和收缩变形，提高胶料的可塑性和流动性，便于压延、压出等成型操作，同时还能改善硫化胶的某些物理机械性能。

橡胶增塑剂
- 物理增塑剂（软化剂）
- 化学增塑剂（塑解剂）

(1) 物理增塑剂

使橡胶溶胀，作用机理和增塑效果同塑料增塑剂。

按来源可分为：

①石油系 — 操作油、重油、石蜡、凡士林、沥青和石油树脂

②煤焦油系 — 煤焦油、古马隆树脂和煤沥青

③松油系 — 松香、松焦油、萜烯树脂、油膏

④合成酯类 — 邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类和脂肪族二元酸酯类

⑤液体聚合物类 — 液体丁腈橡胶、液体聚丁二烯、液体聚异丁烯

(2) 化学增塑剂

起自由基接受体的作用，加速橡胶分子在塑炼时的断链作用。化学增塑剂主要包括含硫化合物、噻唑类和胍类。

3.2.3 增塑剂的选用

1. 相容性与稳定性的协调

相容性：衡量增塑剂与聚合物的混合难易程度

相互矛盾，需要协调

稳定性：衡量增塑剂在聚合物中的耐久性程度

(1) 相容性

将增塑剂与聚合物的溶解度参数等相近与否作为判据。

例： 增塑PVC与充油SBR

$\delta_{DOP}=36.8\,(J/cm^3)^{1/2}$ $\delta_{ESO}=34.7\,(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{DOS}=35.3\,(J/cm^3)^{1/2}$ $\delta_{PVC}=21.7\,(J/cm^3)^{1/2}$
$\delta_{SBR}=17.9\,(J/cm^3)^{1/2}$ $\delta_{PS}=18.2\,(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{石蜡}=17.9\,(J/cm^3)^{1/2}$

(2) 稳定性

增塑剂在材料内部的迁移性和在材料表面的挥发性。

增塑剂的损失： 挥发、游移、萃出和渗出

挥发--增塑剂材料的挥发

增塑剂的沸点： 在4mmHg下的沸点不低于200℃。

（增塑剂合格的标准）

增塑剂向外挥发的速率还与被增塑聚合物的性质和制品性质有关。

例： 增塑PVC制品长期使用后会发粘或变硬

发粘：增塑剂迁移；变硬：增塑剂挥发

游移 — 增塑剂从已增塑的聚合物中向着与其接触的另一聚合物中迁移的现象。

影响游移的因素：

①增塑剂对另一聚合物的亲和力

②增塑剂在两种聚合物中的扩散速率

③温度和压力

萃取 — 与增塑剂所接触溶剂的溶解度有关。

渗出 — 添加的增塑剂超过一定量后会游离出来，但需要一段时间。提高温度会促进渗出。

解决相容性和稳定性的最有效方法是采用内增塑。

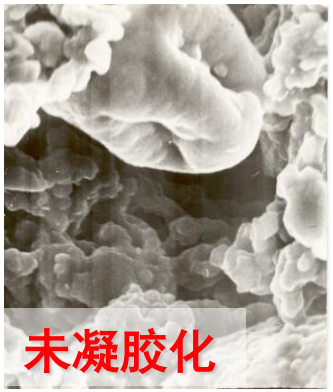
2. 对加工性能的影响

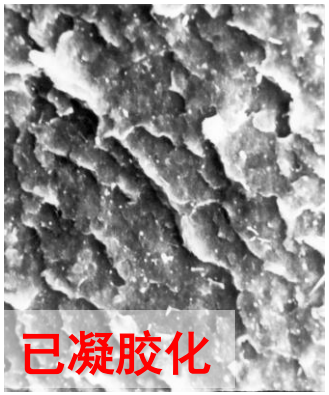
增塑剂对聚合物加工性能的影响包括：

①对凝胶化速度和温度的影响

②对热稳定性的影响

③对粘性和润滑性的影响





例： 增塑PVC的最低塑化温度

$T_{DOP}=105℃$	$T_{DINP}=122℃$	$T_{DOTP}=135℃$
$T_{EOS}=142℃$	$T_{DOS}=152℃$	$T_{TOTM}=158℃$

3. 对材料性能的影响

增塑剂对材料性能的影响包括：

①玻璃化温度和粘流温度 — 增塑制品的T_g和T_f降低

②耐低温性 — 增塑制品的脆化温度T_b降低

③力学性能 — 少量的增塑剂起反增塑作用，过量后起增塑作用

④耐老化性 — 脂肪族酯＞芳香族酯＞氯代物＞磷酸酯

⑤电绝缘性 — 随增塑剂用量增加而逐渐变差。极性、支链也有影响。

例： 增塑PVC的体积电阻率（$\times 10^{11}\Omega\cdot cm$）

$\rho_{DOP}=1.9$	$\rho_{DINP}=1$	$\rho_{DOTP}=39$
$\rho_{EOS}=5.8$	$\rho_{DOS}=0.018$	$\rho_{TOTM}=5$

⑥耐久性 — 包括耐挥发性、耐抽出性和耐迁移性。与增塑剂的分子量和分子结构有关。

⑦阻燃性 — 普通增塑剂具有可燃性，而磷酸酯类、氯化石蜡、氯化脂肪酸类具有阻燃性。

⑧毒性 — 部分增塑剂具有一定的毒性，磷酸酯类毒性较强，柠檬酸酯是无毒增塑剂。

⑨反应性 — 烯丙基酯、丙烯酸酯、环氧化合物、不饱和聚酯含有反应性基团，属于反应型增塑剂。

例： 增塑PVC的脆化温度

$T_{DOP}=-39℃$	$T_{DINP}=-28℃$	$T_{DOTP}=-42℃$
$T_{EOS}=-14℃$	$T_{DOS}=-69℃$	$T_{TOTM}=-33℃$

4. 增塑剂的选用原则

(1) 增塑剂的用量

考虑材料的加工性能、制品的使用性能以及经济成本。

增塑剂用量	＜5phr	15~25phr	＞30phr
PVC加工性能	难塑化	能塑化	易塑化
PVC制品性能	硬质	半硬质	软质
PVC制品成本	低	较高	高

(2) 其它添加剂的影响

不同填充剂、着色剂对增塑剂的吸收有差异，应适当增加或减少增塑剂的用量。

(3) 制品的使用性能

增塑剂直接影响制品性能，耐热制品应选择迁移性小的增塑剂，耐寒制品要考虑其凝固点，还要考虑阻燃性、电绝缘性、毒性等。

例： 增塑剂的各种性能比较

(4) 加工工艺性能

多件贴合制品(轮胎内层的帘布层)，宜使用煤焦油、松焦油、古马隆、沥青等有增粘作用的增塑剂，而不宜用石蜡、机械油之类有润滑作用的增塑剂。

例： 三辊压延机进行胶片贴合

(5) 增塑剂的并用

增塑剂在使用中往往采用复合的方法，以便取长补短达到最佳效果。

通常将主增塑剂(起主要作用)、辅助增塑剂(起功能性作用)、增量剂(降低成本)配合使用。

例： PVC用DBP和DOP增塑

原先加40phr DBP，后改为25phr DBP＋20phr DOP

这样工艺变化不大，增塑效果相同，稳定性提高。

DBP — 易混合，增塑效果好，但迁移性、挥发性大

DOP — 增塑效果好，稳定性好

(6) 增塑剂的结构

- **溶解度参数：** 增塑剂与聚合物的溶解度参数相近，相容性才好。邻苯二甲酸酯类具有较全面的性能，可作主增塑剂使用，其中DOP是首选的品种。
- **分子量：** 增塑剂分子量越小，在聚合物中活动能力越大，渗透力也就大，即易混，增塑效果好。但稳定性差。
- **分子结构：** 主要是基团，基团体积大，增塑剂在聚合物中不易运动，稳定性增强。另外，基团也影响溶解度参数。

当分子量相近时，芳香结构的增塑剂与PVC的相容性优于脂肪结构的增塑剂。

当分子量相当时，由正构醇形成的酯的塑化效率、耐挥发性、耐低温性优于异构醇形成的酯。

邻苯二甲酸酯类增塑剂的塑化效率优于间（对）苯二甲酸酯类。

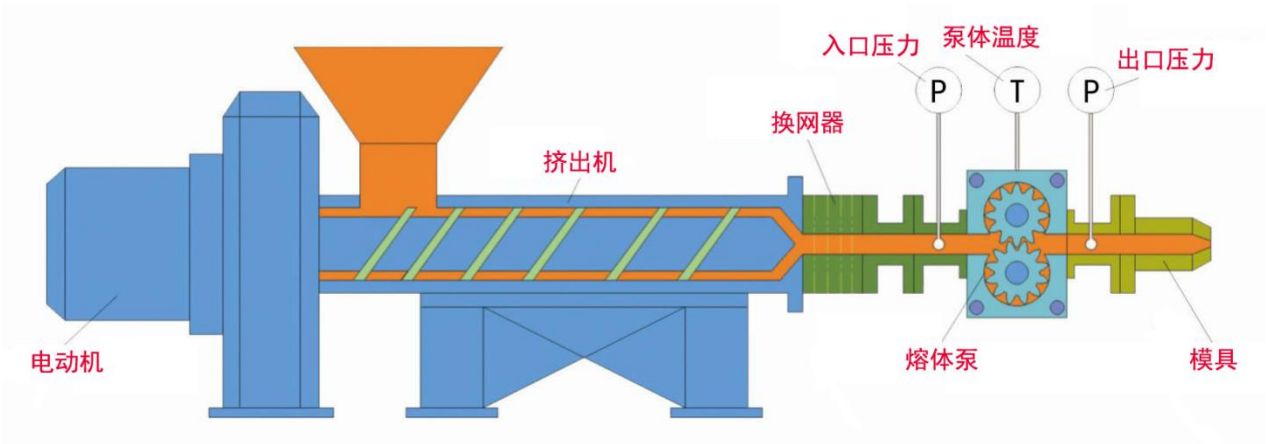
为了解决相容性、稳定性，首先要了解增塑剂的这些结构因素。

3.3 润滑剂

高分子材料在熔融状态下进行加工时，其熔体具有高的熔融粘度，导致聚合物之间、聚合物与加工设备或成型模具之间产生较大的摩擦力。

高摩擦力
- 导致摩擦生热 → 熔体温度↑，聚合物热降解↑
- 影响熔体流动 → 生产能力↓，制品质量↓

添加润滑剂



3.3.1 润滑剂的作用与分类

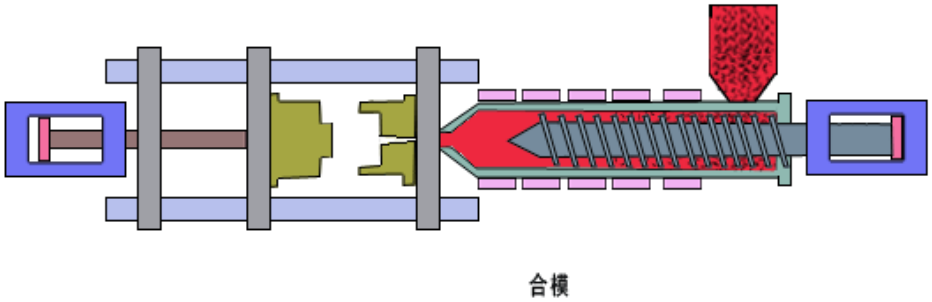
1. 润滑剂的作用

润滑剂通过降低熔体之间和熔体与设备之间的摩擦及粘附，改善加工流动性，提高生产能力和制品外观质量。

润滑剂属于工艺性添加剂，较多用于PVC的加工。

润滑剂与增塑剂的区别：

润滑剂仅在加工时有作用，增塑剂在加工和使用中都有作用。



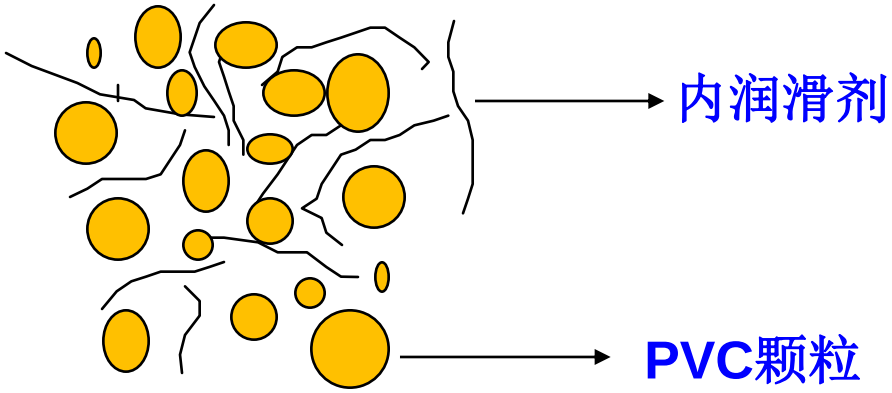
2. 润滑剂的分类

润滑剂分子(石蜡除外)是由极性基团和不同长度的烃链组成，两者之间的比例决定了它们的润滑效果。

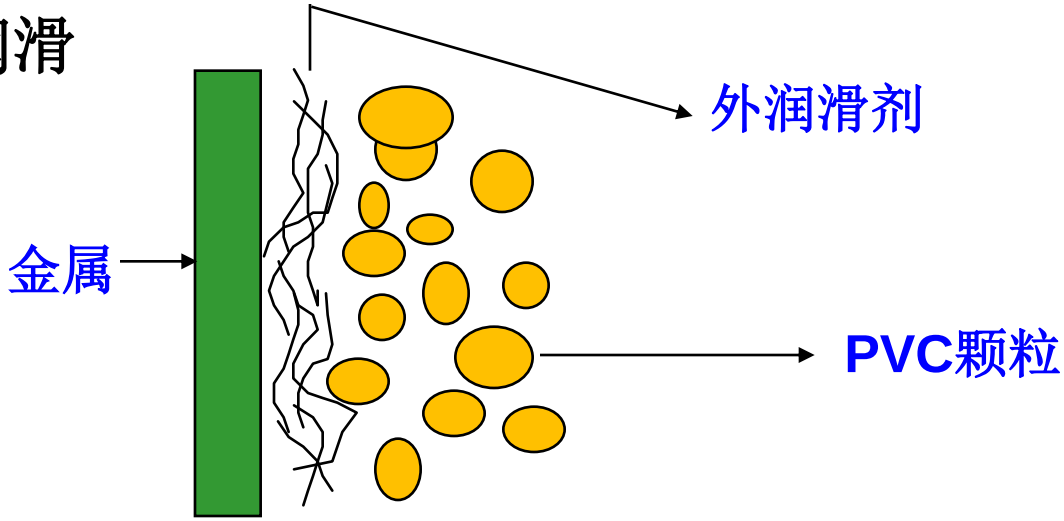
内润滑剂	外润滑剂
与聚合物有一定相容性；能降低聚合物分子链之间的内聚力，从而降低聚合物熔体的内摩擦和熔体粘度。	与聚合物相容性极差；易从材料内部析出，并粘附于设备的接触面，从而降低熔体与设备之间的摩擦。

内润滑与外润滑是相对的，二者之间并无严格的界限。

内润滑



外润滑



例：内润滑剂与外润滑剂的相对性

单脂肪酸甘油酯（极性）：PVC的内润滑剂

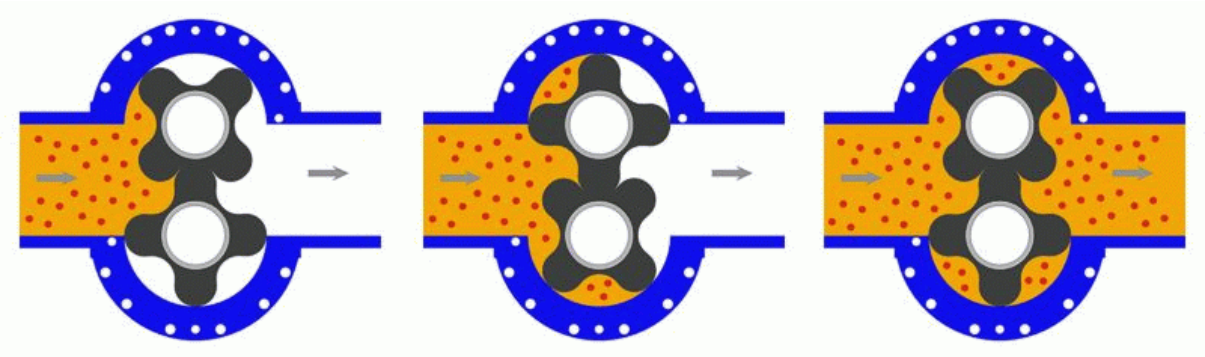
PO的外润滑剂

聚乙烯蜡（非极性）：PO的内润滑剂

PVC的外润滑剂

硬脂酸（极性）：低浓度时，PVC的内润滑剂

高浓度时，PVC的外润滑剂



3.3.2 润滑剂的主要品种

润滑剂可改善高分子材料的加工性能和表观性能。

(1) 脂肪酸及其金属皂类

主要品种：硬脂酸

硬脂酸锌、钙、铅、钡(兼具热稳定作用)

(2) 酯类

主要品种：硬脂酸正丁酯、硬脂酸单甘油酯、

三硬脂酸甘油酯

(3) 醇类

有效的内润滑剂

主要品种：高级脂肪醇、多元醇、聚乙二醇、聚丙二醇

(4) 酰胺类

具有较好的外润滑作用

主要品种：油酸酰胺、硬脂酸酰胺、乙撑双油酸酰胺、乙撑双硬脂酸酰胺

(5) 石蜡及烃类

具有优良的外润滑作用

主要品种：固体石蜡、微晶石蜡、液体石蜡、氯化石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡

脱模剂、防粘剂、滑爽剂(开口剂)、**光泽剂**等均属于润滑剂的范畴。

3.3.3 润滑剂的选用

(1) 内、外润滑的平衡

根据加工工艺，以一种润滑作用为主，兼顾内、外润滑作用。

例： PVC的成型工艺

注射成型、挤出成型：提高流动性，以内润滑为主

模压成型、层压成型：提高脱模性，以外润滑为主

(2) 物料的软硬程度

根据物料的软硬程度调整润滑剂的用量，防止过润滑。

例： PVC的软硬程度

软质PVC：防粘附作用，添加量＜0.5%

硬质PVC：调熔融速率、降熔体粘度，添加量≈1%

(3) 其他添加剂的影响

考虑有些稳定剂、橡胶软化剂的润滑作用，并根据填充剂用量对润滑剂进行调整。

润滑剂用量一般＜1%，过多会析出表面，影响外观。

例：脂肪酸金属皂类

硬脂酸锌、硬脂酸钙：兼具热稳定作用的润滑剂

3.4 交联剂及相关添加剂

交联是将线型或轻度支化型聚合物转变成二维网状结构或三维体型结构聚合物的反应过程。

高分子材料的交联条件：除了在一定温度、压力下经过一定时间外，往往需要加入交联体系。

交联的结果：

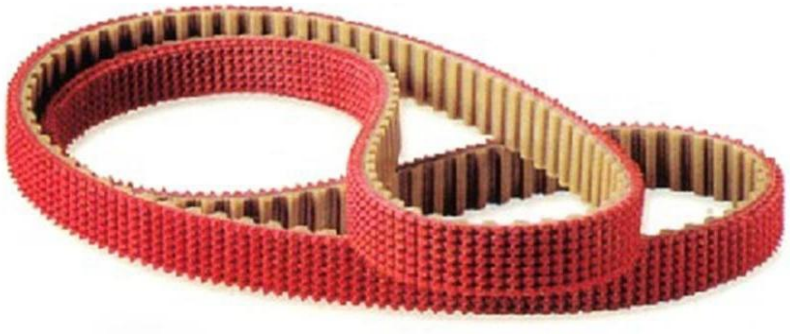
材料的分子结构发生变化

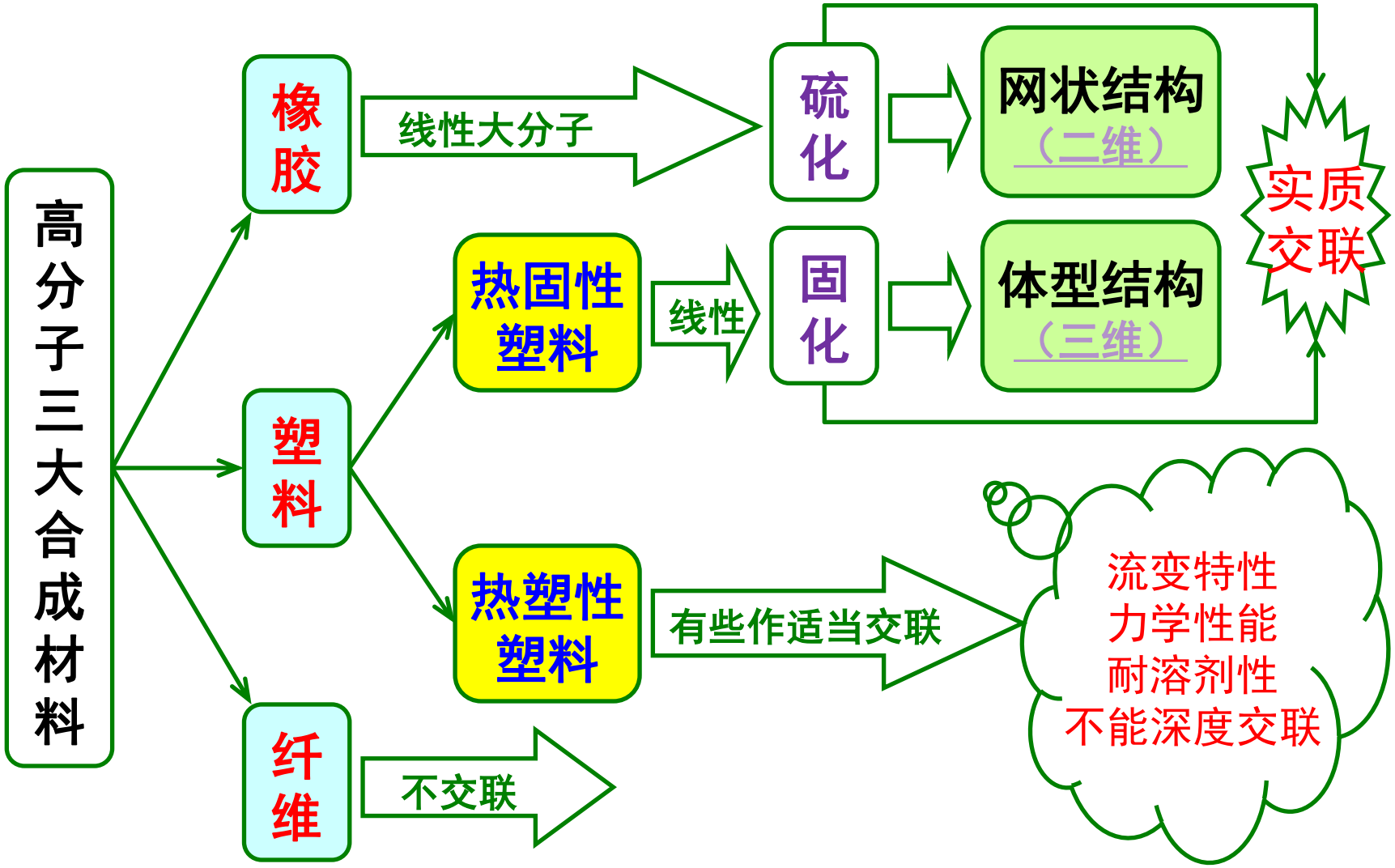
↓

性能变化

↓

符合要求




高分子三大合成材料
橡胶
塑料
纤维
线性大分子
硫化
网状结构
（二维）
实质交联
热固性塑料
线性
固化
体型结构
（三维）
热塑性塑料
有些作适当交联
流变特性
力学性能
耐溶剂性
不能深度交联
不交联

橡胶分类：

- 按来源
  - 天然橡胶（NR）
  - 合成橡胶
    - 通用合成橡胶
      - 丁基橡胶（IIR）
      - 丁苯橡胶（SBR）
      - 顺丁橡胶（BR）
      - 异戊橡胶（IR）
      - 氯丁橡胶（CR）
      - 二元乙丙橡胶（EPR）
      - 三元乙丙橡胶（EPDM）
    - 特种合成橡胶
      - 丁腈橡胶（NBR）
      - 硅橡胶（SiR）
      - 氟橡胶（FPM）
      - 聚氨酯橡胶（PU）
      - 氯化聚乙烯（CPE）
      - 丙烯酸酯橡胶（ACM）

- 按交联方式
  - 化学交联橡胶
  - 热塑性弹性体

- 按化学结构
  - 碳链橡胶
    - 不饱和非极性橡胶
    - 不饱和极性橡胶
    - 饱和非极性橡胶
    - 饱和极性橡胶
  - 杂链橡胶
    - 硅橡胶（SiR）
    - 聚氨酯橡胶（PU）
    - 氯醚橡胶（ECO）
    - 聚硫橡胶（PS）
- 按形态
  - 固体橡胶
  - 液体橡胶
  - 粉末橡胶

橡胶是橡胶工业的基础原料，广泛用于制造轮胎、胶管、胶带、电缆及其他各种橡胶制品。

橡胶配方体系：①生胶体系

②硫化体系 — 交联剂、促进剂、活性剂、防焦剂

③填充与增强体系

④软化增塑体系

⑤防护体系

交联（硫化）橡胶受外力作用发生形变时，具有迅速复原的能力，并具有良好的物理机械性能及化学稳定性。橡胶只有经过交联才能成为有使用价值的高弹性材料。

3.4.1 常用的交联剂

交联剂（硫化剂）是指在一定条件下使相邻大分子链以化学键的形式连接起来的物质。

交联剂主要分为硫磺、含硫化合物、有机过氧化物、金属氧化物、胺类化合物、双官能团化合物、合成树脂等七类。

(1) 硫磺（S）

最古老的硫化剂，橡胶工业用得最多。

适用范围：不饱和橡胶、含少量双键的橡胶（EPDM、IIR）

用量：软制品——0.2～5phr　　半硬制品——8～10phr

硬制品——25～40phr

同类硫化剂有：硒（Se）、碲（Te），价格昂贵、硫化速度慢

(2) 含硫化合物(R–S–S–R)

在硫化温度下能分解出活性硫的化合物(硫黄给予体)。

适用范围：电线绝缘层。其析出硫的活性足以硫化橡胶，而不足以与Cu反应生成黑色的CuS。

常用品种：四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)

二硫代吗啡啉(DTDM)

(3) 有机过氧化物(R–O–O–R)

受热分解产生自由基，引发聚合物的自由基交联反应。

适用范围：饱和橡胶(FPM、SiR、EPR)、聚烯烃

常用品种：BPO、DCP

(4) 金属氧化物

适用范围：含卤橡胶（氯丁橡胶、氯醚橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶）、聚硫橡胶。

常用品种：ZnO、MgO、PbO

注意：金属氧化物还可作为硫磺硫化体系的活性剂

(5) 胺类化合物

适用范围：热固性塑料（酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂）以及氟橡胶、丙烯酸酯橡胶。

(6) 双官能团化合物

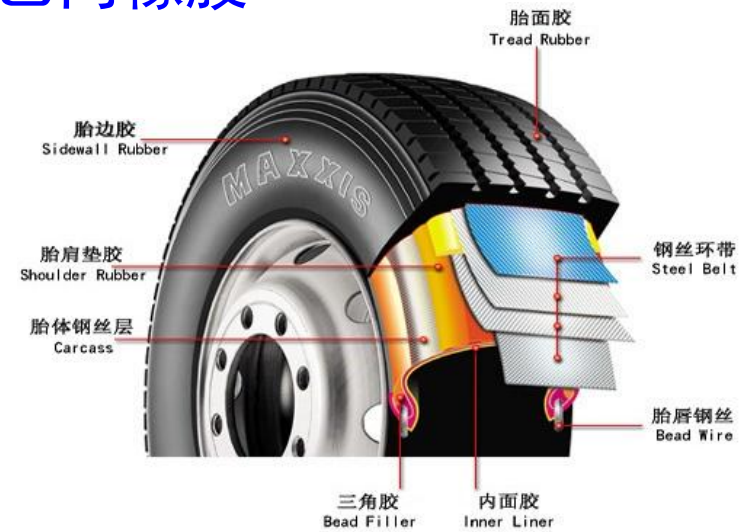
适用范围：不饱和聚酯树脂

常用品种：烯类（St、MMA）

(7) 合成树脂

适用范围：丁基橡胶、三元乙丙橡胶

常用品种：酚醛树脂（PF）



3.4.2 交联用其他添加剂

交联（硫化）体系通常是由硫化剂与硫化促进剂、硫化活性剂和防焦剂所组成的。

（1）硫化促进剂

硫化促进剂能够提高胶料的硫化速度、缩短硫化时间、降低硫化温度、减少硫化剂用量，提高或改善硫化胶物性。

促进剂的分类：

①按化学结构：噻唑类、秋兰姆类、胍类、次磺酰胺类、硫脲类

②按与硫化氢反应性质：酸性、碱性、中性

③按促进能力：以促进剂M（2–巯基苯并噻唑）为强促进剂，并以此作为标准

促进能力＞M — 超促进剂（如：促进剂TMTD）

促进能力＝M — 强促进剂（如：促进剂DM）

促进能力＜M — 中促进剂（如：促进剂D）

促进能力＜D — 弱促进剂（如：促进剂H）

例：

促进剂	活 性	举 例	150℃硫化时间	硫化速度
超促进剂	↑	TMTD	5～10min	↑
强促进剂		M	10～30min	
中促进剂		D	30～60min	
弱促进剂		H	60～120min	

工业上常将两种或两种以上的促进剂混合使用。

迟效性促进剂：CZ、NOBS

(2) 硫化活性剂(促进助剂)

硫化活性剂能够提高胶料中硫化促进剂的活性、减少硫化促进剂的用量、缩短硫化时间。

活性剂的分类：

①无机活性剂

主要是金属氧化物：ZnO、MgO、CaO、PbO

交联卤化橡胶

常用品种：ZnO（3～5phr）

注意：①ZnO可作为金属氧化物硫化剂
②ZnO可提高硫化胶的耐热性能

②有机活性剂

主要是脂肪酸类：硬脂酸、月桂酸、二乙醇胺、三乙醇胺

常用品种：HSt（1～3phr）

注意：通常将HSt与ZnO进行并用

(3) 防焦剂（硫化延缓剂）

防焦剂能够防止胶料在硫化前的加工及贮存过程中发生的早期轻度硫化现象— **焦烧**。

实质上是在交联初期起抑制作用，只有当防焦剂消耗到一定程度，促进剂才起作用。

解决焦烧问题的首要方法：

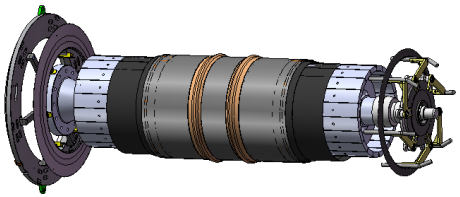
使用迟效性促进剂：CZ、NOBS

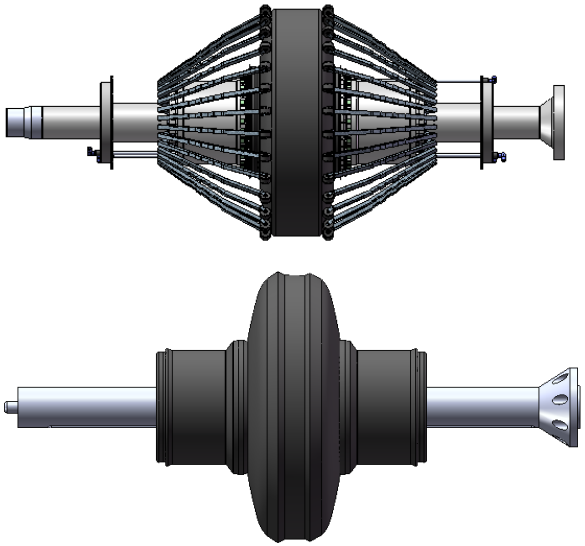
防焦剂的分类：

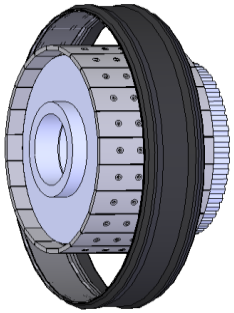
①亚硝基化合物类：防焦剂NA

②有机酸类：邻苯二甲酸酐、苯甲酸、邻羟基苯甲酸

③硫代酰亚胺化合物类：防焦剂CTP







3.4.2 交联机理

硫化是橡胶制品生产中的最后一道工序。在此过程中，橡胶大分子链发生化学交联反应，由塑性的混炼胶转变为高弹性的硫化胶。

硫化体系不同，交联机理不同。

- 橡胶硫化
  - 非硫磺交联
    - 含硫化合物交联
    - 过氧化物交联
    - 金属氧化物交联
  - 硫磺交联

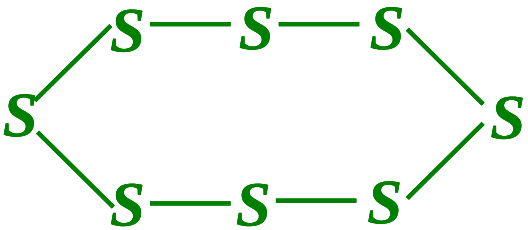
1. 硫磺交联机理

适用于不饱和橡胶、三元乙丙橡胶以及不饱和度大于2%的丁基橡胶。

交联体系：S＋促进剂M＋ZnO、HSt

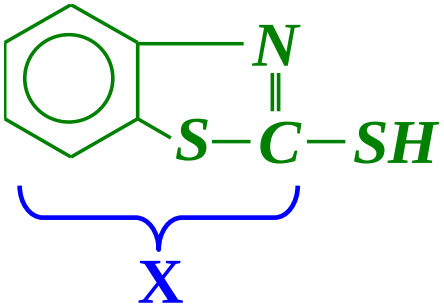
不饱和橡胶：RH

S：以八硫环形式存在



$=S_8$

促进剂M：



$=XSH$

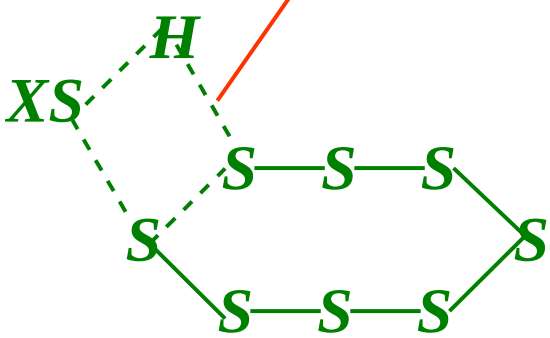
①生成自由基(促进剂分解)

$$XSH \rightleftharpoons XS\cdot + H\cdot$$

$$XSH + S_8 \xrightarrow{\triangle} XS\cdot + HS_8\cdot \longrightarrow XSS_nH + \cdot S_{8-n}\cdot$$

不稳定 → 分解

氢键



②引发橡胶

$$\left.\begin{array}{l} XS\cdot \\ HS_8\cdot \\ \cdot S_{8-n}\cdot \end{array}\right\} + RH \longrightarrow R\cdot + \left\{\begin{array}{l} XSH \\ HS_8H \\ HS_{8-n}\cdot \end{array}\right.$$

循环使用 ①

③橡胶交联（无硫键）

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$$

$$R\cdot + RH \longrightarrow R-R + H\cdot$$

或自由基转移：$R\cdot + R_1H \longrightarrow RH + R_1\cdot$

④自由基引发硫磺

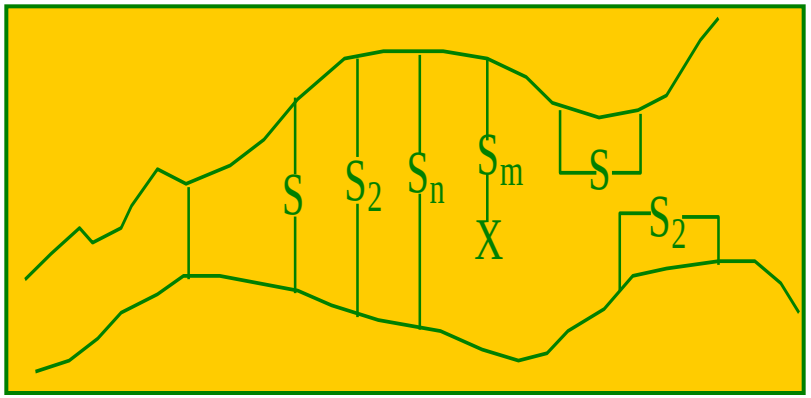
$$R\cdot + S_8 \longrightarrow R-S_8^{\cdot} \longrightarrow R-S_n^{\cdot} + {}^{\cdot}S_{8-n}^{\cdot}$$

⑤交联成多硫键

$$R\cdot + R-S_n^{\cdot} \longrightarrow R-S_n-R$$

$n=1$：单硫键；　$n=2$：双硫键；　$n>2$：多硫键

由此形成线性橡胶的大分子交联：



ZnO、HSt的作用：

①作为活性剂，提高促进剂的活性。

②提高硫化胶的交联密度和耐老化性能。

ZnO的作用： a.增加硫化胶的交联密度；

b.减少交联键中的硫原子数。

在硫化过程中，交联和裂解总是一对矛盾。而在交联键中，多硫键的键能＜少硫键键能＜无硫键键能。

因此，硫原子数的减少有利于交联度的提高。

ZnO的作用机理：

①交联键发生断裂后产生硫氢基（RSxH），而ZnO能与RSxH作用，使断裂的交联键再次结合为新的交联键，所以交联键的总数没有减少。

$$RS_xH + R'S_xH + ZnO \longrightarrow R-S_x-Zn-S_x-R' + H_2O$$

$$R-S_x-Zn-S_x-R' \longrightarrow RS_{2x-1}R' + ZnS$$

②硫化过程中产生的硫化氢能够分解多硫键，使交联键减少，而ZnO能与硫化氢反应，从而避免多硫键的分解。

$$ZnO + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2O$$

③ZnO能与多硫键作用，脱出多硫键中的硫原子。

$$R—S_y—R' + ZnO \longrightarrow R—S_{y-1}—R' + ZnS$$

因此：多硫键（易断裂）$\longrightarrow$ 少硫键（不易断裂）

2. 非硫磺交联机理

非硫磺交联体系通常包括含硫化合物交联、有机过氧化物交联和金属氧化物交联三种类型。

(1) 含硫化合物

含硫化合物在硫化过程中能够析出活性硫，使橡胶交联起来，其过程与硫磺交联相似。

硫化胶的网络结构：$C—C$、$C—S—C$、$C—S_2—C$ 键

(2) 有机过氧化物

为什么？

适用于除丁基橡胶和异丁橡胶外的所有其他橡胶，但主要硫化饱和橡胶：硅橡胶、氟橡胶、二元乙丙橡胶。

交联体系：过氧化二苯甲酰(BPO)

过氧化二异丙苯(DCP)

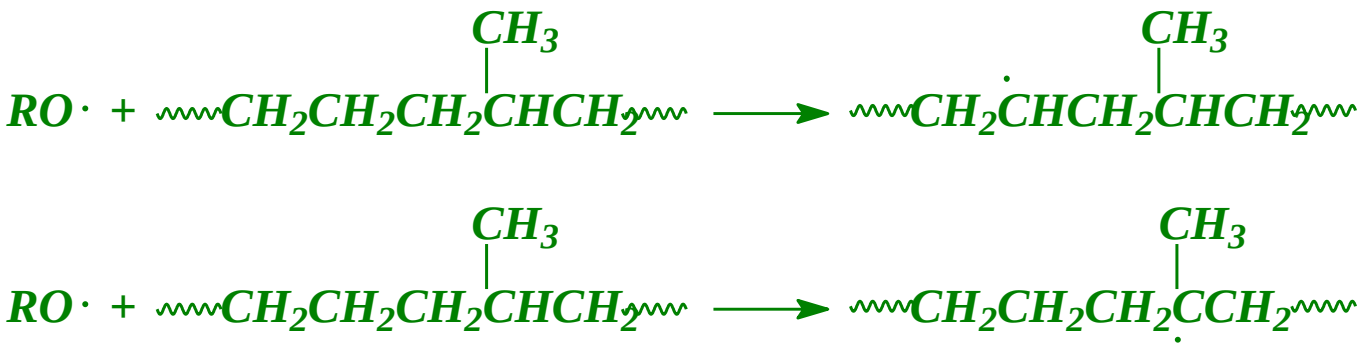
硫化胶的网络结构：*C—C* 键

以二元乙丙橡胶(EPR)为例进行说明：

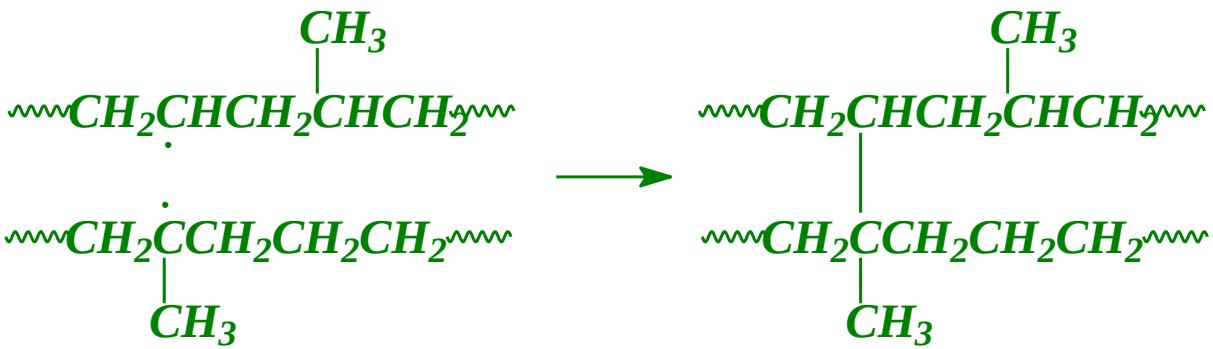
①过氧化物分解(促进剂分解)

$$ROOR \longrightarrow 2RO\cdot$$

②脱去橡胶分子链上的氢，形成橡胶自由基



③橡胶自由基结合而发生交联



(3) 金属氧化物

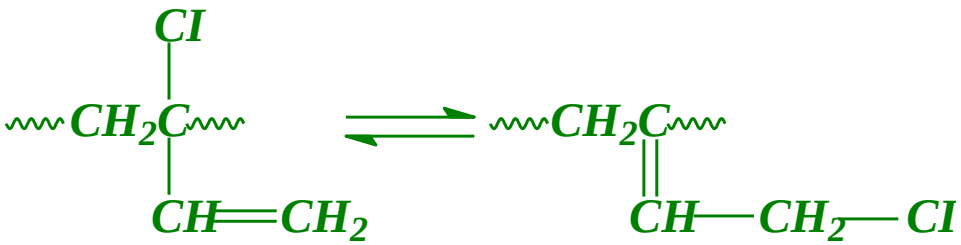
适用于含卤橡胶(氯丁橡胶、氯醚橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶)、聚硫橡胶的硫化。

交联体系：氧化锌(ZnO)、氧化镁(MgO)、氧化铅(PbO)

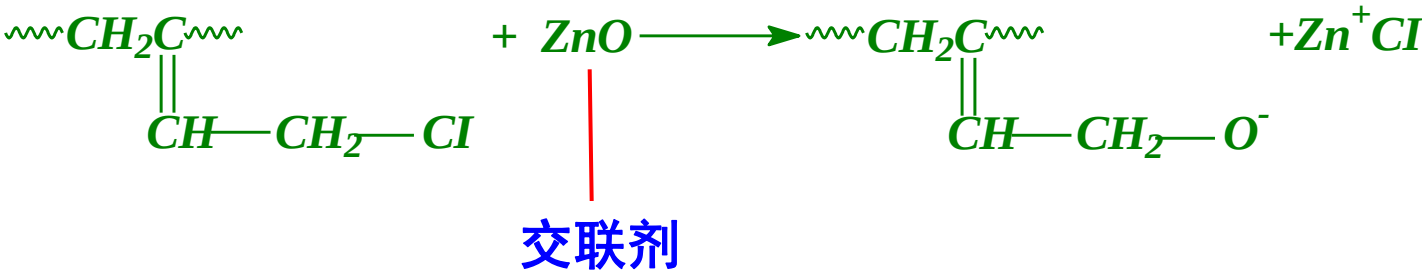
硫化胶的网络结构：***C—O—C***、***C—S—C*** 键

以氯丁橡胶(CR)为例进行说明：

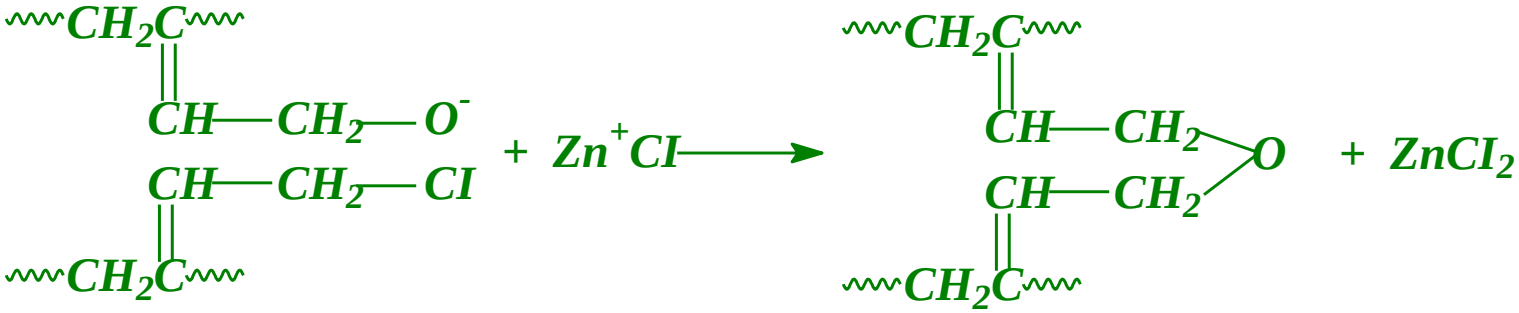
①双键和氯转移



②脱氯


CH2C
CH—CH2—Cl
+ ZnO
CH2C
CH—CH2—O-
+Zn+Cl
交联剂

③交联


CH2C
CH—CH2—O-
CH—CH2—Cl
CH2C
+ Zn+Cl
CH2C
CH—CH2
O
CH—CH2
CH2C
+ ZnCl2

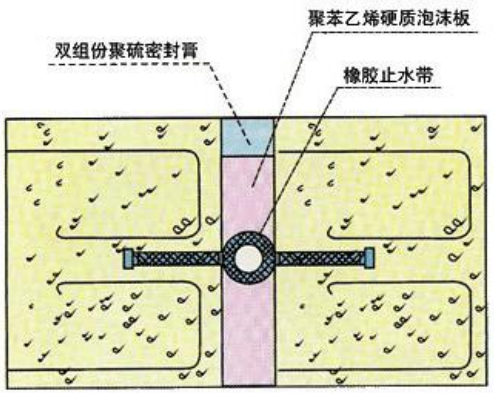
对于聚硫橡胶(PSR)：

$$2HS—R—S—S—R—SH + ZnO \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\left.\begin{array}{l} HS—R—S—S—R—S \\ HS—R—S—S—R—S \end{array}\right\} Zn \longrightarrow$$

$$\downarrow -ZnS$$

$$HS—R—S—S—R—S—R—S—S—R—SH$$



止水带聚硫膏安装示意图

实际上是分子链的合并，并不是生成交联键的交联反应。

3.4.4 交联体系的选用

交联体系各组分之间的搭配已有完整的理论，选用时应特别注意以下几个问题：

(1) 聚合物类型

不同的聚合物应选用不同的交联体系：

不饱和橡胶 — 硫磺＋促进剂＋活性剂

饱和橡胶 — 过氧化物

含极性基团橡胶 — 金属氧化物

热固性塑料、丙烯酸酯橡胶 — 胺类

(2) 制品的使用性能

交联剂有些直接参与到网状结构中，在不同程度上它赋予材料一定性能。

制品性能主要与交联密度、交联程度有关，主要影响因素为交联体系及交联剂的用量。

(3) 工艺性能

从能源消耗上考虑，要求温度低；从生产效率上考虑，要求时间短。可选用超促进剂(TMTD)，但应注意焦烧。

为保证适当的硫化速度并防止焦烧，可采用低硫高促、高硫低促的硫化体系。

(4) 其他添加剂的影响

①添加剂的表面性质

酸性可分解过氧化物，导致交联不完全或会延迟硫化。

②添加剂的相互作用

增塑剂对过氧化物交联无影响，其他油类有不良影响。

抗氧剂不利于过氧化物交联。

③添加剂的用量

过量后会稀释、吸附过氧化物，影响最终的交联程度。

3.5 填充剂

为了改善高分子材料的成型加工性能，赋予或提高制品某些特定的性能，或为了增加物料体积、降低制品成本而加入的一类物质称为填充剂（填料）。

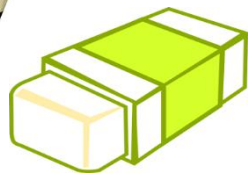
填充剂往往是高分子材料中添加量最多的一种添加剂。

例：橡皮的基本配方

NR：100phr，$CaCO_3$：340phr，Al_2O_3：400phr

解放鞋底的基本配方

NR：20phr，SBR：80phr，C：70phr



3.5.1 填充剂的作用与分类

填充剂一般为固体物质，根据其作用可分为增量型和补强型两大类。

(1) 增量填充剂(增量剂)

增加体积、降低成本，不影响材料的使用性能或影响很小，还可改善或赋予某些性能。

(2) 补强填充剂(补强剂)

主要用于橡胶，增大胶料体积、降低制品成本，改善胶料的工艺性能，提高硫化胶的力学性能。

需要指出：增量剂与补强剂无严格的界限，视具体的使用场合及对象。

填充剂的作用：

填充剂	用途	作　　用
增量剂	橡胶	一般无补强作用，仅为了增加胶料体积、降低制品成本，但往往可改善压出、压延性能等工艺性能。
	塑料	虽不能提高塑料制品的力学性能，但可改善塑料的成型加工性能，还可赋予塑料制品某些新的性能。
补强剂	橡胶	增大胶料体积、降低制品成本，改善胶料的工艺性能，提高橡胶制品的硬度和物理、力学性能（拉伸强度、撕裂强度、定伸强度、耐磨性）。

3.5.2 填充剂的补强机理

1、增量填充剂的作用机理

填充剂主要用在塑料中，除了降低成本外，有时会改善塑料的某些性能，所以增量剂并不一定是对制品性能无影响的添加剂。

添加的粉状填料与聚合物之间存在次价力，这种次价力虽不强，但有加和性。如果聚合物分子量较大，其总力就较为可观。

通常采用偶联剂对填充剂进行表面处理，以增强其与聚合物间的结合。

增量填充剂的作用结果

①改变聚合物分子的构象平衡和松弛时间

②降低聚合物的结晶倾向和溶解度

③提高聚合物的玻璃化温度和硬度

④降低塑料的线膨胀系数和制品的成型收缩率

填充剂超过一定用量，可导致塑料强度降低。

2、补强填充剂的补强机理

补强剂中最典型的是用在橡胶中的炭黑。

补强理论很多，而“分子滑动理论”最具说服力。

分子滑动理论：

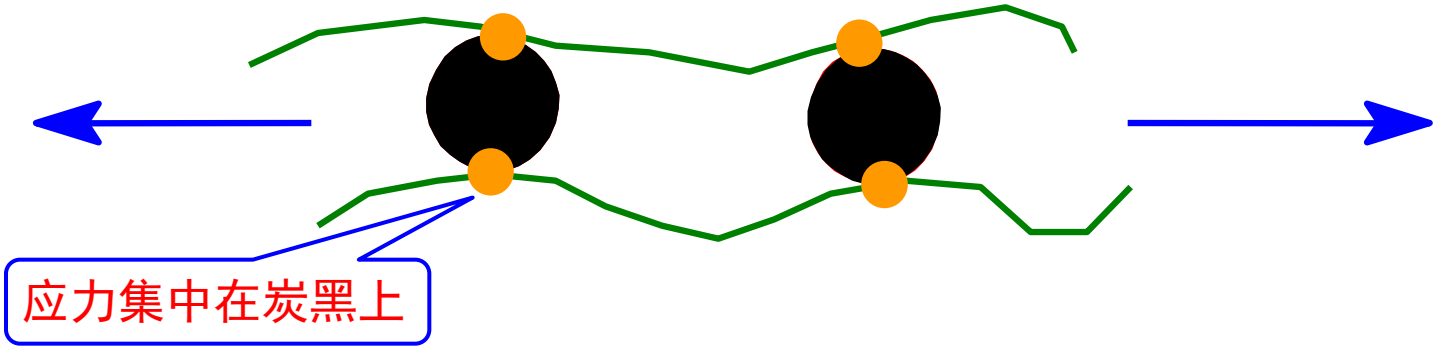
①橡胶被拉伸时，分子链被“各个击破”，所以强度低。而加入的炭黑具有表面活性，炭黑与橡胶分子能够产生物理吸附。又因为炭黑的表面活性不是均匀分布的，在某些点上活性特别强，具有不配对电子，能够与橡胶分子发生化学吸附，尽管吸附力不如化学键，但强于分子间力。

②这种吸附的特点是：分子链较容易在炭黑的表面滑动，但不易和炭黑脱离。这样，橡胶与炭黑就构成了一种能够滑动的牢固的键，从而产生**两个补强效应**：

两个补强效应：

①当橡胶受外力作用而变形时，分子链的滑动及大量的物理作用能吸收外力的冲击，对外力引起的摩擦或滞后形变起缓冲作用。

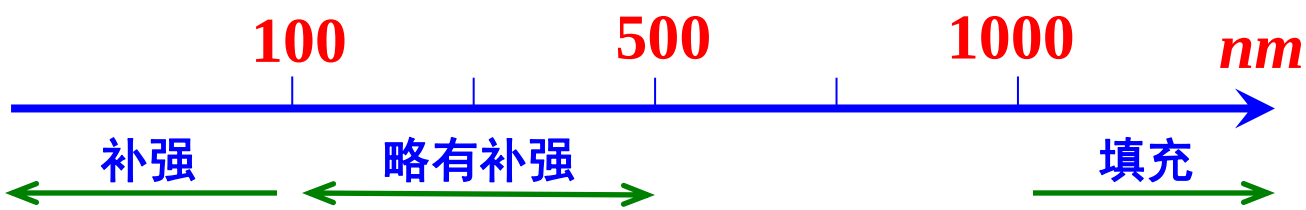
②使应力分布均匀：当橡胶分子受力被拉伸时，炭黑在分子之间滑动，炭黑间的距离就拉长了(相当于短分子链段变长了)，分子就不是各个击破，而是整体运动。



3.5.3 影响补强效果的因素

(1) 粒径大小

填充剂粒径越小，比表面积越大，能吸附的分子链数越多，补强效果越好。



由此可看出填充剂与补强剂本质上并无明显区别。

但粒子太细，工业成本增大、分散困难，混合时的摩擦生热、动力消耗增大。

例： 常用补强剂和填充剂的平均粒径

(2) 颗粒形状

填充剂比表面积越大，能吸附的分子链数越多，补强效果越好。颗粒形状与比表面积有关。

球状(各向同性)：炭黑、白炭黑、碳酸钙

片状(各向异性)：云母、滑石粉

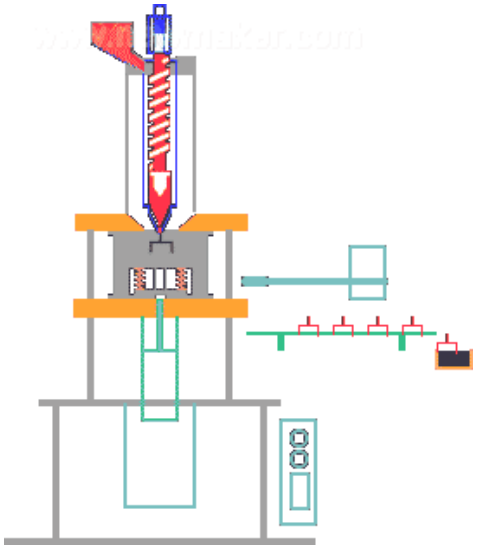
针状(各向异性)：石棉

补强效果：球状粒子＞片状粒子＞针状粒子

针状、片状粒子会取向，使材料呈各向异性

(3) 颗粒表面性质

颗粒的表面活性越大，补强效果越好，可用表面活性剂对固体粒子进行表面处理。



例：填充剂颗粒的表面处理

$$CaCO_3 + HSt \xrightarrow{混合} 活性CaCO_3$$

$$硅烷 + 填充剂 \xrightarrow{混合} 起补强作用$$

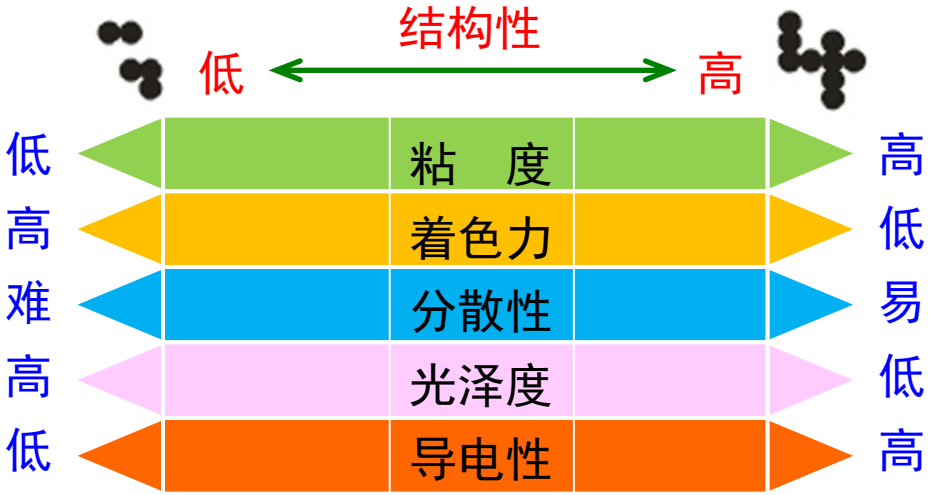
(4) 填充剂的结构性

在众多补强剂中，仅炭黑具有结构性。炭黑的结构性高低以吸油值表示。

炭黑的结构性：

炭黑在制造过程中，相邻的颗粒相互熔结在一起，并连接起来形成链状的三维空间结构，这是炭黑的一次结构(原结构)。炭黑在后加工处理时，由于物理吸附而形成的松散结构称为二次结构(次结构)，例如炭黑在收集过程中由于静电沉淀所致的结构。

例：炭黑结构性与性能



一次结构的牢度高，不易在加工过程中被破坏，即炭黑在混合分散于胶料的过程中，仍保持这种聚合状态。

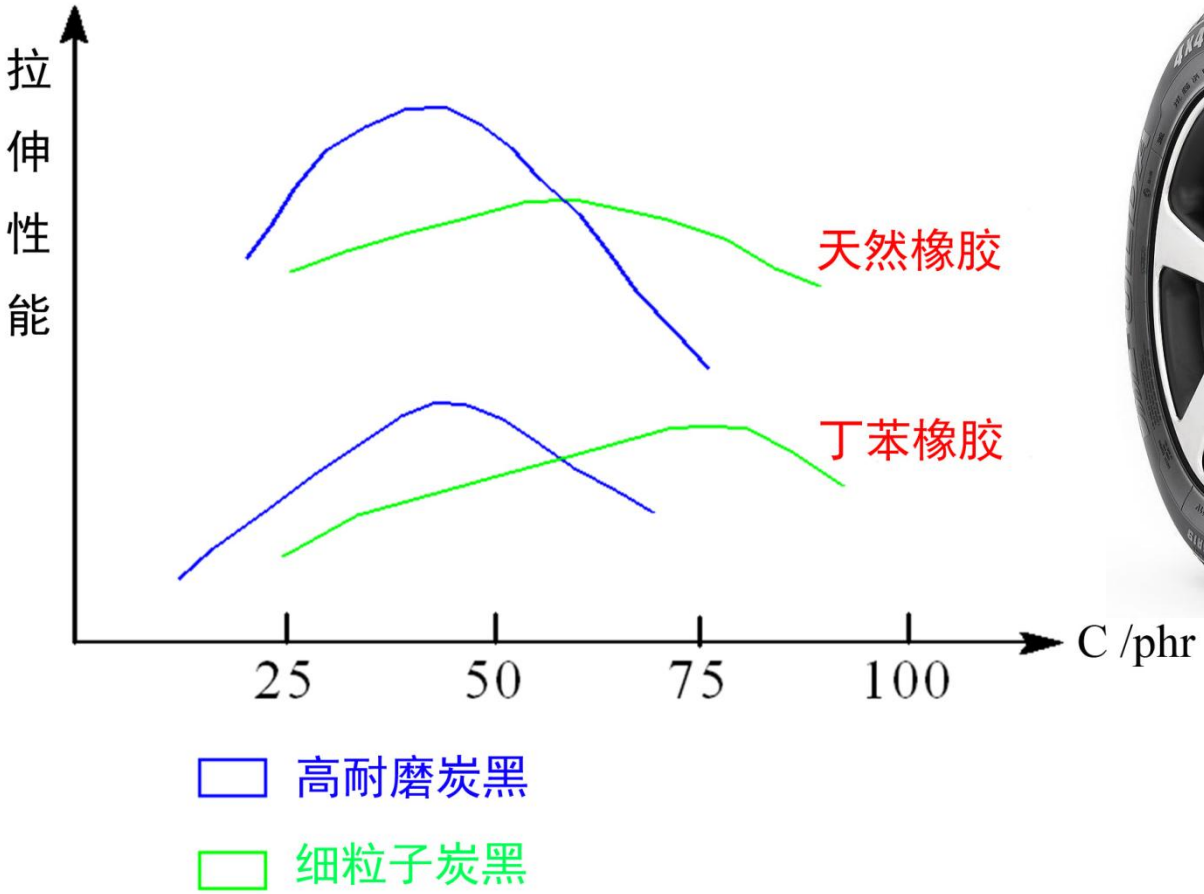
炭黑的结构性越高，对橡胶的补强作用越大，在胶料中的分散也越容易，橡胶的压出性能也越好。

(5) 补强剂的用量

炭黑种类不同，补强效果也不同；同一种炭黑，用量不同，其补强效果也不同。

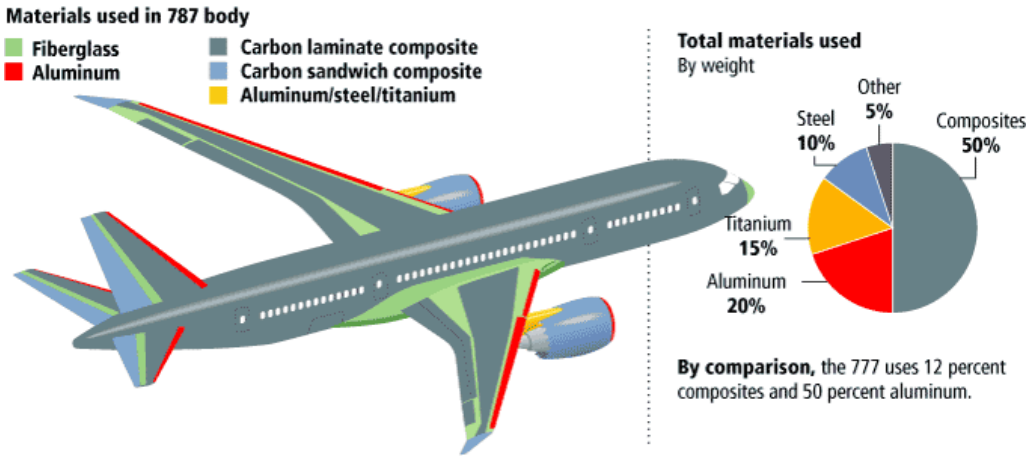
若炭黑用量过大，补强效果反而下降，过量炭黑相当于稀释剂。

例：炭黑对橡胶的补强效果



3.5.4 常用的填充剂

填充剂
- 按来源
  - 有机填充剂
  - 无机填充剂
- 按形状
  - 粉状填充剂
  - 片状填充剂
  - 纤维状填充剂



高分子材料的常用填充剂有以下几种类型：

(1) 碳酸钙

最常用的填充剂，广泛用于胶粘剂、密封剂、造纸、塑料、橡胶、油漆、涂料等行业。

①重质碳酸钙：又称研磨碳酸钙，由天然石灰石等经机械粉碎而制得，沉降体积1.1～1.9cm^3/g。

②轻质碳酸钙：又称沉淀碳酸钙，由无机合成后沉降而制得，沉降体积2.4～2.8cm^3/g 。

③活性碳酸钙：采用表面活性剂或偶联剂对轻质碳酸钙进行表面改性而制得。

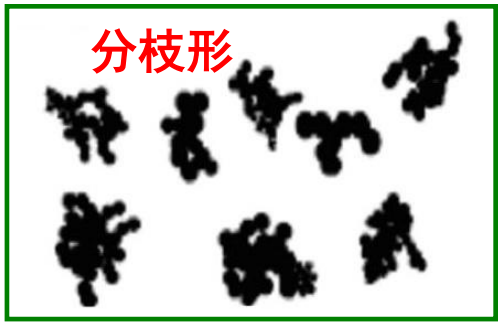
(2) 炭黑

最常用的橡胶补强剂，习惯上按炭黑对橡胶的补强效果和加工性能来命名：

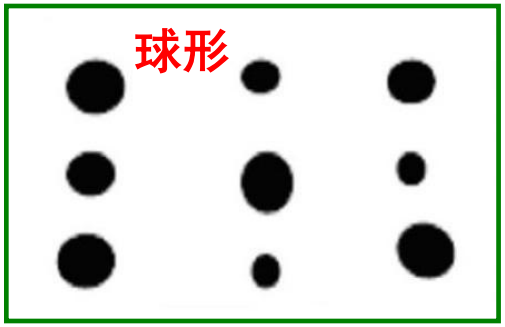
耐磨炉黑　　超耐磨炉黑

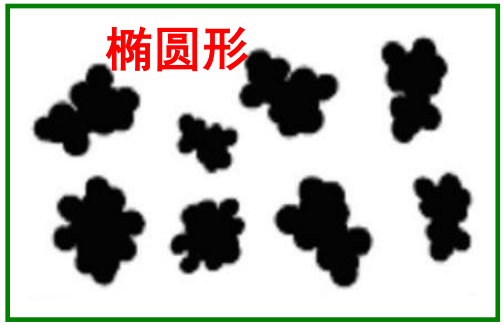
快压出炉黑　　半补强炉黑

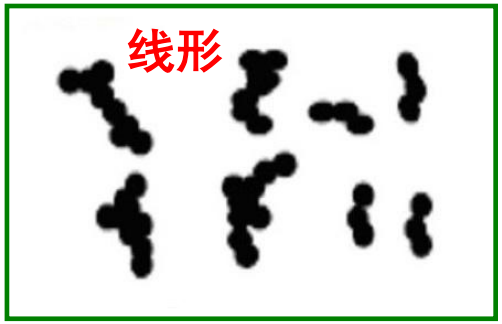
热裂法炭黑　　乙炔炭黑



主要作为补强剂，有些品种亦可作为填充剂。







(3) 硅酸盐

水合二氧化硅($SiO_2 \cdot nH_2O$)的补强效果仅次于炭黑，是硅橡胶的优良补强剂。同样适用于白色、浅色的其他橡胶制品。

陶土、滑石粉和云母粉主要作为填充剂。

(4) 硫酸盐类

硫酸钡、硫酸钙、锌钡白等，主要作为填充剂，也有着色作用。

(5) 金属氧化物

氧化铝、氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化铁、磁粉等，主要作为填充剂和着色剂。

(6) 金属粉

铝、锌、铜、铅等粉末，主要起装饰作用。

(7) 纤维类

玻璃纤维、碳纤维、硼纤维等，主要起增强作用。

3.5.5 填充剂的选用

填充剂影响高分子材料的力学性能和加工性能。

补强填充剂不能加太多，否则反而会适得其反。

增量填充剂不能为了降低成本而拼命添加。

对填充剂的一般要求为：

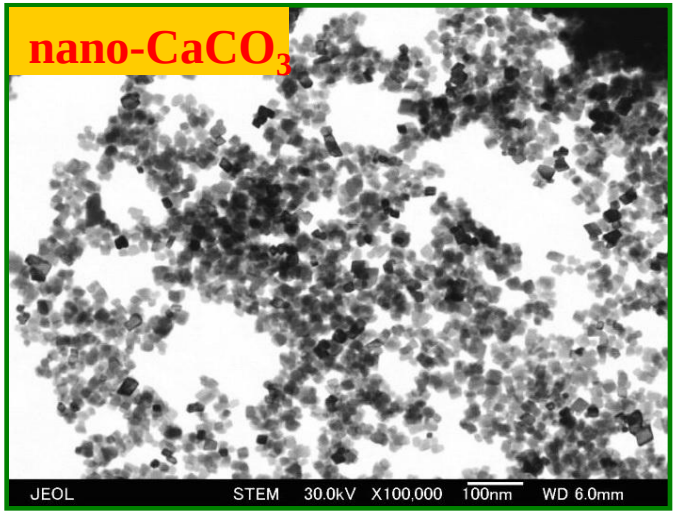
①分散性好、吸油量小

②对聚合物和其他助剂呈惰性

③对加工性能无严重损害

④不严重磨损设备

⑤不因分解或吸湿而使制品产生气泡



3.6 其他添加剂

1. 着色剂

凡加入高分子材料，用以改变材料及制品颜色的物质称为着色剂。

着色剂
- 染料：有机化合物，透明性好、着色力强、色彩鲜艳
- 颜料：以分散微粒形式使材料着色，有一定的遮盖力

无机着色剂一般为无机颜料，常用的有炭黑、钛白粉、锌钡白、金粉、银粉、铬黄和镉红等。

有机着色剂一般是有机颜料或染料，常用的有偶氮类、酞菁类、二噁嗪类和荧光类化合物。

2. 发泡剂

凡加入高分子材料，在对象材料及制品中形成细孔或蜂窝状结构的物质称为**发泡剂**。

发泡剂
- **化学发泡剂：**经加热分解后能释放出CO_2和N_2
- **物理发泡剂：**通过某种物质的物理形态的变化

发泡剂又有无机与有机之分：

无机发泡剂：碳酸铵、碳酸氢钠、亚硝酸钠

有机发泡剂：偶氮类、磺酰肼类、亚硝基类

最主要品种：偶氮二甲酰胺（发泡剂AC）

3. 阻燃剂

凡加入高分子材料，能够赋予易燃聚合物难燃性的物质称为阻燃剂。

阻燃剂通过物理途径和化学途径切断燃烧循环，可分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂。

添加型阻燃剂：无机（氢氧化铝、氢氧化镁）

有机（卤系、磷系、氮系）

反应型阻燃剂：含反应性官能团的有机卤单体

有机磷单体

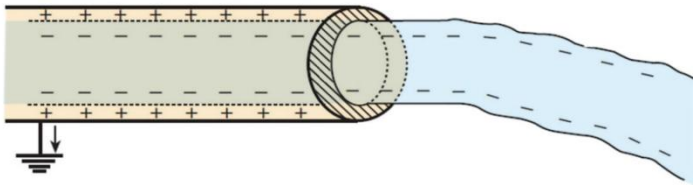
4. 抗静电剂

凡能导引和消除聚集的有害电荷，使其不对生产和生活造成不便或危害的物质称为抗静电剂。

抗静电剂一般都是表面活性剂，在结构上极性基团(即亲水基)和非极性基团(即亲油基)兼而有之。

抗静电剂主要用于塑料和合成纤维的加工。

对塑料制品，通常是添加到高分子材料内部。



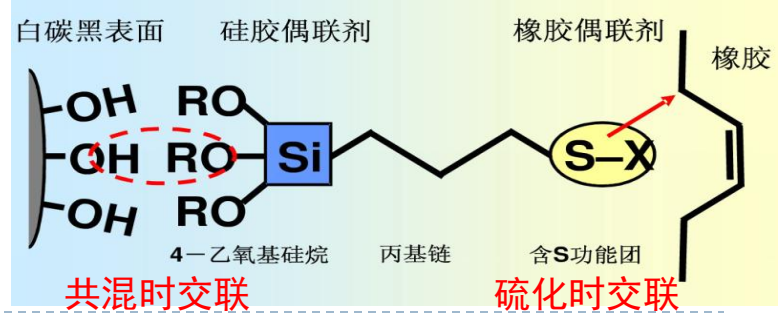
5. 偶联剂

偶联剂是在配混过程中改善聚合物与无机填充剂或增强材料界面性能的一种物质。

偶联剂分子的一端为极性及可水解基团，易与无机物的极性表面发生化学反应而结合；另一端为活性反应基团，可与聚合物产生化学结合及物理吸附作用。

硅烷类偶联剂适用于含硅类无机填充剂和增强剂。

钛酸酯类偶联剂适用于碳酸钙。



6. 防霉剂

防霉剂是指对霉菌具有杀灭或抑制作用，防止高分子材料发生霉变的物质。

高分子材料中的各种添加剂(尤其是增塑剂)，是其易受霉菌侵蚀的主要原因。

防霉剂的主要品种包括：有机氯化合物、有机锡化合物、有机铜化合物