

第3章 高分子材料的加工助剂

在 高 分 子 材 料 合 成（ 聚 合 ） 和 加 工 过 程 中， 往 往 需 要 配 用 多 种 有 机 或 无 机 添 加 剂 或 助 剂。 聚 合 助 剂 用 量 少， 品 种 也 不 多， 包 括 催 化 剂、 引 发 剂、 分 子 量 调 节 剂、 乳 化 剂、 分 散 剂、 pH 调 节 剂、 终 止 剂 等， 相 关 知 识 参 见 高 分 子 化 学 类 书 刊。 本 章 着 重 介 绍 加 工 助 剂。

加 工 助 剂 品 种 繁 多， 有 无 机 物 和 有 机 物， 有 塑 料 或 橡 胶 专 用， 也 有 两 者 兼 用。 通 常 按 功 能 进 行 分 类， 如 交 联 剂、 偶 联 剂、 相 容 剂、 发 泡 剂 等 化 学 改 性 助 剂， 增 塑 剂、 填 料、 补 强 剂、 增 韧 剂 等 物 理 改 性 助 剂， 抗 氧 剂、 热 稳 定 剂、 光 稳 定 剂 等 抗 老 化 助 剂， 抗 静 电 剂、 阻 燃 剂、 染 色 剂 等 功 能 性 助 剂。

3.1 交 联 剂

线 形 或 轻 度 支 化 的 高 分 子 转 化 为 体 形 结 构 的 过 程， 称 为 交 联。 通 过 交 联， 可 以 提 高 高 分 子 材 料 的 使 用 性 能， 如 橡 胶 硫 化 以 发 挥 高 弹 性， 塑 料 交 联 以 提 高 强 度 和 耐 热 性， 漆 膜 交 联 以 固 化 等。 此 外， 在 使 用 过 程 中 的 老 化 交 联 使 聚 合 物 性 能 变 差， 应 该 采 取 防 老 措 施。

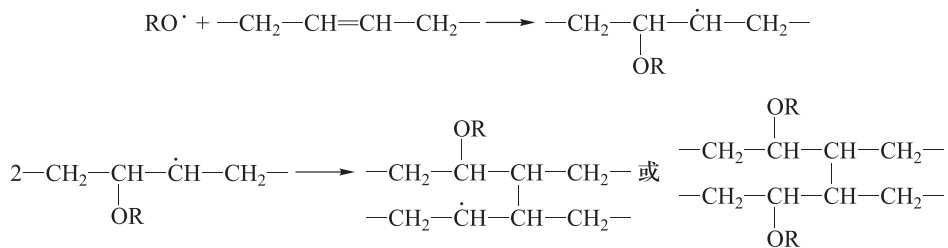
有 多 种 化 学 反 应 和 方 法 可 使 聚 合 物 交 联， 能 产 生 交 联 的 化 学 品 称 作 交 联 剂。 热、 光、 辐 射 也 能 促 使 聚 合 物 交 联。

3.1.1 橡 胶 的 硫 化

未 交 联 的 天 然 橡 胶 和 合 成 橡 胶 称 作 生 胶， 生 胶 的 硬 度 和 强 度 低， 弹 性 差， 无 法 使 用。 生 胶 经 硫 化 或 交 联 后 可 以 防 止 线 形 大 分 子 的 滑 移， 消 除 永 久 形 变， 从 而 提 高 弹 性， 可 以 制 成 有 使 用 价 值 的 橡 胶 制 品， 如 轮 胎、 胶 管 等。

顺 丁 橡 胶、 异 戊 橡 胶、 丁 苯 橡 胶、 三 元 乙 丙 橡 胶 等 都 是 主 链 中 含 有 双 键 的 高 分 子 量 线 形 聚 合 物， 可 以 通 过 硫 磺 进 行 硫 化。 硫 化 属 于 离 子 聚 合 机 理^[1-4]， 反 应 过 程 大 致 如 下： 橡 胶 和 极 化 后 的 硫 或 硫 离 子 对 反 应， 形 成 铈 离 子（ sulfonium）； 铈 离 子 夺 取 聚 二 烯 烃 中 的 氢 原 子， 形 成 烯 丙 基 碳 阳 离 子； 碳 阳 离 子 先 与 硫 反 应， 而 后 再 与 大 分 子 双 键 加 成， 产 生 交 联； 通 过 氢 转 移， 继 续 与 大 分 子 反 应， 再 生 出 大 分 子 碳 阳 离 子； 如 此 反 复， 形 成 网 络 结 构。 反 应 式 如 下：

加成反应



常用的有机过氧化物包括烷基过氧化物、二酰基过氧化物和过氧酯三种，它们能使大部分橡胶交联。不同的过氧化物对不同聚合物的交联率不同，并伴有副反应，因此选用时应该注意。常用的过氧化物交联剂如表 3-1 所示。

表 3-1 常用的过氧化物交联剂^[2]

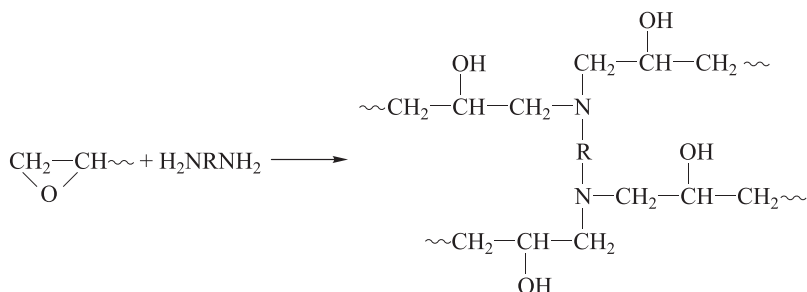
过氧化物类型	化学名称	分解温度 /℃ (半衰期 1 h)	分解温度 /℃ (半衰期为 10 h)	缩写
烷基过氧化物	过氧化二叔丁基	136	113	DBP
	过氧化二异丙苯	128	104	DCP
二酰基过氧化物	过氧化二苯甲酰	92	71	BPO
过氧酯	过氧化苯甲酸叔丁酯	122	101	TPB

3.1.3 交联剂的官能团与高分子反应

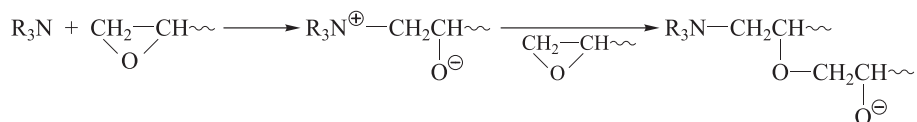
交联剂中反应基团与高分子反应形成桥键，将大分子桥接起来。这种交联机理是过氧化物以外大多数交联剂采用的形式。下面以环氧树脂为例。

环氧树脂通常用胺类和酸酐类固化剂进行交联。胺类是低温交联剂，包括脂肪族、芳香族及改性多元胺类。从反应机理上看，伯、仲胺与环氧基团直接反应而开环交联，而叔胺则是催化开环交联^[2,5]。反应式如下：

伯、仲胺



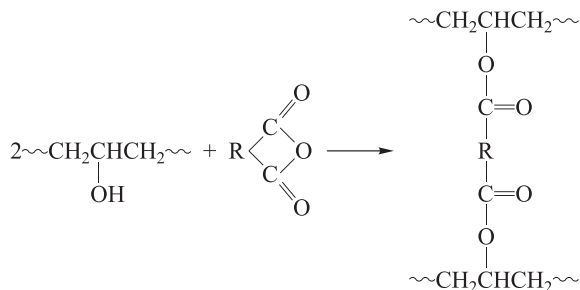
叔胺



脂肪族多元胺的特点是可使环氧树脂在室温交联，交联速度快，有大量热放出，适用期短，一般有毒、有刺激性，用它交联的环氧树脂韧性好，黏结力强，但耐热、耐溶剂性差。芳香族多元胺交联剂的交联速度慢，室温下交联不完全，需长期放置，交联才勉强接近完全。交联后的产物具有优良的电性能、耐化学腐蚀性、耐热性及使用周期长等特点。

咪唑是含有 2 个氮原子的五元环，一个氮原子是仲胺，另一个是叔胺，兼有直接开环和催化开环的双重作用，属于新型固化剂。咪唑既可单独使用，也可与芳胺、酸酐等配合使用，用少量就可延长寿命，可在低温下快速交联，能提高制品的热转变温度、机械性能和电性能。咪唑类固化剂挥发性低，毒性小，主要品种有 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基甲基咪唑、2-异丙基咪唑、2-十一烷基咪唑 (C₁₁Z)、2-十七烷基咪唑 (C₁₇Z) 等。

胺类交联剂虽可在常温使环氧树脂交联，但所得产物的机械强度、耐热性、耐磨性不够理想，故需另选多元酸酐。酸酐作固化剂时，固化机理有两个：一是酸酐与侧羟基直接酯化而交联；二是酸酐与羟基先形成半酯，半酯上的羧酸再使环氧开环，反应式如下：



酸酐类交联剂的主要特点：交联作用较缓和，需加热，而且交联时间长，少数酸酐有刺激性，无毒，易与系统中的水作用，减少交联时的挥发物产生。制品色浅，有优良的机械性能、电性能、耐化学腐蚀性、耐热性、耐老化性等。缺点是需高温交联，酸酐易吸水，不易保存。

酚醛树脂、醌类衍生物和马来酰亚胺硫化天然橡胶或丁基橡胶也属于此类反应。

3.1.4 交联剂引发自由基反应和交联剂官能团反应相结合

这种交联机理实际上是把自由基引发剂和官能团化合物联合使用。例如，用有机过氧化物和不饱和单体来使不饱和聚酯进行交联就是一个典型的例子。

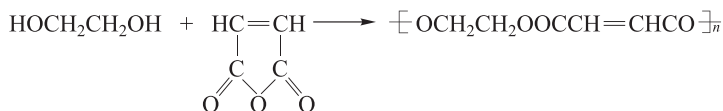


多元胺类
固化剂



几种典型的
酸酐类固化剂
的性质

不饱和聚酯的种类很多，但它们的分子链上都含有碳碳双键结构。如马来酸酐与乙二醇缩聚形成的不饱和聚酯的结构可以表示如下^[1,2,6-8]：

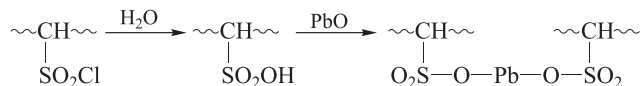


用不饱和聚酯制造玻璃钢时，可以在不饱和聚酯中加入苯乙烯和少量有机过氧化物（如过氧化苯甲酰、过氧化环己酮）。有机过氧化物分解成初级自由基，引发苯乙烯分子中的C=C与不饱和聚酯中的C=C进行自由基共聚，从而交联使聚酯硬化。

有机交联剂的交联过程中往往同时存在几种交联机理，并伴有许多副反应发生，是一个复杂的反应体系。

3.1.5 金属氧化物及其过氧化物的交联机理

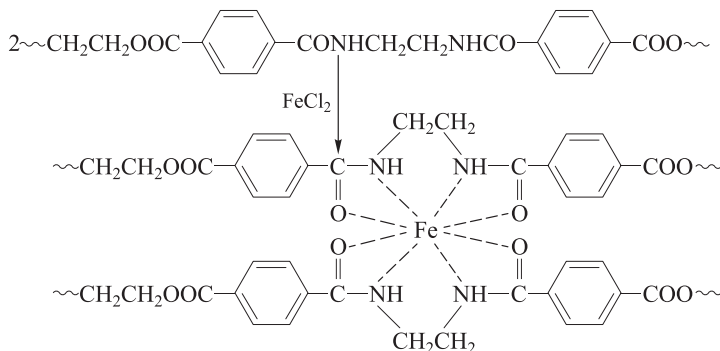
含氯聚合物，如氯丁橡胶、卤化丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、聚硫橡胶、氯醇、羧基橡胶等可以用金属氧化物或过氧化物交联^[2,6-7]。例如在水的存在下，氯磺化聚乙烯可用氧化铅交联，反应机理为硫酸氯先水解成酸，而后与金属氧化物直接反应成盐，如下式：



金属过氧化物，如锌、铅、铁、锰等的过氧化物，能使液态聚硫橡胶交联。

3.1.6 金属卤化物

用金属卤化物及有机金属卤化物交联时，高分子多数按照金属离子配位。例如，氯化亚铁等能使带有酰胺键的聚合物产生配位，形成分子间多螯合结构（如下图），该产物具有半导体性质，不溶解也不熔融^[7]。



金属卤化物容易与带吡啶基的聚合物反应，形成的交联产物易受吡啶、特别是碱性强的哌啶作用，使其交联点解离。带磺酸基的聚合物也很容易与金属卤化物反应，形成交联。

表 3-2 常用的硅烷偶联剂及其应用范围

化学名称	牌号 (商品名)		应用
	国内	国外	
乙烯基三(β-甲氧基)乙氧基硅烷	YG01204	A-172	聚酯、PE、PP、PVC, EPDM, BR
苯胺甲基三乙氧基硅烷	南大 42		酚醛、环氧、尼龙
γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	KH570	A-174	PS、PP、PE、ABS
γ-氨丙基三乙氧基硅烷	KH550	A-1100	酚醛、环氧、PVD、PC、三聚氰胺、PA、PE
γ-氯代丙基三甲氧基硅烷		A-143	PS
γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	KH580	A-189	大部分热固性树脂
乙烯基三乙氧基硅烷	A-151	A-151	EP(D)M、Q、PE、PP
γ-缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷	KH560	A187	氯醇胶、PU、IIR
乙烯基三叔丁基过氧化硅烷	Y-4310	A1010	多种聚合物
四硫化双(三乙氧基丙基)硅烷	KH845-4	Si-69	EP(D)M、NR、IR、CR、SBR、BR、NBR、IIR
N-β-氨基乙基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷	YG01305	A1120	EP(D)M、SBR、CR、NBR、PU
乙烯基三甲氧基硅烷	Y4302	A171	EP(D)M、Q
乙烯基三氯硅烷	YG01201	A150	聚酯、玻璃纤维

3.2.2 钛酸酯类偶联剂

为了解决硅烷偶联剂对聚烯烃等热塑性塑料缺乏偶联效果的问题, 20 世纪 70 年代中期发展了钛酸酯类偶联剂。这类偶联剂在塑料中有相当好的效果。

钛酸酯类偶联剂的通式为 $(RO)_mTi(OXR'Y)_n$, RO 基团与无机填料的表面羟基、表面吸附水和 H^+ 起作用, 形成能包围填料单分子层的基团; $Ti(OX)$ 为与聚合物原子连接的原子团(黏合基团), 可为烷氧基、羧基、硫酰氧基、磷氧基、亚磷酰氧基、焦磷酰氧基等, 该基团是钛酸酯的特性基团; R' 为长链部分, 可与聚合物分子缠绕, 保证与聚合物分子的混容; Y 是与钛酸酯可进行交联的官能团, 可为不饱和双键、氨基、羟基等; m 、 n 为官能团数, 可据此控制交联程度。

钛酸酯类偶联剂中的长链烃基 $C_{12} \sim C_{18}$ 为亲有机部分, 可与聚合物分子链发生缠绕, 并借范德瓦耳斯力结合在一起, 这一偶联作用对热塑性的聚烯烃类塑料特别适用。因为长链的缠结可转移应力, 改变应变, 提高冲击强度、剪切强度和伸长率, 还可在抗拉强度几乎不受影响的情况下增加填充量。长链烃基还能使所接触无机物界面处的表面能改变, 黏度下降, 在填料的高填充下, 聚合物熔体有良好的流动性。



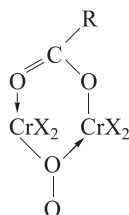
常用的钛酸酯
偶联剂

钛酸酯类偶联剂是一类具有独特结构的新型偶联剂，根据分子结构及偶联机理可分为单烷氧基型钛酸酯、单烷氧基焦磷酸酯基型钛酸酯、螯合型钛酸酯、配位体形钛酸酯。

不同的钛酸酯类偶联剂适合处理不同的无机物。其中，单烷氧基型钛酸酯只适合不含自由水而含化学键键合或物理结合水的干燥填充剂（如碳酸钙、水合氧化铝）体系。单烷氧基焦磷酸酯基型钛酸酯适合于含湿量较高的填料（陶土、滑石粉等）体系。螯合型钛酸酯适用于高湿填料（湿法二氧化硅、陶土、硅酸铝、滑石粉、水处理玻纤、炭黑等）和含水聚合物体系。在高湿体系中，单烷氧基型钛酸酯会因水解而使稳定性变差，偶联效果不好。螯合型则不然，水解稳定性极好，适应性强。四价钛酸酯在某些体系中会产生一些副反应，如在聚酯中的酯交换反应，在聚氨酯中与聚醇或异氰酸酯反应，在环氧树脂中与羟基反应等。而配位体偶联剂就可避免这些反应，从而可用于多种填充体系。

3.2.3 有机铬络合偶联剂

有机铬络合偶联剂系是由不饱和有机酸与三价铬原子形成的配价型金属络合物。通式为



X: NO₃、Cl等; R: 烷基

有机铬络合偶联剂的一端含有与基体树脂反应的活泼不饱和基团，另一端依靠配位的铬原子与玻璃纤维表面硅氧键结合。有机铬络合偶联剂虽开发早，使用历史长，合成与应用技术都比较成熟，成本低，但由于品种单调，故不及硅烷和钛酸酯应用广泛。一般常用的络合物偶联剂有甲基丙烯酸氯化铬络合物，如沃兰，用于处理线形聚酯、环氧、三聚氰胺-甲醛、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物，而反丁烯二酸硝酸铬络合物（牌号为 Ny-41、B-301）可用于处理聚乙烯。

3.2.4 锆类偶联剂

20世纪80年代开发了一类含铝酸锆的低分子无机聚合物。在分子的主链上络合着8种有机配位基，8种配位基可使自身羟基稳定性和水解稳定性保持良好。另一种配位基可赋予锆类偶联剂良好的反应性能，这类偶联剂可促进无机物质和有机物质的结合，起偶联作用（类似于上述偶联剂）。不仅如此，它还可以改善填料体系的性能，故也称表面改性剂。关于它的偶联机理还有待进一步研究。

根据分子中的金属含量及有机配位基的性质，锆类偶联剂有 CaVco、ModA、C、C-1、FM、M-1、S 等几种，分别用于聚烯烃、聚酯、环氧、尼龙、丙烯酸类树脂、聚氨酯等，

也可以用来处理碳酸钙、二氧化硅、陶土、三水合氧化铝、氧化钛等填料^[6]。

3.3 相容剂

大部分不同种类的高分子之间不相容，需要相容剂来改善高分子之间的相容性。根据相容剂与高分子基体之间的作用特征，可以分为非反应型相容剂和反应型相容剂。

1. 非反应型相容剂^[8, 11, 12]

非反应型相容剂通常为嵌段共聚物、接枝共聚物和无规共聚物，如 PE-PMMA 本体共聚物、PE-PS 接枝共聚物等。如在 A、B 组成的两种高分子体系中，添加 A-B 型嵌段共聚物作相容剂，共聚物的 A 嵌段部分进入 A 高分子相，共聚物的 B 嵌段部分进入 B 高分子相，使界面具有较高的结合强度，同时使体系的相态稳定。一般情况下，添加量较多的高分子将成为连续相，添加量较少的高分子成为分散相。非反应性相容剂容易混炼，副反应较少，但用量较大。

2. 反应型相容剂^[8, 11-12]

分子上带有能和共混体系中某种高分子基体反应的活性官能团，并能在高分子合金制备条件下发生有效反应的相容剂称为反应型相容剂。反应型相容剂一般是大分子型的，其活性官能团可以在分子的末端或侧链上，其大分子主链可以和共混体系中的一种高分子基体相同，如无水马来酸酐-PP 共聚物可作为 PA 和 PP 的相容剂。界面作用模式可描述为，在 A、B 组成的两种高分子体系中，添加 A-Y 型或 B-Y 型反应型相容剂时，A-Y 或 B-Y 可以和体系中的高分子发生反应，生成 A-B 型共聚物并起到相容剂的作用，相容剂中 Y 基团在挤出或混炼条件下具有较好的活性，常见的有环氧基、羧基、酸酐，相应地在 A 或 B 高分子中，其分子上也必须有一种能和 Y 反应的活性官能团 X，常见的有一 NH₂、一 OH、一 COOH 等。反应型相容剂只需少量就能起到明显效果，但是副反应会影响加工性能，降低力学性能。常用的反应型相容剂见表 3-3。



常用的非反应型相容剂

表 3-3 常用的反应型相容剂^[8]

树脂 A	树脂 B	相容剂	树脂 A	树脂 B	相容剂
PA	PE	羧酸化 PE 或 P(E-MAA)	PA	ABS	P(St-AA) 或 P(St-AA-MAH)
PA	PE	Ionomer 或羧酸化 PE	PA	ABS	P(St-AA-MAH)
PA	PP	马来酸酐化 PP	PA	ABS	P(MAH-丙烯酸酯)
PA	PP	Ionomer	PET	PC	羧酸化 PP 或羧酸化 PE
PA	PP	马来酸酐化 EPR RAM	PC	PP 或 PE	P(St-MMA-MAH)
PA	PS	P(St-MAA)	PPO	ABS	苯乙烯接枝马来酸酐共聚物(SMA)
PA	PS	MAH-St 接枝共聚物	PP	PEDM	马来酸酐化 PP/ 末端氨基 NBR
PA	PPO	P(St-MAH) 或 P(St-MI)	PP	NBR	马来酸酐化 SBS 或 MAH

3.4 填充和增强剂

复合材料中的增强体，按几何形状划分，有颗粒状（零维）、纤维状（一维）、薄片状（二维）、纤维编织的三维立体结构，复合材料最主要的增强体是纤维，而橡胶材料最主要的增强体则是炭黑粒子。

3.4.1 纤维增强材料

增强体在复合材料中是分散相。对于结构复合材料，纤维的主要用途是承载，纤维承受载荷的比例远大于基体；对于多功能复合材料，纤维的主要作用是吸波、隐身、隔热、耐磨、耐腐蚀等其中的一种或多种，同时为材料提供基体的结构性能。目前主要用作聚合物增强材料的纤维有无机纤维、碳纤维和有机纤维。本节主要介绍无机纤维和碳纤维，有机纤维详见第7章高性能高分子材料。

1. 玻璃纤维

玻璃纤维是一大类系列产品的通称，它有各种不同的化学成分。一般的玻璃纤维以二氧化硅为主体（含 SiO_2 50%~60%），同时含有钙、硼、钠、铝、铁的氧化物，其本身是各向同性的，具有较高的拉伸强度和弹性模量。

根据玻璃纤维化学成分的不同，可以分为E玻璃纤维、C玻璃纤维、S玻璃纤维和M玻璃纤维。E玻璃纤维也称无碱玻璃纤维，我国标准中 R_2O 的含量不大于0.8%（国外一般约为1%）。C玻璃纤维是一种耐钠硼硅酸盐的中碱玻璃，它的 R_2O 含量一般为2%~6%，具有较好的强度、耐酸性、耐水性及耐水解性能，国内中碱玻璃纤维与国外C玻璃纤维的主要区别在于不含硼。S玻璃纤维又称高强玻璃纤维，属镁铝硅酸盐玻璃纤维系列。S玻璃纤维的拉伸强度比E玻璃纤维约高35%，杨氏模量高10%~20%，高温下仍能保持良好的强度和疲劳性能。M玻璃纤维是一种氧化铍含量高的高弹性模量玻璃纤维，相对密度大、比强度（强度/密度）低，由它制成的玻璃钢制品有较高的强度和较高的模量，适用于航空航天等领域。还有一种高硅氧玻璃纤维，是将高钙硼硅酸盐玻璃纤维在酸中溶去金属氧化物得到 SiO_2 骨架，再经清洗和热处理制成的，其 SiO_2 含量在96%以上。高硅氧纤维耐热性好（约1100℃），热膨胀系数低，化学稳定性好，但强度较低（250~300 MPa）。

按照玻璃纤维的直径，可将其分为超细玻璃纤维、中粗玻璃纤维和粗玻璃纤维。直径为3.8~4.6 μm 的超细玻璃纤维（代号为B、C）的柔曲性、耐折性和耐磨性好，用于制作防火衣、航天服、帐篷、地毯和飞船内的纺织用品；直径为9.2~21.6 μm 的粗玻璃纤维（代号为G、H、K、M、P、R）与树脂的浸透性好，成本低、产量高、经济性和工艺性好，用于制作无捻粗纱、短切薄毡及片状模压料（SMC）等预成型料，还用作塑料、橡胶和水泥的增强材料，其中R玻璃纤维适用于缠绕法制造各种玻璃钢管道和容器。

2. 碳纤维^[13,14]

碳纤维由90%以上的碳元素组成，纤维直径为5~10 μm ，弹性模量和拉伸强度范围很宽。工业碳纤维由聚丙烯腈拉制成预制品，在机械张力下于空



常见纤维
的性能

气中把纤维加热到 240~300 ℃以稳定取向,在加热过程中聚丙烯腈发生脱氢,通过氰基环化形成梯形结构,梯形结构在惰性气氛和 1 600 ℃的温度下热分解,转化成石墨片层结构。由于在预制过程中使聚合物在张力作用下发生强拉伸,导致石墨层沿纤维方向高度取向,这种微结构导致碳纤维具有高强度和高刚性。

与玻璃纤维相比,碳纤维具有明显的各向异性。碳纤维非常脆,在加工过程中易发生轴向弯曲。但单根碳纤维的抗疲劳性较好。

3. 硼纤维

硼原子序数为 5,相对原子质量为 10.81,熔点在 2 000 ℃以上,是电的半导体,其硬度仅次于金刚石,很难直接制成纤维状。一般是通过在超细的芯材(载体)上化学气相沉积硼来获得表层为硼、含有异质芯材的复合纤维。硼纤维是高强度和高模量的无机纤维。芯材通常选用钨丝或碳丝,也可用涂碳或者涂钨的石英纤维。硼纤维的模量比 S 玻璃纤维高 4~5 倍,直径为 100 μm 和 142 μm 的硼纤维拉伸强度为 3.8 GPa 左右;一些特制的、特大直径的硼纤维,在未处理状态和某些处理状态下的拉伸强度有所改善。如果进一步将硼纤维表面轻微化学抛光,硼纤维的弯曲强度可提高近 1 倍。硼纤维受其价格高的限制而未获得更广泛的应用。

4. 氧化铝纤维

氧化铝纤维因具有耐高温、抗氧化性能优、绝缘性能好等特点而成为高级纤维。制造氧化铝纤维的方法包括杜邦法、住友化学法、拉晶法、溶胶-凝胶法和 ICI 法,采用不同的方法制造的氧化铝纤维的形状、结构和性能具有很大的差别。氧化铝纤维增强聚合物复合材料具有透波性、无色性等特点,有望在电路板、电子器械、雷达罩和钓鱼竿等产品中使用。

5. 晶须

晶须是具有一定长度的纤维状单晶体,直径小(0.1 至数微米),长径比大。内部缺陷极少,具有很高的拉伸强度(接近理论强度)和弹性模量。根据化学成分不同,可分为陶瓷晶须和金属晶须两类。陶瓷晶须包括氧化物(Al_2O_3 、 BeO)晶须、非氧化物(SiC 、 Si_3N_4 、 SiN)晶须;金属晶须包括 Cu、Cr、Fe、Ni 晶须等。

碳化硅晶须外观为灰绿色,尺寸细小,通常有 α -SiC 和 β -SiC 两种结构, α -SiC 晶须为多面体六方结构, β -SiC 晶须为单一立方结构。目前生产的碳化硅晶须多为 β -SiC 晶须。

碳化硅晶须具有优异的力学性能,如高强度、高模量、耐腐蚀、抗高温、密度小,与树脂基体黏接性好,易于制备树脂基及玻璃基复合材料;其复合材料具有质量轻、比强度高、耐磨等特性,因此应用范围较广。

钛酸钾($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$)晶须的直径为 0.2~1.5 μm,长度为 10~100 μm,钛酸钾晶须硬度低(莫氏硬度 4),拉伸强度为 690~3 335 MPa,弹性模量为 300~412 GPa,伸长率为 0.2%~0.8%;在空气中可耐 700 ℃,在惰性气体中可耐 3 000 ℃;热膨胀系数小;受中子照射尺寸变化小;耐磨性、自润滑性优良;与生物体的适应性好。作为高性能复合材料增强体,可增强金属、橡胶和水泥;可作为电子材料、原子能工业材料应用。

晶须具有比纤维增强体更优异的高温性能和抗蠕变性能,将晶须用作复合材料的增强体时,更适合成本低的复合工艺。

3.4.2 颗粒增强材料

用以改善树脂的力学性能,提高断裂功、耐磨性和硬度,增强耐腐蚀性能的颗粒状材料称为颗粒增强材料。颗粒增强材料主要包括无机粒子和炭黑粒子。

颗粒增强体可以通过三种机制对树脂产生增韧效果:①当材料受到破坏应力时,裂纹尖端处的颗粒发生显著的物理变化,如晶型转变、体积改变、微裂纹产生与增韧等,它们均能消耗能量,从而提高了复合材料的韧性,这种增韧机制称为相变增韧和微裂纹增韧;②复合材料中的第二相颗粒使裂纹扩展路径发生改变,如裂纹偏转、弯曲、分叉、裂纹桥接或裂纹钉扎等,从而产生增韧效果;③混合增韧。目前能够使用的颗粒增强体有SiC、B₄C、WC、Al₂O₃、MoS₂、Si₃N₄、TiB₂、BN、C(石墨)等。颗粒增强体的平均尺寸(直径)为3.5~10 μm,最细的为纳米级(1~100 nm),最粗的颗粒粒径大于30 μm。

炭黑是橡胶材料中常用的增强剂。炭黑对橡胶的增强机理很多,比较全面的是橡胶大分子链滑动学说。炭黑粒子表面的活性不均一,有少数强的活性点以及一些能量不同的吸附点,吸附在炭黑表面上的橡胶链可以有不同的结合能量,吸附的橡胶链在应力作用下会滑动伸长,起应力均匀作用,缓解应力集中为增强的第一个要素。当伸长量再增加,链再滑动使橡胶链高度取向,承担大的应力,有高的模量,为增强的第二个要素。由于滑动的摩擦使胶料有滞后损耗,损耗会消去一部分外力功化为热量,使橡胶不受破坏,为增强的第三个要素。常用的增强性炭黑有超耐磨炭黑、中超耐磨炭黑、高耐磨炭黑等。

3.5 增 塑 剂

为改善聚合物的柔软性或加工性能,常在聚合物中加入高沸点、低挥发性并能与聚合物混溶的低分子液体或低熔点固体,这种作用称为增塑,所用的低分子物则称作增塑剂。塑料经增塑后流动性和塑性增加,流动温度降低,有利于成型加工;增塑聚合物的玻璃化温度和脆化温度降低,柔软性、冲击强度、断裂伸长率提高而可能成为软塑料,拉伸强度和电性能却有所下降。

根据(极性)相似相溶的原则,极性聚合物与极性增塑剂容易成为良好的增塑体系,例如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是聚氯乙烯(PVC)最常用的主增塑剂,这类体系的玻璃化温度降低值(ΔT_g)往往与增塑剂的摩尔比率成正比。非极性聚合物的增塑当选用非极性增塑剂,该体系的玻璃化温度降低值则与增塑剂的体积比率成正比。

实际上,多种增塑剂的极性有着一定的波动范围。例如癸二酸二辛酯的极性就比邻苯二甲酸二辛酯的极性低得多,与聚氯乙烯的相容性也有所降低,因其耐寒性好而用作辅助增塑剂,使用量受到一定的限制。氯化石蜡与聚氯乙烯的相容性更低,因具有良好的阻燃性、润滑性和电性能而限量用作辅助增塑剂。

增塑剂的种类很多,耗量居加工助剂之首。特别是聚氯乙烯软制品,更离不开增塑剂。聚氯乙烯增塑剂一般至少含有一个极性基团,通常是酯基,还可能含有磷和硫原子,常用的增塑剂包括邻苯二甲酸酯类、二元脂肪酸酯类、磷酸酯以及高分子增塑剂等。

3.5.1 邻苯二甲酸酯类增塑剂^[6-8]

邻苯二甲酸酯类增塑剂是应用最广的增塑剂，品种多、产量大，约占增塑剂总产量的80%，常用品种见表3-4。

表3-4 常用邻苯二甲酸酯类增塑剂品种^[8]

名称	分子量	外观	沸点/(°C/mmHg)	凝固点/°C	闪点/°C
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	193	无色透明液体	282/760	0	151
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	222	无色透明液体	298/760	-40	153
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	278	无色透明液体	340/760	-35	170
邻苯二甲酸二庚酯(DHP)	362	无色透明油状液体	(235~240)/10	-46	193
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	390	无色油状液体	387/760	-55	218
邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	390	无色油状液体	390/760	-40	219
邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	439	透明液体	(230~239)/5	-25	219
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	446	无色油状液体	420/760	-35	225
邻苯二甲酸二(十三)酯(DTDP)	531	黏稠液体	(280~290)/4	-35	243
邻苯二甲酸丁辛酯(BOP)	334	油状液体	340/740	-50	188
邻苯二甲酸丁苯酸酯(BBP)	312	无色油状液体	370/760	-35	199
丁基邻苯二甲酰基乙醇酸丁酯(BPBG)	336	无色油状液体	219/5	-35	199

大多数邻苯二甲酸酯增塑剂性能全面，一般作主增塑剂使用。其中最常用的DOP与PVC的相容性好，增塑产品的电性能和低温性能佳，挥发性、抽出性与毒性均较低，因此可用于电缆、薄膜等多种制品的配方中。

3.5.2 二元脂肪酸酯类增塑剂

二元脂肪酸酯类增塑剂主要是己二酸、壬二酸、癸二酸的酯类，其优点是增塑产品低温性能优，制品的脆化温度为-70~-30℃，其中以癸二酸二辛酯中(DOS)用得最广。由于与聚氯乙烯的相容性较差，一般只作辅助增塑剂使用。常见的二元脂肪酸酯类增塑剂见表3-5。

表 3-5 常见的二元脂肪酸酯类增塑剂^[8]

名称	分子量	外观	沸点 / (°C / mmHg)	凝固点 / °C	闪点 / °C
己二酸二辛酯 (DOA)	370	无色油状液体	210/5	-60	193
壬二酸二辛酯 (DOZ)	422	几乎无色的液体	376/760	-65	213
癸二酸二丁酯 (DBS)	314	几乎无色的液体	349/760	-11	202
癸二酸二辛酯 (DOS)	427	几乎无色的液体	270/4	—	241
己二酸直链醇辛酯 (610酯)	378	几乎无色的液体	240/5	—	204

3.5.3 磷酸酯增塑剂

以下四类磷酸酯可用作增塑剂：磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯、磷酸烷基芳基酯和含氯磷酸酯等，其中磷酸三甲苯酯 (TCP) 用量最大。磷酸酯和各类树脂都有良好的相容性；磷酸酯的突出优点是阻燃性，单独使用时阻燃效果好，但考虑综合性能通常须和其他增塑剂混用，阻燃作用相对降低；另外磷酸酯类增塑剂挥发性低，抗抽出性能也优于 DOP，多数磷酸酯都有耐菌性和耐候性。但其价格昂贵，耐寒性差，且毒性较大。常见的磷酸酯增塑剂如表 3-6 所示。

表 3-6 常见的磷酸酯增塑剂^[15]

名称	分子量	外观	沸点 / (°C / mmHg)	凝固点 / °C	闪点 / °C
磷酸三丁酯 (TBP)	266	无色液体	(137~145) / 4	-80	193
磷酸三辛酯 (TOP)	434	几乎无色液体	216/4	< -90	216
磷酸三苯酯 (TPP)	326	白色针状晶体	370/760	49	225
磷酸三甲苯酯 (TCP)	368	几乎无色液体	(235~255) / 4	-35	230
磷酸二苯-辛酯 (DPOP)	362	浅黄透明油状液体	375/760	-6	200

3.5.4 环氧化合物增塑剂

用作增塑剂的环氧化合物主要有环氧脂肪酸甘油酯、环氧脂肪酸单酯以及环氧四氢邻苯二甲酸酯三种类型。下面介绍几种常用的环氧化合物增塑剂。

(1) 环氧大豆油 (ESO) 浅黄色油状液体，是辅助增塑剂兼稳定剂，有良好的热、光稳定作用，低温柔韧性好，挥发性低，抗抽出性能好，无毒，用量一般控制在增塑剂总量的三分之一。常用于透明制品。其化学成分复杂，是甘油脂肪酸酯混合物，与树脂的相容性较差。

(2) 环氧硬脂酸辛酯 (EDS) 浅黄色油状液体，是优良的辅助增塑剂兼稳定剂，热稳

定性和耐火性优良，耐低温、耐挥发，耐抽出性好。常用于农用薄膜。

(3) 环氧油酸丁酯 (EBST) 又叫环氧十八酸丁酯，油状液体，分子量为 348~356，相对密度为 0.9，碘值小于 6，为 PVC 的耐热性和耐寒性增塑剂。耐寒性比 DOA 好，且挥发性较低，其他性能良好，相容性好，增塑效率高，还具有一定的润滑性，可改善配合料的操作性能。适用于低温农业透明薄膜、人造革等，一般添加量为 5%~10%。

(4) 环氧四氢邻苯二甲酸二辛酯 (EPS) 浅黄色油状液体，相对密度 1.007 (20 ℃时)，具有邻苯二甲酸及环氧两种结构，因此具有 DOP 类的全面性能及环氧类的增塑兼稳定双重性能，相容性好，防霉性能也好，可以作为主增塑剂，但价格较高。

(5) 环氧棉籽油 相对密度为 0.916~0.970，加热损失量 ≤ 0.3%，闪点 ≥ 280 ℃，酸值 ≤ 0.5 mg/g，折光指数 (25 ℃) 1.467 5，环氧值 ≤ 4.5%，毒性 15 g/kg (环氧大豆油毒性 22 g/kg)。可代替环氧大豆油等，用作 PVC 的增塑剂兼稳定剂，效果良好；与酯类增塑剂并用可减少迁移，与有机锡稳定剂并用有很好的协同效应，可减少主稳定剂用量。

3.5.5 聚酯类增塑剂

聚酯类增塑剂是属于聚合型的增塑剂，大部分用于 PVC 制品上，它的增塑作用取决于酯基之间的非极性脂肪族链段，这些链段对酯基起屏蔽作用，降低了 PVC 的偶极效能，其最大特点是耐久性突出，因而有永久型增塑剂之称。其主要品种有己二酸丙二醇聚酯 (G50) (分子量为 1 500~4 000)、癸二酸丙二醇聚酯 (G25)。聚酯增塑剂一般多与 DOP 类并用，用于汽车、电线电缆、电冰箱等长期使用的制品中。

3.5.6 含氯化合物

含氯化合物中主要包括氯化石蜡、氯化脂肪酸等。氯化石蜡中氯含量为 30%~70%，常用有含氯 42% 类型、52% 类型，其挥发性低、不燃、价廉，但耐寒性与耐候性较差，加入 0.2 份酚类稳定剂可提高氯化石蜡的热稳定性。氯化脂肪酸中常用的五氯硬脂酸甲酯 (MPCS) 为浅黄色油状液体，有特殊臭味，阻燃，稳定性差，耐寒性差。含氯化合物的优点是具有良好的电绝缘性和阻燃性，缺点是与 PVC 相容性差，热稳定性也不好，因而一般作为辅助增塑剂使用。

3.5.7 含能增塑剂^[16-18]

含有硝基、硝酸酯基、硝胺基、叠氮基、二氟胺基等含能基团的增塑剂称为含能增塑剂，这是一类特殊的增塑剂，用于改善推进剂的机械性能，提高发射药或推进剂的燃烧速度，在军工等领域具有较高的使用价值。

含能增塑剂主要有：① 硝酸酯基类增塑剂，如三羟甲基乙烷三硝酸酯 (TMETN)、三羟甲基甲烷三硝酸酯 (TMMTN)、二缩三乙二醇二硝酸酯 (TEGDN)、一缩二乙二醇二硝

酸酯 (DEGDN)、乙二醇二硝酸酯 (EGDN)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯 (BTTN)、一缩二甘油四硝酸酯 (DGTN), 它们的结构和硝化甘油类似, 具有增塑作用; ② 硝基含能增塑剂, 如双(2,2-二硝基丙基)缩甲醛 (BDNPF) 和双(2,2-二硝基丙基)缩乙醛 (BDNPA); ③ 叠氮基增塑剂, 如二叠氮乙酸乙二醇酯 (EGBAA)、二叠氮乙酸一缩乙二醇酯 (DEGBAA)、四叠氮乙酸季戊四醇酯 (PETKAA)、三羟甲基硝基甲烷三叠氮乙酸酯 (TMNTA) 等。除上述增塑剂外, 还有苯多酸酯类、烷基磺酸苯酸类、多元醇酯类、柠檬酸酯等。

3.6 成核剂

结晶型聚合物的结晶形态及尺寸大小直接影响制品的加工和应用性能。例如, 相对分子质量为 10 万的聚乙烯, 当结晶度低于 60% 时, 制品的力学性能很差, 低结晶度的聚丙烯的熔点、硬度、刚性同样较低。

结晶型聚合物有多种结晶形态, 在不同的结晶条件下可形成单晶、球晶、树枝状晶、纤维状晶、串晶等。聚合物结晶首先需要晶核。晶核的形成可分为均相成核和异相成核, 一般聚合物同时存在这两种成核机理。

均相成核中晶核是大分子中的链段, 聚合物因分子热运动而结晶, 因此均相成核只有在较低温度下可保持。异相成核是借助于外来物质(杂质、成核剂、残留在熔体中的物质等)的加入而成核, 聚合物熔体与外物之间的某些化学结合力(如氢键)促使大分子链依附于外物的粗糙表面上, 很快地有序排列, 在较高温度下即能成核结晶。

成核剂是通过改变聚合物的结晶度、加快结晶速率来改善性能的加工助剂。成核剂的作用是将某些结晶物质加入聚合物熔体中, 促使熔体异相成核, 加速结晶而固化, 从而缩短加工周期, 并提高产品质量。

3.6.1 聚丙烯用成核剂^[19-21]

聚丙烯是广泛应用的塑料制品, 利用成核剂使聚丙烯塑料制品改性是简单、有效的方法。按分子组成可分为无机成核剂、有机成核剂和高分子成核剂。无机成核剂的使用效果一般较差。有机成核剂主要包括 α 晶型成核剂, 如二亚苄基山梨醇 (DBS)、双(4-叔丁基苯基)磷酸钠、亚甲基双(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯羟基铝盐等; β 晶型成核剂主要包括溶靛素灰 (IBL)、溶靛素脘 (IRRD) 及 N, N'-二苯基己二酰胺 (DPH)。高分子成核剂主要有聚乙烯基环己烷、聚乙烯基环戊烷、聚 3-甲基-1-戊烯、聚 3-甲基-1-丁烯等。

3.6.2 聚酯用成核剂

聚酯 (PET) 分子中存在苯环结构而使其运动性较差, 加工时一般需加入增塑剂降低其玻璃化温度, 增加流动性, 同时加入成核剂以增快其结晶速率, 从而改善 PET 的加工条件, 扩大应用范围。

增塑剂(如磷酸苯酯类化合物)对 PET 的结晶有促进作用, 对 PET 适用的成核剂有高

熔点的 PET (比一般 PET 熔点高 20 °C 以上的高黏度 PET)、聚酰胺、聚酰胺、聚环氧乙烷、聚四氟乙烯等聚合物, 苯磺酸钠、对苯酚磺酸钠、羧酸钠等有机金属盐, 以及滑石粉、云母、碳酸钙、碳酸镁、二氧化钛等无机粉末。

3.6.3 聚甲醛用成核剂

聚甲醛 (POM) 是线形高结晶型聚合物, 结晶度可达 60% 以上。POM 厚制品在注射和模压过程中由于内、外层冷却速率不一, 会形成大小不同的球晶, 有损力学性能。在 POM 树脂中加入成核剂可改善结晶性能和力学性能, 扩大制品的应用范围, 提高应用效果。

常用于聚甲醛的成核剂有氮化硼、高级环氧烷、草酸二酰胺、偶氮二羧酸酰胺、羧苯甲基-酰胺-S-三嗪, 用量一般为 0.2%~3.0%, 无机类用量小于有机类的用量。

3.6.4 聚酰胺用成核剂

尼龙-6 和尼龙-1010 是尼龙的主要品种, 结晶度中等, 结晶速率不快, 这一特性影响了尼龙在塑料制品中的应用。如其模塑制品的结晶不完全, 模塑周期长, 制品尺寸稳定性、初始熔融温度等均受到影响。加工体系中添加成核剂后, 可促进尼龙结晶, 提高结晶度, 改善微观尺寸和形态, 从而提高制品的拉伸强度、弯曲模量等力学性能。

尼龙体系中最常用的成核剂有氧化硅、胶体石墨、LiF、BN、硼酸铝和某些聚合物, 如 Clariant 公司的牌号为 Licomont CAV102 和 Licomont NAV101 的成核剂。成核剂用量不大, 一般为 0.1%~1.0%, 近年来出现的插层蒙脱土纳米改性尼龙实际上也有成核剂改性作用。成核剂的加入使尼龙的初始结晶温度明显提高, 结晶的过冷现象改善, 能在较高温度下结晶且结晶较完全, 提高了材料的耐熔蚀性, 可在高温下使用; 同时, 半晶期缩短使制品的模塑周期相应缩短, 制品在脱模过程中产生的变形以及后收缩引起的变形均会减少。

尼龙的实际加工中一般加入适量纤维以改善制品的应用性能, 这样得到的制品结晶结构更加有序。目前, 较多的研究是利用成核剂来使纤维增强尼龙改性, 提高其性能, 扩大应用范围。尼龙的高分子成核剂是较好的研究方向。

3.7 增 韧 剂

聚合物在常温下一般显出脆性。聚合物的脆性与其分子结构有关, 分子链越柔顺脆性越小, 因此影响高分子链柔性的因素, 如主链结构、取代基、聚合度、交联程度等均能影响聚合物的脆性。如双烯类聚合物的主链中含有双键, 柔性大; 主链中杂原子的存在使 C—O、C—N、Si—O 等单键易于内旋转, 高分子的柔性变大, 而主链中的芳环、杂环等环状结构使聚合物的脆性变大; 取代基极性越强、数量越多、体积越大的聚合物脆性越大。

聚合物材料在实际使用过程中不仅需要具有较高的强度, 而且还需要具有较高的韧性, 因此有关塑料增韧的研究一直是高分子材料学科的热点。19 世纪 40 年代以来, 工业上就广泛采用加入少量橡胶来提高刚性聚合物的抗断裂性能, 目前许多橡胶增韧的塑料已经成为

大众化的高分子材料品种，如高抗冲聚苯乙烯（HIPS）、ABS树脂、MBS、ACR增韧PVC、聚碳酸酯和环氧树脂等。在橡胶提高塑料基体韧性的同时，对基体材料的其他性能（如强度及耐热性等）也会带来不利的影响，因此自20世纪80年代中期开始研究用刚性的塑料粒子（非弹性体）、刚性无机粒子代替橡胶来增韧塑料，以此制备高强度高韧性的聚合物材料。近年来，非弹性体增韧方法已经在高分子合金的制备中获得广泛的应用，如在PC、PA等基体中添加PS、PMMA、AS等可制得非弹性体增韧的聚合物材料。

3.7.1 橡胶增韧塑料^[22-24]

橡胶增韧塑料的特点是具有很高的冲击强度，常比基体树脂高5~10倍乃至数十倍。橡胶增韧塑料的抗冲击强度与制备方法关系很大，不同的制备方法常使界面黏合强度、形态、结构、橡胶颗粒大小及其分布不同，从而导致增韧效果不同。

关于橡胶增韧热塑性塑料的机理，从20世纪50年代开始提出了不少的理论解释，归纳起来有以下几种：Merz的能量吸收理论，Nielsen的次级转变温度理论，Newman的屈服膨胀理论，Schmit的裂纹核心理论等，这些理论往往只注重某个侧面。当前被普遍接受的是近年来发展的银纹-剪切带-空穴理论。该理论认为，橡胶颗粒的主要作用包括：①引发支化大量银纹并桥接银纹的两端；②引发基体剪切形变，形成剪切带；③在橡胶颗粒内部及表面产生空穴，空穴之间聚合物链的伸展和剪切导致基体塑性变形。橡胶增韧的主要机理是银纹的引发、支化和基体的塑性变形。基体不同，两种机理所占的比重不同，一般脆性基体（如PS、PMMA）以银纹的引发、支化为主，韧性基体（PC、尼龙）以塑性变形为主。目前有橡胶颗粒空穴化理论和脆韧转变两种理论可以解释基体产生塑性变形的机理，这两种理论之间也是相互联系的。

橡胶增韧热固性塑料的机理在于橡胶中的活性端基（如羧基、羟基、氨基等）与热固性树脂中的活性基团（如环氧基、羟基）反应形成嵌段。在树脂固化过程中，这些橡胶类弹性体一般能从基体中析出，在物理上形成两相结构。这种橡胶增韧的热固性树脂的断裂韧性比未增韧的有较大幅度提高。在这种橡胶增韧的热固性树脂体系中，橡胶的主要作用在于诱发基体的耗能过程，而其本身在断裂过程中被拉伸撕裂所耗的能量一般占次要地位。正确地控制橡胶与热固性树脂体系中的相分离过程是增韧成功的关键。



一些重要聚合物的增韧剂

3.7.2 刚性粒子增韧塑料

弹性体增韧材料的抗冲击改性效果十分好，但是弹性体在增韧的同时，往往以牺牲材料的强度、刚度、尺寸稳定性、耐热性及可加工性为代价。近年来发展的刚性粒子可以克服这些缺点，能同时进行增韧和增强改性，是一种两全其美的改性方法。

1. 刚性有机粒子增韧^[22]

有机刚性粒子也称刚性有机填料（rigid organic filler, ROF）。目前对有机刚性粒子增韧较为满意的解释是Kuraucki和Ohta的“冷拉机理”。该理论认为，对于含有分散粒子的复合

物，在拉伸过程中，由于分散相的刚性球和基体的杨氏模量和泊松比之间的差别而在分散相的赤道面上产生一种较高的静压强，当刚性颗粒受到的静压强达到一定数值时，屈服而产生冷拉，发生较大的塑性转变，从而吸收大量的冲击能量，使材料的韧性提高。有机刚性粒子对塑料增韧作用，是通过自身的屈服变形（冷拉）过程吸收能量的，因此刚性颗粒只有发生屈服变形才有助于合金体系韧性的提高。

非弹性体增韧的对象是有一定韧性的聚合物，如聚碳酸酯（PC）、尼龙（PA）等，对于脆性基体需先用弹性体增韧，变成有一定韧性的基体后，再用有机分子进一步增韧。常用的刚性有机粒子有 PMMA、PS、MMA/S 和 SAN 等。有机刚性粒子同时具有增韧与增强的双重功能。一般情况下，适宜的用量为 3%~35%。

2. 刚性无机填料的增韧机理^[25-26]

无机刚性粒子又称为刚性无机填料（rigid inorganic filler, RIF）。无机刚性粒子增韧的机理研究还不成熟，一般认为无机粒子能否增强与它在基体中的分散程度有关。当无机粒子均匀地分散在基体中，无论它们是否有良好的界面结合，都会产生明显的增韧效果。无机粒子在树脂中的分散程度与其比表面积、表面自由能、表面极性、树脂的表面极性、无机粒子与树脂之间的化学作用、树脂的熔体黏度等有关。要获得均匀分散的复合材料，无机粒子和树脂的表面自由能及极性要匹配，树脂的黏度也要合适。

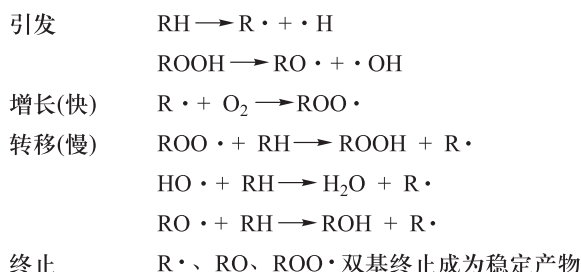
大多数无机填料都是刚性的，如 SiO₂、ZnO、TiO₂、CaCO₃。纳米尺寸的无机粒子已经广泛地用于增强和增韧聚合物材料。

3.8 抗氧剂及抗臭氧剂

3.8.1 抗氧剂

高分子材料在加工或使用中，为防止在一定温度下接触空气发生热氧降解而添加的添加剂，称为抗氧剂。严格地说，抗氧剂实际上是指抗热氧剂。抗氧剂品种很多，主要用于橡胶和塑料。习惯上把用于橡胶的抗氧剂称为防老剂。按作用机理不同，抗氧剂可以分为主抗氧剂、辅助抗氧剂、金属钝化剂。

聚合物氧化过程是自由基反应过程，其反应历程可用下式表示^[2]：



自由基 $R\cdot$ 和氧加成极快，转移反应相对较慢，但比一般化学反应快得多。因此，抗氧化的关键是防止自由基的产生，并及时消灭。

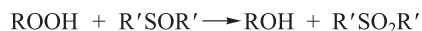
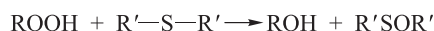
抗氧剂的作用机理非常复杂，主要有终止链机理、氢过氧化物分解机理和金属离子钝化机理。

(1) 链终止机理 链终止型抗氧剂 (AH) 可看作阻聚剂或自由基捕捉剂，主要作用是通过链转移反应消灭初始自由基，而本身转变成不活泼的自由基 $A\cdot$ ，从而终止连锁反应。

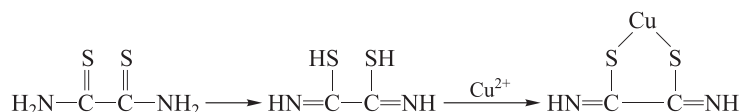


典型的链终止型抗氧剂一般是带有较大体积供电基团的“阻位”型酚基和芳胺，如 2,6-二叔丁基-4-甲基酚醛 (264)、N,N'-二- β -萘基对苯二胺 (DNP)，这类抗氧剂一般为主抗氧剂。

(2) 氢过氧化物分解机理 氢过氧化物分解型抗氧剂实质为有机还原剂，包括硫醇 (RSH)、有机硫化物 (R_2S)、三级膦 (R_3P)、三级胺 (R_3N)，其作用是使 ROOH 或 ROOR' 还原、分解和失活，1 分子还原剂可以分解多个氢过氧化物。这类抗氧剂一般为副抗氧剂。反应过程如下式：



(3) 金属离子钝化机理 金属离子钝化型抗氧剂通常是酰肼类、肟类、醛胺缩合物等，可以与铁、钴、铜、锰、钛等过渡金属络合，消除金属离子对聚合物氧化的催化活性，这类抗氧剂又称为金属钝化剂。其钝化机理如下式：



按化学结构的不同，主氧化剂可分为胺类抗氧剂、酚类抗氧剂。辅助抗氧剂包括硫化物和亚磷酸酯等。各类抗氧剂在聚合物材料中具有不同的抗氧化性能，因而具有不同的使用效果。

3.8.2 抗臭氧剂

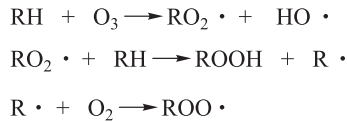
距地面 20~30 km 高空中的氧分子被紫外线光解成氧原子，该氧原子与氧分子结合产生臭氧，形成了一个臭氧浓度高达 500 pp hm (pp hm 是指亿分之一，以下同) 的臭氧层。臭氧层能够有效地吸收太阳光的紫外线，使之不能到达地面，从而保护了地球表面的生物。风将扩散到对流层的臭氧带到地球表面。通常，未污染的大气中的臭氧浓度为 0~5 pp hm。当大气受到污染后，臭氧浓度将增高。20 世纪 40 年代，美国洛杉矶由于光化学烟雾污染，臭氧浓度高达 40~100 pp hm。



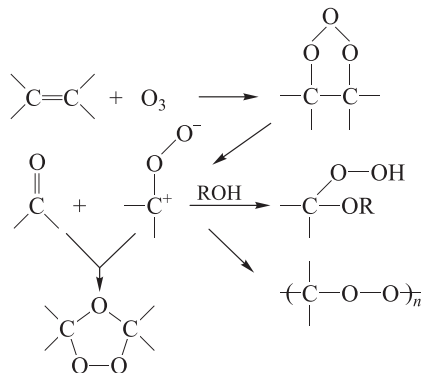
常用的抗氧剂

臭氧浓度对聚合物的臭氧老化具有不可忽视的作用。在工业及交通发达的今天，大气污染日趋严重，臭氧的浓度愈来愈频繁地达到惊人的高度，臭氧对聚合物的老化作用受到了人们的重视。

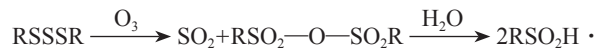
饱和聚合物与臭氧的反应是按自由基的途径进行的，反应的结果导致聚合物发生降解，产生臭氧老化，其反应机理如下式：



臭氧与不饱和橡胶上的双键加成，形成初级臭氧化物或分子臭氧化物，分子臭氧化物不稳定，在室温下很快分解成醛或酮以及两性离子。当反应在溶液中进行时，醛与两性离子重新结合形成异臭氧化物，当两性离子相互结合时也形成高分子量的聚过氧化物，但酮与两性离子的反应程度要比醛低。当体系中有带有活泼氢的物质（如醇、水等）存在时，两性离子可与之反应形成氢过氧化物。无论是处于溶液状态还是处于固体状态，橡胶与臭氧都发生相同的化学反应。橡胶中的双键与臭氧的反应机理如下：



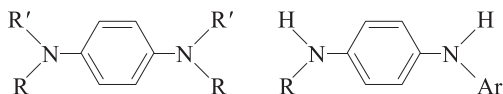
臭氧与硫化物可产生较慢的反应，因而它与聚硫橡胶也发生反应。尽管聚硫橡胶不含双键，但它也产生臭氧龟裂。多硫交联键的臭氧分解也是一系列反应（下式）的结果：



通常聚合物臭氧老化的防护有物理和化学两种方法。物理防护方法是在聚合物中添加蜡，或者在聚合物表面涂以树脂（烷基树脂、酚醛树脂、聚氯乙烯树脂、聚氨酯）等，各种物理防护方法在静态使用条件下均有良好的防护效果，但在动态条件下就会丧失保护作用。由此出现了添加抗臭氧剂的化学防护方法。常用的抗臭氧剂有对苯二胺类、二氢化喹啉类、脲类等。

1. 对苯二胺类

对苯二胺类抗臭氧剂包括 N, N'-二烷基对苯二胺、N-芳基-N'-烷基对苯二胺，其分子式如下：



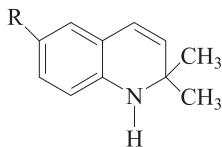
R: 仲烷基、环烷基; R': H、甲基; Ar: 芳基

N, N'-二烷基对苯二胺抗臭氧剂的初期抗臭氧效果特别好。低级的二烷基对苯二胺(烷基的碳原子数少)初期效果好,但其挥发性、毒性、对皮肤刺激性都大。烷基内碳原子数目的增加,虽然初期效果下降但持久性增加。因此, N, N'-二烷基对苯二胺中烷基碳原子数 6~10 为佳。N-芳基-N'-烷基对苯二胺中,由于芳基比烷基有较小的挥发性及氧化速度,因而有较高的持久性及更好的使用效果。N-芳基-N'-烷基对苯二胺中,烷基碳原子数为 3~8 最好。碳原子数目相同的烷基,支链的又比直链的化合物的抗臭氧效率高。

目前工业产品中效率最高的抗臭氧剂是 N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(4010NA)、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺(4020),后者有更好的耐水抽出性。

2. 二氢化喹啉类

二氢化喹啉具有下述通式:



当 R 是乙氧基时为防老剂 AW。AW 是较早发现的一种抗臭氧剂,有良好的户外抗臭氧效果,但其抗臭氧性能比对苯二胺差。

一般可将 AW 和 4010NA 并用以获得更好的效果。此时 4010NA 显出防止或延缓龟裂产生的作用,所以 AW 具有抑制龟裂生长的作用。

3. 脲类及硫脲类

脲类及硫脲类是一类无污染的抗臭氧剂品种,在天然橡胶中的效果比蜡好。最好的品种有二正丁基硫脲、二正辛基硫脲。由于此类抗臭氧剂有硫化促进作用,使用时必须注意。

此外, N-仲烷基对氨基酚及二丁基二硫代氨基甲酸镍盐(NBC)、硫代双酚和蜡的并用、胍类抗臭氧剂、对烷氧基-N-烷基苯胺、环己烯叉甲基醚、1-(2,6-二甲基吗啉基)-2-乙基-1-己烯等也被用作抗臭氧剂。

3.9 润 滑 剂^[6]

凡能改善高聚物熔体的流动性,防止加工过程的黏附现象,提高聚合物脱模性的加工助剂,称为润滑剂。有些聚合物,如 PE、PTFE 具有自润滑效果,在加工成型过程中无须添加润滑剂,而像 PVC、PP、PS、PA、ABS 等聚合物,则必须加入润滑剂才能很好地加工成型。

润滑剂可分为外润滑剂和内润滑剂。前者的作用在于减小聚合物和加工设备之间的摩擦力,如混炼和压延时防止物料黏辊,后者则在于减少聚合物分子链间的内摩擦。外润滑剂一般与聚合物的相容性较差,容易从聚合物内部向表面渗出,并且在聚合物和加工设备间形成一层很薄的分子层,从而减小了聚合物与设备间的摩擦力,防止黏流态的聚合物黏

结在设备表面，使聚合物有良好的离辊性和脱模性，产品表面的光洁度得以提高。内润滑剂则与聚合物有良好的相容性，从而降低了聚合物分子的内摩擦，降低熔融流动黏度等。

由于聚合物加工时还有其他添加剂的加入，所以润滑剂除应具备上述功能外，还应具备热稳定性，耐老化性，不腐蚀金属模具或设备，化学惰性，不产生气体和毒气等性质。

常用的润滑剂包括烃类、脂肪酸类、金属皂类以及复合润滑剂等。

3.9.1 烃类润滑剂

用作润滑剂的烃类是一些相对分子量在 350 以上的脂肪烃，包括石蜡、微晶石蜡和低分子量聚乙烯蜡等。

(1) 固体石蜡 熔点为 57~70 ℃，相对密度为 0.9，折射率为 1.53，不溶于水，溶于有机溶剂，在树脂中分散性、相容性、热稳定性均差，用量一般在 0.5 份以下。尽管石蜡适于外润滑剂，但它为非极性直链烃，不能用来润湿金属表面，要阻止 PVC 黏金属壁只有和硬脂酸钙并用时才能发挥协同效应。

(2) 液体石蜡 凝固点 -15~35 ℃，在挤出和注射加工时可作为 PVC 的内润滑剂，与树脂的相容性差，添加量一般为 0.3~0.5 份，过多时反而会使加工性能变坏。

(3) 微晶石蜡 由石油炼制过程中得到，其相对分子量较大，且有许多异构体，熔点为 65~90 ℃，相对密度为 0.89~0.94，润滑性和热稳定性好，但分散性差，用量一般为 0.1~0.2 份。最好与硬脂酸丁酯、高级脂肪酸并用。

(4) 氯化石蜡 与 PVC 树脂相容性比石蜡好，但透明性较差，还能起增塑作用，用量在 0.3 份以下。与其他润滑剂并用效果较好，若作为辅助增塑剂用，其添加量可加大。

3.9.2 脂肪酸类润滑剂

(1) 硬脂酰胺 无色结晶，熔点为 109 ℃，可用于透明制品，与高级醇并用可改善润滑性和热稳定性，用量 0.3~0.8 份，还可作聚烯烃的润滑剂。

(2) 乙二胺双硬脂酰胺 也叫乙撑基双硬脂酰胺 (EBS)，淡黄色片状，熔点为 140~145 ℃，相对密度为 0.97，具有较好的内、外润滑作用，还具有抗静电性能，主要用于 PVC、PP、PS、ABS 树脂、PF、PE 等树脂中，是一种高熔点润滑剂，用量为 0.5~2 份。

(3) 硬脂酸丁酯 淡黄色液体，凝固点为 20~22 ℃，相对密度为 0.85，闪点为 188 ℃，着火点为 224 ℃，常用作脱模剂，适用于透明制品。

(4) 硬脂酸单甘油酯 (GMS) 熔点为 60 ℃，用于透明制品，无毒，用量为 0.25%~1.5%，与外润滑剂并用效果好。

(5) 三硬脂酸甘油酯 (HTG) 熔点为 60~64 ℃，相对密度为 0.96。

(6) 油酸酰胺 也叫油酰胺，白色结晶，熔点为 75~76 ℃，闪点为 210 ℃，着火点为 235 ℃，用于 PE 和 PP 的滑爽剂及薄膜的抗粘连剂，用量为 0.2~0.5 份。

脂肪酸酯类兼有润滑和增塑两种功能，其润滑主要体现为内润滑。

3.9.3 金属皂类润滑剂

可用作润滑剂的还有高级脂肪酸的金属盐类，如硬脂酸钡（熔点为 200 ℃）、硬脂酸锌（熔点为 120 ℃）、硬脂酸钙（熔点为 150 ℃）、硬脂酸镉、硬脂酸镁、硬脂酸铅等，这类润滑剂既有热稳定作用，又有润滑作用。

3.9.4 复合润滑剂

常用的复合润滑剂有如下几类：金属皂类和石蜡烃类复合润滑剂、稳定剂和润滑剂的复合体系、以褐煤蜡型酯为主体的复合润滑剂、脂肪酰胺与其他润滑剂的复合物、石蜡烃类复合润滑剂。复合润滑剂不仅使用方便，而且润滑性能好，能够使内部和外部润滑性能相平衡；在挤出过程中，使初期润滑效果、中期润滑效果和后期润滑效果相互平衡。

其他高温型润滑剂如乙内酰脲二醇脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯等，热稳定性好，挥发少，可适应高软化点树脂的加工需要。

3.10 阻燃剂^[8, 28-29]

聚合物都是可燃物，能改善聚合物阻燃性能的助剂称作阻燃剂。

优良的阻燃剂应具备的条件：不降低或少降低高分子的耐热性、机械强度、电性能等使用性能；分解温度不太高，在加工温度下不分解；耐热性和耐候性较好；价格低廉。

阻燃剂可分为添加型和反应型两大类。添加型阻燃剂通常为液体或固体，在高分子加工成型过程中掺混进去，起到阻燃作用。反应型阻燃剂是在合成高分子的聚合或缩聚时加入，化学键合到高分子结构中，起到阻燃作用。

3.10.1 添加型阻燃剂

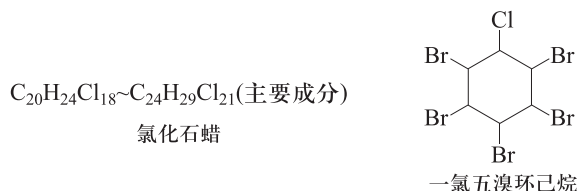
添加型阻燃剂包括有机卤化物、有机磷、无机化合物。

1. 有机卤化物阻燃剂

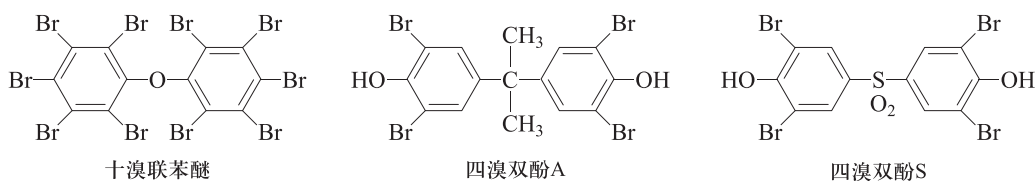
有机卤化物阻燃剂（含卤阻燃剂）的作用机理可分为以下三种方式：① 在一定温度下阻燃剂分解产生卤化氢，是不燃性气体，稀释了聚合物燃烧时产生的可燃性气体，阻止继续燃烧；② 燃烧生成的 HX 极易与 HO· 等活性游离基结合，从而降低了其浓度，抑制了燃烧的发展；③ 含卤酸类能促进聚烯烃在燃烧时固体炭的形成，有利于阻燃。

含卤阻燃剂是一类重要的阻燃剂，其中卤素阻燃剂以溴、氯为主，而含溴阻燃剂的效能比含氯阻燃剂的效能高。卤代烃类化合物中烃类阻燃效果的顺序：脂肪族 > 脂环族 > 芳香族。脂肪族卤代物的热稳定性差，加工温度不能超过 205 ℃；芳香族卤代物的热稳定性好，加工温度可以达到 315 ℃。脂肪族卤代物的主要品种有氯化石蜡、全氯戊环癸烷、氯

化聚乙烯、溴代烃、溴化醚，部分结构式如下：



芳香族溴化物主要包括溴化苯、溴代联苯、溴代联苯醚、四溴双酚 A，部分结构式如下：



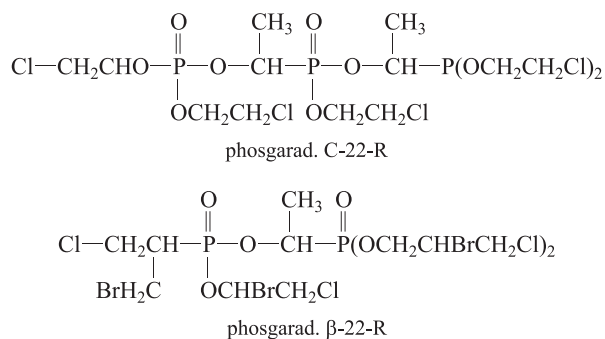
2. 有机磷系阻燃剂

有机磷化物是最主要的添加型阻燃剂，其阻燃效果比溴化物要好，主要类型有磷酸酯、含卤磷酸酯、亚磷酸酯和卤化磷四类。

(1) 磷酸酯 主要包括磷酸三甲苯酯 (TCP)、二苯基磷酸甲苯酯 (CDP)、磷酸三苯酯 (TPP)、磷酸二苯基异丙基苯酯、磷酸二苯基叔丁基苯酯、磷酸 2-乙基己基二苯酯、磷酸二苯基异癸酯等。

(2) 含卤磷酸酯 分子中含有卤素和磷，由于卤素和磷的协同作用，阻燃效果好，是一类优良的添加型阻燃剂，如磷酸三(2,4-二溴酚)酯、磷酸三(β-氯乙基)酯、磷酸三(1-氯丙基)酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯、磷酸双(2,3-二溴丙基)二氯丙酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯等。

(3) 亚磷酸酯 亚磷酸酯的分子式为 $(\text{RO})_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{CH}_2-\text{R}$ ，如孟山都公司开发的 phosgard. C-22-R 和 phosgard. β-22-R (结构式如下)，用于聚氨酯、聚酯、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯和酚醛树脂等塑料中。



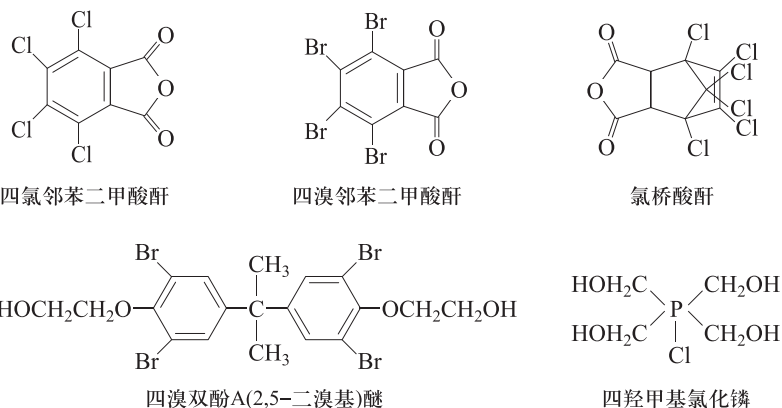
(4) 卤化磷 包括亚乙基双三(2-氰乙基)溴化磷(ETPB), 商品名称为 cyagard RF-1、四(2-氰乙基)溴化磷(TPB), 商品名称为 cyagard RF-272。

3. 无机类阻燃剂

无机类阻燃剂如氢氧化铝、氢氧化镁、滑石粉、硼酸锌、硼酸钡、三氧化二锑、赤磷、磷酸盐、聚磷酸盐、磷酰胺、磷氮基化合物等。

3.10.2 反应型阻燃剂

反应型阻燃剂分子中除含有溴、氯、磷等阻燃性元素外, 同时还有反应性官能团, 它们在高分子聚合或缩合过程中作为一个组分参加反应, 并化学键合到高分子结构中, 因此对塑料的物理性能影响较大, 有操作不方便、价格高等缺点。反应型阻燃剂主要有卤代酸酐类、氯桥酸酐类、四溴双酚 A 及衍生物、含磷多元醇等, 分子式为



3.11 抗静电剂^[7, 30-31]

聚合物中各原子由共价键结合在一起, 不能电离, 也不能传递电子, 因此电阻率高。在加工和制品使用过程中, 经摩擦易产生静电。通常电阻越大, 静电释放越慢, 就越容易产生静电吸收、电振或电击, 甚至产生放电火花而造成事故。

最有效的抗静电方法是把产生的静电迅速向大地泄漏掉。泄漏静电的方法有接地、提高周围环境湿度和增加材料的电导率, 其中增加材料的电导率是最根本的方法。目前提高材料抗静电性能的方法有: ① 共聚法或化学反应法, 使材料表面改性, 如用聚乙二醇二卤化物与聚酰胺类反应, 在材料表面形成抗静电作用的亲水性皮层; ② 共混法, 将抗静电剂与聚合物共混。

抗静电剂按化学结构分类可以分为导电性填料、导电高分子和表面活性剂, 表面活性剂包括阴离子、阳离子、两性和非离子等。

3.11.1 导电填料

无机导电填料主要包括碳系填料（炭黑、碳纤维、石墨、碳纳米管）和金属类填料（金属粉及金属碎屑、金属氧化物、金属片和金属纤维）等。在复合型导电高分子材料的制备过程中，导电填料粒子的自由表面变成湿润的界面，形成聚合物-填料界面层，体系产生的界面能过剩，随着导电填料含量的添加，聚合物-填料的过剩界面能不断增大，当体系过剩界面能达到一定程度时，导电粒子开始形成导电网络，宏观上表现为体系的电阻率突降。通常导电填料加入聚合物基体中后，不可能真正达到均匀分布，总有部分导电粒子能够互相接触而形成链状导电通道，使复合材料导电，即导电通道学说。而另一部分导电粒子以孤立粒子或小聚集体形式分布在绝缘的聚合物基体中，基本上不参与导电，但由于导电粒子之间距离很近，并存在内部电场，中间只被很薄的树脂层隔开，由于热振动而被激活的电子就能越过树脂层所形成的势垒而跃迁到相邻的导电粒子上，形成较大的隧道电流。或者是导电粒子间的内部电场很强，电子有很大几率飞跃树脂层势垒跃迁到相邻的导电粒子上，产生场致发射电流。此时，树脂层起内部分布电容的作用，因此复合型导电高分子材料存在着导电通道、隧道效应、场致发射三种导电机理。

3.11.2 导电高分子^[32]

导电高分子材料中的高分子（或聚合物）是由许多小的重复结构单元组成，当在材料两端加上一定的电压，材料中就有电流通过，即具有导体的性质，凡同时具备上述两项性质的材料称为导电高分子材料。与金属导体不同，它属于分子导电物质，按其结构特征和导电机理可以分为三类：① 载流子为自由电子的电子导电聚合物，其结构特征是分子内含有大量的共轭体系，为载流子/自由电子的离域提供迁移条件；② 载流子是能在聚合物分子间迁移的正、负离子的离子导电聚合物，其分子的亲水性好、柔性好；③ 以氧化-还原反应为电子转移机理的氧化还原型导电聚合物，其导电能力完全是由在可逆氧化-还原反应中电子在分子间的转移产生的。

导电高分子材料主要包括聚苯胺、聚乙炔、聚吡啶、聚对苯撑、聚噻吩、聚喹啉、聚对苯硫醚等共轭性高分子，这些高分子由于结构中含有共轭双键， π 电子可以在分子链上自由运动，载流子迁移率很大，因而这类材料具有高的电导率。从根本上讲，此类导电高分子材料本身就可以作为抗静电材料，但由于这类高分子一般分子刚性大、不溶不熔、成型困难、易氧化和稳定性差，无法直接单独应用，一般作导电填料与其他高分子基体进行共混，制成抗静电复合型材料，这类抗静电高分子复合材料具有较好的相容性。

3.11.3 抗静电剂

有机小分子抗静电剂是一类具有表面活性剂特征结构的有机物质，其结构通式为 R—Y—X，其中 R 为亲油基团，X 为亲水基团，Y 为连接基。分子中非极性部分的亲油基和极

性部分的亲水基之间应具有适当的平衡,与高分子材料要有一定的相容性, C_{12} 以上的烷基是典型的亲油基团,羟基、羧基、磺酸基和醚键是典型的亲水基团,此类有机小分子抗静电剂可分为阳离子型、阴离子型、非离子型和两性离子型四大类。

(1) 阳离子型抗静电剂 阳离子型抗静电剂主要包括铵盐、季铵盐、烷基氨基酸盐等,其中季铵盐最为重要,抗静电效果优异,对高分子材料有较强的附着力,广泛用作纤维和塑料的抗静电剂。代表品种:(月桂酰胺丙基三甲基铵)硫酸甲酯盐、N,N-双(2-羟乙基)-N-(3'-十二烷氧基-2'-羟基丙基)甲铵硫酸甲酯盐、三羟乙基甲基季铵硫酸甲酯盐、N,N-十六烷基乙基吗啉硫酸乙酯盐等。

(2) 阴离子型抗静电剂 这类抗静电剂分子活性部分主要是阴离子,其中包括烷基磺酸盐、硫酸盐、磷酸衍生物、高级脂肪酸盐、羧酸盐及聚合型阴离子抗静电剂,该产品主要用于化纤油剂和油品的抗静电剂,在塑料工业中除某些烷基磷酸酯和烷基硫酸酯用于PVC和聚烯烃作为内部抗静电剂使用,大部分用作外部抗静电使用。

(3) 非离子型抗静电剂 这类抗静电剂分子本身不带电荷,而且极性很小。通常非离子型抗静电剂具有一个较长的亲油基,与树脂有良好的相容性,同时毒性低,具有良好的加工性和热稳定性,是合成材料理想的内部抗静电剂,主要有聚乙二醇酯或醚类、多元醇脂肪酸酯、脂肪酸烷醇酰胺、脂肪胺乙氧基醚等化合物,此类化合物分子中烷基链长以及极性基团的数量对发挥最佳抗静电效果至关重要。

(4) 两性离子型抗静电剂 从广义上看两性离子型抗静电剂是指抗静电分子结构中同时具有两种或两种以上离子。如十二烷基二甲基季铵乙内盐、1-羟甲基-1-β-羟乙基-2-烷基-2-咪唑啉盐氢氧化物。

此外,还有高分子型抗静电剂,即高分子型电解质或高分子表面活性剂。如聚丙烯酸衍生物、聚酰胺树脂等。

3.12 其他助剂

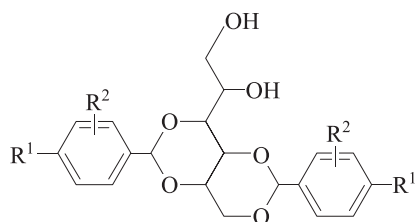
3.12.1 着色剂

着色剂是聚合物重要的加工助剂,着色剂通常包括无机颜料和有机颜料两大类^[6]。无机颜料主要包括白色、黄色、红色、黑色。白色颜粉主要有钛白粉(TiO_2)、立德粉($ZnS+BaSO_4$)、氧化锌(ZnO)、三氧化二锑(Sb_2O_3),用于油毡、橡胶、PVC、酚醛等;黄色颜料有铬黄($PbCrO_4$,包括柠檬黄、淡铬黄、中铬黄、深铬黄、桔铬黄),镉黄(CdS)等,用于PVC等;红色颜料有镉红($CdS+CdSe$)、氧化铁红,用于聚烯烃着色。此外,各类炭黑用作黑色颜料、铜锌合金用作金黄色颜料、铅粉用作银色颜料等。有机颜料包括塑料红GR、塑料紫RL、耐晒黄G、永固黄GR、橡胶大红等,可用于橡胶和塑料的着色。

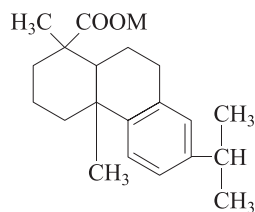
3.12.2 透明剂

透明剂也称为增透剂,是一类用于改善聚合物透光性能的添加剂。聚丙烯透明剂种类

很多。按照化学结构来区分，透明剂主要有二亚苄基山梨醇类、有机磷酸酯盐类、松香脂类。二亚苄基山梨醇类和有机磷酸酯盐类都有比较好的透明改性效果^[8]。



二亚苄基山梨醇类透明剂



脱氢枞酸金属盐, M: Na、K、Mg、Ca、Zn
松香脂类透明剂

3.12.3 荧光增白剂

一般而言，当紫外线照射某些物质的时候，这些物质吸收紫外线后会发射出各种颜色和不同强度的可见光，而当紫外线停止照射时，这种光线也随之消失，这种光线称为荧光。荧光增白剂（fluorescent whitening agent）是无色的有机化合物，它能吸收肉眼看不到的近紫外线（波长为 300~400 nm），再发射出可见的蓝紫色荧光（波长为 420~480 nm）。荧光增白剂能显著地提高被作用物（底物）的白度和光泽，所以被广泛地应用于纺织、造纸、塑料及合成洗涤剂等行业。

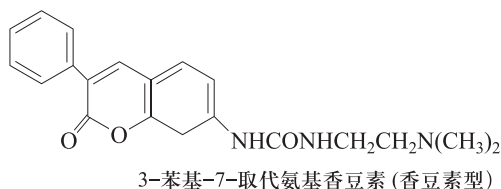
荧光增白剂自身无色，在织物上不但能反射可见光，而且还能吸收日光中的紫外线而发射波长为 415~466 nm（即紫外光）的荧光，正好同织物原来反射出的黄色光互为补色，叠加而成白色，使织物具有明显的增白感。由于荧光增白剂发射荧光，使织物总的可见光率较原来增大，故也提高了白度，使织物更悦目。荧光增白剂用于浅色织物，使亮色增加而起增艳作用。荧光增白剂是利用光学上的补色作用来增白，因此又可称为光学增白剂。

荧光增白剂因其化学结构不同，其发射的最大荧光波长也有所不同，因而荧光色调也不同。最大荧光波长为 415~429 nm 呈紫色调，为 430~440 nm 呈蓝色调，为 441~466 nm 呈带绿色的蓝光，由此用荧光增白剂增白的织物上的白度有偏红、偏青等不同色调，必要时还可用颜料或染料加以校正。荧光增白剂一般对紫外线较敏感，所以用荧光增白剂处理过的产品长期在阳光下暴晒，会因荧光增白剂的逐渐破坏而使白度减退。

荧光增白剂的增白只是光学上的增亮补色，并不能代替化学增白。因此，含有色素的纤维，如原棉织物若不经漂白就用荧光增白剂处理，则不能获得增白效果。

虽然许多有机化合物能产生荧光，但有实用价值的荧光增白剂，除了能吸收紫外线而发出紫外光的荧光和具有高的荧光效率外，还必须本身无色或接近无色；对纤维应具有良好的亲和力，溶解性或分散性好；具有较好的耐洗、耐晒和耐熨烫的牢度；用于塑料的荧光增白剂要具有耐热、相容性好、不渗出、不析出等特点。

常用的荧光增白剂包括二苯乙烯型、双苯乙烯联苯型、香豆素型及苯并噻唑型^[8]，如：



3.12.4 发泡剂



常见有机化学
发泡剂

发泡剂是能使处于一定黏度范围内的橡胶、塑料形成微孔结构的一类物质，可以是固体、液体或气体，也可以分为物理发泡剂和化学发泡剂两大类。

物理发泡剂在发泡过程中依靠本身物理状态的变化而产生气孔，包括压缩气体体积膨胀、挥发性液体汽化、可溶性固体被浸取等。其中，挥发性液体是最重要的物理发泡剂，这些液体在常压下沸点多低于 110 °C。最常用的物理发泡剂包括氮气、空气、戊烷、己烷、二氯乙烷、二氯甲烷、氟化氯化烃类等。

化学发泡是利用化学变化产生气体使聚合物发泡的过程。化学发泡有两种产生气体的方法：一种是发泡的气体是聚合反应的副产物，如聚氨酯的发泡；另一种是发泡剂分解产生气体。

化学发泡剂是一种无机或有机的热敏性化合物，在一定温度下会热分解而产生气体，从而使聚合物发泡。化学发泡剂包括无机发泡剂和有机发泡剂两大类，无机发泡剂主要有碳酸铵（发泡量为 700~980 mL/g）、碳酸氢铵（发泡量为 850 mL/g）、碳酸氢钠（发泡量为 267 mL/g）、硼氢化钾（发泡量为 166 mL/g）和硼氢化钠（发泡量为 2 370 mL/g），其中碳酸盐是常用的发泡剂，主要应用于天然橡胶和胶乳、合成橡胶的干胶和胶乳等场合。

有机发泡剂比无机发泡剂容易使用，发泡孔径小，泡孔细密，分解温度恒定，发气量大，是目前工业上最广泛使用的发泡剂。它们主要产生氮气，所以分子中含有一 N=N— 结构，如偶氮化合物、亚硝基化合物、胍类衍生物等。常见的有机化学发泡剂见表 3-7。

表 3-7 常见的有机化学发泡剂^[7]

化学名称	空气中的分解 温度 / °C	塑料中的分解 温度 / °C	发气量 / (mL/g) (在标准状况下)
偶氮二甲酰胺 (AC 或 ADCA)	195~210	155~210	220
偶氮二异丁腈 (ABIN)	115	90~115	130

续表

化学名称	空气中的分解 温度/℃	塑料中的分解 温度/℃	发气量/(mL/g) (在标准状况下)
二偶氮氨基苯(DAB)	103	95~100	115
N,N'-二甲基N,N-二亚硝基对苯二甲酰胺(NTA)	105	88~105	126
N,N'-二亚硝基五次甲基四胺(DPT)	195~200	130~190	265
苯磺酰肼(BSH)	105	95~105	130
对甲苯磺酰肼(TSH)	110	100~110	115
3,3'-二磺酰肼二苯砒(DPSDSH)	155	130~150	110
1,3-苯二磺酰肼(BDSH)	146	115~130	170
4,4'-氧代双苯磺酰肼(OBSH)	157	127~150	125

其他特殊用途的有机化学发泡剂,如液体发泡剂有偶氮二甲酸二异丙酯、叠氮对甲苯磺酰,高温发泡剂有氧化双(苯磺酰氨基脲)、对甲苯磺酰氨基脲、偶氮二甲酸钡及三胍基均三脲等。

思考题

1. 塑料有哪些添加剂类型?各自的作用是什么?以增塑剂为例,简述其反应原理和研究进展。
2. 橡胶中有哪些常用的添加剂类型?各自的作用是什么?以硫化剂为例,简述其反应原理和研究进展。
3. 抗静电剂的种类有哪些?其作用原理是什么?
4. 试述抗氧剂的种类及作用原理。
5. 试述阻燃剂的种类及作用机理。
6. 试述偶联剂的种类及作用机理。
7. 试述填料的种类及作用机理。

参考文献

- [1] ODIAN G. Principle of polymerization [M]. 4 th ed. New York: Wiley, 2004.
- [2] 潘祖仁. 高分子化学(增强版)[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997.
- [4] 朱敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京:化学工业出版社,1984.
- [5] 陈平,刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [6] 李青山,王正平,王慧敏,等. 材料加工助剂原理及应用[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2001.

- [7] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [8] 辛忠. 合成材料添加剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 普鲁特曼 E P. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 梁发思, 谢世杰, 译. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987.
- [10] 赵贞, 张文龙, 陈宇. 偶联剂的研究进展和应用[J]. 塑料助剂, 2007(3): 4-10.
- [11] 刑文. 聚合物相容剂和相容化技术进展[J]. 现代塑料加工应用, 1992, 11(6): 47.
- [12] 杉浦基之, 森屋泰夫, 山本隆. 相容剂的类型和特性[J]. 工业材料, 1990, 38(7): 17-23.
- [13] 植村益次, 牧广. 高性能复合材料最新技术[M]. 贾丽霞, 白淳岳, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982.
- [14] 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [15] 石万聪, 石志博, 蒋平平. 增塑剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [16] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.
- [17] 孙亚斌, 周集义. 含能增塑剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 19(5): 20-25.
- [18] 王静刚, 李俊刚, 张玉清. 叠氮增塑剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(3): 10.
- [19] 王克智. 新型功能塑料助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [20] SCHLOMANN R. Highly transparent PP packing [J]. Kunststoffe Plast Europe, 1998, 88(6): 21.
- [21] LIBSTER D, ASERIN A, GARTI N. Advanced nucleating agents for polypropylene [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2007, 18: 685-695.
- [22] 张留成, 闫卫东, 王家喜. 高分子材料进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [23] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- [24] SPERLING L H. Polymer multicomponent materials [M]. New York: Wiley, 1997.
- [25] 肖波, 陈兴明, 朱世富, 等. 无机纳米粒子填充改性聚合物的研究进展[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2002, 3: 316-319.
- [26] 邓琴, 付东升, 张康助. 非弹性体增韧高分子材料的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(5): 72.
- [27] 迪克 J S. 橡胶技术: 配合与性能测试[M]. 游长江, 贾德民, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [28] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂: 性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [29] 王元宏. 阻燃剂化学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [30] 周建萍, 丘克强, 傅万里. 抗静电高分子复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(10): 60-62.
- [31] KUGIMOTO Y, WAKABAYASHI A, DOBASHI T, et al. Preparation and characterization of composite coatings containing a quaternary ammonium salt as an antistatic agent. Progress in Organic Coatings, 2016, 92: 80-84.
- [32] 宋武, 王雅珍, 高悦. 高分子材料抗静电技术的研究进展[J]. 化工时刊, 2005, 19(12): 63-66.