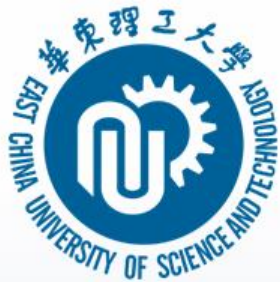


第二章

添加剂



第一节 稳定剂

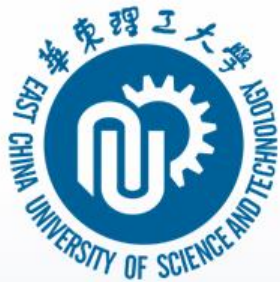
- 一、热稳定剂
- 二、抗氧化剂
- 三、光稳定剂
- 四、生物抑制剂（自学）

第二节 增塑剂

- 一、增塑作用及增塑剂
- 二、增塑剂的性质
- 三、增塑剂的主要品种
- 四、增塑剂的选用原则

第三节 润滑剂

- 一、润滑剂的作用
- 二、润滑剂分类
- 三、润滑剂的选用原则



第四节 交联剂及相关添加剂

- 一、常用的交联剂
- 二、交联用其他添加剂
- 三、交联剂及相关添加剂的选用原则
- 四、交联机理

第五节 填充剂

- 一、填充剂的作用
- 二、填充剂的补强机理
- 三、影响补强效果的因素
- 四、常用的填充剂补强剂
- 五、填充剂补强剂的选用

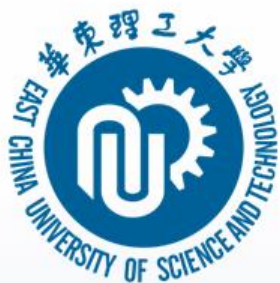


高分子材料是以聚合物为主体的多相复合体系，即很少用纯聚合物制造产品，大多要加添加剂。

加添加剂的目的 {

- 满足制品性能上的要求
- 满足成型加工上的要求
- 满足制品功能上的要求

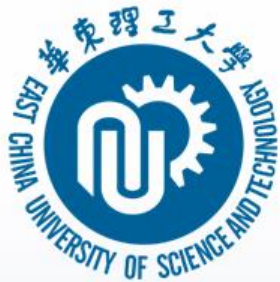
配方技术：对一个高分子材料，使用添加剂 $\frac{3}{4}$ 加什么？
加多少？如何加？



添加剂的种类：[图0-4](#)

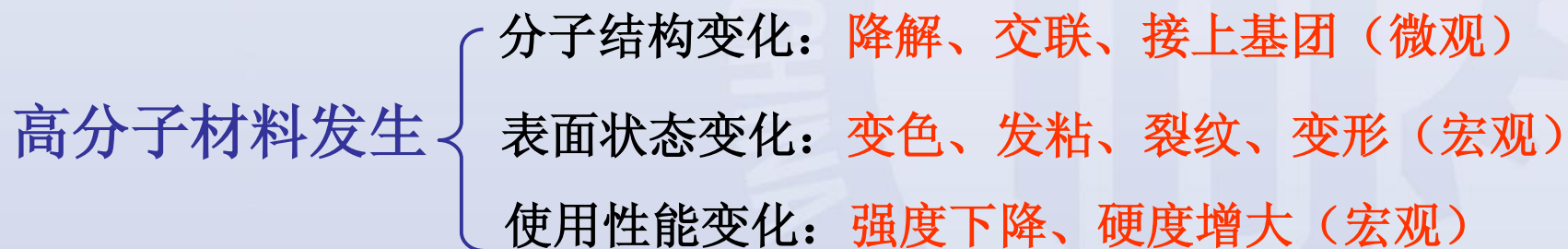
各种添加剂在高分子材料中的功能不一

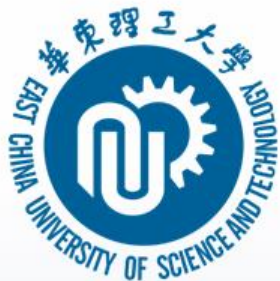
功 能	添加剂类别
加工性能	增塑剂、润滑剂、热稳定剂、加工助剂
力学性能	增塑剂、补强剂、增韧剂、固化剂
老化性能	抗氧剂、热稳定剂、光稳定剂
降低成本	填充剂、增容剂
其他性能	发泡剂、阻燃剂、偶联剂、抗静电剂



第一节 稳定剂

因高聚物分子结构的特殊性，老化是高聚物的必然规律。

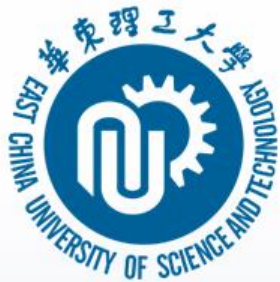




为防止或抑制由老化引起的破坏作用，可采用

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（防老剂） { 热稳定剂：对**热敏性塑料（PVC）**
抗氧化剂 { 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

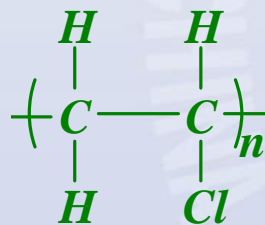


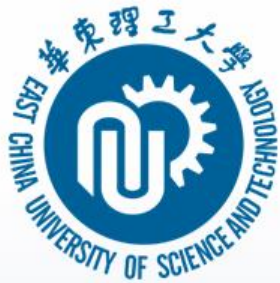
一、热稳定剂

主要针对PVC、氯醚橡胶（聚环氧氯丙烷）、POM等，但机理不同。 [PVC热稳定性测试](#) [转矩流变谱图](#)

1、PVC的稳定性

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。

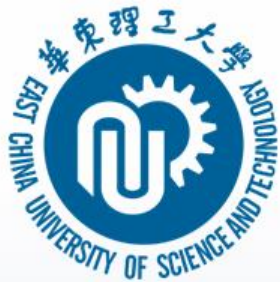




PVC的热不稳定性与其结构缺陷有关。

影响PVC热稳定性的因素有：

- (1) T:** 随着温度升高，PVC树脂的热降解大大加速。
- (2) O₂:** 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PVC树脂聚合度降低，热稳定性变差。
- (5) HCl:** 脱出的HCl会加速PVC的降解（自催化现象）。



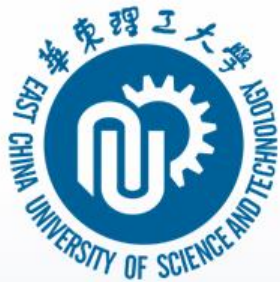
2、热稳定剂的作用

热稳定剂的类型：

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、酚类抗氧化剂
- (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

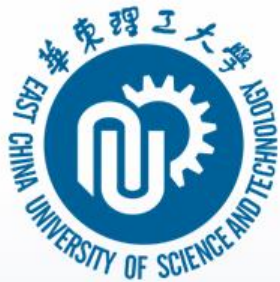
常用热稳定剂：铅盐类、金属皂类、有机锡类、有机锑类、稀土类、复合稳定剂、环氧化合物等 [表2-1](#)

4、热稳定剂的选择

(1) 制品要求 { 性能要求：透明与否、软、硬、毒性
尺寸要求：薄型、面积大

(2) 成型加工方法：挤出成型、注射成型

[不同稳定剂的效果](#)

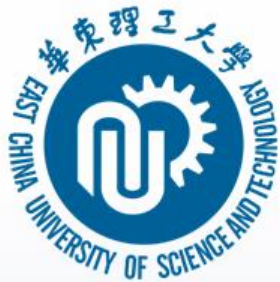


二、抗氧化剂（防老剂）

1、自动氧化反应机理

(1) 内因：聚合物本身 —— 主要是分子结构。

橡 胶	塑 料
多对于含双键的不饱和橡胶	多对于以共价键结合的塑料
当主链中含有—C—C=C—结构时，在双键的b位的单键具有相对不稳定性，易受O ₂ 的作用而降解。	共价键断裂的过程是吸收能量的过程，当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：

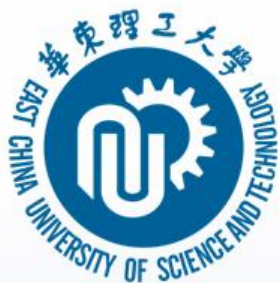
伯碳原子的 > 仲碳原子的 > 叔碳原子的 > 季碳原子的

因此大分子链中与叔、季碳原子相邻的键都是不稳定的。

如：PP含有叔碳原子，比PE稳定性差，易与O₂反应降解。

(2) 外因：O₂

氧化反应是自由基按自动催化链反应机理进行的。



自由基反应的一般式:

链引发



光照引发

链增长



生成过氧化自由基



引发聚合物, 生成过氧化物

链转移



过氧化物分解



过氧化物重排



自由基与聚合物反应



转移

链终止



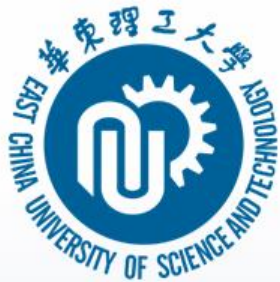
终止



交联

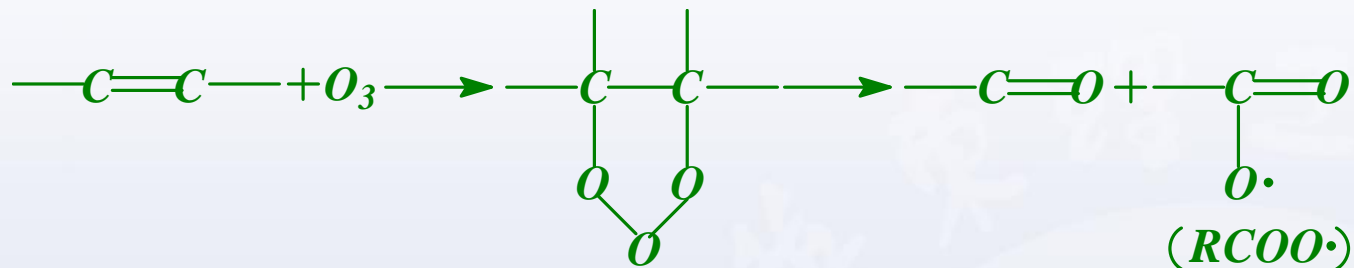


交联



臭氧化老化相当严重：（主要发生在橡胶受力作用时）

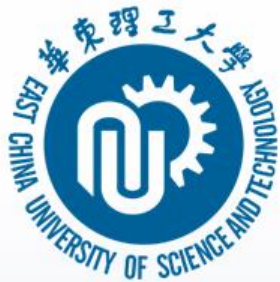
双键对O₃极为敏感



断裂降解： $\text{RCOO}\cdot \longrightarrow \text{R}_1\text{O}\cdot + \text{R}_2\text{O}\cdot$ ($\text{R}=\text{R}_1+\text{R}_2$)

其他影响老化因素：

- (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
- (3) 温度：每升高10℃，氧化速度加快一倍



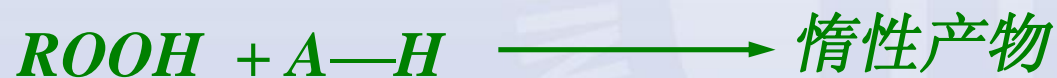
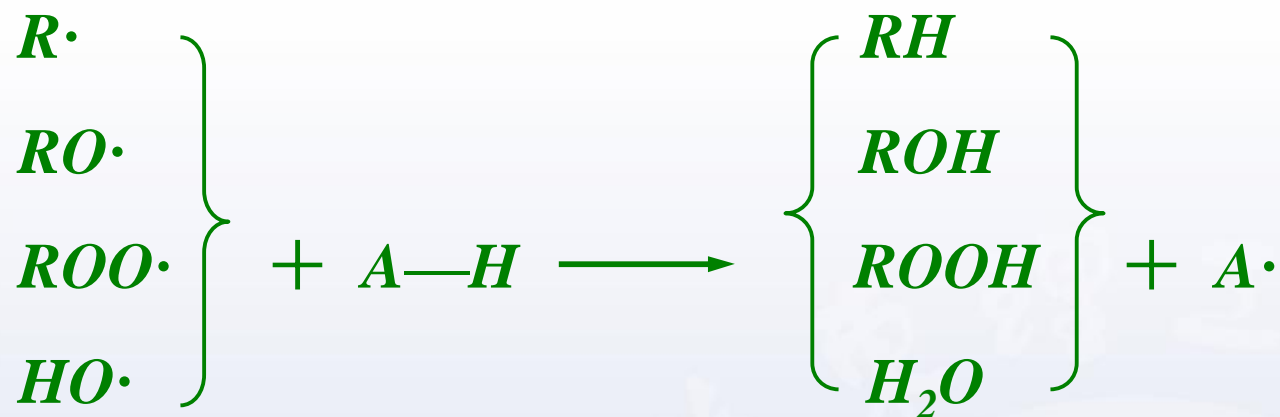
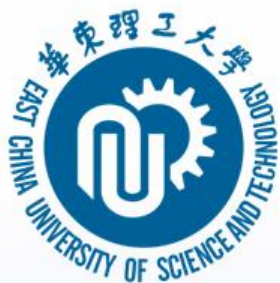
2、抗氧剂的作用与分类

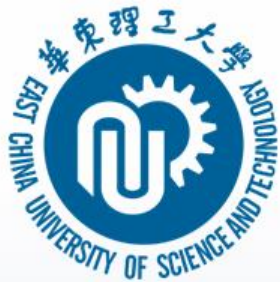
抗氧剂是指可抑制或延缓高分子材料自动氧化速度，延长其使用寿命的物质。在橡胶工业中也被称为防老剂。

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 $R\cdot$ 和 $ROO\cdot$ 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。

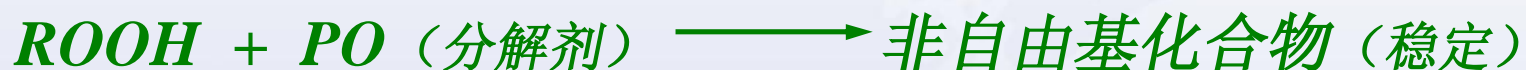




(2) 预防型抗氧化剂 (辅助抗氧化剂)

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。

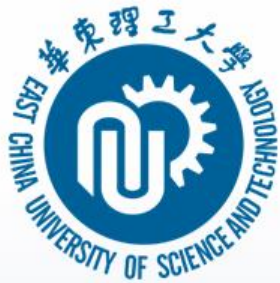


主要有亚磷酸酯类和各种类型的含硫化合物。

② 金属离子钝化剂

能钝化金属离子，减缓氢过氧化物分解作用的物质。

主要有酰胺类及酰肼类



抗氧化剂与抗臭氧剂的作用:

抗氧化剂是在高分子材料内部抑制扩散到制品内部的氧，在塑料中的用量为0.1~1%，在橡胶中的用量为1~5份。

抗臭氧剂是能够阻止或延缓高分子材料发生臭氧破坏的化学物质，只是在制品表面上发挥作用，用量为1~5份。

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 $\frac{3}{4}$ 适于静态环境

② 臭氧的化学防护方法

添加抗臭氧剂 $\frac{3}{4}$ 适于动态环境



3、常见的抗氧化剂及其选用

常见抗氧化剂：[表2-4](#)

较多的是酚类和对苯二胺类。

4、抗氧化剂的选用原则

抗氧化剂的加入方式：① 在材料合成后加入

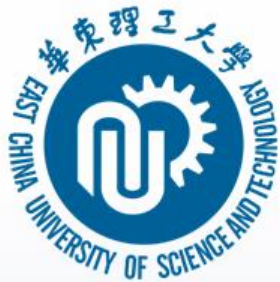
② 在材料成型加工中加入

选择抗氧化剂时应考虑的问题：

(1) 色污性

酚类 $\frac{3}{4}$ 不污染，用于无色/浅色塑料制品。抗氧化剂264

芳胺类 $\frac{3}{4}$ 污染，用于橡胶。防老剂4010



(2) 稳定性

抗氧化剂对光、热氧、水的稳定性。

(3) 溶解性

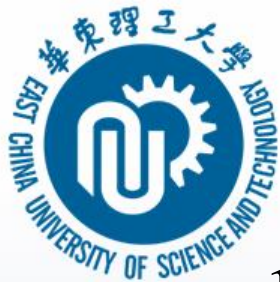
聚合阶段可溶解于单体或聚合溶剂。另外，要考虑制品的使用场合，以防被介质逐渐萃取出来。

(4) 相容性和迁移性

取决于抗氧化剂的化学结构、高分子化合物的种类及使用温度。相容性差会发生**喷霜**。

(5) 挥发性

高聚物制品随使用时间的增长而加剧老化，故抗氧化剂越在使用后期的作用越重要，所以应重视其挥发性。



三、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的紫外线而导致降解。

塑料的紫外线敏感波长：[表2-5](#)

紫外线能量与化学键能：[表2-6](#)

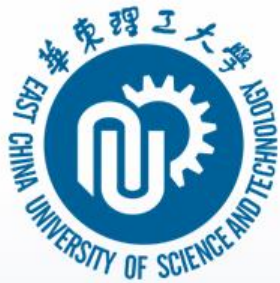
光对高分子材料的降解，是光和氧共同作用的结果。对光氧降解敏感的高分子化合物：

- 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



2、聚烯烃的光氧化作用

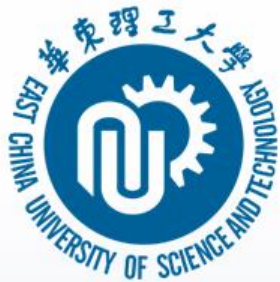
光稳定剂主要用于聚烯烃，尤其是**PP**。

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

3、光稳定剂的作用和分类

光稳定剂是可有效抑制光致降解物理和化学过程的化合物。其用量为**0.05~2%**。



光稳定剂的分类:

- ① 光屏蔽剂 $\frac{3}{4}$ 碳黑
- ② 紫外线吸收剂 $\frac{3}{4}$ 应用最普遍 (UV-531)
- ③ 猝灭剂 $\frac{3}{4}$ 镍的有机化合物
- ④ 自由基捕捉剂 $\frac{3}{4}$ 受阻胺类

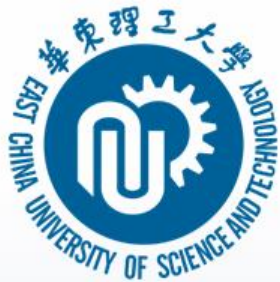
紫外线吸收剂作用机理:

- 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。

常见的光稳定剂: [表2-7](#)

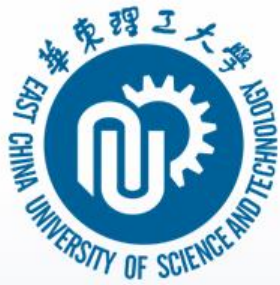
四、生物抑制剂 —— 自学



第二节 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有关。

使用上	加工上
<p>一般 $T_g < T_c$: 柔软, 橡胶 $T_g > T_c$: 坚硬, 塑料</p> <p>所以在使用上, 若要使聚合物柔软, 应设法降低聚合物的 T_g。</p>	<p>若聚合物太硬, 各种配合剂不易混入, 流动性也差, 成型时动力消耗大。所以, 应加入使聚合物柔软些 (T_g 下降)、流动性增强的配合剂 (增塑剂)。</p>



一、增塑作用及增塑剂

增塑剂是增加高分子材料制品的塑性，改进其柔软性、延伸性和加工性的物质。增塑剂主要用于PVC树脂。

软质PVC的增塑剂用量：[表2-8](#)

① 外增塑 $\frac{3}{4}$ 高沸点的低分子酯类化合物或低熔点的固体

减少PVC分子间的相互作用，增加PVC分子链段的活动空间。

优点：性能较全面，增塑作用可调范围大

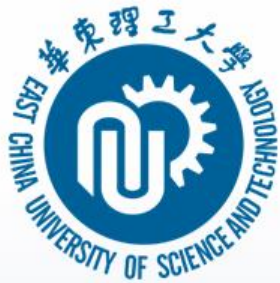
缺点：耐久性较差，易挥发、迁移和抽出

② 内增塑 $\frac{3}{4}$ 共聚树脂(氯醋树脂)、引入支链(氯化聚乙烯)

引入第二单体降低结晶度，增加分子的柔软性

优点：耐久性好，不挥发、难抽出

缺点：聚合成本高，使用温度范围较窄



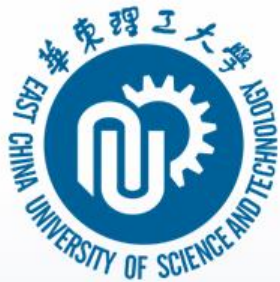
塑化效率是指高分子化合物达到某一柔软程度时的增塑剂用量。通常将性能较全面、使用最普遍的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的效率值定义为1。

系数小于1的 $\frac{3}{4}$ 较有效的增塑剂

系数大于1的 $\frac{3}{4}$ 较差的增塑剂

按塑化效率可分为：

- ① 主增塑剂 $\frac{3}{4}$ 凝胶化能力强，不易析出，可单独使用
苯酞酯类(DOP、DBP)，磷酸酯类(TCP)
- ② 辅助增塑剂 $\frac{3}{4}$ 凝胶化能力低，起功能性作用，与主增塑剂并用
耐寒性增塑剂(DOS、DOA)，聚酯增塑剂，环氧大豆油
- ③ 增量剂 $\frac{3}{4}$ 凝胶化能力极差，起降低成本作用，必须限量使用
氯化石蜡(氯含量42%，52%，70%)



二、增塑剂的性质

理想的增塑剂应具备的性质：

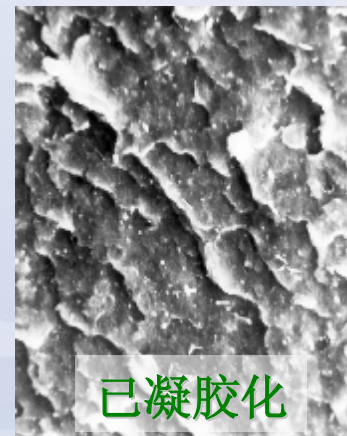
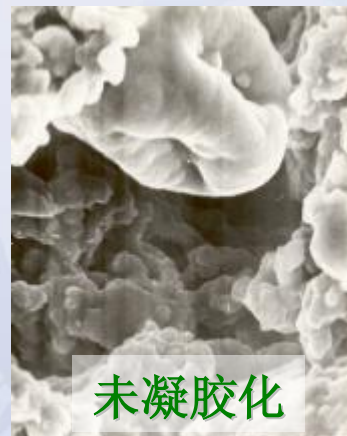
1、相容性

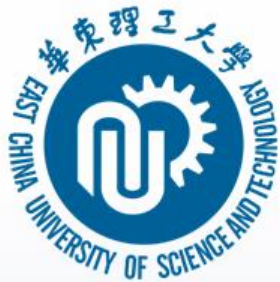
即与聚合物是否容易混合，因为增塑剂对聚合物的作用发生在它们分子之间，所以可将增塑剂与聚合物的溶解度参数等相近与否作为依据。

2、加工性

包括增塑剂的加入对聚合物的

- ① 凝胶化速度的影响
- ② 热稳定性的影响
- ③ 粘性和润滑性的影响





3、对材料性能的影响

(1) 玻璃化温度和软化温度

非极性增塑剂对非极性聚合物的增塑效果与其体积成正比（ $\Delta T_g = kV$ ）；极性增塑剂对极性聚合物的增塑效果与其摩尔数成正比（ $\Delta T_g = bn$ ）。增塑制品的软化温度降低。

(2) 耐低温性能

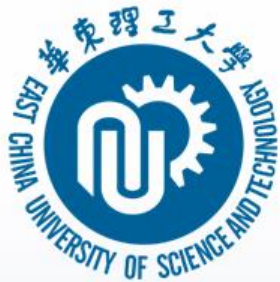
增塑制品的脆化温度 T_b 降低。

(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) 耐老化性能

脂肪族酯 > 芳香族酯和聚酯 > 不饱和羧酸酯 > 氯代物
> 磷酸酯



(5) 电绝缘性

随增塑剂用量的增加而逐渐变差。极性**强**、支链多、塑化效率差的增塑剂有较好的电绝缘性。

(6) 耐久性

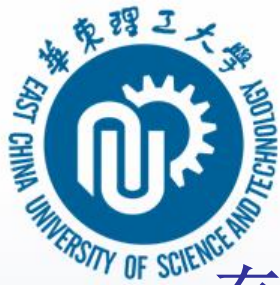
包括耐挥发性、耐抽出性和耐迁移性。与增塑剂的分子量和分子结构有关。

(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

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。

三、增塑剂的主要品种

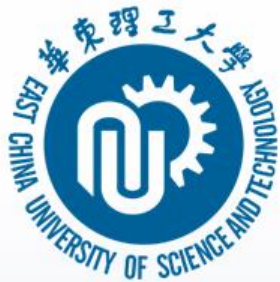
橡胶用增塑剂	非极性	石油系、煤焦油系和植物油系增塑剂
塑料用增塑剂	极性	酯类增塑剂（常用在PVC中）

橡胶增塑剂

物理增塑剂：HSt、油酸、松焦油、三线油
(软化剂：使橡胶溶胀，机理同塑料增塑剂)

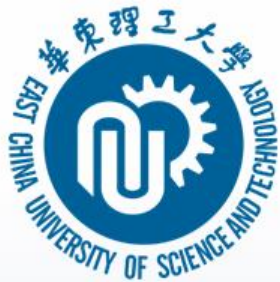
化学增塑剂：含硫化合物、噻唑类、胍类
(塑解剂：加速橡胶分子在塑炼时的断链作用)

增塑剂的主要品种：表2-9



四、增塑剂的选用原则

- (1) 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。
- (2) 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。
- (3) 邻苯二甲酸酯类的塑化效率优于间(对)苯二甲酸酯类。
- (4) 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。
- (5) 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。



例：PVC + DBP 和 DOP

原加 40 phr DBP \longrightarrow 25 phr DBP + 20 phr DOP

这样工艺变化不大，增塑效果相同，稳定性提高。

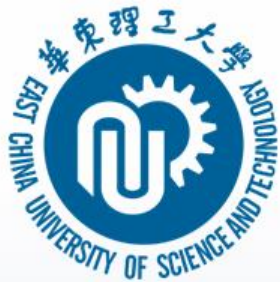
DBP —— 易混合，增塑效果好，但迁移性、挥发性大

DOP —— 稳定性好

- (6) 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。
- (7) 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。

胶片贴合

常用增塑剂的特性比较：表2-10



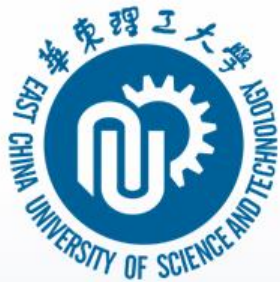
第三节 润滑剂

一、润滑剂的作用

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。

润滑剂与增塑剂的区别：

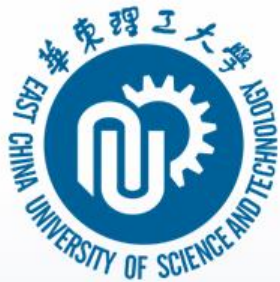
润滑剂仅在加工时有作用；而增塑剂不仅在加工中有作用，而且在使用中也有作用。



二、润滑剂的分类

内润滑剂	外润滑剂
<p>与高聚物相容性好； 使聚合物分子链之间的内聚能降低，熔体粘度降低，聚合物之间的内摩擦和材料各组分的内摩擦降低，流动性提高。</p>	<p>与高聚物相容性差； 析出材料表面，粘附于设备的接触表面，熔体与设备之间的摩擦降低。</p>

以上性能非绝对，视具体作用如何。



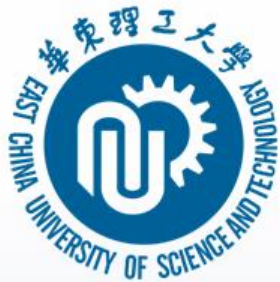
三、润滑剂的选用原则

主要品种：[表2-12](#)

内润滑剂	硬脂酸及其酯类
外润滑剂	硬脂酸、石蜡等

一般用量 $<1\%$ ，过多会析出表面，影响外观。

- (1) 注意内、外润滑作用的平衡。
- (2) 根据加工工艺，以一种润滑为主，兼顾内、外润滑作用。
- (3) 根据物料的软硬程度调整润滑剂的用量，防止过润滑。
- (4) 有些稳定剂有润滑作用，如硬脂酸的盐类。
- (5) 当填充剂用量较大时，适当增加润滑剂的用量。



第四节 交联剂及相关添加剂

高分子材料的交联过程需要一定条件：主要是加入交联体系，并经过一定的温度、压力和时间。

交联的结果：

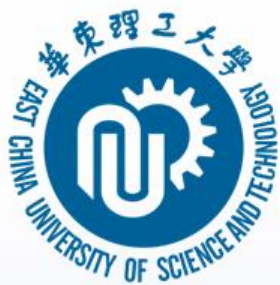
材料的分子结构发生变化



性能变化



符合要求



高分子三大合成材料

橡胶

线性大分子

硫化

网状结构
(二维)

热固性塑料

线性

固化

体型结构
(三维)

塑料

热塑性塑料

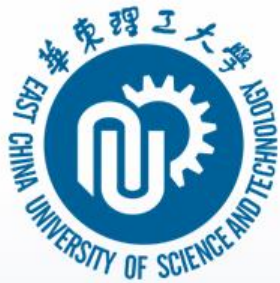
有些作适当交联

纤维

不交联

实质交联

流变特性、
力学性能、
耐溶剂性，
但不能深度交联



一、常用的交联剂

交联剂是使聚合物交联起来的配合剂。

(1) 硫磺 (S)

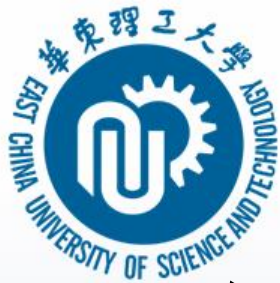
最古老的硫化剂，橡胶工业用得最多。

适用范围：不饱和橡胶（含双键）。

用量：软制品 $\frac{3}{4}$ 0.2~0.5phr

硬制品 $\frac{3}{4}$ 25~40phr

同类硫化剂有：硒 (Se)、碲 (Te)，价格昂贵。



(2) 含硫化合物 (**R-S-S-R**)

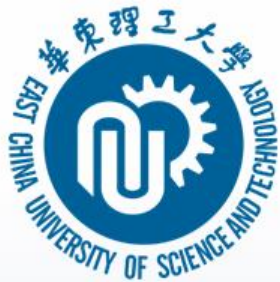
在硫化过程中能分解出活性硫的化合物。

常用在电线绝缘层。其放出的硫的活性足以硫化橡胶，而不足以硫化铜。（**否则会在铜线表面生成黑色CuS**）

(3) 过氧化物 (**R-O-O-R**)

主要用于树脂和饱和橡胶的交联，其本身并不参与交联，主要起引发作用。

应注意：过氧化物会促进分解，且价格较贵，应慎用。



(4) 金属氧化物

常用的有**ZnO**、**MgO**、**PbO**，用在含卤素原子的橡胶中，如：氯丁橡胶、溴化丁基胶。（注意：活性剂）

(5) 胺类 ($\text{NH}_2\text{-R}$)

主要用在热固性塑料（酚醛塑料、胺基塑料）和部分酯类橡胶。

(6) 双官能团化合物

如烯类（苯乙烯）：可作为不饱和树脂的交联剂。

(7) 合成树脂

如酚醛树脂（**PF**）：可作为丁基橡胶、乙丙橡胶的交联剂。



二、交联用其他添加剂

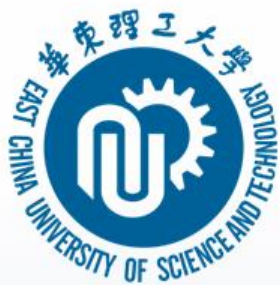
为了提高交联效率，改善工艺性能，提高制品质量。

1、硫化促进剂

促进剂的作用：缩短硫化时间，提高硫化速度，减少硫磺用量，改善硫化胶物性。

促进剂的分类：

- (1) 按化学结构分：噻唑类、秋兰姆类、胍类、次磺酰胺类、硫脲类等。
- (2) 按与硫化氢反应性质分：酸性、碱性、中性。
- (3) 按促进能力分：以**M**（**硫醇基苯并噻唑**）为强促进剂，以此为标准。



促进能力 $>M$ —— 超促进剂

促进能力 $=M$ —— 强促进剂

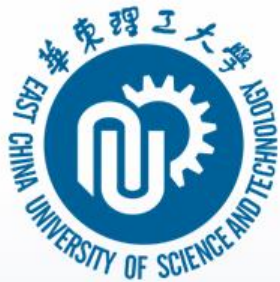
促进能力 $<M$ —— 中促进剂 (如: 促进剂D)

促进能力 $<D$ —— 弱促进剂

例:

促进剂	活性	举 例	50℃硫化时间	硫化速度
超促进剂		$>M$: DM TMTD	5~10min	
强促进剂		M	10~30min	
中促进剂		D	30~60min	
弱促进剂		$<D$: H	60~120min	

工业上常将两种或两种以上的促进剂混合使用。



2、硫化活性剂（促进助剂）

活性剂的作用：使促进剂活性增强
使促进剂用量减少
使硫化时间缩短

(1) 无机活性剂

主要是金属氧化物（**ZnO: 3~5phr**）

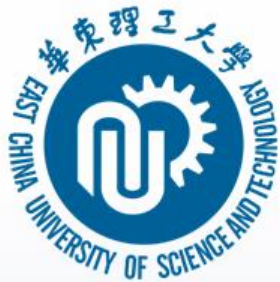
(2) 有机活性剂

主要是脂肪酸类（**HSt: 1~3phr**）

注意：① ZnO可作为金属氧化物硫化剂

② ZnO可提高硫化胶的耐热性能

交联
卤化橡胶



3、防焦剂（硫化延缓剂）

防焦剂的作用：防止胶料的早期轻度硫化——焦烧

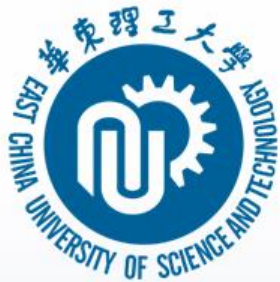
实质上是在交联初期起抑制作用，只有当防焦剂消耗到一定程度，促进剂才起作用。

解决焦烧问题的首要方法：

使用迟效性促进剂：**CZ**、**NOBS**。

4、配合剂（助交联剂）

配合剂的作用：提高交联密度，改善制品性能



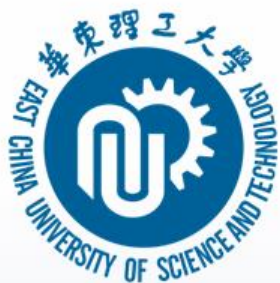
三、交联剂及相关添加剂的选用原则

1、交联剂及相关添加剂的选择

与聚合物类型、加工条件、制品要求有关。

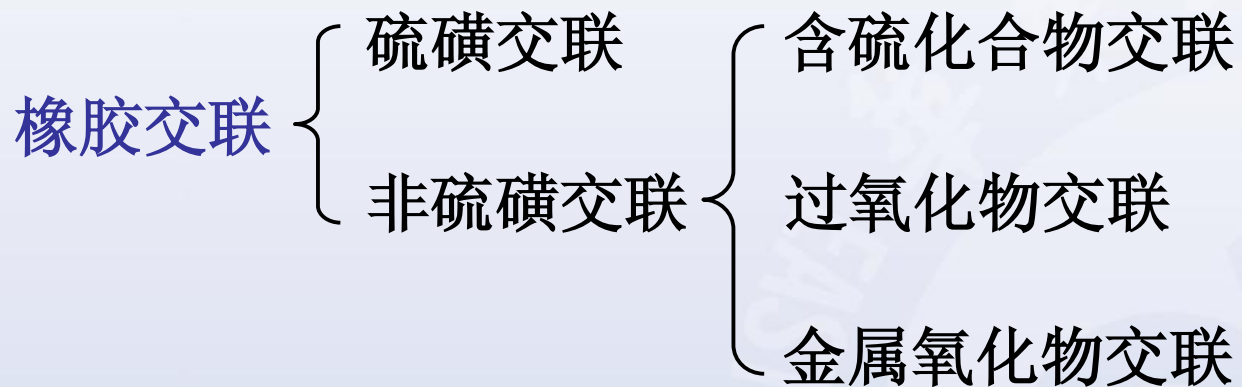
2、其他添加剂的影响

- (1) 填充剂：不利于过氧化物的交联
- (2) 增塑剂和增量油：增塑剂无影响，增量油有不良影响
- (3) 抗氧化剂：不利于过氧化物的交联
- (4) 发泡剂：不影响过氧化物的交联
- (5) 配合剂：有利于过氧化物的交联

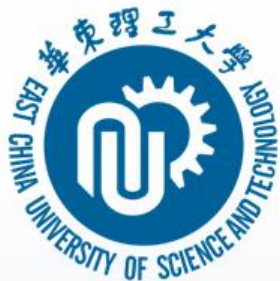


四、交联机理

交联体系不同，交联机理不同。



胺类、树脂、酸酐类交联机理。

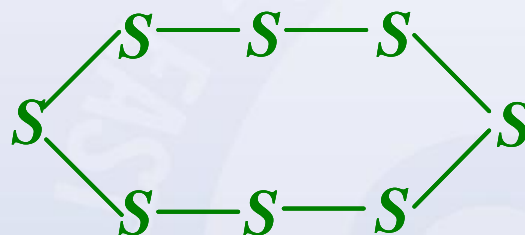


1、硫磺交联机理

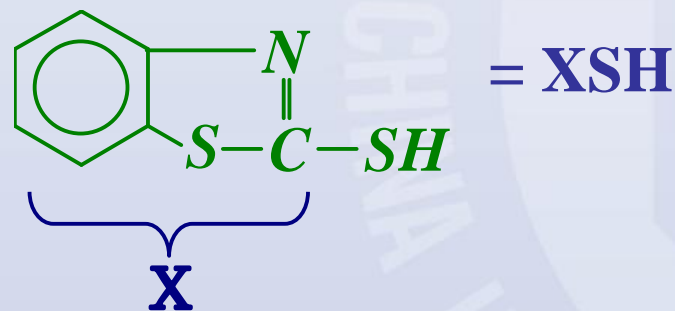
适用于不饱和橡胶、三元乙丙橡胶以及不饱和度大于2%的丁基橡胶。

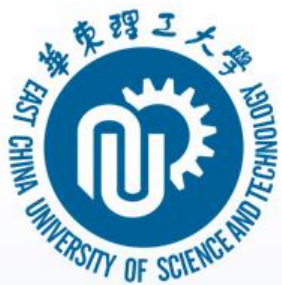
S + M + ZnO、HSt 体系：交联不饱和橡胶RH。

S：以8硫环形式存在

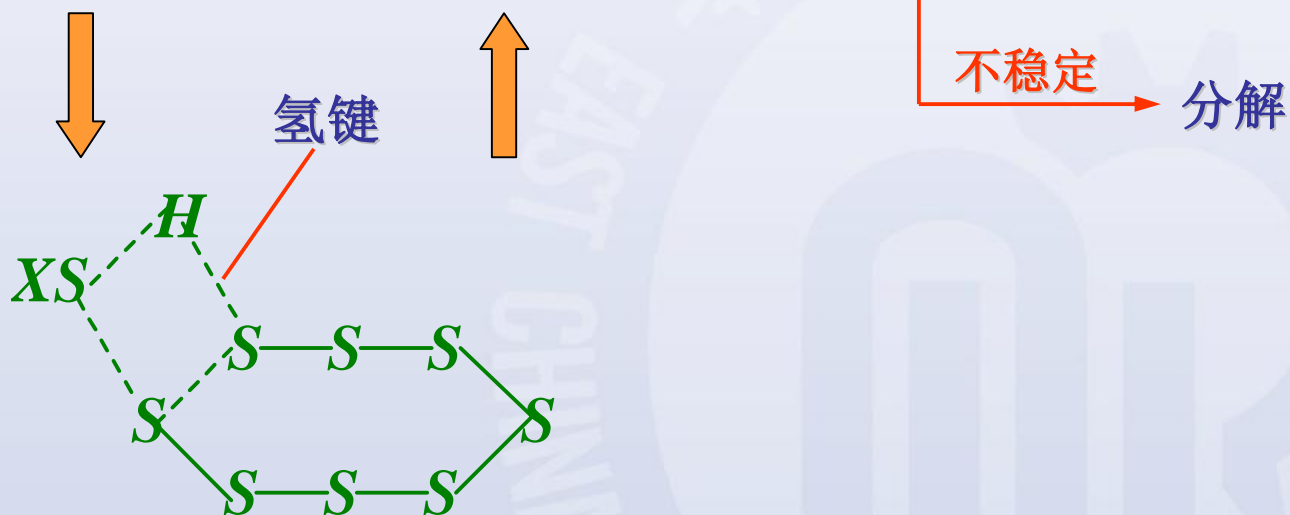


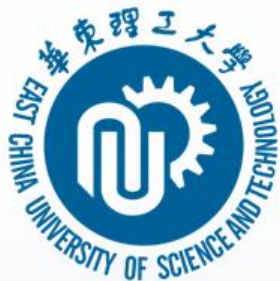
促进剂M：



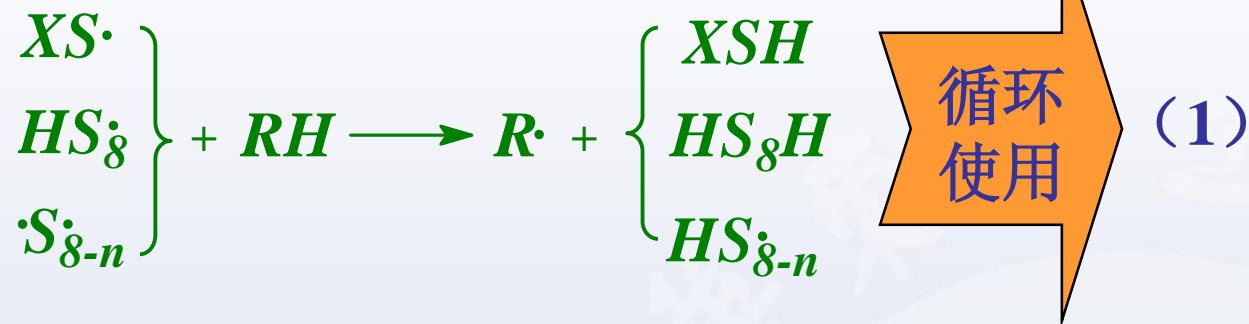


(1) 生成自由基 (促进剂分解)



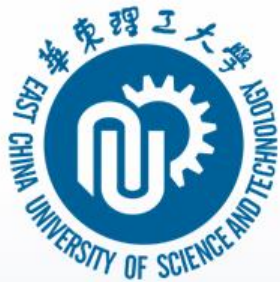


(2) 引发橡胶



(3) 橡胶交联





(4) 自由基引发硫磺

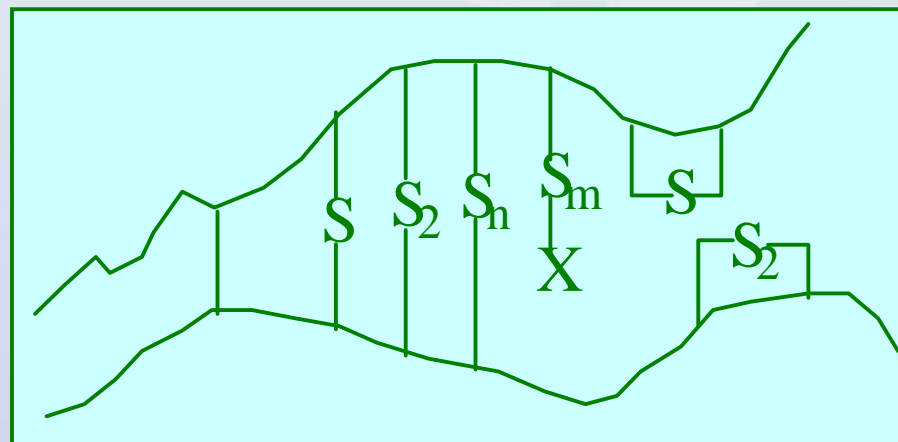


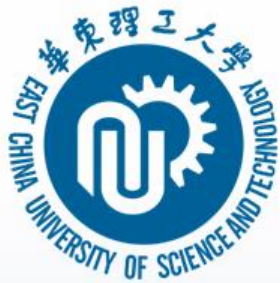
(5) 交联成多硫键



$n=1$: 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:

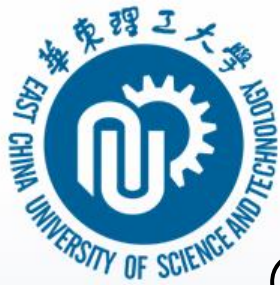
- ① 作为活性剂，提高促进剂的活性。
- ② 在相同结合硫的情况下，有ZnO的硫化胶的交联度远高于无ZnO的硫化胶。

ZnO的作用： a. 有利于交联数增加；

b. 交联键中硫原子数的减少。

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。

所以，硫原子数的减少有利于交联度的提高。



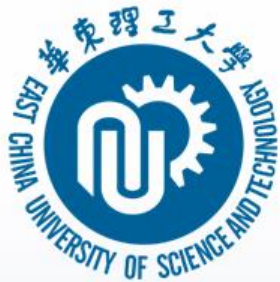
作用机理:

① 交联键发生断裂后产生硫氢基 RS_xH ，而 ZnO 能与硫氢基作用，使所断裂的交联键再次结合为新的交联键，所以交联键总数没有减少。



② 硫化过程中产生的硫化氢会分解多硫键，使交联键减少，而 ZnO 能与硫化氢反应。





③ ZnO能与多硫键作用，脱出多硫键中的硫原子。



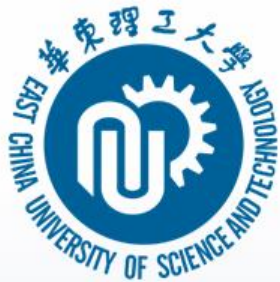
因此：多硫键（易断裂） \longrightarrow 少硫键（不易断裂）

2、非硫磺交联机理

(1) 含硫化合物

含硫化合物分解出活性硫，使橡胶交联起来，其过程与硫交联相似。

硫化胶的结构主要是： $C-C$ 、 $C-S-C$ 、 $C-S_2-C$ 键。



(2) 有机过氧化物

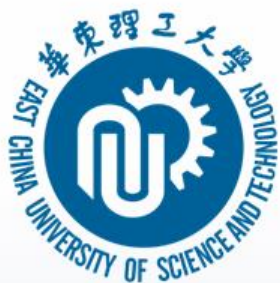
主要是**BPO**（过氧化二苯甲酰）、**DCP**（过氧化二异丙苯），可硫化除丁基橡胶和异丁橡胶外的所有其他橡胶，但主要硫化饱和橡胶：硅橡胶、氟橡胶、**EPR**。

交联机理：

① 过氧化物分解

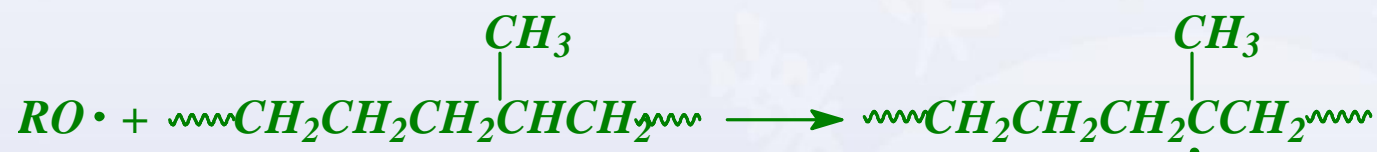
在一定温度下，共价电子对可以发生均裂生成游离基。



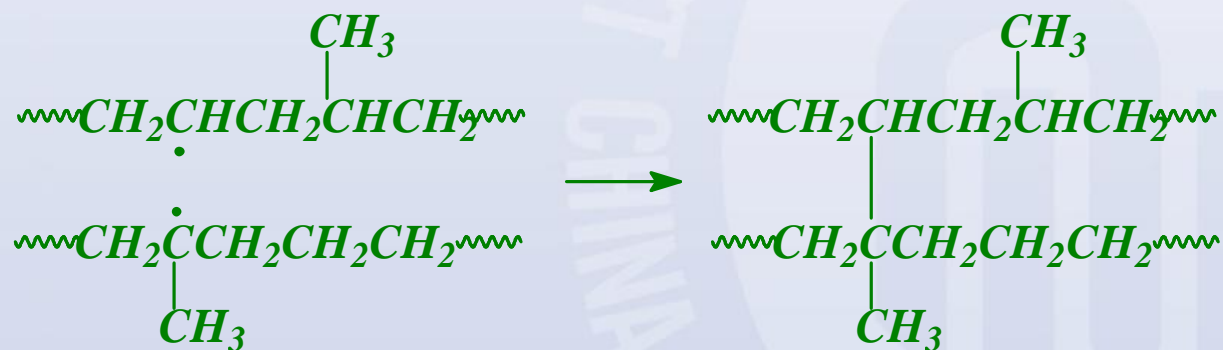


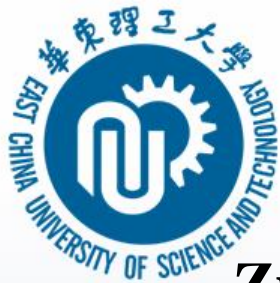
② 脱去橡胶分子链上的氢，形成橡胶游离基

例如：乙丙橡胶



③ 橡胶游离基结合而交联





(3) 金属氧化物

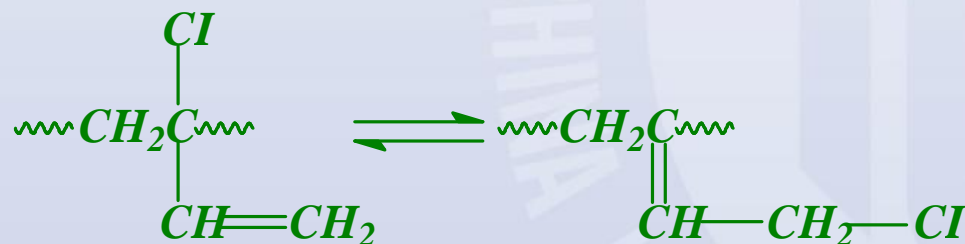
ZnO、MgO、PbO硫化CR、氯磺化聚乙烯、聚硫橡胶、氯醇橡胶。其中后三者为极性橡胶。

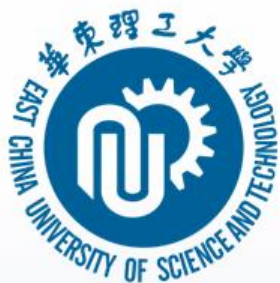
例：对CR：GN型（交联倾向大，可不用促进剂）

CR：98%是1,4结构，但使其交联是通过1,2结构。

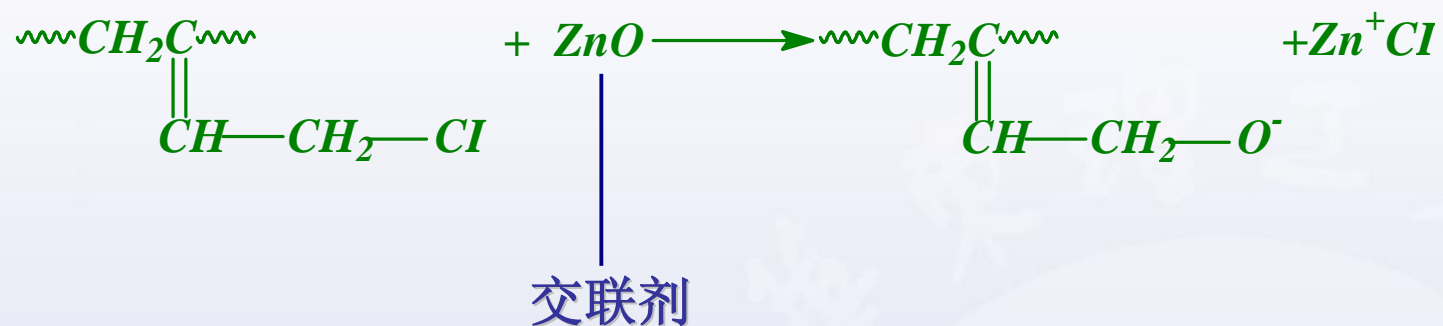
交联机理：

① 双键和氯转移

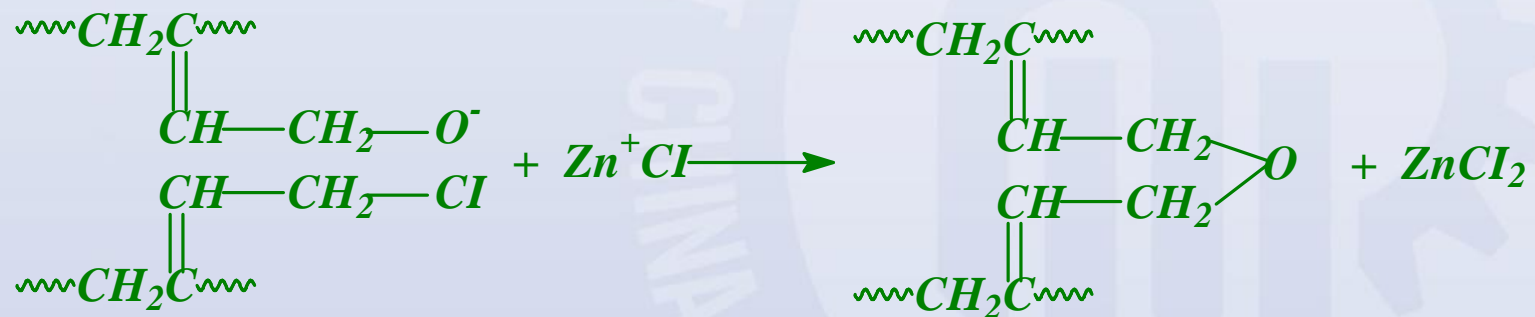




② 脱氯

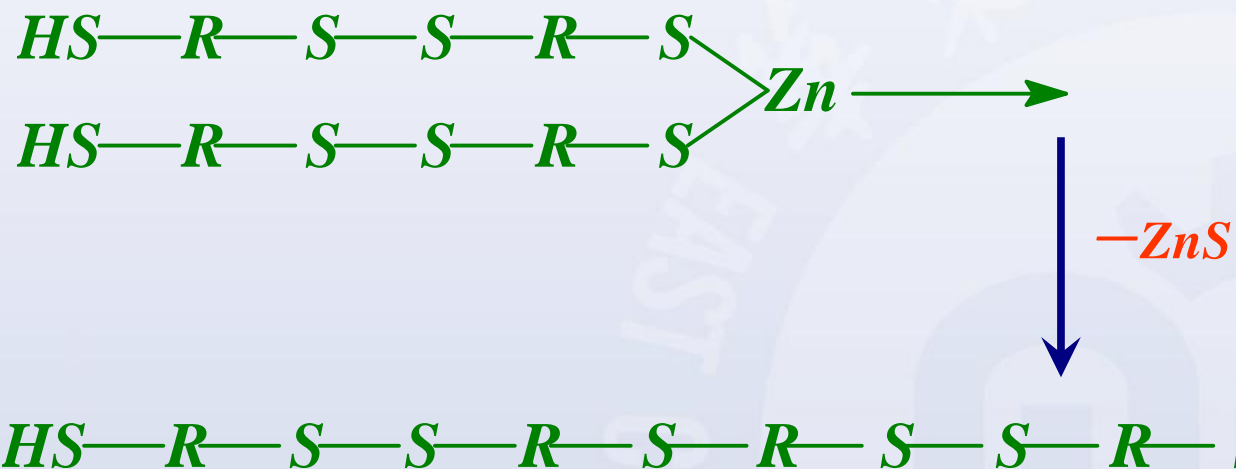


③ 交联

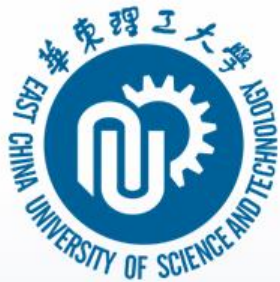




对聚硫橡胶:



实际上是分子链的合并，并不是生成交联键的交联反应。



第五节 填充剂

在 高 分 子 材 料 中 ， 除 了 聚 合 物 为 主 体 外 ， 另 一 种 配 合 剂 的 用 量 很 大 ， 即 填 充 剂 。

例：

橡皮的基本配方：

NR 100phr, CaCO₃ 340phr, Al₂O₃ 400phr

解放鞋底的基本配方：

NR 20phr, SBR 80phr, C 70phr



一、填充剂的作用

填充剂一般为固体物质，按其作用可分为两大类：

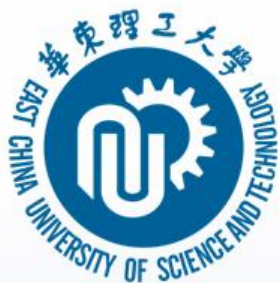
1、增量填充剂

增加体积，降低成本，而不影响材料的使用性能或对材料性能的影响很小。

2、补强性填充剂

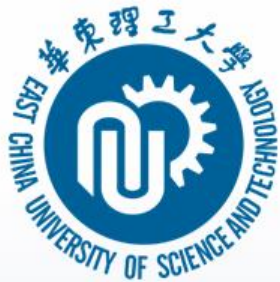
加入后提高材料性能（主要是力学性能）的配合剂。

两者无明显区别，视具体的使用场合、对象。



填充剂的作用:

填充剂	用途	作用
增量剂	橡胶	一般没有补强作用，仅仅为了增加胶料体积，以节省生胶、降低成本。但有时往往可改善工艺性能，主要是压出、压延性能。所以增量剂最好比重小、体积大，如硫酸钡、滑石粉、云母粉等。
	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，可赋予塑料制品某些新的性能。塑料中配合剂多为填充剂。
补强剂	橡胶	提高硫化橡胶的拉伸强度、撕裂强度、定伸强度、耐磨性等物理（力学）性能。

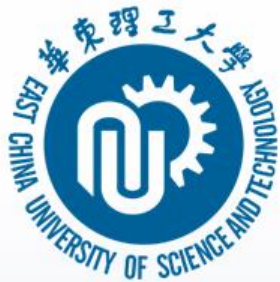


二、填充剂的补强机理

1、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配合剂。

粉状填料的加入常常不是单纯的混合，有时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。



作用结果:

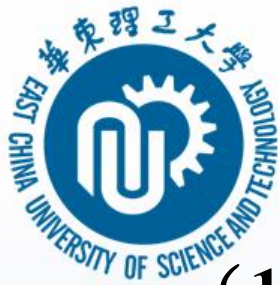
- ① 改变聚合物分子的构象平衡和松弛时间
- ② 降低聚合物的结晶倾向和溶解度
- ③ 提高聚合物玻璃化温度和硬度
- ④ 降低塑料的线膨胀系数和制品的成型收缩率

填充剂超过一定用量，会使塑料强度降低。

2、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**。

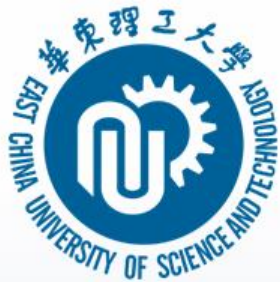
补强理论很多，而“**分子滑动理论**”最有说服力。



分子滑动理论:

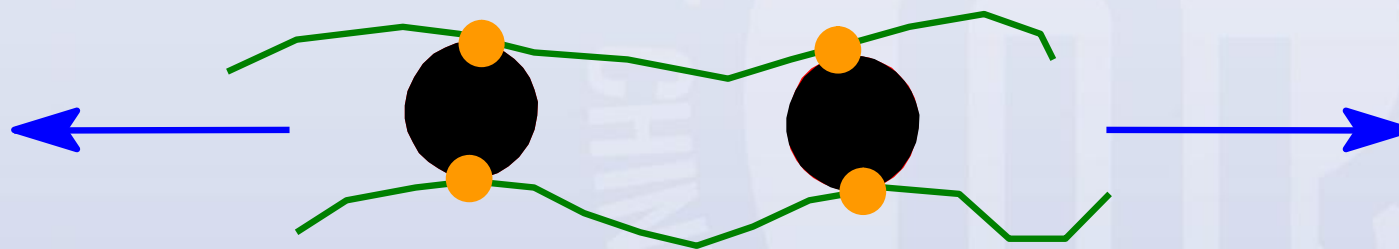
(1) 当橡胶被拉伸时，分子链被“各个击破”，所以强度低。而加入的炭黑具有表面活性，炭黑与橡胶分子产生物理吸附。又因为炭黑的表面活性不是均匀分布的，在某些点上活性特别强，具有不配对电子，会与橡胶分子发生化学吸附，尽管吸附力不如化学键，但强于分子间力。

(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：

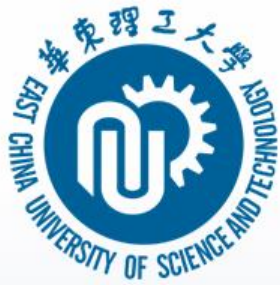


① 当橡胶受外力作用而变形时，分子链的滑动及大量的物理作用能吸收外力的冲击，对外力引起的摩擦或滞后形变起缓冲作用。

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。



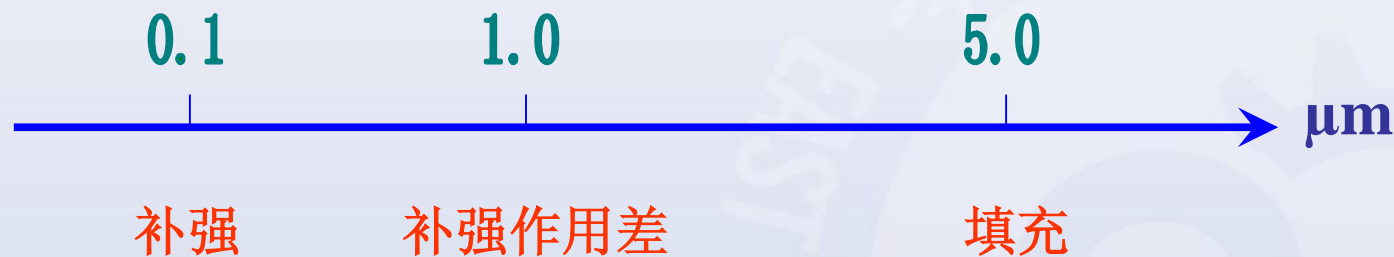
应力集中在炭黑上



三、影响补强效果的因素

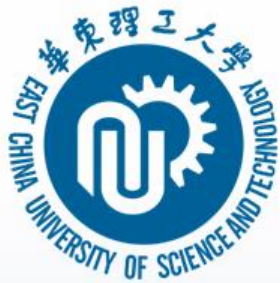
1、粒子的大小

填充剂粒子越小，比表面积越大，能吸附的分子链数越多，补强效果越好。



由此亦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；比表面积增大，混合时摩擦大，放热量大，动力消耗也就变大。



2、粒子的形状

球状：炭黑 片状：云母 针状：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。

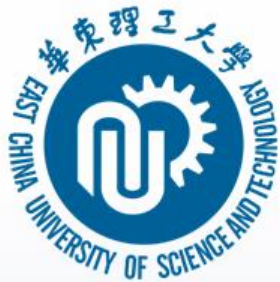
3、粒子的表面性质

表面活性越大，补强效果越好（因为吸附力强）。

所以可用表面活性剂来对固体粒子进行表面处理。

例：CaCO₃ + HSt  混合 活性CaCO₃

硅烷 + 填充剂  混合 起补强作用

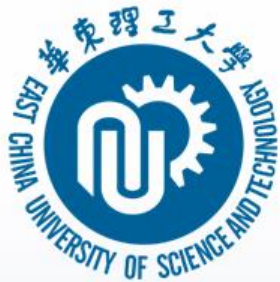


4、粒子的结构性

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。



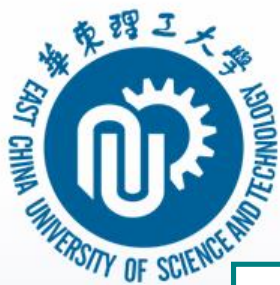
一次结构的牢度高，不易在加工过程中被破坏，即炭黑在混合分散于胶料的过程中，仍保持这种聚合状态。

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。

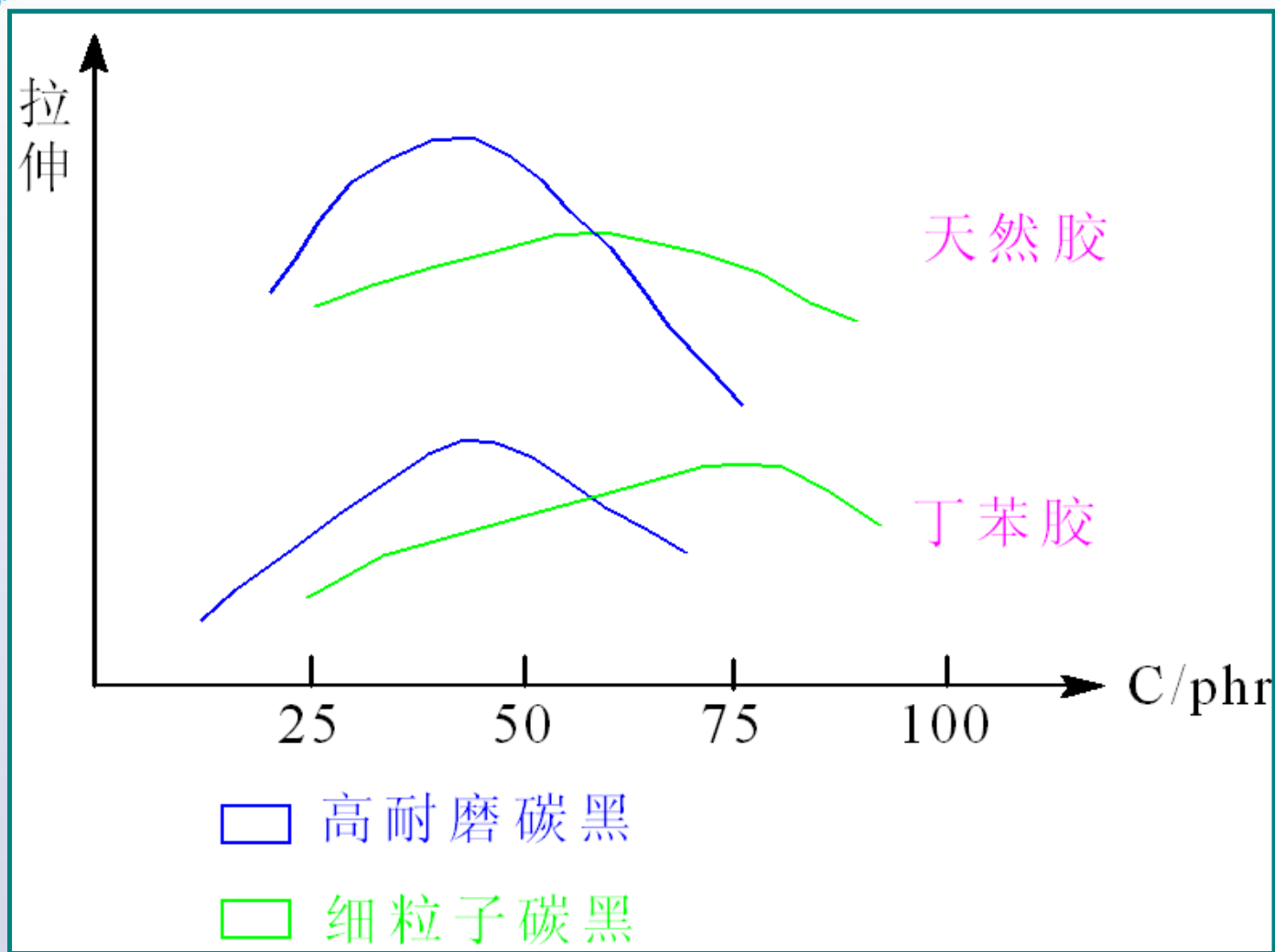
5、补强剂的用量

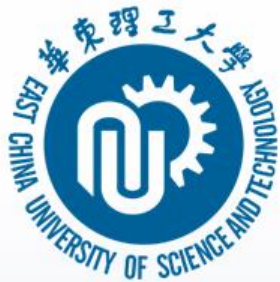
炭黑种类不同补强效果不同；同一种炭黑，用量不同，其补强效果也不同。

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。



炭黑对橡胶的补强效果





四、常用的填充剂补强剂

补强剂以**炭黑**为典型代表。

在橡胶工业中，习惯从炭黑对橡胶的补强效果和加工性能来命名：

高耐磨炉黑 — HAF

超耐磨炉黑 — SAF

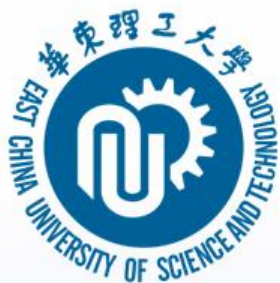
中超耐磨炉黑 — ISAF

易混槽黑 — EPC

快压出炉黑 — FEF

半补强炉黑 — SRF

细粒子热裂法炭黑 — FT



白炭黑（水合二氧化硅）：补强效果仅次于炭黑，是
 $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 硅橡胶的优良补强剂。

填充剂：按来源——分为有机填充剂和无机填充剂。

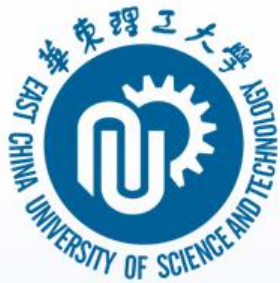
按形状——分为粉状、纤维状、片状填充剂三种。

最常用填充剂：

CaCO_3 { 重质 CaCO_3
轻质 CaCO_3 （活性轻质 — HSt 活化）

滑石粉：M (MgO) : M ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) = 3 : 4

钛白粉、陶土等



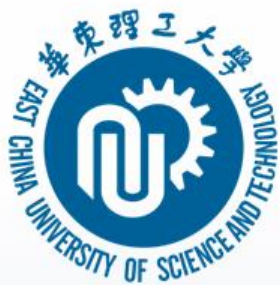
五、填充剂补强剂的选用

补强剂不能加太多，否则反而适得其反。

填充剂不能为了降低成本而拼命添加。

选用填充剂补强剂要考虑全面，一般的要求为：

- (1) 分散性好
- (2) 吸油量小
- (3) 对聚合物和其他助剂呈惰性
- (4) 对加工性能无严重损害
- (5) 不严重磨损设备
- (6) 不因分解或吸湿而使制品产生气泡



本章结束