

# 關於增塑劑對聚氯乙烯性能影響的規律性

Ш. Л. Лельчун В. И. Седлис

[原文載 ЖПХ, 30, 412—419 (1957)]

## 關於增塑劑的效率

曾反覆地作了增塑的高聚合物性能與所用增塑劑的特性常數間的關係的實驗（例如與其粘度、粘度的溫度梯度等等）。這些實驗至今未獲成功。本文作者曾作了關於聚氯乙烯(ПВХ)方面這樣的實驗。下面報導我們所確定的增塑劑的一個特性常數與 ПВХ 基本性能指數間關係的規律性，從而可以用數學公式來表示混合料的性能與所用增塑劑性質及其含量間的關係，因此也可以藉混合料的組成而推知其性能。這些公式在實際應用上可獲得滿意的結果。

假如以混合料與未增塑的 ПВХ 的玻璃化溫度 ( $T_c$ ) 作比較，其玻璃化溫度的降低值 ( $\Delta T_c$ ) 可以作為增塑劑的特性常數，以表示其增塑效率。加入 1% (分子) 已知增塑劑所引起 ПВХ 的玻璃化溫度降低可以公式  $\Delta T_c = T_{c_{未增塑}} - T_{c_{增塑}}$  來表示。我們稱這個值為增塑劑的“效率值” ( $\Theta$ )。

我們曾測定了最廣泛應用於 ПВХ 的增塑劑之效率值 ( $\Theta$ )。

我們確定了基本規律，即增塑混合料的基本性能指數與效率值  $\Theta$  之間，存在着直線性函數關係：性能指數 =  $a\Theta + \epsilon$ ，這裏  $a$  與  $\epsilon$  是係數， $\Theta$  是所用增塑劑的效率值。假使這個增塑劑的含量或濃度以分子百分率表示即可以把混合料中增塑劑含量與性能指數看做直線性函數（在實踐上具有足夠的近似程度），在這種情況下可理解作相當於一個基本分子 (грудномоль) 聚氯乙烯 ( $\text{CH}_2-\text{CHCl} = 62.5$ ) 該增塑劑的厘克分子數。

基於這兩個基本規律，我們導出了所建議的下列計算增塑聚氯乙烯性能指數的公式。

**機械性能指數。 斷裂強度極限  $\delta$**

$$\delta = \frac{\delta_0}{0.3n(0.3\Theta - 1.84)} \text{ 克/厘米}^2, \quad (\text{I})$$

$n$ ——混合料中增塑劑量(以分子%計)， $\Theta$ ——增塑劑的效率值。

**斷裂時相對延伸率  $\Delta l$**

$$\Delta l = \Delta l_0(3.4n - 8.4)(0.19\Theta - 0.7)\%. \quad (\text{II})$$

**當延伸 100 % 時的彈性模數  $E_{100}$**

$$E_{100} = \frac{E_0}{(n - 2.3)(13.76\Theta - 108.24)} \text{ 克/厘米}^2. \quad (\text{III})$$

**耐寒性和耐熱性。** 假使混合料含有效率值為  $\Theta$  的增塑劑  $n$  % (分子)，則其引起的玻璃化溫度降低值由下列公式計算：

$$\Delta T_{cn} = (0.55n + 3.5)\Theta, \quad (\text{IV})$$

而此混合料相應的  $T_c$  將是：

$$T_c = T_{c_0}(0.55n + 3.5)\Theta \quad (\text{V})$$

或

$$T_c = 65^\circ - (0.55n + 3.5)\Theta. \quad (\text{V}_a)$$

耐寒性可以用  $T_c$  值來表示，假使不相符時，則可以與用標準工業方法所測定的耐寒性值來比較。因此之故，耐寒性可按公式(V<sub>a</sub>)來確定，這裏的  $65^\circ$  是純 ПВХ 的  $T_{c_0}$ 。

Мартенс 耐熱性  $T_{\text{тепл}}$ ，依下列公式計算

增塑劑	$\Theta$ 值( $^\circ\text{C}$ )
磷酸三甲酯(ТКФ)	9.4
苯二甲酸二乙酯(ДЭФ)	9.8
苯二甲酸二丁酯(ДБФ)	10.6
苯二甲酸二辛酯(ДОФ)	11.9
己二酸二丁酯(ДБА)	12.4
己二酸二辛酯(ДОА)	13.1
癸二酸二丁酯(ДВС)	13.8
癸二酸二辛酯(ДОС)	15.1

$$T_{\text{тепл}} = T_0 - n\Theta \quad \text{(VI)}$$

體積電阻  $\rho_v$  的計算按公式：

$$\rho_v = \frac{\rho_{v_0}}{3(n - 2.5)} \cdot (1.800 - 0.119\Theta) \text{歐姆} \cdot \text{厘米} (20^\circ\text{C} \text{時}) \quad \text{(VII)}$$

此式僅適合於增塑劑的劑量大的情況 ( $n > 6\%$  分子)。

透濕性  $P$ 。在  $20^\circ\text{C}$  下的透濕性常數下列公式計算：

$$P = P_0(0.9n - 1.7)(0.265\Theta - 2.126) \text{克/厘米} \cdot \text{小時} \cdot \text{毫米汞柱} \quad \text{(VIII)}$$

對於相應的未增塑 PIBX 的指數下標以符號 0，具有下列平均值： $\delta_0 = 550$  千克/厘米<sup>2</sup>， $\Delta l_0 = 10\%$ ， $E_{100} = 32000$  千克/厘米<sup>2</sup>， $T_{c_0} = 65^\circ\text{C}$ ， $T_0$  (根據 Мартенс) =  $78^\circ\text{C}$ ， $T_0$  (根據 Вик) =  $108^\circ\text{C}$ ， $\rho_v = 10^{15}$  歐姆·厘米 ( $20^\circ\text{C}$ )， $P_0 = 0.5 \cdot 10^{-8}$  克/厘米·小時·毫米汞柱。

表 1 按公式(I—VIII)計算值和實驗所得混合料性能指數的比較  
(所列實驗指數是三個最小測定值的平均數)

增塑劑	$\delta$ 千克/厘米 <sup>2</sup>		$\Delta l, \%$		$E_{100}$ 千克/厘米 <sup>2</sup>		$T_c, ^\circ\text{C}$		$T_{\text{тепл}}, ^\circ\text{C}$		$\rho_v, \text{歐姆} \cdot \text{厘米} (20^\circ\text{C})$		$P \cdot 10^8$ (克/厘米·小時·毫米汞柱)	
	計算	實驗	計算	實驗	計算	實驗	計算	實驗	計算	實驗	計 算	實 驗	計 算	實 驗
ТКФ	234	227	203	212	267	200	-9	-10	33	32	$3.8 \cdot 10^{13(2)}$	$8 \cdot 10^{13(2)}$	1.0	0.92
ДЭФ	208	232	218	228	—	—	—	—	—	—	—	—	1.30	1.18
ДБФ	171	175	247	240	151	123	-19	-20	23	23	$3.3 \cdot 10^{13}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	1.37	1.33
ДОФ	132	157	293	275	111	108	-29	-30	13 <sup>(4)</sup>	14 <sup>(4)</sup>	$2.3 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{13}$	2.82	1.93
ДБА	122	128	312	340	—	—	—	—	—	—	—	—	3.19	2.67
ДОА	105	95	347	380	—	—	—	—	—	—	$1.9 \cdot 10^{13}$	$3.2 \cdot 10^{13}$	3.70	3.30
ДБС	99	112	360	340	105	100	—	—	—	—	—	—	4.21	4.62
ДОС	85	75	408	420	103 <sup>(1)</sup>	100 <sup>(1)</sup>	-54	-56	48 <sup>(4)</sup>	50 <sup>(4)</sup>	$0.2 \cdot 10^{12(3)}$	$1.0 \cdot 10^{12(3)}$	5.15	5.32

(1)  $n=5.4\%$  分子 (2)  $n=8.5\%$  分子 (3)  $n=7.3\%$  分子 (4)  $n=2\%$  分子

在表 1 中逐一比較了含  $n = 8\%$  (分子) 不同增塑劑的 PIBX 混合料，由實驗和按公式 (I—VIII) 計算所得的性能指數。

按公式計算所得的結果是近似的。但大部分計算和實驗結果所得指數之差，均在試驗方法本身的精確度範圍內。

從所介紹的公式和例子可見，事實上增塑混合料的性能指數，處於以效率值 ( $\Theta$ ) 表示的，依增塑劑的效率而定的直線性函數中。

下面的看法再一次地證明，效率值事實上是深刻地反映出增塑劑與聚合物相互作用的特性常數。效率值 ( $\Theta$ ) 與增塑劑的結構——它的鏈長 (鏈中的原子數，它的化學構造)——密切相關，並可以按下列綫性公式來計算。

對於具脂肪族鏈的增塑劑  $\Theta = 0.22m + 9.2$ ，這裏  $m$ ——在增塑劑鏈中的碳原子數。

對於芳香族鏈的增塑劑  $\Theta = 0.175m + 7.7$

假使把第二種單體看作增塑劑，把共聚過程看做“內塑化過程”，則上述的一般規律與見解對於聚合增塑劑——丁烯與丙烯腈 (СКН) 的共聚物，以及對氯乙烯的共聚物經證明都是正確的；在這種情況下第二種單體的含量，應該用對 1 克分子氯乙烯的分子百分率 (厘克分子) 來表示。

某些氯乙烯共聚物的效率值  $\Theta$  列於表 2 中。

增塑劑	鏈中碳原子數	$\Theta$ 值 ( $^\circ\text{C}$ )	
		計算的	實驗的
ДБА	14	12.28	12.4
ДОА	22	14.0	13.8
ДБС	18	13.2	13.1
ДОС	26	14.9	15.1

  

增塑劑	鏈中碳原子數	$\Theta$ 值 ( $^\circ\text{C}$ )	
		計算的	實驗的
ДЭФ	12	9.81	9.8
ДБФ	16	10.5	10.6
ДОФ	24	11.9	11.9

表 2 氯乙烯共聚物的效率值(Θ)

第二種單體的名稱	第二種單體的含量	Θ(°C)
醋酸乙烯(BA)	2.8	0.99
丙烯酸甲酯(MA)	5.5	1.3
丙烯酸乙酯(ЭА)	5.9	2.2
丙烯酸丁酯(БА)	4.0	4.5
丙烯酸辛酯(ОА)	3.7	6.7

表 3 聚乙烯共聚物的耐熱性

第二種單體的名稱	第二種單體的含量 (以分子%計)	耐熱性(°C)	
		計算值	實驗值
BA	2.8	75	76
MA	5.5	71	71
ЭА	5.9	65	67
БА	4.0	60	60
ОА	3.7	53	53

上面敘述過的規律對這些共聚物的適合性可以表 3 中的數據來說明，在表中比較了按公式(VI)計算值和實驗所得的 Мартенс 耐熱性值。

我們所得到的增塑 PIBX 及其他聚合物的物理機械性能數據證明了關於等分子量的不同增塑劑所產生的有效當量的 Журков 規則<sup>[3]</sup>，至少從所試驗過的增塑劑來看是不相符的。增塑劑的效率不僅僅決定於增塑劑對聚合物的分子比，而且無疑地決定於增塑劑的化學組成與分子量。

增塑劑的互換性

實用上，在以聚氯乙烯(PIBX)為基礎的混合料中，常常用他種增塑劑來代替另一種增塑劑。因此提出等效率的不同增塑劑的量的當量問題。某些法國研究者<sup>[4]</sup>建議重視使混合料在一定溫度下具有相同的彈性模數所需的增塑劑的當量數。他們取一定溫度下含一定量增塑劑的混合料之彈性模數，作為增塑劑效率的標準。根據我們測定增塑劑效率的方法，在一定量下用另一種增塑劑來代替某一種增塑劑時混合料的玻璃化溫度( $T_g$ )的降低值，作為衡量標準；兩種增塑劑  $n_1$  與  $n_2$ ，其效率值相應地為  $\Theta_1$  與  $\Theta_2$ ，假使所引起的玻璃化溫度降低值相同，亦即由公式(IV)表示的  $\Delta T_g$  值相同，將叫做效率相當(等效率)。

假如以  $K$  來表示效率值之比  $\frac{\Theta_2}{\Theta_1}$ ，即  $\frac{\Theta_2}{\Theta_1} = K$ ，則效率值為  $\Theta_2$  之增塑劑的等效果量應該利用下列公式計算：

$$n_2 = \frac{n_1 - 6.4(K - 1)}{K} \tag{IX}$$

如若混合料含磷酸三甲酚(ТКФ)  $n_1 = 8.5\%$  (分子)，相當於 50 份重的 ТКФ 對 100 份重的 PIBX，並假如需要用癸二酸二辛酯(ДОС)來代替 ТКФ，則 ДОС 的等效果量將是：

$$n_2 = \frac{8.5 - 6.4(K - 1)}{K}, \quad K = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} = \frac{15.1}{9.4} = 1.6,$$

$$n_2 = \frac{8.5 - 6.4(1.6 - 1)}{1.6} = 2.9.$$

即 ДОС 應取 2.9% (分子)或約為 PIBX 重的 20% 之 ДОС。

計算結果的驗算：

$$n_1 = 8.5\% \text{ (分子) ТКФ 得 } \Delta T_g = (0.55 \cdot 8.5 + 3.5) \cdot 9.4 = 77^\circ,$$

$$n_2 = 2.9\% \text{ (分子) ДОС 得 } \Delta T_g = (0.55 \cdot 2.9 + 3.5) \cdot 15.1 = 77^\circ,$$

因此，這個數量事實上是等效的。

進一步知道，對玻璃化溫度的降低值是等效的增塑劑量對其他指數可能是不等效的，例如對電的絕緣性能，故這裏再深入研究增塑劑的等效果量，能夠導致重要的有用的推論。

已知，為了得到耐寒性能好的混合料，現在廣泛地採用脂肪族的增塑劑，如癸二酸，己二酸等

等。這些增塑劑之對於 PIBX 較被認為在低溫時使物料的耐寒性及柔軟性皆不利的試劑——磷酸三甲酚事實上是更有效些。

我們來看含癸二酸辛酯  $n_1 = 7.3\%$  (分子) 電纜膜片 (絕緣) 的配方, 這樣的配方所保證的耐寒性, 我們用  $T_c$  值來鑑定時約  $-50^\circ$ 。

$$\Delta T_c = (0.55 \cdot 7.3 + 3.5) \cdot 15.1 = 113.4^\circ,$$

$$T_c = 65^\circ - 113.4^\circ = -48.4.$$

要求找出其他增塑劑的等效量來, 並且選出他們之間給出的體積電阻  $\rho_v$  之最大值。

表 4 含等效量不同增塑劑的 PIBX 混合料之性能 (等效量—7.3% 分子 ДОС)

增 塑 劑 名 稱	K	$n_2$ (以分子%計)	$\rho_v$ (歐姆·厘米)	$\sigma$ (千克/厘米 <sup>2</sup> )	$\Delta l, \%$	$P \cdot 10^8$ (克/厘米·小時·毫米汞柱)	$T_c(^\circ\text{C})$
磷酸三甲酚(ТКФ)	0.622	15.6	$1.73 \cdot 10^{13}$	114	484	2.24	-48.6
磷酸二乙酯(ДЭФ)	0.649	14.7	$1.72 \cdot 10^{13}$	113	483	2.25	-48.5
磷酸二丁酯(ДБФ)	0.702	13.1	$1.7 \cdot 10^{13}$	105	473	3.44	-48.4
磷酸二辛酯(ДОФ)	0.788	11.0	$1.5 \cdot 10^{13}$	98	453	4.22	-48.6
己二酸二丁酯(ДБА)	0.821	10.3	$1.32 \cdot 10^{13}$	91	464	3.80	-48.6
己二酸二辛酯(ДОА)	0.867	9.4	$1.16 \cdot 10^{13}$	94	452	4.55	-48.6
癸二酸二丁酯(ДВС)	0.914	8.60	$9.9 \cdot 10^{12}$	95	361	4.21	-48.6
癸二酸二辛酯(ДОС)	1	7.3	$2 \cdot 10^{11}$	70	356	4.57	-48.4

在表 4 中列出了增塑劑的  $n_2$  值, 等效量  $n_1 = 7.3\%$  (分子) ДОС, 及與此值相應的其他性能的指數——體積電阻  $\rho_v$ , 斷裂強度  $\sigma$  和透濕性係數  $P$ 。

如所見的, 配方為 ДОС 7.3% (分子) 在所有方面並不是合宜的。用等效量的 ТКФ, ДЭФ, ДБФ 和 ДОФ 得到更好一些的指數。得到最良好指數的是等效量的 ТКФ 配方 [ $n_2 = 15.6\%$  (分子), 相當於 PIBX 重的 92%]。混合料具有同樣優越的耐寒性 (約  $-50^\circ\text{C}$ ), 極大的體積電阻 ( $\rho_v = 1.73 \cdot 10^{13}$ , 反之 ДОС  $2 \cdot 10^{11}$ ), 大的斷裂強度, 極小的透濕性 ( $P = 2.24 \cdot 10^{-8}$ , 反之 ДОС  $4.57 \cdot 10^{-8}$ )。所有這些對於電纜絕緣都是無條件的優越的。對於 ТКФ 本身也具有一系列工業上的優越性; 非常小的揮發性, 移動和滲析的傾向很小, 並能與 PIBX 很好的混和。假定可以這樣講的話, 它的唯一的缺點, 就是含量大一些 [以  $n_2 = 15.6\%$  (分子) 或 92% (重量), 代替了 7.3% (分子) 或 50% (重量) 的 ДОС], 但由於 ТКФ 與 PIBX 有很好的混合性, 不僅能促使混合料更均勻且能降低壓延和擠壓的溫度, 因此, 不如說是優點超過了缺點。至於經濟方面, 則需要比較一下 92 份重的 ТКФ 價值與 50 份重 ДОС 的價值——非常昂貴和不足的產品。因此之故, 假如認為不僅僅是一個指數, 而是綜合指數的話, 那麼被看作最不適宜於製造耐寒性混合料的增塑劑 ТКФ 15.6% (分子) 的配方, 顯然適宜於像電纜膜片, 防潮覆蓋物——薄膜等等的零件, 也就是這樣, 這裏除了耐寒性外, 重要的是強度, 延伸率, 低的透濕性, 電阻大和可燃性小。

### 混合增塑劑

在實用上, 聚氯乙烯的增塑作用常常用兩種或數種增塑劑, 例如混合性小的和大的並用, 效率小的和大的並用。我們所提出的計算增塑聚氯乙烯的物理機械性能指數的公式對混合增塑劑同樣適用。

在這種情況下, 應該把增塑劑的混合物看做具有某個平均效率值的單一而均勻的增塑劑。其平均效率值可由各組份的效率值及其在混合物中所佔的份數來計算:

$$\vartheta_{\text{混合物}} = \frac{n_1\vartheta_1 + n_2\vartheta_2 + n_3\vartheta_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \quad (X)$$

這樣的混合物常常使混合料比在單獨使用同樣數量每一組份時具有更良好的綜合性能指

數。

舉例如下，含 TKΦ  $n = 9\%$  (分子) 的聚氯乙烯混合料，在另一個混合料中用 ДОΦ 代替其中 4% (分子) 的 TKΦ，因此，增塑劑的總含量不變仍等於 9，求其效率值。

$$\Theta_{\text{混合物}} = \frac{5 \times 9.4 + 4 \times 11.9}{5 + 4} = 10.5.$$

即混合增塑劑的效率近似於 ДБΦ (10.6)，但這種混合增塑劑由於其極小的揮發性和移動傾向而優於 ДБΦ，如所周知這却是 ДБΦ 的巨大缺點。

表 5 中列出了由混合增塑劑所增塑混合料的某些性能，其含增塑劑的總量為 9% (分子)。

表 5 混合增塑劑混合料的性能

增 塑 劑	$T_c$ (°C)	$\rho_v$ (歐姆·厘米)	$P \cdot 10^{-8}$ (克/厘米·小時·毫米汞柱)
TKΦ	-14	$3.4 \cdot 10^{18}$	1.67
ДОΦ	-41	$1.2 \cdot 10^{18}$	3.29
TKΦ + ДОΦ*	-24	$2.8 \cdot 10^{18}$	2.10

\* 混合物由 5% (分子) TKΦ 和 4% (分子) ДОΦ 組成。

TKΦ 與 ДОΦ 混合物的配方在耐寒性方面，比單獨使用 TKΦ 優越，但在  $\rho_v$  方面稍差些，而在  $P$  值上差得極為顯著，在指數  $\rho_v$  和  $P$  上都超過了單獨使用 ДОΦ 的配方，僅在耐寒性方面差些。

## 結 論

1. 增塑效率決定於增塑劑的化學性質，其對於各種增塑劑有着本質上的差別。
2. 效率值的確定——這是聚氯乙烯增塑劑的特性常數，決定於含 1% (分子) 增塑劑的聚合物玻璃化溫度之降低值。
3. 提出了增塑聚氯乙烯的一系列物理-機械指數(斷裂強度，斷裂延伸率，耐寒性，耐熱性等)及所用增塑劑效率的關係的經驗公式。
4. 給出的公式是爲了確定各種增塑劑的等效果量，也就是引起玻璃化溫度降低值相同的，因而使混合料具有同等的耐寒性的數量。
5. 證明了我們所提出的、爲計算由混合增塑劑所得之混合料的物理-化學性能指數值的適用性，並給出了相應的公式。

## 參 考 文 獻

- [1] В. И. Седлис, Тр. 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР (1945).
- [2] K. Leilich, Koll. Z., **99**, 107 (1942).
- [3] С. Н. Журков, Тр. 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР (1945).
- [4] G. Beauvalet et G. Ghizallet, J. Plastiques Moderness, **VII**, 1, 40 (1955).