

# 聚氯乙 烯 的 增 塑

## I. 鄰苯二甲酸酯

潘鑑元 席世平 盧方漢 李中奇 黃漢樹 林平超

(化學系)

聚氯乙 烯 塑料在國民經濟中很重要，它有多種用途，並且又便宜易得。因而在塑料工業中占居首位。但聚氯乙 烯 樹脂本身硬，熱穩定性又不好，給加工成型帶來一定的困難，而且制品的性能也容易變壞。因此聚氯乙 烯 增塑及其老化規律的研究向來都為人們所重視<sup>[1-5]</sup>。生產上，聚氯乙 烯 的增塑主要是加入低分子增塑劑，降低其玻璃化溫度，降低其彈性模量，增加其伸長率，低分子增塑劑的優點是增塑效果較好，與聚氯乙 烯 的互溶性較好，而缺點是揮發性較大，容易遷移。因而近年來也尋找一些高分子物質作為增塑劑<sup>[6-9]</sup>。

前人的工作<sup>[10]</sup>已經證明增塑劑的化學結構對增塑效率有很大的影響，增塑劑的性質對增塑機理也有影響<sup>[11]</sup>。但關於增塑劑的分子長度（分子量）對增塑效率及互溶性影響的工作還報導得不多。

本文的工作是用熱機械方法，研究各種鄰苯二甲酸酯及聚鄰苯二甲酸乙二酯（以後簡稱聚酯）對聚氯乙 烯 的增塑效率及互溶性的影響。

## 實 驗 部 份

實驗中所用的試劑如下：

低分子增塑劑選用化學純的鄰苯二甲酸二甲酯，鄰苯二甲酸二乙酯，鄰苯二甲酸二丁酯和鄰苯二甲酸二辛酯。

聚酯增塑劑系由鄰苯二甲酸二甲酯與乙二醇經酯交換後縮合而成。由原料比例不同，合成了三種不同分子量的聚酯，用端基滴定法測定其分子量分別為450， $2 \times 10^3$ ， $3.6 \times 10^3$ ；聚酯增塑劑配成丙酮溶液後使用。

聚氯乙 烯 樹脂是廣州化工廠產品，白色粉末。用密度梯度管法<sup>[12]</sup>測其比重。

应用的仪器主要是光电式卡尔金天平<sup>[13]</sup>，形变值可讀至 $2.5 \times 10^{-3}$ mm，以及热天平，它是用普通电光天平改制的。

試样的装备：0.3克聚氯乙烯树脂加入一定量的增塑剂（邻苯二甲酸酯或聚酯），在研钵中研磨混合均匀，倒入样品模中，在油压机上于 $100^{\circ}\text{C}$ ，用100公斤/厘米<sup>2</sup>的压强加压十分钟，保持此压力，降温至 $60^{\circ}\text{C}$ 以下退模。試样透明，色微黄。

实验方法：1、热机械性能的测定，試样置于卡尔金天平的試样台上，用50公斤/厘米<sup>2</sup>的負荷，間断荷重十秒钟，以每分钟 $1^{\circ}$ 的速度升温，测定对应温度的形变。繪出热机械曲线。图1——3是不同分子量聚酯增塑聚氯乙烯的热机械曲线。从这些曲线便可定出相应的玻璃化温度 $T_g$ 。

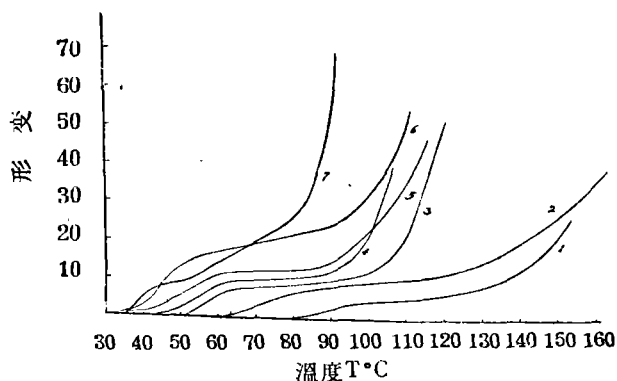


图1 聚酯 ( $M=450$ ) 增塑聚氯乙烯的热机械曲线  
1—原聚氯乙烯；2—含聚酯0.22%的聚氯乙烯；  
3—含聚酯0.46%的聚氯乙烯；4—含聚酯1.16%的  
聚氯乙烯；5—含聚酯4.5%的聚氯乙烯；6—含聚酯  
6.5%的聚氯乙烯；7—含聚酯10.4%的聚氯乙烯

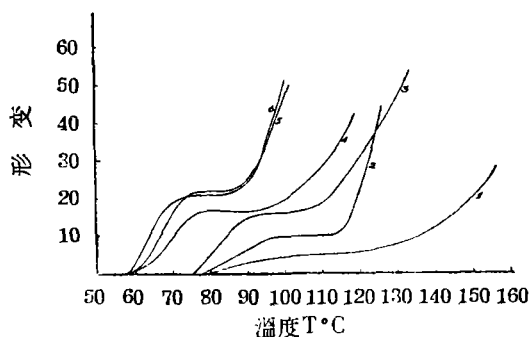


图2 聚酯 ( $M=2,000$ ) 增塑聚氯乙烯的热机械曲线  
1—原聚氯乙烯；2—含聚酯1%的聚氯乙烯；  
3—含聚酯1.7%的聚氯乙烯；4—含聚酯3%  
的聚氯乙烯；5—含聚酯10%的聚氯乙烯；  
6—含聚酯13.3%的聚氯乙烯

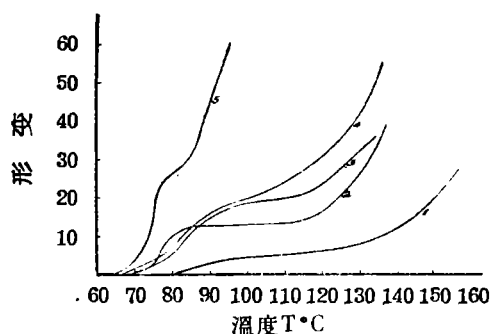


图3. 聚酯 ( $M=3.6 \times 10^3$ ) 增塑聚氯乙烯的热机械曲线  
 1—原聚氯乙烯; 2—含聚酯1.5%的聚氯乙烯;  
 3—含聚酯2%的聚氯乙烯; 4—含聚酯4%的聚  
 氯乙烯; 5—聚酯8.5%的聚氯乙烯

2, 增塑聚合物挥发性的测定; 在热天平的小坩埚中置一片状试样。恒温  $150^\circ\text{C}$ , 并通入氮气保护, 测定其重量损失。各种增塑聚氯乙烯的挥发性曲线见图4。

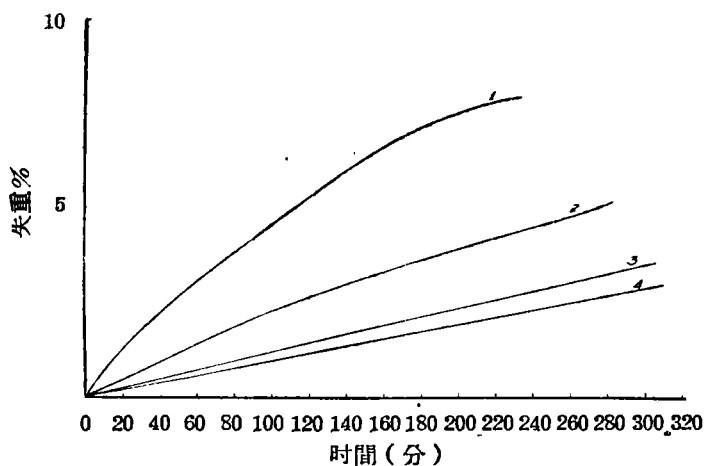


图4 在  $150^\circ\text{C}$  下不同分子量聚酯增塑聚氯乙烯的挥发性曲线  
 1—含邻苯二甲酸二辛酯36%的聚氯乙烯; 2—聚酯  
 ( $M=450$ ) 36%的聚氯乙烯; 3—聚酯 ( $M=3.6 \times 10^3$ ) 57%的聚氯乙烯; 4—原聚氯乙烯

## 結果討論

上述的实验结果可以归纳为表1。

表 1 各种增塑剂对聚氯乙烯玻璃化温度 $T_g$ 的影响

| 增 塑 剂 名 称                          | 在聚氯乙烯中的重量% | 在聚氯乙烯中所占体积分数 | $T_g/^\circ\text{C}$ |
|------------------------------------|------------|--------------|----------------------|
| 无增塑剂的聚氯乙烯                          |            |              | 83                   |
| 邻苯二甲酸二甲酯<br>$d=1.189$<br>$M=194.2$ | 5.4        | 6.0          | 59                   |
|                                    | 10.3       | 11.3         | 48                   |
|                                    | 14.7       | 16.0         | 44                   |
|                                    | 18.7       | 20.0         | 38                   |
| 邻苯二甲酸二乙酯<br>$d=1.121$<br>$M=222.2$ | 5.4        | 6.2          | 64                   |
|                                    | 10.3       | 11.8         | 52                   |
|                                    | 14.7       | 16.7         | 45                   |
|                                    | 18.7       | 21.3         | 36                   |
| 邻苯二甲酸二丁酯<br>$d=1.05$<br>$M=278$    | 3.5        | 4.7          | 65                   |
|                                    | 7.1        | 8.8          | 59                   |
|                                    | 19.7       | 13.0         | 55                   |
|                                    | 21.4       | 25.6         | 41                   |
| 邻苯二甲酸二辛酯<br>$d=0.985$<br>$M=390$   | 3.5        | 4.5          | 71                   |
|                                    | 7.0        | 9.1          | 60                   |
|                                    | 10.5       | 13.5         | 54                   |
|                                    | 21.4       | 26.0         | 38                   |
| 聚 酯 $d=1.18$<br>$M=450$            | 0.22       | 0.24         | 66                   |
|                                    | 0.5        | 0.51         | 63                   |
|                                    | 1.2        | 1.31         | 54                   |
|                                    | 4.5        | 4.97         | 48                   |
|                                    | 6.5        | 7.20         | 45                   |
|                                    | 10.5       | 11.6         | 42                   |
|                                    | 18.9       | 20.6         | 39                   |
|                                    | 28.0       | 28.0         | 38                   |
| 聚 酯 $M=2\times 10^3$<br>$d=1.357$  | 1          | 1.0          | 76                   |
|                                    | 1.7        | 1.6          | 74                   |
|                                    | 3.3        | 3.2          | 62                   |
|                                    | 10.0       | 9.7          | 60                   |
|                                    | 13.3       | 12.5         | 60                   |
| 聚酯 $M=3.6\times 10^3$<br>$d=1.402$ | 1.5        | 1.4          | 72                   |
|                                    | 2.0        | 1.9          | 70                   |
|                                    | 4.0        | 3.9          | 70                   |
|                                    | 8.6        | 8.1          | 70                   |
|                                    | 17.8       | 17.0         | 68                   |
|                                    | 19.3       | 18.4         | 68                   |

图5是低分子邻苯二甲酸酯增塑聚氯乙烯的玻璃化温度 $T_g$ 与增塑剂浓度的关系。可以看出,使用邻苯二甲酸酯作为增塑剂,其增塑规律基本符合体积分数规律。但在含量较高时,有较大的偏差。这与前人的结果相一致[2,3]。

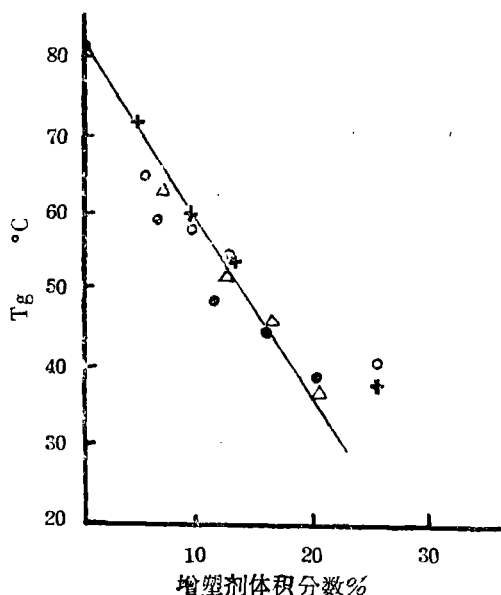
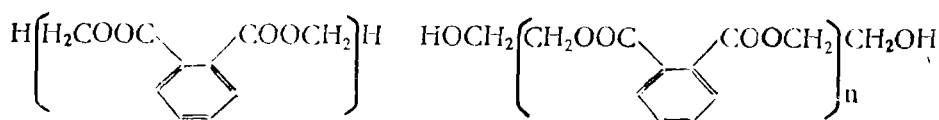


图5 增塑聚氯乙烯的玻璃化温度 $T_g$ 与增塑剂体积分数的关系

- 邻苯二甲酸二甲酯       $\triangle$  邻苯二甲酸二乙酯
- ◊ 邻苯二甲酸二丁酯      + 邻苯二甲酸二辛酯

图6是不同分子量聚酯增塑聚氯乙烯的玻璃化温度 $T_g$ 与增塑剂重量百分浓度的关系。在低浓度范围内,玻璃化温度下降很大,但浓度高时,玻璃化温度却不再下降了,出现一水平部分(“平坡”),并且随着分子量增大,“平坡”的出现愈早。分子量450的聚酯,含量在20%以上才出现“平坡”,分子量 $2 \times 10^3$ 的聚酯,含量在8%出现“平坡”,而分子量 $3.6 \times 10^3$ 的聚酯,其含量在3%就已出现“平坡”了。随着分子量的增大,增塑效率也愈差。“平坡”所对应的温度随着分子量的增加而升高(图7)。这说明分子量增大,聚酯与聚氯乙烯的互溶性也随之而不好,最后趋于失去增塑作用。

邻苯二甲酸二甲酯可以看作聚酯的一聚物,所以可以把二者的增塑规律归并在



邻苯二甲酸二甲酯

聚邻苯二甲酸乙二酯

图6中加以比较,可以看出,用低分子增塑剂(邻苯二甲酸二甲酯)增塑的聚氯乙烯的玻璃化温度,随着增塑剂含量的增加而迅速降低(图6中的曲线1)。用聚酯增塑聚氯乙烯的玻璃化温度的降低,

只是在低浓度范围内比低分子增塑的效率大,且随着浓度增加而减小,最后趋于一定。这说明,随着聚合度 $n$ 增大,增塑效率,互溶性和增塑机理都有改变。对于邻苯二甲酸二甲酯,由于分子小,容易渗透到聚氯乙烯的分子内起增塑作用[11,14],表现为互溶性好,在较大的浓度时,继续保持较大的增塑效率。但当 $n \geq 2$ 时,即聚酯分子量450以上时,虽然链节的结构与邻苯二甲酸酯相似,但分子结构中,由于僵硬的苯环的增加,使聚酯分子体积增大,分子活动性较差,因而与聚氯乙烯混合时,相互渗透比较困难,互溶性降低,所以在不大的浓度时,即失去增塑能力而出现“平坡”。于是聚酯的增塑作用属于所谓链束间或亚结构间增塑的机理[11]。

从我们的实验结果说明,聚酯增塑剂在某些方面比低分子增塑剂优越,如用少量的增塑剂时,可以获得较大的增塑效率。同时,聚酯增塑剂的挥发性比低分子增塑剂小(图4),这有利于克服由于增塑剂挥发而使制品性能变坏的缺点。由图6和图7说明,选择聚酯作为增塑剂,不宜分子量太大,因为分子量

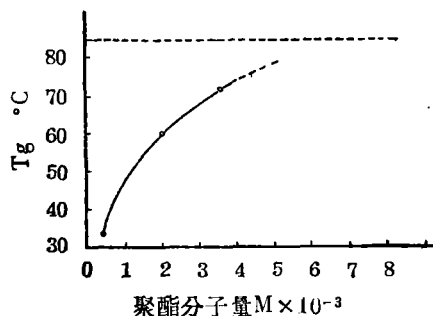


图7 “平坡”所对应的 $T_g$ 与聚酯分子量的关系

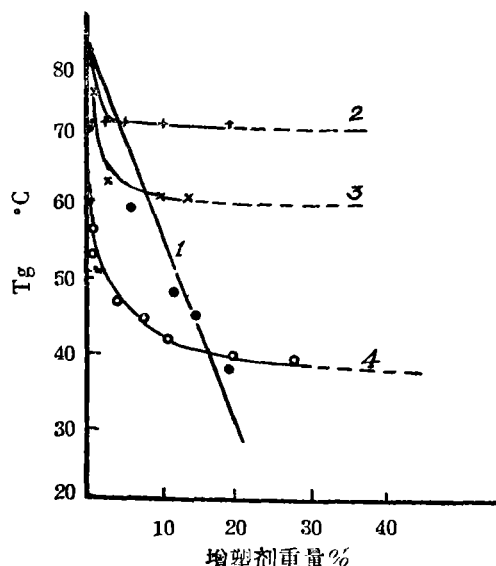


图6 增塑聚氯乙烯的玻璃化温度 $T_g$ 与增塑剂重量百分浓度的关系  
1, 邻苯二甲酸二甲酯  
2, 3, 4, 分子量分别是 $3.6 \times 10^3$ ,  $2 \times 10^3$ , 450的聚酯

大,增塑效率降低,且互溶性差。由我们所选用的三种分子量的聚酯来看,以分子量450的增塑效率最好,当然,分子量小了,其挥发性也较大(图4),但仍比邻苯二甲酸二甲酯的挥发性小。

## 結 論

1. 研究了四种邻苯二甲酸酯及三种不同分子量的聚邻苯二甲酸乙二醇对聚氯乙烯的增塑作用。
2. 聚酯增塑剂对聚氯乙烯的增塑作用, 在濃度小时, 增塑效率較大, 但随着聚酯分子量增加, 增塑效率及互溶性都降低, 最后趋于丧失增塑作用。
3. 聚酯增塑剂揮发性比低分子邻苯二甲酸酯小。

## 参 考 文 献

- [1] Каргин В.А., Итедин И.Н. Хим. Промы. 2, 74, 1955.
- [2] Каргин В.А., Малинский Ю.М. ДАН СССР 73, 967, 1950.
- [3] Каргин В.А.等 Колл. Ж. 19, 142, 1957.
- [4] Лельчук И. А., Седне В.А. ЖПХ. 30, 412, 1041, 1957.  
31, 790, 887, 1958.
- [5] Восресенский В.А.等 Хим. и Хим. Технологии 5, 322, 1962.
- [6] Асимова С.М.等 Высокомо. Соед. 4, 554, 1962.
- [7] Бильев В.А.等 Хим. и Хим. Технологии 5, 474, 1962.
- [8] Резнинова Р.А.等 Колл. Ж. 15, 108, 1953.
- [9] Берштейн Р.С.等 Плас. Массы 2, 57, 1961.
- [10] Татар А.А.等 Высокомолек. Соед. 4, 803; 809, 1962.
- [11] Козлов П.В.等 ДАН СССР 148, No. 4, 886, 1963.
- [12] 馮之榴、胡毓贊, 高分子通訊, 2, 114, 1958.
- [13] 潘鑑元、席世平, 高聚物热机械性質的研究. 中山大学第五次科学討論会論文 1962.
- [14] Каргин В.А.等 ДАН СССР 135, No. 2, 357, 1960.

## Plasticization of Polyvinyl Chloride

### I. Phthalates

Pan Chien-yuen Chik She-ping Lu Fong-hun Le Chung-chie  
Huang Hun-shu and Lin Ping-chou

#### Summary

Four alkyl phthalates and polyethylene phthalate of three different molecular weights used as plasticizers for polyvinyl chloride have been investigated. It has been shown that the effect of polyester-plasticizer is high, as the concentration of the plasticizer is very low. The efficiency and the compatibility become lower, as the size of the polyester-plasticizer becomes larger, tending to lose efficiency and compatibility entirely. Volatilities of these plasticizers are also studied. Polyester-plasticizer has lower volatility than dioctyl phthalate, which is well known as low volatile plasticizer among phthalate-plasticizers.