

塑料工艺译文选

——聚氯乙烯的增塑与稳定——

第一轻工业部日用化学工业局 编

轻工业出版社

341

15

341

695

塑料工艺译文选

——聚氯乙烯的增塑与稳定——

第一轻工业部日用化学工业局 编

轻工业出版社

1965年·北京

內 容 介 紹

本辑中，结合我国当前聚氯乙烯加工与应用的实际情况，选译了近几年国外期刊上发表的有关论文九篇，供我国聚氯乙烯塑料的配方设计，助剂选择及配料工艺控制等方面作参考。

И·П·列利丘克及 В·И·赛德立斯的三篇论文，系增塑剂与聚氯乙烯性能的关系的系统性研究报导，阐述了常用单体型增塑剂及聚合物型增塑剂（特别是丁腈橡胶）对聚氯乙烯塑料的物理机械性质的影响及其规律性，并提供了有利于配方设计的计算经验公式。

Е·С·霍罗沙娅等的两篇论文，分别介绍了简捷的聚氯乙烯塑料塑化及成熟程度的测定法，适宜于车间生产控制。

А·С·丹纽谢夫斯基等的两篇论文，分别阐述了环氧树脂及合成脂肪酸钙皂对聚氯乙烯的稳定效果，并提供了配方范例，特别是指出了采用合成脂肪酸钙皂的经济节约效果。

Н·Л·帕里的论文中，阐述了耐曝晒的硬聚氯乙烯塑料的配方设计及助剂选择，可供制造建筑用硬聚氯乙烯塑料的参考。

Л·诺伐克的论文中，介绍了聚氯乙烯热稳定性的电导测定法，能在与聚氯乙烯生产或加工完全相同的条件下测定其热稳定性，并具有准确简便的优点。

前 言

目前世界上塑料生产与应用的进展日新月异，塑料在化工、冶金、机器制造、交通、电讯、纺织等国民经济许多部门中的应用，已十分普遍。特别是近几年来，塑料在建筑材料及包装材料中的应用日益广泛。例如，1961年日本用于建筑材料的塑料占其塑料总产量的36%，西德亦占30%。在太空技术及医疗技术中，塑料亦正发挥其特有的作用。

由于塑料生产与应用的大规模发展，促进了塑料加工工艺及设备理论与实践的巨大进步；使塑料加工工艺由较长期的“手艺性”状态，转向以高分子物理学科为基础的高度科学性的新面貌，更有力地推进了塑料生产与应用的不断发展。

我国塑料及其加工工业，由于党的正确领导，在三面红旗的光辉照耀下有了飞速的发展，已取得了巨大的成绩，对我国社会主义建设作出了一定的贡献。随着社会主义建设的日益发展，我国的塑料生产与应用将有广阔的发展前途。

为了提高塑料加工工艺技术水平，适应塑料在我国国民经济各部门中应用的发展，必须本着“自力更生、奋发图强”的方针，运用我们的聪明才智，把“外国一切好的经验、好的技术，都要吸收过来，为我所用”。

因此，根据各地企业的殷切要求，决定编译出版“塑料工艺译文选”；结合我国实际情况，有选择地介绍国外塑料加工工艺的先进技术经验和新成就，供我国塑料加工工业及其他有关工业的生产、科研及技术管理工作参考。

“译文选”拟暂不定期，选题范围主要包括下列几方面：

- (1) 塑料及助剂新品种与应用；
- (2) 塑料加工工艺改进与新发展；
- (3) 塑料加工设备改进与新发展；
- (4) 塑料制品及模具的设计；
- (5) 塑料及其制品的测试新方法；
- (6) 塑料应用的新发展。

并拟根据情况适当考虑按专题编译专辑。

由于技术水平和编译经验不足，尚希广大的塑料加工工艺技术工作者时刻给予督促与指导，特别是希望大力支持，踊跃供稿或提出要求与建议，让我们共同编好“译文选”，为促进我国塑料加工工艺技术水平的进一步提高而努力。

第一轻工业部日用化学工业局塑料处

1965年1月

目 录

論增塑剂对聚氯乙稀性質影响的規律性

III·Л·列利丘克, В·И·賽德立斯 (7)

聚合物型增塑剂对聚氯乙稀的影响

III·Л·列利丘克, В·И·賽德立斯 (19)

軟聚氯乙稀塑料的透湿性

III·Л·列利丘克, В·И·賽德立斯 (33)

*

*

*

环氧树脂的穩定作用

A·С·丹紐謝夫斯基, З·Н·伏諾洛娃 (45)

論合成脂肪酸鈣皂的穩定作用

A·С·丹紐謝夫斯基, E·A·戈德澤維奇 (51)

室外曝晒的硬聚氯乙稀塑料的穩定化

N·L·帕里 (57)

*

*

*

炼胶机塑炼过程中聚氯乙稀薄膜塑化完全度的

光度快速測定法

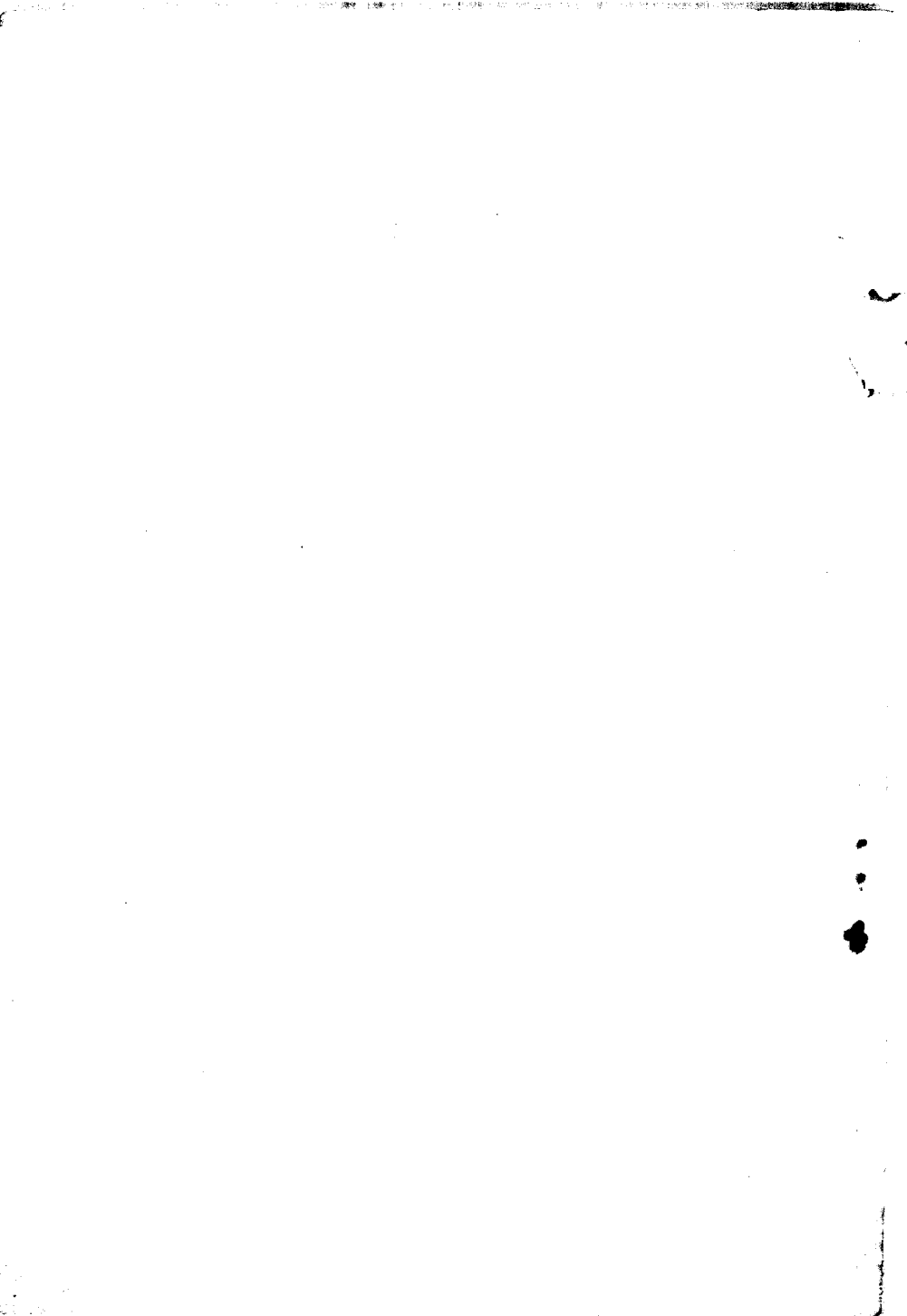
E·С·霍罗沙姪等 (66)

聚氯乙稀塑料成熟过程的快速控制法

E·С·霍罗沙姪等 (69)

聚氯乙稀热穩定性的电导測定法

J·諾伐克 (73)



論增塑剂对聚氯乙烯性質影响的規律性

Ш·Л·列利丘克

В·И·賽德立斯

关于增塑剂的效率

曾多次试图将增塑的高聚物的性能与所用增塑剂的特性常数（例如，与其粘度、粘度的温度梯度等）有规律地联系起来，但这些试图直至目前未获成功。本文对聚氯乙烯进行了这种尝试。我们确定的聚氯乙烯主要性能与增塑剂的一特性常数的规律性关系叙述于下。这种关系提供了用许多公式将混合料的性能指标与所用增塑剂的性能和含量联系起来的可能性，并因而有可能根据其成分预测混合料的性能，这些公式提供了实际满意的结果。

增塑剂的此种特性常数是增塑剂的效率，若以混合料的玻璃化温度与未增塑的聚氯乙烯的 T_g 相比较的降低值(ΔT_g)来表示。由于加入 1 克分子%该增塑剂所引起的温度降低以聚氯乙烯的 $\Delta T_g = T_{g\text{未增塑}} - T_{g\text{增塑}}$ 的值来计算，故我们将此值名为增塑剂的效率值 (φ)。

我们曾测定了应用最普遍的八种聚氯乙烯增塑剂的效率值 (φ)。

作为基本规律，我们确定了增塑的混合料的主要性能指标与效率值(φ)之间有着直线函数的关系：性能指标 = $a\varphi + b$ ，式中 a 及 b ——系数，而 φ ——所用增塑剂的效率值。这些性能指标与混合料中增塑剂含量的关系也可以作为直线函数

增 塑 剂	ϑ (°C)
磷酸三甲酚酯	9.4
苯二甲酸二乙酯	9.8
苯二甲酸二丁酯	10.6
苯二甲酸二辛酯	11.9
己二酸二丁酯	12.4
己二酸二辛酯	13.1
癸二酸二丁酯	13.8
癸二酸二辛酯	15.1

(对实际而言, 有足够的近似程度)。若以克分子百分数表示增塑剂的含量或浓度, 克分子百分数理解为聚氯乙烯的 1 《基克分子》(等于 62.5) 中加入的该增塑剂的厘克分子数。

根据这两个基本规律, 我们导出了下列的公式, 以供增塑的聚氯乙烯性能指标的计算。

机械指标 抗张强度 δ

$$\delta = \frac{\delta_0}{0.3n(0.3\vartheta - 1.84)} \text{ 公斤/厘米}^2 \quad (1)$$

式中 n —— 混合料中增塑剂的含量 (克分子%), ϑ —— 其效率值。

裂断伸长率 Δl

$$\Delta l = \Delta l_0(3.4n - 8.4)(0.19\vartheta - 0.7)\% \quad (2)$$

100% 伸长率下的弹性模数 E_{100} .

$$E_{100} = \frac{E_0}{(n - 2.3)(13.76\vartheta - 108.24)} \text{ 公斤/厘米}^2 \quad (3)$$

耐寒性及耐热性 若混合料含有效率值为 ϑ 的增塑剂 n 克分子%, 则由其所引起的玻璃化温度降低, 以下列公式计算:

$$\Delta T_{cn} = (0.55n + 3.5)g \quad (4)$$

而这种混合料的相应的 T_c 为:

$$T_c = T_{c_0} (0.55n + 3.5)g \quad (5)$$

$$\text{或} \quad T_c = 65^\circ - (0.55n + 3.5)g \quad (5a)$$

耐寒性可以用 T_c 值表示, 若不相符则可与标准工业方法测定的耐寒性数值对照, 因此, 按公式(5a)计算, 式中 65° ——纯聚氯乙烯的 T_c 。

耐热性 $T_{热}$ (马丁法)以下式计算:

$$T_{热} = T_0 - n g \quad (6)$$

体积电阻 ρ_v 以下式计算:

$$\rho_v = \frac{\rho_{v_0}}{3(n - 2.5)} (1.800 - 0.119g) \text{欧姆} \cdot \text{厘米} (20^\circ\text{C下}) \quad (7)$$

公式仅适用于增塑剂含量大的情况, 不适用于 $n > 6$ 克分子%。

透水性 P 20°C 下透水性系数 P 由下式计算:

$$P = P_0 (0.9n - 1.7) (0.265g - 2.126) \quad (8)$$

克/厘米·小时·毫米汞柱

未增塑的聚氯乙烯的相应指标附有“O”号, 这些指标的平均值如下:

$\delta_0 = 550$ 公斤/厘米², $\Delta l = 10\%$, $E_{100} = 32000$ 公斤/厘米²,
 $T_{c_0} = 65^\circ\text{C}$, T_0 (马丁法) = 78°C , T_0 (维卡法) = 108°C ,
 $\rho_{v_0} = 10^{15}$ 欧姆·厘米(20°C 下); $P_0 = 0.5 \times 10^{-8}$ 克/厘米·小时·毫米汞柱。

表1中对比了含 $n = 8$ 克分子%的各种增塑剂的混合料, 按公式(1~8)计算的聚氯乙烯混合料性能指标和试验求得的数值。

表 1

按公式 (1-8) 計算的和試驗求得的混合料性能指标的比較

(所列試驗指标系三个最小測定的平均值)

增 塑 剂	δ (公斤/厘米 ²)		ΔI (%)		E_{100} (公斤/厘米 ²)		T_c (°C)		T 热 (°C)		$\rho v_{20}^{\circ C}$ (欧姆·厘米)		$P \times 10^{-8}$ 克 厘米·小时 · 毫米汞柱	
	計算	試驗	計算	試驗	計算	試驗	計算	試驗	計算	試驗	計算	試驗	計算	試驗
磷酸三甲酯	234	227	203	212	267	200	-9	-10	33	32	** 3.8×10^{13}	** 8×10^{13}	1.0	0.92
苯二甲酸二乙酯	208	232	218	228	—	—	—	—	—	—	—	—	1.30	1.18
苯二甲酸二丁酯	171	175	247	240	151	123	-19	-20	23	23	3.3×10^{13}	2.5×10^{13}	1.37	1.33
苯二甲酸二辛酯	132	157	293	275	111	108	-29	-30	*** 13	*** 14	2.3×10^{13}	1.3×10^{13}	2.82	1.93
己二酸二丁酯	122	128	312	340	—	—	—	—	—	—	—	—	3.19	2.67
己二酸二辛酯	105	95	347	380	—	—	—	—	—	—	1.9×10^{13}	3.2×10^{13}	3.70	3.30
癸二酸二丁酯	99	112	360	340	105	100	—	—	—	—	—	—	4.21	4.62
癸二酸二辛酯	85	75	408	420	* 103	* 100	-54	-56	*** 48	*** 50	*** 0.2×10^{12}	*** 1×10^{12}	5.15	5.32

* $n = 5.4$ 克分子%;*** $n = 7.3$ 克分子%;** $n = 8.5$ 克分子%;**** $n = 2$ 克分子%。

按公式的结果是近似的，但在大部分指标方面，计算的和试验求得的结果之间的差别，是在试验方法本身的精确度范围之内。

由所列公式和例子可知，增塑的混合料的性能指标，实际上是与以效率值(ϑ)表示的增塑剂效率成直线函数的关系。

效率值实际上是深刻反映其与聚合物的相互作用的增塑剂的特性常数。还可以下列理由来证实：效率值(ϑ)与增塑剂的结构——其链长度(链中的碳原子数，其化学结构)——有密切的关系，并可按下列线性公式计算。

对于链烃基的增塑剂而言， $\vartheta = 0.22m + 9.2$ ，式中 m ——增塑剂链中的 C 原子数。

对于环烃链的增塑剂而言， $\vartheta = 0.175m + 7.7$ 。

增 塑 剂	链中 C 原子数	ϑ 值 (°C)	
		计 算 的	试 验 求 得 的
己二酸二丁酯	14	12.28	12.4
己二酸二辛酯	22	14.0	13.8
癸二酸二丁酯	18	13.2	13.1
癸二酸二辛酯	26	14.9	15.1
苯二甲酸二乙酯	12	9.81	9.8
苯二甲酸二丁酯	16	10.5	10.6
苯二甲酸二辛酯	24	11.9	11.9

上述一般规律及见解，对于聚合物型增塑剂——丁二烯与丙烯腈的共聚物 (CKH) 和氯乙烯共聚物是正确的。若将第二单体作为增塑剂，而共聚合过程作为《内增塑》过程，在这种情况下，第二单体应以每 1 克分子 % 氯乙烯的克分子 % 表示。

对于氯乙烯的某些共聚物效率值 ϑ 列于表 2。

表 2 氯乙烯共聚物的效率值 (э)

第二单体的名称	第二单体的含量 (克分子%)	η (°C)
醋酸乙烯酯	2.8	0.99
丙烯酸甲酯	5.5	1.3
丙烯酸乙酯	5.9	2.2
丙烯酸丁酯	4.0	4.5
丙烯酸辛酯	3.7	6.7

上述规律对这些共聚物的适用性，以列于表 3 的数值表示，表中对比了按公式 (6) 计算的和试验求得的马丁耐热度值。

表 3 氯乙烯共聚物的马丁耐热度

第二单体名称	第二单体含量 (克分子%)	耐 热 度 (°C)	
		計 算 的	試 驗 的
醋酸乙烯酯	2.8	75	76
丙烯酸甲酯	5.5	71	71
丙烯酸乙酯	5.9	65	67
丙烯酸丁酯	4.0	60	60
丙烯酸辛酯	3.7	53	53

我们所得的有关增塑的聚氯乙烯及其他聚合物的机械物理性能数据表明，茹尔柯夫 (Журков) 关于不同增塑剂的等分子量所发生的效应的等价性规律，至少对于所试验的增塑剂未证明是正确的。增塑剂的效率肯定地视其化学组成及分子量而定，而且不仅视增塑剂对聚合物的克分子比例而定。

增塑剂的互换性

在实践中，常需要在以聚氯乙烯为基础的混合料中以另一增塑剂代替一增塑剂，遇到有关以相等效应为先决条件的不同增塑剂量的等价性的问题。某些法国研究者假设，为了在一定温度下使混合料具有相同的弹性模数所需的增塑剂量，作为是这样的等价性。他们取以一定重量的增塑剂使混合料获得一定温度下的弹性模数值，作为增塑剂效率的标准。而我们根据增塑剂效率测定，取混合料的玻璃化温度降低值（决定于一定量增塑剂），作为另一增塑剂代替一增塑剂时的标准；效率值相应为 ϑ_1 及 ϑ_2 的两种增塑剂的 n_1 及 n_2 名为当量效率值（等效值），假如它们引起同样的玻璃化温度降低值，亦即公式（4）表示的相同的 ΔT_c 值。

若 ϑ_2/ϑ_1 的效率值比以 K 表示，亦即 $\vartheta_2/\vartheta_1=K$ ，则为了求效率值为 ϑ_2 的增塑剂的等效率值，应采用下列公式：

$$n_2 = \frac{n_1 - 6.4(K-1)}{K} \quad (9)$$

例如，若混合料含磷酸三甲酚酯（TCP） $n_1=8.5$ 克分子%，相当于每100份（重量）聚氯乙烯50份磷酸三甲酚酯，并若要求以癸二酸二辛酯代替磷酸三甲酚酯，则癸二酸二辛酯的等效量 n_2 为：

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{8.5 - 6.4(K-1)}{K} \\ K &= \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{15.1}{9.4} = 1.6 \\ n_2 &= \frac{8.5 - 6.4(1.6-1)}{1.6} = 2.9 \end{aligned}$$

亦即，癸二酸二辛酯应取2.9克分子%，或约20%癸二酸二辛酯（对聚氯乙烯重量的%）。

检验这些结果：

$$n_1 = 8.5 \text{ 克分子\% 磷酸三甲酚酯}$$

$$\Delta T_c = (0.55 \times 8.5 + 3.5) \times 9.4 = 77^\circ\text{C}$$

$$n_2 = 2.9 \text{ 克分子\% 癸二酸二辛酯}$$

$$\Delta T_c = (0.55 \times 2.9 + 3.5) \times 15.1 = 77^\circ\text{C}$$

因此，这些用量实际上是等效应的。

很明显，在玻璃化温度降低方面等效的增塑剂量，可能其他指标方面是非等效的，例如电绝缘性能。因而，增塑剂等效量的深入研究可导致有兴趣和有用的结论。

众所周知，对于制备耐寒性优良的混合料，目前广泛使用链烃类增塑剂，如癸二酸酯类、己二酸酯类等。对于聚氯乙烯而言，这些增塑剂较之被认为使混合料具有耐寒性及低温柔软性方面最有利的化学剂的磷酸三甲酚酯，实际上是极其有效的。

兹讨论含癸二酸二辛酯 $n_1 = 7.3$ 克分子%的电缆套（绝缘层）的混合料，此种混合料保证我们以 T_c 值表示的耐寒度约为 -50°C 。

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

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

需要寻求其他增塑剂的等效量，并选择其中提供最大体积电阻 ρ_v 的这种增塑剂。

表4中列举了与 $n_1 = 7.3$ 克分子%癸二酸二辛酯等效的增塑剂的 n_2 值，以及与此些数值相适应的其他性能指标——体积电阻 ρ_v 、抗张强度 δ 及透湿度系数 P 。

可见，含癸二酸二辛酯7.3克分子%的混合料决不是最

表4 含不同增塑剂的等效量的聚氯乙烯的性能
(等量——7.3克分子%癸二酸二辛酯)

增 塑 剂	K	n_2 (克分 子%)	ρ_v (欧姆·厘米)	δ (公斤/ 厘米 ²)	Δl (%)	$P \times 10^{-8}$ 克/厘米· 小时·毫 米汞柱	T _c (°C)
磷酸三甲酚酯	0.622	15.6	1.73×10^{13}	114	484	2.24	-48.6
苯二甲酸二乙酯	0.649	14.7	1.72×10^{13}	113	483	2.25	-48.5
苯二甲酸二丁酯	0.702	13.1	1.7×10^{13}	105	473	3.44	-48.4
苯二甲酸二辛酯	0.788	11.0	1.5×10^{13}	98	453	4.22	-48.6
己二酸二丁酯	0.821	10.3	1.32×10^{13}	91	464	3.80	-48.6
己二酸二辛酯	0.867	9.4	1.16×10^{13}	94	452	4.55	-48.6
癸二酸二丁酯	0.914	8.6	9.9×10^{12}	95	361	4.21	-48.6
癸二酸二辛酯	1	7.3	2×10^{11}	70	356	4.57	-48.4

优的混合料，含等效量的磷酸三甲酚酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丁酯及苯二甲酸二辛酯的混合料提供优良的指标。含等效量的磷酸三甲酚酯的混合料有着最优良的指标 ($n_2=15.6$ 克分子%，相当于聚氯乙烯重量的92%)。混合料也具有约相同的耐寒度 (约 -50°C)、颇大的体积电阻 ($\rho_v=1.73 \times 10^{13}$ 比 2×10^{11})、巨大的抗张强度、颇小的透水度系数 ($P=2.24 \times 10^{-8}$ 比 4.57×10^{-8})。所有这些指标是电缆绝缘层的优点。此外，磷酸三甲酚酯具有一系列工艺优点：挥发性很低、渗透性及浸出性小、与聚氯乙烯相容性优良。其唯一缺点系含量高 ($n_2=15.6$ 克分子%或92重量%代替7.3克分子%或50重量%的癸二酸二辛酯)。但是由于磷酸三甲酚酯与聚氯乙烯的相容性良好，如果说是缺点倒不如说是优点，因为可促进混合料的优良匀化和降低滚压及挤塑温度。就经济方面而论，必须比较92份磷酸三甲酚酯与50份癸二酸二辛酯 (很贵很缺乏的产品) 的价格。因此，若

考虑的不仅是一个指标而是综合指标，则含15.6克分子%磷酸三甲酚酯（认为系用于制备耐寒性混合料的最优增塑剂）的混合料是电缆套、抗潮薄膜等制品的最优混合料。亦即，在这些制品中，除耐寒性外，强度、伸长、低透水性、电阻大及可燃性均属重要的要求。

混合增塑剂

在实践中常用两种或几种增塑剂进行聚氯乙烯的塑化，例如不易相溶的增塑剂与易相溶的增塑剂，效率较小的增塑剂与效率较高的增塑剂。我们所提出的计算增塑的聚氯乙烯混合料物理机械性能指标的公式，可适用于混合增塑剂。

在这种情况下，混合增塑剂应当作为同样的有某些平均效率值的单一增塑剂。考虑到各组分在混合物中的份数，混合增塑剂的效率值由各组分的效率值计算之：

$$\eta_{混} = \frac{n_1\eta_1 + n_2\eta_2 + n_3\eta_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \quad (10)$$

此种混合物常使混合料具有优良的综合性能指标，是单独用同样份量的每一组分所想不到的。

兹举例如下：有一 $n = 9$ 克分子%磷酸三甲酚酯的聚氯乙烯混合料，在另一混合料中以苯二甲酸二辛酯代替4克分子%的磷酸三甲酚酯，因此总含量不变仍保持9克分子%。求效率值：

$$\eta_{混} = \frac{5 \times 9.4 + 4 \times 11.9}{5 + 4} = 10.5$$

亦即，混合增塑剂的效率值接近于苯二甲酸二丁酯的效率值（10.6），但该混合剂以挥发性及渗移性小优于苯二甲酸二丁酯。挥发性大、渗透性大是众所周知的苯二甲酸二丁酯的