

聚氯乙烯塑料配方概述

增订本

梅林装订厂印制

第三章 增塑剂

一、增塑剂定义

增塑剂的定义可以从二方面而言：

(一) 从化学成分而言，它是一种化学药品，通常是液态高沸点的酯类。

(二) 从所起作用而言，它是能使树脂柔软成为可以利用的材料，因而能改变和发展树脂的基本性质，从而创造了许多新的特性，例如增加塑料的柔软性，可以改善加工性能膨胀性、减除熔黏度、降低玻璃态温度、降低高阻态温度等。

但若要求一种增塑剂与树脂相溶性好、挥发性小，有高的增塑效率、不燃烧、又能很好地耐热和耐久、并能耐低温又无毒性，凡此种种要求，要用一种增塑剂来全面解决，是不可能的，各种增塑剂往往只有较多方面符合要求，但也有与要求相反的性能存在，所以在成型加工方面，必须对增塑剂有一定的认识，以便在配方时合理选择。

二、增塑作用

由于聚氧乙烯树脂含有大量的带有极性的氧原子，因此增大了高分子链与链中间的吸引力，由于链与链中间吸引力大，彼此紧靠，以致互相难以转动，它反映在物理和机械性能上，就是物质坚硬，韧性小，难溶解等特性，如增塑剂于聚氧乙烯树脂中间，就使它们分子间继续互相吸引力减弱，增大了高分子与高分子之间，增塑剂与增塑剂之间，高分子与增塑剂之间起了三种引力，这样使高分子物质能自由转动，也就增大了它的可塑性和韧性，这种由高分子链间加入增塑剂，使原来刚性体可以自由活动，就是增塑作用，也叫外增塑；如果用化学方法，在分子链上引入其他取代基团或在分子链与链间引入短的链段，通过共聚和接枝聚合，破坏聚氧乙烯树脂的规整性，减弱分子间作用力，亦能使树脂刚性改善而达到增塑作用，这就是内增塑。

引入增塑剂可使树脂柔软，但树脂是高分子，它头有各种不同的吸引力，增塑剂及溶剂亦各有极性基，如树脂吸引力大，则需用具有较大极性基的增塑剂，因此增塑剂可分为溶剂增塑剂及非溶剂增塑剂。

溶剂增塑剂是使高分子链与链之间吸引力松弛而成为高分子与增塑剂相结合。

非溶剂增塑剂不能使高分子溶解，只能使高分子膨胀。

三、增塑剂对树脂的作用

增塑剂与聚氯乙稀树脂混合后，具有二种作用，即：

(一) 吸收——聚氯乙稀树脂吸收一部分增塑剂。

(二) 溶解——一部分聚氯乙稀树脂溶于增塑剂中。

由于这些作用的结果，树脂就表现出膨胀状态，其膨胀程度决定于增塑剂的用量及性能或树脂的浓度，树脂在增塑剂中形成溶液的能力，则决定于增塑剂的化学组成和结构。

主增塑剂一般为 $C_6 \sim C_{10}$ 醇类的合成酯类（国内还有采用 $C_4 \sim C_7$ 的醇类），所用酸类一般是苯二甲酸酐，氧氯化磷、癸二酸、壬二酸、己二酸及脂肪酸等，所谓聚合型增塑剂亦是酯类，但系多羟基醇类与二元酸酐制成，如丙二醇与己二酸、癸二酸或壬二酸的酯。

对辅助增塑剂和增劣剂来说，就很不相宜，脂肪酸的酯类只是其中的一部分，其他有来自石油工业馏残物如烷基磺酸甲酚酯，氯化石蜡，五氯联苯，一缩乙二磺苯二甲酸酐等。

增塑剂的优劣，与分子量大小有关，同属苯二甲酸的酯类，由不能使分子号最高或最低者，何况其他诸物。

四、增塑剂的通性

所谓通性，即检验一般增塑剂的标准，通常有下列几种性能：

(一) 比重：是每种化学药品的物理性能常数。

(二) 折光率：也是每种液体化学药品，尤其是酯类的物理性能常数。

每种增塑剂的比重和折光率有一定范围，若超过或不及就不属该种增塑剂。

(三) 臭味：不应有特殊臭味，否则在成型加工时逸出，有碍操作人员健康。

(四) 色度：这与配造原料或着色料有关，若颜色深的，宜配深色料。

(五) 闪点：所谓闪点，即增塑剂加热后，产生一部分在增塑剂未达沸点前汽化和物就热成为气体，此气体如点火就会发出爆炸，不必。

炸声，并引起一系列火花，内点低时，则沸点低，内点高时，则沸点亦高。内点低时在成型加工时会挥发一部分，产品的硬度要比配方时估计为高。测验内点有开口式和闭口式二种。

(六) 酸度：增塑剂制造时，由于酯化后水洗不净，有游离酸存在，若此游离酸超过一定限度，会促使聚氯乙烯树脂分解，影响加工，最好小于0.2%（按总酸度测定方法）。

(七) 含酯量：是显示增塑剂真实含酯的百分数，或用皂化值来表示。

(八) 挥发物含量：所谓挥发物也和内点一样，一部分沸点低的杂质经过加热会化为气体，而且气化温度比内点还低。

(九) 灰分：凡有机物经高温多时灼烧，造碳和氧化物合成气体逸去，最后剩下的是金属氧化物，即所谓灰分。

(十) 热稳定性：有关增塑剂的热稳定性问题很多，例如加热后的增塑剂，它的挥发性大小，色泽转深或浅，酸值增加大小等，各种增塑剂都不同，各种产品也有不同。

(十一) 冻程：指酯化后粗质增塑剂，须在蒸馏田中蒸馏，待蒸出物比重、折光率已达到预定指标时，此段馏程分别收得，即作为增塑剂，所以冻程亦称馏程。

(十二) 粘度：由于分子运动是受温度升高而增加速度的，在不同温度下，同一增塑剂分子运动是不同的，也就是在同一温度下，不同增塑剂，它的分子运动也是不同的。

(十三) 体积电阻：当增塑剂含有杂质或酸值不同，则它们的体积电阻亦各异殊。

(十四) 碘值：是测验增塑剂内含有不饱和烃基的项目。

(十五) 其他如糊点、倾点及凝固点，都是增塑剂在不同温度时所显示的各种物性状态。

五、聚氯乙烯增塑剂的性能要求

上述是增塑剂的通性，也是一般酯类的性能，当它和树脂混和后，使树脂成为具有柔软性的物质，容易加工，制成成品，因此不是所有各种酯类都可作为增塑剂，能否用作增塑剂，或在它和树脂配合后，是否还具有下列各种性能来判定：

(一) 相容性

相容性严格地说，可分广义和狭义二种；狭义的相容性即树脂能吸收增塑剂的芳，经加工塑化后，这些增塑剂不再析出，通

常以100克树脂为标度,能吸收增塑剂的量为100毫升,而没有渗出现象,那末该增塑剂与树脂的相容性就优越。广义的相容性即各种增塑剂都有各自的溶解度指数,由于树脂的溶解度指数为9.5~9.7,所以凡增塑剂的溶解度指数若接近于树脂的溶解度时,则此增塑剂与树脂相容性就好。例如表I

表I 几种增塑剂的溶解度指数

增塑剂名称	溶解度指数
苯二甲酸二甲酯	10.5
苯二甲酸二乙酯	9.9
苯二甲酸二正丁酯	9.8
苯二甲酸二正己酯	9.1
苯二甲酸二辛酯	8.8

从上表看来,可见增塑剂的溶解度指数越和树脂接近,相容性就越优良,所以苯二甲酸二丁酯的相容性最优。

凡增塑剂挥发性低,不迁移,不渗出,此种增塑剂与树脂配合,则塑料制品使用寿命就长,反之增塑剂具有气体介质易于移动的渗出性,和固体介质易于移动的迁移性,这些性能都是缩短塑料制品使用寿命的。

(二) 柔软性

增塑剂与树脂的柔软性作用问题,已详于上节;因与树脂混合后,一部分被树脂所吸收,一部分则起溶化作用,由增塑剂的引入①使聚氮乙烯分子间作用力减弱。②使聚氮乙烯分子间距离拉长。③使聚氮乙烯玻璃化温度降低,增塑剂粘度越低,则玻璃化温度也越低。所以加入了增塑剂,一方面把硬质聚氮乙烯塑料变成软质聚氮乙烯塑料,增加了许多软质品种。另一方面也使成型加工容易,至于塑料柔软性程度,则与加入的增塑剂品种和数量有关,一般采用增塑效率值来表示它的柔软程度。(另述于后)。

(三) 保固性 (保固性好包括挥发性低,迁移性少,渗出性少)

其实要求增塑剂保固性能良好,不但相容性要求好,而且更要求保固时间长。所谓挥发性大,即增塑剂受热后,不皆长期留在树脂中,是要化气从表面吹逸出的。所谓迁移性大,它的速率随增塑剂与聚合物间作用力的加大而增大,也就是增塑剂浓度增加,因而迁移性亦增加。所以迁移目标是制品内扩散的增塑剂

接解面扩散。所谓渗出性大，即增塑剂对聚合物的相溶性，超过一定比例就向外渗出。

1. 挥发性：在一般工厂中测试增塑剂的挥发性，往往采用 100°C 加热6h时损耗若干为标准，其实聚氯乙烯塑料的成型加工温度大大超过 100°C ，因此这种测试结果并不真实反映实际成型加工时的加热损耗，所以若采用挥发性大的增塑剂，在配方时要估计到它的加热损耗，若以挥发性小的增塑剂向重另配入，结果会使制品柔软性下降。（即硬度增高）

2. 迁移性：增塑剂基本是酯类，颜料大多是染料或造漆原料，所以不溶于油的很少，有的染料不溶于油，而实际上或仍微溶于油。当二块塑料接触时，增塑剂由这块迁移到另一块，则这块塑料上的着色剂也迁移到另一块塑料上，大大影响制品质量和美观，因此对迁移问题，必须特别注意。

3. 渗出性：相溶性差的增塑剂与树脂配合后，由于没有起溶剂化作用，配比过厚时即向外渗出。

(四) 化学萃取性（或称耐油性）

凡增塑剂被其它介质抽出，起化学变化，这种都属于化学萃取性。增塑剂分子量高的，它的抗萃取性大，而且往往有的塑料制品，置于矿油或有机溶剂中，由于随着增塑剂被抽出的同时，尚有溶剂被吸收现象。所谓增塑剂能抗矿油萃取，即该增塑剂对矿油萃取性小，同时对树脂的溶剂化能力大而造成的。凡对树脂的溶剂化能力强的增塑剂，它的耐油性一定较好。

(五) 电绝缘性

无增塑剂聚氯乙烯塑料的电绝缘性为 1×10^{16} 欧姆/厘米，加入增塑剂，电绝缘性能即下降，所以聚氯乙烯塑料的电绝缘性很大程度上取决于增塑剂的品种、性质、和用量。高极性增塑剂电绝缘性较好，这是由于高极性原因使聚合物主链固定在极化的位置上，所以有较高的电绝缘性。增塑剂中氯化石蜡及磷酸酯类都具有较优良的电绝缘性。

(六) 耐寒性

欲使聚氯乙烯制品在低温下具有良好的柔软性，也就是使聚氯乙烯塑料玻璃化温度降低，属于这类增塑剂的一般有癸二酸酯、己二酸酯和壬二酸酯类，以及环氧增塑剂。

(七) 耐热性（指比常温较高的温度。）

由于聚氯乙烯树脂的耐热性不够理想，更因配入增塑剂后，

软聚氯乙烯塑料的耐热性更差，所以对增塑剂的耐热性应该注意。在目前认为耐热性比较优良些的增塑剂，为苯二甲酸辛酯(SOP)、苯二甲酸二异癸酯(DIDP)及苯二甲酸双十三酯酯(OTDP)等，上海地区所生产的苯二甲酸辛基十三酯等亦具有耐热性。

(八) 耐热耐光的稳定性(指机械加热)

环氧酯类增塑剂有耐热耐光稳定性，因具有阻碍聚氯乙烯树脂初步分解时所产生氯化氢并使其不扩大的能力，所以环氧酯类增塑剂除增塑作用外，还可用作耐热和耐光的稳定剂。

(九) 抵抗微生物

聚氯乙烯树脂是不受微生物侵蚀的，现在常有聚氯乙烯制品发霉情况，其关键就在于二元酸酯类增塑剂容易发霉，磷酸酯类及氯化石蜡是不会引起微生物生长的，苯酯酯类虽不如二元酸酯类容易发霉，但会生长黑霉菌。

(十) 阻燃性

聚氯乙烯塑料，若用于建筑材料，则须考虑增塑剂的阻燃或助燃能力，因增塑剂基本是酯类，唯磷酸酯类及氯化石蜡具有阻燃性，(个别磷酸酯类除外)

(十一) 毒性

增塑剂的毒性可分两个方面：①增塑剂有毒害、微毒，和无毒之分，有毒害的，当塑料成型加工或其他接触时，进入人体，引起中毒。磷酸酯类除磷酸二苯一辛酯外，其余都有一些毒，苯酯酯类毒性比磷酸酯类弱，但加热成型过程中，它的毒性反应影响微血管和中枢神经。目前公认为无毒增塑剂的，除磷酸二苯一辛酯外，尚有丁基苯二甲酸丁基乙二酯酯。②不同增塑剂对不同植物生长有毒害作用。由于聚氯乙烯塑料目前在农业上已获得广泛应用，如聚氯乙烯用作灌溉水管，薄膜育秧和蔬菜温床等，其中用苯二甲酸二异丁酯配成的农用薄膜，除对水稻秧苗有危害性外，最严重的是对蔬菜的危害；一般受害最严重的是十字花科(如白菜、菜花)、葫芦科(如黄瓜)，次之则为茄科(如西红柿)，较轻的为蓼科(如菠菜)，其他如苯二甲酸二甲酯，苯二甲酸二乙酯、马来酸二乙酯等对作物生长亦有影响。

(十二) 价格

若增塑剂成本大，那末配就的塑料价格一定高，反之若增塑剂价格便宜，则成本就低。

六、增塑剂分类及各类性能概述

由于增塑剂的种类繁多，对增塑剂的分类，有各种不同方法，最普遍的是以增塑剂的化学结构、与聚氯乙烯的混溶性能和工艺用途来区别，现先将一般常见分类方法概述于下：

(一) 以树脂与增塑剂的相溶性关系分类：

根据习惯，就把增塑剂分为主增塑剂和辅助增塑剂两大类，又叫做一次增塑剂和二次增塑剂。主增塑剂与树脂的相溶性良好，可以单独使用，辅助增塑剂与树脂相溶性差，一般不能单独使用，须与主增塑剂合用。

(二) 以增塑剂作用机理分类：

这是以增塑剂溶解性能来分类的，有溶剂型增塑剂和非溶剂型增塑剂的区别。

(三) 以增塑剂化学结构分类：

将增塑剂以它们的化学结构来分类，分为酯类化合物酯类、烃类化合物及聚合型、环氧型和混合型化合物。又将酯类分为苯酞酯类、磷酸酯类、脂肪酸酯类、二元醚酯类及氨基酯、羧基酯酯类等，有的门类繁多，品种却不常见，这种分类，不适合采用。

(四) 以应用性能分类：

将增塑剂分为耐寒性、耐热性、耐光耐变性、阻燃性、耐菌性、防潮性、和抗静电性分类。

(五) 以分子量大、小分类

以增塑剂分子量的大小进行分类，可分为低分子量(800~500)增塑剂和高分子量(1000以上者)增塑剂两种。

(六) 以增塑剂的化学结构和与聚氯乙烯树脂混溶性能，并综合加工工艺用途来分类；是目前最普遍分类方法。

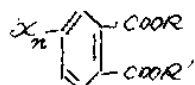
这个方法将增塑剂分成四大类：

1. 主增塑剂或称主要增塑剂

这类增塑剂可与聚氯乙烯树脂混溶之比为150:100，没有渗出现象，又可分为苯酞酯类和磷酸酯类，它们又各有特性：

(1) 苯酞酯类(或称苯二甲酸酯类)的特性

苯二甲酸酯(Phthalic Acid Ester简称PAE)(中文简称苯酞酯类)类增塑剂，具有如下之通式：



其中：X = -Cl - NO₂

$n = 0 \sim 4$ 整数

$R, R' = C_{1-13}$ 烷基、苄基、环己基、苄基、四氢呋喃基等。

苯酞酯类(PAE)是增塑剂中最重要的一类，应用广泛，品种繁多，产量最大，并逐年增加，根据日本报道，这类增塑剂年产量占总增塑剂产量91%以上。

苯酞酯类(PAE)具有比较全面的性能，一般皆可作主增塑剂使用。从其结构上看，正构醇的PAE与许多高聚物都有较好的相容性，挥发性小，而保塑性及低温柔韧性均较好，随着烷基链的增长，耐寒性也随之提高。

目前国内苯酞酯类增塑剂所有品种，还是以烷基为绝大多数，凡所含碳原子在 C_8 以下的则与聚氯乙烯的溶混性好；若碳原子在 C_{10} 以上，它的溶混性就差，加工时塑化也较难，但 C_4 以下的热损耗很大（成糊工艺此处不述），一般电绝缘性良好，吸水性较大，耐寒性平常。

在国外，近年来一些低挥发性产品在产量增长很快， C_8 以上的苯酞醇，即用癸酞等制成较便宜而且不易挥发的增塑剂使用。例如苯二甲酸二异癸酯，发展迅速。另外如 C_{13} 的苯二甲酸叔十三酯(DTOP)作为比苯二甲酸二癸酯(DDP)挥发性更小的增塑剂而出现了。这些增塑剂用于耐热电缆中。现将DOP, DDP, DTOP三者同一配方薄膜对比性能如下：

表II DOP, DDP, DTOP的PVC薄膜性能

			DOP	DDP	DTOP
机械强度	100 模量	公斤/厘米 ²	80	100	120
	抗张强度	公斤/厘米 ²	206	225	210
	30℃ 伸长率	%	319	325	290
热挥发性	30 分钟		0.56	0.157	0.078
	60 分钟		1.17	0.281	0.117
	90 分钟		1.67	0.388	0.172
	120 分钟		2.25	0.400	0.218
	150 分钟		3.78	0.702	0.277

还有采用上列各种高碳醇，例如将丁醇，正己醇等混合制成酯，不但价廉，而且塑化效率高。这种增塑剂，如苯二甲酸辛

苯甲酸酯, (ODP) 苯二甲酸丁基苯酯 (BDP), 及苯二甲酸丁基苯酯 (BDP) 和苯二甲酸丁基苯酯 (BDP) 等的混合酯, 它们和聚氯乙烯树脂的相容性好, 塑化时间短, 对填料的润湿性也好, 若使用于聚氯乙烯地板等, 可增加填料用量, 使制造成本降低, 在国外, 这些增塑剂中以苯二甲酸丁基苯酯的价格最合适。

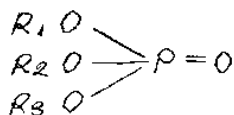
苯二甲酸丁基苯酯是苯二甲酸与脂肪族、芳族混合存在的小分子内混合酯, 所以它的耐挥发性和耐渗透性比之苯二甲酸二丁酯大有改善。如表 II

表 II 苯二甲酸丁酯, 丁基苯酯, 苯酯三种增塑剂内渗膜渗透率

增塑剂名称	结 构 式	渗透率 (毫克)
苯二甲酸丁酯		200
苯二甲酸丁基苯酯		90
苯二甲酸二苯酯		40

(2) 磷酸酯类的特性

磷酸酯类增塑剂, 具有如下之通式



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 为相同或不相同的烷基; 芳基或芳烷基混合存在。

在无机酸酯中, 只有磷酸酯能用做聚氯乙烯的增塑剂, 磷酸酯类增塑剂可分为脂肪族磷酸酯, 芳族磷酸酯和脂肪族混合磷酸酯等三种。

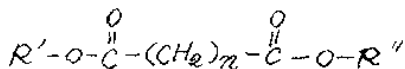
芳族磷酸酯类增塑剂耐热性较高, 在一般加温下不易挥发配成塑料具有阻燃性和耐菌性, 并且耐化学药品性和抗矿物性都很好, 渗透性也小, 但缺点是耐寒性差, 有毒 (个别除外) 及价贵。脂肪族磷酸酯类一般性能介于芳族磷酸酯和苯酯之间, 如耐寒性较好, 同时耐油、耐热和耐迁移性较差, 目前国外著名磷酸酯类增塑剂约有 20 余种, 还有聚双磷酸酯 (I) 则有良好的耐寒性、阻燃性、耐油性、耐迁移性, 但国内尚未推广应用。

②. 副增塑剂或称辅助增塑剂。

这类增塑剂又可分为二类：

(1) 耐寒性增塑剂（或称低分子型增塑剂）的特性：

这类增塑剂多是脂肪族二元酸酯类（脂肪族一元酸酯类对聚氯乙烯没有突出增塑作用，只可用作润滑剂。），其有如下的通式：



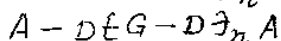
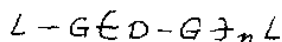
$R'R''=C_{1-10}$ 的烷基、芳基、环己基等等。

$n=6, 9, 10$ 等整数或 C_{4-6} C_{4-10} 等混合二元酸

这类增塑剂中，主要有己二酸、壬二酸、和癸二酸的酯类。典型化合物如癸二酸二辛酯，己二酸二辛酯等。它们耐寒性好，并有一定的润滑作用，但与聚氯乙烯树脂相容性差，较易迁移。由于它们具有优越耐寒性，一般配入树脂中以改进制品的低温性能。己二酸酯类制品的耐潮湿性能与癸二酸酯类相似，但价格便宜，因此发展较快；但挥发性大，耐水性差，电气性能亦不够理想，这些都不及癸二酸酯优良。

(2) 聚酯型增塑剂（或称高分子型增塑剂）的特性：

这类增塑剂分子量大，因此又叫“大分子型”增塑剂或叫聚合物型副增塑剂，其中绝大部分是聚合物。它的通式如下：



L = 一元醇 G = 二元醇 A = 一元醇 D = 二元醇

聚酯型增塑剂，一般分子量约为 2000~8000 左右，其分子是二元醇和二元酸等合成的聚酯化合物，可再分下列数类：

- ① 己二酸系聚酯型增塑剂
- ② 壬二酸系聚酯型增塑剂
- ③ 癸二酸系聚酯型增塑剂
- ④ 癸二酸系聚酯型增塑剂

这类增塑剂基本特性就是挥发性低，迁移性小，且能耐油、耐肥皂水、耐溶剂的抽出，是一种耐久性的增塑剂，但最大缺点是塑化效率差。

这类增塑剂在国内应用还不很广，在国外由于它们是耐久性增塑剂，所以近年来研究极为活跃，研究方向是降低粘度，改进塑化效率、降低成本，因此这类增塑剂发展很快，看来我国也就
• 3-10 •

要逐步推广应用。

由于各国生产聚酯型增塑剂目前都是采用商品名，一般都不公布它们的组成，兹将几种主要品种生产国名和厂名述下：

系 名	商品名	国 名	生 产 厂 名
癸二酸酯系	Paraplex G-25	美 国	Rohm & Hass
癸二酸酯系	Scadoplast RS150	荷 兰	Scado
己二酸酯系	Paraplex G-40	美 国	Rohm & Hass
己二酸酯系	Scadoplast RA380	荷 兰	Scado
己二酸酯系	Hexaplas PPA	英 国	I.C.I
己二酸酯系	Diolpate 195	英 国	R.W. Greeco
癸二酸酯系	Scadoplast WI	荷 兰	Scado
对苯二甲酸酯系	Paraplex G-50	美 国	Rohm & Hass

3. 充增塑剂 或增塑剂

这类增塑剂与聚氧乙烯树脂几乎不相容混，所以不宜单独使用，一般只可做辅助增塑剂，但在一定的品种和配方下，与主增塑剂并用时，则能起塑化作用。含氮型增塑剂应用较普遍，由于价格低廉，能降低塑料制品成本，而且易于取得，并且具有某种特殊性能，如阻燃性和优良电绝缘性；所以国内应用很广，国外亦广泛采用。

含氮型增塑剂有几种：如氮化石蜡、氮化石油脂及氮化脂肪醇酯。氮化石油脂的成分是石油脂和氮化石油脂及氮化脂肪醇酯。氮化石油脂的成分是石油脂和氮化石蜡各占一半，含氮量约25%，氮化石蜡含氮量55-70%，作为辅助增塑剂的含氮量为40-50%，在氮化石蜡中凡含氮量之比与聚氧乙烯树脂含氮量之比，二者数值越近，则与树脂相容性越好些。氮化脂肪醇酯如五氮硬脂酸丁酯等，目前国内还很少见。

4. 其他类型增塑剂

这类增塑剂最著名是环氧型增塑剂和石油脂，分述于下：

(1) 环氧型增塑剂的特性

环氧型增塑剂由于既可作增塑剂，又可作稳定剂，因此在聚氧乙烯树脂增塑剂中发展特快，目前环氧型增塑剂主要可分四系：

① 环氧甘油酯系：这类代表品种是环氧大豆油。它与树脂相容性差，仅能做辅助增塑剂，若配方中加入过氧，就使制品有“发汗”现象，但无毒性，挥发性低，迁移性小，耐晒耐热较好。

广泛用于农业薄膜和食品包装薄膜中。

①环氧脂肪族聚酯系：这类代表品种如环氧硬脂酸丁酯或环氧硬脂酸辛酯，已在国内广泛应用，作为耐磨增塑剂的代用品和透明软质剂月桂酸二丁基酯的代用品。

②环氧四氢苯二甲酸酯系：这类增塑剂是苯二甲酸酯和环氧两种结构，因而显出既在苯二甲酸酯系的比较全面性能，同时还具有环氧型增塑剂的优良性能；所以耐侯性、耐热性、与树脂相容性都很良好，其代表品为环氧四氢苯二甲酸二辛酯，不但具有增塑剂基本的全性能，而且无毒，又可防霉，并可作为增塑剂之用，惜价贵推广较难，我国目前尚未应用。

③其他环氧型增塑剂：由于各国对环氧发展很快，所以品种很多，主要是改进迁移性，具有良好耐光，耐热稳定性，如商品CLE-11，及CLE-22等。

④石蜡脂型增塑剂

石蜡脂型增塑剂盛产于德国，制造方法为将石蜡经高压加氢后可得饱和羟基，在紫外光下通过 SO_2 及 Cl_2 混合物，同时必须在控制温度 $23-25^{\circ}C$ 及紫外光 $3000A-4000A$ 条件下， SO_2 与 Cl_2 之比为 $1.14-1.17:1$ ，能得到比重 0.84 或 0.87 的产品，比重 $0.87-0.88$ 转化率为 50% 的，就是M-50了，可作为聚氯乙稀塑料的增塑剂。俗称“麦撒英尔”。国内先用 $C_{12}\sim C_{18}$ 的合成石蜡为原料，现改用天然蜡油($C_{12}\sim C_{18}$)，为液体石蜡的一种，经磺基酰化后再与苯酚(或用甲酚)酯化而成。

七、增塑剂分述

(一)主增塑剂—苯酞酯类(PAE)

1. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)分子号278

邻苯二甲酸二丁酯，在塑料加工中常简称二丁酯，在国内目前还是主要增塑剂之一，由于它的加热挥发(挥发性)大，所以有的国家已逐步采用其他增塑剂，1968年它在日本仍占增塑剂量的 27.7% ，但到了1972年已下降为 12.9% ，在美国苯二甲酸二丁酯仅占增塑剂总量 2% 以下；我国现在因其他增塑剂供应不足，还大量利用DBP。

优点：

(1)与聚氯乙稀树脂相容性非常好，使聚氯乙稀易于成为柔软性塑料。

(2) 配方中若与磷酸三甲酚酯 1:1 配合，则可互相改善缺点。

(3) 价格尚种便宜

(4) 采用邻苯二甲酸二丁酯时，因其相容性好，可以代入一部分氯化石蜡，使塑料成本更低廉。

缺点：

(1) 挥发度大，产品损耗较大，致使柔软剂聚氯乙稀塑料渐渐变硬，不能耐久

(2) 在水中溶解度大，会降低塑料使用寿命。

配方注意：

(1) 由于邻苯二甲酸二丁酯加热挥发度大，所以不适宜用于电珠材料及热帮制品。

(2) 在配制配方时，不宜单独使用，否则在加工成型时挥发甚速，不易操作。若在配方中加入磷酸三甲酚酯 1:1，可以互相改善性能。

与邻苯二甲酸二丁酯相似的有邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)，它的加热挥发和吸水性都比邻苯二甲酸二丁酯大，在配方中含有邻苯二甲酸二异丁酯的农膜，除对水田秧苗有危害作用外，最严重是对蔬菜的危害。蔬菜中以十字花科 (如白菜、菜花) 及葫芦科 (如黄瓜) 最敏感，一般在 3-7 天即可明显看出嫩叶的叶缘和叶脉间渐渐褪去绿色，变成黄色或白色，最后到全株死亡。邻苯二甲酸二异丁酯的性能和规格，与邻苯二甲酸二丁酯很相似，兹对比如下：

表 IV DBP 与 DIBP 规格对比

	DBP 上海出品 工业品一级	DIBP 上海出品	DIBP 天津出品	DIBP 进口 (荷兰) 5号
色泽 Pt-CO	25	50		
比重	1.044-1.045	1.046±0.008	1.045→1.050	
折光率			1.49→1.492	1.492→1.493
闪点 (开式)	160°C	>150°C	160°C	
沸程	—	—	300°C	340°C
酸值	0.1			0.102

2. 邻苯二甲酸二甲酯 (DOP)，分子量 390

目前采用的邻苯二甲酸二甲酯，实际是邻苯二甲酸二乙基己酯 (正辛酯另述于后) 它是目前各增塑剂中性能比较全面，使用高

称满忌的增塑剂。

优点：

- (1) 与树脂混溶性好，可以渗入无增塑剂。
- (2) 挥发性和吸水性低在100℃时每平方厘米面积，每小时耗去约0.0002克，约为邻苯二甲酸二丁酯的1/10。
- (3) 水抽出性和毒性均低微。
- (4) 电绝缘性能优良。
- (5) 在配方中，若单独使用，对质料基本上无称满忌。

缺点

耐寒性略为不足。

配方注意：

- (1) 配方中加入邻苯二甲酸二辛酯，则耐寒性更好。
- (2) 对电料料配方，若参入小份氯化石蜡，则电绝缘性比单独使用更好。

与邻苯二甲酸二辛酯(二己基己酯)相似尚有邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)，邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)，邻苯二甲酸二仲辛酯(DCP)，邻苯二甲酸二-9-醇(D7-9P或DAP)。兹略述于下：

邻苯二甲酸正辛酯(DNOP) 我们常用的邻苯二甲酸二辛酯，不是用直链结构的辛醇酯化的，实际上是邻苯二甲酸二乙基己酯。1962年美国和西德已开始用直链正烷醇类进行工业化生产，因而正辛酯正式问世，其商品名为610P及810P，性能优于按链醇所酯化的邻苯二甲酸二乙基己酯，兹把它们的比较如下：下列配方以树脂100份，各种不同增塑剂50份，测得它们的物理性能如表所示：

表五

不同增塑剂名称	610P	810P	DOP(二己基己酯)
100%定伸强力 kg/cm^2	98	105	109
抗张强度 kg/cm^2	205	197	197
总伸长	330	390	360
邵氏硬度A	58	58	59
人工老化(7天)失重%	4.6	1.8	11.2
抗张强度残存%	100	100	93
伸长率残存%	93	97	60
挥发损失	2.75	2.20	5.90
低温柔化性℃	-35	-37	-26
软化温度	-41	-42	-31

由直链正构辛醇的天然资源，来自椰子油经高压还原所得高级醇中再经蒸馏可得C₈为正辛醇外，也可由磺基磺基油中取得少量辛醇，总之天然资源极微，因此依理生产大量邻苯二甲酸二甲辛酯。

邻苯二甲酸二甲辛酯(DIOP)此增塑剂价格比DOP便宜，亦是主增塑剂之一。它的气味少，电绝缘性略胜于DOP，但在电绝缘配方中，还是广泛采用，对热和光的稳定性，毒性，低温柔软性，挥发性等都比DOP稍差一些。DIOP对增塑橡胶来说，是一种最有效的增塑剂。因为在室温下对聚氧乙烯树脂的溶胀力较DOP为差，用以做成的增塑橡胶具有较长的使用寿命。兹将DIOP与DOP配方对比如下：

表Ⅴ

配方及物性	DIOP	DOP
树脂	100	100
上述增塑剂	43	43
三盐基性硫酸铅	4	4
二盐基性亚磷酸铅	3	3
硬脂酸铅	15	15
沉淀硫酸钡	15	15
抗张强度 kg/cm ²	242	245
伸长率 %	280	309
热耗 %	8.63	3.56
吸水性 %	0.1	0.1
耐寒性℃	-40℃	-40℃
软化温度℃	186	191
体积比电阻	1.1×10^{11}	3.4×10^{11}

邻苯二甲酸 γ -9醇(DAP)增塑剂的价格亦便宜，性能和DOP相似，亦是主增塑剂之一，从它的挥发性，耐寒析出性和低温柔软性来看，都与DOP差不多，但电绝缘性及其他性能略差，加工时并有气味逸出。但与树脂相溶性并不逊于DOP，所以采用较多，而且它的原料可从石蜡氧化生成脂肪酸后的下脚制成 γ -9醇，再与苯酐酯化而得，对制造增塑橡胶很适宜。倘所用原料(石蜡氧化下脚)质劣不纯，则制成的DAP的性能颇有影响。

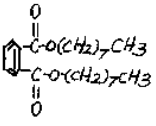
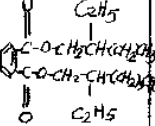
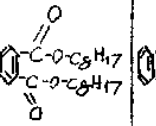
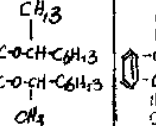
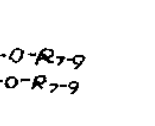
邻苯二甲酸二仲辛酯(DCP)增塑剂是DOP的同系物，与

DOP有许多相似之处。它的耐低温及耐热和光的稳定性亦与DOP相似，且毒性很低，因此亦可以替DOP做主增塑剂之用。但制成品较硬，耐油性及耐汽油抽出性和塑化性比DOP略差。在增塑橡胶中，初配入时粘度小些，在贮存期间增加的粘度亦小。

现将国产邻苯二甲酸二仲辛酯与DOP配方对比性能列表如下：

配方及物性	邻苯二甲酸二仲辛酯 国产（上海生产）	邻苯二甲酸二辛酯 进口（意大利）
树脂	100	100
上述增塑剂	48	43
三盐基性硫酸铅	4	4
二盐基性亚磷酸铅	3	3
硬脂酸铅	1.5	1.5
抗张强度 kg/cm^2	242	245
伸长率 %	280	309
加热损耗 %	3.63	3.56
吸水性 %	0.1	0.1
耐寒性 $^{\circ}\text{C}$	-40	-40
软化温度 $^{\circ}\text{C}$	186	191
体积电阻阻	1.1×10^{11}	8.4×10^{11}

现将类似邻苯二甲酸二辛酯（=乙基己酯）的四种增塑剂规格列下，予以对比：

中类名	邻苯二甲酸二正辛酯	邻苯二甲酸二乙基己酯	邻苯二甲酸二异辛酯	邻苯二甲酸二仲辛酯	邻苯二甲酸7-9酯
英文名	Di-n-octyl Phthalate	Di-2-ethylhexyl Phthalate	Di-iso-octyl Phthalate	Di-capryl Phthalate	Di-Alphinyne Phthalate
结构式					
缩写名	DNOP	DOP或DEHP	DIOP	DOP	DAP或D-9P
比重	0.985~0.987	0.982~0.988	0.9870	0.986	0.97~1.0
折光	25 $^{\circ}\text{C}$ 1.482	25 $^{\circ}\text{C}$ 1.484~1.485		25 $^{\circ}\text{C}$ 1.480	
粘度 $\text{cP}/25^{\circ}\text{C}$	0.01%	0.1%	0.01%	0.3%	0.2%