

Zhi Wu Tu Ceng  
织 物 涂 层

罗瑞林 编著

5  
3

中国纺织出版社

# 织 物 涂 屨

罗瑞林 编著

中国纺织出版社

(京)新登字037号

### 内 容 提 要

本书作者系原纺织工业部纺织科学研究院涂层中心高级工程师。全书共分八章：概论部分介绍织物涂层的基本概念和发展状况；第一章介绍涂层剂及其添加剂的制备与应用；第二章介绍涂层设备；第三章到第七章介绍直接涂层、转移涂层、凝固涂层、层压产品及各种特种涂层产品的生产工艺；第八章介绍各种涂层织物的测试方法。内容反映国内外涂层技术的最新成果，在有关章节列举若干配方实例，实用性强，适合有关生产和科研单位的技术人员使用，也可供纺织、化工院校师生参考。

责任编辑：鲍 靖

织 物 涂 层

罗瑞林 编著

\*

中国纺织出版社出版发行

(北京东直门南大街4号)

电话：4662932 邮编：100027

北京密云华都印刷厂印刷

各地新华书店经售

\*

787×1092毫米 1/16 印张：10<sup>3</sup>/<sub>16</sub>。插页：3 字数：271千字

1994年5月 第一版第一次印刷

印数：1—1,500 定价：15.00元

ISBN 7-5064-1004-4/TS·0924

概论.....	( 1 )
<b>第一章 涂层剂及其添加剂</b> .....	( 4 )
第一节 聚氯乙烯涂层剂.....	( 4 )
第二节 聚氨酯涂层剂.....	( 19 )
第三节 聚丙烯酸酯涂层剂.....	( 37 )
第四节 其它涂层剂.....	( 44 )
<b>第二章 涂层机械</b> .....	( 47 )
第一节 配制涂层剂的机械.....	( 47 )
第二节 涂头.....	( 51 )
第三节 叠层机.....	( 55 )
第四节 压延机.....	( 56 )
第五节 辅助机械.....	( 58 )
第六节 后处理设备.....	( 60 )
<b>第三章 直接涂层</b> .....	( 64 )
第一节 直接涂层联合机.....	( 64 )
第二节 服装面料.....	( 65 )
第三节 装饰织物.....	( 70 )
第四节 产业用织物.....	( 77 )
第五节 透湿涂层织物.....	( 83 )
<b>第四章 转移涂层</b> .....	( 87 )
第一节 转移涂层联合机.....	( 88 )
第二节 离型纸.....	( 88 )
第三节 聚氯乙烯人造革.....	( 90 )
第四节 聚氨酯人造革.....	( 92 )
第五节 其它人造革.....	( 101 )
第六节 剖皮的表面涂层.....	( 102 )
<b>第五章 凝固涂层</b> .....	( 105 )
第一节 凝固涂层联合机.....	( 105 )
第二节 底布.....	( 106 )
第三节 涂层剂.....	( 108 )
第四节 产品和工艺.....	( 111 )
第五节 凝固和成孔的机理.....	( 116 )
<b>第六章 层压</b> .....	( 119 )
第一节 层压工艺.....	( 119 )

第二节 层压产品.....	(128)
<b>第七章 金属化织物、回归反射织物和无溶剂涂层剂.....</b>	<b>(132)</b>
第一节 金属化织物.....	(132)
第二节 回归反射织物.....	(136)
第三节 无溶剂涂层剂.....	(141)
<b>第八章 涂层织物测定方法.....</b>	<b>(147)</b>
一、抗渗水性试验方法.....	(147)
二、表面抗湿性测定.....	(148)
三、透湿量测定方法.....	(148)
四、织物防钻绒性试验方法.....	(150)
五、抗粘连性测定方法.....	(151)
六、压缩弹性测定方法.....	(152)
七、耐非水液体性测试方法.....	(153)
八、耐磨性能测定方法.....	(153)
九、耐沾污性测定方法.....	(154)
十、拒油性能测定方法.....	(154)
十一、耐低温试验方法.....	(155)
十二、热空气加速老化试验方法.....	(156)
十三、遮光性能试验方法.....	(157)
十四、粘附强度测定方法.....	(158)
十五、厚度试验方法.....	(159)
十六、涂层厚度试验方法.....	(159)
<b>主要参考书目.....</b>	<b>(162)</b>
<b>附录.....</b>	<b>(163)</b>
一、LMV多功能涂层联合机简介.....	(163)
二、部分涂层剂、溶剂简介.....	(163)
三、部分织物涂层生产厂简介.....	(164)

# 概 论

织物涂层,是在织物(或非织造布)上覆盖一层高分子物或其它材料,形成织物和高分子物的复合物。这种复合物不仅具有织物原有的功能,更增加了覆盖层的功能。由于可供选择的高分子物品种很多,再加上涂层工艺的变化,涂层产品的品种多若繁星。织物涂层技术给纺织行业制造功能型织物提供了更多的可能性,大大拓宽了纺织品的用途。

目前,人们习惯于把织物涂层技术纳入纺织品染整技术中,实际上它和一般的纺织品整理有较大的差异。纺织品整理后,纺织品本身依然是产品的主体,承担主要的职能,外貌的变化也不大。以最常见的树脂整理为例,整理剂——氨基树脂渗入到织物组织、纱线甚至纤维内部,提高了织物防缩防皱、尺寸稳定性,但织物外貌没有变化,保暖、耐穿的功能仍是由织物来承担。织物涂层加工后,高分子物一般不进入织物组织内部,而在表面形成连续的膜,单独承担某种功能。有的涂层织物中,织物只起支撑作用,对功能的贡献已退居次要地位,这样的产品,与其说是整理后的纺织品,不如说是一种复合材料。

织物涂层工艺,一般分成直接涂层、转移涂层、凝固涂层、层压(叠层)等几种。涂层工艺,不限于“涂抹”一种方法,它包括浸没、喷涂等。广义来说,凡是在织物上复合了较薄的膜,都可以称为涂层织物,膜片和织物叠合而成的层压织物,也属涂层织物。近年来出现的金属化织物,是用各种方法在织物上涂一层金属,也可归入涂层织物。

在我国,很早就开发、应用织物涂层技术,那是从髹漆开始的。在陕西省长安县的西周墓葬中,出土了编织物上涂棕黑色漆的残片;汉代以后,织物单面涂漆的技术达到了较好的水平,当时用刮涂和髹漆相结合的方法,将织物加工成漆布,作为车辆遮雨、蔽日的帐篷材料,这已见于史书记载<sup>①</sup>。1974年湖南省长沙市郊马王堆三号汉墓出土一顶完整的“漆编纱冠”,是在纱罗类织物上涂漆而成,这顶黑漆纱帽埋在地下二千多年,还保持着乌黑的外观,硬挺而有弹性,是件工艺设计非常优秀的织物涂层产品。

与此同时,我国劳动人民将干性植物油涂在布匹上制成油布,它耐水又不会腐烂,制成“油幢”、“油幌”作为车辇蔽雨的篷布,以及雨衣、雨伞等。直到本世纪中叶,油布仍是我国人民主要的防雨材料。

香云纱是另一种优秀的传统涂层织物。我国南方各省生长一种名为薯莨的多年生缠绕藤本植物,它在地下长有块茎,内含胶质和单宁,在晋代就有把薯莨块茎的液汁凝胶涂在丝绸上的工艺。近代,在广东省顺德、南海一带,使用薯莨的液汁反复涂在练熟的丝绸上,在表面凝聚成黄棕色的胶状物的薄膜,再涂上含有铁盐的泥土,制成乌黑光亮、细滑挺爽的香云纱。这种织物透风离体,易洗易干,挺括免烫,适于作夏服,风靡海内外。

在国外,最早发现涂层织物是在15世纪末,哥伦布一行人到达美洲大陆,看见当地印第

<sup>①</sup> 陈维稷主编,中国纺织科学技术史(古代部分),科学出版社,1984年,第284~285页。

安人用橡胶树流出的浆液涂在布上。1735年，巴黎科学院组织了一个以康达明为首的赤道科学探险队，将美洲居民所制的橡胶涂层防雨布介绍到欧洲，欧洲的防雨布制造自此开始。

18世纪末、19世纪初叶，英国陆续出现一些专利，宣布发明了用橡胶胶乳制造防雨布和人造革的方法，这时的制品，遇冷变硬，遇热发粘，直到1839年戈德伊发明用硫磺硫化橡胶的方法后，橡胶性能大有改善，不仅不再发粘，强力、弹性也大大增加，除制防雨布外，还用来制造航海用的储物袋、软水管、传送带、充气袋等<sup>①</sup>，构成现代涂层织物的工业基础。

19世纪后半叶，锡兰、马来亚的橡胶树种植业兴起，橡胶涂层织物产量也节节上升，直到第二次世界大战前夕。其间也出现了硝酸纤维素(19世纪60年代)和一些合成橡胶(20世纪30年代)的涂层剂，但其重要性都比不上天然橡胶。1942年日本占领马来亚后，欧美各国橡胶供应紧张，而军事上需要大量防雨篷布，于是聚氯乙烯防水布相应发展起来。在以后很长一段时期，塑化的聚氯乙烯被认为是最佳的涂层剂。在50年代初，聚氯乙烯涂层产品在手感和悬垂性上更接近天然皮革，成为天然皮革的代用品。

在本世纪60年代末、70年代初，聚氨酯涂层织物在全世界范围内获得巨大的成功，尤其在制鞋、服装方面，显示出它比聚氯乙烯人造革有更多的优良性能，不过聚氨酯树脂的价格较高，限制了它的使用范围。聚氯乙烯涂层织物能胜任一般用途，只是很少做服装，而聚氨酯涂层织物则集中在制鞋、提包和服装三项用途上，不用于汽车和箱包。

近年来，经常见到远东地区合成革工业获得迅速发展的报导。欧洲合成革工业有较大的基础，在设备、涂层剂和离型纸的供应上是首屈一指的，产量逐年上升，但上升的速度远比不上远东地区(见下表)。远东地区合成革生产的特点是聚氨酯产品多于聚氯乙烯。尤其是我国台湾地区，1982年的产量已达韩国和日本的总和，绝大部分用作制鞋(一半以上)、提包和外衣等制成品出口，本地消费只占5%左右。制鞋业是台湾第三大出口产业，在中小企业中举足轻重，尤其是80年代中期，台湾鞋业的兴旺、享誉全球，带动合成革生产节节上升。台湾的聚氨酯合成革产量与远东其它地区(如韩国、香港)比较，是相对稳定的。远东地区合成革生产的高增长率和高出口率，证明这类产品有相当大的需求；这些地区发达的外贸事业和大规模的深加工也是合成革工业发展的重要前提；这些地区的厂商为了加强产品的竞争能力，把凝固涂层作为发展的重点，在凝固涂层织物上再作转移涂层，既有天然皮革的外观，又有天然皮革的透湿功能，是理想的鞋面材料；此外，合成革厂和制造涂层剂的化工厂紧密结合，对开发功能性产品，降低成本，增加竞争能力都有好处。

聚氨酯合成革的年产量

(Mm<sup>2</sup>)

	1978	1979	1980	1981	1982
欧洲	114.0	84.0	96.0	120.0	144.0
东南亚	1.2	21.6	18.0	14.4	9.6
韩国	36.0	42.0	36.0	36.0	42.0
台湾地区	30.0	39.6	48.0	60.0	84.0
日本	32.4	33.6	38.4	40.8	42.0

① 李增贵，天然胶乳工艺，化学工业出版社，1957年，第13页。



综上所述，织物涂层技术和生产的发展是受下列因素影响的：

(1) 科学技术的进步，主要是高分子化学学科的发展，提供了多种系统的涂层剂、多种合成纤维、多种纺织品(包括非织造布)以及多种涂层技术的开发，使涂层织物品种千变万化，用途大大拓宽。

(2) 生活水平的提高，对室内(包括交通工具内部)装饰织物、旅游服装用品的需求量与日俱增，促使涂层织物的产量上升；对皮革制品的爱好，促使人造革工业的发展。

(3) 农业、工程、交通事业的发展，特别是军需品的消耗逐年上升，要求大量功能性的涂层织物。

(4) 涂层织物有较大的附加价值，生产获利高于一般纺织品的加工。

我国大陆生产的涂层织物主要是聚氯乙烯人造革(压延法、转移涂层法、直接涂层法)，据有关方面估计年产量约二亿平方米，主要用途是制作箱包、鞋、雨衣和地板革等；聚氨酯涂层织物限于转移涂层法制人造革，数量不多，用于制服装、鞋；聚丙烯酸酯涂层则采用直接涂层法，用于制服装和室内装饰品如窗帘、家具布等，产量比较小，而且不稳定。最近几年，由于台币升值、劳工短缺、工资上涨，使台湾鞋商海外订单大量流失，厂商便涌向人力资源丰富、劳务费低的大陆——主要是闽粤两省。据1993年的报导，在鼎盛时期，台湾鞋商有一千四百多家，锐减至今，只剩二百多家，一千多家鞋商连根拔起，奔向大陆。广东、福建地区制鞋业发展很快，制成鞋年产数亿双，也有大量出口，这就带动了当地人造革工业的发展，新建、扩建了一批工厂，有些厂的设备满负荷运转。这是改革开放带来的繁荣，也表明涂层织物的市场容量是很大的，只要在产品的质量、功能上下功夫，花色品种赶上潮流，就能够在开拓国内市场的同时，跻身国际市场，为实现四个现代化作出贡献。

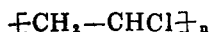


# 第一章 涂层剂及其添加剂

## 第一节 聚氯乙烯涂层剂

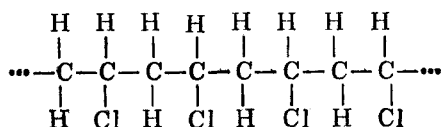
聚氯乙烯(PVC)，是一种通用塑料，60年代以前，它是塑料中产量最大的品种，目前次于聚烯烃位居第二。聚氯乙烯自本世纪40年代开始，发展很快，主要原因是价格低廉，用途广泛；其次是聚氯乙烯原料容易获得，氯气是制碱工业的副产品，要增加烧碱产量，必须拓宽氯的用途，聚氯乙烯的生产也是制碱工业物料平衡的杠杆；石油化工的发展，为聚氯乙烯工业提供大量乙烯，也促使聚氯乙烯产量增加。

聚氯乙烯是氯乙烯的均聚物，分子式可简写为：

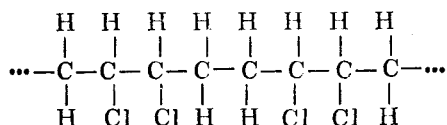


氯乙烯分子有两种结合方式：

头尾结合



和头头尾尾结合

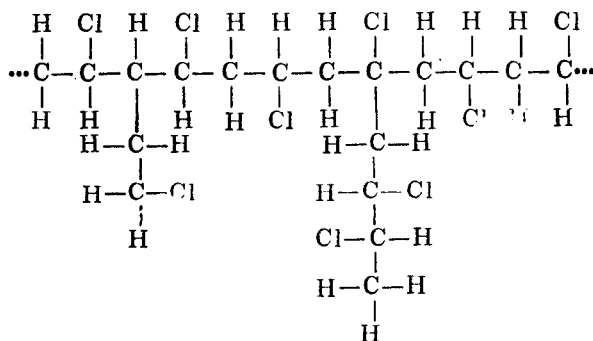


聚氯乙烯中氯乙烯的结合主要是头尾结合，这意味着氯原子沿着分子链排列，彼此距离相等。

如果氯原子都排列在分子链的同一侧，称为等规立构型；如果是一侧到另一侧交替排列，称为间规立构型；杂乱无章地排列，称为无规立构型。

聚氯乙烯分子大部分是无规立构型，也有短短の間规立构型。

在分子链上还有少量支链，这是由于支化反应造成的。支链的长度不同，端基也可能不同。例如：



聚氯乙烯属无定形聚合物，但有少量(约5%~10%)的微晶，这些微晶体是薄片晶，长度约为6~7个单体单元。聚氯乙烯中的少量微晶与它的性能有重要关系。聚氯乙烯能大量吸收增塑剂而仍然保持一定的强度，就是因为这些微晶把分子链结合在一起，起网络上结点的作用，当网络受外力的牵扯时，网线不致相对滑动；聚氯乙烯塑料有很好的蠕变回复性，也是由于微晶存在的缘故。

氯乙烯聚合的方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合等几种，其中悬浮聚合过程简易，便于规模化生产，产品适合多种用途，是聚氯乙烯主要生产工艺，它的产量约占总产量的80%。乳液聚合法的过程及后处理比较复杂，成本较高，它的产品——糊树脂特别适用于涂层加工。我国聚氯乙烯生产主要采用悬浮法，1987年，它的产量占总产量的97%，乳液聚合法生产的糊树脂占3%。悬浮法产品与乳液法产品的主要区别见表1-1。

表1-1 悬浮聚合和乳液聚合产品的区别

	悬 浮 聚 合	乳 液 聚 合
树脂粒径	20~200 $\mu$ m	0.2~2 $\mu$ m
表现密度	0.45~0.60	0.25~0.40
立方充填空隙	大	小
成本	低	高
常温下加入增塑剂	不能形成糊状物	能形成糊状物因而易于加工
吸水率	低	高
杂质含量	较少	较多

悬浮聚合的聚氯乙烯介电性能好，机械强度高，耐光、耐热性能都较优良，但加工方法比较复杂，一般使用挤出、模压、压延等方法成型加工。乳液聚合的糊树脂则采取浸渍、涂刮法生产人造革等涂层织物。

表1-2是悬浮聚合聚氯乙烯树脂的品种、型号、级别和质量标准(摘自国家标准GB—5761—86)。原表有7个型号，是按粘数大小排列的，1号粘数最高，分子量最大，7号粘数最低，分子量最小。一般软制品要求分子量大的些，因此制人造革选用PVC SG1~SG4，其中SG3,SG4较为普遍。表1-2中只列出SG1~SG4的用途和质量标准。在某些配方中，聚氯乙烯的规格以平均分子量来表示，GB—5671—86中附有粘数和平均聚合度的对照表。表1-3是乳液聚合聚氯乙烯的型号和技术指标(摘自HG 2—883—76)，型号同样以粘度大小排列。产品型号表示方法为RH-X-Y，其中R表示乳液聚合，H表示糊树脂，X表示稀溶液绝对粘度的型号，Y表示糊粘度的型号，例如制人造革常用的品种RH-1I表示稀溶液绝对粘度为2.01~2.40mPa·s，糊粘度 $\leq$ 3000mPa·s的乳液聚合糊树脂。

用聚氯乙烯树脂制人造革，要添加多种助剂，其中有一些对聚氯乙烯产品的加工和质量至关重要，是不可缺少的，因此有必要逐一地给予阐述。

### 一、稳定剂

聚氯乙烯在自然环境中稳定性很低，之所以能大规模地应用于生产和生活，主要是因为成功地开发了稳定剂。



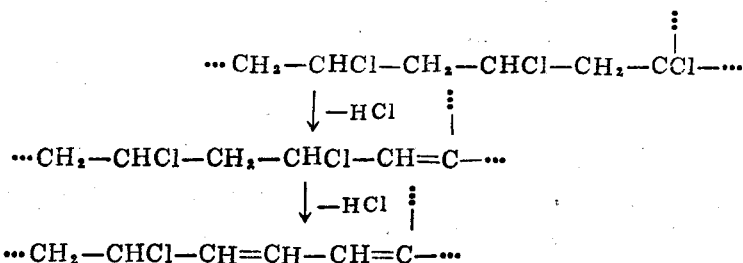
表1-3 乳液聚合聚氯乙烯树脂

指标名称	技术指标					
	I		II		III	
	一级	二级	一级	二级	一级	二级
糊粘度 (mPa·s <sup>①</sup> ) (PVC: DOP <sup>②</sup> = 1:1, 25°C搁置24h测定)	≤3000		3000~7000		7000~10000	
过筛率 (%) (160目, 孔径0.038mm)	99.0	97.0	99.0	97.0	99.0	97.0
水份 (%) ≤	0.40	0.50	0.40	0.50	0.40	0.50
绝对粘度 (mPa·s) (1% 1,2-二氯乙烯溶液, 20°C测定)	1型	2.01~2.40	2型	1.81~2.00	3型	1.60~1.80

① 根据国际单位制, (动力) 粘度单位为帕秒, 毫帕秒 (mPa·s) 相当于厘泊(cP)。

② PVC即聚氯乙烯, DOP即苯二甲酸-2-乙基己酯

聚氯乙烯的降解, 是光、热的引发或化学药剂的影响。降解的过程是由于分子链上某一点脱掉一个氯化氢分子而开始的, 这一部位之所以发生脱氯化氢的反应, 是因为它的邻位有叔氯或烯丙基氯(-CHCl-CH=CH-)这类活化基团。这两种活化基团是在聚合过程中由支化反应生成的。活化基团叔氯引起聚氯乙烯脱氯化氢反应的过程如下:

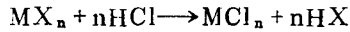


从上列反应式可以看出, 叔氯引发相邻氯乙烯的脱氯化氢反应, 生成一个烯丙基氯结构, 即又构成一个活化基团, 它又会引发相邻氯乙烯脱去一个氯化氢分子。这样一个接着一个传递着脱氯化氢反应。这种反应称为拉链式反应, 进行得十分迅速, 原来的聚氯乙烯分子链很快变成多烯链段。由于形成共轭双键, 使聚氯乙烯的颜色逐渐加深, 由无色透明, 变黄, 变红, 变成棕褐色。多烯链段的化学稳定性很低, 会发生氧化而使分子降解。在某些条件下, 释放的氯化氢又会催化脱氯化氢的反应。

因此, 要求聚氯乙烯结构和性能相对稳定, 必须避免降解的发生, 或者尽量减慢降解过程。上述机理说明, 降解的原因存在于聚合中, 降解反应在聚合时已经开始。因此最有效的措施是防止活性基团的生成, 例如, 严格控制聚合原料和助剂(如悬浮助剂、乳化剂、引发剂)的纯度; 采用纯净的聚合工艺; 减少助剂的添加量, 或在聚合后再把这些助剂除去; 或者加入少量的第二单体(变氯乙烯均聚为共聚), 让它镶嵌在分子链上, 阻断拉链式反应的进行等等。这些统称为预防性稳定技术。

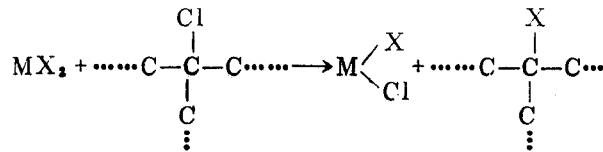
对于涂层工作者来说，面对已经开始降解的聚氯乙烯树脂，为阻止或减慢降解反应的进程，防止涂层织物在使用过程中性能劣化而采取的措施，称为终止降解性的稳定技术。这些技术的主要内容是在涂层加工的配方中，添加各种稳定剂。由于涂层加工时添加助剂的品种很多，稳定剂不仅要考虑聚氯乙烯树脂，还要考虑到和各种助剂的配伍问题。涂层织物的最终用途不同，也要求用不同的稳定剂。因此，各种配方应用的稳定剂品种常有较大差异，这往往由各个涂层加工厂根据自身的经验或试验结果作出选择。

聚氯乙烯稳定剂大多数是一种或多种弱有机酸(或无机酸)的金属盐，它们与氯化氢反应，并转化成相应的金属氯化物：

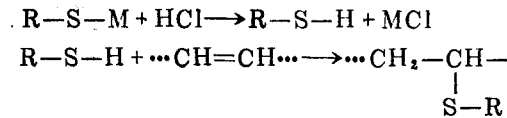


式中M代表金属原子；X代表酸根。

它们还能取代不稳定的氯原子，例如叔氯上的氯原子，以热性能较为稳定的基团置换容易引起降解的氯原子，就能阻挠拉链式的脱氯化氢反应：



在一定情况下，金属硫醇盐比金属羧酸盐有更好的稳定作用，那是因为它既能吸收氯化氢，又能与不饱和双键起加成反应：



目前，我国生产的稳定剂主要有铅盐类、金属皂类和有机锡类三个系统，其中铅盐类是最早的聚氯乙烯稳定剂，使用十分广泛，后来逐渐被一些无铅稳定剂替代。铅盐稳定剂品种很多，通常是单独使用，常用的品种有碱式碳酸铅 $[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2]$ ，又名铅白]、三碱式硫酸铅 $[3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O]$ 、二碱式亚磷酸铅 $[2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 1/2H_2O]$ 等，这些化合物接受氯化氢后，生成的氯化铅是惰性的，不可溶，不电离，不导电，因而大量应用于绝缘材料中。

金属皂类，是指碱土金属(钡、钙)和重金属(锌、镉、铅)的硬脂酸盐。硬脂酸是润滑剂，因此金属皂类稳定剂兼有润滑的功效，而且可改善硬脂酸的挥发性和渗出性。我国生产耐老化农用薄膜的配方中，广泛使用金属皂类稳定剂。

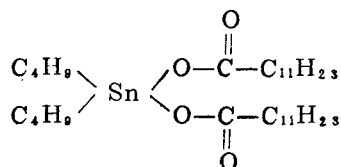
有机锡类稳定剂一般结构是



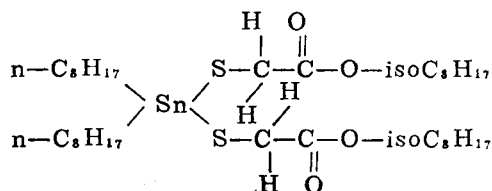
式中R是烷基，如甲基、丁基、辛基；Y是脂肪酸，或硫醇，或酯，例如月桂酸、马来酸、月桂酸硫醇、β-硫代丙酸等；m是小于4的正整数。

我国生产的有机锡稳定剂，主要有：

二月桂酸二丁基锡(京锡-102)



S, S'-二巯基乙酸异辛酯二正辛基锡(京锡-8831)



有机锡稳定剂的稳定作用是中和聚氯乙烯释放出的氯化氢，或以它的配位基取代聚氯乙烯分子链上不稳定的氯原子。

有机锡稳定剂本身及分解产物——锡的氯化物能全溶于聚氯乙烯和增塑剂中，因此用有机锡稳定剂的聚氯乙烯制品，它们的透明度超过了其它金属盐稳定剂，长期暴露在温度较高的环境中也不会出现变白、混浊的趋向。有机锡和聚氯乙烯相容性很好，一般不会沉析在金属表面，因此可简化涂层机的清洁工作。它不会增加聚氯乙烯增塑糊的粘度，也不需要辅助稳定剂。它有时用于人造革的皮层配方中，因为它能持久地保留皮层色泽的鲜艳度。

有机锡稳定剂价格较高，因而限制了它的用途。

近年来，国内外厂商大力开发复合稳定剂。几种配比恰当的金属盐混合物，稳定效果比单一的金属盐好得多，因而就产生了复合稳定剂。这类稳定剂有三种，一种是以金属皂类或盐类为基础的液体复合物，一种是以金属皂类或盐类为基础的固体复合物，另一种是以有机锡为主体的液体复合物。目前我国已小批量生产钙-锌复合稳定剂，钡-镉(液体)稳定剂，钡-锌(液体)稳定剂。复合稳定剂与铅盐稳定剂、金属皂类稳定剂不同，它不是组份固定的药剂，而是制造厂预先复配好的商品，其中除一种或几种金属皂(盐)以外，还含有抗氧剂(阻止不饱和双键因氧化而断裂)、螯合剂(通常是亚磷酸三元酯，能起到控制色泽，改善透明度的作用)和环氧化合物(如环氧化大豆油，也能吸收氯化氢)等等辅助稳定剂。复合稳定剂的配方是受专利保护的，稳定剂的用户只能从它的名称，例如“固体钡-镉”、“液体有机锡”，而推知它的大概组成。

在复合稳定剂中，用量最大的有钡-镉、钡-镉-锌体系，但由于镉及镉盐的毒性，工业上要求以锌代替镉，在这方面取得成功的有钡-锌、镉-锌、钙-锌和类似的体系，这些体系对涂层工作者是很重要的，在压延法、涂层法制造聚氯乙烯地板革、家具面料、服装面料的配方中，使用这些体系得到了满意的结果。因为在这些产品的加工工艺中，用的是纯氯乙烯的增塑均聚物，含中等或较多的填料——通常是碳酸钙这类碱性填料，如果用钡-镉稳定剂在敞开的系统中热加工，会沉析在滚筒的表面。用锌盐代替钡盐，或以钾盐部分或全部取代碱土金属盐，这种弊病会减轻或完全消除。锌盐稳定剂相对地无毒，因而适宜于敞开系统的加工，适宜于制作接近皮肤的聚氯乙烯产品，即使锌盐体系的稳定效果不如镉盐稳定剂，仍应优先选用。用偶氮二甲酰胺作为聚氯乙烯的发泡剂时，锌盐稳定剂能降低它的分解温度，这也是

利的方面。

上述的稳定剂属于热稳定剂。光和热使聚氯乙烯退化的作用是相互关联的，因此它们也能延缓光所引起的退化过程。而真正的光稳定剂能吸收紫外线，转而释放出无害的、波长较大的光能或热能，从而使聚氯乙烯延缓或免除退化。工业上用的紫外线吸收剂有二苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、苯基丙烯酸酯类等，其中有些可作为聚氯乙烯的紫外线吸收剂，这些光稳定剂主要用于制透明的或半透明的薄膜。有色的薄膜，其中的颜料(包括炭黑)也会吸收紫外线，所以添加光稳定剂的意义就下降了。

人造革涂料的配方中，热稳定剂的用量根据稳定剂的品种和产品的最终用途而定，一般在2%~5%之间。

## 二、增塑剂

增塑剂是一种溶剂，加入聚氯乙烯树脂中，可增加它的可塑性、柔韧性和膨胀性，能降低它的熔融温度、熔融体粘度、玻璃化转变温度和弹性模量。增塑剂使聚氯乙烯的成型加工性能大大改善，对成品的力学性能影响很大，因此是软聚氯乙烯产品最重要的一种助剂。

增塑剂一般是分子量较大的有机物，最常用的是羧酸酯和磷酸酯。增塑剂的增塑作用有两种解释，一种是润滑作用，因为聚氯乙烯分子链上有大量的氯原子，极性较大，使分子链互相吸引，产生了连接力，阻碍了分子链之间的相对移动。增塑剂分子能进入聚氯乙烯分子链之间，使分子链之间的距离加大，连接力下降，分子链之间相对运动变得容易些，便于塑化加工。增塑剂分子必须具有一定极性，才能进入分子链之间，使原来聚氯乙烯分子链之间的连接，变成聚氯乙烯-增塑剂-聚氯乙烯的连接体系，结果是使聚氯乙烯制品的柔韧性增加，冲击强度增加，断裂伸长增加，而抗拉强度下降。

另一种解释出自凝胶理论。聚氯乙烯树脂内部是网络结构，分子链是由一些结合力大小不一的结点连接起来的。如果结点很多，很靠近，树脂的刚性就很大；结点少而距离远，柔韧性就增加。聚氯乙烯树脂加入增塑剂后，增塑剂分子吸附在聚氯乙烯分子链上，使分子链溶剂化，某些结点断开，使结点数减少、结点之间的距离增加，从而增加柔韧性和弹性。

这两种解释并不相互排斥，可能都真实地说明增塑剂使聚氯乙烯树脂变得易于加工的原因。增塑剂的加入量很少时，聚氯乙烯树脂的力学性能变化不大，这时润滑作用是主要的；当用量很大时，结合点断开的可能性就增加了。增塑的过程可能是分步进行的。最初，增塑剂分子进入树脂的孔隙，被吸附在表面上，这种吸附是迅速的，不可逆的；然后，增塑剂分子向树脂内部扩散，树脂颗粒的表层缓慢地膨润，此时，树脂-增塑剂的总体积可能缩小；随着时间的延长，树脂颗粒内部发生变化，分子链之间某些结点被解开，分子链不再僵硬地聚结在一起，而是能自由运动了，塑化过程基本完成。

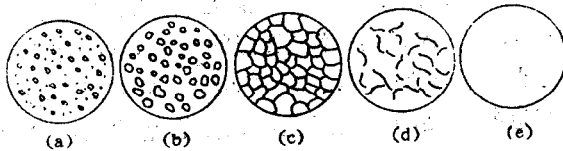


图1-1● 增塑剂的凝胶化作用和熔融作用  
(a) 27°C(连续相为增塑剂，非连续相为树脂颗粒) (b) 54°C(颗粒预凝胶化溶胀) (c) 82°C(凝胶化作用，液相实际上消失) (d) 138°C(部分熔融) (e) 166°C(熔融)

图1-1显示增塑剂与树脂作用的过程。按照配方将增塑剂和树脂混合均匀后，从室温状态逐渐升温，增塑剂开始向每一个树脂颗粒渗透，颗粒发生溶胀，当全部增塑剂都被颗粒吸收，体系即失去流动性，这种

● 此图摘自《聚氯乙烯大全》(L.I.纳斯主编，韩宝仁等译，化学工业出版社，1987年)第三卷第1474页，图中所示温度因配方不同会有所变化。



状态称为凝胶态。凝胶态体系是没有强度的，温度继续升高，增塑剂分子进入聚氯乙烯分子链间，直到聚氯乙烯分子均匀地溶解在增塑剂中，这时就达到了熔融态。将体系冷却，即可得到有强度的聚氯乙烯材料。

不同增塑剂的溶剂化能力的差异可视为增塑剂和聚氯乙烯树脂相容性的差异。相容性好的增塑剂能和树脂混合，形成一种组成均匀的、有一定力学性能的体系，增塑剂不会从制品表面渗出，在制品内部也不会发生相分离；相容性差的就会在制品表面渗出形成液滴、液膜或晶状硬壳，或者游移到相邻物体上去。前者称为主增塑剂，后者称为辅增塑剂，辅增塑剂不能单独使用，只是为了某些目的与主增塑剂配合使用。主增塑剂与辅增塑剂之间没有严格的界线，树脂的品种、增塑剂的浓度、最终产品使用的环境等等因素都会对相容性产生影响。一般说，邻苯二甲酸酯类增塑剂和聚氯乙烯树脂的相容性很好，可作主增塑剂。

相容性和温度有较密切的关系。增塑后的聚氯乙烯内部存在两种倾向，一种是聚合物分子链之间的吸引力促使彼此靠拢，把增塑剂挤出（渗出），另一种倾向是增塑剂使聚合物分子链溶剂化，使分子链分散，在一定温度下，两种倾向达到平衡状态。大部分低分子量的溶剂在温度上升时，溶剂化能力也随着上升，但高分子量溶剂则相反，低温时溶剂化更好些。大多数增塑剂是属于高分子量溶剂，在室温时与树脂的相容性很好；温度升高，增塑剂分子会发生位移，移出的部分分子链之间吸引力增加而把增塑剂从中挤出来，这又使另一部分增塑剂浓度相对增加，而使产品变得更软。

在工艺上，把增塑剂和聚氯乙烯树脂混合有不同的办法。悬浮聚合的聚氯乙烯树脂是在密炼机或双辊塑炼机上，与增塑剂、稳定剂、润滑剂、颜料等混合、捏和，促使聚氯乙烯完成溶剂化过程，形成熔融状态的热塑性凝胶，随后可进行挤压成型。这个过程是需要加温的，溶剂化能力强的增塑剂，温度可低一些。用测得的“最低熔融温度”或“最低塑化温度”可相对地度量增塑剂的溶剂化能力。另一个测定增塑剂增塑功能的指标称为“增塑效率”，即以DOP为标准（增塑效率 $E_p = 1$ ），其它增塑剂要达到同样效果需添加的份数比值。 $E_p$ 数值愈小，增塑效率愈高。乳液聚合的聚氯乙烯树脂在室温下就能被增塑剂所浸润，但上述两个指标仍然是选择增塑剂时考虑的因素。

选择增塑剂，还要考虑其它特点，如耐水性、耐油性（在水、油中的抽出率，以低者为佳）、挥发性（要求增塑剂扩散速率低、沸点高）、低温性（低温时保持柔软状态）等。

表1-4列出了常用增塑剂的结构和性能，供选用时参考。

邻苯二甲酸酯类增塑剂有理想的工作特性，成本也低，因此使用量最大，约占整个增塑剂产量的2/3，而其中DOP又占了一半。DBP是这个系列中分子量最小的，挥发性大，容易从聚合物薄膜中逸出，所以压延法不用它。随着分子量加大，挥发性下降，但相容性变差。

环氧化合物是辅助稳定剂，和聚氯乙烯有相容性，故也有增塑效果。一般用含不饱和键的天然植物油为原料加氧而成，环氧大豆油是常用的品种。

脂肪族二元酸酯可以改善聚氯乙烯产品的低温柔软性和耐冲击性能，所以用作低温增塑剂，但它们相容性低，故和邻苯二甲酸酯掺合使用。这类增塑剂常用长链酸和短链醇配合，或者短链酸和长链醇配合，把碳原子总数限制在18~25之间，能提供较好的相容性和低挥发性。

磷酸酯增塑剂和氯化石蜡主要用作阻燃剂，和其它增塑剂掺合使用。

聚酯增塑剂又称为聚合型增塑剂、树脂状增塑剂和永久型增塑剂。这类增塑剂的耐久性和低温性之间要作平衡，增加分子量可增加耐久性，但低温性变差。

表1-4 常用增塑剂结构和性能

名称	代号	化学式	分子量	最低软化温度 (°C)	增塑效率 $E_p$	水抽出率 (%)	油抽出率 (%)	特点
苯二甲酸二丁酯	DBP	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	278	68	0.9		2.0	相容性好, 柔软, 挥发性高, 不单独使用, 成本低
苯二甲酸二庚酯	DHP	$C_6H_4(COOC_7H_{15})_2$	363		0.95			挥发性高
苯二甲酸-2-乙基己酯	DOP	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	391	106	1.0	<1	1.9	通用型, 相容性好, 光、热稳定性好, 挥发性小, 耐低温, 低毒
苯二甲酸二正辛酯	DNOP	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	391	116	0.9	<1	3.4	通用型, 与DOP相近
苯二甲酸二异壬酯	DINP	$C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$	419		1.1			通用型
苯二甲酸二异癸酯	DIDP	$C_6H_4(COOC_{10}H_{21})_2$	447	120	1.2	<1	2.0	挥发性、萃取性、冰移性较小, 较硬, 须与耐低温增塑剂同用
苯二甲酸双十三烷酯	DTDP	$C_6H_4(COOC_{13}H_{27})_2$	531	154		<1	8.8	耐高温, 柔软, 不易老化, 挥发性低
苯二甲酸丁苄酯	BBP	$C_6H_4(OOCC_6H_4COOCH_2C_6H_5)$	~312	71	1.0	1.7	2.0	相容性好, 成型性能好, 耐污染, 耐油, 光、热稳定性好
磷酸三甲酚酯	TCP	$(CH_2C_6H_4O)_3PO$	368	71	1.2	<1	0.5	难燃, 耐寒性低, 耐光, 耐磨, 耐污染, 有毒
己二酸二辛酯	DOA	$C_{12}H_{22}O_4(CH_2)_8COOC_8H_{17}$	371	120	0.9	<1	9.3	相容性低, 不耐油, 耐寒性优
癸二酸二丁酯	DBS	$C_{10}H_{18}O_4(CH_2)_4COOC_4H_9$	314		0.8	<1	12.5	相容性低, 不耐油, 耐寒性优
环氧大豆油	ESBO		~1000	125	1.3	<1	0.7	无毒, 光、热稳定性好, 易渗出
聚己二酸丙二酯	PPA							耐油, 不易冰移, 耐萃取, 抗热性强, 不单独使用
聚苯二甲酸丙二酯	PPP				1.3			同上
聚癸二酸丙二酯	PPS							同上
氯化石蜡	P-Cl				1.25			难燃, 相容性、热稳定性差, 价廉, 不单独使用

注 测定水抽出率和油抽出率时, 增塑剂的加入量为50% (每百分树脂加50分增塑剂)。