

聚氯乙稀人造革

(译 丛)

塑料工业科技情报服务站

一九七五年七月

上 海

编辑、出版：塑料工业科技情报服务站

地 址：上海宝庆路20号

电 话：372070 375540

（内部发行）

前

言

遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，批判地吸收国外科学技术，为了推动我国聚氯乙烯人造革的发展，兹根据轻工业部科技司情报处和合成局的指示，我们与上海塑料制品一厂、成都塑料厂、西安塑料一厂、辽源人造革厂、哈尔滨塑料三厂、锦州塑料厂、旅大塑料研究所联合调查了国外聚氯乙烯人造革技术水平。现将《聚氯乙烯(PVC)人造革国外译丛》出版，供领导部门和生产部门参考。

在编辑过程中，我们得到上海皮革塑料制品有限公司、上海化学工业局、上海轻工业学校、杭州新业塑料厂、安徽省泗县师范学校等单位有关同志的大力协助与支持，特此表示感谢！

由于时间仓促，水平有限，难免尚有错误之处，请批评指正。

塑料工业科技情报服务站

一九七五年七月于上海

聚氯乙烯(PVC)人造革国外译丛

目 录

原 材 料

1. 增塑溶胶掺合用树脂	1
2. 用于PVC涂层糊料的增塑剂——线型邻苯二甲酸二烷基酯	3
3. 活化剂在泡沫PVC生产中的表现	6
4. PVC泡沫用的泡沫稳定剂——FS-100	16
5. 泡沫PVC的组成成分和它们的影响	31
6. PVC泡沫人造革的组分对加工的影响	45

工 艺

7. 加工制造PVC人造革时的一些问题与解决办法	54
8. 日本PVC人造革生产简介	69
9. 涂复布	80
10. PVC溶胶的发泡	113
11. 常压法制备PVC增塑溶胶泡沫塑料	121
12. PVC泡沫人造革的生产	118
13. 以“Geniturn”发泡剂PVC发泡	135
14. 用“GeniturnAC”作发泡剂的PVC泡沫材料的加工方法 ~压渍法~	151
15. 用偶氮二甲酰胺(ACX)作发泡剂的PVC常压发泡	160
16. PVC泡沫人造革(离型纸载体法)	165
17. PVC泡沫人造革的质量改进方法	169

18. 泡沫人造革几种方法简介	112
19. 改性PVC泡沫材料及其制备与应用	115
20. 防水、透气性较好的PVC人造革加工方法	131
21. PVC透气人造革	134
22. 制造绒面革的方法	136

表面处理

23. PVC表面涂饰	190
24. 表面处理剂的制造方法	194
25. 调光剂的制造方法	197
26. 表面处理剂	199

设 备

27. 人造革加工设备	202
28. 钢带法PVC 泡沫人造革	232
29. “涂复和压合设备	237
30. 在金属鼓筒上进行转移涂复的人造革涂复设备	240
31. 压花、压合设备及技术	244
31. 硅酮弹性铸带在制造发泡和非发泡PVC材料 中的应用	251
33. 熔融辊压法	264
34. 热处理鼓风烘箱	215

增塑溶胶掺合用树脂

在制备增塑溶胶时，另一类树脂——掺合用树脂几乎和分散型树脂（一种乳液树脂，即糊树脂——译注）同样重要。掺合用树脂是一种细度和颗粒形状及表面与一般用于压延和挤出的悬浮树脂不同的悬浮树脂。

增塑溶胶主要采用分散型树脂，但其相当部份（如三分之一——译注）可为掺合用树脂所代替而不致降低增塑溶胶的稳定性。掺合用树脂价格较低，在很多应用中它能赋予增塑溶胶某些特殊性质。附表列出几种不同的掺合用树脂。第一种能使增塑溶胶的粘度在高低剪切速度时显著降低，这是由于它们的颗粒大，表面积小和无吸收性的表面（光滑的表面——译注）结构。当然如粘度下降显著，大颗粒树脂可能会大量沉降，需要在供用前加以搅拌。

颗粒大的掺合用树脂用于搪塑、滚塑和其他通常的成型工艺，在供用中不会堆积或堵塞加工机械。

颗粒小的掺合用树脂用于涂刮和逆辊涂复。由于刮刀与辊筒或与辊之间的间隙狭小，即使粗颗粒不多的掺合用树脂也不能使用，粗颗粒会堆积在涂复设备的盛料槽并不时通过刮刀或涂辊在被涂复的软或基布上形成道痕，因此涂复用掺合用树脂的细度控制是非常必要的。

颗粒细的掺合用树脂比较不易沉降，因为制造时已剔除了大颗粒。所以这类树脂通常用于糊配物料，它的粘度很低。颗粒较粗的掺合用树脂易于沉降不能使用。

通常增塑溶胶由三辊磨作最后加工，除规定细度的掺合用树脂以外，其他掺合用树脂的粗颗粒将在后辊与中辊的缝源中堆积。

化学发泡增塑溶胶的掺合用树脂通常的特征是分子量较低，当它与分散型树脂共用时分子量低对泡沫质量有利。因为布或地板底基的涂复泡沫制品密度很少低于8密尔，故使用时并不要求掺合用树脂无粗颗粒。

有时需要掺合用树脂增加粘度而不是降低粘度，在涂复增塑溶胶泡沫料时往往需要高粘度的配料以免渗透织物。粘度的提高主要来自选择适合的分散型树脂，使用特定的掺合用树脂也有助于提高粘度而不同于通常的掺合用树脂影响粘度降低。同样，较低分子量有助于得到高质量泡沫，也因泡沫涂及较厚对树脂的细度无特殊要求，这些树脂有时也用于浸涂，但是生产率要高以防止增塑溶胶在凝胶前从浸渍物上流掉。

表 增塑溶胶掺合用树脂

用途	细度(微米)	特性粘度	颗粒表面	吸油量 (克/100克树脂)	性质
一般成型和配料	100~175	0.85	光滑	0.4	降低价格、降低粘度，气泡容易逸出
涂复	25~50	1.05	光滑	0.5	降低价格，无粗颗粒堆积或卡住
增塑	5~150	1.20	丰疏松	0.8	内表面粗糙，降低粘度，气泡容易逸出，粘度低，凝胶温度低
泡沫	25~100	0.75	光滑	0.5	改善泡沫质量，降低价格，降低粘度
高粘度	25~125	0.75	多孔	1.4	增加低剪切粘度，有利控制布基渗透或浸涂

摘译自 "Plastisols and Organosols"

1972年版 P. 28 ~ 31.

用于聚氯乙烯涂及糊料的增塑剂

——线型邻苯二甲酸二烷基酯

结构、符号及性能

只带有或部分带有烷基的邻苯二甲酸酯是一种比较新的增塑剂，这种聚氯乙烯增塑剂的发展及其经济技术作用是从60年代初开始。近五年来，它的增长率很高，例如美国1972年比1971年就增长了100%，从而使邻苯二甲酸酯占了邻苯类增塑剂的30%。

虽然与DOP、DINP相比，邻苯二甲酸酯的价格还高了一些，但由于它的特殊性质才导致了这样高的增长率，其性质将在下面分别叙述。

结构和符号

线性邻苯二甲酸酯的产品符号一般按其酯化醇的碳一原子链长的范围来区分。

对聚氯乙烯起增塑作用的线性邻苯二甲酸酯的符号一般采用：

610 (酯化醇的C-原子链长在C₆至C₁₀的范围内)

79 (酯化醇的C-原子链长在C₇至C₉的范围内)

711 (酯化醇的C-原子链长在C₇至C₁₁的范围内)

810 (酯化醇的C-原子链长在C₈至C₁₀的范围内)

911 (酯化醇的C-原子链长在C₉至C₁₁的范围内)

分子量的范围约在330和450之间。可以以相应的烯烃类获得线性醇。目前主要的加工方法有好几种(略)

线型邻苯二甲酸二烷基酯的性能

线型邻苯二甲酸二烷基酯的重要实用性质可由表1看出

表1 线性邻苯二甲酸二烷基酯的性能与标准增塑剂

性能比较表

增塑剂	比重 25℃ [克/厘米 ³]	折光指数 n_{D20}	比粘 20℃ [CP]	增塑作用 (72 A 硬度, 每100分PVC含增塑剂量)	临界熔 解温度 [°C]
610	0.976	1.4840	45	66	121
79	0.984	1.4860	52	67	114
711	0.974	1.4842	53	69	125
810	0.967	1.4836	48	69	126
911	0.965	1.4856	76	72	132
DOP	0.983	1.4863	77	67	117
DINP	0.978	1.4878	155	74	124
DOP = 70/ DPA 30	0.965	1.4735	40	65	122

增塑剂	挥发性 (%)	抗低温性能 (°C)	糊状料粘度 65分增塑剂/ 100PVC (CP)
610	2.0	-45	3200
79	3.0	-42	3800
711	1.75	-45	3400
810	1.5	-46	2800
911	1.0	-47	2800
DOP	4.5	-37	4400
DINP	2.5	-31	4200
DOP = 70/ DPA 30	7.0	-45	3000

加工和应用

加工聚氯乙烯人造革

较低的挥发性，较高的耐老化性、良好的耐低温性能以及良好的粘度影响使得线型邻苯二甲酸酯能在聚氯乙烯人造革领域内获得广泛的应用。

例：在汽车用的聚氯乙烯人造革表面及的配方B中用凝胶效果良好的线型增塑剂610代替配方A中昂贵的增塑剂，所加工出来的制品不但耐低温性能有了改善而且挥发性较少。

人造革表面层的配方

配 方	A	B
PVC	100	100
DOP	28	—
DOA	28	—
BBP	14	—
610	—	70
环氧增塑剂	5	5
镉-锌-稳定剂	2	2
粘度按 1 h	14800	10300
“ 3 h	19100	14300
“ 24 h	28000	23600
挥发性 [%]	≈ 3.8	≈ 1.6

摘译自“Kunststoffe” 1974. 2. 7

活化剂在泡沫PVC生产中的表现

在泡沫PVC配方中必需含有一种发泡剂使它膨胀，在各种发泡剂中目前几乎都采用偶氮甲酰胺(AC发泡剂)。纯AC发泡剂的分解温度是在 420°F (215°C) 以上。如果加入适当的活化剂，分解温度可以降低到 $300\sim 400^{\circ}\text{F}$ 之间 ($150\sim 205^{\circ}\text{C}$)。大家都知道各种锡、铅和锌的化合物能够降低AC的分解温度到一般的PVC加工温度可是在文献中对这种活化剂的作用还缺具体报道。

由于泡沫聚氯乙烯的应用不断扩大，促使我们研究所对活化剂在泡沫PVC加工中所起的作用进行了探讨，兹论述如下。

配方和研究程序

在研究的开始阶段决定集中于研究增塑剂的配方，在这方面很容易看出各种成分的效应，因此需要使配方的变化保持最小范围。增塑剂的品种和数量以及AC发泡剂的用量保持不变，活化剂的品种和浓度作变化，通过这样的限制，仍然试验了三千种泡沫样品并加以发泡，计量和试验。

表1 在研究中使用的配方

	A	B	C
均聚物(高分子量)	100.0	—	—
均聚物(低分子量)	—	100.0	—
共聚物(80%醋酸酯)	—	—	100.0
邻苯二甲酸二辛脂	45.0	45.0	45.0
邻苯二甲酸丁苯酯(BBP)	25.0	25.0	25.0
二氧化钛(1:1 Dop)	4.0	4.0	4.0
偶氮甲酰胺(1:1 Dop)	6.0	6.0	6.0

活化剂 (按指定品种) 变使用量

完全制备好增塑熔胶由刮刀涂布在离型纸上, 成为 20 ± 1 密耳的凝胶薄膜。凝胶过程是在强力通风的 300°F 烘箱中通过 2 分钟进行的。这时在 3×5 吋的部位上测定厚度, 这个部位的凝胶薄膜进一步在各种温度下和在 1~6 分钟的不同时间内在强力通风烘道中进一步加热发泡, 在这个阶段再测定膨胀后的厚度。前后二个厚度比例称为吹胀比。由于这个比例和泡沫密度具有很大的—致性, 因此可以作为一个简易的方法以衡量膨胀的相对程度。

在本研究所采用的 AC 发泡剂含量下, 最好的发泡结构是在膨胀比 5.0 ± 0.20 时取得的, 泡沫的密度相当于 13 磅/呎³。

配方的影响

形成正确的泡沫结构的基本问题是发泡剂的分解温度和分解速率对 PVC 配方的熔融性能的相应调节。通过 C.W. Brabender Plasti-Corder 测定上述配方在没有发泡剂和活化剂的情况下的熔融性能。

在应用 Plasti-Corder 作测试时, 55.2 毫升的增塑熔胶在 200°F 测定结果如图 1, 三种基本配分的评定用转矩对温度的曲线来表示。

如预期那样, 配方 B 通过熔胶阶段温度比配方 A 低。曲线也指示配方 B 的熔化在较低的温度下产生, 配方 C 从胶凝态到熔融态粘度并无显著的变化, 可是从它的流动性来看估计它的熔融温度约在 230°F 。

为了研究发泡剂的活化作用和配方之间的关系, 在配方 A 和 B 中加了 0.5 份的铅盐 (如 2) 可以十分明显的从数据中看出铅的这种浓度会使 AC 发泡剂在较低温度下过分迅速的分解发泡。在配方 A 中气泡不能保持看, 虽然它的胶凝点

是350°F,可是有些气体在胶凝时已向外出溢。这个现象被称为“提前发泡”制品表面产生严重的粉刺状。

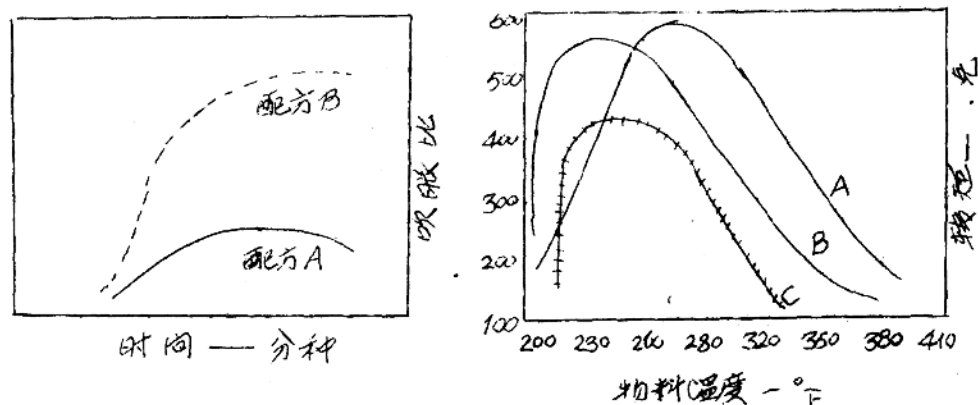


图1. 塑料熔胶的熔融性能

图2. 配方的效应: 活化剂0.5份, 温度-350°F.

图2曲线系在配方B中发泡阶段和它的熔融温度相接近, 大部分所产生的汽泡都能保持着, 应当指出配方A在这个条件下会产生提前发泡, 配方B可能经受同样的过程但注意不到, 由于配方B对活化剂有着较均衡的反应, 因此在下述讨论中经常提到作为代表性的数据。

配方的重要性的另一个证据是在三个基本配方中加辛酸锡后的表现, 图3. 是含有0.30份的锡的配方反应效应, 温度370°F.

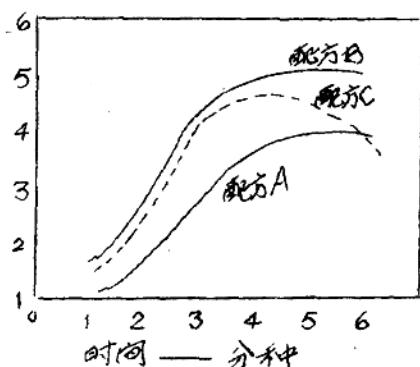


图3. 配方效应: 活化剂-0.30份; 温度-370°F.

配方A的数据指示出在提前发泡条件下已损失了相当的气泡, 吹胀比例仅4.0, 只有配方B能保持足够的气泡, 达到较好的5.0的吹胀比例, 在整个加热期间气泡能始终保持着。

本文拟通过配方C试图较全面的说明锡的作用，但是由于发泡剂经活化时熔融料的粘度较低，效果没有达到预期目的。然而配方C确实取得4.7的吹胀比，在发泡温度保持较长的时间时会损失气泡形成粗的泡孔结构。配方A在熔融前损失气泡而配方C则在熔融后损失气泡，如果以六分钟间歇进行检验会形成错觉认作是由于提前发泡所造成的结果。

泡孔大小和泡孔结构的形成看来是取决于最大发泡期间的熔融料的粘度，这样如图4示可以看出二种类型的泡孔结构，配方A在正常的发泡情况下即使在390°F时会取得垂直形的泡孔结构。另一方面配方B在350°F下时可以得到垂直形的泡孔结构，但在370°F以上时会产生圆形结构。在配方C方面不可能取得垂直形结构，只有圆形结构如图4所示。这个事实应联系到这些配方在所提到的温度时的相对粘度（熔体）

金属类活化剂的相对效应

铅、锡和锌是已被人们所熟悉的金属活化剂，这些金属的相对活化效应如图5和6的曲线所示，金属盐是辛酸酯类。

图5示铅促进发泡剂的分解温度比锌低，锡比铅锌都低，可是锡在配方A中将促使发泡剂在树脂没有足够熔融前产生分解，造成气体逸出和低的吹胀比。在另一方面锡在配方B（图6）中作用的数据指示采用较低温度的熔融温度的配方可以保住更多的气体从而提高吹胀比。

这些数据指示活化温度和分解速率率都受到活化剂品种的影响，可是主要影响是活化温度。

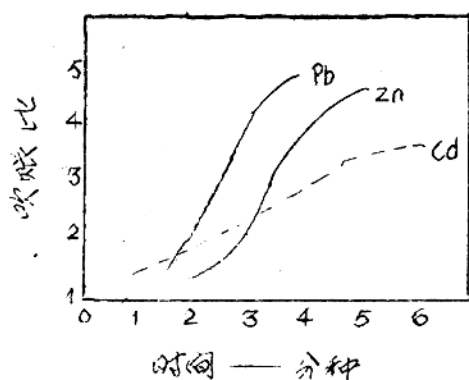


图5. 0.25份Cd, Pb和Zn的相对活性, 配方A, 温度—350°F

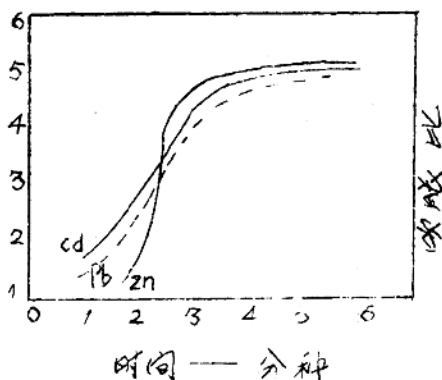


图6. 0.30份Cd, Pb和Zn的相对活性; 配方B 温度—370°F

活化剂浓度的影响

一定活化剂的浓度是决定分解发泡剂的速率的主要因素。图7示在配方中从0.10~1.25份含量的铅在烘箱温度350°F发泡的情况, 图8示0.10~0.80份含量锌的情况, 显然活化剂的含量起着决定作用。

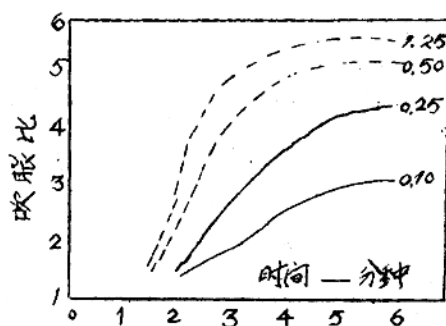


图7. 活化剂浓度, 配方B, 铅, 350°F

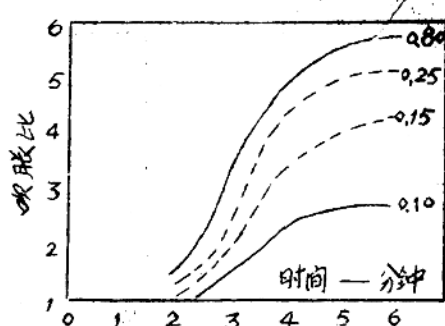


图8. 活化剂浓度, 配方B, 锌, 350°F

温度的影响

图7和图8示在低温时如0.10分那样低的活化剂浓度效果比较小。在较高操作温度时这种低浓度可能是有用处的。

图9、10和11是铅、锌和镉的活化剂在提高温度的影响，浓度保持在0.10份。

应当记住，在这里所进行研究的配方达到 5.0 ± 0.2 的吹胀比已经是最好的了，如果温度在 390°F 或 400°F 时0.10份的任何金属活化剂可以作为符合实际应用的水平。可是还应当指出虽然0.10份的活化剂可以取得好的吹胀比但比一般的时间要长一些。

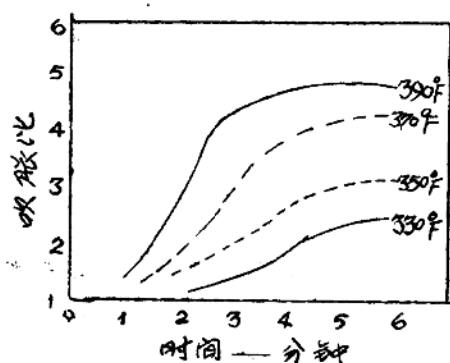


图9. 温度的影响; 活化剂0.10份
铅配方B

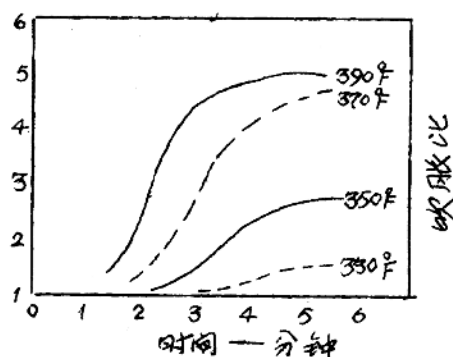


图10. 温度的影响; 活化剂0.10份
锌配方B

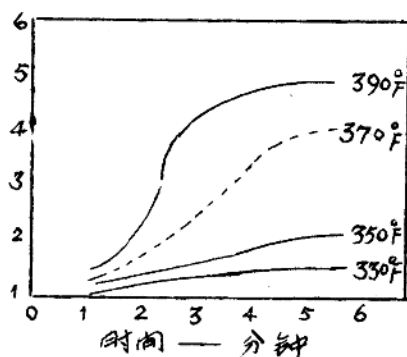


图11. 温度的影响, 活化剂0.10份 镉配方B

活化剂成份的影响

所采用的金属活化剂可能是各种阴离子的碱性的、中性

的或酸性的化合物。例如，硬脂酸盐、辛酸盐、环烷酸盐、苯酸盐，因此必须弄清楚它对活化作用起着什么影响。

图12示、吹胀比对时间的曲线图，在这里锌是以硬脂酸盐、辛酸盐、环烷酸盐和苯酸盐加入在配方A中，锌的浓度保持在0.40份。从硬脂酸盐到环烷酸盐的阴离子的影响较微，这是可以预计到的，它们的酸性强度是相似的，可是较弱的酸和苯酸则膨胀率显然降低了，这种差别也可能由于溶解度的不同减少了金属化合物的有效成份，看来携带金属的阴离子对膨胀率确实起着作用。

图13示在配方加入碱性、中性和酸性的辛酸锌进行发泡的结果，锌含量固定在0.25份，温度350°F，根据这个数据金属盐的酸性增加会降低膨胀率。事实证明，活化剂的成份在整个进程中起着重要作用。

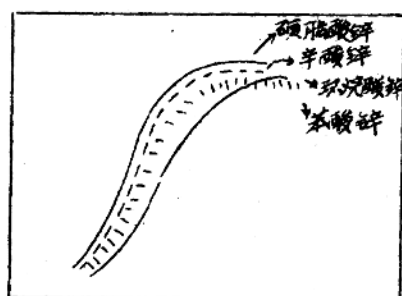


图12. 活化剂成份的影响, 0.40份锌
温度—370°F

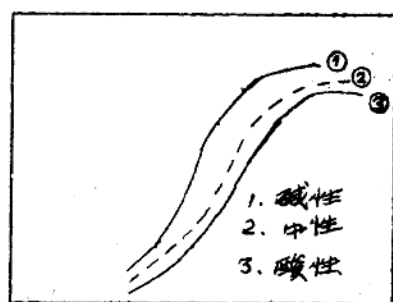


图13. 活化剂成份的影响, 0.25分
锌 温度—350°F

稳定剂成份的影响

在PVC泡沫加工中，依靠金属活化剂以阻止聚氯乙烯的热分解在很多情况下是有现实意义的，这是由于AC发泡剂分解后的产物和活化剂金属起着协同稳定作用。图14示在烘箱中进行稳定试验的结果，配方A，温度370°F，锌0.30份，加入