

聚氯乙烯塑料配方概述

增订本

梅林装订厂印制

第五章 紫外线吸收剂

一、概述

(一) 塑料受日光降解—老化现象

塑料若长时间暴露在日光下会发生降解，降解表现在两方面，这种现象叫老化。

1. 外观方面：表现在变色和龟裂。

2. 内在方面：表现在机械强度和电绝缘性能下降。

这种外表变化和物理性能变化和质量下降的主要因素，是由于塑料受日光中紫外线的作用而产生的。

(二) 紫外线吸收剂

为防止塑料受日光作用，常加入少量有机化合物，这种化合物具有抗紫外线能力并使它变为热能，凡具有这种作用的化合物叫紫外线吸收剂。

(三) 日光中紫外线情况

日光中的紫外线通过地球大气层大部分被吸收，经反射和散射，实际到达地面只有很少，其中一半在可见光区，在紫外线区不多，下表三个表有关光谱分布情况，可见紫外线虽不多，但已具有降解高聚物的能力了。

表1，光谱分析表 (此表已详于第四节(三)光谱分析)

10 M	1 m m	超短波
1 m m	750 m μ	红外綫
750 m μ	380 m μ	光 波 (可见光)
380 m μ	→ 10 m μ	紫外线

表2，紫外线谱分布表

1.2 M	>	4%
4.8 m m		
1.4 m m	>	21.4%
600 m μ		
480 m μ	>	38.4%
360 m μ		
320 m μ	>	12.0%
290 m μ		
250 m μ	>	2.5%
200 m μ		

表3，可见光色谱表

(此表与着色剂一节有关)

650 m μ	红色
600 m μ	橙色
580 m μ	黄色
520 m μ	绿色
470 m μ	蓝色
410 m μ	紫色

、(四) 日光对聚丙烯塑料降解作用

塑料暴露在日光下的变质是由于发生一系列的化学反应，此种反应大多数迄今尚未十分明瞭，各种聚合物吸收紫外线的程度和降解的速度均有所不同，在光度方面也各有不同，有些塑料只受波长较短的紫外线影响，有的都受波长较长的作用，有的甚至受可见光的作用。因塑料中有颜料、增塑剂、催化剂等，对高聚物降解性质与程度都有显著的影响，降解常在杂质的中心或聚合物分子内结构不规则不规则的地方开始，光降解机理是由于有氧气或水蒸气的参与而更加复杂。

聚丙烯对日光特别敏感，降解的特征是生成红棕色斑点，此斑点逐渐扩大到全白，则由绝缘性能受到损害，物料变脆，降解过程包括从分子链释出氯化氢与长成一个双键，此双键被二个氢原子饱和，从而更容易释出氯化氢分子，结果此反应也破分子链，构成了一系列共轭结构而出现颜色。

(五) 对光敏剂采用的方法

由于日光对聚丙烯塑料很容易起降解作用，因此必须使塑料对光敏化，对光敏化主要有四条途径：

1. 对塑料施行物理性防护如表面保护膜等等，
2. 对树脂进行改性如改进树脂的结构；共聚，共混，交联等，以增强它的耐光性。
3. 改进聚合工艺或成型加工工艺；在聚合工艺方面如减少树脂的支链和不饱和结构，减少聚合物中残存的催化剂，在成型加工方面降低加工温度和缩短受热时间等。
4. 加入一些化学药品使塑料制品对日光敏感性加强，这些药品即光敏剂，或叫紫外线稳定剂，就是本章要叙述的范围。

二、光敏剂的类型和机理

光敏剂（紫外线敏化剂）大概可分四类，即光屏蔽剂、淬灭剂、其他光稳定剂、光驱型紫外线吸收剂及紫外线吸收剂等，它们的机理如下：

(一) 光屏蔽剂

光屏蔽剂主要是碳黑、氧化锌和一些无机颜料，它的作用是能够反射紫外线，使光不能透入聚合物的内部。

1. 碳黑若均匀分散在塑料中是一种较高效能的光屏蔽剂，它的用量以2-5%为适宜，若用量大于5%则效果不显著，它的细

度以15~25 μ (毫微米)为最佳,品种则以槽改碳黑为好,凡用碳黑为充炭蔽光的,不宜与胺类抗氧剂合用。

2. 氧化锌:氧化锌可用以白色或不透明颜色的塑料中,它的颗粒要细,用量5-10份,若与抗氧剂合用,则用量可以减少5份。

(二) 淬灭剂

这类剂是和常包括各种类型的络合物,它们的无光作用是作用一般是较好的,是一种很有发展前途的无光剂。其光以无光作用是靠降低因紫外线辐射而升高的羰基能级。通过一种所谓光能转移而产生“猝冷”效应来达到的。其最大的缺点是着色制品。这类无光剂一般较少地用于厚制品而更多地用于薄膜和纤维中。常用的络合物有:2,2'-硫代二叔-(4-特辛基苯酚)的络合物,及2,2'-硫代二叔-(4-特辛基苯酚)络和正丁胺的络合物,不过这两种无光剂,对聚丙烯稳定非常有效,而对聚乙烯应用却不广。

(三) 其他无光剂

这类无光剂究应归到那一类,现尚未能明确,但已在市上应用的如六甲基磷酰三胺(Hexamethyl phosphoric triamide) (HPT) $[(CH_3)_2N]_3PO$,它的规格:外观,无色液体,液体。沸程,115~118℃。折光率,1.456-1.459。是聚氮乙烯及它的共聚物高效耐度和无光剂。采用六甲基磷酰三胺的聚氮乙烯制品,在户外长期日晒雨淋而有较高的物理机械性能保持率。本品又是聚氮乙烯基极性面分子材料的优良溶剂,故在与树脂相容性差的增塑剂中加入本品,可显著地改善其相容性。加有本品的聚氮乙烯制品性柔软,手感好,一般用量较其他紫外线稳定剂大,约为0.5~5.0%,它并能使塑料的耐热性有所降低。本品的配方如下:

聚氮乙烯树脂	100%
邻苯二甲酸二甲酯	30%
六甲基磷酰三胺	2%
环氧稳定剂	1%
有机磷稳定剂	1%

本品国内所以已在试制,国外美国Eastman厂生产的,商品名叫Eastman Inhibitor HPT

关于光敏型紫外线吸收剂及紫外线吸收剂在下节中讲述。

三、紫外线吸收剂的作用

5-3.

紫外线吸收剂的作用，即可以吸收高能量的紫外线。犹如一石滤光镜，吸收了高能量的紫外线并把此能量变成无害的波长辐射出来，因此保护塑料不致迅速老化，因此对波长约290~400m μ （毫微米）的紫外光线具有强的吸收力，这是对紫外线吸收剂的主要条件。

四、对紫外线吸收剂的要求

适合作为紫外线吸收剂，应具有下列各项条件：

(一)对有害塑料的波长区域应有高度吸收能力，由于降解最大的波长，随材料而不同，因而一般用的化合物，必须广泛吸收整个日光紫外线区的谱带。

(二)应对物料不着色，理想上紫外线吸收剂对紫外线吸收能力很强，但决不能吸收可见之光。

(三)本身对紫外线有良好的稳定性，变色现象不多（大部分紫外线吸收剂会发生光的分解，常随之生成有色产物）。

(四)同时应具有好的耐热稳定性，能符合塑料成型加工条件。

(五)与塑料相容性好，不会渗透出来。

(六)挥发性最小，对化学稳定性要好，并且无毒。

五、紫外线吸收剂的类型和分类

(一)光驱型紫外线吸收剂

光驱型紫外线吸收剂常含有酚基芳酯的结构，它本身不是紫外线吸收剂，但受光照射后，分子内即发生重排而产生二苯甲酮结构，从而达到耐质的作用，常用的有水杨酸酯类化合物，如：

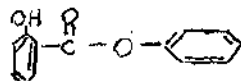
水杨酸苯酯 (phenyl Salicylate)

水杨酸双酚 A (简称BAD)

水杨酸对特丁基苯酯(简称TBS)(*p*-tert-Butyl phenyl Salicylate) (或叫水杨酸-4-特丁基苯酯)

概述于下：

1. 水杨酸苯酯

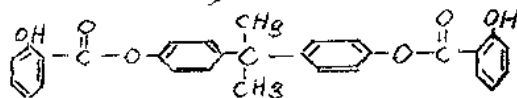


为白色结晶，熔点41-43℃，与树脂相容性好，价格低廉，但不能吸收整个波长的紫外线，(350毫微米以上的波长不能吸收)而且吸收能力较差。本品的光稳定性差，使用过程中本身发黄，而且吸收能力随时间而变化，聚氮乙烯塑料中若与螯合剂等同时配合使用，能增加效果，适用于抵抗紫外线要求不严或带颜色较

厚的制品中。

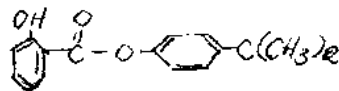
2. 水杨酸双酚A (Bisphenol A salicylate)

水杨酸双酚A的结构式



它的价格比较便宜，且适用于聚烯烃及含氮树脂中，目前华北已投入生产。

3. 水杨酸对特丁基苯酯



它简称 TBS，是白色结晶，

熔点 62-64℃，性能和水杨酸苯酯相似。对紫外线吸收效率低，而且吸收波段狭窄（340 毫微米以下），而且本品白已对紫外线并不呈致色，光照后分子重新排列而明显地吸收可见光，使制品带上颜色，用量为 0.5~1%，它虽有许多缺点，但它的分子重新排列后为二苯甲酮，因此有吸收紫外线能力，而且对 320 毫微米一段线的吸收能力比二苯甲酮好，所以可和二苯甲酮合用，这就是本品的优点。

本品性能不论和树脂相溶性及对紫外线吸收能力，都比水杨酸苯酯均有提高，并能使塑料不吸收臭氧的特点。

(二) 紫外线吸收剂类型

紫外线吸收剂的作用，即可以吸收高能紫外线，并把此能量变成无害的较长辐射出来，因此而保护塑料，不令迅速老化，因此要对约 290~400 mμ (毫微米) 的全日紫外线具有强的吸收力，这是紫外线吸收剂主要条件。具有紫外线吸收剂性能的，常有以下几种：

邻羟基二苯甲酮类

苯并三唑类

取代丙烯酸类

三嗪类等

这些具有光敏化作用的抗紫外线机理主要是能够吸收紫外线并转化成为无害形式的物质。由于这类敏化剂的吸收系数大大超过聚合物因受紫外线影响所发生的变化，因此这类吸收剂常使用较低浓度。在邻羟基二苯甲酮类中日常使用的有：

2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (UV9)

2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (UV24)

2,4'-二羟基二苯甲酮 (UV6)

2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮 (UV581)

在苯并三嗪类中，常用的有：

2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三嗪 (Tinuvin "P")

5-氯-2-(2'-羟基-3'5'-二特丁基苯基)-苯并三嗪 (Tinuvin 327)

5-氯-2-(2'-羟基-3'-特丁基-5'-甲基苯基)-苯并三嗪 (Tinuvin 326)

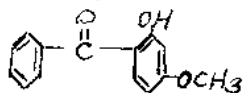
但它们常用做聚烯烃、聚酰胺和涂料的光敏剂。

在三嗪类光敏剂中，常用的有2,4,6-三(2-羟基-4-丁氧苯基)-1,3,5-三嗪(简称三嗪-5)主要用做聚烯烃和聚氯乙烯光敏剂。

在取代丙烯酸酯类光敏剂中，常用的有2-氨基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯，简称N-35。也是用做聚烯烃等光敏剂。

(三) 邻羟基二苯甲酮类紫外线吸收剂分述

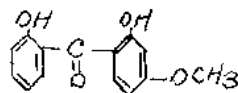
1. 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (UV9) 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenone)



此品纯品的为极淡黄色结晶粉末，熔点66℃，不溶解于大多数溶剂中，纯度为99.5±0.4%，比重(25℃)1.324，几乎不溶于水，毒性微小，具有热和光的光敏性，可达200℃以上。工业用品，外观微黄色结晶物，熔点为60℃(一般熔点为63-64℃)在96%乙醇中微完全溶解。

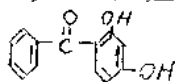
本品能强烈吸收整个紫外光区域的波长(290~400毫微米)，几乎吸收不可见之光，所以可制浅色和透明制品。本品光热稳定性良好，200℃尚可不分解，但热升华损失较大。本品可作聚氯乙烯(硬制品及软制品)及其他多种塑料的紫外线吸收剂，在塑料中用量为0.5~1.5%，是我国目前最广泛应用的紫外线吸收剂。

2. 2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (UV24) 2,2'-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenone)



此品为淡黄色粉末，纯度97-99%熔点66-70℃，沸点160-170℃，比重(25℃)为1.382。能强烈地吸收300~380毫微米的紫外线，其吸收能力比UV-9强，但吸收一下分可见光，所以制品颜色稍黄，它与树脂相容性尚良，化学稳定性很小，用途与UV9相似，但对涂料和醋酸纤维塑料等特别有效，对聚氯乙烯来说，因它吸收一部分可见光，会使制品带黄色，因此应用不及UV9之广。

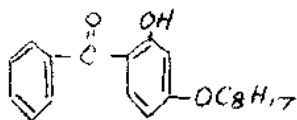
3. 2,4-二羟基二苯甲酮 (UV6) 2,4-Dihydroxy benzophenone



本品在国外又叫 UV-0，因广州助剂厂做过打大试验，并取名为 UV-0，因此国内叫它 UV-0。

本品是白色粉末，熔点 47°C，溶于乙醇、醚中，微溶于水。它是多种二苯甲酮的中间紫外吸收剂的中问体，本身不常使用，若使用于聚氮乙烯塑料中，则有一定效果。

4. 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮 (UV531) 2-hydroxy-4-n-octoxy-benzophenone



本品为浅黄色结晶粉末，熔点 49°C，溶于苯、丙酮、乙醇、异丙醇等，微溶于水。比重 1.160。它强烈吸收 200~375 毫微米长的紫外线，对聚烯烃透明性特好，挥发性低，几乎无色，使用于硬质聚氮乙烯中为 0.25~0.50%。

本品以苏省已往试产中它的规格

分子量	326.21
外观	乳黄色至白色针状结晶
熔点	47°C
25°C 比重	1.160 克/毫升
容积密度	0.8-0.9 公斤/公升
溶解度	25°C 克/100 克溶剂
苯	92.7 克
丙酮	74.3 克
95% 酒精	2.5 克
DOP	20.5 克

新产品 (UV531) 与 UV-9 应用于家用薄膜防老化，对比试验结果如下：

① 配方 (UV-9 用 0.3 份，UV531 用 0.2 份)

聚氮乙烯树脂	100
7-9 酯	25
DOP	122
DOS	3
M-50 五油酯	5
硬脂酸铝	0.6
硬脂酸钡	1.7
TPP	1.0
多环氧 PP	0.5 (由该试验中心自己合成)
264 酯	0.2

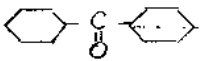
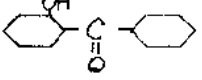
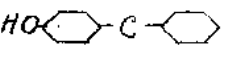
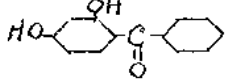
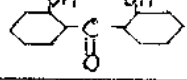
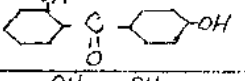
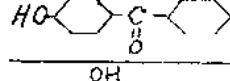
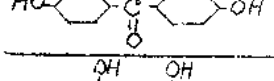
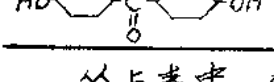
② 试验结果

大气老化试验每月取样，测薄膜的相对伸长率，数据如下：

配方号	紫外线吸收剂	用量 (phr)	相 对 伸 长 率 (%)								
			原始	2月	4月	6月	8月	10月	12月	14月	16月
1	UV9	0.3	272	272	305	282	241	223	138	122	110
2	UV531	0.2	283	297	302	263	228	210	156	140	105

5. 二苯甲酮类紫外线吸收剂的机理

二苯甲酮类的化合物：

化 学 式	名 称	熔 点	备 注
	二苯甲酮	47-48°C	
	邻羟基二苯甲酮	39°C	
	对羟基二苯甲酮	134-135°C	
	2,4-二羟基二苯甲酮	143-145°C	淡黄色针状结晶 我国叫它 UV6
	2,2'-二羟基二苯甲酮	59-60°C	甲氧基取代叫 UV9 辛氧基取代叫 UV531
	2,4'-二羟基二苯甲酮	150-151°C	
	2,4,2'-三羟基二苯甲酮	130-132°C	甲氧基取代叫 UV24 辛氧基取代叫 UV314
	2,4,4'-三羟基二苯甲酮	200-201°C	
	2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮	193-195°C	

以上表中，可以知道：

① 在一羟基二苯甲酮中，对位的氨基替换了羟基，影响很大，反之若邻位的氨基替换了羟基，则影响不大。

② 2,4 或 2,4'-二羟基二苯甲酮比 4,4'-二羟基二苯甲酮的吸收紫外线效力大，但 2,4 着色较小。

③ 2,4,2'-三羟基二苯甲酮有着良好的吸收效力。

④ 由 2,2'-二羟基二苯甲酮衍生 UV9 及 UV531

⑤由2,2',4-三羟基二苯甲酮衍生UV24及UV314

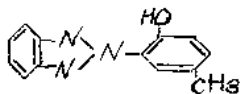
⑥UV9只有一个酚羟基，而UV24有两个酚羟基前者强烈吸收290~380毫微米紫外线，几乎不吸收可见光。后者吸收波段向长波方向偏移，虽然强烈吸收300~400毫微米紫外线，但也吸收一部分可见光，使制品带黄色而且相溶性亦较前者差，所以应用较少。

⑦所谓“UV”乃是美国CYANAMID厂商品名Cyanox UV而得名，在美国CYANAMID厂叫UV9，在美国其他厂和其他各国所产同类商品，名称都不同，另立附表于本章之末。

(四) 苯并三唑类紫外线吸收剂分述

1. 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑 (Tinuvin "p")

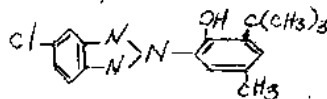
2-(2'-Hydroxy-5'-methyl phenyl) benzotriazole



淡黄色结晶粉末，在苯、甲苯、苯乙烯、甲乙酮、醋酸乙酯以及TCP, DOP, DOS等增塑剂中有

较大的溶解度。熔点约129℃，紫外线吸收范围为297~385mμ，用量0.5-1%。瑞士嘉基公司生产商品名叫Tinuvin P

2. 5-氯-2-(2'-羟基-5'-甲基-3'-特丁基苯基)-苯并三唑 (Tinuvin 326) 2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methyl phenyl)-5-chloro-benzotriazole



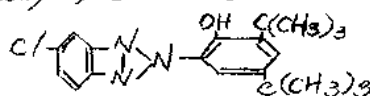
黄色结晶粉末，熔点140~141℃，微溶于苯、甲

苯、苯乙烯中，在环己烷、甲乙酮等溶剂中溶解度较大，在DOP, DOS, TCP等增塑剂中，溶解度较小。

本品与上述Tinuvin P比较，它的吸收趋向偏向波长长的一面，最大吸收波长是353毫微米(Tinuvin P是340毫微米)。由于它吸收的波长较长，所以会给制品带来轻微的初期黄变。

本品对金属离子不敏感，在碱性条件下不会变质，挥发性小，耐热，因此可用于熔融纺丝工艺，用量在一般塑料中为0.3~0.6%，若作为聚苯乙烯光和热的稳定作用，用量为0.2-1.0%

3. 5-氯-2-(2'-羟基-3',5'-二特丁基苯基)-苯并三唑或叫2-(2'-羟基-3,5'-二特丁基苯基)-5氯苯并三唑 (Tinuvin 327) 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butyl phenyl)-5-chloro benzotriazole



原 书 缺 页

们可以与单体共聚或与高分子接枝，成为“永久性”的紫外线吸收剂，不会因挥发、迁移或溶剂抽出而丧失作用，目前出现的反应紫外线吸收剂，多为二苯甲酮和苯并三唑结构，其反应基团多为“丙烯酸”类型的双键品种。例如：

2-羟基-4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)二苯甲酮，简称UV356，2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-methacryloxy propyloxy) benzophenone。

本品是粘稠的淡黄色液体，与甲醇、丙酮、磷酸乙酯、DOP、苯、苯乙烯等互溶，微溶于水，它的规格：比重(25℃) 1.230，折光率(25℃) 1.596，凝固点-13℃，粘度(25℃) 1000泊，能强烈吸收280~350毫微米长的紫外线，用量0.1~0.5%。本品的特点是含有羟基，可以在树脂加工时加入而聚合。

六、紫外线吸收剂的应用

紫外线吸收剂目前在国内外生产品种还不多，UV9和二苯-5早已被采用，虽然很多塑料制品厂已做过许多有关添加加入紫外线吸收剂后对耐紫外线能力的小样试验，也明白应用紫外线吸收剂对于延长塑料制品的寿命，满足国防建设和工农业生产发展的需要，都有十分重要的意义，但在实际加入配方中应用，还不很广泛，尤其对民用塑料制品的配方，采用更少，希望予以重视。

附表：各国UV9商品规格表

商品名称	公司 国家	技术规格		
		重量/体积	生产的类型	熔点℃
Beh30H OM	德 联	—	淡黄色结晶粉末	60
Advastab 45	Advance (西德)	1.30	粉末	63
Cyasorb UV-9	Cyanamid (美)	1.324	"	63~64.5
Orgostab HMB	BHP	—	淡黄色结晶粉末	62~65
Uvinul M-70	Ariline (美)	1.24	粉末	62
UVistat 24	Wand (美)	—	淡黄色粉末	62.5~65