

聚氯乙稀塑料配方概述

增订本

梅林装订厂印制

第七章 润 滑 剂

一、从摩擦到润滑

(一) 摩擦的定义与类别

摩擦的定义就是接触着的二个固体，它们的表现由于运动的趋向所表现出来的抵抗性。

因此摩擦从性质分，大概可分下列三类：

1. 干摩擦 二个固体的表面无污垢，完全是固体表面接触着。
2. 界相摩擦 二个固体表面有润滑物质或不纯净物质存在。
3. 流体摩擦 二个固体表面被流体膜隔开变为粘性流体内摩擦。

其实干摩擦如再摩擦是外摩擦，流体摩擦是内摩擦。聚氯乙稀成型加工的机械摩擦属干摩擦。

(二) 润滑性的类别

润滑也可说与摩擦是一个事物的相反方面，它是防止二个固体表面接触，由摩擦而产生热量，它又可分为界相润滑和完全润滑。

1. 界相润滑 就是二个固体表面的干摩擦和吸附分子间摩擦的润滑状态，这是由二个固体表面的界相层所造成。
2. 完全润滑 就是二个固体表面之间流体膜的内摩擦，是由流体物质粘度所造成。

(三) 润滑剂的定义

为改善聚氯乙稀或其他塑料在挤塑压延及注塑等工艺加工性能、防止发生粘附现象而损害制品外观、常加些某种物质使成型加工容易，这种物质叫润滑剂，尤其在聚氯乙稀塑料中，润滑剂是必不可少的助剂，若润滑剂选择不适当，就会影响加工，粘在设备上也不可过多过少，过少产生粘附，过多则发生磨屑现象。

(四) 润滑剂的作用

聚氯乙稀润滑剂对聚氯乙稀塑料主要有二种作用：

1. 外润滑作用

当加入与树脂相容性差的润滑剂（即润滑性好的）在加工过程中，降低熔体粘度，易予以塑料内析出，到受热的金属加工机械设备就形成润滑膜界相层，由此可以克服粘附的磨屑现象。

铝结金属设备表面，减少设备磨损，这种作用叫外润滑作用。外润滑以用效果，主要取决于它在聚氯乙稀塑料中相容性程度；

外润滑剂的主要作用就是降低塑料熔融物温度以及降低设备表面的摩擦力，

乙. 内润滑作用

当加入与树脂相容性好的润滑剂，则外润滑作用较小，而这种润滑剂能促进增加聚氯乙稀塑料的流动和聚氯乙稀熔融物微温，因而降低塑料中各组分在加工过程中的内摩擦，叫做内润滑作用。

丙. 外润滑与内润滑不同作用表

外润滑与内润滑不同作用

性能	外部	内部
作用之处	表面	内部
脱模性能	好	轻、微
相容性	有限	好
出汗现象	严重	与压力同时发生
润滑剂用量	0.0~0.5%	0.5~1.5%
对印刷性关系	差	好
对透明性关系	减小	增大

4. 为什么润滑剂有内润滑和外润滑之分

虽然同样作为聚氯乙稀塑料的润滑剂，但性能却有内润滑和外润滑之分（其实这种区分不是很清楚），而且内外润滑作用，有利相差很大，其原因则决定于这些润滑剂的化学组成极性和在熔融聚合物中的溶解度（但多数润滑剂却没有这样明显区别）；例如甘油硬脂酸单酯在聚氯乙稀熔融的情况下，溶解容易，因此属于内润滑（不是完全），其原因由于甘油硬脂酸单酯是长分子中二个极性的羟基所造成，但甘油三硬脂酸酯，它是三酯，所以主要具有外润滑作用，因此在润滑剂中，若含有杂质或其他添加剂情况就会更复杂。

所以一般形成内脂脂肪族羟基（非极性基）和少数极性基，其中极性基的与聚氯乙稀有一定的相容性，而促进同金属表面的吸附排列的同时，长分子链的非极性基能起润滑作用。

(五) 润滑剂的机理

为了解润滑剂在塑料中的作用，可以看到在高剪切速率挤压时会造成提高物料温度和挤出表面缺陷，这是由于熔融物料与金属表面摩擦系数随着温度而上升之故；同时在挤出中通过的熔

粘塑料的速度越高，就容易发生熔融破裂，这表明需要增加润滑性能，然而增加润滑会阻止熔化。在高剪切条件下会大大缩短材料在挤塑机中的停留时间，流动后向挤塑机的后部移动，形成不均匀的熔融物料；因此决定首先研究许多润滑剂对熔化的影响，然后评论它们的润滑性能。

要为评论润滑剂的润滑性能而做实验，当然最好采用塑化仪 (Brabender Plasti-Corder)，若没有这条件，则采用二辊机也可做润滑性的实验。配方后将塑料辊成薄片的时间，并辊到分解时的时间；观察板流滚筒的程度和辊机的功率消耗，而得到配入的润滑剂的润滑数据。此外尚有采用熔融塑料在恒定速度和压力下，注射到螺旋线的模具中，从物料在螺旋线中的流动长度表明物料的流动性及润滑剂作用。

(六) 润滑剂的化学结构

润滑剂一般形成长的脂肪族烃基（非极性基）和少数极性基，极性基的对聚氯乙稀有一定的相溶性，而促进同金属表面的吸附排列的同时，长分子链的非极性基能起润滑作用。

二、润滑剂加入对塑料成型加工的影响

(一) 润滑剂在配方中用量很少，却是一种不可缺少的助剂，一般用量为树脂 0.5~2%，过少则产生粘附现象，过多则制品表面起霜，既损害制品的外观，又影响切削性及热焊接性。

(二) 加了润滑剂可以减少加工机械需用的电力，使能增加产量。

(三) 加入润滑剂可以防止机筒和模具内壁粘附现象。

(四) 加入润滑剂可以防止由摩擦热所引起的过度受热。

(五) 加入润滑剂可使制品无裂纹，避免裂缝。

(六) 加入润滑剂可提高制品物理性能，防止发粘，提高耐磨性。

三、聚氯乙稀润滑剂的性能要求

(一) 能分散于聚氯乙稀树脂中，与聚氯乙稀树脂及其他助剂的相溶性好。

(二) 不妨碍塑料的塑化性能。

(三) 润滑效率高，能使制品表面光滑，而且具有持久的润滑性能。

(四) 不妨碍树脂的耐热性和耐候性。

(五) 不降低制品质量而能改善性能, 对下列各种物理性能无影响:

颜色, 冲击强度, 抗张强度, 伸长率, 抗压强度, 吸湿性, 毒性, 电绝缘性, 透明性, 印刷性, 热缝合性, 外观。

用一种润滑剂要解决上述各种条件困难, 因此常由二三种润滑剂并用。

四、润滑剂的分类和分选

润滑剂可根据化学组成或不同作用分为: 金属皂, 饱和烃、油脂系统的润滑剂、高级醇及衍生物及天然脂等, 叙述于下:

(一) 金属皂类

这是润滑性最好的润滑兼极压剂, 它们的性质由脂肪酸基的长短, 以及极性部分的金属种类来决定。例如硬脂酸皂的润滑性比月桂酸强, 反之印刷性却不及月桂酸皂, 热稳定性则由金属的种类来决定。

金属皂中硬脂酸铅的润滑性最强, 硬脂酸镉最良, 二苯基性硬脂酸铅、硬脂酸钡是在加工温度下不熔化的固体润滑剂。

金属皂本身有润滑作用外, 并且会和聚氮乙烯分解产生氯化氢反应, 游离出来脂肪酸就呈润滑性能, 这些金属皂可能在成型加工机械的金属表面进行分解, 如使铅皂遇酸变成铁皂加铅, 则形成铁皂的润滑层而呈润滑性, 由于各种金属皂的反应性和燃点都各不同, 即成为各种金属皂润滑性的差别。

(二) 饱和烃类

饱和烃类分液态和固态二种

1. 流动石蜡或称液态石蜡 (俗称白油) paraffin oil - 一般是 $C_{16}H_{34}$ 或 $C_{20}H_{42}$ 的饱和烃混合物, 根据我国化工部标准 (SY1810-75), 所谓液体石蜡是由天然石油生产的直馏馏分经聚集体或分子筛脱蜡获得的液体石蜡。若注入直径 30-40 毫米的碳钢管中, 于 15-20°C 时应是透明的, 在旁筒筒下不含有悬浮物和沉淀杂质及水。它的质劣指标如下:

项	因	质 劣	指 标
		一 号	二 号
馏程			
初馏点°C	不低于	185	180
98%馏出温度°C	不高于	240	250

· 7-4 ·

正蜡烷含量%	不小于	96	90
芳基烷含量%	不大于	1	1
碱性氮含量%	不大于	0.0005	—
机械杂质及水		无	无

适合为聚氯乙稀塑料润滑剂，它的流出温度约在 $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，性状如下：

外观 无色、无臭、透明带粘稠油状液体，具润滑性。

水份 无

酸值 不大于 0.05

比重 $20^{\circ}\text{C}/4$ 不小于 0.85

粘度 E 25°C 2.51~2.99

凝固点 $^{\circ}\text{C}$ 不高于 -32°C

闪点(闭口式) 不小于 140°C

其实由 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 馏程所得的油，其粘度可简单区分为轻、中、重三种。其中重型的可作聚氯乙稀塑料润滑剂之用。

2. 石蜡或叫矿蜡，是从石油或页岩蜡中取出 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{40}$ 组成的固体饱和烃，纯种的白色，含杂质的为微黄色，无臭无味。常温下是固体，遇热熔化(熔点 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$)不溶于水，能溶于汽油及苯中；熔点愈高，溶解度愈小。

石蜡按我国化工部标准(GB-446-75S)及(GB-254-75S)分为精制石蜡，白蜡和黄石蜡三种。精制石蜡52号的熔点 54°C ，62号的熔点 66°C ，66号的熔点 70°C 。其余白蜡和黄石蜡则熔点更低。精制石蜡含杂质最少，色度最好，因此精制石蜡一类可作聚氯乙稀塑料的润滑剂。但加入后容易使制品起霜(比其他润滑油为甚)，但对电绝缘性有所增强。

3. 低聚度聚乙稀亦可作润滑油，熔点 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 与聚氯乙稀相容性差(即润滑性好)，且具有透明性。

(三) 油脂系统润滑油

油脂系统润滑油是从天然三酸甘油酯制取的，即以牛油或其他动物油脂，植物油脂为原料在高压和高温下进行氧化，使油脂中一部份不饱和成分变成饱和成分，这种饱和的三酸甘油酯在高温和高压条件下进行水解，得到硬脂酸、棕榈酸和肉豆蔻酸的混合物，而收到产品甘油，并提纯，然后将混合脂肪酸经过蒸馏和分馏，分出硬脂酸。因此油脂系统润滑油可分为硬脂酸、甘油硬

脂酸酯，脂肪酸酰胺和脂肪酸酯四种，兹分述于下：

1. 硬脂酸 (Stearic acid)

硬脂酸是脂肪酸的一种，化学成分较纯，学名叫十八烷酸，分子式 $C_{17}H_{35}COOH$ ，分子量为 284.48，可作润滑剂，应用之广泛次于金属皂，是一种白色或微黄色块，或呈针状、鱼鳞片状或粒状，微有油腻气味，熔点和比重，根据纯净度不同而异，最纯的熔点为 $69.4^{\circ}C$ ，一般在 $60^{\circ}C$ 以上，比重最纯的为 0.847 (熔点 $69.4^{\circ}C$ 的一种)，能溶于一般有机溶剂中，但不溶于水，能与金属氧化物生成硬脂酸金属皂，兹将硬脂酸的各种商品牌号的化学组成，列表如下：

	饱和酸的百分比					不饱和酸的百分比	
	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	油酸	亚油酸
纯硬脂酸 97%	—	—	3	1	97	—	—
三压硬脂酸	2	1	52	2	43	1	—
二压硬脂酸	1	1	51	2	42	4	—
单压硬脂酸	2	1	50	2	38	7	1
氯化油酸 (牛油)	4	1	30	1	63	1	—

物理性能：碘值为 $0.5 \sim 10$ ，含硬脂酸者为 $196 \sim 211$ 皂化值为 $197 \sim 212$ 。

我国硬脂酸的规格如下：(GB523-66)

指标名称	一般	二级	三级	四级
碘值	≤ 2	4	5	16
皂化值	206~211	205~220	200~220	190~220
含硬脂酸%	205~210	203~216	198~218	188~218
凝固点	54~57	> 54	> 52	> 52
水份	≤ 0.2	0.2	0.2	0.2
灰份	≤ 0.03	0.03	0.03	0.04
无机酸	≤ 0.001	0.001	0.001	0.001

作为聚氮乙烯塑料润滑剂，一般采用的是三压硬脂酸 (即一般品)，熔点约 $60^{\circ}C$ ，是 C_{16} 、 C_{17} 及 C_{18} 的混合物，作为润滑剂不应含有铁屑等金属杂质，碘价应该小，并要求颗粒微小使容易分散。

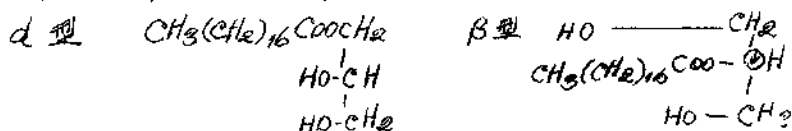
2. 甘油脂肪酸酯

7-61

甘油脂肪酸酯在国外有二种：

① 氯化牛油酸甘油酯 (HTG) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{C}_3\text{H}_7$ ，是白色发脆腊状薄片，酸值小于2，碘值约为1，皂化值为190~200，熔点为60~64℃，闪点315℃，比重0.96，此品因目前国内尚未生产。

② 甘油硬脂酸单酯，或称硬脂酸单甘油酯 Glycerol-Monostearate (GMS) 有二种结构，



国外产品是一种白色→象牙色腊状固体，熔点60℃供在产品为球球状，又有几种商品，它们含甘油单酯占25%~90%，其余成份为甘油二酯和三酯，以及尚未反应的甘油，用蒸馏法除去未反应的甘油则得甘油单酯产品，若用特殊分子蒸馏法则可得90%以上甘油单酯的产品，闪点205℃，比重0.97(25℃)，兹列表如下：

甘油硬脂酸单酯的各种牌号性能

		硬脂酸单酯 %	碘值 最大值	酸值 最大值	熔点 ℃	皂化值	游离 甘油
汽提蒸馏	总计	90 ⁺	2	3	57-77	155-165	1
汽提	总计	60~65	2	2	59-68	160-170	15
汽提	α 型	40~45	2	2	59-64	165-175	1
未汽提	α 型	40~45	2	2	58-63	160-167	7

国产的甘油硬脂酸单酯，从结构式来看，属 α 型，是微黄色固体，熔点57-58℃，比重0.97，不溶于水，能溶于水，能溶于大部分溶剂中。甘油硬脂酸单酯除作为聚氧乙烯塑料的润滑剂外，能按膜做成秧幕内细雾滴凝成大露滴，防止毛毛雨似地洒落在秧苗上，有利于秧苗的生长。

国产硬脂酸甘油酯的规格如下：

碘值	≤ 3
凝固点℃	≥ 56
游离酸%	≤ 2.5

3. 脂肪酸酰胺

脂肪酸酰胺可分二种

① 乙撑双硬脂酸酰胺 (EBS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}:\alpha(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 是一种硬而韧的蜡包含成腊，熔点140~150℃，商品中含EBS约90%。
7-7

其餘成分，大部分是未反应的硬脂酸，商品比重 0.97(25℃) 熔点 285°F。

④ 乙烯—二油酸酰胺 (EDO) 性能与 EBS 相似，但更柔软，且颜色更深，熔点约为 114℃，商品为珠状物。

4. 不以甘油为基础的脂肪酸酯，例如

硬脂酸丁酯 (Butyl stearate) $C_{17}H_{35}COOC_4H_9$

硬脂酸丁酯在室温时为油状液体，熔点 18℃，折光率 1.441 (25℃) 比重 0.85 (25℃) (沸点 220℃ (25mmHg)) 闪点 188℃ 本品常作为内润滑油剂，不易析出，配方中加了本品可使制品表面光泽度增加，加快加工速度，减少堵塞模子和制造废料次数，用量一般为 1~3%，国产的质劣指标如下：

外观	油状液体 (25℃)
酯值	165 ± 10
酸值	< 5
色号 (碘比色)	< 5

(四) 高级醇及衍生物

高级醇用作润滑油剂，在国内目前还不广泛，国外多用于聚氧乙烯的硬质制品中，它仍是 C_{10} 、 C_{16} 的高级醇，润滑性仅次于硬脂酸，但相容性强，而且透明。并且具有分散颜料的优良作用。

(五) 天然蜡

天然蜡中最普遍为巴西棕榈蜡 (卡那巴蜡)，外表为绿黄色至棕色固体，精制后为白色。主要成分是其蜡酸，由蜡脂所组成，质硬而脆，比重约 0.99 (15℃) 熔点 83~86℃ (不掺有石蜡或地蜡者)，碘值 7.2~13.5，酸值 2.9~3.7，皂化值 78~95，在常温下不溶于多数溶剂中，但加热则溶。它不溶于冰，作为聚氧乙烯塑料润滑油剂而言，由于棕榈蜡本身不洁白，加入后影响色调，而且价格也比较贵，多加后又易结晶，因此采用不广。

(六) 其他

其他如硅油、氟油等润滑油剂，价昂贵，仅作脱模润滑油剂之用。

五、对润滑油剂应有的认识

(一) 润滑膜问题

润滑油剂的熔点和粘度，一般认为硬质聚氧乙烯塑料采用的润滑油剂的熔点，在挤压成型时为 120~140℃，压延成型时 140~160℃，在加工时具有适当的粘度则形成良好的润滑膜。在日本文献中有粘

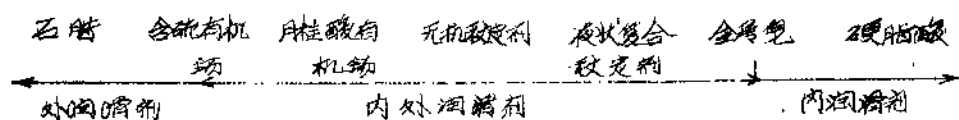
度与界面摩擦的关系提出不应当作为粘度的直接影响，而应该认为由于影响粘度变化的分子结构之原因，通过粘度的外形而影响了摩擦。

(二) 溢出现象

溢出现象是一种界面化学现象，是在轧花和压延的表面上析出而凝固的蜡质层，颜料等，造成难剥离的现象，在这里加工机械的金属表面状态，操作温度，混炼程度，加工时间以及树脂、增塑剂、稳定剂、着色剂等配方之间有密切的相互关系，可称为一种整体润滑性平衡的状态问题。

(三) 常用润滑剂的润滑顺序

此表根据实际情形，仅供参考修改，例如在压延工艺中为了防止辊筒与薄膜粘附，常在辊筒上擦生硬脂酸而一般不用石蜡，就是明显例子。



六、配方时对润滑剂的选择和应用

(一) 聚氯乙烯压延配方宜以外润滑剂为主，在加工操作时，若有粘附辊筒情形，此时可以辊筒上涂石蜡少许。聚氯乙烯挤出配方宜以内润滑剂为主，注射工艺配方尤与挤出工艺同。若树脂采用聚氯乙烯共聚酯，在配方中付外增塑剂应比聚氯乙烯树脂多。

(二) 在硬质聚氯乙烯配方中，加入润滑剂虽比软质多，但要注意稳定剂的固有润滑性。

(三) 在软质聚氯乙烯塑料配方中要注意制品表面外观，要光滑不可粗糙，因此配方时要注意润滑剂的加入。

(四) 注意配方中内润滑和外润滑的平衡，否则会引起加工困难。

(五) 吹塑薄膜的润滑剂，过少会引起粘模及薄膜层间粘合造成加工困难；若过多则模口挤出吹胀的薄膜，在冷却折径时要开裂，采用硬脂酸单甘油酯作润滑剂则较好。

(六) 配方中若填充剂多，宜多加内润滑剂。

(七) 润滑剂用另根据经验，在挤塑工艺，金属皂用另（指配方中没有填充剂）不宜超过树脂2%，甚至可包括硬脂酸加入量。若一定要加硬脂酸或石蜡，最多加0.3~0.5%，在压延工艺由于教

定剂一般不采用烷基铅盐，完全采用金属皂纹定剂，因此一般大于2%，并另加0.5%以下的硬脂酸。

(八) 在连续配方中的润滑剂有采用石蜡较多者，硬聚氯乙烯则有采用合成石蜡的。

(九) 日本文献介绍透明聚氯乙烯薄膜是采用相容性较好的液状纹定剂，而润滑剂采用硬脂酸。(由于白木的有机锡，往往加入锡钡)。

(十) 硬质聚氯乙烯挤出成型工艺的设备多磨损，这也是增加润滑减少粘附，防止逆出措施。

(十一) 采用石蜡要谨防起霜，改用凡士林更佳。

(十二) 白蜡相容性优于硬脂酸，用于鞋底配方中可减少成本，又可提高质量。

(十三) 配方中若有填充剂，可减少或避免润滑剂的起霜问题。

(十四) 总之，塑料熔体的润滑性问题，并不是单独可由润滑剂来决定和解决，而是要把各种因素综合起来。

附表1 以油脂为基础的润滑剂的应用(只限于聚氯乙烯)

采用树脂	加工方法	制品	润滑剂名称	作用	用量 phr
聚氯乙烯	挤出 (硬和软)	管、电线、软管	酯		0.25~0.75 0.5~2.5
聚氯乙烯	压延	薄膜、片材和地板	EBS	润滑剂 润滑剂	0.25~1.5
聚氯乙烯	挤出	异型材	EBS		0.5~1.5
聚氯乙烯	挤出	各种制成品头	EBS	润滑剂 润滑剂	0.5~1.5
聚氯乙烯	吹塑	瓶、器皿	酯 GMS	润滑剂 脱模剂	1~2
聚氯乙烯	流铸	无增塑透明膜 薄膜	皂类 EBO	内外润滑剂 抗粘剂	0.5~2 0.25~1.0

以上 EBS 为 2-乙基-2-硬脂酸酞胺

GMS 为 甘油硬脂酸单酯

EBO 为 2-乙基-2-油酸酞胺