

DOP 与 DBP 对 PVC 糊树脂性能影响的比较

王圣武

韩永芹

(南京立汉化学有限公司,南京 211100) (北京化工大学,北京 100029)

摘要 为指导利用 PVC 糊树脂制备不同制品时设计合理的配方,探讨了 DOP 与 DBP 两种常配合使用的增塑剂对 PVC 糊树脂性能的影响。实验结果表明,随着 DOP、DBP 用量的增加,制品的拉伸强度下降,断裂伸长率提高,当 DOP/DBP 配合体系配比为 1:1 时,制品的拉伸强度和断裂伸长率比较理想。DOP 对硬度的影响大于 DBP, DBP 对撕裂强度的影响大于 DOP,当 DOP/DBP 配合体系中 DOP 含量增加时,制品的硬度和撕裂强度提高。

关键词 DOP DBP PVC 糊树脂 增塑剂 拉伸强度 撕裂强度 硬度 断裂伸长率

聚氯乙烯(PVC)糊树脂,又名乳液法 PVC,或称糊状 PVC。PVC 糊树脂^[1]是粒径为 0.1~2.0 μm 胶乳粒子的堆聚体。在增塑剂中易解碎成原始胶乳粒子而成为稳定的糊料。PVC 糊树脂主要用于加工涂覆人造革、壁纸、彩色钢板、泡沫地板,浸渍长筒靴、手套,搪塑或旋转浇铸的玩具、人像、人造瓜果样品、塑料花等。另外还可用于配制涂料、胶粘剂、油墨和密封材料。细粒径(0.02~0.2 μm)胶乳粒子的 PVC 糊树脂可用于挤出或压延加工生产管材、型材、板材、薄膜、薄片等,亦可用烧结法生产微孔电池隔板。

PVC 糊树脂有加工设备价廉、模具简单便宜、发泡容易、可制成特别形状、制品加工受热次数少,并可少量、多品种进行生产等特点,应用非常广泛^[1]。但是其产品性能受塑化温度、塑化时间等加工工艺条件及配方中组分的影响较大,给配方设计带来一定的困难,而目前可用于指导生产的有关 PVC 糊树脂与塑化温度、塑化时间,以及配方中各组分相互影响的理论还不够完善。

笔者通过改变增塑剂类型与配比及配方中的组分用量,得出 DOP 与 DBP 的用量及二者比例与 PVC 糊树脂的物理力学性能的关系,为设计合理配方提供理论依据和适当的指导。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC 糊树脂:P450,天津化工厂;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、有机锡 102、超细碳酸钙均为市售工业品。

1.2 仪器

万能材料试验机:1158 型,英国 INSTRON 公司;

邵氏 A 硬度计:XDS-1 型,营口市材料试验机

厂;

恒温干燥箱:101-3 型,上海实验仪器厂。

1.3 试样制备

按一定配比将增塑剂、稳定剂、PVC 糊树脂及填料混合均匀,用小型真空泵抽真空脱泡,得备用料。将备用料倒入模具中,在温度 170℃保持 7~10 min,待塑化成型后用切片机取试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 6344-86 测试;

邵氏硬度按 GB/T 2411-89 测试;

撕裂强度按 GB/T 10808-89 测试。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂的选择

邻苯二甲酸酯类增塑剂是 PVC 糊树脂较常用的增塑剂,常用的品种有 DOP、DBP、邻苯二甲酸二异辛酯(DIDP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)等。其中,DOP 是最为普遍采用的增塑剂,它性能全面,广泛应用于各种 PVC,通常用作主增塑剂;DBP 与 PVC 的相容性好,但具有较大挥发性,对 PVC 糊树脂粘度影响较大。笔者选择 DOP 与 DBP 作为 PVC 糊树脂的增塑剂。

2.2 增塑剂对制品拉伸强度的影响

2.2.1 DOP 与 DBP 加入量对制品拉伸强度的影响

图 1 为增塑剂加入量对制品拉伸强度的影响。由图 1 可见,随着 DOP、DBP 用量的增加,制品的拉伸强度呈下降趋势,且 DBP 下降的幅度明显快于 DOP,这是由 DOP、DBP 本身的性质决定的。作为小分子增塑剂,这两者的增塑机理基本上是一致的。小分子增塑剂通常为油状液体,加入 PVC 糊树脂中后,经过塑化,液体增塑剂扩散到 PVC 大分子间,形

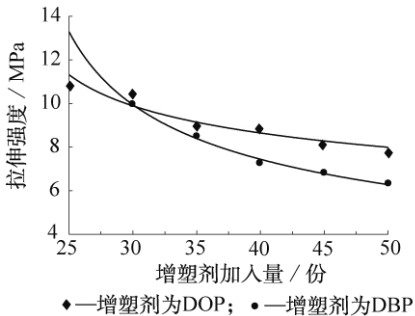


图1 增塑剂加入量对制品拉伸强度的影响

成均匀的、具有一定柔软性的材料^[2]。由于 DBP 的分子量较小、分子极性大于 DOP, DBP 对 PVC 的溶剂化程度高于 DOP, 所以当加入量较大时, 制品的拉伸强度下降较快。

2.2.2 DOP 在增塑体系(DOP/DBP)中的含量对制品拉伸强度的影响

当 PVC 糊树脂为 100 份, DOP + DBP = 80 份时, DOP 在增塑体系(DOP/DBP)中的含量对制品拉伸强度的影响见图 2。

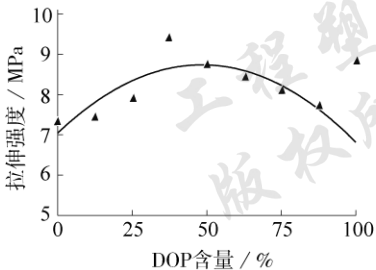


图2 DOP 含量对制品拉伸强度的影响

由图 2 可见, 当增塑剂总量不变的时候, DOP 和 DBP 的含量各占 50% 时, 会出现一个比较平缓的峰, 这种现象表明, DOP/DBP 的配合体系有一个最佳配比, 这个配比约为 1 : 1, 此时制品的拉伸强度达到最大。

2.3 增塑剂对制品断裂伸长率的影响

2.3.1 DOP 与 DBP 加入量对制品断裂伸长率的影响

图 3 为增塑剂加入量对制品断裂伸长率的影响。由图 3 可见, 随着 DOP 和 DBP 加入量的增加, 制品的断裂伸长率呈增大的趋势。这是由于当增塑剂加入 PVC 中, 经搅拌, 低分子的增塑剂进入 PVC 树脂粒子内部, 被粒子吸收。树脂粒子发生溶胀, 当升温时就凝胶化了^[2]。因为 DOP 与 DBP 属于低分子物质, 与树脂结合时, 使树脂软化, 具有弹性。这样 PVC 糊树脂制品就具有了橡胶的特征。断裂时伸长率就会很大。

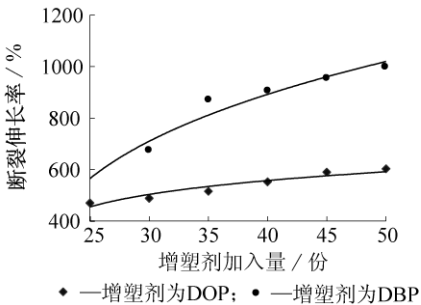


图3 增塑剂加入量对制品断裂伸长率的影响

2.3.2 DOP 在增塑体系(DOP/DBP)中的含量对制品断裂伸长率的影响

当 PVC 糊树脂为 100 份, DOP + DBP = 80 份时, DOP 在增塑体系(DOP/DBP)中的含量对制品断裂伸长率的影响见图 4。

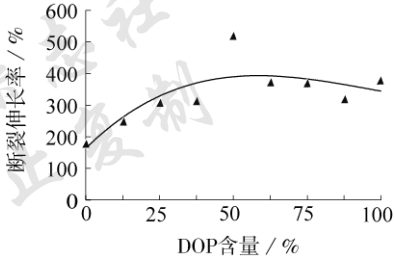


图4 DOP 含量对制品断裂伸长率的影响

由图 4 可知, 随着 DOP 加入量的增加, 制品的断裂伸长率会出现一个平缓的峰。说明在增塑剂加入总量一定的情况下, DOP 和 DBP 的加入量在一定比例下会使断裂伸长率达到一个最好的效果。这个最佳的比例约为 1 : 1。之所以会出现这种情况是由 DOP 和 DBP 本身的性质决定的。

2.4 增塑剂对制品邵氏 A 硬度的影响

2.4.1 DOP 与 DBP 加入量对制品邵氏 A 硬度的影响

图 5 为增塑剂加入量对制品邵氏 A 硬度的影响。

由图 5 可明显地看到, 当 DOP、DBP 的用量增加, 制品的邵氏 A 硬度呈明显下降趋势。DOP、DBP 的用量开始加大时, 制品的邵氏 A 硬度下降幅度大; DOP、DBP 的用量继续加大时, 制品的邵氏 A 硬度变化渐趋平缓, 变化的幅度越来越小, 这是因为此时增塑 PVC 的分子链之间形成了三维网状结构所致。由图 5 还可知, DOP 对硬度的影响比 DBP 稍大。

2.4.2 DOP 在增塑体系(DOP/DBP)中的含量对制品邵氏 A 硬度的影响

当 PVC 糊树脂为 100 份, DOP + DBP = 80 份时,

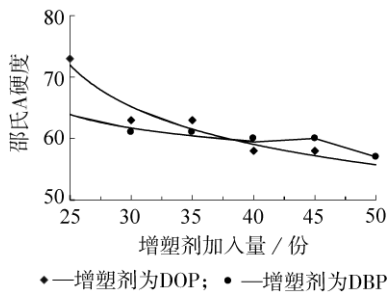


图 5 增塑剂加入量对制品邵氏 A 硬度的影响

DOP 在增塑体系 (DOP/DBP) 中的含量对制品邵氏 A 硬度的影响见图 6。

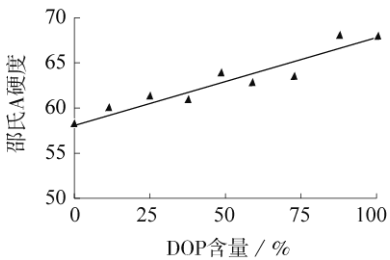


图 6 DOP 含量对制品邵氏 A 硬度的影响

由图 6 可看到, 当 DOP 在增塑体系中的含量加大时, 制品的邵氏 A 硬度呈逐渐升高的趋势。这是因为在 DOP/DBP 增塑体系中, 由于 DOP 的分子量大于 DBP 的分子量, 而且其粘度也大于 DBP 的粘度, 所以当增塑剂的总量不变时, DOP 的含量越大则制品的硬度越大。但是由于 DBP 的迁移性和抽出性均大于 DOP, 所以在制品中很少单独用作增塑剂^[3]。

2.5 增塑剂对制品撕裂强度的影响

2.5.1 DOP 与 DBP 加入量对制品撕裂强度的影响

图 7 为增塑剂加入量对制品撕裂强度的影响。

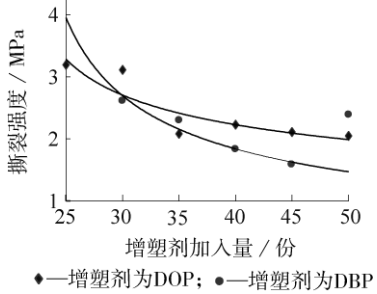


图 7 增塑剂加入量对制品撕裂强度的影响

由图 7 可见, 随着 DOP、DBP 加入量的增加, 制品的撕裂强度越来越小, 但是变化趋势却越来越趋平缓。作为处于粘弹态的增塑 PVC, 随着增塑剂含量的增大, 大分子之间的作用力减小, 抵抗外力的能力不断下降。但在保持三维网状结构的情况下, 仍有相应的撕裂强度^[4]。

2.5.2 DOP 在增塑体系 (DOP/DBP) 中的含量对制品撕裂强度的影响

当 PVC 糊树脂为 100 份, DOP + DBP = 80 份时, DOP 在增塑体系 (DOP/DBP) 中的含量对制品撕裂强度的影响见图 8。

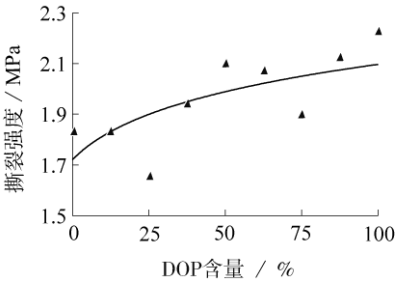


图 8 DOP 含量对制品撕裂强度的影响

由图 8 可以清楚地看到, 随着 DOP 在增塑体系中的含量增加, 制品的撕裂强度呈上升的趋势, 这是因为 DOP 的分子进入 PVC 大分子后, 在撕裂时所需要的能量比 DBP 大。

3 PVC 增塑糊的应用

通过研究增塑剂 DOP 与 DBP 的配比对 PVC 糊树脂性能的影响, 进而了解各种配比与性能之间的关系, 以获得最佳的综合性能。参考本研究结果设计合理配方, 得到的 PVC 增塑糊经搪塑、旋转模塑、浸渍成型、发泡等工艺可以制作汽车座手靠、仪表表皮、换挡套器、座椅垫等汽车内装饰件, 这些内装饰件都能如实复制精致的模具表面图案和构型, 都具有良好的耐热性、抗冲击性、抗撕裂性, 而且手感和外观良好。同时利用这种增塑糊配制胶粘剂可以用来粘接某些汽车部件。

4 结论

(1) DBP 对 PVC 制品拉伸强度的影响比 DOP 大, 当 DOP/DBP 配合体系在配比为 1 : 1 时, 其制品拉伸强度达到最大。

(2) DBP 对 PVC 制品断裂伸长率的影响比 DOP 大, 当 DOP/DBP 配合体系在配比为 1 : 1 时, 其制品的断裂伸长率达到最好效果。

(3) DOP 对 PVC 制品硬度的影响比 DBP 大。提高 DOP/DBP 配合体系中 DOP 的比例, 可使制品硬度增大。

(4) DOP、DBP 加入量的增加, 使制品的撕裂强度下降, 当 DOP/DBP 配合体系中 DOP 比例加大时, 其制品的撕裂强度提高。

(5) 本研究结果可为制备不同制品设计合理配方提供理论依据和适当的指导。

参考文献

- 1 欧京阳,佟波.国内外 PVC 糊树脂生产现状、市场需求与预测.辽宁化工,2002,31(3):113
- 2 朱伟平.增塑剂对旋转模塑用 PVC 增塑糊性能的影响.聚氯乙烯,1998(6):62

- 3 谭天命.常用的 PVC 增塑剂与其塑料的性能之间的关系.聚氯乙烯,1996(5):48
- 4 Marcilla A, Garcia J C, Beltran M. Study of the flow properties and the ageing process in PVC plastisols from commercial PVC resins. European Polymer Journal, 1997, 33(5):753

COMPARISON OF THE INFLUENCE OF DOP AND DBP ON THE PROPERTY OF PVC PASTE RESIN

Wang Shengwu

Han Yongqin

(Nanjing Lihan Chemical Co. Ltd., Nanjing 211100, China) (Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT To instruct the rational formulation in the design of the deferent products made with PVC resin, the influence of the two common plasticizers DOP and DBP on the property of PVC paste resin is discussed. The test result shows that the tensile strength of the product decreases and the elongation at break increases with the increase of DOP and DBP contents, when DOP/DBP = 1/1, the tensile strength and the elongation at break of the product are more desirable, the influence of DOP on the hardness of the product is greater than that of DBP and the influence of DBP on the tear strength is greater than that of DOP, when the content of DOP is more than DBP, the hardness and the tear strength of the product increase.

KEYWORDS DOP, DBP, PVC paste resin, plasticizer, tensile strength, tear strength, hardness, elongation at break

专营进口橡塑新材料——广州智达公司——提高企业产品的高性能价格比的专家

* (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO 三元共聚物

用途:塑料和橡胶共混改性。涂覆、吹塑、注塑或挤出制品,三元共聚物主要用于改性 PVC 和 ABS。

* (乙烯/丙烯酸乙酯)共聚物(E/EAK,俗称 EEA)

用途:包装材料、医疗用品、EEA 热熔胶粘合剂、管材制造、共混改性。

* 苯乙烯嵌段共聚物(SBS、SEBS、SIS)

用途:胶粘剂,塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品。

* 无定形烯烃共聚物(APAO)

用途:卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、橡塑改性。

* 高分子量聚异丁烯(PIB)

用途:作粘合剂及密封材料、防老化性物体、矿物油增粘添加剂,电绝缘材料,改善橡塑制品的低温性能。

* 三元乙丙橡胶(EPDM)

* 聚烯烃弹性体(POE)

用途:改性 PP、PE、PC,用于提高塑料的抗冲击强度和柔韧性。

* (乙烯/丙烯酸)共聚物(E/AK,俗称 EAA)

用途:电缆屏蔽带,塑料改性、热封复合,可降解淀粉基塑料。

* 聚乙烯蜡(PEX)

用途:橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑油剂等。

本公司产品品种繁多,详细资料请来电索取,欢迎垂询!

地址:广州市流花路 61 号前座二楼

邮编:510160

传真:020-36237426

电话:020-36234969

手机:13600008131

13602809980

联系人:缪先生

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

1. 阻燃剂:十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酐、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)、偏锑酸钠。

2. 抗氧化剂和光稳定剂:1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口):乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址:北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编:100085

电话:(010)82895069 82895070 82895071 82895072

传真:(010)82895068

http://www.polyadd.com

E-mail:ustczh@sina.com

sales@polyadd.com