

# 不饱和聚酯对 PVC 性能的影响

李培金 于永梅\*

(北京化工大学 100029)

**摘要** 研究了不饱和聚酯对 3 种型号 PVC 性能的影响, 结果表明, 添加不饱和聚酯的 XS-3 型号 PVC 料的硬度、扯断伸长率和扯断永久变形高于其它两种型号 PVC 料, 拉伸强度高于 XS-2 型号 PVC 料, 与 P-2500 型号 PVC 料相同。以 XS-3 型号 PVC 为基础对稳定体系品种以及不饱和聚酯、碳酸钙、交联剂和纤维用量对其性能的影响进行了试验研究, 结果显示, 在这种型号 PVC 中, 最好选用氧化镁/氧化锌作稳定体系; 不饱和聚酯、碳酸钙及交联剂的用量分别以 10~20、10 和 0.8 份为宜; 加入聚酯纤维能提高强度。

**关键词** PVC, 不饱和聚酯, 物理性能

PVC 是一种历史悠久的热塑性塑料, 因其物理性能、化学稳定性和电绝缘性优良且品种多样, 自问世以来一直受到人们普遍关注并得到广泛应用, 如它可用于生产建筑用门窗、管材等硬质制品以及薄膜、人造革、玩具等软质制品。PVC 制品都是由多种助剂配合加工而成的。增塑剂是 PVC 最常用的助剂之一, 对于软质制品更是必不可少。PVC 常用的增塑剂有邻苯二甲酸酯类、环氧油类、磷酸苯酯、聚酯化合物等<sup>[1]</sup>, 它们作为增塑剂除了对 PVC 具有增塑作用外, 还必须具有耐久性、耐迁移性、耐挥发性和耐抽出性<sup>[2]</sup>。本研究所用的不饱和聚酯在 PVC 加工前期是一种粘性流体, 能改善 PVC 的流动性能, 而在 PVC 加工后期, 它由于引发剂的作用产生交联成为不会迁移、不会挥发的固体牢固地存在于 PVC 之中, 并由此可改善 PVC 制品的性能<sup>[3]</sup>。本研究对不饱和聚酯对 PVC 性能的影响进行了试验。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

PVC, 型号为 XS-2, XS-3 和 P-2500, 北京化工二厂产品; 不饱和聚酯, 采用废聚酯经化学降解再聚合而成, 软化点为 40 °C, 颜色为棕红色, 北京化工大学自制; 其它为市售材料。

### 1.2 主要设备和仪器

Φ160×320开炼机, 广东省湛江橡胶机械

厂产品; 25 t 平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; SK-160B 双辊筒炼塑机, 上海第一橡胶机械厂产品; XLL-250 型拉力试验机, 广州材料试验机厂产品。

### 1.3 试样制备和性能测试

按配方用量将增塑剂 DOP 加入到 PVC 中, 在室温下用高速搅拌机搅拌均匀, 倒入双辊筒炼塑机中(155~160 °C)过辊, 包辊后加入不饱和聚酯及交联剂, 薄通打三角包放大辊距下片, 冷却后裁片, 放入橡胶试样模具中, 把模具放入 25 t 平板硫化机中, 在 155 °C 温度、10 MPa 压力下加热 10 min, 然后保压冷却定型, 待温度降至 40 °C 以下即可取出试样备用。PVC 料性能按照橡胶试样测试国家标准裁片测定。试样交联条件均为 155 °C/10 MPa×10 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不饱和聚酯对不同型号 PVC 性能的影响

PVC 型号有多种, 不同型号的 PVC 用途不同。本研究只选用 XS-2, XS-3 和 P-2500 三种型号 PVC 进行试验, 结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 在添加不饱和聚酯的 3 种不同型号 PVC 料中, XS-3 型号 PVC 料的硬度、扯断伸长率和扯断永久变形高于其它两种 PVC 料, 拉伸强度高于 XS-2 型号 PVC 料, 与 P-2500 型号 PVC 料相同。由于 XS-3 型号 PVC 是在鞋类、软管等 PVC 软质制品中大量使用的一种塑料, 因此在后面的试验中选择 XS-3 型号 PVC 作为研究对象。

\*北京化工学院(现北京化工大学)1991 届毕业生。

作者简介 李培金, 男, 47 岁, 工程师。1975 年毕业于北京化工学院(现北京化工大学)高分子化工专业。已发表论文 9 篇。

表 1 不饱和聚酯对不同型号 PVC 性能的影响

| 项 目        | PVC 型号 |      |        |
|------------|--------|------|--------|
|            | XS-2   | XS-3 | P-2500 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 81     | 83   | 80     |
| 拉伸强度/MPa   | 18     | 19   | 19     |
| 扯断伸长率/%    | 160    | 224  | 180    |
| 扯断永久变形/%   | 44     | 48   | 40     |

注:基本配方:PVC 100; 不饱和聚酯 20; 增塑剂 DOP 50; 二盐基硬脂酸铅 2; 三盐基硫酸铅 2; 硬脂酸锌 2; 硬脂酸钡 2; 硬脂酸 2; 交联剂 DCP 0.8。

## 2.2 稳定体系品种对 PVC 性能的影响

适用于 PVC 的稳定剂有铅盐、金属皂盐、有机锡等,一般常用铅盐和金属皂盐,也有用金属氧化物的<sup>[4]</sup>。本研究选择铅盐和金属皂盐稳定体系与金属氧化物稳定体系进行对比试验,结果如表 2 所示。

表 2 稳定体系品种对 PVC 性能的影响

| 项 目             | 铅盐和金属皂盐 氧化镁/氧化锌    |                    |
|-----------------|--------------------|--------------------|
|                 | 稳定体系 <sup>1)</sup> | 稳定体系 <sup>2)</sup> |
| 邵尔 A 型硬度/度      | 83                 | 82                 |
| 拉伸强度/MPa        | 19                 | 21                 |
| 扯断伸长率/%         | 224                | 254                |
| 扯断永久变形/%        | 48                 | 54                 |
| 100 °C×24 h 老化后 |                    |                    |
| 邵尔 A 型硬度/度      | 86                 | 84                 |
| 拉伸强度/MPa        | 18                 | 20                 |
| 扯断伸长率/%         | 232                | 256                |
| 扯断永久变形/%        | 60                 | 64                 |

注:1)基本配方同表 1,其中 PVC 为 XS-3 型号;2)基本配方:PVC(XS-3 型号) 100; 不饱和聚酯 20; 增塑剂 DOP 50; 氧化镁 4; 氧化锌 4; 硬脂酸 2; 交联剂 DCP 0.8。

从表 2 可以看出,老化前后两个配方的硬度相差不大,强伸性能相近。但是,使用氧化镁/氧化锌稳定体系的配方拉伸强度和扯断伸长率无论在老化前还是在老化后都高于使用铅盐稳定体系的配方。此外,由于添加的不饱和聚酯为棕红色,使用铅盐稳定体系的材料颜色较深,不可用于浅色制品,而使用氧化镁/氧化锌稳定体系的材料颜色较浅,可用于浅色制品。另外,氧化镁和氧化锌的价格也比铅盐便宜。综上所述,从材料的性能、颜色和价格考虑,对于添加这种不饱和聚酯的 PVC 材料来讲,最好选择氧化镁/氧化锌稳定体系。

## 2.3 不饱和聚酯用量对 PVC 性能的影响

不饱和聚酯的分子结构类似于 PVC 常用液体酯类增塑剂的分子结构,因此它与 PVC 的

相容性很好。另外,不饱和聚酯的相对分子质量较高,故它还可以进行交联,加入 PVC 中不会迁移出。不饱和聚酯用量对 PVC 性能影响的试验结果如表 3 所示。

表 3 不饱和聚酯用量对 PVC 性能的影响

| 项 目        | 不饱和聚酯用量/份 |     |     |     |     |     |     |
|------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|            | 0         | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 83        | 83  | 83  | 82  | 82  | 81  | 81  |
| 拉伸强度/MPa   | 23        | 22  | 20  | 19  | 19  | 19  | 18  |
| 扯断伸长率/%    | 300       | 300 | 296 | 288 | 280 | 280 | 276 |
| 扯断永久变形/%   | 54        | 60  | 60  | 60  | 64  | 68  | 68  |

注:同表 2 注 2), 不饱和聚酯变量。

从表 3 可以看出,随着不饱和聚酯用量的增大,PVC 料的硬度、拉伸强度和扯断伸长率呈现下降趋势,而扯断永久变形呈现上升趋势,说明不饱和聚酯对 PVC 的增塑作用是明显的。不饱和聚酯在 PVC 料中的用量以 10~20 份为宜。

## 2.4 碳酸钙用量对 PVC 性能的影响

加入填料可以提高制品的尺寸稳定性,还可以改善材料的加工性能。选择常用轻质碳酸钙加入到混有不饱和聚酯的 PVC 料中进行变量试验,结果如表 4 所示。

表 4 碳酸钙用量对 PVC 性能的影响

| 项 目        | 碳酸钙用量/份 |     |     |     |     |     |
|------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
|            | 0       | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 83      | 82  | 81  | 81  | 87  | 89  |
| 拉伸强度/MPa   | 19      | 18  | 17  | 17  | 17  | 16  |
| 扯断伸长率/%    | 252     | 236 | 232 | 216 | 204 | 152 |
| 扯断永久变形/%   | 54      | 52  | 50  | 48  | 32  | 32  |

注:同表 2 注 2)。

从表 4 可以看出,随着碳酸钙用量的增大,PVC 料的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形都呈现下降趋势。另外,由于轻质碳酸钙具有吸油性,在加工操作时,随着碳酸钙用量的增大,PVC 的包辊性变差。因此,碳酸钙用量不宜过多,以 10 份为宜。

## 2.5 交联剂 DCP 用量对 PVC 性能的影响

本研究所用不饱和聚酯在 PVC 加工温度下是一种粘性流体,能均匀分散于 PVC 中,当加入交联剂时,它与交联剂发生反应,形成一种不流动、不挥发的固体产物。因此,交联剂的用量必然会对添加不饱和聚酯的 PVC 料性能产生影响。为此进行了交联剂 DCP 变量试验,结

果如表 5 所示。

表 5 交联剂用量对 PVC 性能的影响

| 项 目        | 交联剂 DCP 用量/份 |     |     |     |     |     |
|------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|            | 0            | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2.0 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 80           | 80  | 81  | 81  | 82  | 83  |
| 拉伸强度/MPa   | 18           | 18  | 19  | 19  | 19  | 19  |
| 扯断伸长率/%    | 246          | 228 | 208 | 200 | 180 | 172 |
| 扯断永久变形/%   | 68           | 64  | 60  | 56  | 54  | 36  |

注:同表 2 注 2), 交联剂 DCP 变量。

从表 5 可以看出,随着交联剂 DCP 用量的增大,添加不饱和聚酯的 PVC 料的硬度增大,拉伸强度在交联剂 DCP 用量为 0~0.8 份时有增高趋势,而在交联剂 DCP 用量为 0.8~2.0 份时趋于平衡不变的状态。PVC 的扯断伸长率和扯断永久变形却随交联剂 DCP 用量的增大呈现出减小的趋势。说明交联剂 DCP 的用量对添加不饱和聚酯的 PVC 料的物理性能有较大的影响。在本研究中交联剂 DCP 的用量以 0.8 份为宜。

## 2.6 纤维用量对 PVC 性能的影响

聚酯帘线在轮胎中得到广泛应用,聚酯纤维和不饱和聚酯都属于聚酯化合物,它们的分子结构比较相似,应该具有较好的相容性,同时,不饱和聚酯又是 PVC 的增塑剂。选择 0.5~1 cm 长的聚酯纤维加到含有不饱和聚酯的 PVC 料中进行试验,结果如表 6 所示。

从表 6 可以看出,随着纤维用量的增大,添

表 6 纤维用量对 PVC 性能的影响

| 项 目        | 纤维用量/份 |     |    |    |    |    |    |
|------------|--------|-----|----|----|----|----|----|
|            | 0      | 10  | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 82     | 90  | 90 | 91 | 91 | 92 | 93 |
| 拉伸强度/MPa   | 19     | 21  | 23 | 27 | 32 | 35 | 39 |
| 扯断伸长率/%    | 228    | 136 | 72 | 44 | 40 | 28 | 24 |
| 扯断永久变形/%   | 54     | 52  | 40 | 20 | 12 | 8  | 8  |

注:同表 2 注 2)。

加不饱和聚酯的 PVC 料的硬度和拉伸强度增大,而扯断伸长率和扯断永久变形却逐渐减小,说明聚酯纤维是能够对 PVC 起增强作用的。

## 3 结论

(1)对添加不饱和聚酯的 PVC 料可以采用氧化镁/氧化锌稳定体系;

(2)在 PVC 料中不饱和聚酯的用量为 10~20 份较好;

(3)在含有不饱和聚酯的 PVC 料中加入聚酯纤维能提高 PVC 料的强度。

## 参考文献

- 1 Le-Khac B. Polymer composition of a polyester copolymer and PVC. Eur Pat Appl EP229487. 1987
- 2 杨德良. 聚氯乙烯用新型增塑剂. 增塑剂, 1990(2): 27
- 3 金葆桴. 聚酯生产中固形废弃物的综合应用. 聚酯工业, 1989(2): 47~52
- 4 George K E. Magnesium oxide/ zinc oxide combination——an efficient stabiliser system for PVC. Plastics and Rubber Processing and Applications, 1985, 5(2): 179~181

收稿日期 1999-02-18

## 固特异和住友的未来

英国《国际轮胎技术》1999 年 1 期 4 页报道:

固特异与住友合并引起的轩然大波已逐步平息。固特异审时度势,认为一切进展良好。两家的合作关系业已经过较长时间的积累。1997 年 2 月开始执行互相交换生产能力的协议,使得住友能在日本生产固特异的产品,而固特异能在美国生产住友的产品。两地交换的生产能力每年达到 200 万条轮胎。计划初衷是为了检验各自轮胎在不同市场上的声誉,结果非常令人鼓舞,登录普(住友公司的子公司——编

者注)品牌在美国很吃香。

下一阶段的发展正在进行中,两家公司开始探讨如何更好地分享知识信息。显然,合作程度是有限的。例如,固特异去年宣布它某些非常先进的加工技术不在两家分享范围内。登录普也宣布目前阶段它的有些东西不愿让人分享。但是就基本技术而言,有很多项技术可以两家分享,这样可以提供降低成本的机会。

还将对供销方面进行研究,以寻求节约成本的可能性。目前,还没有有关裁减雇员和关闭更多工厂的具体计划。

(涂学忠摘译)