

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.009

PVC/胶粉热塑性弹性体的制备与性能研究^{*}

臧亚南, 范昊展, 王艳秋, 徐冬梅

(徐州工业职业技术学院, 江苏徐州 221140)

摘要:以聚氯乙烯(PVC)和胶粉为主要原料,采用共混的方法制备了PVC/胶粉热塑性弹性体,研究了胶粉的改性剂、PVC的改性剂和胶粉的用量等对PVC/胶粉热塑性弹性体性能的影响,并与国标GB/T 18173.1-2012所要求的性能进行比对。研究表明,使用橡胶再生剂RV改性胶粉所制得的PVC/胶粉热塑性弹性体综合性能最优;使用乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯塑料(SBS)改性PVC时, EVAC的改性效果优于SBS,使用15份EVAC所制得的PVC/胶粉热塑性弹性体具有更佳的力学性能、耐老化性能,且满足国标要求;随着胶粉用量的增加, PVC/胶粉热塑性弹性体的综合力学性能下降,耐老化性能提高,使用30份改性胶粉时性价比最高,同时满足国标GB/T 18173.1-2012要求。

关键词:胶粉; 聚氯乙烯; 热塑性弹性体; 防水卷材

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0041-05

Preparation and Properties of PVC/Waste Rubber Powder Thermoplastic Elastomer

Zang Yanan, Fan Haozhan, Wang Yanqiu, Xu Dongmei

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The thermoplastic elastomer was prepared by blending method with PVC and waste rubber powder as main materials. The influences of modifiers of waste rubber powder, modifiers of PVC, the amount of waste rubber powder were discussed. The properties of PVC/waste rubber powder thermoplastic elastomer were investigated in comparison with GB/T 18173.1-2012. The results showed that PVC/waste rubber powder thermoplastic elastomer had the best comprehensive properties by using rubber regeneration agent RV. EVAC had a better modifying effect on PVC than SBS. PVC/waste rubber powder thermoplastic elastomer had better mechanical properties and aging properties, the properties met the requirements of GB/T 18173.1-2012 when 15 phr EVAC modified PVC. With the increase of waste rubber powder amount, the comprehensive mechanical properties of elastomer were gradually reduced, but the aging properties of elastomer were gradually increased. The modified waste rubber powder of 30 phr had the highest performance-price ratio, which met the requirements of GB/T 18173.1-2012.

Keywords: rubber powder; PVC; thermoplastic elastomer; waterproofing membrane

随着我国城市化进程的推动和农业、水利、交通设施的建设,为防水卷材的发展提供了巨大的市场空间以及更高的性能要求^[1]。防水卷材按照材料种类不同可分为沥青类防水卷材^[2-5]、高分子类防水卷材^[6-8]等,高分子防水卷材因其具有良好的力学性能、低温柔性、伸缩变形性、耐腐蚀性及冷施工等优点成为发展较快的品种。聚氯乙烯(PVC)类防水卷材^[9-12]是高分子类防水卷材中具有代表性的一类,除了具有高分子类防水卷材的常规优点外,还具有工艺简便、耐候、阻燃等性能。

由于PVC本身存在脆性大、熔体黏度大、耐老化性能较差等缺点,因而添加了氯化聚乙烯(PE-C)对其进行改性^[13]。另外为了降低成本,在PVC中

加入一定量的胶粉^[14-15]。但加入胶粉后会形成胶粉相、基质材料相以及两者间的界面,未改性的胶粉与PVC界面的结合能力弱,所以对胶粉进行改性以提高与PVC的界面结合能力^[16]。笔者主要研究胶粉的改性剂、PVC的改性剂和胶粉的用量等对PVC/胶粉热塑性弹性体性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: SG-3, 中国石化青岛炼化化工有限责任公司;

^{*} 徐州市社会发展计划面上项目(KC14GX084)

联系人: 臧亚南, 副教授, 主要研究方向为高分子材料加工和改性
收稿日期: 2016-03-11

PE-C : 135A, 潍坊亚星化工厂;

乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) : 220, 美国杜邦公司;

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯塑料 (SBS) : 1301, 巴陵石化有限责任公司;

胶粉: 焦作市弘瑞橡胶有限责任公司;

邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) : 东营市鲁化化工有限公司;

201 树脂 (溴化对-特辛基酚醛硫化树脂): 山西省化工研究所 (有限公司);

橡胶再生剂 RV : 河北瑞威科技有限公司;

活化剂 450 / 松香: 安徽金马橡胶助剂有限公司;

过氧化二异丙苯 (DCP) / 古马隆 (苯并呋喃-茚树脂): 山东兆邦化工有限公司;

其他配合剂均为市售工业品。

1.2 仪器与设备

开炼机: XK-160 型, 无锡第一橡塑机械有限公司;

高速混合机: SHR-50 型, 张家港市亿利机械有限公司;

平板硫化机: QLB-50D/Q 型, 无锡第一橡塑机械有限公司;

电子拉力机: JDL-2500N 型, 新真威实验机械有限责任公司;

耐老化试验箱: PHL-225 型, 南京五和实验设备有限公司。

1.3 试样制备

先将胶粉在 100℃ 的烘箱中干燥 4 h, 然后在开炼机中塑炼 2 min 后再添加一定量改性剂在开炼机中混炼 10 min, 待用。

根据基本配方称量所需各种配合剂的用量, 在高速混合机中将 PVC, PE-C, 热稳定剂, 增塑剂, 润滑剂等混合均匀, 将混合好的材料置于高温开炼机上于 130℃ 下混炼 7 min。再加入胶粉, 至混炼均匀下片。

将所得 PVC / 胶粉热塑性弹性体称重并置于模板中, 在平板硫化机上进行模压, 先在 150℃ 下预热 5 min, 模压 5 min, 而后保压冷却至室温。在室温下放置 24 h 后制成试样。

1.4 性能测试及防水卷材的相关指标

硬度按 GB/T 531.1-2008 测试, 拉伸性能按 GB/T 528-2009 测试, 撕裂性能按 GB/T 529-2008

测试。防水卷材的性能指标按 GB/T 18173.1-2012 要求, 见表 1。

表 1 PVC 类均质片防水卷材部分性能指标

项目	性能指标
拉伸强度 / MPa	≥ 10
最大伸长率 / %	≥ 200
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	≥ 40
热空气老化 (80℃ × 168 h)	拉伸强度保持率 / %
	最大伸长率保持率 / %
	≥ 80
	≥ 70

2 结果与讨论

2.1 胶粉改性剂对热塑性弹性体性能的影响

实验采用的胶粉改性剂包括 201 树脂、活化剂 450 / 松香、橡胶再生剂 RV、DCP / 古马隆, 其对 PVC / 胶粉热塑性弹性体性能的影响见表 2, 其中试样配方为 PVC 90 份, PE-C 10 份, DOP 35 份, 热稳定剂 6.5 份, 改性胶粉 30 份, 润滑剂 2.5 份。

表 2 胶粉改性剂对 PVC / 胶粉热塑性弹性体的性能影响

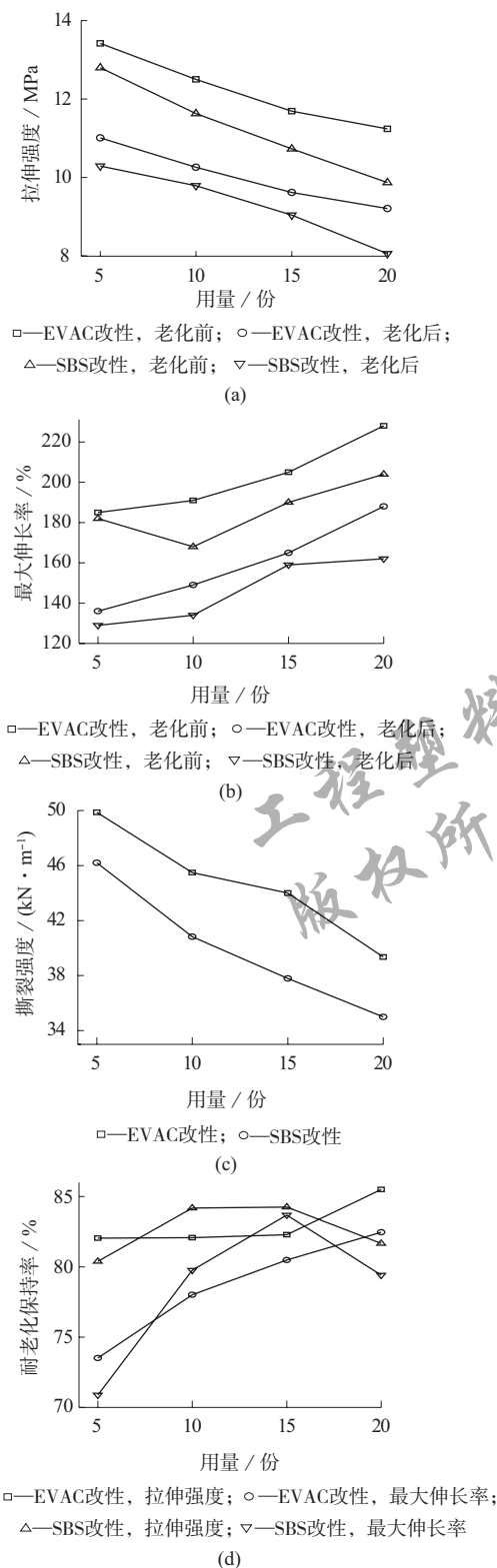
项目	201 树脂	活化剂 450 / 松香	橡胶再生剂 RV	DCP / 古马隆
邵氏 A 硬度	98	98	97	95
拉伸强度 / MPa	12.29	12.16	11.97	10.40
最大伸长率 / %	175	163	216	197
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	65.41	58.82	56.70	59.63

从表 2 可以看出, 采用四种改性剂对胶粉改性后所制得的热塑性弹性体的邵氏 A 硬度差别较小; 采用 201 树脂改性胶粉后制得热塑性弹性体的拉伸强度最大, 采用 DCP 与古马隆树脂并用改性胶粉后制得弹性体的拉伸强度最小; 用橡胶再生剂 RV 改性胶粉后制得弹性体的最大伸长率最大, 用活化剂 450 与松香并用改性胶粉后制得弹性体的最大伸长率最小; 采用 201 树脂改性胶粉后制得弹性体的撕裂强度最大, 采用橡胶再生剂 RV 改性胶粉后制得弹性体的撕裂强度最小。按照 GB/T 18173.1-2012 中的性能要求, 使用橡胶再生剂 RV 改性胶粉后制备的热塑性弹性体的性能能够满足国标的要求。橡胶再生剂 RV 在常温常压下短时间内可以使硫磺硫化的废旧橡胶或焦烧胶料再生还原, 其再生还原工艺简便、无毒、能耗较低, 经过此方法改性的胶粉与 PVC 共混制得的热塑性弹性体具有较好的综合性能, 因而采用橡胶再生剂 RV 改性胶粉所制得的弹性体性能最优。

2.2 PVC 改性剂对热塑性弹性体性能的影响

为进一步改善 PVC 的性能, 分别添加 EVAC 或 SBS 以提高热塑性弹性体的性能, 固定 PVC 为 80 份, PE-C 为 20 份, 201 树脂改性胶粉 30 份, 其他助剂用量同 2.1 部分, 考察 EVAC 或 SBS 用量对

PVC / 胶粉热塑性弹性体性能的影响,结果见图 1。
其中老化条件为 80℃ 老化 168 h。



a—老化前后的拉伸强度; b—老化前后最大伸长率;
c—撕裂强度; d—老化后拉伸强度、最大伸长率保持率
图 1 EVAC 或 SBS 用量对 PVC / 胶粉热塑性弹性体的性能影响

从图 1 可以看出,当 PVC 改性剂 EVAC 与 SBS 的用量相同时,使用 EVAC 改性的 PVC / 胶粉热塑性弹性体在老化前、后的拉伸强度和最大伸长率均比使用 SBS 改性的弹性体大;使用 EVAC 改性的 PVC / 胶粉热塑性弹性体的撕裂强度也较大。当采用同种改性剂时,随着改性剂用量的增加,所制备的 PVC / 胶粉热塑性弹性体的拉伸强度、撕裂强度呈下降趋势,最大伸长率呈上升趋势。使用两种 PVC 改性剂制备的 PVC / 胶粉热塑性弹性体老化后拉伸强度、最大伸长率保持率均能满足 GB / T 18173.1-2012 要求。综合考虑各方面性价比及 GB / T 18173.1-2012 要求,当 EVAC 的用量为 15 份时, PVC / 胶粉热塑性弹性体的性能最优。

2.3 胶粉用量对热塑性弹性体性能的影响

在 PVC 中添加胶粉,可充分利用胶粉的弹性、降低成本,但过量的胶粉会使得弹性体的性能下降,固定 EVAC 15 份,其他助剂用量同 2.2 部分,考察胶粉用量对 PVC / 胶粉热塑性弹性体性能的影响,结果见图 2。

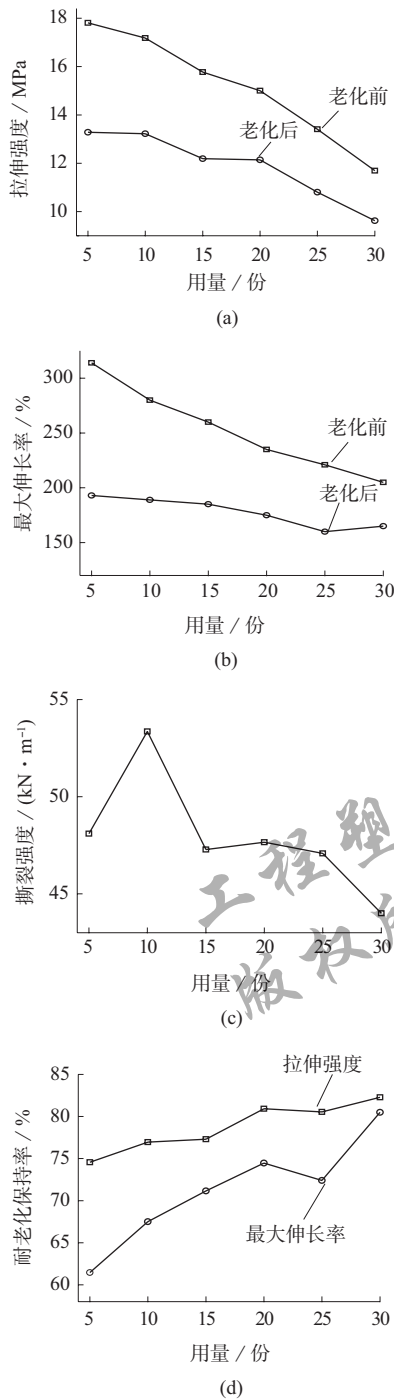
从图 2 可以看出,随着胶粉用量的增加, PVC / 胶粉热塑性弹性体在老化前后的拉伸强度、最大伸长率呈下降趋势;撕裂强度先上升后下降;老化后拉伸强度、最大伸长率的保持率有上升趋势。PVC 耐老化性较差,胶粉的加入有助于提高弹性体材料的耐老化性能,同时降低成本,结合 GB / T 18173.1-2012 要求,使用 30 份胶粉性价比最佳,继续增加胶粉的用量则弹性体的拉伸强度等性能会进一步下降难以达到国标要求。

3 结论

- (1) 使用橡胶再生剂 RV 改性胶粉所制得的 PVC / 胶粉热塑性弹性体综合性能最优。
- (2) 使用 EVAC, SBS 改性 PVC 时, EVAC 的改性效果优于 SBS,使用 15 份 EVAC 所制得的 PVC / 胶粉热塑性弹性体具有更佳的力学性能、耐老化性能,且满足 GB / T 18173.1-2012 的要求。
- (3) 随着胶粉用量的增加, PVC / 胶粉热塑性弹性体的综合力学性能下降,耐老化性能提高,使用 30 份胶粉时性价比最高,同时满足 GB / T 18173.1-2012 的要求。

参考文献

- [1] 黄婷. 自粘防水卷材研究进展 [J]. 安徽建筑, 2013(4):193-194.
Huang Ting. Research progress of self-adhered waterproofing membrane[J]. Anhui Architecture, 2013(4):193-194.



a—老化前后的拉伸强度; b—老化前后最大伸长率;

c—撕裂强度; d—老化后拉伸强度、最大伸长率保持率

图2 胶粉用量对PVC/胶粉热塑性弹性体的性能影响

- [2] 段文锋, 李文志, 刘金景, 等. 阻燃型自粘聚合物改性沥青防水卷材制备与应用性能研究[J]. 新型建筑材料, 2015(3):67-70, 79.
- Duan Wenfeng, Li Wenzhi, Liu Jinjing, et al. The preparation and application study of flame retardant self-adhesive modified asphalt waterproofing sheet[J]. New Building Materials, 2015(3):67-70, 79.
- [3] 李藏哲, 马玉凤, 王永成. 一种非沥青基反应型交叉层压膜自粘防水卷材的研制[J]. 中国建筑防水, 2015(9):18-20.

Li Zangzhe, Ma Yufeng, Wang Yongcheng. Development of non-asphaltic reaction self-adhesive waterproofing membrane with cross laminated film[J]. China Building Waterproofing, 2015(9):18-20.

- [4] 吴菊珍, 成和平. SBS改性彭州石化沥青防水卷材的研制与应用[J]. 新型建筑材料, 2015(1):74-76.
- Wu Juzhen, Chen Heping. SBS modified Pengzhou petrochemical asphalt waterproofing material development and application[J]. New Building Materials, 2015(1):75-76.
- [5] 李爽娜, 廖杨. 用于防水卷材的高聚物改性沥青的专利技术综述研究[J]. 广东化工, 2015, 42(10):85, 88.
- Li Shuangna, Liao Yang. Review of patent technology related to polymer modified bitumen waterproofing membrane[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(10):85, 88.
- [6] 万程. 白炭黑填充氯化聚乙烯防水卷材的力学性能剂填料网络分析[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Wan Cheng. The study of mechanical properties and filler network of silica-filled chlorinated polyethylene waterproof membranes[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [7] 雍奎刚, 孙晓丹. 高分子防水卷材的应用及发展[J]. 塑料科技, 2008, 36(12):60-64.
- Yong Kuigang, Sun Xiaodan. Application and development of polymer waterproof roll material[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(12):60-64.
- [8] 孙剑, 葛义, 李超. 可焊EPDM/POE/APP共混防水卷材的研究[J]. 中国建筑防水, 2014(18):22-24, 28.
- Sun Jian, Ge Yi, Li Chao. Study on weldable EPDM/POE/APP blended waterproofing membrane[J]. China Building Waterproofing, 2014(18):22-24, 28.
- [9] 孙剑, 葛义, 李超. 弹性体改性PVC防水卷材性能研究[J]. 中国建筑防水, 2015(10):7-10.
- Sun Jian, Ge Yi, Li Chao. Performance study on elastomer modified PVC waterproofing membrane[J]. China Building Waterproofing, 2015(10):7-10.
- [10] 杨美玲, 解小玲, 李海梅, 等. PE-C增韧PVC防水卷材的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(10):23-26.
- Yang Meiling, Xie Xiaoling, Li Haimei, et al. Research on properties of chlorinated polyethylene modified polyvinyl chloride waterproof rolled sheet[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(10):23-26.
- [11] 李勇. 聚氯乙烯(PVC)防水卷材应用[J]. 山西建筑, 2014, 40(6):120-121.
- Li Yong. Application of PVC waterproofing material[J]. Shanxi Architecture, 2014, 40(6):120-121.
- [12] 余春春. 持续荷载作用下防水卷材拉伸性能的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- Yu Chun Chun. Study on tension behavior of waterproofing under sustained load[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [13] 郭峰. 硬质PVC低温增韧改性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.

- Guo Feng. The studies on toughening of rigid PVC at low temperature[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2014.
- [14] 祁运凤. 胶粉/塑料热塑性弹性体研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2002.
- Qi Yunfeng. Study on waster rubber powder / plastical thermoplastic elastomer[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technolony, 2002.
- [15] 姚亮, 王国志, 焦富强, 等. WRP/SBS 热塑性弹性体性能的研究[J]. 弹性体, 2014, 24(5):32-35.
- Yao Liang, Wang Guozhi, Jiao Fuqiang, et al. Research on the properties of WRP / SBS thermoplastic elastomer[J]. China Elastomerics, 2014, 24(5):32-35.
- [16] 罗明超, 廖小雪, 赵艳芳, 等. 废胶粉改性方法的研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(5):49-54.
- Luo Mingchao, Liao Xiaoxue, Zhao Yanfang, et al. Research development of modified scrap rubber powder[J]. World Rubber Industry, 2013, 40(5):49-54.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,纵横坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.jpg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。