

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170078

## 增塑剂和增韧剂对 PVC 防水卷材耐老化性能的影响

任欣欣, 邬素华, 康诗懿, 张璟晨  
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和柠檬酸三丁酯(TBC)两种增塑剂以及丁腈橡胶(NBR)和氯化聚乙烯(CPE)两种增韧剂对 PVC 防水卷材进行改性,研究其在 PVC 防水卷材老化过程中力学性能变化的影响,并分别对不同增塑剂和增韧剂进行性能比较.结果表明:DOP 体系和 TBC 体系经老化后,相同的配方,断裂伸长率降低,但拉伸强度有所增大;DOP 和 TBC 用量越大,拉伸强度保持率和断裂伸长率保持率均减小,且 TBC 体系耐老化性能优于 DOP 体系. CPE 体系和 NBR 体系经老化后,相同的配方,断裂伸长率和拉伸强度均有所降低.当 CPE 和 NBR 加入质量分别为 20~30 g 和 10 g 时,PVC 防水卷材具有较好的力学性能与耐老化性能.

**关键词:** PVC 防水卷材; 增塑剂; 增韧剂; 耐老化性能

**中图分类号:** TQ325.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2018)04-0044-05

## Influence of Plasticizer and Toughening Agent on the Aging Resistance of PVC Waterproofing Membrane

REN Xinxin, WU Suhua, KANG Shiyi, ZHANG Jingchen

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Two plasticizers dioctyl phthalate(DOP)and tributyl citrate(TBC)and two toughening agents nitrile rubber(NBR)and chlorinated polyethylene(CPE)were used to modify PVC waterproofing materials and study their effect on PVC waterproofing membrane mechanical properties in the aging process. Finally, the properties of different plasticizers and toughening agents were compared. The result can be concluded as follows:after DOP and TBC systems were aged, elongation at break decreased while the tensile strength increased in the same formula;the tensile properties of TBC system were superior to those of DOP system before and after aging;the greater the amount of DOP and TBC was, the lower the retention rate of both tensile strength and elongation of breaking elongation, and the aging resistance of TBC was better than that of DOP. After CPE and NBR systems aged, elongation at break and the tensile strength both decreased with the same formula. When the mass of CPE and NBR were 20-30 g and 10 g respectively, PVC waterproof membrane had good mechanical properties and aging resistance.

**Key words:** PVC waterproof membrane; plasticizer; flexibilizer; aging resistance

PVC 防水卷材作为一种新型的建筑防水材料,因性能优异、产量大、易改性、易焊接、抗渗透,近几年来得到迅速发展. PVC 防水卷材主要是以 PVC 树脂为主,增塑剂、填充剂、改性剂等助剂为辅,广泛应用于建筑防水工程中<sup>[1]</sup>. 由于 PVC 防水卷材需要长期遭受外界比较恶劣环境的影响,聚合物会发生降解交联等老化行为,表现为变色开裂、发霉等,使材料

力学性能劣化,从而失去使用性能,因此改善 PVC 防水卷材的耐老化性能便成为研究重点<sup>[2]</sup>. 加入合适的增塑剂和增韧剂,可以长期保持 PVC 防水卷材的柔软性,不会变硬变脆,从而提高 PVC 防水卷材的耐老化性能,延长使用寿命<sup>[3]</sup>,而关于增塑剂和增韧剂对 PVC 防水卷材老化性能的影响报道甚少. 增塑剂的挥发与迁移对 PVC 防水卷材的耐老化性能影响

收稿日期: 2017-03-28; 修回日期: 2017-09-14

作者简介: 任欣欣(1992—),女,河北邯郸人,硕士研究生;通信作者: 邬素华,副教授, shwu@tust.edu.cn

很大,选择优良的不易挥发的增塑剂至关重要.邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是一种综合性能良好的常用增塑剂;柠檬酸三丁酯(TBC)性能全面,价格适中,耐挥发不迁移,增塑效率高,是一种十分理想的长效增塑剂.而丁腈橡胶(NBR)和氯化聚乙烯(CPE)是高分子质量的增韧剂,加入它们可减少增塑剂的用量,提高韧性与耐低温性能,因而可长期保持PVC卷材的柔软性,不会变硬变脆,大大提高卷材耐老化性能和使用寿命.

因此,本文采用DOP和TBC两种增塑剂以及NBR和CPE两种增韧剂对PVC防水卷材进行改性,研究其对PVC防水卷材老化过程中力学性能的影响,并分别对不同增塑剂和增韧剂进行性能比较,为获得耐老化性能优异的PVC防水卷材提供实验依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料与仪器

SG-3型聚氯乙烯(PVC)树脂,工业级,天津大沽股份有限公司;DOP、TBC,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;粉末NBR,P83型,工业级,靖江市康高特塑料科技有限公司;CPE,工业级,威海金泓化工有限公司;钛白粉,工业级,嘉里油脂化工有限公司;活性碳酸钙,工业级,天津市江天化工技术有限公司;抗氧剂、三盐基硫酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸、聚乙烯蜡,工业级,天津市裕发助剂厂.

SHR-5A型高速混合机,南京永杰化工机械制造有限公司;SK-160B型双辊开炼机,上海长江电器厂;XLB-D型平板硫化机,湖州宏桥橡胶机械有限公司;RG-5KN型微机控制电子万能试验机,深圳市瑞格尔仪器有限公司;ZLY-10A型万能制样机,河北承德实验机厂;RL-01C型自然通风老化箱,天津市天宇实验仪器有限公司.

### 1.2 实验配方

本实验中,以下原料用量固定:PVC 100 g、三盐稳定剂 3 g、钛白粉 5 g、活性碳酸钙 10 g、抗氧剂 0.5 g、硬脂酸 0.3 g、聚乙烯蜡 0.6 g.

在DOP或TBC用量对PVC防水卷材老化性能影响的研究中,固定CPE为10 g,添加DOP或TBC质量分别为25、30、35、40、45、50 g;在CPE或NBR用量对PVC防水卷材老化性能影响的研究中,固定DOP为50 g,添加CPE或NBR质量分别为10、20、30、40 g.

### 1.3 制备过程

称量PVC和各种助剂,将其于高速混合机中混合20 min,搅拌均匀后出料.在165℃的双辊开炼机中,将前后辊距调为1 mm,对混合好的物料进行塑化,使熔融料进行翻滚,打三角包,调节辊距为1.5 mm,最后出片待用.将放有适量PVC塑炼片的模具放入170℃平板硫化机中预热10 min,然后加压(10 MPa),排气,保压5 min,转入平板冷压机中定型,最后卸模.将压出的片材用标准试样刀具冲裁成符合GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》的哑铃I型,将裁好的样条置于标准实验条件下24 h,供后期进行力学性能测试时使用.

### 1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 328.9—2007《建筑防水材料第9部分:高分子防水卷材拉伸性能》进行测试,拉伸速率为250 mm/min.将试样按GB/T 18244—2000《建筑防水材料老化试验方法》进行老化实验,温度设置80℃,240 h后取出,常温放置24 h后测试拉伸性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 增塑剂对PVC防水卷材耐老化性能的影响

添加在PVC防水卷材中的增塑剂一般为小分子物质,由于增塑剂的相对分子质量和结构的不同,使其耐热性和耐老化性也有所差异.增塑剂在热的作用下容易挥发与迁移,造成PVC防水卷材的老化<sup>[4]</sup>.为此选用了常用的DOP和TBC这两种增塑剂对PVC防水卷材的耐老化性能进行探讨.

#### 2.1.1 力学性能

增塑剂加入量对制品老化前后断裂伸长率的影响如图1所示.

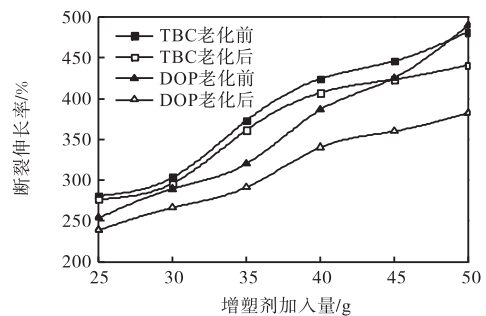


图1 增塑剂加入量对制品断裂伸长率的影响

Fig. 1 Effects of plasticizer dosage on elongation at break

由图 1 可知:随着 TBC 或 DOP 加入量的增加,老化前后的变化趋势是一致的. 老化前后,随着增塑剂质量增加,PVC 卷材的断裂伸长率均增加. 相同的配方,老化后的断裂伸长率小于老化前. 这是因为 DOP 和 TBC 作为小分子增塑剂,减小了分子间的作用力,使样品的断裂伸长率增大,但在老化过程中,增塑剂受热易发生迁移现象,使老化后的断裂伸长率降低<sup>[5]</sup>. 无论是老化前还是老化后,添加相同质量增塑剂,TBC 体系的断裂伸长率大体上总是大于 DOP 体系的断裂伸长率.

增塑剂加入量对制品老化前后拉伸强度的影响如图 2 所示. 由图 2 可知:老化前后,随着增塑剂质量增加,PVC 卷材的拉伸强度均降低. 相同的配方,其老化后的断裂伸长率虽略有下降,但是其拉伸强度却比老化前增大<sup>[6-7]</sup>. 这一方面是因为增塑剂的慢慢挥发,另一方面是因为 PVC 分子链发生交联反应<sup>[7]</sup>. 无论是老化前还是老化后,添加相同质量增塑剂,TBC 体系的拉伸强度大体上总是大于 DOP 体系的拉伸强度.

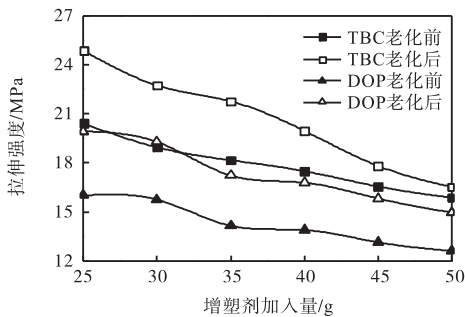


图 2 增塑剂加入量对制品拉伸强度的影响  
Fig. 2 Effects of plasticizer dosage on tensile strength

2.1.2 力学性能保持率

增塑剂加入量对制品断裂伸长率保持率的影响如图 3 所示. 从图 3 可以看出:随着增塑剂质量的增加,制品的断裂伸长率保持率均呈下降的趋势,且下降的程度越来越大. 这是因为增塑剂含量越高,老化后增塑剂渗出的越多,断裂伸长率的变化程度也就越大<sup>[5]</sup>. 这说明增塑剂含量较大时,对老化后 PVC 卷材的断裂伸长率影响较大,使其耐老化性能越差. 当增塑剂加入量为 50 g 时,TBC 体系和 DOP 体系的断裂伸长率保持率分别达到 91.54% 和 81.02%,均满足 GB/T 12592—2011《聚氯乙烯(PVC)防水卷材》中断裂伸长率保持率 $\geq 80\%$ 的要求<sup>[8]</sup>. 同时可以看出:加入相同质量增塑剂,TBC 体系的断裂伸长率保持率总是大于 DOP 体系的断裂伸长率保持率. 这说

明,对卷材在断裂伸长率的耐老化程度而言,TBC 体系的耐老化性能较 DOP 体系的耐老化性能好.

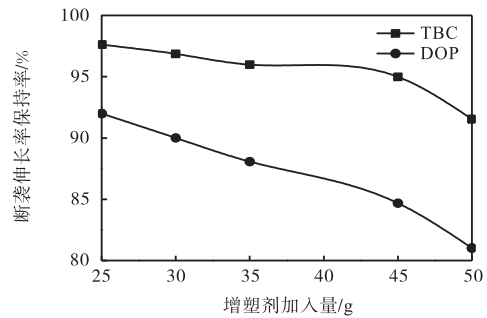


图 3 增塑剂加入量对制品断裂伸长率保持率的影响  
Fig. 3 Effects of plasticizer dosage on retention rate of elongation at break

增塑剂加入量对制品拉伸强度保持率的影响如图 4 所示. 从图 4 可以看出:随着增塑剂质量的增加,制品的拉伸强度保持率呈下降的趋势. 其中 DOP 体系的下降趋势较平缓,TBC 体系在 35 g 之前较平缓,35 g 之后急剧下降. 且使用相同质量增塑剂,DOP 体系的拉伸强度保持率大于 TBC 体系的拉伸强度保持率,这说明 DOP 体系较 TBC 体系对改善制品老化后的拉伸强度有更显著的作用. 而在 PVC 卷材中加入较多增塑剂时,DOP 体系的断裂伸长率保持率欠佳. 综合考虑,TBC 体系的耐老化性能优于 DOP 体系,主要原因在于增塑剂在热的作用下,TBC 的迁移率高于 DOP 的迁移率<sup>[9]</sup>.

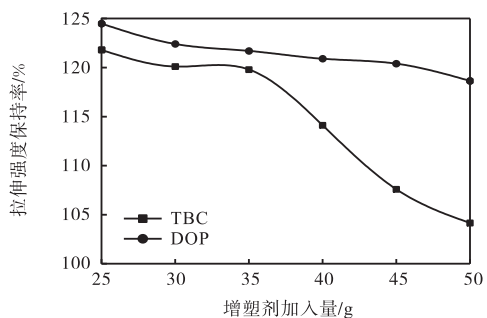


图 4 增塑剂加入量对制品拉伸强度保持率的影响  
Fig. 4 Effects of plasticizer dosage on retention rate of tensile strength

2.2 增韧剂对 PVC 防水卷材耐老化性能的影响

CPE 是由聚乙烯经氯化制得的新型改性材料,不仅能够提高 PVC 的断裂伸长率,更能提高其耐老化等性能<sup>[10]</sup>. 粉末丁腈橡胶(NBR)是一种轻度交联具有中等黏度的冷聚型粉末,可直接添加到软质 PVC 混合料中,可使其耐油、耐冲击性能得到明显的改善<sup>[11]</sup>,但对于在老化性能方面报道甚少. 为此选用

了CPE和NBR这两种弹性体增韧剂对PVC防水卷材的耐老化性能进行探讨。

### 2.2.1 力学性能

增韧剂加入量对制品老化前后断裂伸长率的影响如图5所示。由图5可以得出:老化前,随着CPE加入量的增加,制品的断裂伸长率从327.9%升高到375.5%,提高了14.5%。老化后,随着CPE质量的增加,制品的断裂伸长率从297.1%升高到357.0%,提高了20%,符合PVC防水卷材断裂伸长率大于200%的标准。相同的配方,老化后的断裂伸长率小于老化前。虽说CPE对提高制品韧性有一定作用,但增韧改性的效果并不是很显著。这是因为虽然CPE和PVC有很好的相容性,但在含有大量增塑剂的软质PVC中,CPE与增塑剂的亲和力远远大于与PVC的亲和力,以至于CPE周围被增塑剂所包围,影响了CPE与PVC的相容性<sup>[12]</sup>。同时从图5还可以看出:随着NBR质量的增加,无论是老化前还是老化后,断裂伸长率的变化趋势相同,呈现先增加后降低再增加的趋势,而且老化后,相同添加量的NBR,断裂伸长率均比老化前低。这是因为加入少量NBR,其本身的弹性可提高制品的韧性,但由于NBR与增塑剂DOP的吸引能力很强,随着NBR的增加,易使NBR凝聚成颗粒状,影响了制品的改性效果。与未添加任何增韧剂的空白制品对比,NBR为10g时,老化前后断裂伸长率均达到最大值,分别为372.3%和342.4%。

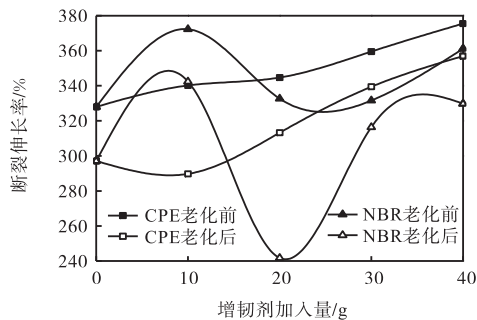


图5 增韧剂加入量对制品断裂率的影响

Fig. 5 Effects of flexibilizer dosage on elongation at break

增韧剂加入量对制品老化前后拉伸强度的影响如图6所示。从图6可以看出:老化前,随着CPE质量的增加,制品的拉伸强度呈下降的趋势,拉伸强度从19.69 MPa下降到12.93 MPa,下降了34.3%,仍符合PVC防水卷材拉伸强度大于10 MPa的标准。这是因为CPE具有橡胶类弹性体的性质,随其含量的增加,可提高PVC制品的韧性,但刚性有所下

降<sup>[13]</sup>。老化后,添加相同量的CPE,拉伸强度比老化前低,随着CPE质量的增加,拉伸趋势与老化前一致,拉伸强度从18.95 MPa下降到9.84 MPa,下降了48%,但在CPE质量为30~40g时,老化后的拉伸强度欠佳,甚至不满足PVC防水卷材的拉伸强度标准。因此CPE质量不能高于30g。同时从图6可以看出:不管是老化前还是老化后,拉伸强度都随着NBR质量的增加呈先减小后增大再减小的趋势。这是由于NBR是非晶性的橡胶,本身强度较低,所以共混物的拉伸强度有所下降。当含量较多时,NBR在体系中与PVC有很好的相容性,进而改善了PVC防水卷材的拉伸强度。加入相同质量的NBR,制品老化后的拉伸强度均小于老化前的拉伸强度。这是因为在老化过程中,增塑剂的挥发,NBR、PVC降解交联等原因造成的拉伸性能变差。NBR质量为10g时,老化前拉伸强度14.98 MPa,老化后拉伸强度14.43 MPa,远大于PVC防水卷材的标准,再根据上述老化前后断裂伸长率都达到最大值,说明添加10g的NBR,在保证较好的拉伸强度下有最大的断裂伸长率。

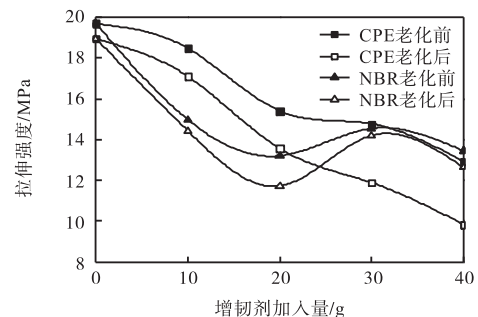


图6 增韧剂加入量对制品拉伸强度的影响

Fig. 6 Effects of flexibilizer dosage on tensile strength

### 2.2.2 力学性能保持率

增韧剂加入量对制品断裂伸长率保持率的影响如图7所示。

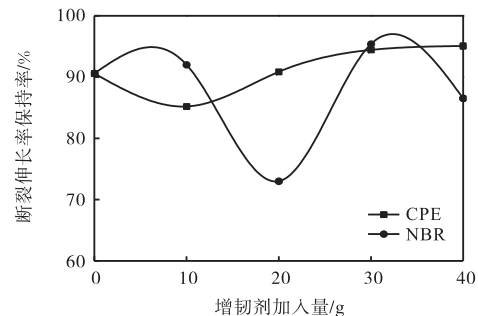


图7 增韧剂加入量对制品断裂伸长率保持率的影响

Fig. 7 Effects of flexibilizer dosage on retention rate of elongation at break

由图 7 可知: CPE 质量为 0~10 g 时, 断裂伸长率保持率呈下降趋势, 10 g 以后, 断裂伸长率变化率呈上升趋势, 且在 30~40 g 基本稳定. 与未添加 CPE 相比, CPE 质量高于 20 g 有助于 PVC 防水卷材的耐老化. 结合上述可知: CPE 质量为 20~30 g 时具有较好的力学性能与耐老化性能. 随着 NBR 质量的增加, 断裂伸长率保持率的趋势有些复杂, 在 20 g 时达到最低值, 耐老化性最差. 基于 NBR 为 10 g 时具有较好的机械性能, 与未添加 NBR 相比, 断裂伸长率保持率从 90.59% 增大到 91.97%, 基本无大变化, 这可能是因为添加的 NBR 与 DOP 有非常强的结合力, 能通过吸收和固定作用防止 DOP 迁移到 PVC 表面而造成损失, 未损失的增塑剂与添加的增韧剂共同作用使断裂伸长率变化甚微. 因此, CPE 相对于 NBR 对改善 PVC 防水卷材老化后的断裂伸长率有显著的作用.

增韧剂加入量对制品拉伸强度保持率的影响如图 8 所示. 随着 CPE 质量的增加, 拉伸强度保持率呈下降的趋势. 而随着 NBR 质量的增加, 拉伸强度的保持率呈先减小后增大的趋势, 在 20 g 时, 拉伸强度保持率达 88.82%, 仍满足 GB/T 12592—2011《聚氯乙烯(PVC)防水卷材》中 PVC 防水卷材的拉伸强度保持率 $\geq 85\%$ 的要求. 与未添加增韧剂的空白实验相比, CPE 体系和 NBR 体系在改善老化后拉伸强度方面并没有显著的作用.

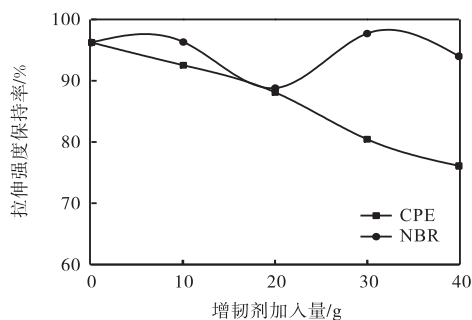


图 8 增韧剂加入量对制品拉伸强度保持率的影响

Fig. 8 Effects of flexibilizer dosage on retention rate of tensile strength

### 3 结论

(1) DOP 体系和 TBC 体系经老化后, 相同的配

方, 断裂伸长率均降低, 但拉伸强度均有所增大. DOP 和 TBC 用量越大, 拉伸强度保持率和断裂伸长率保持率均减小, 且 TBC 体系耐老化性能优于 DOP 体系.

(2) CPE 体系和 NBR 体系经老化后, 相同的配方, 断裂伸长率和拉伸强度都有所降低. CPE 体系相对于 NBR 体系对改善制品老化后的断裂伸长率有显著的作用. 当 CPE 和 NBR 质量分别为 20~30 g 和 10 g 时, 制品具有较好的力学性能与耐老化性能.

### 参考文献:

- [1] 杨红玉, 吉临凤. PVC 防水卷材在建筑上的应用[J]. 塑料科技, 2016, 44(6): 53-56.
- [2] 金普法, 浦鸿汀. PVC 防水卷材的耐久性分析[J]. 中国建筑防水, 2004(5): 12-15.
- [3] 吴忠平. 关于 PVC 防水卷材关键问题的研究及应用[J]. 化学建材, 2004, 20(4): 39-40.
- [4] 崔鹏. PVC 复合蓬盖材料耐老化性能的研究[J]. 上海塑料, 2011(4): 45-47.
- [5] 严海彪, 石文鹏, 陈艳林. NBR/PVC 热塑性弹性体耐热老化性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(2): 6-8.
- [6] 李琛, 肖生苓. 紫外老化和热老化对农用薄膜性能影响的对比分析[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(14): 4179-4182.
- [7] 喻火贵, 胡萍, 商婷, 等. 聚氯乙烯弹性体气候老化性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2007, 36(3): 14-17.
- [8] 朱晓华, 高敏杰, 张歆焯. 《聚氯乙烯(PVC)防水卷材》标准解读[J]. 中国建筑防水, 2010(13): 38-41.
- [9] 任欣欣, 邬素华, 康诗懿. TBC 复配增塑对聚氯乙烯防水卷材性能影响的研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(3): 51-56.
- [10] 吴明静, 王子彦, 史颜勇, 等. PVC 和 CPE 不同配比对于混料性能的影响[J]. 聚氯乙烯, 2008, 36(5): 15-16.
- [11] 姚明. 粉末丁腈橡胶改性软质 PVC 的研究[J]. 聚氯乙烯, 2000(6): 43-45.
- [12] 赵永仙, 黄兆阁. 弹性体改性软质聚氯乙烯性能的研究[J]. 中国塑料, 1998, 12(6): 42-47.
- [13] 杨美玲, 解小玲, 彭一燕, 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.

责任编辑: 周建军