

用于混凝土屋面埋入式防水的再生胶基复合TPO薄膜

如今，预制膜在建筑行业非常受欢迎，用于防水，包括屋顶、地下室、潮湿区域和蓄水区。这些膜在基底和水之间提供了一层坚固的不透水层，防止水渗入混凝土裂缝。。

预制膜主要由EPDM、PVC、TPO、HDPE、无规PP、SBS和改性沥青等材料制成。本文的重点是TPO膜，它被广泛用于暴露的屋顶防水和隔热。TPO膜于20世纪90年代初首次在欧洲引入，被开发为PVC的替代品，以克服增塑剂迁移和膜完整性破坏等问题，这些问题会导致防护失效和化学污染，以及多年来受风化影响的霉菌生长；最终导致破裂和泄漏。TPO由于其耐用性、抗紫外线和耐热性、能源效率以及成本效益而变得非常受欢迎。

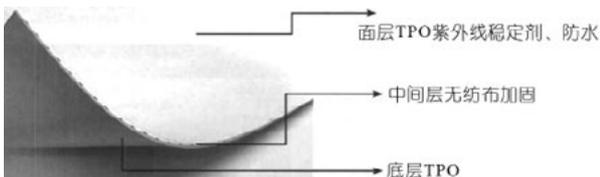


图1 TPO粗布增强膜

热塑性聚烯烃（TPO）是一种单层无纺布增强膜（图1），由聚烯烃（包括聚丙烯和聚乙烯、乙烯/丙烯橡胶）的混合物制成，并与增强填料和紫外线稳定剂、阻燃剂、颜料、抗氧化剂和热稳定剂等添加剂混合。部分薄膜在底部还具有额外的无纺粗布层或一层粘合剂，以便于安装在屋顶上。

TPO膜铺设在屋顶上，暴露在阳光下，采用机械固定或用粘合剂粘合；接缝重叠部分采用热焊接，从而覆盖整个屋顶。

通常情况下，TPO膜广泛应用于非开放式屋顶，如仓库、厂棚、火车站、机场等建筑，甚至发达国家城市中的钢/混凝土建筑。

然而，在印度等发展中国家，屋顶被广泛用于日常活动或建筑设施。将暴露的TPO膜应用于客流量高

的屋顶是不可行的。在印度，混凝土外加剂和防水化学品一直是混凝土屋顶防水的传统方法。然而，由于城市温度的显著变化，这种防水解决方案已经失效，导致屋顶因膨胀和收缩而出现裂缝。这就需要有一个长期可行且经济的防水解决方案，因为屋顶和建筑承包商开始要求对产品进行长期保修。此外，这也是一项技术挑战，与Zylog公司在聚合物共混和板材挤压/层压技术领域的核心竞争力密切相关。

鉴于这些监管要求与成本/性能标准相结合，Zylog公司接受了挑战，与建筑师、工程师和屋顶/建筑承包商密切合作，以了解屋顶规范和标准，并与批准机构协商，帮助设计产品规范。经过几年的开发，Zylog公司终于推出了s-TPO防水膜，专门设计用于埋入屋顶的混凝土构件中。

商业使用的外露热塑性聚烯烃（TPO）屋顶膜应具有拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度，但还需要考虑抗冲击性、抗穿刺性、耐候性、太阳反射率、热辐射率和反射率、热老化和吸水性等其他性能指标，这些都是外露屋顶所要求的性能。

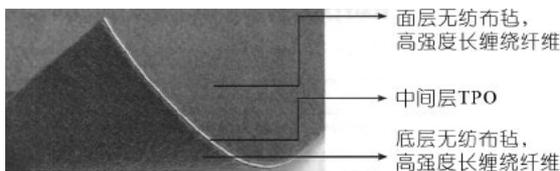


图2 s-TPO膜夹在无纺布毡之间

然而，对于非外露、嵌入式防水膜而言，关键的性能标准是拉伸、断裂伸长、撕裂强度和抗穿刺性。通过与结构工程师密切合作，并借鉴用于嵌入式地下室防水的聚乙烯膜，该产品的结构被设计成三层复合材料，即一层TPO膜夹在两层无纺布之间。这种用于屋顶防水的夹层TPO（s-TPO）膜（图2）的产品规格最终确定为抗拉强度220 kg/cm²，断裂伸长率超过50%，抗撕裂强度120 kg/cm，抗穿刺强度35磅；考虑

到膜将嵌入两层混凝土之间，延伸率将提供裂缝桥接性能，而抗穿刺性将确保膜在混凝土层和砂浆层之间的一体性。除此之外，还规定了尺寸和吸水率的线性变化。

为了解决与塑料处理有关的日益严重的环境问题，决定在芯层中使用至少 30% 的可回收聚合物来制造这种薄膜，而无纺布则使用 80% 的 r-PET 材料，主要来自瓶子；因此，产品中包含了约 38% 的可回收聚合物。考虑到在产品中加入大量回收材料，而且预期产品规格会更高，因此有必要研制新的配方和生产技术，以确保材料的粘合性符合预期结果。文献综述表明，相容剂有助于显著提高材料的相容性。

Mohammad Amjadi 先生等人指出，结晶度、晶体尺寸、晶体厚度和晶体取向会影响聚乙烯的物理和机械性能；温度升高会影响热活化结晶；结晶度的多少会影响半结晶聚合物的机械性能；相对于分子和晶体排列的变形取向在很大程度上决定了机械和形态性能。

Ecaterina Matei 先生等人指出，机械回收聚丙烯废料是一种很好的废料管理策略，因为相容和功能化的回收聚丙烯在拉伸、断裂伸长率和抗伊佐德冲击等方面表现出更高的机械性能，并提供了光滑的表面和更低的熔体粘度，从而具有优异的表面性能。

Kossentini Kallel 先生等人使用单螺杆和双螺杆挤出机研究了相容剂对 PP/PE 和 PE/PS 共混物的影响，结果表明，相容剂有助于提高共混物的粘度，并提供更好的相间粘附性，从而获得更高的机械性能。

Aurea A. Matias 先生等人在使用回收的 PP 和 r-PET 混合物制造水管的研究中，对不同的 PP 和 PET 废料进行了热特性分析，并将它们混合在一起得到了混合物。

Arvind Gupta 先生等人证实了 rPET 和 LLDPE 链的相互作用增强，并使用相容剂和扩链剂形成了共连续形态，最终增强了机械性能。

Madalina Elena Grigore 先生指出，高度商品化且可大量使用的回收结晶热塑性塑料 PP、HDPE 和 LLDPE 最容易通过机械回收途径重复使用。

这篇文献综述与 Zylog 公司在过去 40 年中发展起来的内部复合和挤出专业知识相结合，有助于进行所述的几个实验。所有实验都是使用 Zylog 公司的中试生产线进行的，以最大化模拟最终产品。

1 材料和方法

表 1 描述了用于制备 s-TPO 膜的各种材料。混合物是乙烯/丙烯橡胶 (EPR)、均聚物聚丙烯 (PPHP)、共聚物聚丙烯 (PPCP)、高密度聚乙烯 (HDPE) 和线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 等牌号的组合，具有不同的 MFI 和硬度。除此之外，还添加了一种基于乙烯聚合物专有混合物的内部开发的相容剂。在具有在线层压系统的 2 米宽片材挤出装置上制备 s-TPO 的过程中，添加了硬脂酸酯基润滑剂和受阻酚基抗氧化剂。

表 1 材料

属性	MFI (230/2.16)	硬度
EPR	25 (门尼粘度)	N/A
PPHP	8 g/10 minutes	70 D
PPCP	12 g/10 minutes	63 D
高密度聚乙烯	0.5 g/10 minutes	63 D
低密度聚乙烯	1.2 g/10 minutes	55 D
再生 PP	10 g/10 minutes	70 D

所使用的回收聚丙烯是预造粒的，并通过机械和热回收来自工业箱式板条箱、电子包装托盘、汽车内饰和其他此类消费后和工业废物的废物组合而制成。该材料的特点是密度为 0.92~0.95 g/cm³，在 230℃、2.16 kg 下的 MFI 约为 10 g/10 min。

这种无纺布层以回收的 PET 为原料，主要来自回收的瓶子。将瓶子粉碎、研磨、熔融纺成纤维并热熔，制成具有高机械性能的纤维状无纺布毡。

2 实验

表 2 列出了 s-TPO 膜配方。在所有实验中都使用了 EPR、PP、HDPE、LLDPE 和相容剂的组合。根据对聚合物复合后的性能曲线、分子量和重量分布的了解，采用 DOE 方法对这些组合进行了分析，并得出了预期的最终结果。本文中介绍的组合是经过截断的，以显示最接近预期特性的组合，并且只介绍符合柔性标准的组合，因为在展开膜时，膜必须平展。

表 2 -s-TPO 膜的配方 (%)

成分	TP1	TP2	TP3	TP4	TP5	TP6
EPR	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
聚丙烯	55.00	55.00	45.00	-	53.50	25.00
高密度聚乙烯	35.00	25.00	35.00	35.00	33.50	22.00
低密度聚乙烯	-	10.00	-	-	-	10.00
PPCP	-	-	-	45.00	-	-
RP-PP	-	-	10.00	10.00	-	30.00
相容剂	-	-	-	-	3.00	3.00
润滑剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
抗氧化剂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

在 EPR 不变的情况下，TP1 是 PPHP 和 HDPE

的混合物。TP2 是 PPHP、HDPE 和 LLDPE 的混合物。TP3 是 PPHP、HDPE 和 R-PP 的混合物。TP4 是 PPCP、HDPE 和 R-PP 的混合物；而 TP6 是原生 PPHP、HDPE、LLDPE 和 30%R-PP 与相容剂的混合物。

3 片材加工

s-TPO 膜在片材挤出机上加工，挤出机配有换网器、静态混合器、喂料块和 T 型模，并与压延装置相连。螺杆专门设计用于对混合材料进行塑化和混炼，将均匀的熔体混合物送入挤出模。

Zhou 和 Wilkes 研究了取向对单轴熔融挤出高密度聚乙烯薄膜的机械和形态性能的影响。研究表明，机械性能与分子结构的取向密切相关，分子结构的取向源于聚合物变形过程中形成的不同形态、特别是在熔融挤压过程中，存在各向异性效应，导致机器方向值和横向方向值之间存在明显差异。

这项研究表明，材料的正确组合以及熔化、计量、混合、脱催化和均化过程中工艺条件的正确组合对于实现两个方向的适当性能至关重要。文献综述还表明，在片材的厚度内存在多层，与朝向芯部的较低取向相比，表面上的分子取向较高，这也导致了较低的性能。因此，将挤出物适当推入具有冷却和应力释放的压延系统进行熔融加工是至关重要的。

4 TPO膜的表征

4.1 片材厚度

使用数字千分尺 (ASTM D751) 测量 s-TPO 的总厚度。在样品表面上随机选择的点进行 5 次测量，以获得代表性的平均值。

4.2 机械性能

在气动压力机上使用空心哑铃切割模 (ASTM 模具 C) 从挤压板材中冲压出哑铃试品。根据 ASTM D 412 标准，在万能试验机 (UTM) 上以 500 mm/min 的十字头速度在环境条件下测量拉伸和伸长性能。根据 ASTM D 751 标准，使用同一台 UTM 对 s-TPO 的抗穿刺性进行了测试。所有数值都是在挤出的 s-TPO 膜的机器 (MD) 和横向 (TD) 方向上获得的。

4.3 线性尺寸变化

以原始尺寸的百分比表示的线性尺寸变化是根据 ASTM D1204-02 测量的。

4.4 吸水性

根据 ASTM D471-98 测量耐水吸收性。记录 s-TPO 样品的重量，然后将其浸入 70°C 的去离子水中一周。完成后，将仪器在实验室中冷却至室温 2~3h，立即测量样品的最终重量。

4.5 测试方法

试品从挤压板材上沿机器 (MD) 方向和横向 (TD) 方向的不同位置打孔 (图3)。

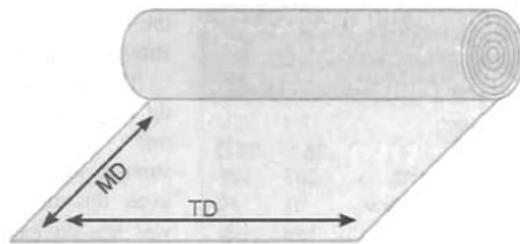


图3 从膜卷上切割的机器方向 (MD) 和横向方向 (TD) 试品

表3 测试值

特性	TP1	TP2	TP3	TP4	TP5	TP6	规格
硬度	58 D	55 D	60 D	56 D	59 D	59 D	55-60 D
拉伸强度	265	250	252	225	256	258	220
断裂伸长率/%	61	52	63	70	66	68	50
抗撕裂性	142	120	130	120	148	151	120
抗穿刺性	39	36	38	37	40	41	35

表4 s-TPO 膜 TP1 至 TP5 在 MD 和 TD 方向上的机械性能

特性	TP1	TP2	TP3	TP4	TP5	TP6
硬度	58 D	55 D	60 D	56 D	59 D	59 D
拉伸强度, TD	190	180	178	205	265	275
拉伸强度, MD	265	250	252	225	256	258
断裂伸长率, TD	70	65	58	74	72	76
断裂伸长率, MD	61	52	51	70	66	68
抗撕裂强度, TD	124	82	110	108	137	135
抗撕裂强度, MD	142	120	130	125	148	151
抗穿刺性	39	36	38	37	40	41

5 结果和讨论

每种配方的测试值如表3所示。乍一看，结果提供了一个令人满意的场景，即各种组合提供了满足最终产品规格的性能。即使采用10%的再生PP输入，也实现了所需的性能。在30%的输入下，使用合适的相容剂，获得了性能。所有六种膜都表现出优异的柔韧性，并且在展开时很好的展平。然而，对数据进行更深入的分析会发现一个非常不同的结论。

表4描述了TP1至TP6在MD和TD方向上的物理力

学性能。TP1、TP2和TP3-s-TPO膜在MD和TD方向上具有显著不同的值。仔细检查发现，两种产品都不符合抗拉强度或撕裂强度要求。

TP4在MD和TD拉伸强度值方面也显示出差异；然而，这种差异不那么明显，这归因于其中使用的PPCP，其与PPHP相比具有较少的结晶性，并且在加工过程中更容易定向。然而，拉伸和撕裂的TD值不符合要求。TP5和TP6都符合产品规范，并显著降低了MD和TD值之间的差异。这要归功于其中使用的相容剂，它实现了优异的相互作用和聚合物的混溶性，尽管使用了更多的回收聚丙烯(PP)，但却能提供更高的机械性能。

表5 结晶度对s-TPO膜机械性能的影响

特性	TP1	TP4
硬度	58 D	56 D
拉伸强度	265	225
断裂伸长率	61	70
撕裂强度	142	120
抗撕裂性	39	37

表6 具有不同结晶度和分子量的聚合物的比较

特性	TP1	TP2	TP4
硬度	58 D	55 D	56 D
拉伸强度	265	250	225
断裂伸长率	61	52	70
撕裂强度	142	120	120
抗穿刺性	39	36	37

表7 再生 PPHP 对 s-TPO 膜机械性能的影响

特性	TP1	TP3
硬度	58 D	60 D
拉伸强度	265	252
断裂伸长率	61	63
撕裂强度	142	130
抗穿刺性	39	38

聚丙烯结晶度对s-TPO膜机械性能的影响如表5所示。虽然PPCP具有更好的冲击性能、更高的柔韧性，并且由于与HDPE的兼容性更高而更容易加工，但PPHP由于其更高的结晶度，具有更高的强度重量比，并且比PPCP更硬，与PPCP相比，在TPO膜中提供了更高的机械性能。

虽然结晶度水平决定了机械强度，但拉伸强度取决于高温下的分子量分布(MWD)。聚合物的高分子量导致更高的强度；然而，分子量的增加也降低了结晶度，这控制了聚合物的硬度和韧性。PPHP和PPCP之间的两项试验证明了这一点。研究表明，极限抗拉强度随着结晶度和分子量的增加而线性增加。表6比较

了化合物中聚合物的结晶性和分子量的影响。

与TP4相比，由于PPHP的浓度更高，TP1具有更高的总结晶度；而TP2由于配方中额外的LLDPE和较低的HDPE而具有较低的结晶度和较低分子量。表6中的结果反映了较高的结晶度和分子量对材料的整体机械性能的影响。很明显，当比较MD和TD方向时，平衡聚合物的结晶度和分子量在决定最终性能方面起着重要作用，特别是对于单轴挤出片材。

表7显示了s-TPO膜中原始和再加工PP的机械性能比较。用再加工PPHP代替部分原始PPHP导致拉伸强度和撕裂强度分别下降5%和9%。

5.1 相容剂对s-TPO膜力学性能的影响

表8比较了相容和非相容配方，研究了对最终物理机械性能的影响。在添加相容剂后，观察到与未相容的膜相比，拉伸性能在TD方向上提高了40%，而抗撕裂性提高了10%。尽管在TP6中添加了30%的再生PP，但相容剂的存在提供了总体更高的机械性能和MD和TD方向之间的最小差异，如表9所示。

表8 对所有薄膜进行其他性能检查的划分

特性	TP1	TP2	TP3	TP4	TP5	TP6
厚度(mm)	0.95	0.96	0.95	0.95	0.95	0.94
吸水率(%)	0.25	0.31	0.28	0.27	0.29	0.28
尺寸稳定性(%)	0.08	0.09	0.08	0.08	0.12	0.12

表9 TP1、TP5 和 TP6 的比较

特性	TP1	TP5	TP6
硬度	58 D	59 D	59 D
拉伸强度, TD	190	265	275
拉伸强度, MD	265	256	258
断裂伸长率, TD	70	72	76
断裂伸长率, MD	61	66	68
撕裂强度, TD	124	137	135
撕裂强度, MD	142	148	151
抗穿刺性	39	40	41

MD和TD方向上的这种最小性能差异归因于片材挤出过程中聚合物链的更好排列。研究发现，尽管再生聚丙烯的含量较高，但在加工过程中添加相容剂大大提高了TPO膜的拉伸和撕裂强度。相容剂有助于改善PE和PP的混溶性。使用再生聚丙烯时，形态控制是影响这些性能的关键因素之一。相容剂有助于获得PE在PPHP中的精细分散，根据PE的共聚单体水平提供了优异的性能平衡。

6 结论

使用 30%PPHP 回收料与基于 r-PET 的无纺布毡

