

TPO 防水卷材高性价比配方设计研究

吴敬元 (南京理工大学北方研究院, 天津 300220)

摘要: 对世界主要石化公司聚烯烃弹性体进行了概述, 从中优选出高性价比的聚烯烃弹性体和聚丙烯作为主料, 研究了不同配方对 TPO 防水卷材性能的影响, 优选出了适合不同挤出工艺的通用高性价比配方体系, 并通过了中试验证。

关键词: TPO; 防水卷材; 性价比; 配方

最近二十年, 随着贵金属催化剂的发展, 世界各主要石化公司陆续推出了不同型号的热塑性弹性体颗粒料, 尤其是聚烯烃类热塑性弹性体 (TPO) 颗粒料, 为热塑性弹性体在各行业的普及应用奠定了原料基础。高分子防水卷材是一类性能优异、应用广泛的基础防水材料, 近些年, 随着聚烯烃类热塑性弹性体上游原材料的不断丰富, TPO 防水卷材因其优异的性能在国际、国内都得到了广泛的应用, 发展迅速。我国也在 2012 年 12 月 30 日正式发布了《热塑性聚烯烃 (TPO) 防水卷材》(GB 27789-2011) 国家标准, 为 TPO 防水卷材的规范良性发展提供了标准依据。

1 TPO 防水卷材基础材料概述

根据公开资料, 除了传统的聚乙烯、聚丙烯材料以外, 世界主要石化公司都推出了不同系列的聚烯烃热塑性弹性体材料, 这些聚烯烃材料都可以作为 TPO 防水卷材的基础备选材料, 下面列举几个世界知名石化公司的部分产品系列。

陶氏 (DOW) 化学公司推出了 ENGAGE™、AFFINITY™、INFUSE™、NORDEL™ 系列乙烯基弹性体, 以及以 VERSIFY™ 系列丙烯基弹性体。埃克森美孚 (Exxon Mobil) 化工公司推出了埃佳特™ (Exact™) 系列乙烯基弹性体, 以及威达美™ (Vistamaxx™) 系列丙烯基弹性体。三井 (Mitsui) 化学集团推出了 TAFMER™ 系列 α 烯烃共聚物和 MILASTOMER™ 系列烯烃类热塑性弹性体。利安德巴塞尔 (LyondellBasell) 工业公司推出了 Hifax 和 Dexflex 系列聚丙烯共聚物, 也可以属于弹性体范畴。

2 TPO 防水卷材高性价比配方设计原则与策略

2.1 配方设计原则

TPO 防水卷材的配方设计除了要考虑性能满足 GB 27789-2011 以外, 还要重点考虑成本控制和施工便利, 成本控制重点一是原材料成本控制, 二是生产设备和生产工艺成本控制。

在原材料成本控制方面, 由于各大石化公司性能相近的聚乙烯和聚丙烯价格差距不大, 而不同聚烯烃弹性体系列的价格却相差较大, 因此选择合适的聚烯烃弹性体是降低成本的关键之一。另外, 在保证性能的前提下填充碳酸钙等低成本填料也是降低成本的有效方法。

TPO 防水卷材一般都是挤出工艺生产, 可以使用单螺杆挤出机, 也可以使用双螺杆挤出机, 双螺杆挤出机塑化和共混性能更好, 可以直接添加粉料, 尤其是对于聚丙烯和聚烯烃弹性体的共混, 最终产品性能理论上也会更优, 但考虑到配方的普适性, 本次研究选择的配方既适合单螺杆挤出工艺, 也适合双螺杆挤出工艺。

施工方面, 对于同为 TPO 的防水卷材, 硬度和焊接性

能是要考虑的两个重点。硬度适中, 可以便于铺设, 热焊接性能优异, 才能高效便捷的施工, 同时保证施工质量。

2.2 配方设计策略

TPO 防水卷材的配方一般采用聚丙烯与聚烯烃弹性体为主料共混的方案, 可添加部分填料进一步降低成本, 为了进一步提高耐候性和热稳定性还可添加热稳定剂、抗紫外线剂等塑料助剂。聚烯烃本身具有良好的耐候性、耐化学性和耐热老化性能, 配方中聚丙烯主要为 TPO 提供机械强度、热尺寸稳定性等性能支撑, 弹性体主要为 TPO 提供优异的断裂伸长率、抗冲击性能和低温弯折性能, 同时调节二者的比例可以调控产品的硬度。

经公开市场调研, 不同厂商不同牌号的聚丙烯价格相差不多, 但聚烯烃弹性体的价格相差却很大。利安德巴塞尔工业公司的 Hifax 系列 TPO 根据厂家资料虽然可以不添加其他主料而直接挤出生产 TPO 防水卷材, 但其性价比依然不高; 陶氏化学公司的 VERSIFY™ 系列弹性体虽然也适合作为共混料生产 TPO 防水卷材, 但因其价格过高, 本次研究未予以采用; 埃克森美孚化工公司的威达美™ 系列弹性体, 因其较高的性价比、较宽的可选硬度范围以及良好的性能而将其作为配方研究的弹性体主料。另外, 为了考虑兼容单螺杆挤出工艺, 挤出性能更加优异的低密度聚乙烯也被作为辅料用于配方研究; 为了研究进一步降低成本的可能性, 轻质碳酸钙粉料被作为填料用于配方研究; 因乙烯基弹性体 POE 与丙烯基弹性体相比具有更好的耐低温性能, 因此也作为辅料用于配方研究。

另一种挤出法生产 TPO 的配方体系是以聚丙烯和三元乙丙 (EPDM) 橡胶为主料, 虽然现在 EPDM 也有许多颗粒料牌号可供选择, 但由于 EPDM 粘度较上述烯烃弹性体大许多, 使用单螺杆工艺容易出现塑化不良问题, 一般更适合双螺杆工艺生产, 同时 EPDM 的价格也较一般的聚烯烃弹性体高, 因此本研究未涉及该种配方体系。

3 实验过程

3.1 实验设备

两辊开炼机; 平板硫化机; 电子拉力机; 恒温箱; 低温试验箱; 邵氏硬度计 (A 型、D 型); 热风枪

3.2 实验原料

聚丙烯: F800E(MI=8) 中国石化, 7033N(MI=8)、7032E3(MI=4) 埃克森美孚化工; 低密度聚乙烯: LD100AC(MI=2) 燕山石化; 丙烯基弹性体: Vistamaxx (缩写为 VM) 3000(MI=3.6)、VM6102(MI=1.4) 埃克森美孚化工; 乙烯基弹性体 POE: DF740(MI=3.6) 三井化学; 碳酸钙填料: 轻质碳酸钙 市售。

3.3 实验过程

一个典型的实验过程为: 将两辊开炼机升温至 170-

180℃,按照一次实验总物料 100g 的标准,按照配方比例一次性加入树脂颗粒料,如果配方中有填料,则待树脂塑化完全后再加入,开炼 3~5min,充分混合均匀,然后在平板硫化机上进行热压 1min 成型,热压温度 135℃,最后冷压 1min 成型;得到厚度 1~2mm 的片材。

3.4 性能测试

参照《热塑性聚烯烃(TPO)防水卷材》(GB 27789-2011)国家标准测试部分性能,包括拉伸强度、断裂伸长率、热处理尺寸变化率、低温弯折性能和直角撕裂性能,为了测试各配方热尺寸变化率的差别,将该测试的温度进行了大幅提高,标准改为在 120℃±2℃条件下,恒温 2h。另外,使用邵氏硬度计测试样品硬度,评价样品柔软度,使用热风枪进行热焊接试验,定性评价热焊接性能。

3.5 实验配方

表 1 实验配方(质量分数)

编号	F800E	7033N	7032E3	VM3000	VM6102	DF740	CaCO ₃	LD100
1#	30			50	10	10		
2#	25			45	20	10		
3#		35		35	10	10		10
4#			35	35	25	5		
5#			25	30	20		25	
6#			25	15	35		25	

4 结果与讨论

4.1 性能测试结果

表 2 性能测试结果

编号	邵氏硬度(A/D)	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)	撕裂强度(N/mm)	热尺寸变化率(%)	低温弯折性能
1#	91A	17.7	769	78.9	-0.81	合格
2#	85A	17.9	780	77.2	-0.93	合格
3#	41D	12.6	660	84.4	-0.50	合格
4#	42D	20.2	730	82.0	-0.70	合格
5#	46D	19.7	706	75.2	-0.97	合格
6#	41D	18.0	717	71.4	-0.78	合格

4.2 不同配方对性能和加工的影响

从上述配方的性能测试整体来看,拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度和低温弯折性能均满足国标要求,热处理尺寸变化率对部分样品使用了 GB 27789 中的标准进行了测试,发现尺寸变化率近乎为 0,为了更好地区分各配方的差别,故将测试温度从 80℃大幅提高到了 120℃,而尺寸变化率结果均小于 1%,表明上述配方热尺寸稳定性能均十分优异。由于各配方均通过了低温弯折性能测试,说明威达美系列的丙烯酸弹性体也具有较好的耐低温性能,可以不添加 POE 这类耐低温性能更好地原料,也可以满足国标要求。

上述配方聚丙烯的含量在 25%~35%,最终样品硬度总体差别不大,都比较适合各种平面的平铺作业。VM3000 的标称邵氏 D 硬度是 33,VM6102 的标称邵氏 A 硬度是 66,VM6102 的硬度相对要小的多,所以在聚丙烯含量不变的情况下,也可以通过调节 VM3000 和 VM6102 的比例来调节硬度,例如 5# 配方和 6# 配方,在其他组分不变的情况下,VM3000:VM6102 由 30:20 变为 15:35 后,硬度由 46D 降为 41D,下降明显,而其他性能差别不大。

从机械强度横向对比来看,除了 3# 配方的拉伸强度明显偏小以外,其他各配方差别不大,均大幅超过国家标准。

国标规定的拉伸强度下限是 12MPa,而 3# 样品拉伸强度是 12.6MPa,超出国标不多,这种情况如果大批量生产很容易出现产品的拉伸强度不达标;另外而该配方中的聚丙烯含量是各组中最高的,说明聚丙烯 7033N 对提升 TPO 拉伸强度的贡献不如其他牌号聚丙烯,如果希望通过提高 7033N 的比例来增加强度,也不是最佳策略,因为 3# 样品的断裂伸长率也是最低的,增加聚丙烯含量会导致断裂伸长率的进一步降低。

上述不同配方在使用开炼机进行小试实验时,1#、2# 和 3# 配方均使用了标称熔融指数(MI)为 8 的聚丙烯树脂,由于熔指较大,开炼时很难成片,即使 3# 配方加入了低熔指的低密度聚乙烯 LD100AC(MI=2),依然很难成片,由此推断最终工业生产时,如果使用单螺杆挤出工艺,就容易出现模头和压延辊之间的料可能会出现下陷问题,从而影响挤出片材的质量。而使用熔指较小的 7032E3(MI=4)聚丙烯的 4# 配方,开炼时成片问题得到明显改善,因此将 7032E3 作为聚丙烯主料将会更好地兼容单螺杆和双螺杆两种片材生产工艺。

5# 和 6# 配方均添加了高达 25% 的碳酸钙填料,而性能却没有出现明显下降,表明以上述配方组合耐填充性能优异,大规模生产可以通过添加低成本填料来进一步降低生产成本;如果对 TPO 卷材的防火性能有特殊要求,可以通过添加阻燃剂包括环保的无机粉体阻燃剂的方式来研究解决,该配方组合为 TPO 防水卷材在特殊场合的应用提供了良好的扩展性。

最后,使用热风枪模拟现场焊接施工,发现以上各组配方均具有良好的热焊接性能,焊接效率高,焊接牢固,可以满足现场施工的要求。

5 中试实验

中试实验采用 4# 配方,与小试不同的是额外添加了 1 份以低密度聚乙烯为载体的黑色母,在 φ180 单螺杆挤出机上进行,8 个温区自加料口到法兰处的温度设置分别为:170℃、180℃、180℃、190℃、190℃、190℃、180℃、180℃,法兰、换网器、流道以及模具均为 180℃,模具宽度 2.2m,生产幅宽 2m、厚度 1.2mm 的 TPO 防水卷材。经取样检测,其性能与 4# 相近,数值偏差小于 10%,说明该配方适合作为大规模工业化生产。

6 结论

使用牌号适合、高性价比聚烯烃弹性体与聚丙烯为主料的 TPO 配方体系,可以很好的平衡性能与成本,增强产品市场竞争力。使用聚丙烯和聚烯烃弹性体为主料生产 TPO 防水片材,较低熔指(一般 MI<=4)的聚丙烯能更好的兼容单螺杆和双螺杆生产工艺。合适的 TPO 配方体系中添加一定比例的低成本无机填料对 TPO 性能影响不大,但可以大幅降低成本,同时对研究特种阻燃 TPO 卷材提供了拓展空间。本次研究对于高性价比 TPO 材料的开发具有很好的借鉴意义,对于高性能、高性价比 TPO 材料的推广应用具有很好的现实意义。

参考文献:

- [1] 明明.TPO 防水卷材的原材料与配方设计[J].中国建筑防水,2010(22):29-33.