

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.025

EVAC和云母对PE-HD基复合交叉膜性能的影响

杨金明^{1,2}, 高信康³, 杨延龙⁴, 余进娟³, 聂丹³

(1. 杭州市化工研究院有限公司, 杭州 310014; 2. 山东月云新材料有限公司, 山东寿光 262700;
3. 余姚中国塑料城塑料研究院有限公司, 浙江余姚 315400; 4. 山东华星石油化工有限公司, 山东东营 257310)

摘要: 以高密度聚乙烯为基体, 通过共挤吹塑和聚氨酯胶黏剂黏合制得了一种防水卷材用三层复合交叉膜。利用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)和云母母粒对交叉膜进行改性, 研究了EVAC含量、云母母粒含量、胶黏剂种类对交叉膜拉伸性能、钉杆撕裂强度及高温处理后尺寸变化率的影响。结果表明, EVAC可有效提高交叉膜的断裂伸长率和钉杆撕裂强度, 但增大了交叉膜的尺寸变化率; 云母母粒可有效降低交叉膜的尺寸变化率, 但对交叉膜的拉伸性能和钉杆撕裂强度有不利影响, 云母母粒质量分数不超过9%时, 钉杆撕裂强度下降幅度较小。当EVAC质量分数为30%、云母母粒质量分数为9%时, 采用牌号为XH50E的聚氨酯胶黏剂, 可制得耐钉杆撕裂低尺寸变化率的三层复合交叉膜, 其钉杆撕裂强度为63 N/mm, 尺寸变化率仅为0.4%。

关键词: 交叉膜; 防水卷材; 钉杆撕裂强度; 尺寸变化率; 聚乙烯; 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物; 云母

中图分类号: TU57 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0155-05

Effects of EVAC and Mica on Properties of High Density Polyethylene Based Composite Cross Film

Yang Jinming^{1,2}, Gao Xinkang³, Yang Yanlong⁴, She Jinjuan³, Nie Dan³

(1. Hangzhou Chemical Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310014, China; 2. Shandong Yueyun New Materials Co., Ltd., Shouguang 262700, China; 3. Yuyao Plastics City of China Research Institute, Yuyao 315400, China;
4. Shandong Huaxing Petrochemical Group Co., Ltd., Dongying 257310, China)

Abstract : Using high-density polyethylene as the matrix, a three-layer composite cross film for waterproofing sheet was prepared through co-extrusion blow molding and polyurethane adhesive bonding. Ethylene vinyl acetate copolymer (EVAC) and mica masterbatch were used for modifying the cross film, the effects of EVAC content, mica masterbatch content and adhesive types on the tensile properties, nail shank tear strength and size change rate after high-temperature treatment of the cross films were studied. The results show that EVAC can effectively improve the elongation at break and the nail shank tear strength, but increase the size change rate of the cross film. Mica masterbatch can effectively reduce the size change rate of the cross film, but it has adverse effects on the tensile properties and nail shank tear strength of the cross film, when the mass fraction of mica masterbatch does not exceed 9%, the decrease in nail shank tear strength is relatively small. When the mass fraction of EVAC and mica masterbatch are 30% and 9% respectively, a three-layer composite cross film with low dimensional change rate and resistance to nail shank tearing can be prepared by using polyurethane adhesive with brand XH50E, its nail shank tear strength is 63 N/mm, and the size change rate is only 0.4%.

Keywords : cross film ; waterproofing sheet ; nail shank tear strength ; size change rate ; polyethylene ; ethylene vinyl acetate copolymer ; mica

强力交叉膜自粘防水卷材是一种高性能且可冷施工的自粘复合膜防水卷材, 由特制的高密度聚乙烯(PE-HD)基复合交叉膜与优质的自粘橡胶沥青

经特殊工艺复合而成, 具有优异的尺寸稳定性、热稳定性、抗紫外线性能和双向耐撕裂性能, 广泛应用于建筑工程的防水施工中^[1-2]。

通信作者: 杨金明, 高级工程师, 主要从事高分子材料的合成和改性及加工研究

收稿日期: 2023-06-21

引用格式: 杨金明, 高信康, 杨延龙, 等. EVAC和云母对PE-HD基复合交叉膜性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 155-159.

Yang Jinming, Gao Xinkang, Yang Yanlong, et al. Effects of EVAC and mica on properties of high density polyethylene based composite cross film[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 155-159.

聚乙烯作为交叉膜的基材,具有柔软性好、延伸率高、剥离强度高、可回收等优点,其常与丙纶复合应用于防水卷材中^[3-6],但聚乙烯膜经高温处理后尺寸变化率较大,存在高温耐收缩性差的缺陷,当用于制备防水卷材时,需要降低沥青温度进行黏合,从而使制备工艺变得比较复杂,增加了成本,因此提升聚乙烯膜的耐高温收缩性(即降低高温处理后的尺寸变化率)至为重要^[7]。另外,聚乙烯膜的耐撕裂性能较差,这会使制得的交叉膜容易发生破损撕裂,造成损失,为此还需要提升聚乙烯膜的耐撕裂性能。

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)具有较好的柔性,可用于改善聚乙烯膜的耐撕裂性能。云母为片状硅酸盐类矿物,可改善聚乙烯的阻隔性^[8],提升聚乙烯的力学性能^[9-11]。聚氨酯胶黏剂具有较高的黏合力,常用于复合膜的黏合^[12-13],其牌号较多,对于复合交叉膜性能有着不同的影响。因此,笔者将EVAC和云母母粒添加到PE-HD基三层复合交叉膜中,分别研究了EVAC和云母母粒含量以及聚氨酯胶黏剂种类对交叉膜拉伸性能、钉杆撕裂强度及高温处理后尺寸变化率的影响,为耐钉杆撕裂低尺寸变化率复合交叉膜的制备和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD:7000 F,伊朗MEHR公司;

PE-HD:6888,中石化大庆炼化公司;

线性低密度聚乙烯(PE-LLD):7042,宁夏宝丰能源集团有限公司;

云母母粒:母粒中云母粒度约为10 μm (1200目),石家庄驰霖矿产品有限公司;

EVAC:V2510 J,扬子石化-巴斯夫有限责任公司;

聚氨酯胶黏剂:QIS3001,东莞市景大粘合剂有限公司;

聚氨酯胶黏剂:EG1021,东莞瑞铭胶业有限公司;

聚氨酯胶黏剂:K610PE,东莞市景固胶粘剂有限公司;

聚氨酯胶黏剂:XH50E,广东新辉化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

多层共挤吹膜机:SJX3-700型,浙江铸信机械

有限公司;

电子拉力试验机:RXL-5S型,北京北仪睿兴仪器有限公司。

1.3 复合交叉膜的制备

将PE-HD 7000 F,PE-HD 6888与PE-LLD按一定比例混合均匀,通过多层共挤吹膜机进行吹塑成膜,其中模头温度为180~230 °C,风压为4~8 MPa,主机转速对应频率为20~50 Hz。对制得的薄膜进行恒温拉伸、45°旋切、电氩,得到交叉膜用原料膜。将PE-HD 7000 F,EVAC和PE-LLD按一定比例混合均匀,按相同工艺吹塑制得中间层改性膜。将中间层改性膜放置在两层原料膜之间,采用聚氨酯胶黏剂进行黏合后(涂胶量为3 g/m²),收卷,放入熟化室进行熟化,得到三层复合交叉膜。

1.4 性能测试

(1)拉伸性能测试。

交叉膜的横纵向拉伸性能参照GB/T 328.9-2007测试,采用方法A,以最大拉力,单位为N/mm和断裂伸长率表征膜的拉伸性能。

(2)钉杆撕裂强度测试。

交叉膜的钉杆撕裂强度参照GB/T 328.18-2007测试,测试速度为100 mm/min。

(3)尺寸变化率测试。

将交叉膜试件(横向宽度为 d_1)水平放入(90±2)°C烘箱中,24 h±15 min后取出,然后在(23±2)°C下放置2 h,最后将试件压平并在其两端中间相同部位测量试件的横向尺寸(d_2),按式(1)计算横向尺寸变化率 A 。

$$A = [(d_1 - d_2)/d_1] \times 100\% \quad (1)$$

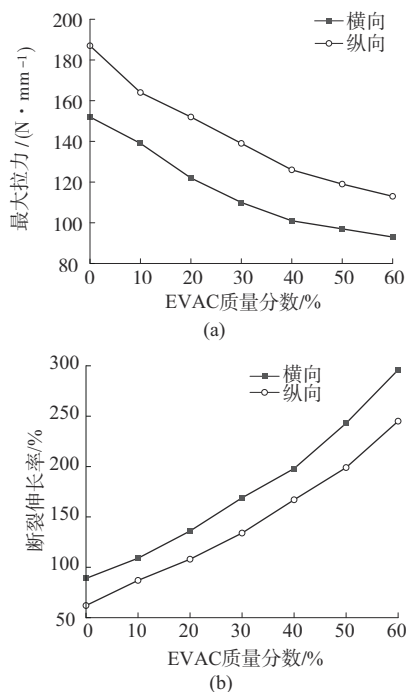
2 结果与讨论

2.1 EVAC含量对交叉膜性能的影响

(1) EVAC含量对交叉膜最大拉力和断裂伸长率的影响。

将外层原料膜中PE-HD 7000 F,PE-HD 6888与PE-LLD的质量分数分别固定为70%,20%和10%,中间层改性膜中PE-LLD质量分数固定为5%,研究了中间层改性膜中EVAC含量对交叉膜拉伸性能的影响,结果如图1所示。由图1可知,交叉膜的横向与纵向最大拉力随着EVAC含量的增加而降低,当EVAC质量分数超过40%时最大拉力下降幅度变小,这可能是因为此时中间层改性膜对交叉膜的力学性能影响减弱,强度主要受外层原料膜的影响。

随EVAC含量增加,交叉膜的断裂伸长率逐渐提高,且当EVAC质量分数超过40%时,断裂伸长率的提高幅度更为明显,说明EVAC含量的增加对交叉膜断裂伸长率具有持续加强的作用,这可归因于EVAC良好的柔性。



a—最大拉力;b—断裂伸长率

图1 不同EVAC含量的交叉膜拉伸性能

(2) EVAC含量对交叉膜钉杆撕裂强度的影响。

图2为中间层改性膜中EVAC含量对交叉膜钉杆撕裂强度的影响。由图2可知,交叉膜的钉杆撕裂强度随着EVAC含量的增加先增加后略有降低,在EVAC质量分数超过30%时钉杆撕裂强度曲线趋于平缓,这是因为EVAC具有很好的韧性与延伸性,从而可以提高交叉膜的钉杆撕裂强度,但当EVAC增加到一定量时,其总体强度受膜的厚度局限而增加变缓,加之EVAC自身强度不高,含量较高时甚至出现降低趋势。

(3) EVAC含量对交叉膜尺寸变化率的影响。

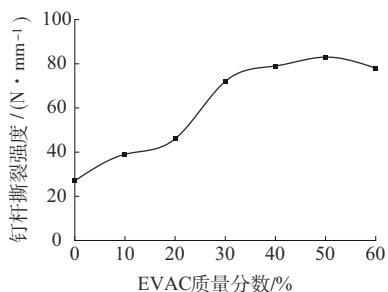


图2 不同EVAC含量的交叉膜钉杆撕裂强度

图3为中间层改性膜中EVAC含量对交叉膜尺寸变化率的影响。由图3可知,交叉膜的尺寸变化率随着EVAC含量的增加而增加,当EVAC质量分数超过45%时尺寸变化率曲线趋于平缓,这是因为EVAC自身柔性好,受热分子运动速率快,导致最终尺寸变化率增加。当EVAC质量分数超过45%时,其对交叉膜的尺寸变化率影响减弱,这可能是因为外层原料膜中具有刚性的PE-HD限制了EVAC对尺寸变化率的影响。

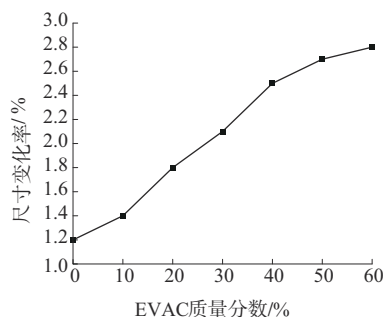


图3 不同EVAC含量的交叉膜尺寸变化率

根据以上测试数据,为了兼顾拉伸性能和钉杆撕裂强度,同时避免过大的尺寸变化率,确定EVAC的质量分数为30%。

2.2 胶黏剂种类对交叉膜性能的影响

将中间层改性膜中PE-HD 7000 F, EVAC和PE-LLD的质量分数分别固定为65%,30%和5%,外层原料膜的配方不变,分别采用聚氨酯胶黏剂QIS3001, EG1021, K610PE, XH50E对各层膜进行黏合,研究了这4种聚氨酯胶黏剂对交叉膜拉伸性能、钉杆撕裂强度和尺寸变化率的影响,结果见表1。

表1 不同牌号聚氨酯胶黏剂黏合的交叉膜性能数据

项目	QIS3001	EG1021	K610PE	XH50E
横向最大拉力/(N·mm ⁻¹)	134	101	113	110
纵向最大拉力/(N·mm ⁻¹)	167	132	143	139
横向断裂伸长率/%	76	189	173	169
纵向断裂伸长率/%	53	123	124	134
钉杆撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	37	64	51	72
尺寸变化率/%	1.3	2.5	2.3	2.1

由表1可知,胶黏剂QIS3001黏合的交叉膜横纵向最大拉力最高,尺寸变化率最低,但断裂伸长率和钉杆撕裂强度最低。XH50E黏合的交叉膜钉杆撕裂强度最高,可满足交叉膜使用要求,同时横纵向断裂伸长率也远高于QIS3001黏合的交叉膜。而EG1021和K610PE黏合的交叉膜虽然有较高的断裂伸长率,但钉杆撕裂强度相对较低,且尺寸变

化率相对较大,其中EG1021黏合的交叉膜尺寸变化率最大,K610PE黏合的交叉膜钉杆撕裂强度也低于EG1021和XH50E黏合的交叉膜,故选用XH50E胶黏剂是最佳方案。

2.3 云母母粒含量对交叉膜性能的影响

(1)云母母粒含量对交叉膜最大拉力和断裂伸长率的影响。

将云母母粒分别加入到外层原料膜和中间层改性膜中(保持每层膜的云母母粒含量相同),固定外层原料膜中PE-HD 6888与PE-LLD的质量分数分别为20%和10%,固定中间层改性膜中EVAC与PE-LLD的质量分数分别为30%和5%,采用聚氨酯胶黏剂XH50E进行黏合,研究了交叉膜中云母母粒含量对交叉膜拉伸性能的影响,如图4所示。由图4可知,交叉膜的横向与纵向最大拉力随着云母母粒含量的增加先略有升高而后降低,当云母母粒质量分数超过12%时横纵向最大拉力均降到100 N/mm以下且下降幅度变大,表明云母母粒含量较高时未对交叉膜起到增强作用,这可能是因为过量的云母与交叉膜基体之间产生了大量的界面缺陷,这些缺陷导致了强度的降低。另外,断裂伸长率随云母母粒含量的增加而降低,这可能是因为云母阻碍分子链段的运动,导致柔韧性降低。

(2)云母母粒对交叉膜钉杆撕裂强度的影响。

图5为交叉膜中云母母粒含量对交叉膜钉杆撕裂

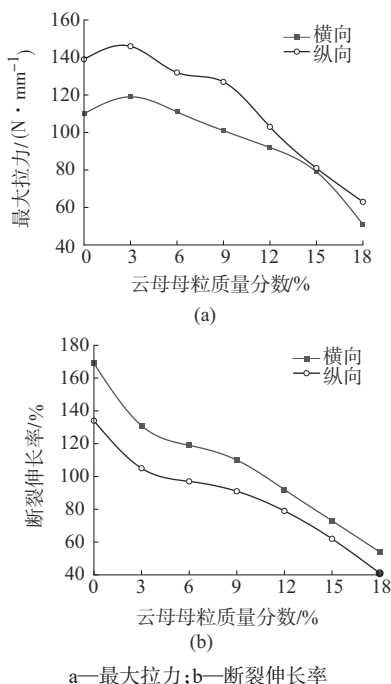


图4 不同云母母粒含量的交叉膜拉伸性能

裂强度的影响。由图5可知,交叉膜的钉杆撕裂强度随着云母母粒含量的增加而降低,当云母母粒质量分数为9%时,钉杆撕裂强度为63 N/mm,较未加云母母粒时降低了12.5%,下降幅度较小,而当云母母粒质量分数超过9%后,交叉膜的钉杆撕裂强度急剧降低,这可能是由于云母破坏了树脂基体链段的分子间作用力并在云母与树脂界面处产生了大量缺陷导致的。因此,云母母粒质量分数不宜超过9%。

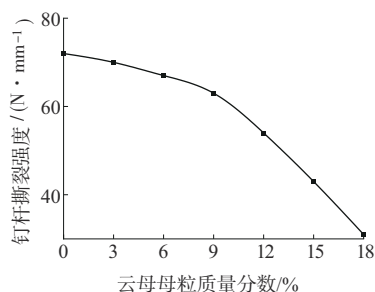


图5 不同云母母粒含量的交叉膜钉杆撕裂强度

(3)云母母粒对交叉膜尺寸变化率的影响。

图6为交叉膜中云母母粒含量对交叉膜尺寸变化率的影响。由图6可知,交叉膜的尺寸变化率随着云母含量的增加而大幅降低,当云母母粒质量分数达到9%时,交叉膜尺寸变化率为0.4%,再增加云母母粒含量,尺寸变化率基本不变,说明此时交叉膜的尺寸变化率已降低到极限。另外,从图4和图5可以看出,当云母母粒质量分数为9%时,拉伸性能与钉杆撕裂强度的下降幅度不是很大,故可以确认交叉膜中云母母粒适宜的质量分数为9%。

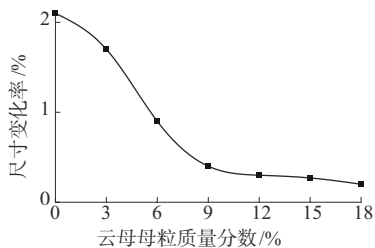


图6 不同云母母粒含量的交叉膜尺寸变化率

3 结论

(1)利用EVAC和云母对PE-HD基三层复合交叉膜进行改性,成功制备了耐钉杆撕裂低尺寸变化率的三层复合交叉膜。

(2)EVAC可以提高交叉膜的断裂伸长率和钉杆撕裂强度,但对最大拉力和尺寸稳定性有不利影响,EVAC的最佳质量分数为30%,可同时兼顾交叉膜拉伸性能与钉杆撕裂强度。

(3)聚氨酯胶黏剂XH50E黏合的交叉膜具有较好的综合性能,其钉杆撕裂强度最高,可满足交叉膜使用要求。

(4)云母对交叉膜的拉伸性能和钉杆撕裂强度均有不利影响,但可有效降低交叉膜的尺寸变化率,当云母质量分数为9%时,交叉膜尺寸变化率仅为0.4%,钉杆撕裂强度达到63 N/mm。

参考文献

- [1] 陈树金.交叉膜高分子自粘防水卷材在建筑工程中的应用[J].住宅产业,2021(10):48-50.
Chen Shujin. Application of cross film polymer self-adhesive waterproofing sheets in construction engineering[J]. Housing Industry, 2021(10):48-50.
- [2] 刘建青.浅谈交叉膜高分子自粘防水卷材施工技术[J].四川水泥,2016(12):173.
Liu Jianqing. Discussion on the construction technology of cross film polymer self-adhesive waterproofing sheets[J]. Sichuan Cement, 2016(12):173.
- [3] 石彦明.聚乙烯丙纶复合防水卷材在节能环保新形势下的应用与发展[J].绿色环保建材,2020(6):215.
Shi Yanming. Application and development of polyethylene polypropylene composite waterproof sheets in the new situation of energy conservation and environmental protection[J]. Green Environmental Protection Building Materials, 2020(6):215.
- [4] 谢雄,古松,任松波.老化对聚乙烯丙纶复合防水卷材力学性能影响[J].现代塑料加工应用,2019,31(4):43-45.
Xie Xiong, Gu Song, Ren Songbo. Effect of aging on mechanical properties of polyethylene polypropylene composite for waterproof membrane material[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(4):43-45.
- [5] 冯春妍,李成帅,崔伟杰.SBS弹性体改性沥青防水卷材与聚乙烯丙纶复合防水卷材的对比与应用[J].中国建材科技,2016,25(5):163-164,169.
Feng Chunyan, Li Chengshuai, Cui Weijie. The comparison and application of SBS modified bituminous sheet materials and polyethylene polypropylene fiber composite waterproof coiled materials[J]. China Building Materials Science & Technology, 2016, 25(5): 163-164, 169.
- [6] 罗桂娥.聚乙烯丙纶复合防水卷材在地下室防水当中的应用[J].价值工程,2016,35(25):145-146.
- [7] 任德超.地下工程强力交叉膜自粘防水卷材湿铺技术[J].烟台职业学院学报,2021,16(4):83-87.
Ren Dechao. Wet laying technology of strong cross film self-adhesive waterproofing sheets for underground engineering[J]. Journal of Yantai Vocational College, 2021, 16(4):83-87.
- [8] 梁林周,李春松,刘苏芹,等.云母粉改性高密度聚乙烯的汽油阻隔性[J].工程塑料应用,2017,45(11):30-34,39.
Liang Linzhou, Li Chunsong, Liu Suqin, et al. Gasoline barrier properties of mica powder modified high density polyethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):30-34, 39.
- [9] 张震,胡应模,庞宝宝,等.PLA/PBAT/绢云母复合材料制备与性能[J].工程塑料应用,2022,50(2):33-38.
Zhang Zhen, Hu Yingmo, Pang Baobao, et al. Preparation and properties of PLA/PBAT/sericite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):33-38.
- [10] 陈正年,陶祝庆,肖浪,等.树脂酸表面处理绢云母增强回收高密度聚乙烯的研究[J].中国塑料,2012,26(10):112-115.
Chen Zhengnian, Tao Zhuqing, Xiao Lang, et al. Research on recycle PE-HD toughened by sericite surfacetreated by resin acid[J]. China Plastics, 2012, 26(10):112-115.
- [11] 梁基照,杨铨铨.云母填充高密度聚乙烯复合材料的力学性能[J].现代塑料加工应用,2006,18(2):12-14.
Liang Jizhao, Yang Quanquan. Mechanical properties of HDPE/mica composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(2):12-14.
- [12] 梁伟健,黎家强,吴燕如,等.无溶剂聚氨酯胶黏剂在复合膜领域的应用进展[J].中国胶粘剂,2022,31(3):61-66.
Liang Weijian, Li Jiaqiang, Wu Yanru, et al. Application progress of solvent-free polyurethane adhesive in composite film[J]. China Adhesives, 2022, 31(3):61-66.
- [13] 白晨艳.软包装复合膜用低摩擦系数双组分无溶剂聚氨酯胶黏剂的开发与研究[J].化学与粘合,2020,42(1):36-38.
Bai Chenyan. The development of low COF two-component solvent-free PU adhesives for flexible food package composite membrane[J]. Chemistry and Adhesion, 2020, 42(1):36-38.