

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.005

给水用钢丝增强聚乙烯复合管道粘接树脂的研究*

段景宽^{1,2}, 陈云传², 郑耀卿², 姚其胜², 李云华², 刘龙江², 易疆川¹

(1. 宁波工程学院材料工程研究所, 浙江宁波 315016; 2. 上海康达新能源材料有限公司, 上海 201419)

摘要: 利用反应性接枝和物理共混两种技术, 制备了一种适合于粘接聚烯烃树脂和金属铜的粘接树脂。主要研究了反应性接枝配方和物理共混配方对树脂粘接性能的影响。采用接触角、扫描电子显微镜、能谱等表征和测试手段, 对最终的接枝树脂和粘接树脂的极性、粘接性能进行了研究。结果表明, 聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)的最佳配方为: 线型低密度聚乙烯 90 份, 高密度聚乙烯 10 份, 马来酸酐 1.5 份, 过氧化二异丙苯 0.08 份, 抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 分别为 0.2 份。最高接枝温度为 180℃。粘接树脂的最佳配方为: PE-g-MAH 100 份, 增粘树脂 6 份, 调节剂 15 份。研制的粘接树脂具有和聚烯烃一样的加工性能和条件, 同时表现出极佳的粘接性能, 主要用于给水用钢丝增强聚乙烯复合管道。

关键词: 聚乙烯; 粘接树脂; 钢丝增强复合管道; 接枝

中图分类号: QT323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0025-05

Study of Adhesive Resin Applied in Steel Wires Reinforced-Polyethylene Composite Pipes for Water Supply

Duan Jingkuan^{1,2}, Chen Yunchuan², Zheng Yaoqing², Yao Qisheng², Li Yunhua², Liu Longjiang², Yi Jiangchuan¹

(1. Institute of Materials Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;

2. Shanghai Kangda New Energy Materials Co. Ltd., Shanghai 201419, China)

Abstract: A novel kind of adhesive resins applied in polyolefin and Cu was prepared by means of both reactive grafting and physical blending technologies. Effects of reactive grafting formulation and physical blending formulation on adhesive properties of adhesive resin were mainly studied. Polarities and adhesive properties of grafted resin and adhesive resin were characterized by means of water contact angle measurement, scanning electron microscope and energy spectrum analysis, respectively. The results display that the optimum formulation of PE-g-MAH is : 90 phr linear low density polyethylene , 10 phr high density polyethylene , 1.5 phr MAH , 0.08 phr dicumyl peroxide , 0.2 phr antioxidant 1010 , 0.2 phr antioxidant 168. Highest grafting temperature is 180℃. The optimum formulation of adhesive resin is : PE-g-MAH 100 phr, tackifying resin 6 phr, regulator 15 phr. The adhesive resins own the same processing properties and conditions with polyolefin, and excellent adhesive properties, which is mainly applied in steel wires reinforced-polyethylene composite pipes for water supply.

Keywords: polyethylene ; adhesive resin ; steel wires reinforced-polyethylene composite pipes ; grafting

随着科技的发展,市场对金属-塑料复合材料,尤其是对其粘接层树脂的性能要求越来越高,如粘接性能等^[1-3]。目前,国产粘接树脂对金属,尤其是对钢、铜等的粘接强度比较低。树脂的粘接性能除与其接枝率有关外,还与其润湿性能和内聚能息息相关。要想得到性能优异的粘接树脂,须提高树脂的接枝率,粘接树脂应有合适的润湿性能并具有较高的内聚能^[4]。

熔融接枝很难实现高接枝率,这是因为接枝反应中存在副反应,接枝率增加不可避免地导致凝胶含量增加,从而严重影响粘接树脂的流动性,即润湿性能。另外,在聚烯烃熔融接枝马来酸酐(MAH)工艺中,MAH的残留量比较大(MAH的有效接枝率

约为30%)^[5-7],致使粘接树脂在使用过程中气味比较严重,对环境有一定影响。单体残留较多也影响粘接树脂的粘接性能。因此对低气味、低挥发的粘接树脂的开发和推广势在必行。

笔者在优化马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)和粘接树脂配方的基础上,研制了一种适合于聚烯烃加工性能和条件、同时表现出极佳的粘接性能、可应用于给水用钢丝增强聚乙烯复合管道的粘接树

* 宁波市自然科学基金项目(201201A6105070),浙江省教育厅重点项目(Z20119661)

联系人: 段景宽, 博士, 副教授, 长期从事高分子材料的加工与应用研究

收稿日期: 2011-06-03

脂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) : 7042, 齐鲁石化公司;

高密度聚乙烯 (PE-HD) : 6098, 齐鲁石化公司;

MAH : 工业级, 山西太明化工工业有限公司;

过氧化二异丙苯 (DCP) : 化学纯, 国药集团药业股份有限公司;

抗氧化剂 1010 : 浙江鼎龙化工有限公司;

抗氧化剂 168 : 淄博祥东化工有限公司;

增粘树脂: Escorez 1000, 埃克森美孚化工;

调节剂: 丙烯酸类共聚物, 自制。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆反应性挤出机: THJ-36A 型, 长径比为 44, 南京诚盟机械有限公司;

转矩流变仪: RM-200A 型, 哈尔滨哈普仪器有限公司;

高速搅拌机: SHR-5A 型, 上海志程机械设备有限公司;

接触角测量仪: JC2000C 型, 上海中晨数字技术设备有限公司;

电子拉力试验机: CMT2000 型, 珠海市三思泰捷电气设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : S4800 型, 日本 JEOL 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪 : Paragon1000 型, 美国 Perkin Elmer 有限公司。

1.3 制备方法

(1) PE-g-MAH 的制备。

按一定配比分别称取 PE-LLD, PE-HD, MAH 及引发剂 DCP、抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 168 放入高速搅拌机内, 常温下搅拌 5 min 后出料, 然后通过同向双螺杆挤出机接枝造粒, 得到 PE-g-MAH。挤出机第 1~9 段的温度为 110~210℃, 机头温度为 170℃, 挤出机喂料转速为 50 r/min, 挤出机主机转速为 190 r/min。

(2) 粘接树脂的制备。

按质量份称取 PE-g-MAH 100 份、增粘树脂 0~8 份和调节剂 0~20 份, 放入高速搅拌机内, 常温下搅拌 5 min 后出料, 然后, 利用转矩流变仪上的单螺杆挤出机平台挤出造粒。挤出温度为: 第 1 段 130℃、第 2 段 180℃、第 3 段 190℃、机头温度

180℃。挤出机转速 60 r/min。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 利用 FTIR 仪测试 PE 和 PE-g-MAH 的红外光谱。扫描波数为 400~4000 cm^{-1} 。

T 型剥离强度测试: 将粘接树脂压制成 2 mm 厚的薄片, 放在两铜片中间, 用平板硫化机压制成“三明治”式的样品, 平板硫化仪的温度为 220℃, 压力为 1 MPa, 压制时间为 15 min。将“三明治”式样品裁剪成宽 25 mm 的试样, 按 GB/T 2790-1995 测试试样的 T 型剥离强度。

接触角测试: 分别将 PE、PE-g-MAH 和粘接树脂压制成 2 mm 厚的薄片, 测试其接触角, 测试液体为蒸馏水。

能谱测试: 将经过 T 型剥离的铜片放入沸腾的二甲苯中洗涤 10 h, 取出, 用蒸馏水洗涤 5 次, 干燥, 利用 SEM 测试铜片表面的能谱。将经过 T 型剥离的粘接树脂片放入浓硫酸中, 5 h 后取出, 用蒸馏水洗涤 5 次, 干燥, 利用 SEM 测试粘接树脂表面的能谱。

T 型剥离铜片测试: 对经过 T 型剥离的铜片喷金处理, 用 SEM 测试粘接面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 PE-g-MAH 配方及工艺对粘接树脂剥离强度的影响

图 1 为 PE 和 PE-g-MAH 的 FTIR 谱图。

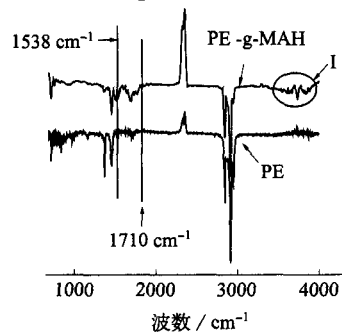


图 1 PE 和 PE-g-MAH 的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, PE-g-MAH 的 FTIR 谱图与 PE 的 FTIR 谱图有明显差异。主要表现在波数为 1710, 1538 cm^{-1} 以及以 3800 cm^{-1} 为中心的 I 区域。其中, 波数为 1710, 1538 cm^{-1} 应该归属于 MAH 中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的特征吸收峰, 而以 3700 cm^{-1} 为中心的 I 区域则明显归属于水的特征吸收峰。波数 1710 cm^{-1} 是一个较宽的吸收峰, 可能是多个吸收峰的叠加, 叠加的峰可能为环状酸酐上羰基的对称伸缩振动^[8]。这些特征峰的变化说明,

通过熔融接枝反应工艺条件和配方,使 PE 分子上成功接枝上了 MAH 基团。

表 1 给出了 PE-g-MAH 配方和接枝工艺正交试验结果。

表 1 PE-g-MAH 配方和工艺正交试验结果

试样编号	PE-LLD/PE-HD 的质量比	MAH 用量/份	DCP 用量/份	最高接枝温度/℃	T 型剥离强度/N/mm
N ₁	90/10	1	0.08	195	7.4
N ₂	90/10	1.5	0.08	180	8.2
N ₃	80/20	1	0.02	180	7.0
N ₄	80/20	1.5	0.04	210	7.8
N ₅	70/30	1	0.04	210	6.6
N ₆	70/30	1.5	0.02	195	6.2
N ₇	90/10	2	0.02	210	8.7
N ₈	80/20	2	0.04	195	8.1
N ₉	70/30	2	0.08	180	7.6
K ₁	24.3	21	21.9	22.8	
K ₂	22.9	22.2	22.5	21.7	
K ₃	20.4	24.4	23.2	23.1	
极差	3.9	3.4	1.3	1.4	

注: 1)PE-g-MAH 中还含有抗氧剂 1010、抗氧剂 168 各 0.2 份; 2)粘接树脂配方: PE-g-MAH 100 份、增粘树脂 6 份、调节剂 15 份。

为了提高粘接树脂的剥离强度,必须提高 PE 的接枝率,而影响 PE 接枝率的关键因素,除硬件,如挤出机的参数外,主要还有基础树脂的结构和组成、MAH 用量、引发剂用量以及接枝反应的最高温度。由表 1 PE-g-MAH 配方和工艺正交试验结果可以得出如下结论:影响粘接树脂 T 型剥离强度的因素大小顺序为 PE-LLD/PE-HD 质量比 > MAH 用量 > 最高接枝温度 > DCP 用量,综合 T 型剥离强度、加工能耗及产品的气味等因素,PE-g-MAH 的最佳接枝配方和工艺为试样编号 N₂,即:PE-LLD/PE-HD 质量比为 90/10,MAH 用量 1.5 份、DCP 用量 0.08 份、最高接枝温度 180℃。在以后的实验中,均采用 N₂ 号试样。

2.2 粘接树脂配方对粘接树脂剥离强度的影响

根据粘接理论^[9],粘接树脂的粘接性能与粘接树脂的内聚能和润湿性能息息相关。为了提高粘接树脂的粘接性能,有必要通过物理共混调节粘接树脂的内聚能和润湿性能。一般来讲,通过改变增粘树脂的用量和种类可以改善粘接树脂的润湿性能,通过改变调节剂的用量和种类可以提高粘接树脂的内聚能。笔者选择了一种市场化增粘树脂并通过接枝共聚工艺合成了一种三元共聚物作为调节剂,以改善粘接树脂的剥离强度。图 2 给出了增粘树脂用量对粘接树脂 T 型剥离强度的影响(调节剂用量为 15 份)。

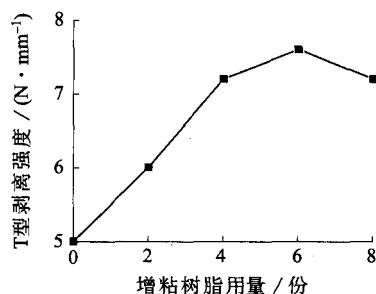


图 2 增粘树脂用量对粘接树脂 T 型剥离强度的影响(调节剂用量为 15 份)

由图 2 可以明显地看出,随着增粘树脂用量增加,粘接树脂的 T 型剥离强度逐渐增加,当增粘树脂用量超过 6 份后,粘接树脂的 T 型剥离强度略有下降。这是因为增粘树脂为一种低分子且分子量分布很宽的材料,适当的用量可以提高粘接树脂体系的润湿性能,从而提高粘接树脂的 T 型剥离强度。当用量过多时,会降低粘接树脂体系的内聚能,致使粘接树脂的 T 型剥离强度降低。增粘树脂的最佳用量为 6 份。

图 3 给出了调节剂用量对粘接树脂 T 型剥离强度的影响(增粘树脂用量为 6 份)。

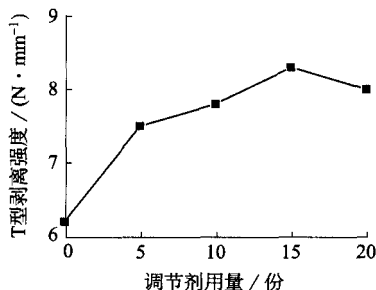


图 3 调节剂用量对粘接树脂 T 型剥离强度的影响(增粘树脂用量为 6 份)

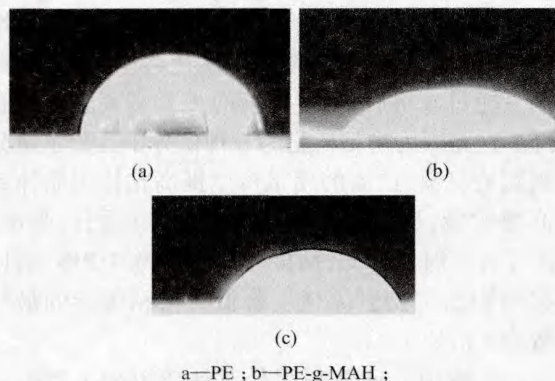
由图 3 可以明显看出,随着调节剂用量增加,粘接树脂的 T 型剥离强度逐渐增加,当调节剂用量超过 15 份后,粘接树脂的 T 型剥离强度略有下降。这是因为调节剂为一种具有弹性的极性材料,适当的用量可以提高粘接树脂体系的内聚能,从而提高粘接树脂的 T 型剥离强度。当用量过多时,会降低粘接树脂体系的润湿性能,致使粘接树脂的 T 型剥离强度降低。所以调节剂的最佳用量为 15 份。

2.3 粘接树脂性能表征

(1) 接触角表征。

用接触角测量仪对 PE, PE-g-MAH 以及粘接树脂进行测试。图 4 给出了 PE, PE-g-MAH 以及粘接树脂(配方为:PE-g-MAH 100 份、增粘树脂 6

份、调节剂 15 份)的接触角照片。由图 4 可以看出, PE, PE-g-MAH 以及粘接树脂的接触角分别为 77.7° , 48.90° 和 56.2° 。PE-g-MAH 的接触角明显小于 PE 的接触角,说明 PE-g-MAH 具有明显的吸水性,即有较大的极性。这是因为在 PE 分子上接枝了 MAH 极性基团所致。另外,粘接树脂的接触角也明显低于 PE 的接触角,说明得到的粘接树脂具有较大的极性。较大的极性有利于提高粘接树脂的粘接强度。



a—PE ; b—PE-g-MAH ;
c—粘接树脂 (配方为:PE-g-MAH 100 份,增粘树脂 6 份,调节剂 15 份)

图 4 PE, PE-g-MAH 和粘接树脂的接触角照片

(2) 能谱表征。

图 5 为 T 型剥离后的试样照片,图 6 为浓 H_2SO_4 刻蚀图 5 样品后的 SEM 照片和粘接树脂表面的能谱图。由图 6b 可以看出,在粘接树脂的表面含有 Cu 元素,说明在粘接树脂上已经键合上了 Cu。这是因为 PE-g-MAH 上的 MAH 分子与 Cu 片上的一OH 发生了键合,产生了化学键。当 T 型剥离后的粘接树脂表面没有反应的 Cu 被刻蚀掉后,留下化学反应的 Cu 元素,说明粘接树脂确实与铜片发生了化学反应,提高了粘接强度。

图 7 为沸腾二甲苯刻蚀图 5 样品后的 SEM 照片和表面(刻蚀掉粘接树脂,只留下铜片)的能谱图。由图 7b 可以看出,在铜片的表面上含有 C 元素。众所周知,沸腾的二甲苯可以溶解 PE,当试样用沸腾的二甲苯刻蚀后,游离的 PE 分子被二甲苯刻蚀掉,而刻蚀后的 Cu 片上发现了 C 元素,说明粘接树脂与 Cu 发生了化学反应,致使 C 元素留在了 Cu 片上。

由图 6 和图 7 可知,制备的粘接树脂与 Cu 发生了化学反应,从而提高了粘接树脂的剥离强度。

(3) T 型剥离后粘接树脂表面的 SEM 表征。

图 8 为 T 型剥离后粘接树脂表面的 SEM 照片。

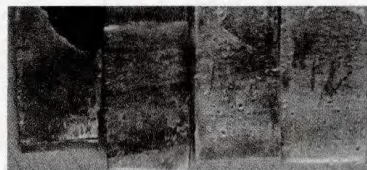
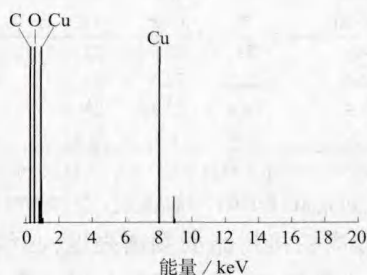


图 5 T 型剥离后的试样照片



(a)



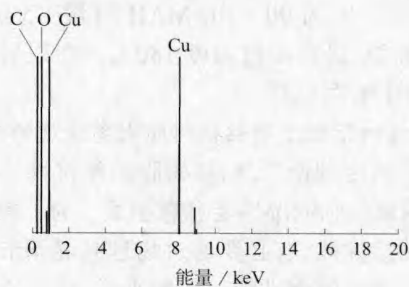
(b)

a—SEM 照片; b—能谱图

图 6 浓 H_2SO_4 刻蚀 T 型剥离后的粘接树脂表面的能谱图



(a)



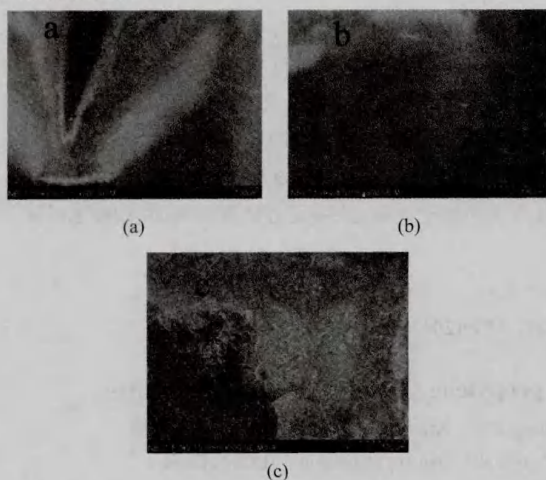
(b)

a—SEM 照片; b—能谱图

图 7 沸腾二甲苯刻蚀 T 型剥离后的铜片表面的能谱图

由图 8a 和图 8b 可以看出, PE 和 PE-g-MAH 经 T 型剥离后的表面光滑,几乎没有任何残留物。而粘接树脂 T 型剥离后(见图 8c),其表面上残留较多的絮状物质,很显然,絮状残留物是在剥离过程中粘接树脂被撕扯出基体造成的,说明粘接树脂和 Cu

具有非常强的粘接作用,而 PE 和 PE-g-MAH 与 Cu 没有粘接作用。其原因是 PE 没有反应基团,没有与 Cu 片发生化学反应,PE-g-MAH 尽管有了和 Cu 片发生化学反应的基团,但是其润湿性能和内聚能尚不满足粘接 Cu 片的要求,所以只有通过调节 PE-g-MAH 的润湿性能和内聚能,才能够得到与 Cu 很好的粘接性能。



a—PE ; b—PE-g-MAH ; c—粘接树脂
图 8 T 型剥离后粘接树脂的 SEM 照片

3 结论

(1) 利用两步法,即 MAH 熔融接枝 PE 技术和物理共混技术,制备了给水用钢丝增强 PE 复合管道用粘接树脂。

(2) PE-g-MAH 的最佳配方:PE-LLD 为 90 份,PE-HD 为 10 份,MAH 为 1.5 份,DCP 为 0.08 份,抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 分别为 0.2 份。粘接树脂的最佳配方:PE-g-MAH 为 100 份,增粘树脂为 6 份,调节剂为 15 份。最佳接枝温度为 180℃。

(3) 分别利用增粘树脂和调节剂调节 PE-g-MAH 的内聚能和润湿性能,从而制备出具有最佳

粘接强度的粘接树脂。

(4) 制备的粘接树脂与金属 Cu 发生了化学键合作用,提高了粘接树脂的剥离强度,制备的粘接树脂适合于聚烯烃与铜的粘接。

参考文献

- [1] 汪加胜,汪贤华,朱东湖,等.铝塑板用粘接树脂:中国,1401722A[P].2013-03-12.
Wang Jiasheng, Wang Xianhua, Zhu Donghu, et al. Adhesive resin applied in Al-plastic sheet:CN, 1401722A[P].2013-03-12.
- [2] 汪加胜,徐剑峰,唐舫成,等.聚丙烯、金属用热熔粘合剂:中国,1443823A[P].2013-09-24.
Wang Jiasheng, Xu Jianfeng, Tang Fangcheng, et al. Adhesive resin applied in polypropylene and metal:CN, 1443823A[P]. 2013-09-24.
- [3] Sathe S N, Srinivasa Rao G S, Devi S. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene:Synthesis and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53(2):239-245.
- [4] 段景宽.粘接树脂的研究与应用[J].宁波化工,2011(1):15-23.
Duan Jingkuan. Research and application of adhesive resin[J]. Ningbo Chemical Industry, 2011(1):15-23.
- [5] Gldođan Y, Eđri S, Rzaev Z M O, et al. Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(6):3 675-3 684.
- [6] Calhoun C D, Delgado J, Stillwater, et al. Temperature-responsive adhesive article:US,5888650[P].1999-05-30.
- [7] Park Youngjun, Kim Hyunjoong. Hot-melt adhesive properties of EVA / aromatic hydrocarbon resin blend[J].International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003, 23(5):383-392.
- [8] Benard Q, Fois M, Grisel M, et al. Influence of the polymer surface layer on the adhesion of polymer matrix composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2009, 22(1):51-61.
- [9] Shih H H, Hamed G R. Peel adhesion and viscoelasticity of poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based hot melt adhesives.II.The influence of wax[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(3):333-342.

新材料产业标准化三年计划发布

为贯彻落实新材料产业“十二五”发展规划,做好新材料产业标准化工作,7月5日工信部公布了《新材料产业标准化工作三年行动计划》全文。

该计划的目标是到2015年,完成200项重点标准制修订工作,立项并启动300项新材料标准研制,开展50项重点标准预研究,争取覆盖“十二五”规划提出的400个重点新材料产品,基本形成重点领域发展急需的、具有创新成果和国际水平的重要技术标准体系等。

该计划要求的重点任务之一是加大重点新材料领域标

准制修订力度,包括在先进高分子材料方面,制定发布丁基橡胶等特种橡胶及专用助剂、聚酰胺等工程塑料及制品、电池隔膜、光学功能薄膜、特种分离膜及组件、环境友好型涂料以及功能性化学品等一批重点产品标准。在高性能复合材料方面,制定完善碳纤维、玄武岩纤维等高性能纤维标准,加快制定发布纤维增强复合材料相关标准等。在前沿新材料方面,重点围绕纳米粉体材料、石墨烯、生物材料及制品、智能材料等,完成5项重点新材料标准研制工作,提出10项重点标准研制计划,开展30项标准预研究,紧密跟踪国际新材料技术标准发展趋势,提前做好标准布局。(工程塑料网)