

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.003

# 双功能化 PE-LLD/SEBS 热熔胶的制备和性能

胡明磊<sup>1</sup>, 张维<sup>1</sup>, 胡斌<sup>1</sup>, 储富强<sup>2</sup>, 杨海存<sup>2</sup>, 曹峥<sup>2</sup>

(1. 中核核电运行管理有限公司, 浙江嘉兴 314300; 2. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 针对线性低密度聚乙烯(PE-LLD)与极性基材黏结性能差、耐蠕变性能不理想等缺陷,以含乙烯基的硅烷偶联剂和马来酸酐(MAH)为接枝单体,利用反应挤出法分别制备了硅烷偶联剂接枝 PE-LLD (PE-LLD-g-Si)和 MAH 功能化的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH),并通过熔融共混法制备了硅烷和 MAH 双功能化的热熔胶。研究了 SEBS-g-MAH 质量分数对 PE-LLD-g-Si/SEBS-g-MAH 共混物结晶和熔融行为、流变行为和黏合性能的影响。结果表明,通过反应挤出成功制备了功能化的 PE-LLD-g-Si 和 SEBS-g-MAH,共混物中 SEBS-g-MAH 阻碍了 PE-LLD 分子链的有序排列,抑制了成核和晶体生长过程,随 SEBS-g-MAH 质量分数增大,共混物的结晶温度、熔点和结晶度均下降;SEBS-g-MAH 的加入提升了材料在低频区的复数黏度并增强了剪切稀化行为,损耗角正切值增大的同时内耗峰消失;当 SEBS-g-MAH 质量分数为 20% 时,共混物热黏合后的 180°剥离强度为 43.9 N/cm,进一步湿黏合后增大至 59.6 N/cm,凝胶质量分数为 57.8%。

**关键词:** 线性低密度聚乙烯;氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物;结晶行为;流变行为;剥离强度

**中图分类号:** TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0019-07

## Preparation and properties of bifunctional PE-LLD/SEBS hot-melt adhesive

HU Minglei<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, HU Bin<sup>1</sup>, CHU Fuqiang<sup>2</sup>, YANG Haicun<sup>2</sup>, CAO Zheng<sup>2</sup>

(1. Nuclear Power Operation Management Co., Ltd., CNNC, Jiaxing 314300, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** To overcome the poor adhesion of linear low-density polyethylene (PE-LLD) to polar substrates and its insufficient creep resistance, by using vinyl silane coupling agent and maleic anhydride (MAH) as grafting monomers, PE-LLD grafted with silane coupling agent (PE-LLD-g-Si) and hydrogenated styrene-butadiene block copolymer functionalized with MAH (SEBS-g-MAH) were prepared by reactive extrusion method. Then, the hot melt adhesive bifunctionalized with silane and MAH was prepared by melt blending method. The influences of SEBS-g-MAH content on the crystallization and melting behavior, rheological properties, and adhesive performance of PE-LLD-g-Si/SEBS-g-MAH blends were systematically investigated. The results show that functionalized PE-LLD-g-Si and SEBS-g-MAH were successfully prepared by reactive extrusion. SEBS-g-MAH disrupts the ordered arrangement of PE-LLD molecular chains, suppressing both nucleation and crystal growth processes. Increasing SEBS-g-MAH content led to progressive decreases in crystallization temperature, melting point, and crystallinity of the blends. SEBS-g-MAH addition elevates the complex viscosity in the low-frequency region, enhance shear-thinning behavior, and eliminate the internal friction peak with an increased  $\tan\delta$  value. Optimal adhesive performance is achieved at 20 wt% SEBS-g-MAH, with the blend exhibiting a 180° peel strength of 43.9 N/cm after thermal bonding, which further increasing to 59.6 N/cm with a gel content of 57.8% after wet bonding.

**Keywords:** linear low-density polyethylene; hydrogenated styrene-butadiene block copolymer; crystallization behavior; rheological behavior; peel strength

**通信作者:** 曹峥, 博士研究生, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料高性能化及功能化研究

**收稿日期:** 2025-07-21

**引用格式:** 胡明磊, 张维, 胡斌, 等. 双功能化 PE-LLD/SEBS 热熔胶的制备和性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9):19-25.

HU Minglei, ZHANG Wei, HU Bin, et al. Preparation and properties of bifunctional PE-LLD/SEBS hot-melt adhesive[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9):19-25.

目前,用于极性基材的聚烯烃类热熔胶仍然以非极性的工业品进行极化改性为主,如各种以聚烯烃接枝马来酸酐(MAH)类材料为主体的组合物,虽然这类热熔胶施工方便,但耐溶剂和抗蠕变性能较差<sup>[1]</sup>。另一方面,经硅烷功能化的聚烯烃在维持材料加工性能的基础上可赋予其黏结性,黏合过程形成的Si—O—Si网络具有更强的耐候和耐湿热性,同时提升胶层内聚强度,这类热熔胶在光伏行业中应用较广。然而,随着胶层厚度增加,这类热熔胶初黏性不足且黏结速度慢的缺陷逐渐显现<sup>[2]</sup>。

线性低密度聚乙烯(PE-LLD)是用途广泛的通用树脂之一,由于其高性价比的优点而被大量用于各种包装材料的生产,同时在热熔胶领域也有部分应用<sup>[3-4]</sup>。就黏合性能方面,高极性差异限制了PE-LLD类热熔胶在极性基材表面黏合领域的应用<sup>[5]</sup>。此外,单一组分的PE-LLD力学强度和耐温性相对较差,耐非极性溶剂性能不足,对其进行共混改性是拓展用途的一种简单且行之有效的办法<sup>[6-7]</sup>。例如,将非极性的聚烯烃与相容性较好的乙烯-丙烯酸共聚物或沙林树脂等共混后能显著提升材料和金属、玻璃等极性材料表面的黏结强度<sup>[8-10]</sup>。然而,这些功能化聚烯烃材料的进口依赖度较高,昂贵的价格导致材料成本增加。

非晶型的氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)的耐温性、耐油性、耐化学腐蚀性和加工性能均优于PE-LLD<sup>[11]</sup>。SEBS既可以作为热熔胶的主体,也可以功能化后用于改性其他材料的黏结性能,但相对于其他聚烯烃价格昂贵,因此,将功能化的SEBS与PE-LLD共混有望显著提升热熔胶产品性价比<sup>[12-14]</sup>。然而,SEBS-g-MAH的含量会对多相体系的分散状态、链缠结和界面作用等方面产生影响,进而影响体系的结晶和流变行为,最终决定共混热熔胶的黏结性能和施工工艺,且上述影响在二者均进行功能化时更为显著。

笔者利用反应挤出制备硅烷偶联剂接枝PE-LLD(PE-LLD-g-Si)和SEBS-g-MAH,再经熔融共混法制备了硅烷和MAH双功能化的热熔胶,研究了不同SEBS-g-MAH质量分数下共混材料的熔融结晶和流变行为,最后考察了双功能化热熔胶在热黏合和湿黏合两步法工艺下的黏结性能。利用低含量的SEBS-g-MAH组分在热黏合过程中提供初黏性,利用PE-LLD-g-Si进一步在湿黏合过程中通过

化学反应提高内聚强度并进一步提高黏合强度,最终制备出高性价比的新型热熔胶产品。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PE-LLD:DFDC-7050,中国石油化工股份有限公司中原油田分公司;

乙烯基三甲氧基硅烷:A171,工业级,南京曙光化工集团有限公司;

乙烯基三乙氧基硅烷:A151,工业级,南京曙光化工集团有限公司;

SEBS:YH-602,中国石油化工股份有限公司巴陵分公司;

MAH:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP):分析纯,国药化学试剂有限公司;

复配抗氧剂:由抗氧剂1010和抗氧剂168按质量比1:1复配,工业级,上海试剂一厂。

### 1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-35,南京广达橡塑机械厂;

密炼机:SU-70B,常州苏研科技有限公司;

高速混合机:SHR-10A,四川成都常源机械设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS10,美国尼高力公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000,美国铂金埃尔默公司;

旋转流变仪:MCR301,德国安东帕公司;

万能拉伸试验机:WDT-10,深圳市凯强利试验仪器有限公司;

偏光显微镜(POM):LWT300LPT,北京测维光电仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LA,日本JEOL公司。

### 1.3 试样制备

按照SEBS/MAH/DCP/抗氧剂=100/1.5/0.1/0.2(质量比),首先用适量丙酮溶解MAH,DCP和复配抗氧剂,然后采用高速混合机将上述溶液与SEBS混合均匀,在双螺杆挤出机中于180~190℃下挤出造粒制得SEBS-g-MAH,螺杆转速120 r/min。此外,通过上述方法制备功能化的PE-LLD-g-Si,为兼顾加工稳定性和后续反应活性,故以硅烷A171和A151复配使用,其中,PE-LLD/A171/A151/DCP/抗

氧剂=100/1/1/0.1/0.2 (质量比),挤出温度控制在160~170 °C。最后,设定SEBS-g-MAH质量分数分别为10%,15%,20%和25%,将PE-LLD-g-Si与SEBS-g-MAH在密炼机中于170 °C下进行熔融共混,密炼机转子转速固定为50 r/min,共混时间5 min,共混材料分别标记为SEBS-g-MAH-10%/15%/20%/25%。

#### 1.4 测试与表征

**FTIR分析:**采用FTIR仪分析接枝前后SEBS和PE-LLD化学基团组成变化,透射模式,扫描次数为64,分辨率为 $2\text{ cm}^{-1}$ 。分别称取适量接枝物在二甲苯中加热至回流,待样品完全溶解后用无水乙醇沉淀,再以丙酮抽提24 h以完全除去未接枝的MAH和硅烷偶联剂,得到纯化后接枝物,最后热压成薄膜。

**DSC分析:**氮气氛围下,将5 mg左右的样品以 $100\text{ °C/min}$ 的升温速率快速升温至 $150\text{ °C}$ 并保持3 min以消除热历史,然后固定 $10\text{ °C/min}$ 的降温和升温速率,降温至 $60\text{ °C}$ 后再次升温至 $150\text{ °C}$ ,分别得到结晶和熔融曲线,样品的结晶度( $X_c$ )可按(1)式计算得出。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - \varphi)\Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中: $\varphi$ 为SEBS-g-MAH在共混材料中所占质量百分数; $\Delta H_m$ 为共混材料的熔融焓; $\Delta H_m^0$ 为完全结晶PE-LLD的熔融焓 $287.3\text{ J/g}^{[15]}$ 。

**POM测试:**将适量样品用载玻片和盖玻片夹住后置于 $160\text{ °C}$ 的热台上加热至熔融并压紧,恒温5 min后快速降温至 $118.0\text{ °C}$ ,恒温30 min后观察样品的结晶形态,其中降温速率为 $160\text{ °C/min}$ 。

**旋转流变测试:**采用平行板模式,平板直径2.5 mm,平板间隙1.0 mm,测试温度 $180\text{ °C}$ ,频率扫描测试范围为 $0.01\sim 100\text{ rad/s}$ 。

**SEM分析:**将样片在液氮中淬断,断面喷金后观察微观形貌,设备的加速电压为15 kV。

**剥离强度测试:**参照GB/T 7124-2008进行测试,先将材料制成厚度为2 mm的样片,再与 $400\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的不锈钢片在 $190\text{ °C}$ 和2 MPa的压力下热压复合并裁剪成剥离强度试样;此外,以上样片均在2 kg的压力下,置于相对湿度80%、温度为 $50\text{ °C}$ 的烘箱中6 h,分别测试热黏合和湿黏合后的 $180^\circ$ 剥离强度。

**凝胶质量分数测试:**将适量湿热处理的样品用100目( $150\text{ }\mu\text{m}$ )的铜网包裹后在二甲苯中回流10 h,

然后在 $70\text{ °C}$ 下真空干燥至恒重,按式(2)计算凝胶质量分数( $G$ )。

$$G = \frac{m_1 - (m_2 - m_3)}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m_1$ 为样品质量, $m_2$ 和 $m_3$ 分别为回流前以及回流后样品与铜网的总质量,单位均为g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

图1a为热熔胶的制备和黏合机理示意图。双功能化的热熔胶由PE-LLD-g-Si和SEBS-g-MAH直接熔融共混得到,在热黏合工艺下由SEBS-g-MAH提供初黏,湿黏合过程进一步促进PE-LLD-g-Si与基材之间的缩合以及胶层的交联反应,提升黏合强度的同时获得交联网络结构。图1b为PE-LLD,PE-LLD-g-Si,SEBS和SEBS-g-MAH的FTIR谱图。纯PE-LLD在 $2900\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为C—H对称和反对称伸缩振动峰, $1467\text{ cm}^{-1}$ 为C—H弯曲振动峰, $723\text{ cm}^{-1}$ 处为C—H的面外摇摆振动。接枝硅烷偶联剂后,PE-LLD-g-Si在 $1085\text{ cm}^{-1}$ 处出现

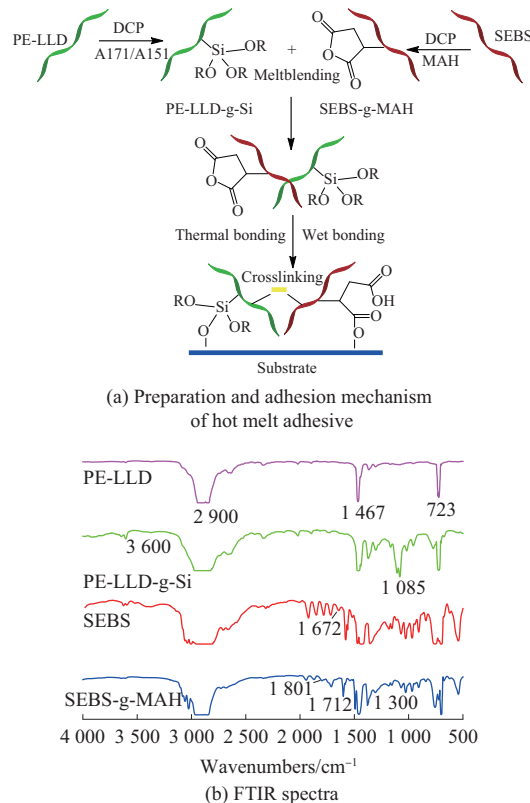


图1 热熔胶制备和黏合机理示意图以及PE-LLD,PE-LLD-g-Si,SEBS和SEBS-g-MAH的FTIR谱图

Fig. 1 Scheme of preparation and bonding mechanism of hot melt adhesive and FTIR spectra of PE-LLD,PE-LLD-g-Si,SEBS and SEBS-g-MAH

了明显的Si—O—C的伸缩振动峰,  $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱峰可能为部分烷氧基水解形成的羟基特征峰。纯SEBS在  $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的强峰对应于结构中脂肪族C—H对称和反对称伸缩振动峰,  $1\ 300\sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 范围为脂肪族C—H面内弯曲振动峰,  $3\ 000\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 范围为芳香族C—H伸缩振动峰,  $1\ 000\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围为芳香族C—H面内弯曲振动峰,  $1\ 672\ \text{cm}^{-1}$ 处为SEBS中未氢化的C=C伸缩振动峰,  $1\ 700\sim 1\ 950\ \text{cm}^{-1}$ 范围内为苯环的泛频峰,  $1\ 450\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 的多峰对应苯环骨架振动。经反应接枝后,与纯SEBS相比,SEBS-g-MAH的红外谱图在  $1\ 712$ 和  $1\ 801\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了明显的C=O特征吸收峰,  $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为MAH五元环上的C—O伸缩振动峰,同时原SEBS的C=C峰强度出现显著下降。以上结果可以证明,硅烷偶联剂和MAH分别与PE-LLD和SEBS通过自由基反应发生了接枝,成功制备了PE-LLD-g-Si和SEBS-g-MAH。

## 2.2 结晶和熔融行为

固定升温 and 降温速率为  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,图2为不同SEBS-g-MAH用量下共混物的结晶和熔融行为。由图2a可看出,纯PE-LLD的结晶曲线呈现尖锐的结晶单峰特征,PE-LLD-g-Si的结晶峰明显

加宽且结晶温度明显下降,这是由于接枝过程破坏了PE-LLD大分子链的规整性,且部分硅氧烷基团不可避免发生水解交联反应,削弱了PE-LLD的结晶能力,导致结晶度下降。随着共混物中SEBS-g-MAH质量分数增加,结晶峰型逐步加宽,且结晶温度也出现不同程度的降低,SEBS作为非晶弹性体,阻碍了PE-LLD分子链的有序排列并稀释了PE-LLD晶区浓度,稳定的PE-LLD晶体需要更低的温度才能形成,进而推迟了PE-LLD的均相成核过程。从异相成核角度出发,SEBS的弱异相成核作用被其更高的链柔性和非晶特征所抵消,总体对PE-LLD表现出成核抑制作用。低温下,当PE-LLD晶核形成后,SEBS-g-MAH对PE-LLD大分子链运动的阻碍作用进一步导致结晶峰宽度增大,结晶时间延长。

采用Gupta法对结晶曲线进行分析,可以确定结晶过程中的相关参数<sup>[6]</sup>,见表1。由表1可知,在相同降温速率下,共混材料除结晶温度( $T_c$ )向低温区移动外,起始结晶温度( $T_0$ )和结晶峰初始斜率( $S_c$ ,结晶谱图中高温侧斜线与基线夹角的正切值)也均低于纯PE-LLD和PE-LLD-g-Si,证明SEBS-g-MAH对PE-LLD成核的推迟作用降低了成核速率。此外,结晶峰宽( $T_0-T_c$ )值逐渐增加,表明材料中PE-LLD的结晶过程逐渐受阻,PE-LLD大分子链需要更多的时间进入晶区,这种阻碍作用随着SEBS-g-MAH质量分数的不断增加而增大,结晶速率不断降低。最后,共混物结晶半峰宽( $\Delta W$ )的增大表明PE-LLD结晶过程形成晶体完善程度下降,且可能存在大量缺陷。除上述原因外,非晶且极化的SEBS-g-MAH中存在部分交联结构或MAH与烷氧基之间的化学反应进一步抑制了PE-LLD的结晶过程。

图2b为相应样品的二次升温曲线,从图中可以看出,纯PE-LLD呈熔融单峰特征,与纯PE-LLD相比,PE-LLD-g-Si的熔融温度有所下降,且出现熔融肩峰,这是由于PE-LLD-g-Si的大分子链规整性被破坏,结晶过程中易形成不完善的薄晶和缺陷晶,这些晶体熔融时形成肩峰。SEBS-g-MAH的加入导致所有共混物的熔点均明显低于纯PE-LLD,且随SEBS-g-MAH质量分数增大逐渐越低。对于同种聚合物,其熔融温度与晶体的类型、尺寸、完善程度以及结晶度有关,SEBS-g-MAH的加入进一步阻碍了PE-LLD结晶,导致晶粒细化且缺陷增多,且从

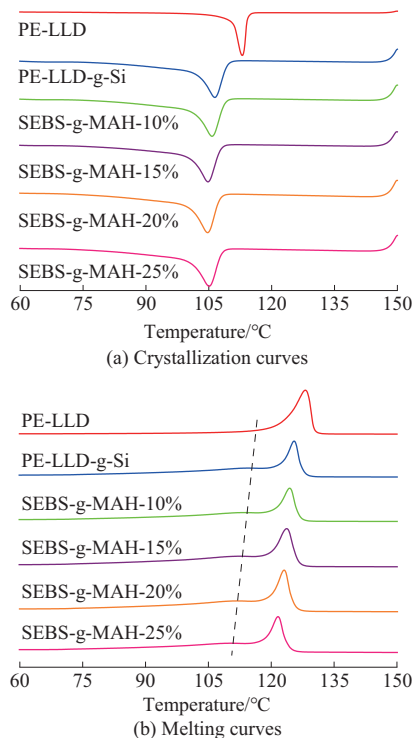


图2 不同材料的DSC结晶和熔融曲线

Fig. 2 DSC crystallization and melting curves of different material

表 1 PE-LLD, PE-LLD-g-Si 和 PE-LLD-g-Si/SEBS-g-MAH 共混物的热性能参数

Tab. 1 Thermal performance parameters of PE-LLD, PE-LLD-g-Si and PE-LLD-g-Si/SEBS-g-MAH blends

Sample	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_0 - T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta W/^\circ\text{C}$	$S_1$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PE-LLD	116.4	117.8	1.4	2.7	5.14	132.3	134.42	48.76
PE-LLD-g-Si	108.8	111.8	2.6	5.4	3.56	125.6	115.45	39.18
SEBS-g-MAH-10%	107.7	111.1	3.4	5.4	3.37	124.5	103.82	36.14
SEBS-g-MAH-15%	106.8	110.3	3.5	4.7	3.09	123.6	98.16	34.17
SEBS-g-MAH-20%	106.5	110.1	3.6	5.1	2.82	123.1	88.55	30.82
SEBS-g-MAH-25%	106.0	109.7	3.7	5.3	2.64	122.8	85.23	29.67

Notes:  $T_c$  is crystallization temperature;  $T_0$  is initial crystallization temperature;  $\Delta W$  is half peak width of crystallization;  $S_1$  is initial slope of crystallization peak;  $T_m$  is melting point;  $\Delta H_m$  is enthalpy of melting;  $X_c$  is crystallinity.

表 1 也可看出共混物的熔融焓和结晶度( $X_c$ )均大幅下降, 最终导致共混物熔点下降。

图 3 为 PE-LLD 和 SEBS-g-MAH-20% 共混物晶体形态的 POM 照片。由图 3 可见, 同一结晶过程中, 纯 PE-LLD 形成的晶粒尺寸较大, 相邻晶粒之间界面更清晰, 完善度较高。相比较而言, SEBS-g-MAH-20% 共混材料的晶粒尺寸发生了显著细化, 同时晶粒之间界面模糊, 这是由于硅烷接枝抑制了 PE-LLD 的结晶, 加之 SEBS-g-MAH 对 PE-LLD 结晶产生的抑制和晶区稀释作用, 大分子链的扩散排列受到了严重抑制, 晶体无法充分生长, 导致晶粒细化, 且边缘分子链排列无序化形成了高密度的松散过渡层, 导致界面模糊。上述结果与结晶度下降的趋势一致。总的来说, 共混物结晶度的下降有利于其与基材表面的浸润和黏合。

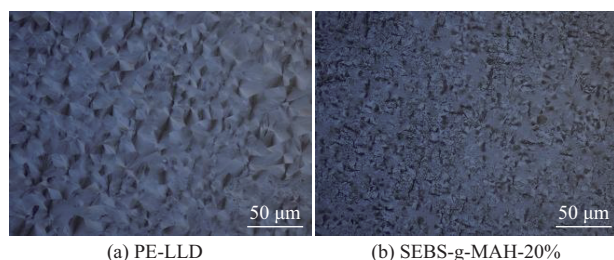


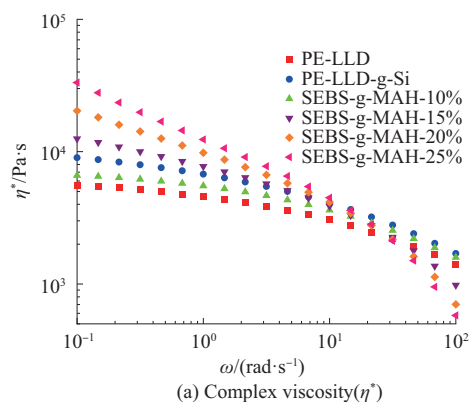
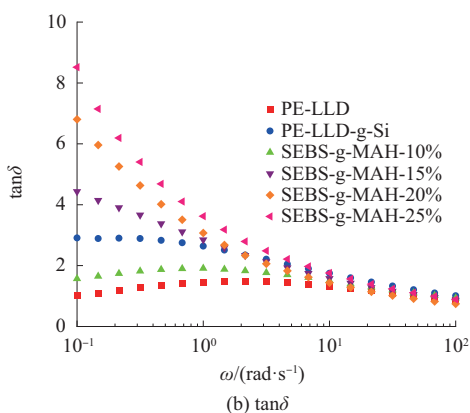
图 3 纯 PE-LLD 和 SEBS-g-MAH-20% 共混物的 POM 照片

Fig. 3 POM photos of pure PE-LLD and SEBS-g-MAH-20% blend

### 2.3 流变行为

图 4 为 PE-LLD, PE-LLD-g-Si 和不同 SEBS-g-MAH 质量分数的共混材料复数黏度( $\eta^*$ )和损耗角正切( $\tan\delta$ )随角频率( $\omega$ )的变化曲线图, 由图 4a 可看出, 纯 PE-LLD 的  $\eta^*$  均随着  $\omega$  的增加而降低, 表现出剪切变稀的特征, 这是由于 PE-LLD 属于柔性链, 大分子链取向度随着剪切速率的增大逐渐增加, 导致黏度降低。PE-LLD-g-Si 材料的  $\eta^*$  相对于 PE-LLD 有所增大, 这可能是接枝改性过程中形成了部分交联结构。对于共混物, 少量 SEBS-g-MAH 的加入降

低了原 PE-LLD-g-Si 的  $\eta^*$ , 这可能是因为 SEBS-g-MAH 稀释了原 PE-LLD-g-Si 的交联结构, 且界面在极性 MAH 的修饰下更易产生相对滑移, 表现出更低的  $\eta^*$ 。然而, 随着 SEBS-g-MAH 质量分数继续增大, 共混物的  $\eta^*$  出现大幅度增加, 且剪切稀化行为更加明显。这主要是由于高质量分数下 SEBS-g-MAH 分子链中含有苯环和接枝的 MAH 的空间位阻效应和分子间作用力较大效应逐渐显现, 间接降低了分子链运动能力, 使得聚合物分子链运动的摩擦阻力增加, 导致  $\eta^*$  明显增大。随着剪切速率增大, 刚性苯环结构更易发生取向, 且大量基于物理作用力形成的网络结构在剪切作用下被破坏, 链缠

(a) Complex viscosity( $\eta^*$ )(b)  $\tan\delta$ 图 4 不同材料的  $\eta^*$  和  $\tan\delta$  与  $\omega$  的关系曲线Fig. 4 Relationship curves between  $\eta^*$ ,  $\tan\delta$  and  $\omega$  of different material

结密度下降程度更为明显,增强了剪切稀化行为。

从图4b中可看出,纯PE-LLD在整个扫描频率范围内出现内耗峰,说明纯PE-LLD的大分子链在剪切作用下存在长程松弛。接枝硅烷偶联剂后,整个扫描频率范围内 $\tan\delta$ 相对于纯PE-LLD有所增大,且峰型发生宽化,这是由于形成的交联网络限制了分子链的运动,导致相对滑移使得内耗增大。随SEBS-g-MAH质量分数增大, $\tan\delta$ 的值先减小后增加,且在测试频率内的内耗峰消失,当SEBS-g-MAH质量分数为10%时,原PE-LLD-g-Si的交联网络被稀释,导致 $\tan\delta$ 减小,分子链运动能力提升使得内耗峰再次出现。进一步增大SEBS-g-MAH质量分数后,稀释作用被弱化,由于二者的相容性较好,MAH和烷氧基之间的相互作用进一步增大了交联密度,界面摩擦以及交联网络之间的相互束缚导致内耗增大,内耗峰的消失证明材料中大分子链的长程松弛得到抑制,这能有效降低加工过程中的熔体弹性反馈。总的来说,流变分析表明共混物中形成的交联网络结构能有效抑制热熔胶在剪切施工过程中弹性回复导致的界面脱黏。

#### 2.4 微观结构和黏合性能

图5为湿黏合前后SEBS-g-MAH-20%共混物在液氮中淬断后断面的SEM照片,从图5a可以看出,PE-LLD-g-Si与SEBS-g-MAH相容性较好,并未观察到明显的相分离,经湿气黏合后,图5b中共混物的断面出现了大量尺寸在100~200 nm的白色颗粒,这是烷氧基在湿气作用下水解缩合形成的 $\text{SiO}_2$ 颗粒,且与基体之间通过共价键结合,有效增强了材料的结构稳定性和抗蠕变性能,提高内聚强度。

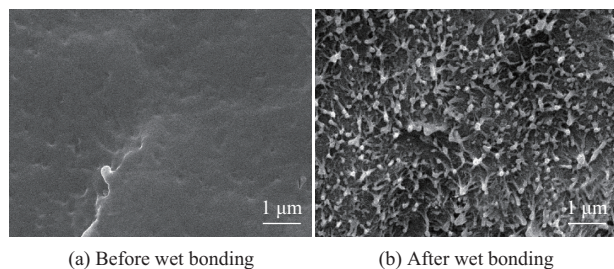
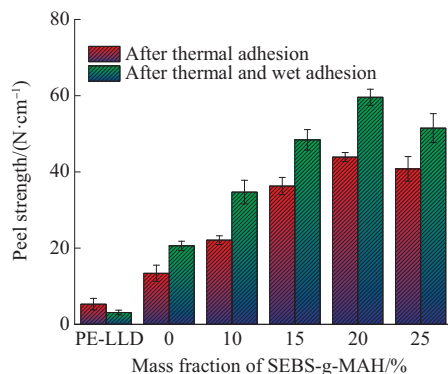


图5 SEBS-g-MAH-20%共混物湿处理前后的断面SEM照片

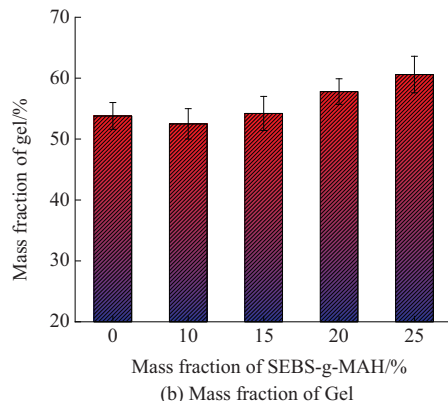
Fig. 5 Section SEM photos of SEBS-g-MAH-20% blends before and after wet treatment

测试过程中,所有样品的破坏方式均为界面破坏,图6a显示了SEBS-g-MAH对共混物剥离强度的影响。从图中可以看出,纯PE-LLD的剥离强度极低,这是由于非极性的PE-LLD与金属片之间的

相互作用较弱,湿处理后的剥离强度进一步下降,这是由于水分对界面的渗透导致部分脱黏。PE-LLD-g-Si的剥离强度在湿处理前后均明显高于纯PE-LLD,这是由于接枝的硅烷偶联剂增大了PE-LLD的极性,进而增强了热熔胶对基体的湿润性,且在湿处理过程中通过烷氧基和基材表面强度的缩合反应进一步增大了界面作用。随着SEBS-g-MAH质量分数增大,热黏合和湿黏合后共混物的剥离强度均先增大后减小。在热黏合过程中共混物中极化SEBS-g-MAH可以与基材产生相互作用,且在高温下可以通过酯化反应与表面羟基反应形成共价键,提高了初黏性。另一方面,结晶度的下降也有利于热熔胶与基体的接触,进而在湿处理过程中促进了烷氧基与基体表面羟基的进一步反应,再次提高黏合强度。此外,在湿黏合过程中,非界面处的烷氧基通过水解缩合进一步交联,提升了基体的内聚强度和抗蠕变性。当SEBS-g-MAH质量分数为20%时,共混物在热黏合和湿黏合后的剥离强度分别达到最高值43.9 N/cm和59.6 N/cm。然而,当SEBS-g-MAH质量分数为25%时,剥离强



(a) 180° peel strength



(b) Mass fraction of Gel

图6 SEBS-g-MAH含量对共混物剥离强度和凝胶含量的影响  
Fig. 6 Effect of SEBS-g-MAH content on peel strength and gel content of blends

度有所下降,这可能是由于共混物黏度显著增加降低了黏合过程中树脂对基体的湿润性,接枝的MAH也可能消耗了部分烷氧基,且这一影响超过了结晶度降低对黏合的贡献,最终导致剥离强度减小。

图6b为PE-LLD-g-Si和不同共混物的凝胶质量分数,PE-LLD-g-Si在湿热处理过程中通过烷氧基水解缩合反应使得凝胶质量分数约为53.8%,加入不同比例SEBS-g-MAH后,共混物的凝胶质量分数分别为52.5%,54.2%,57.8%,60.6%。由于材料中仅PE-LLD-g-Si具有自交联能力,SEBS-g-MAH在湿热处理工艺下自交联能力非常弱,上述共混物中的凝胶质量分数高于以PE-LLD-g-Si计算的理论值(53.8%×PE-LLD-g-Si的质量分数),这证明热黏合和湿热处理过程中一部分PE-LLD-g-Si与SEBS-g-MAH发生了共交联反应。与传统的聚烯烃接枝MAH相比,交联结构能提升材料的耐溶剂和抗蠕变性。

### 3 结论

(1) SEBS-g-MAH的加入会影响PE-LLD分子规整排列,导致成核速率和结晶速率均降低,与纯PE-LLD相比,共混物的结晶完善程度降低,且晶粒尺寸明显减小,结晶度和熔点随SEBS-g-MAH质量分数增大均逐渐降低。

(2)随着SEBS-g-MAH质量分数的增加,共混物在低频区的 $\eta^*$ 明显增大,在高频区的非牛顿行为逐渐增强,tan $\delta$ 增大且内耗峰消失。

(3)共混物的180°剥离强度随SEBS-g-MAH质量分数增加先增大后减小,当SEBS-g-MAH质量分数为20%时,共混物热黏合后的剥离强度为43.9 N/cm,进一步湿黏合后显著增大至59.6 N/cm。

#### 参考文献

- [1] 徐焕辉,谭南枢,李勃,等. 耐高温聚丙烯热熔胶制备及在聚丙烯热缩带中的应用[J]. 工程塑料应用,2025,53(2):27-34.  
XU Huanhui, TAN Nanshu, LI Bo, et al. Preparation of polypropylene hot melt adhesive with high temperature resistance and its application in polypropylene heat shrinkable tape[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2):27-34.
- [2] 胡媛,杨宏,李士娟,等. 乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)改性APAO-V基热熔胶及其性能研究[J]. 中国胶黏剂,2024,33(6):15-22,40.  
HU Yuan, YANG Hong, LI Shijuan, et al. Study on the modification of APAO-V based hot melt adhesive with vinyl triethoxysilane (VTES) and its properties[J]. China Adhesives, 2024, 33(6): 15-22, 40.
- [3] 雷亨,毛选之,张帆,等. 低剂量 $\gamma$ 辐照微交联结构对不同支链长度线性低密度聚乙烯的流变性能影响[J]. 塑料科技,2024,52(5):100-104.  
LEI Heng, MAO Xuanchi, ZHANG Fan, et al. Effect of micro-crosslinking structure of low dose  $\gamma$ -irradiation on rheological properties of linear low-density polyethylene with different branch chain lengths[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(5): 100-104.
- [4] 刘博,杨森,蒋和跃. 抗静电LLDPE/CNT复合材料的制备及其性能研究[J]. 包装工程,2024,45(9):280-286.  
LIU Bo, YANG Sen, JIANG Heyue. Preparation and characterization of antistatic LLDPE/CNT composites[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(9):280-286.
- [5] 李禹善,陈缘,任嘉怡,等. 反应挤出制备极性共聚聚丙烯热熔胶[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(5):1-8.  
LI Yushan, CHEN Yuan, REN Jiayi, et al. Enhanced polarity of polypropylene-based hot-melt adhesives prepared by reactive extrusion[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5):1-8.
- [6] 袁亚,龙世军,李学峰. 铝塑复合带用黏合层树脂的流动温度依赖性[J]. 高分子材料科学与工程,2022,38(3):62-73.  
YUAN Ya, LONG Shijun, LI Xuefeng, et al. Dynamic rheological behaviors and temperature dependence of grafted polyethylene and its blends based on Al-plastic tape resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3):62-73.
- [7] 贾雪飞,唐毓婧,姚雪容,等. 聚乙烯共混体系流变行为对吹塑薄膜雾度的影响[J]. 石油化工,2024,53(3):347-353.  
JIA Xuefei, TANG Yujing, YAO Xuerong, et al. Effect of rheological behavior of polyethylene blends system on haze of blown films[J]. Petrochemical Technology, 2024, 53(3):347-353.
- [8] 邱积武,王鹏,邱迪,等. 接枝石油树脂提高热熔膜与不锈钢的界面粘接能力[J]. 高分子材料科学与工程,2024,40(2):124-133.  
QIU Jiwu, WANG Peng, QIU Di, et al. Interfacial adhesion of hot-melt films to stainless steel improved by grafted hydrocarbon resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(2): 124-133.
- [9] 吴旭阳,催馨予,季天宸,等. 高性能EVA/CPE改性胶膜的制备及其性能[J]. 合成树脂及塑料,2024,41(3):11-14,29.  
WU Xuyang, CUI Xinyu, JI Tianchen, et al. Preparation and properties of high-performance modified EVA/CPE adhesive film[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2024, 41(3):11-14, 29.
- [10] TANG X M, LIU C H, KEUM J, et al. Upcycling of semicrystalline polymers by compatibilization: mechanism and location of compatibilizers[J]. RSC Advances, 2022, 12(18):10 886-10 894.