

PP-R 塑铝稳态复合管用热熔胶对铝粘接性能的研究^{*}

游华燕 匡俊杰 池晓明 诸 泉 蒋文真

黄皓浩

(广州市合诚化学有限公司, 广州 510530)

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要 研究了无规共聚聚丙烯(PP-R)塑铝稳态复合管用热熔胶的主要成分对热熔胶和铝的粘接性能的影响。结果发现,当基材采用丙烯-乙烯-丁烯三元共聚物,且丙烯-乙烯-丁烯三元共聚物、马来酸酐接枝聚丙烯、乙烯类弹性体、石油树脂质量配比为60 25 10 5时,制备的PP-R塑铝稳态复合管用热熔胶对铝的粘接性能最好,剥离强度达到5.1 N/mm,且为内聚破坏。

关键词 无规共聚聚丙烯塑铝稳态复合管 热熔胶 铝 粘接性能

无规共聚聚丙烯(PP-R)塑铝稳态复合管是国内近年来发展起来的一种新型管道材料,它是将PP-R管与金属铝层在高温下通过特制热熔胶有机结合,形成PP-R-热熔胶-铝层-热熔胶-PP-R五层特殊复合结构^[1]。PP-R塑铝稳态复合管集PP-R管和金属管的优点于一体,同时具备PP-R管的卫生性、密封性和金属管的刚性,形成优于一般塑料管的独特属性,具有线膨胀系数小、不渗氧、抗紫外线、高强度、高耐热等极佳的物理性能^[2]。

由于热熔胶需要对内、外PP-R管有很好的粘接性能,才能实现复合管的强度、韧性、耐压性、耐高温性等,使PP-R复合管的优点充分发挥出来,因此热熔胶需要与PP-R管材有相似的结构,同时具有与铝层粘合的极性基团。目前关于PP-R塑铝稳态复合管用热熔胶的研究较少,市场上鲜见国内产品。笔者采用自制的马来酸酐(MAH)接枝PP(PP-g-MAH)与其它PP、乙烯类弹性体、石油树脂等进行复配,研究了各主要成分对热熔胶和铝的粘接性能的影响,得到了满足性能要求的PP-R塑铝稳态复合管用热熔胶。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP树脂:工业品,韩国湖南石化公司;

PP-g-MAH:接枝率0.97%,自制;

乙烯类弹性体:工业品,陶氏化学公司;

石油树脂、抗氧剂B215:工业品,市售;

铝片:市售。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机:Ø40, L/D=40, 南京科亚公司;

平板硫化机:100T型, 东莞腾龙机械有限公司;

万能电子拉力试验机: CMT4204型, 深圳新三思电子公司。

1.3 试样制备

将PP树脂、PP-g-MAH、乙烯类弹性体和石油树脂等原材料按一定配比混合均匀,在180℃下经双螺杆挤出机混炼挤出,循环水冷却、风干、切粒即可得PP-R塑铝稳态复合管用热熔胶。将热熔胶在平板硫化机上压制0.2~0.3 mm的薄膜,平板硫化机温度为200℃,压力设定为9~10 MPa,预热时间为3 min,热压时间为0.5 min。然后将制得的热熔胶薄膜与铝片按铝/胶/铝层叠放,一端预留30 mm防粘,以便于夹样。平板硫化机温度为200℃,压力设定为9~10 MPa,预热时间为3 min,热压时间为1 min。然后室温25℃下放置24 h,制得PP热熔胶试样。

1.4 性能测试

剥离强度按GB/T 2791-1995测试。将试样制成宽为(25.0±0.5) mm,长为200 mm以上的长条,将铝片分别夹紧固定在试样上、下夹头上。开动机器,使上、下夹头以100 mm/min的速率分离,直到至少有125 mm的胶接长度被剥离。从剥离力和剥离长度的关系曲线上测定平均剥离力(F)。计算剥离力的剥离长度至少要100 mm,但不包括最初的25 mm。计算公式为 $\sigma_r = F/B$,式中: σ_r 为剥离强度, N/mm; F 为剥离力, N; B 为试样宽度, mm。

2 结果与讨论

2.1 PP树脂的分子结构对热熔胶/铝的粘接性能影响

虽然热熔胶对铝的粘接主要是依靠PP-g-MAH上的极性基团MAH与铝表面发生化学键合来实现,但单独用PP-g-MAH与铝粘接的效果并不好,可

^{*} 广州市企业科技攻关难题招贤基金资助项目(2009C6-1071)

能是由于 PP-g-MAH 采用熔融反应挤出接枝方法制备, 在制备过程中易发生断链降解, 导致材料的内聚力降低, 粘接性能不佳。因此需要寻找合适的 PP 树脂作为主体材料, 提高热熔胶的粘接性能。现选择熔体流动速率(190 ℃/2. 16 kg) 均为 2 g/(10 min) 的均聚 PP、丙烯 - 乙烯二元共聚物(E/P) 和丙烯 - 乙烯 - 丁烯三元共聚物进行分析, 原料配比不变, 其对热熔胶/铝的粘接性能影响见表 1。

表 1 PP 树脂的分子结构对热熔胶粘接性能的影响

PP 树脂的分子结构	热熔胶的粘接性能	
	剥离强度 / N · mm ⁻¹	破坏类型
$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \right]_m$	2.3	粘附破坏
$\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	3.8	内聚破坏
$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \right]_m \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \right]_q$	5.1	内聚破坏

由表 1 可知, 均聚 PP 制备的热熔胶的剥离强度只有 2.3 N/mm, 且破坏类型为粘附破坏, 说明粘接性能很差。而结合有乙烯单体的共聚 PP 制备的热熔胶的剥离强度则明显增加至 3.8 N/mm, 且破坏类型为内聚破坏, 说明粘接性能有了明显改善。当再引入丁烯单体后, 其制备的热熔胶的剥离强度达到 5.1 N/mm, 也是内聚破坏, 粘接性能最好。这与热熔胶的基本特性是一致的, 主体材料的分子链越柔顺, 热熔胶的粘接性能越好^[3]。E/P 由于乙烯链段的存在, 破坏了 PP 连续有序的链节结构, 大分子链规整性差, 结晶度下降, 柔顺性提高。当再引入丁烯链段, 其侧乙基更使主链间距增大, 其分子间作用力减小, 分子内旋转的阻力也减小, 故柔性增加更多, 粘接性能也增强。

2.2 PP-g-MAH 对热熔胶粘接性能的影响

PP-g-MAH 由于含有活性的 MAH 基团, 在与铝表面热复合时, 会与其表面发生化学反应^[4], 此化学键力将热熔胶与铝紧密地连接起来, 对粘接性能起着至关重要的作用。PP-g-MAH 的质量分数对热熔胶/铝的粘接性能的影响见图 1, 其剥离时的破坏类型见表 2。

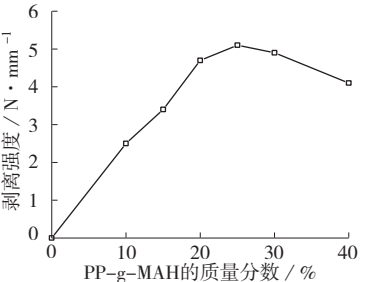


图 1 PP-g-MAH 的质量分数对热熔胶粘接性能的影响

表 2 PP-g-MAH 的质量分数对热熔胶粘接破坏类型的影响

PP-g-MAH 的质量分数 / %	热熔胶的破坏类型
0	完全不粘
10	粘附破坏
15	粘附破坏
20	内聚破坏
25	内聚破坏
30	内聚破坏
40	内聚破坏

图 1 和表 2 显示当未加入 PP-g-MAH 时, 制备的热熔胶对铝完全不粘, 剥离强度为 0。随着 PP-g-MAH 质量分数的增加, 热熔胶对铝的粘接性能逐渐增强, 当质量分数增至 20% 以上时, 出现内聚破坏, 当质量分数增至 25% 时, 剥离强度达到最大, 为 5.1 N/mm。再继续增加 PP-g-MAH 的用量, 剥离强度却逐渐下降。单从界面反应来看, PP-g-MAH 的质量分数越大, 热熔胶与铝片界面处的 MAH 数量也越多, 热熔胶与铝表面发生的分子间键合越多, 热熔胶的粘接性能应越好。但实际上 PP-g-MAH 的含量达到一定值后, 热熔胶与铝的界面已经布满了足够反应的 MAH 极性基团, 继续增加用量, 不再会增大键合作用, 反而因 PP-g-MAH 自身内聚力较弱导致热熔胶的内聚力下降, 造成试样剥离时更易在热熔胶内部发生破坏, 且破坏力量减弱。

2.3 乙烯类弹性体对热熔胶粘接性能的影响

以 PP 材料为主的热熔胶脆性较大, 因此添加适量的乙烯类弹性体可使热熔胶由均相体系变成多相体系, 作为分散相的弹性体可在热熔胶受外力作用时吸收能量, 改善抗开裂性能, 提高承载强度和剥离强度。乙烯类弹性体质量分数对热熔胶粘接性能的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 无乙烯类弹性体时, 热熔胶的剥离强度较低, 仅为 2.5 N/mm。随着乙烯类弹性体质量分数的增加, 热熔胶的剥离强度也逐渐增加, 但乙烯类弹性体质量分数超过 10% 后, 热熔胶的剥离强度又逐渐下降。这主要是因为乙烯类弹性体与 PP 基材不完全相容, 因此在热熔

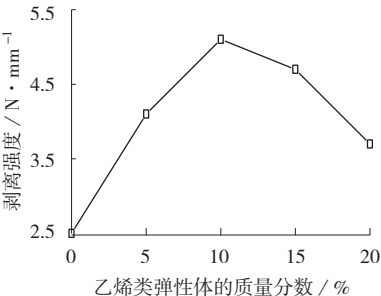


图 2 乙烯类弹性体的质量分数对热熔胶粘接性能的影响

胶中形成“海-岛”结构,从而起到良好的增韧效果,这与文献[5]介绍一致。但加入过多,可能会导致乙烯类弹性体与PP基材的相容性变差,分相过度,反而起不到增韧效果,而且弹性体自身的强度也不如PP,使剥离强度变低。

2.4 石油树脂对热熔胶粘接性能的影响

聚合物熔融时黏度大,对被粘材料的浸润性和热粘性不好。增粘剂可以增加热熔胶对基材的润湿性、接合力,降低聚合物的熔体黏度,从而提高粘接强度。石油树脂的用量对热熔胶的粘接性能影响见图3。由图3可知,随着石油树脂用量的增加,热熔胶的粘接性能提高,但当石油树脂的质量分数超过5%后,随其用量的增加,粘接性能反而下降。这是由于石油树脂是相对分子质量小于 2×10^3 的低分子量物质,可提高表面接触效果和粘接性能,获取理

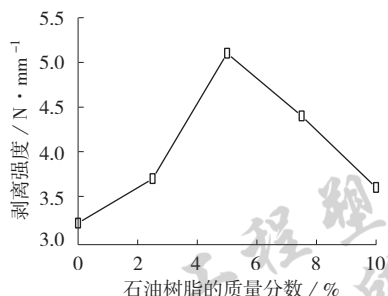


图3 石油树脂的质量分数对热熔胶的粘接性能影响

想的粘性、内聚强度和界面强度之间的平衡。但加入过多,势必同样使热熔胶体系的内聚力下降,热熔胶更容易保持内聚破坏,剥离强度反而降低^[6]。

3 结论

(1) PP-R 塑铝稳态复合管用热熔胶 PP 基材的分子结构对热熔胶的粘接性能影响很大,当选用丙烯-乙烯-丁烯三元共聚物时,热熔胶的粘接性能最好。

(2) 丙烯-乙烯-丁烯三元共聚物、PP-g-MAH、乙烯类弹性体和石油树脂的质量比为60:25:10:5时,制备的 PP-R 塑铝稳态复合管用热熔胶对铝的粘接性能最好,剥离强度为 5.1 N/mm ,且为内聚破坏。

参考文献

- [1] 陈增贵,卢显文. PP-R 塑铝稳态复合管[J]. 上海建材, 2007 (3): 19-21.
- [2] 武汉金牛经济发展有限公司. 无规共聚聚丙烯(PP-R) 塑铝稳态复合管[J]. 国际塑料, 2007, 25(1/2): 88-89.
- [3] 冯光柱. 胶黏剂配方设计与生产技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 12.
- [4] 张卫勤,李光宪,左红军,等. 聚乙烯接枝改性及其与铝的粘接性[J]. 化学与粘合, 2001(4): 145-148.
- [5] 吕新颖, 邵明伟. 改性环氧胶在铝合金/复合材料粘接中的应用[J]. 粘接, 2008, 29(6): 42-44.
- [6] 卢言成, 童昕, 孙向东. 石油树脂对热熔胶、压敏胶的粘接性能影响[J]. 化工生产与技术, 2007, 14(6): 51-54.

THE ADHESIVENESS BETWEEN ALUMINIUM AND HOT MELT ADHESIVE USED IN PP-R PLASTIC-ALUMINUM STEADY PIPE

You Huayan, Kuang Junjie, Chi Xiaoming, Zhu Quan, Jiang Wenzhen

(Guangzhou Honsea Chemistry Co. Ltd., Guangzhou 510530, China)

Huang Haohao

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China)

ABSTRACT The influence of the components of hot melt adhesive used in PP-R plastic-aluminum steady pipe on the adhesiveness between aluminium and hot melt adhesive was investigated. When propylene-ethylene-butene terpolymer was used as matrix material, the best quality proportion that brings the maximum peel strength was obtained. The optimum ratio of PP/PP-g-MAH/ethylene elastomer/petroleum resin equals to 60/25/10/5 and the peel strength was 5.1 N/mm .

KEYWORDS PP-R plastic-aluminum steady pipe, hot melt adhesive, aluminium, adhesiveness

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市108信箱杂志社 邮编: 250031

电话: 0531-85878057 85878278 传真: 0531-85947355 85878057 E-mail: epa@epa1973.com