

PP-R 铝塑复合管用热熔胶的研制

邓清田 赵永红 黄万抚

张发饶

(南方冶金学院, 赣州 341000)

(宁波能之光新材料有限公司, 宁波 315800)

摘要 将 PP/HDPE 用马来酸酐(MAH)进行熔融接枝改性制得 PP-R 铝塑复合管用热熔胶树脂, 红外光谱分析证实 MAH 确已接枝到树脂上。当 HDPE 比例占 40%, MAH 接枝率 0.7% 时, 树脂与铝箔和 PP-R 有最大的剥离强度。在该树脂中添加 10% 的增粘树脂、40% 的粘度调节剂后, 获得了剥离强度达 135 N/cm 的热熔胶。

关键词 PP-R 铝塑复合管 热熔胶 接枝改性 增粘树脂 粘度调节剂

铝塑复合管从 20 世纪 80 年代问世以来, 经历二十几年的时间得到了飞速的发展, 它具有耐腐蚀、清洁卫生、传输阻力小、力学性能优异、耐温保温性好、质轻、便于安装等特点, 综合了金属管与全塑管的优点于一身, 成为镀锌管、全塑管的升级换代产品, 被誉为“21 世纪的管材”, 可以广泛应用于生活用水、石化行业腐蚀性液体的输送等^[1]。铝塑复合管是五层复合结构, 内外层为聚烯烃塑料管, 芯层为铝箔, 内外塑管和铝箔之间分别以热熔胶粘接, 其结构如图 1 所示。

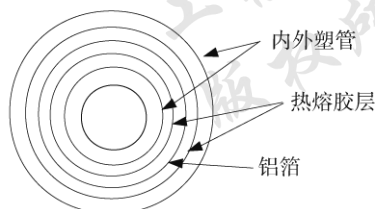


图 1 铝塑复合管结构示意图

热熔胶是除聚烯烃、铝箔外的第三种必需材料, 它起到了复合“桥梁”作用。目前, 市场上的铝塑复合管用热熔胶多用于 PE 铝塑复合管, 而对于 PP-R 铝塑复合管, 使用这些胶会有粘接强度不够等缺点。笔者利用极性相近、相似相容原理来选择基体树脂, 再采用对基体树脂进行熔融接枝改性来增加极性的方法, 制备了无规共聚聚丙烯(PP-R)铝塑复合管专用热熔胶树脂, 并在该树脂中添加增粘树脂、粘度调节剂等得到了满足性能要求的热熔胶。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯(PP): J340 型, 镇海炼化化工股份有限公司;

高密度聚乙烯(HDPE): 7000F 型, 扬子石油化工有限公司;

引发剂: DCP, 江苏强盛化工有限公司;

溶剂 A: 宁波化学药品公司;

粘度调节剂: 石蜡类, 上海沙士诺国际贸易有限公司;

增粘树脂: 派烯类, 浙江亿达贸易有限公司; 马来酸酐(MAH): 进口。

1.2 设备与仪器

同向双螺杆反应挤出机: 35 mm, $L/D = 32$, 南京科亚公司;

熔体流动速率仪: XNR-400A, 长春第二实验机有限公司;

红外光谱仪: FTIR-8400, 日本岛津公司;

剥离强度测试仪: Elcometer Model 106, Elcometer Instruments Ltd.;

恒温真空箱: DZF-6021, 上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试验流程及参数控制

热熔胶树脂的制备流程如图 2 所示。

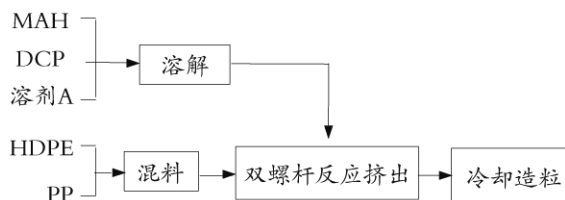


图 2 热熔胶树脂的制备流程图

反应挤出的工艺参数为: I 区 200℃, II 区 210℃, III 区 220℃, IV 区 220℃, V 区 220℃, VI 区 210℃; 螺杆转速 600 r/min。

2 结果与讨论

2.1 接枝物的表征及接枝率的影响

将接枝改性后的树脂于 140℃ 的二甲苯中回流 2 h, 然后用丙酮萃取, 使未反应的 MAH 从产物中分离出来, 反复进行 2~3 次后于真空烘箱中烘干。称

取 0.2 g 左右样品在恒温真空箱中加热几分钟后热压成膜, 进行红外光谱分析, 接枝 PP/HDPE 混合物的红外谱图见图 3。

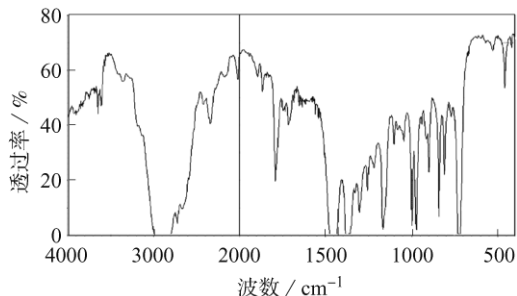


图 3 接枝 PP/HDPE 混合物的红外谱图

由图 3 可见, 接枝 PP/HDPE 混合物在 1791 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰(HDPE、PP 在该处无吸收峰), 这是 MAH 羰基的特征吸收峰, 说明 MAH 已经接枝到了树脂上, 达到了在 PP/HDPE 混合物上引入极性基团的目的。

分别称取 1 g 左右不同接枝率的 PP/HDPE 混合物, 将混合物和铝片一起置于 150℃ 的恒温箱中, 加热 5 min 使混合物在铝片表面充分熔融并流延开来, 然后在空气中让其自然冷却至室温形成混合物薄膜, 按 GB/T 2790 - 1995 测定薄膜同铝片的剥离强度, 结果见图 4。

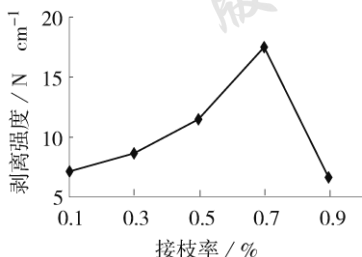


图 4 接枝率对剥离强度的影响

由图 4 可以看出, 随着接枝率的增加, 剥离强度先逐渐提高, 在接枝率为 0.7% 时达到最大。接枝率继续增加, 剥离强度反而降低。这是由于接枝率增大的同时发生了 HDPE 的交联, 使树脂的熔体流动速率(MFR) 减小, 造成对被粘接材料的润湿性降低而致, 接枝混合物的 MFR 与接枝率的关系如图 5 所示。

2.2 PP/HDPE 配比对粘接性能的影响

据报道^[2~4], HDPE 接枝 MAH 后对铝的粘接强度比较高, 但是它对 PP-R 的粘接性能达不到要求。因此笔者采用 PP 同 HDPE 混合后改性的方法来改善其对 PP-R 的粘接性能。将不同比例的 PP 和 HDPE 经混料机预混后, 再加入双螺杆反应挤出机

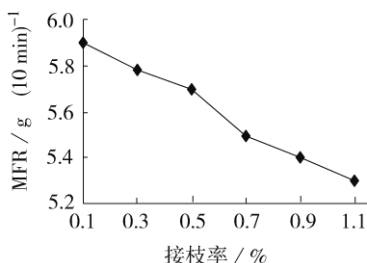


图 5 接枝率对 MFR 的影响

中进行接枝改性, 图 6 示出了接枝率为 0.7% 时, 不同 PP/HDPE 配比的接枝物分别同 PP-R 和铝箔的剥离强度的关系。

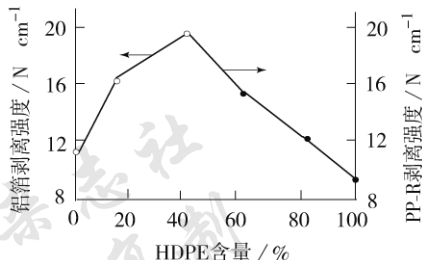


图 6 PP/HDPE 比对粘接性能的影响

由图 6 可以看出, 在 HDPE 含量占 40% 时, 接枝物分别同铝箔和 PP-R 的剥离强度均达到最大值, 再继续增加 HDPE 的比例, 由于 PP 含量减少, 粘接性能反而降低。

出现此情形, 说明确实由于 PP 和 PP-R 具有相似的性质, 可以实现链段 $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和 PP-R 的相互渗透而粘接; 而 HDPE-g-MAH 的极性基团 MAH 与铝可以发生化学键合而粘接起来; PP 和 HDPE 以合金形式相结合。

2.3 其它成分的影响

由图 6 的剥离强度数据可以看出, 单纯的接枝改性树脂的粘接强度还有限, 不能够满足要求, 笔者按照热熔胶的组成成分, 在上述制备的最佳配比和接枝率的树脂中添加了粘度调节剂、增粘树脂, 在双螺杆挤出机上进行二次造粒得到的热熔胶获得了满意的效果。试验结果如表 1 所示。

表 1 热熔胶组成及部分性能

接枝树脂 / 增粘树脂 / 粘度调节剂	对铝剥离强度 / $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$
40 / 15 / 45	130	5.80
45 / 12.5 / 42.5	132.5	5.74
50 / 10 / 40	135	5.61
55 / 7.5 / 37.5	131.5	5.53
60 / 5 / 35	128	5.48

由表 1 可以看出, 接枝树脂、增粘树脂和粘度调

节剂的比例在 50 :10 :40 时热熔胶对铝片有最大的剥离强度, MFR 随接枝树脂比例的减少而增加。但是试验发现接枝树脂比例减少, 助剂(增粘树脂、粘度调节剂)的比例增加时, 助剂在热熔胶中的分散性不好, 所得热熔胶的内聚强度会下降, 将会影响到在使用过程中热熔胶本身的力学强度; 在助剂比例较低时, 热熔胶的粘度比较大, 在使用过程中不能够很好地对铝面进行润湿而得不到高粘接性能。

3 结论

(1) 将 PP/HDPE 树脂用 MAH 进行熔融接枝改性, 红外光谱分析证实 MAH 已被接枝到树脂上, 在接枝率为 0.7% 时有较好的粘接强度。

(2) 对不同配比的 PP/HDPE 混合物进行接枝改性, 在 HDPE 含量占 40% 时, 改性后的树脂同铝

箔和 PP-R 有最高的剥离强度。

(3) 将 MAH 接枝 PP/HDPE 树脂和增粘树脂及粘度调节剂按 50 :10 :40 比例配制的热熔胶剥离强度达 135 N/cm, 可用作 PP-R 铝塑复合管专用胶, 达到了专用胶剥离强度指标大于 120 N/cm 的技术要求。

参考文献

- 1 姜敏, 彭少贤, 李海燕, 等. 铝塑复合管的现状与发展. 塑料科技, 2002(1): 16
- 2 刘光晨, 李继刚, 张跃华, 等. 马来酸酐接枝聚乙烯在铝塑复合管上的应用研究. 工程塑料应用, 2001, 29(12): 22
- 3 张广成, 杨青芳, 李剑, 等. 铝塑复合管专用热熔胶的研制. 建筑材料学报, 2000, 3(3): 246
- 4 周健松. 铝塑复合管用黏合性树脂的制备及其加工工艺. 石化技术与应用, 2001, 19(4): 222

DEVELOPMENT OF HOT MELT ADHESIVE USED IN PP-R /ALUMINUM COMPOSITE PIPE

Deng Qingtian, Zhao Yonghong, Huang Wanfu

Zhang Farao

(The Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou 341000, China) (Ningbo Nengzhiguang New Materials Technology Co. Ltd., Ningbo 315800, China)

ABSTRACT Hot melt adhesive resin for PP-R/aluminum composite pipe was prepared by grafting PP/HDPE with maleic anhydride; the resin was characterized by FTIR spectrum. The resin has maximum peeling strength in the case of 40% HDPE and grafting MAH = 0.7%. When this resin is mixed with 10% tackifier and 40% viscosity modifier, a hot melt adhesive is gained, with 135N/cm peeling strength.

KEYWORDS PP-R/aluminum composite pipe, hot melt adhesive, grafting modification, tackifier, viscosity modifier

天津开发 PE 拉伸缠绕膜料

日前, 天津石化乙烯厂成功开发出 PE 优质拉伸缠绕膜专用料 DFDA-9030, 填补了国内同类产品的空白, 并即将在该厂 PE 装置上实现工业化生产。

在我国拉伸缠绕膜是一类新兴的工业用包装膜制品, 具有拉伸强度高、延伸率大、自粘性好、透明度高等特点。该厂研制开发的 PE 拉伸缠绕膜专用料是乙烯和己烯共聚生产的 PE 产品, 既可用于手工缠绕膜, 也可用于机用缠绕膜, 加工方法主要是流涎法, 可广泛应用于各种货物的集中包装, 市场前景广阔, 仅华东地区一年需求量就可达到 1.5 万 t。

目前, 在市场上常见的拉伸缠绕膜专用料主要以进口为主。天津石化乙烯厂拉伸缠绕膜专用料 DFDA-9030 的问世, 在一定程度上可降低国内市场进口料的价格。(穆钰)

德开发在线可涂 PA/ABS 车用料

德国拜耳公司开发出导电型在线可涂 PA/ABS, 牌号为 Triax TP3161。这种导电材料使用时不需经一般材料的涂底漆工序, 因此能大量节省制品生产和流通应用时的成本。

拜耳公司认为这种新牌号 PA/ABS 未来将主要用于汽车外装饰件, 尤其适合做挡泥板。目前仅欧洲汽车挡泥板市场每年需求量就约 8000 t, 预计 2010 年要翻一番, 规模达 1.6 万 t。目前这一牌号的产品已供应给欧洲汽车系统供应商和

OEM(原始设备制造厂家), 并将向美国及亚太地区的市场推广。(李伟)

英推出多功能塑料食品包装

最近英国 Huhta-maki 公司成功研制出了一种新型塑料食品包装, 具有被动和主动屏障两种功能, 有效地抑制了氧的渗入, 甚至在食品袋蒸煮之后作用仍然不会减弱。

这种被称为“屏障之和”的新包装由 6 层不同材料共挤复合而成。第一层和第六层为高阻油性聚丙烯; 第二层和第四层为粘合剂; 之间是阻氧聚合材料 EVOH; 第五层是除氧剂混合物, 被称为主动屏障, 不仅可以阻止外来氧分子进入, 而且可以吸附包装内的氧。这种包装, 即使在水分的情况下, 除氧剂仍能保持足够的活性。(秀平)

聚烯烃微滴灌管专用料研制成功

目前, 青岛科技大学与齐鲁石化公司联合研制成功聚烯烃微滴灌管专用料。聚烯烃微滴灌管专用料的研制是针对目前最先进的节水灌溉技术——微灌而立开展研究的。微灌技术是农业增产增效的重要措施, 在国外应用较普遍, 国内由于进口专用料的价位高及国产共混料的综合性能欠佳等原因, 使其推广应用受到很大限制。该专用料既有较高强度, 又有良好的耐寒性, 生产的管材具有耐折性和柔韧性。

(笠)