

关于高耐温性钢塑管材用热熔胶黏剂的制备及性能分析

何文豪 陈俊 (广东邦固薄膜涂料创新研究院有限公司, 广东 南雄 512400)

摘要: 本文将聚丙烯 (PP) 作为基体树脂, 将其和聚烯烃弹性体 (POE) 加以混合, 在相互反应下制作出具有耐温性能的钢塑管材用热熔胶黏剂。通过实验的方式, 研究顺丁烯二酸酐 (MAH) 用量、引发剂用量参数对热熔胶性能的影响, 在此基础上对热熔胶本身所具有的耐温性能加以分析, 以期凸显出此类热熔胶的优势。

关键词: 热熔胶; 耐温性; 聚丙烯

0 前言

钢塑管材投入使用后极易受到环境的影响, 致使管材黏附性能降低, 引发脱层现象, 管材使用年限会大幅度缩短。对此, 需重视胶黏剂的添加, 以此增强钢塑管材黏结强度, 充分发挥出热熔胶黏剂的耐高温性能, 确保其在恶劣条件下也能够稳定、良好运作。

1 实验准备工作

1.1 实验原料

型号为 L5E89 的均聚聚丙烯以及规格为 Enagage8150 的聚烯烃弹性体, 为实验准备顺丁烯二酸酐 (MAH); 2,5-二甲基-2,5-双乙烷; 丙烯以及三烯丙基异氰酸酯 (TAIC)。除实热熔胶制备所需原料外, 还在市面上挑选两类热熔胶, 将其作为对比实验。

1.2 实验设施

开展热熔胶制备及性能实验过程中, 涉及到多类型设备及仪器的使用, 本实验中主要设备包括型号为 AK-26 的同向双螺杆挤出机、万能力学试验机、平板硫化仪、该低温冲击试验箱、哈克微量注塑机、红外光谱仪 (FTIR) 以及熔体流动速率仪 (MFR)。

1.3 样品制备

热熔胶制备流程如下: 利用高混机将 PP、POE、引发剂等原料进行充分混合, 并保证不同原料的质量分数和为 100%, 其中 PP 和 POE 质量分数和均需控制在 95% 以上, 而 MAH 质量分数和应 < 5%, 引发剂在参数方面尽可能控制在 1% 左右。将各原料放置在 200℃ 的环境下, 借助双螺杆挤出机执行熔融共混挤出操作, 紧接着经过水冷、切粒、干燥等一系列环节后, 便完成高耐温性能热熔胶黏剂的制作^[1]。

剥离强度样品制备流程: 在金属表面均匀涂抹热熔胶, 依托于平板硫化仪的帮助, 将金属整体压片成型, 在此过程中需保证温度不低于 210℃, 压强控制在 2MPa 左右, 完成压片工艺后, 对成型样品进行切片处理, 每片宽度为 2.5cm, 长度为 20cm, 用于后续强度测试实验。

弹性回复率样品制备流程: 借助哈克微量注塑机完成样品的制作, 开展此项工作时, 对于环境有着明确的要求即温度 < 230℃, 强度设定为 9.6MPa, 将样品进行切块, 规格为 4.2cm × 0.4cm × 0.2cm。

2 性能测试和结构表征

FTIR 测试实验: 使用二甲苯加热样品, 并对回流产

物进行纯化处理, 同时还需将未发生反应的杂质以及处于游离状态下的单体尽数去除, 完成纯化、干燥作业后, 反复压制样品直至成为一张薄膜, 利用 ATR 测结构开展样品的分析工作。在此期间, 需严格按照相关标准完成热熔胶剥离强度以及熔体流动速率的测定, 并保证在 230℃、2.16kg 条件下进行。在对弹性回复率进行测试时, 采用的测试方法是按照 50mm/min 的拉伸速率处理样条, 反复拉伸 5 次, 将最后一次所得到的数据作为依据, 计算出弹性回复率, 公式如下:

$$E = (1 - L_2 / L_1) \times 100\%$$

其中 L_1 为试样标距, 本实验将标距设定为 2.1cm, L_2 为试样回复后的长度。

3 实验过程分析

3.1 热熔胶光谱分析表征

经过实验可知, 相较于纯 PP 而言, 纯化后的热熔胶黏剂会出现 2 个共轭 C=O 特征值, 其中一个出现在 1730cm^{-1} 处, 另一个在 1782cm^{-1} 处出现, 由此表明, 在经过反应挤出工艺后, 热熔胶内所含有的 PP 分子能够与 MAH 极性基团相互接连。当波速值为 730cm^{-1} 时, 均存在苯环振动吸收现象, 更加确定 MAH 接枝成功。利用上述谈及到的波速特征值来反映定量表征的接枝情况, 能够发现本实验制备出的热熔胶在接枝率方面与市面出售的热熔胶产品较临近, 即均 < 0.8%、> 10%。

3.2 影响热熔胶性能因素

反应挤出制备热熔胶会受多种因素的影响如 MAH、引发剂用量等, 导致其耐温性变差, 以下便对可能影响热熔胶性能的因素加以细致、全面分析。

3.2.1 顺丁烯二酸酐用量

要想使用热熔胶实现钢塑管材界面的相互黏结, 就需借助热熔胶的极性基团, 采取可行的方法, 让其同管材表面存有的官能团进行充分反应, 以此生成可黏结的化学键, 在此期间, 若使用的 MAH 量越多, 反应速率则越快, 使钢塑界面粘结效果得到充分保障, 由此可见, MAH 的用量直接决定了热熔胶的性能。本实验采取控制变量法, 通过适当调整 MAH 用量, 测出在不同用量情况下, 热熔胶剥离强度及弹性回复率参数的变化 (如图 1 所示), 实验结果如下: 若实验所处条件相同, 当 MAH 含量逐渐增多的情况下, 热熔胶剥离强度及弹性回复率也随之增大; 但质量分数为 4% 时, 各项参数

未发生明显变化,在此之后,参数值呈现出逐渐减小的趋势。发生上述现象的主要原因是,在特定区间内,MAH含量能够影响钢塑界面活性点数量,且为正相关,间接提高化学键的增多概率,促使热熔胶粘结强度得以提升。但如果MAH含量过多,多出的MAH不会与PP发生反应或反应不充分,进而出现大量的游离MAH,使得热熔胶基体所具有的增大键合作用受到严重影响,无法再改变热熔胶弹性与粘性^[2]。

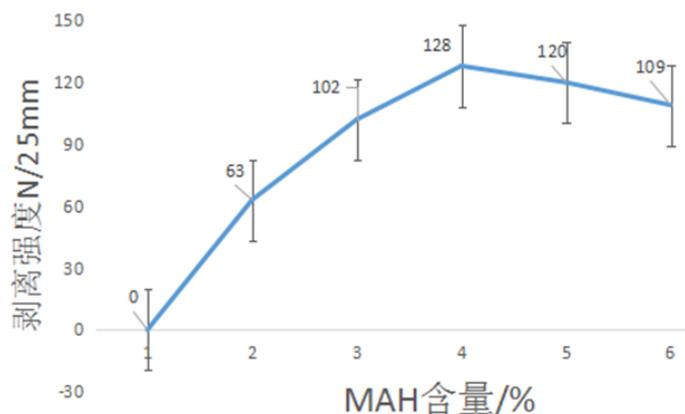


图1 MAH含量对热熔胶剥离强度的影响

3.2.2 引发剂用量

使用自由基聚合制备本实验用到的热熔胶期间,离不开引发剂对接枝反应,且实验直观表明,引发剂的用量可以改变热熔胶剥离强度及弹性回复率,进而使热熔胶本身所具有的性能受到影响。对实验结果进行整理,得到相应的实验结论:若反应发生时所处的环境相一致,逐渐增加引发剂的用量,热熔胶剥离强度数值也会随之变大,但当引发剂含量达到0.6%时,剥离强度会呈现出下降趋势。

产生此现象的原因是当热熔胶发生接枝反应时,引发剂会先自动分解,生成大量的活性自由基,随着反应过程的不断推进,并在活性自由基的作用下,使PP分子链生成自由基,紧接着这些大分子自由基会同MAH发生接枝反应,最终得到接枝共聚物。在此条件下,若不断增加引发剂,便会促进分解,间接增多反应堆中的活性自由基总量,并随着反应时间的延长,大分子自由基也会始终以上升的趋势而增多,实现PP与MAH接枝概率的提高,同时,还可以起到强化钢塑界面中热熔胶的化学键合强度。

不过若加入反应堆中的引发剂过多,便会生成过量的活性自由基,导致PP分子链出现 β 剪切现象,致使反应挤出过程发生降解,影响MAH的接枝概率。同时,在这一条件下,钢塑界面中的热熔胶化学键合将会受到不良影响而逐渐减弱,使热熔胶剥离强度与弹性回复率减小。实验过程中发现,加入反应堆中的引发剂为1.0%时,热熔胶的降解现象最为严重,此时的熔体流动速率已高于100g/10min,且该阶段的热熔胶剥离强度仅为75.3N/25mm,不具备良好的弹性^[3]。

3.3 热熔胶耐温性研究

热熔胶黏结效果极易受到温度的影响,本实验将其中一类热熔胶作为实验试样,开展测试对比实验,通过改变测试温度,以此实现对热熔胶耐温性能的研究。将最初准备的两类市场售卖热熔胶与本文自制热熔胶的剥离强度参数进行对比,逐渐增加高低温循环次数,发现次数增多时,商业化热熔胶剥离强度会呈现出下降趋势,其下降速度较快,自制热熔胶尽管也体现出不断下降状态,但数值下降较为缓慢。在保证反应温度相同(-40℃~130℃)的情况下,三类热熔胶各项参数变化如表1所示。

表1 相同温度下,循环800次时不同热熔胶各参数变化情况

	剥离失效率	剥离强度 (N/25mm)	弹性回复率
A 商业化热熔胶	34.9%	76.4	35%
B 商业化热熔胶	53.4%	42.5	8%
自制热熔胶	7.0%	122.2	60%

出现此现象的主要原因是反应挤出制备得到的热熔胶中含有大量的MAH,且极性较高,能够和金属表面存在的官能团相互反应,并在时间的催化下,生成极具稳定性的化学键,并在热熔胶聚烯烃长链分子不断渗透、缠结过程中,采取微交联的方式彼此连接在一起,这也是自制热熔胶尽管在循环800次的情况下,其剥离强度也可以保持稳定的重要原因。此外,POE组分能够增多热熔胶层模量,即使是在温度环境不断变化的条件下,也可以避免钢塑管材界面脱层、脱黏的现象发生。

4 结论

实验表明,将PP、MAH、POE等采取可行的方法进行结合,可以制作成的热熔胶黏剂,此类自制型的热熔胶具有良好的耐温性,在黏结方面的效果也较为显著。该热熔胶的剥离强度可达131.4N/25mm,且100%拉伸弹性回复率能够达到65.5%。即使是在低(-40℃)、高(130℃)温条件下循环800后,热熔胶的剥离强度水平仍较高,可以从根本上减小甚至是规避温差及环境变化对钢塑管材造成的影响,以此解决钢塑界面脱层、脱黏问题。

参考文献:

- [1] 邵康宸. 无溶剂聚氨酯热熔胶的制备及性能[J]. 合成材料老化与应用, 2020,49(02):77-79.
- [2] 叶世荣. 反应型聚氨酯热熔胶主要性能影响因素研究[J]. 聚氨酯工业, 2019,34(05):42-44.
- [3] 跌名. 动态交联聚氨酯热熔胶开发成功[J]. 山西化工, 2019,39(04):97.