

文章编号: 1005-8893(2002)02-0023-04

铝塑复合用接枝型粘结树脂^{*}

俞强, 林明德, 丁永红

(江苏石油化工学院 材料工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 使用 IR 和 DSC 对 4 种铝塑复合粘结树脂进行了表征, 发现它们均属于接枝型的聚烯烃树脂, 树脂中除含有化学接枝的马来酸酐外还含有游离的未接枝 MAH 单体以及 MAH 的均聚物。接枝酸酐在放置过程中会逐渐吸收空气中的水分水解为羧酸。MAH 接枝率、基体树脂的结晶度对树脂的粘结性能具有影响。

关键词: 铝塑复合; 粘结; 聚乙烯接枝马来酸酐

中图分类号: O 631; TQ 325 **文献标识码:** A

铝塑复合材料目前在许多领域已经获得广泛使用^[1-5]。如聚乙烯和铝的复合膜由于其对油脂和水分的良好阻隔作用, 被广泛用于食品、饮料和药品的包装; 铝塑复合板以其优异的机械性能、隔热保温性能、耐腐蚀性和易安装性成为高档建筑的装饰材料; 聚乙烯复合铝带则可用作电缆的屏蔽带或者通讯电缆护套。众所周知, 聚乙烯是一种典型的难粘材料, 非极性的分子结构使其与金属的粘结性极差, 因此聚乙烯与铝复合时往往需要使用一些分子链上带有极性基团(如酸酐基、羧基)的聚烯烃作为粘结树脂。在高温和压力下粘结树脂的大分子长链骨架可以与聚乙烯熔融粘合, 而带有的极性基团则可以与铝的表面形成化学键合, 从而在聚乙烯和铝的界面上获得较高的粘结强度。

目前使用性能较好的粘结性聚烯烃树脂主要通过乙烯与马来酸酐、丙烯酸或丙烯酸酯的共聚得到^{3,6]}, 通过调节共聚单体的比例可以控制大分子链上极性基团的含量, 使其达到与铝的优良粘结性能。近年来采用熔融接枝的方法对聚乙烯进行功能化改性的技术已日趋成熟^[7], 将聚乙烯、极性单体、过氧化物引发剂等反应式双螺杆挤出机中进行熔融接枝可以得到分子链上带有一定极性基团的接枝树脂, 它们对铝和聚乙烯界面也具有有良好的粘结性能^[4,5]。与共聚方法相比, 采用熔融接枝的方

法生产粘结性聚烯烃树脂具有工艺简单、生产灵活和制造成本低等优点, 但是其较低的接枝率(极性基团含量)和接枝过程中形成的少量凝胶有可能成为妨碍其推广应用的主要因素。

本文对目前市场上使用的几种铝塑复合用粘结树脂的结构进行了表征, 同时对它们的使用性能进行了评价。

1 实验部份

1.1 主要原材料

所使用的铝塑复合用粘结树脂分别为: 美国 Dupont 的 41E623, 日本三井的 ADMER L2100A, UniRoyal Chem. 的 Polybond3009 和广州鹿山的 H-3。各种树脂都是粒状物。

1.2 粘结树脂的表征

先将样品在压机上压制成 100 μ 左右厚度的薄膜, 使用日本岛津公司的 IR-460 红外分光光度计测定各样品的红外光谱。此外使用 Perkin-Elmer 示差扫描量热计 (DSC-4) 记录样品的结晶熔融曲线。

* 收稿日期: 2002-02-26

作者简介: 俞强 (1957-), 男, 江苏南京人, 副教授, 主要从事聚合物化学物理改性方面研究。

1.3 接枝单体含量测定

颗粒状样品先在压机上压制成薄膜，放入真空烘箱中 100 °C 下干燥 120 h。然后将 1 g 样品在回流温度下溶解在二甲苯中，加入丙酮沉淀聚合物，然后包入滤纸中用丙酮回流萃取 8 h。取出干燥后精确称量 0.5 g 样品，加热溶解于 100 mL 二甲苯中，同时加入约 200 μL 去离子水回流 1 h 以帮助酸酐水解。冷却至 90 °C 左右加入酚酞作指示剂，趁热用 0.005 mol/L 的氢氧化钾—异丙醇溶液进行滴定，以粉红色保持 1 min 作为滴定终点。

1.4 粘结性能测试

在铝片表面复盖一层粘结树脂薄膜，与 HDPE 片在 160 °C 平板硫化机上进行热熔粘合。由于热压的时间和压力都会影响到粘结效果，所有粘结试样的制备条件均控制相同。粘结试样经 24 h 放置后分别按 GB1040—70 测定剪切强度和 GB2790—81 测定剥离强度。

2 结果与讨论

2.1 粘结树脂的表征

4 种不同粘结树脂的红外光谱见图 1。

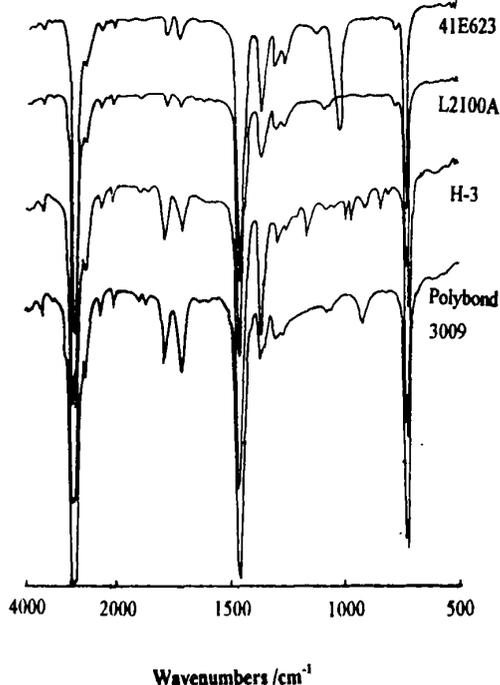


图 1 粘结树脂的红外光谱

由图 1 可以看出，各红外吸收光谱主要表现出与聚乙烯相对应的强吸收谱带，它们是 720 cm⁻¹ 处亚甲基的骨架振动、1 460 cm⁻¹ 处亚甲基的变角振动、以及 2 900 cm⁻¹ 左右亚甲基的伸缩振动。表明 4 种粘结树脂的基体均以聚乙烯成分为主。

此外 4 种树脂在 1 700 cm⁻¹ 到 1 800 cm⁻¹ 之间均出现了两个明显的吸收峰，其中在 1 785 cm⁻¹ 的吸收峰对应于酸酐中对称羰基的伸缩振动，而 1 710 cm⁻¹ 处的吸收峰则是羧酸中羰基的伸缩振动造成的，这说明树脂中含有酸酐和羧酸基团。但是从这两个吸收峰的强度来看，酸酐（或羧酸）的含量远小于乙烯与马来酸酐（EMA）或者乙烯与丙烯酸（EAA）共聚树脂中 6% ~ 10% 的共聚单体含量，所以可以认为这 4 种粘结树脂均属于接枝型粘结树脂，而且接枝单体是马来酸酐（MAH）。至于树脂中的羧酸基团可以认为是由酸酐水解后形成的。因为在以往的实验中我们发现接枝酸酐的稳定性较差，在放置过程中会逐渐吸收空气中的水分水解为羧酸，与之相对应的是样品红外谱图上 1 785 cm⁻¹ 的吸收峰不断变小而 1 710 cm⁻¹ 的吸收峰不断变大^[8]。这种转变在湿热条件下尤其明显。由于酸酐基团的反应活性要强于羧基，所以在粘结树脂的贮存过程中要注意隔绝水分。

值得注意的是 Dupont 公司的 41E623 树脂在 1 020 cm⁻¹ 位置出现了一个较大的吸收峰，该吸收峰表明树脂中含有“—S=O”基团。至于该基团是如何引入的以及它在粘结树脂中起什么作用，我们对此还不太清楚。

为了解这些接枝型粘结树脂的基体属于何种聚乙烯，我们对 4 种树脂进行了 DSC 扫描，其结果见图 2。

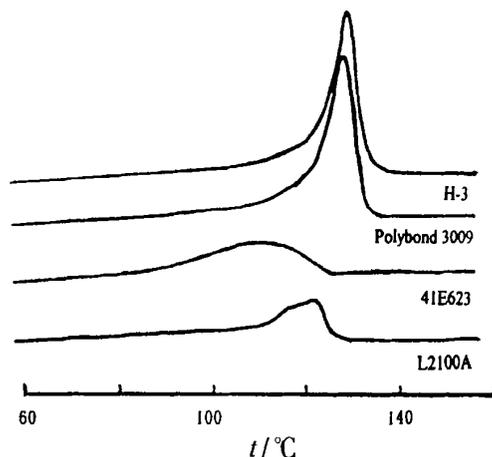


图 2 粘结树脂的 DSC 扫描曲线 (10 °C/min)

从 DSC 曲线的熔融峰位置来看, UniRoyal Chem. 的 Polybond3009 和广州鹿山的 H-3 的基体树脂显然是高密度聚乙烯 (HDPE), 它们的 DSC 熔点分别为 128.6 °C 和 129.7 °C。而 ADMER L2100A 的基体树脂则是线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 其熔点为 121 °C。对于 Dupont 公司的 41E623, 其 DSC 曲线出现一个很宽的熔融峰, 而且熔点也比较低 (见表 1), 结合其红外谱图在 1020 cm^{-1} 处的强吸收带, 我们推测它的基体不是一种均聚 PE 树脂。

表 1 粘结树脂的熔点和熔融热

项目	DSC 熔点/ °C	熔融热/ (J/g)
H-3	129.7	111.3
Polybond 3009	128.6	112.3
ADMER L2100A-	121.6	45.5
41E623	108.1	56.4

2.2 接枝型粘结树脂中马来酸酐的含量

在聚乙烯熔融接枝马来酸酐的反应过程中, 一般认为马来酸酐不会发生均聚, 因此在接枝树脂中只存在接枝的酸酐和少量游离 (未接枝) 的酸酐。但是近来的一些研究表明马来酸酐在高温的接枝反应条件下也有均聚的可能性^[9]。为了了解各种接枝型粘结树脂中接枝的马来酸酐、游离的马来酸酐单体、以及均聚的马来酸酐之间的相对含量, 我们分别对: ①未经任何处理的粘结树脂样品; ②在真空烘箱中经 100 °C、120 h 干燥处理的粘结树脂样品; ③经过二甲苯溶解和丙酮回流萃取的样品; 进行了化学滴定。测定结果列于表 2。

表 2 接枝型粘结树脂经各种处理后马来酸酐含量 g/100 g 树脂

粘结树脂	未处理样品中 真空干燥样品 丙酮萃取样品		
	MAH 含量	中 MAH 含量	中 MAH 含量
H-3	0.73	0.52	0.32
Polybond 3009	0.85	0.58	0.35
ADMER L2100	0.11	0.10	0.08
Dupont 41E623	0.22	0.21	0.16

未处理样品中 MAH 含量即为接枝树脂中酸酐的总含量。由于 MAH 单体很容易升华, 因此经过真空干燥处理后将游离 (未接枝) 的 MAH 除去。从表 2 实验数据可以看出, Polybond3009 和 H-3 树脂中含有的游离 MAH 单体还是相当可观的, 约占到酸酐总量的 30% 左右。而对 L2100A 和 41E623 粘结树脂, 游离 MAH 单体的含量则非常低。样品经过丙酮萃取后可以将马来酸酐的均聚物从树脂中脱除, 剩余的则是接枝的马来酸酐, 即马来酸酐接枝率。表 2 的数据表明这 4 种接枝型粘

树脂的接枝率都不高, 低于 0.4 g MAH/100 g 树脂。

需要指出, 这些游离的未接枝马来酸酐单体以及 MAH 均聚物对接枝树脂的粘结性能会带来不利的影响。我们的研究表明: 对接枝型粘结树脂进行热处理脱除未接枝单体后, 树脂的粘结性能会有较大提高。

2.3 粘结树脂的主要性能

为了评价这 4 种粘结树脂的使用效果, 我们分别测定了它们的力学性能、耐热性能、流动性能以及在铝/聚乙烯界面的粘结强度。其结果列于表 3。同时我们将自行开发的接枝型粘结树脂 (JH-1) 的性能也列于表中进行对比。

表 3 几种接枝型粘结树脂的主要性能

项目	Polybond ADMER Dupont				JH-1
	H-3	3009	L2100A	41E623	
密度/ (g/cm^3)	0.958	0.956	0.921	0.905	0.915
MAH 接枝率	0.32	0.35	0.08	0.16	0.18
熔融指数/ (g/10 min)	2.5	4.0	0.8	1.5	2.0
维卡软化点/ °C	124	125	95	70	93
屈服强度/ MPa	19.1	27.8	11.0	5.1	8.7
断裂强度/ MPa	25.5	30.2	23.2	22.1	25.8
伸长率, %	650	560	700	750	700
180 °C 剥离强度/ (N/25 mm)	100	100	80	> 200	> 200
剪切强度/ MPa	2.73	2.85	2.55	3.92	3.85

表 3 表明这些粘结树脂对聚乙烯与铝的界面都具有较好的粘结性能。但是粘结强度的高低与接枝率之间似乎并没有严格的对应关系。除了三井公司的 ADMER L2100A 由于 MAH 含量较少使得剥离强度偏低外, 其它几种粘结树脂接枝率与粘结强度的关系并不明显, 这表明还存在着影响粘结性能的其他因素。对于以 HDPE 为基体的粘结树脂 H-3 和 Polybond 3009, 它们具有较高的拉伸强度和耐热温度, 但是它们较高的结晶度可能会对树脂的粘结性能带来不利的影响。因为随着在金属表面结晶的可能性增大, 接枝酸酐与金属表面接触的机会减少。所以尽管 H-3 和 Polybond 3009 具有较高的 MAH 接枝率, 它们的粘结强度仍低于接枝率较低但具有低结晶度和柔软链段的 41E623 树脂。但是另一方面杜邦 41E623 树脂的低维卡软化点有可能会对它的应用带来一定限制。

与其它几种接枝型铝塑复合粘结树脂比较, 江苏石油化工学院开发的 JH-1 粘结树脂具有比较均衡的性能。接枝产物具有良好的流动性, 可以进

行吹塑成型和共挤; 树脂的剪切强度和剥离强度与杜邦 41E623 相当, 而力学性能和耐热性能则明显优于杜邦公司产品。比较适合用作铝塑复合板的专用粘结树脂。

3 结 论

马来酸酐接枝聚乙烯可以用作铝塑复合的粘结树脂, 接枝树脂中含有化学接枝的马来酸酐单体、未接枝的游离 MAH 以及 MAH 的均聚物。接枝的酸酐通过吸收空气中的水分可以水解为羧酸。除了 MAH 接枝率, 基体树脂的结晶度也会影响树脂的粘结性能。性能优良的接枝型铝塑复合粘结树脂应该具有良好的加工流动性、较高的粘结强度、高耐温性以及均衡的机械强度。

参考文献:

- [1] 李家琳, 饶利滨. 国内外铝塑复合管发展概况 [J]. 工程塑料应用, 1998, 26 (6): 29-30.
- [2] 张秉坚. 铝塑板专用热熔胶的研究 [J]. 新型建筑材料, 1995 (7): 33-36.
- [3] 张广成, 杨青芳, 李剑. 铝塑复合管用热熔胶的进展 [J]. 中国胶粘剂, 2001, 10 (2): 37-40.
- [4] 程为庄, 杜强国, 王荣海. 聚乙烯接枝改性及与铝的粘结性 [J]. 合成树脂及塑料, 1995, 12 (4): 14-15.
- [5] 王益龙, 王德宇, 蹇锡高. 马来酸酐接枝聚乙烯与铝箔热复合的研究 [J]. 中国塑料, 1994, 8 (4): 34-37.
- [6] 大森英三. 功能性丙烯酸树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [7] 余坚, 何嘉松. 聚烯烃的化学接枝改性 [J]. 高分子通报, 2000 (1): 66-71.
- [8] 林明德, 俞强, 龚方红. LDPE 熔融接枝的研究 [J]. 塑料工业, 1990 (1): 15-18.
- [9] Sclavons M, Carlier V, De Roover B, et al. The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA; FTIR and Titration [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62: 1 205.

Adhesive Resins Manufactured by Grafting of MAH onto Polyolefins for Aluminum-Plastics Compounding

YU Qiang, LIN Ming-de, DING Yong-hong

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The structures of four adhesive resins for aluminum-plastics compounding were characterized by using IR and DSC. It was found that all the four resins were produced by the method of grafting of maleic anhydride (MAH) onto polyolefins. Besides the grafted MAH, the resins also contained ungrafted (free) MAH monomers and poly maleic anhydride. The grafting ratios for all the four resins were lower than 0.4 g MAH/100 g resin, with the highest grafting ratio of 0.35 g MAH/100 g resin in Polybond 3009 and the lowest grafting ratio of 0.08 g MAH/100 g resin in ADMER L2100. The anhydride groups grafted in the resins could gradually absorb moisture in the air and then be hydrolyzed into the carboxyl groups, giving rise to the decrease of the reactivity of the grafted groups. The adhesion performance of the resins in the interface of Al and PE depended not only on the grafting ratio of maleic anhydride, but also on the crystallinity and flexibility of the resin matrix. The lower of the crystallinity and the more flexible molecular chain were, the higher of the adhesion strength could be.

Key words: Aluminum-plastics compounding; adhesion; MAH grafted polyethylene