

无规聚丙烯热熔胶的制备及其改性研究

朱岩, 郭勇敏, 陈璐璐, 任莹, 卡乐乐

(武汉理工大学化学工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:研究了不同配比的增黏剂、黏度调节剂、增塑剂和填充剂等对无规聚丙烯(APP)热熔胶性能的影响;以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和苯乙烯(St)等对APP进行熔融接枝改性,得到改性APP接枝物(即APP-g-St-MMA-BA);通过可视化优化法优选出制备APP热熔胶和APP-g-St-MMA-BA的最佳配方。结果表明:制备APP热熔胶的最佳配方为 $m(\text{APP4型}):m(\text{APP5型}):m(\text{氢化C}_9\text{树脂}):m(\text{轻质CaCO}_3):m(\text{合成蜡}):m(\text{邻苯二甲酸二丁酯})=42.9:57.1:55:14.0:11.0:3$;制备APP-g-St-MMA-BA的最佳配方为 $m(\text{APP5型}):m(\text{过氧化二异丙苯}):m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{St})=20:0.24:2.16:1.00:1.24$;APP-g-St-MMA-BA的耐热性能明显优于APP。

关键词:无规聚丙烯;热熔胶;熔融接枝;可视化优化

中图分类号:TQ436.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2849(2009)10-0028-05

0 前言

聚丙烯(PP)根据甲基侧链空间位置排列的不同,有等规聚丙烯、间规聚丙烯和无规聚丙烯(APP)之分。20世纪60~70年代,APP曾是生产PP的副产品,随着人们对APP认识的不断提高,目前有专门的催化体系制备APP。APP主要用作热熔胶、涂料和建筑用复合材料的有效组分,具有无极性、黏度低(可掺入大量无机填料)、稳定性和耐水性较好(是饱和高分子材料)、色浅透明、价格低廉、与其他组分的可混性以及和难粘材料(如聚乙烯、PP等)的粘接性能良好等诸多优点。因此,APP是制备热熔胶的良好原料。但是,由于APP是非极性物质,其相对分子质量较小、结构不规整以及内聚力较低等缺点,导致其力学性能和耐热性较差,故其应用范围受到限制^[1-3]。目前,国内外对PP的研究报道较多,而对APP的研究报道则相对较少。因此,开展关于APP的研究,对拓展其应用范围具有重要作用。

制备热熔胶的原料主要包括基体树脂、增黏剂、黏度调节剂、抗氧化剂、增塑剂和填料等^[1-6]。根据有关文献资料^[7-12]介绍:在PP分子链上引入适当的极

性支链后,可利用支链的极性和反应性来改善PP的性能;可视化优化法作为一种新的优化数据方法,具有简单、可靠等优点^[13-15]。

本文主要研究了不同配比的增黏剂、黏度调节剂、增塑剂和填料等对APP热熔胶性能的影响;根据APP的特点,采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和苯乙烯(St)等对APP进行熔融接枝改性(极性单体MMA的作用是提高APP的极性,软单体BA的作用是改善其柔韧性,St的作用是削弱其降解现象)。以熔体指数(MFR)和剥离强度为考核指标,采用可视化优化的新方法优选出最佳配方,并对最佳配方进行了验证。

1 试验部分

1.1 试验原料

无规聚丙烯(APP4型、APP5型),工业级,天津悦海有限公司;氢化C₉树脂,工业级,上海溢庆有限公司;合成蜡,工业级,天津市红岩化工厂;邻苯二甲酸二丁酯(DBP),化学纯,重庆东方红试剂厂;2,6-二叔丁基对甲酚(BHT),化学纯,上海向阳化工厂;轻质CaCO₃,化学纯,湖北随州市化工厂;甲基丙烯

收稿日期:2009-06-19;修回日期:2009-07-08。

作者简介:朱岩(1963-),女,内蒙古呼和浩特市人,博士,教授,主要从事胶粘剂和水性高分子材料等方面的研究。

通讯作者:郭勇敏。E-mail:gym-19@163.com

酸甲酯(MMA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;过氧化二异丙苯(DCP),化学纯,广州嵩源新材料有限公司;二甲苯,分析纯,上海展云化工有限公司;丙酮,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂。

1.2 试验仪器

RL-Z1B 熔体流动速率测定仪,上海思尔达科学仪器有限公司;NY-939A 型万能材料试验机,恒宇仪器股份有限公司;Nexus 型傅里叶红外光谱仪、综合热分析仪,美国热电尼高力公司。

1.3 试验制备

1.3.1 APP 热熔胶的制备

将合成蜡、增塑剂 DBP 和轻质 CaCO_3 按一定比例依次加入到三口烧瓶中,油浴加热,搅拌均匀;待全部熔化后,加入一定比例的氢化 C_9 树脂、APP4 型和 APP5 型,继续搅拌至高度分散后出料,常温冷却,即得 APP 热熔胶。

1.3.2 熔融接枝改性 APP 的制备

将 20 g APP、0.05 g 抗氧化剂 BHT、MMA、BA、DCP 和 St 等混合均匀后,加入到配有控温控时电力搅拌器和冷凝回流装置的三口烧瓶中,在 130 °C 条件下搅拌均匀,待熔融接枝反应至一定时间后出料,常温冷却。

将一定量的上述接枝样品加入到适量的二甲苯中,加热搅拌使之完全溶解,在 120 °C 条件下加热回流 3 h;待反应结束后,将所得溶液用丙酮沉淀、布氏漏斗抽滤,沉淀物经 80 °C 真空干燥 8 h 后(以除去样品中未反应的单体及其均聚物、共聚物),得到纯化的改性 APP 接枝物(APP-g-St-MMA-BA)。

1.4 性能测试

(1)MFR 值:采用熔体流动速率测定仪进行测试(测试温度 100 °C,载荷 2.16 kg)。

(2)剥离强度:按照 GB/T 2 790-1995 标准,采用万能材料试验机进行测试。

(3)红外光谱(FT-IR):采用傅里叶红外光谱仪进行测试。

(4)APP-g-St-MMA-BA 热重(TG)分析:采用综合热分析仪进行测试(测试温度为常温~600 °C,升温速率为 10 °C/min,空气流速为 50 mL/min)。

2 结果与讨论

2.1 APP 热熔胶

2.1.1 APP 热熔胶的配方与性能

热熔胶样品的配方与性能,如表 1 所示。

表 1 热熔胶样品的配方与性能

Tab.1 Formula and performance of hot melt adhesive sample

试验序号	$m(\text{APP4 型})$ $m(\text{APP5 型})$	$m(\text{氢化 } \text{C}_9 \text{ 树脂})/\text{g}$	$m(\text{轻质 } \text{CaCO}_3)/\text{g}$	$m(\text{合成蜡})/\text{g}$	$m(\text{DBP})/\text{g}$	MFR $/\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	剥离强度 $/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$
1	60:40	60	12	12	5	50.6	0.35
2	60:40	50	6	14	4	51.3	0.19
3	60:40	40	8	8	3	53.3	0.18
4	60:40	70	10	10	2	87.8	0.56
5	50:50	60	6	8	2	91.8	0.41
6	50:50	50	12	10	3	163.1	0.46
7	50:50	40	10	12	4	79.1	0.29
8	50:50	70	8	14	5	177.6	0.31
9	40:60	60	8	8	4	78.3	0.41
10	40:60	50	10	10	5	66.6	0.20
11	40:60	40	12	12	2	30.6	0.39
12	40:60	70	6	14	3	49.6	0.58
13	30:70	60	10	10	3	52.9	0.49
14	30:70	50	8	8	2	26.4	0.44
15	30:70	40	6	14	5	38.4	0.23
16	30:70	70	12	12	4	42.0	0.62

2.1.2 可视化优化法优选最佳配方

本文采用可视化优化法对热熔胶的配方进行分析和处理,预测出最优化配方。可视化优化法是对生产实际数据或试验数据进行分析,揭示出数据中所隐含的规律,找出目标函数优化点和区域的一种十分有效的方法。其基本原理是:首先,多维空间样本数据通过一种智能算法降维映射到二维平面上,并在二维平面上自动生成目标函数及约束方程的等值线;然后,由人的视觉直观确定目标函数的优化点或区域;最后,通过逆映射算法,将平面上定出的优化点逆映射到原始多维空间,用原始变量表示,以此来指导实际生产和科学试验。

将表 1 中的各组测试结果输入到网络中,产生映射平面,通过数据拟合(使网络计算结果与真实结果非常接近)生成映射图(采用可视化优化法),如图 1 所示。其中圆点 1~16 代表 16 组样品的测试结果,实线代表 MFR 的等值线,虚线代表剥离强度的等值线。试验要求 MFR 应控制在 40~100 之间,剥离强度则越大越好。按照图 1 中等值线的分布规律,将点 2 和点 5 进行外推,移动步长为 1.4,则沿着点 2 与点 5 的连线即可找到优化点。

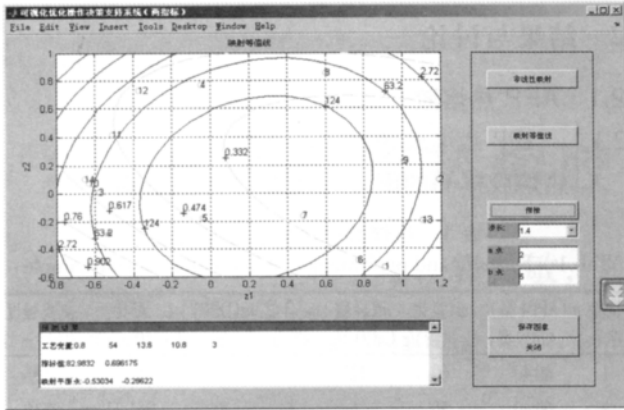


图 1 可视化优化法生成的映射图

Fig.1 Mapping chart form from visualized optimization method

根据上述方法预测出图 1 中的星点为优化试验的操作点,则优化后的配方如表 2 所示。

表 2 制备热熔胶的优化配方

Tab.2 Optimization formula of preparing hot melt adhesive

$m(\text{APP4 型})$	$m(\text{氢化 } C_{90} \text{ 树脂})/g$	$m(\text{轻质 } CaCO_3)/g$	$m(\text{合成蜡})/g$	$m(\text{DBP})/g$	预测 MFR	剥离强度
$m(\text{APP5 型})/g$					$/g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	$/(kN \cdot m^{-1})$
42.9:57.1	55	14.0	11.0	3	49.275	0.770 2

按照表 2 中的优化配方再进行热熔胶的共混试验,测得样品的 MFR 为 50.1 g/10 min、剥离强度为 0.69 kN/m。虽然剥离强度稍低于预测结果,但与之前的试验结果(表 1)相比是最好的,说明该优化配方是最佳配方。

2.2 熔融接枝改性 APP

2.2.1 样品的配方与性能

熔融接枝改性 APP 样品的配方与性能,如表 3

表 3 改性 APP 样品的配方与性能

Tab.3 Formula and performance of modified APP sample

试验序号	$m(\text{APP5 型})/g$	$m(\text{DCP})/g$	$m(\text{MMA})/g$	$m(\text{BA})/g$	$m(\text{St})/g$	MFR	剥离强度
						$/g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	$/(kN \cdot m^{-1})$
1	20	0.4	2.4	0	0.4	5.90	0.20
2	20	0.4	3.0	0.6	0.6	2.63	0.21
3	20	0.4	2.7	0.3	1.0	14.40	0.18
4	20	0.4	2.0	1.0	0.8	18.20	0.23
5	20	0.2	3.0	0.3	0.8	30.90	0.44
6	20	0.2	2.4	1.0	1.0	30.60	0.50
7	20	0.2	2.0	0	0.6	4.00	0.56
8	20	0.2	2.7	0.6	0.4	6.82	0.39
9	20	0.3	2.7	1.0	0.6	12.30	0.46
10	20	0.3	2.0	0.3	0.4	31.10	0.29
11	20	0.3	2.4	0.6	0.8	29.20	0.29
12	20	0.3	3.0	0	1.0	3.99	0.13
13	20	0.1	2.0	0.6	1.0	41.60	0.15
14	20	0.1	2.7	0	0.8	19.60	0.22
15	20	0.1	3.0	1.0	0.4	27.90	0.17
16	20	0.1	2.4	0.3	0.6	1.56	0.33

所示。

2.2.2 可视化优化法优选最佳配方

将表 3 中的各组测试结果输入到网络中,产生映射平面,通过数据拟合生成映射图(采用可视化优化法),如图 2 所示。其中圆点 1~16 代表 16 组样品的测试结果,实线代表 MFR 的等值线,虚线代表剥离强度的等值线。试验要求 MFR 应控制在 2~15 之间,剥离强度则越大越好。由图 2 中的等值线分布规律可以得到优化试验操作点,优化后的配方如表 4 所示。

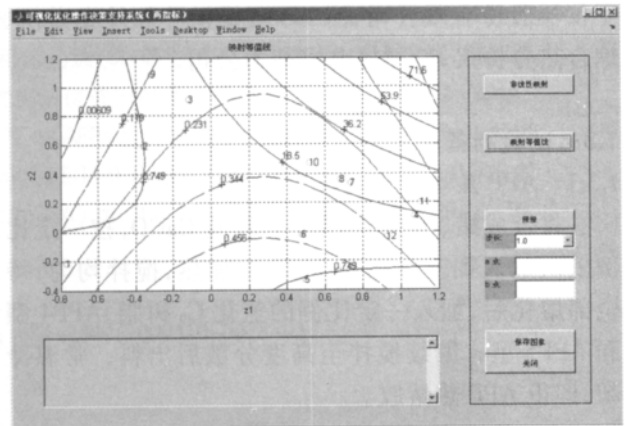


图 2 可视化优化法生成的映射图

Fig.2 Mapping chart form from visualized optimization method

表 4 熔融接枝改性 APP 的优化配方

Tab.4 Optimization formula of melt grafting modified APP

$m(\text{APP5 型})/g$	$m(\text{DCP})/g$	$m(\text{MMA})/g$	$m(\text{BA})/g$	$m(\text{St})/g$	预测 MFR	剥离强度
					$/g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	$/(kN \cdot m^{-1})$
20	0.24	2.16	1.00	1.24	3.661 7	0.701 3

按照表 4 中的优化配方再进行改性 APP 的试验,测得样品的 MFR 为 3.7 g/10 min,剥离强度为 0.56 kN/m。虽然剥离强度稍低于预测结果,但与之前的试验结果(表 3)相比是最好的,说明该优化配方是最佳配方。

2.3 优化组的 FT-IR 表征与分析

图 3 是 APP(曲线 a)和 APP-g-St-MMA-BA(曲线 b)的 FT-IR 曲线。由图 3b 可知:1 727 cm^{-1} 处出现了羰基的特征吸收峰,说明 MMA 和 BA 已经接枝在 APP 分子链上;同时,702 cm^{-1} 处也出现了苯基的特征吸收峰,说明 St 也已经接枝在 APP 分子链上。

2.4 APP 和 APP-g-St-MMA-BA 的 TG 分析

APP 和 APP-g-St-MMA-BA 的 TG 曲线如图 4 所示。由图 4 可知:APP 的起始失重温度为 196 $^{\circ}C$,而 APP-g-St-MMA-BA 的起始失重温度为 238 $^{\circ}C$,

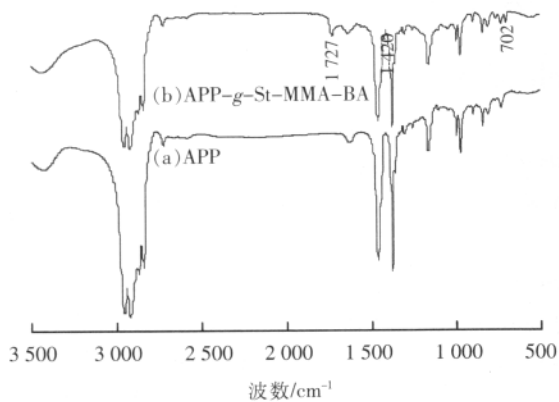


图 3 APP 和 APP-g-St-MMA-BA 的 FT-IR 曲线
Fig.3 FT-IR curves of APP and APP-g-St-MMA-BA

说明 APP-g-St-MMA-BA 的热稳定性能提高。这是由于 APP-g-St-MMA-BA 中的极性物质 MMA 与 St 的苯环共轭效应双重作用所致。另外,当两者用量(质量)相同时,APP 与 APP-g-St-MMA-BA 的成分不同,而且 APP-g-St-MMA-BA 的规整度比 APP 差,故刚开始失重期间,APP-g-St-MMA-BA 的失重速率快于 APP。

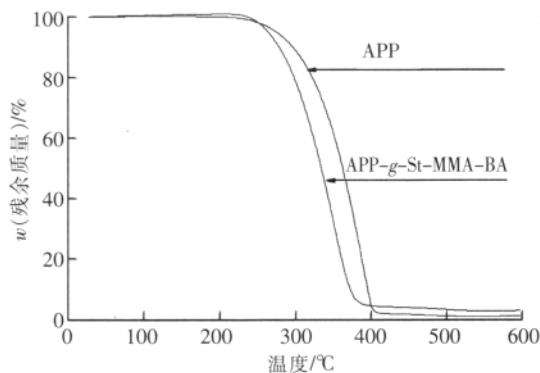


图 4 APP 和 APP-g-St-MMA-BA 的 TG 曲线
Fig.4 TG curves of APP and APP-g-St-MMA-BA

3 结 论

(1)采用可视化优化法优选出 APP 热熔胶的最佳配方,即 $m(\text{APP4 型}):m(\text{APP5 型}):m(\text{氢化 C}_9\text{树脂}):m(\text{轻质 CaCO}_3):m(\text{合成蜡}):m(\text{DBP})=42.9:57.1:55:14.0:11.0:3$ 。采用该最佳配方进行热熔胶的共混试验,测得样品的 MFR 为 50.1 g/10 min、剥离强度为 0.69 kN/m。

(2)采用可视化优化法优选出熔融接枝改性 APP 的最佳配方,即 $m(\text{APP5 型}):m(\text{DCP}):m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{St})=20:0.24:2.16:1.00:1.24$ 。采用该最佳配方进行改性 APP 的试验,测得样品的 MFR 为 3.7 g/10 min,剥离强度为 0.56 kN/m。

(3)虽然 APP 热熔胶与熔融接枝改性 APP 的验

证试验结果与预测结果有一定的误差,但与之前的试验结果相比是最好的,说明优化后的配方是最佳配方。

(4)APP-g-St-MMA-BA 的 FT-IR 表征结果证实,MMA、BA 和 St 已经接枝在 APP 分子链上;其 TG 分析结果表明,APP-g-St-MMA-BA 的耐热性能优于 APP。

参 考 文 献

- [1] 向明,蓝方,陈宁. 热熔胶粘剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 石军,李建颖. 热熔胶粘剂实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 赵敏,高俊刚,邓奎林,等. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [4] DEEB G S, KRUEGER D L, MENZIES ROBERT H, *et al.* Adhesive tape and method of making:US, 5 795 834[P]. 1998-08-18.
- [5] DANG V A, DONG DIN-SHONG. Soft propylene polymer blend with high melt strength:US, 6 225 411[P]. 2001-05-01.
- [6] SHARAK M L, PAUL C W, RAY-CHAUDHURI D. Hot melt adhesives based on hydroxyl-functional polymers:US, 5 583 187[P]. 1996-12-10.
- [7] 蒋志强,杨其,赵亮,等. 双单体接枝聚丙烯的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2007,35(7):12-15.
- [8] MAI KAN-CHENG, LI ZHENG-JUN, ZENG HAN-MIN. Physical properties of PP-g-AA prepared by melt extrusion and its effects on mechanical properties of PP[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(13):2 609-2 616.
- [9] 侯连龙. 多单体接枝聚丙烯的制备、表征及增容 PP/PVC 共混体系的研究[D]. 保定:河北大学,2003.
- [10] 谢续明,陈年欢,李松. 聚丙烯熔融接枝中共单体的作用机理[J]. 高分子学报,1999(3):351-354.
- [11] 李颖, 谢续明. 马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝聚丙烯的机理研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(4):637-642.
- [12] LI YING, XIE XU-MING, GUO BAO-HUA. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene[J]. Polymer, 2001, 42(8):3 419-3 425.
- [13] 鄢烈祥,华丽. 工业过程操作优化可视化方法:降维分析法[J]. 武汉理工大学学报,2002,24(7):79-82.
- [14] 鄢烈祥,麻德贤. 基于人工神经网络降维映射的统计优化方法[J]. 应用基础与工程科学学报,1998,6(3):308-313.
- [15] YAN LIE-XIANG, MA DE-XIAN. Global optimization of non-convex nonlinear programs using line-up competition

algorithm[J]. Computers and Chemical Engineering, 2001,

25(11-12):1 601-1 610.

Preparation and modification research of APP hot melt adhesive

ZHU Yan, GUO Yong-min, CHEN Lu-lu, REN Ying, KA Le-le

(School of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The influences of different ratio of tackifier, viscosity regulator, plasticizer and filler were investigated on performance of atactic polypropylene (APP) hot melt adhesive. With methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and styrene (St) as melting graft modifier of APP, so a modified APP grafted product (namely APP-g-St-MMA-BA) was obtained. The optimal formula of APP hot melt adhesive and APP-g-St-MMA-BA were preferred by visualized optimization method. The results showed that the optimal formula of APP hot melt adhesive was obtained when mass ratio of $m(\text{APP4 type}):m(\text{APP5 type}):m(\text{hydrogenated C}_9 \text{ resin}):m(\text{light CaCO}_3):m(\text{synthetic wax}):m(\text{DBP})$ was 42.9:57.1:55:14.0:11.0:3, the optimal formula of APP-g-St-MMA-BA was obtained when mass ratio of $m(\text{APP5 type}):m(\text{DCP}):m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{St})=20:0.24:2.16:1.00:1.24$. The heat resistance of APP-g-St-MMA-BA was obviously better than of APP.

Keywords: APP; hot melt adhesive; melting graft; visualized optimization

2010 年《现代涂料与涂装》征订启事

《现代涂料与涂装》是由北方涂料工业研究设计院主办的,在全国涂料涂装行业颇具影响的专业性科技期刊,国内外公开发行,国际标准连续出版物号:ISSN 1007-9548;国内统一连续出版物号:CN 62-1135/TQ;广告经营许可证号:6200004000038。本刊是中国学术期刊综合评价数据库来源期刊;《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》、《万方数字化期刊群》全文收录期刊;美国化学文摘(CA)收录期刊。荣获第六届全国石油和化工行业优秀期刊二等奖。本刊报道国内外涂料涂装行业的最新研发成果、技术进步及发展动向,注重刊登内容的先进性、新颖性、实用性和可读性,适用于涂料涂装及相关行业不同层次的人员阅读,是涂料涂装行业从业人员及大专院校相关专业师生的良师益友。同时,本刊也是相关企事业单位宣传产品和扩大影响的最佳选择。

开设的栏目有:试验研究与应用、特种功能型涂料、建筑涂料与涂装、工业涂装、低污染化发展、专论与综述、技术与经验交流、涂料检测、实用小贴士、涂装沙龙等。内容丰富,信息量大,覆盖面广。

本刊为月刊,大 16 开本,每期定价 14 元,全年定价 168 元。需订阅者请通过当地邮局订阅,国内邮发代号:54-65。

也可直接向编辑部订阅。

地址:兰州市东岗东路 1477 号《现代涂料与涂装》编辑部;邮编:730020。

银行汇款:户名 北方涂料工业研究设计院;

开户行 建行兰州拱星墩支行;账号 62001360019051500638

电话:0931-8493208;传真:0931-8662104;E-mail:a8496343@foxmail.com