

辐射法改善聚乙烯片材粘接性能研究

贾 曙 徐惠群 马兆祥 李国华 董 敏

(天津市技术物理研究所 天津 300192)

摘要 选择了低密度聚乙烯片材(厚度 4mm 和 1.2mm)做试样,浸泡在丙烯酸水溶液中,在钴源上进行共辐照接枝,使其表面接枝上丙烯酸单体,从非极性表面转变为带极性官能团的表面,从而改善了聚乙烯片材表面粘接性能。对改性后的和原始的样片用不同的胶粘剂进行了粘接测试,结果表明:改性后的粘接性能有较大提高。

关键词 聚乙烯片材,改善,表面粘接性能,辐射接枝,粘接面,抗拉伸剪切强度

聚乙烯材料是一种性能优良,价格低廉的高分子材料。由于它具有耐酸碱、耐自然老化、耐溶剂溶解等良好的化学稳定性,所以被广泛地应用于制作日常生活用品,用于科研和生产。聚乙烯管材也逐渐取代钢管,用做供水、供热和供煤气的管道。聚乙烯和其他金属及非金属的复合材料也具有广阔的应用前景。但是,聚乙烯属于非极性材料,表面能低,难以粘接。提高其表面粘接性能便成为一个重要的研究课题。国内外学者为此做了大量的工作,如:用化学改性、共混、等离子处理、光接枝、辐射接枝等方法,改善聚乙烯材料表面粘接性能。其中多数工作集中在聚乙烯母料上,极少有人在聚乙烯管材和片材上做改性研究工作,而后两种材料实际应用更多些。本课题选择了低密度聚乙烯片材(厚度 4mm 和 1.2mm)作样片,浸泡在丙烯酸水溶液中,在天津技术物理研究所的钴源上进行共辐照接枝。这样,在其表面接枝上丙烯酸单体,使其从非极性表面转变为带极性官能团的表面,从而改善材料的表面粘接性能。

1 实验材料和方法

1.1 实验设备

^{60}Co 放射源:天津市技术物理研究所 ^{60}Co 放射源,活度 $7.4 \times 10^{15} \text{Bq}$;分析天平:Shimadzu LIBROR AEL-200(精确度 0.01%);材料拉伸实验:由天津市冶金研究所测试。

1.2 试剂

丙烯酸:工业品,北京东方化工厂生产;氯化铜:A·R·天津化工三厂生产;硫酸:A·R·天津化工五厂生产。

1.3 接枝基材

低密度聚乙烯片材(厚度 4mm);低密度聚乙烯片材(厚度 1.2mm)。

1.4 胶粘剂

环氧类胶粘剂、丙烯酸系胶粘剂、聚乙烯胶粘剂和氰凝等多种胶粘剂。

1.5 实验方法

将待接枝片材系上重物(玻璃或不锈钢),浸泡于预先配好的接枝液中,使其悬浮于溶液中且互不粘靠,然后一起于常温下放入⁶⁰Co 辐照场中,共辐照接枝。接枝样片洗涤后烘干,称重。

接枝率= $\frac{\text{接枝后样片重量}-\text{接枝前样片重量}}{\text{接枝前样片重量}} \times 100\%$

接枝后的样片用不同的胶粘剂相互搭接粘合;或与 0.5mm 镀锌铁片搭接粘合;或粘贴 1mm 厚的铁衬片后,再与 1mm 厚的铁片搭接粘合。然后进行抗拉伸剪切强度测量。

2 结果与讨论

2.1 接枝条件对接枝率的影响

2.1.1 辐照剂量对接枝率的影响 实验表明:接枝率随吸收剂量的增加而增加,近呈线性关系。但在辐照开始的数小时内接枝率增长缓慢,初始阶段测不到接枝率,达到一定剂量后,

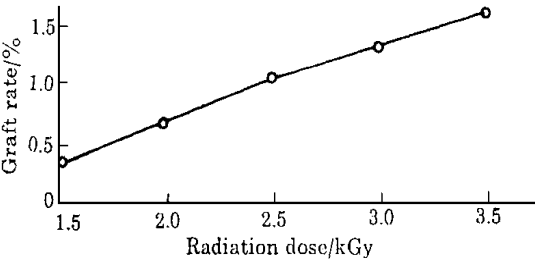


Fig.1 Graft rate vs radiation dose
dose rate of irradiation 150 Gy/h, basic
material-LDPE flake (thickness4mm), the
concentration of acrylic acid-20%

接枝率才有较明显的增加。图 1 给出了接枝率与剂量的关系曲线。

2.1.2 辐照剂量率对接枝率的影响 表 1 列出了不同剂量率下,吸收总剂量接近时的不同样品的接枝率。

Tab.1 Dose rate and graft rate at similar dose

Radiation dose /kGy·h ⁻¹	Total dose dose/kGy	Graft rate/%
0.271	2.574	0.63
0.150	2.550	1.00
0.135	2.800	1.50

由表 1 中数据可以看出:总剂量接近时,剂量率较低的样品接枝率较高。换句话说,就是吸收剂量相同时,辐照时间长的样品的接枝率较高。这说明,接枝首先从样品表面开始,接着向样品内部渗透。虽然较高的剂量率有利于自由基的生成,但样品表面积是有限的,样品内部接枝速度受溶液向样品内部扩散的速度的限制,因为这种扩散很慢,而且越向内部越困难。表 2 的数据更清楚地说明了这一点。

尽管表 2 中样品 2 的吸收剂量为样品 1 的 3.7 倍,但其接枝率仅为样品 1 的 144%,即不到 1.5 倍。

Tab.2 The graft rate and the total dose at different dose rate and same time of radiation

No	Radiation dose rate/kGy·h ⁻¹	Time of radiation	Total dose/kGy	Graft rate/%
1	0.150	23h36min	3.54	1.8
2	0.555	23h36min	13.10	2.6

2.2 溶液成份的影响

2.2.1 丙烯酸浓度的影响 实验表明:在其它条件相同的情况下,接枝速度随溶液中丙烯酸浓度的提高而升高。但接枝的均匀性和溶液的再利用性变差,较适宜的浓度为 20%~25%。

2.2.2 酸度的影响 实验表明:在其它条件相同的情况下,接枝速度随溶液中酸度的提高而提高。在微酸性条件下,接枝很慢,但较均匀。酸度过高时,接枝的均匀性变差。因此溶液酸度不宜过高,以 0.1mol/L 为宜。

2.2.3 阻聚剂浓度的影响 在无阻聚剂的情况下,丙烯酸水溶液经辐照会发生本体聚合,生成凝胶状聚丙烯酸,不适宜接枝。加阻聚剂后,可以防止丙烯酸单体产生本体聚合。阻聚剂浓度又不能过高,过高时接枝缓慢,甚至实际上不进行。实验表明,Cu²⁺或 Fe²⁺类阻聚剂的浓度以 0.5%左右为宜。

2.3 接枝对粘接强度的影响

表 3 给出了接枝样片与未接枝样片的粘接抗拉伸剪切强度值(用改性环氧粘结剂粘接)。

Tab.3 Anti-tensile-shearing strength of different samples

No	Tt grafted or not	Area of adhered surface/cm ²	Tensile-break force/N	Anti-tensile-shearing strength/N·cm ⁻²
1	no	2.74	0	0
2	no	2.54	134	52.8
3	yes	2.00	354	117
4	yes	1.42	334	235
5	yes	1.76	357	224
6	yes	1.61	314	195
7	yes	2.62	378	>144(broken)

从表 3 中数据可以看出,PE 样片接枝后粘接强度得到了很大的改善。

2.4 粘接剂的选择

研究中选用了包灵 102 和 601 塑料粘接剂和时立德 838、J301 快固结构胶、BJ-39 高性能第二代丙烯酸脂胶粘剂、102-ABS 聚乙烯塑料多用胶、HY-914 快速粘接剂、氰凝和改性环氧树脂胶粘剂等粘合剂进行了粘接试验。其中 601 塑料粘接剂等数种胶粘剂对改性后的 PE 样片粘接性能极差,测试拉力仅数牛顿或十几牛顿就开胶,稍好些的有 HY-914 快速粘接剂(属环氧粘合剂类型)、氰凝、BJ-39 丙烯酸脂胶和 J301 快固结构胶(含橡胶聚酯与丙烯酸聚酯接枝共聚物),改性环氧胶粘剂粘接效果较好。(见表 4)。

Tab.4 Anti-tensile-shearing strength at using different adhesives

No	Adhesive	Area of adhered surface/cm ²	Tensile break force /N	Anti-tensile-shearing strength/N·cm ⁻²
1	J301	~3.00	>343	>114
2	BJ-39	~3.00	>343	>114
3	Qingning	2.90	288	99.3
4	HY-914	2.30	288	125.3
5	MERA	2.62	378(broken)	>144

表 4 中所列值均为塑-塑搭接粘接后,拉伸试验所测得的最大值。由此本文选定了改性环氧胶作进一步试验测试。

2.5 辐射接枝改性后试样的粘接抗拉伸剪切强度测试

作者发现塑-塑搭接粘接的试样在拉伸测试时,发生挠曲变形。挠曲变形后,拉伸力分解为平行粘接面的力(粘接面拉伸剪切力)和垂直粘接面的力(粘接面剥离力),真正要测试的是粘接面抗拉伸剪切强度(即粘接面拉伸破坏时所承受的拉伸剪切力与粘接面面积的比值)。样片越厚,挠曲变形力矩越大。故最终选定厚度 1.2mm 的样片,背后衬粘 1.1mm 厚铁片,再与铁片塑-铁搭接粘合,减少和克服拉伸测试时粘接试样产生的挠曲变形。测试结果列于表 5。

Tab.5 Anti-tensile-shearing strength of primay and grafted samples

No	Graft rate/%	Area of adhered surface/cm ²	Tensile break force/N	Anti-tensile-shearing strength/N·cm ⁻²
1	0	2.71	532	196.3
2	1.04	2.67	2175	814.6
3	1.04	2.45	2280	930.6

从表 5 可以看出,经过辐射接枝表面改性后的样片,粘接后试样的最大抗拉伸剪切强度已达到 930.6N/cm²,并且 2 号和 3 号试样拉伸测试时 PE 样片基材均撕裂。与未接枝改性的原样片粘接试样的抗拉伸剪切强度(196.3N/cm²)对比,改性后的抗拉伸剪切强度提高了约 4.7 倍。

3 结 论

(1) PE 片材辐射接枝改性可采用与丙烯酸水溶液共辐照接枝聚合的方法进行。溶液的合适配比为:丙烯酸浓度 20%~25%,酸度 0.1mol/L,阻聚剂 CuCl₂ 浓度为 0.5%,辐照剂量率以 0.15~0.20kGy/h 为宜,总剂量以 3.50~4.00kGy 为宜。

(2) 胶粘剂以改性环氧胶为好。

(3) PE 片材经与丙烯酸辐射接枝改性后,可大大提高其表面粘接性能。实验中经辐射接枝改性后,搭接粘接试样粘接面的抗拉伸剪切强度最大达到 930.6N/cm²,超过预期 784N/cm² 的指标。并且拉伸测试时 PE 样片基材本身已撕裂,表明接枝后试样粘接面的抗拉伸剪切强度,超过了 PE 样片基材本身的强度。

参 考 文 献

1 贾 曙,徐惠群,马兆祥等. 天津市技术物理研究所内部报告, 1996
2 王中央,刘亚建,臧智慧等. 核技术, 1989, 12(5):267~272
3 饶志工,许志言,陈祖良等. 同位素, 1994, 7(1):5~9

A RESEARCH FOR MODIFICATION OF PE FLAKE-MATERIAL'S ADHESIVENESS BY RADIATION-GRAFT

JIA Shu XU Huiqun MA Zhaoxiang LI Guohua DONG Min

(*Tianjin Institute of Technical Physics, Tianjin 300192*)

ABSTRACT In this work the flake-materials (thickness=4mm and 1.2mm) of lower density PE are selected as samples. By putting them in aqueous solution of acrylic acid, the graft copolymerization is completed by ^{60}Co γ -irradiation. So on the surfaces of flake-samples the monomer of acrylic acid is grafted, and the samples' surfaces are transformed from non-polar ones to the ones with polar groups. Thus the surface-adhesiveness of PE flake-material is modified much better. With different adhesives, the adhere-links of modified and primary flake-samples are accomplished respectively, then the surfaces' adhesive strength of them is measured. The measured results show that the surface-adhesiveness of modified flake-samples is much better than that of primary samples.

KEYWORDS PE flake-materials, Modification, Surface-adhesiveness, Radiation-graft, Adhered-surface, Anti-tensile-shearing strength