http://pmse.scu.edu.cn

接枝石油树脂提高热熔膜与不锈钢的界面粘接力

邱积武[1,2]，王 鹏[1,2]，邱 迪[1]，袁 亚[1]，龙世军[1,2]，祁红义[3]，李学锋[1,2]

（1. 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室，湖北 武汉 430068；2. 湖北工业大学 材料与化学工程学院，湖北 武汉 430068；
3. 湖北楚天通讯材料有限公司，湖北 孝感 431602）

摘要：在海缆、冻土等环境下，通讯光电缆要求使用高耐腐蚀的金属/塑料复合带，但工业上还存在不锈钢/塑料复合带界面难粘接的难题。文中通过熔融接枝法成功制备了C_5及C_9石油树脂接枝马来酸酐（C_5-*g*-MAH，C_9-*g*-MAH），将其引入乙烯-丙烯酸共聚物/线型低密度聚乙烯（EAA/LLDPE）热熔膜并与不锈钢基板热贴合，当C_5-*g*-MAH的用量为30 phr时，不锈钢/塑料复合带的剥离强度最优，在泡水测试前后分别达到了28.6 N/cm与15.2 N/cm。接触角测试表明，C_5-*g*-MAH可有效降低EAA/LLDPE热熔膜与不锈钢基板间的表面张力，促进热熔膜在金属表面的贴合。通过差示扫描量热分析、熔体流变行为分析发现，C_5-*g*-MAH可以与EAA/LLDPE热熔膜有效地相容，同时降低热熔膜的熔融温度、活化分子链段，提高对不锈钢表面浸润性的同时增加粘接位点，使得热熔膜与不锈钢基板的界面粘接力大大提升。

关键词：接枝石油树脂；不锈钢/塑料复合带；熔融接枝；剥离强度；界面粘接

中图分类号：TQ320.72+1　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）02-0124-10

金属/塑料复合带是以金属带为基材，经单面或双面复合塑料热熔膜而制成，是通信光电缆重要的组成部分，其耐水性和粘接强度对通信光电缆的使用寿命有着重大影响[1]。相较于其他金属，不锈钢以其优异的力学性能、耐腐蚀性成为制备高耐腐蚀金属/塑料复合带中金属基材的首选。目前，与金属粘接的塑料热熔膜通常为聚乙烯接枝马来酸酐（PE-*g*-MAH）、聚丙烯接枝马来酸酐（PP-*g*-MAH）、乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）、乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）等聚烯烃树脂[2,3]。然而，这些热熔膜附着在不锈钢基材上比较困难，特别是泡水测试（68 ℃，168 h）的剥离强度难以达到≥6.18 N/cm的要求（YD/T 723.2-2007），降低了不锈钢/塑料复合带的使用性能。

一般而言，对金属表面处理可以有效增强与热熔膜间的粘接，如物理打磨[4]、化学处理[5,6]、等离子体处理[7]、激光处理[8]等。Chen提出对金属表面进行盐酸和等离子体复合处理得到多级微孔结构，将其与热熔膜复合后可在界面形成较强的物理栓接力[9]。Lisanevich将C_5，C_9等石油树脂引入到热熔胶中，相较于沥青质热熔胶具有更强的粘接性和更高的耐水性。但是由于石油树脂为非极性树脂，与通用的EVA，EAA等极性热熔膜树脂相容性不好[10]。

为了提高C_5，C_9石油树脂与热熔膜的相容性进而增强与不锈钢表面的粘接强度，本文采用马来酸酐（MAH）为接枝改性剂，制得了C_5-*g*-MAH和C_9-*g*-MAH接枝物。探究了不同用量的MAH对C_5，C_9石油树脂接枝率的影响，然后将接枝物分别与EAA/LLDPE树脂熔融共混并与不锈钢基板热贴合；对比了不同接枝石油树脂对EAA/LLDPE热熔膜的力学性能及不锈钢/塑料复合带泡水测试的剥离强度的影响；利用差示扫描量热分析（DSC）研究了EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH系列热熔膜的熔融结晶行为；讨论了EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH系列热熔膜流变行为对剥离强度的影响。结果表明，接枝石油树脂与聚

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0021
收稿日期：2023-05-08
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52073083）；湖北隆中实验室自主创新项目(2022ZZ-16)
通讯联系人：李学锋，主要从事绿色轻质材料研究，E-mail: li_xf@hbut.edu.cn

烯烃热熔膜相容性很好,可有效提高不锈钢/塑料复合带的剥离强度,在耐极端环境的通信光电缆金属/塑料复合带领域具有广阔的应用前景。

1　实验部分

1.1　原料及仪器

线型低密度聚乙烯(LLDPE):022KJ,购自上海赛克石油化工有限公司;EAA:CS-1,丙烯酸含量9%,购自杜邦中国集团有限公司;MAH、过氧化二异丙苯(DCP)、抗氧化剂1010、石蜡油:分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;C_5,C_9石油树脂:工业级,购自上海三连实业有限公司。

高速搅拌机:LG-02型,瑞安市百信制药机械有限公司;转矩流变仪:RM-200C型,哈普电器技术有限责任公司;傅里叶红外光谱仪:Tensor II型,美国Bluck公司;开放式混炼机:CH-0101型,东莞市创宏仪器设备有限公司;平板硫化仪:YJ-46型,成都航发液压工程有限公司;万能拉力试样机:CMT4204型,深圳美斯特;接触角测量仪:JC-2000C1型,上海中晨数字技术设备有限公司;旋转流变仪:DHR-2型,美国TA Instruments公司;差示扫描量热仪:DSC 214 polyma,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.2　样品制备

1.2.1　C_5-*g*-MAH,C_9-*g*-MAH的制备:称取C_5石油树脂100 phr、DCP 0.1 phr、抗氧剂(1010)1 phr、石蜡油1 phr,MAH分别为2 phr,4 phr,6 phr,8 phr,10 phr和12 phr。将称取好的样品先加入到高速搅拌机中混合均匀,再通过转矩流变仪(温度120 ℃、转速50 r/min、时间10 min)进行熔融接枝反应得到C_5-*g*-MAH。C_9-*g*-MAH的原料配比及制备工艺条件与制备C_5-*g*-MAH保持一致。

1.2.2　EAA/LLDPE/石油树脂的制备:称取不同份数的石油树脂和上一步接枝石油树脂分别与EAA/LLDPE(60: 40)在双调频开炼机(温度160 ℃)上开炼共混,EAA/LLDPE为100 phr,石油树脂的份数分别为10 phr,20 phr,30 phr,40 phr和50 phr。在本文中,EAA/LLDPE/石油树脂中石油树脂的用量表述为共混物中$C_{5/9}$,$C_{5/9}$-*g*-MAH的份数为X份,分别标记为EAA/LLDPE/$C_{5/9}$- X,EAA/LLDPE/$C_{5/9}$- *g*- MAH-X。开炼样品在平板硫化机(温度170 ℃、压力10 MPa、时间5 min)中压制成型,最后冷压定型2 min得到所需样品。

1.2.3　泡水测试不锈钢/塑料复合带的制备:将开炼好的样品制成热熔膜,按照国标GB/T 8808-1998采用平板硫化机将热熔膜与不锈钢基板进行热贴合处理(温度170 ℃,压力5 MPa,时间15 min)后取出冷却得到不锈钢/塑料复合带样品,再将其按照标准中适用于复合薄膜的"A方法"裁剪成宽度15 mm、长度200 mm的标准测试样品。根据标准YD/T 723.2-2007将不锈钢/塑料复合带样品置于68 ℃水中浸泡168 h得到泡水测试样品。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析:首先,对接枝石油树脂进行纯化,称取1 g接枝物溶于50 mL二甲苯中,对混合物进行抽滤(丙酮重复洗涤3次),将所得固体物放入60 ℃烘箱中真空干燥24 h,得到纯化后的接枝产物。然后,将纯化后的接枝产物采用平板硫化机(温度170 ℃、压力10 MPa、时间5 min)压制成薄膜。最后,通过傅里叶变换红外光谱仪的ATR模式在25 ℃下记录FT-IR光谱,光谱分辨率为2 cm^{-1},波数范围400~4000 cm^{-1}。

1.3.2　接枝率测试:采用酸碱滴定法测定接枝石油树脂的接枝率[11]。首先称取0.2 g纯化后的接枝产物,溶入50 mL二甲苯中,再使用过量的KOH-乙醇标准(0.1 mol/L)溶液滴定,酚酞做指示剂,加热回流20 min,过量的KOH用HCl-异丙醇(0.1 mol/L)溶液返滴定至无色。按照式(1)计算接枝率

$$G = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \times M}{1000 \times 2 \times W} \quad (1)$$

式中:G——接枝物中马来酸酐的接枝率,%;N_1——KOH-乙醇标准摩尔溶度,mol/L;N_2——HCl-异丙醇标准摩尔溶度,mol/L;V_1——滴定所加入KOH-乙醇标准溶液的体积,L;V_2——所消耗HCl-异丙醇标准溶液的体积,L;W——纯化接枝物的质量,g;M——石油树脂重复单元的相对分子质量。

1.3.3　力学性能测试:使用万能拉力试验机进行测试,样条按照国标GB/T 1040-2006进行制备。测试样条拉伸速率为100 mm/min,测试环境温度为室温(25 ℃),测试结果为测试5个样条所得的平均值。

1.3.4　剥离强度测试:利用万能拉力试验机按国标

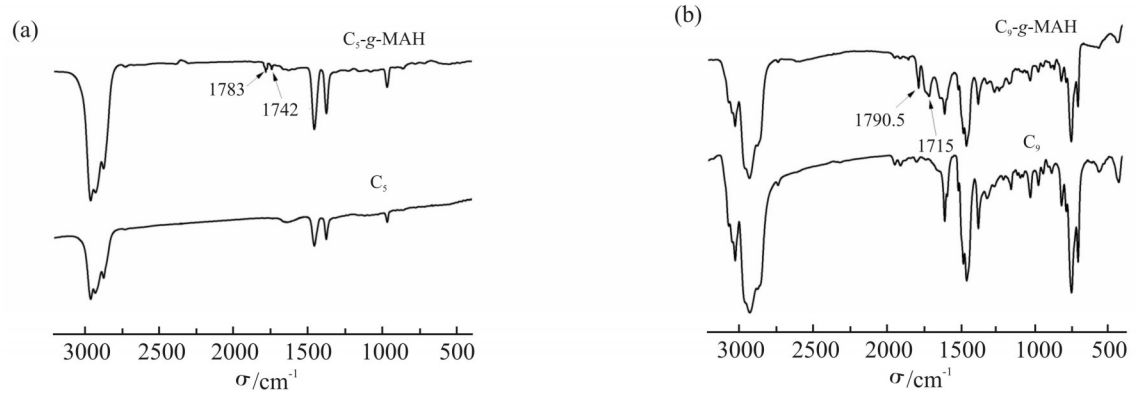


Fig. 1 Infrared spectra of maleic anhydride grafted petroleum resin
(a): C_5 petroleum resin and C_5-*g*-MAH; (b): C_9 petroleum resin and C_9-*g*-MAH

GB/T 8808-1998中适用于复合薄膜的"A方法"进行泡水前后不锈钢/塑料复合带180°剥离测试，拉伸速率为300 mm/min。测试环境温度为室温（25 ℃），测试结果为测试5个样条所得的平均值。

1.3.5 表面能测试：采用接触角测量仪，以蒸馏水为接触液，测量样品表面接触角，测试温度25 ℃，参考文献[12]方法计算不锈钢和热熔膜表面自由能和固体表面张力。

1.3.6 流变性能测试：采用平行板测试样品的流变性能(铝质平行板，直径25 mm，板间距(1±0.2) mm，测试温度为160 ℃，180 ℃和200℃）。首先对测样品进行动态应变扫描，频率1 Hz，应变扫描范围为0.01%~100%。在线性黏弹区内进行动态频率扫描，频率扫描范围为100~0.01 Hz，严格控制试样测试时间在30 min以内完成。利用测试所得的动态模量数据（G'，G''）与复数黏度（η^*）数据作图分析。

1.3.7 差示扫描量热分析（DSC）：称取一定质量的待测样品（约5 mg）于铝质坩埚内，同等规格的铝质坩埚作为空白对照组，氮气作为保护气（气流量20 ML/min）。测试过程分为3步：(1)将试验样品首先以20 ℃/min的速率从30 ℃升温到180 ℃，消除热历史；(2)以10 ℃/min的速率将样品温度从180 ℃降温到30 ℃，得到样品的结晶曲线；(3)以10 ℃/min的速率从30 ℃升温到180 ℃，得到样品的熔融曲线。记录样品的结晶与熔融曲线。

2 结果与讨论

2.1 接枝石油树脂红外分析

由C_5接枝前后的红外光谱图(Fig.1(a))可以发现接枝后的C_5在1742 cm^{-1}附近与1783 cm^{-1}附近出现新的特征峰，分别对应着羰基（C=O）的对称伸缩振动峰和羰基的不对称伸缩振动峰，证明MAH成功接枝到C_5上。C_9接枝前后的红外光谱图(Fig.1(a))显示C_9-*g*-MAH在1715 cm^{-1}附近与1779.8 cm^{-1}附近出现了新的特征峰，这也对应着羰基（C=O）的对称伸缩振动峰和羰基的不对称伸缩振动峰，同样证明MAH

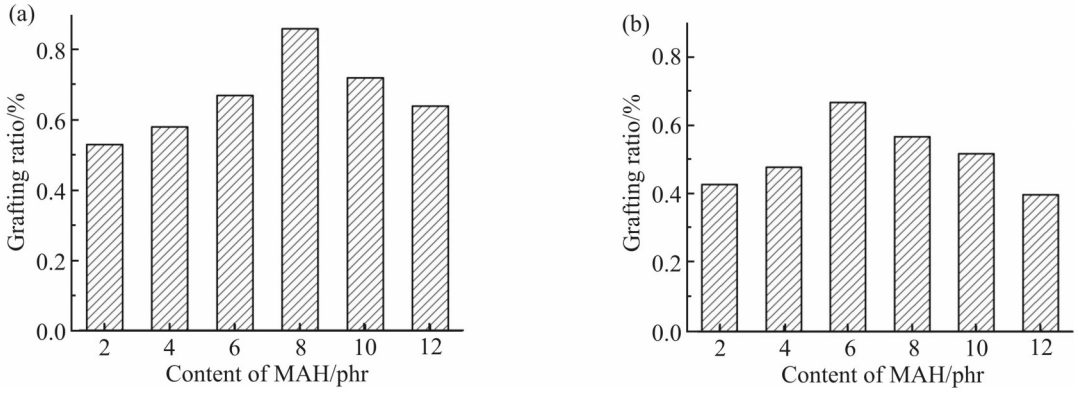


Fig. 2 Effect of maleic anhydride content on the grafting ratio of (a)C_5 petroleum resin and (b)C_9 petroleum resin

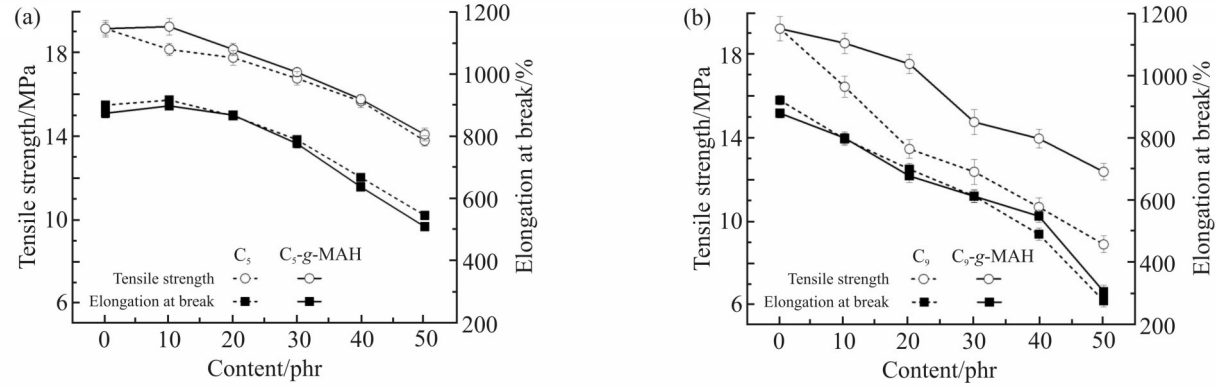


Fig. 3 (a)Effect of C_5 (or C_5-*g*-MAH) petroleum resin content on mechanical properties of EAA/LLDPE/ C_5 (or EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH); (b)effect of C_9 (or C_9-*g*- MAH) petroleum resin content on mechanical properties of EAA/LLDPE/C_9 (or EAA/LLDPE/C_9-*g*-MAH)

接枝到C_9上。MAH上的羰基(C=O)在C_5和C_9接枝物中的峰位置不同是由于MAH在基体树脂中羰基的吸电子效应和共轭效应不同导致的[13]。

2.2　接枝石油树脂接枝率分析

Fig.2(a)和Fig.2(b)分别给出了不同用量的MAH对C_5-*g*-MAH与C_9-*g*-MAH接枝率的影响。如Fig.2(a)所示,当MAH用量少于8 phr时,C_5-*g*-MAH的接枝率随着MAH用量的增加而增加,高于8 phr时,C_5-*g*-MAH的接枝率逐渐减小。由Fig.2(b)可以发现,C_9-*g*-MAH的接枝率与C_5-*g*-MAH变化类似。这是由于熔融接枝反应机理为自由基反应,当引发剂用量一定时,在反应初期,随着MAH的用量增多,将有更多的MAH自由基与基体树脂发生反应,此时以接枝共聚为主。然而,MAH过量时的副反应会降低MAH与石油树脂之间的接枝率[14];从图中还可以发现,C_5-*g*-MAH的接枝率总是高于C_9-*g*-MAH的接枝率,这可能是由于C_5石油树脂较C_9石油树脂在接枝反应中更易产生自由基所致。后续研究无特别说明,均选择石油树脂接枝率最高的样品,在C_5-*g*-MAH中MAH用量为8 phr,C_9-*g*-MAH中MAH用量为6 phr。

2.3　接枝石油树脂对热熔膜力学性能的影响

Fig.3分别展示了EAA/LLDPE/C_5和EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH,EAA/LLDPE/C_9和EAA/LLDPE/C_9-*g*-MAH热熔膜的力学性能。如Fig.3(a)所示,当热熔膜中C_5及C_5-*g*-MAH的用量少于10 phr时,热熔膜的拉伸强度与断裂伸长率变化不大,超过10 phr时,随着C_5及C_5-*g*-MAH用量增加,热熔膜的拉伸强度与断裂伸长率明显变小,这是石油树脂的相对分子质量较基础树脂低引起的。在所有的共混比中,EAA/LLDPE/C_5的拉伸强度要低于EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH的拉伸强度,断裂伸长率稍高于EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH的断裂伸长率。这可能是由于C_5石油树脂在MAH接枝反应中局部交联导致。与EAA/LLDPE/C_5相比,EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH中引入了极性基团,提高了分子链的相互作用力,因此拉伸强度提高。EAA/LLDPE/C_9和EAA/LLDPE/C_9-*g*-MAH的力学性能表现出同样的变化规律(Fig.3(b)),作用原理类似。值得注意的是,加入C_9及C_9-*g*-MAH的热熔膜的拉伸强度和断裂伸长率远低于加入C_5及C_5-*g*-MAH的热熔膜的拉伸强度和断裂伸长率,这是由于较C_5而言,C_9的分子结构中含有部分芳烃,空间位阻较大,分子链运动困难,导致热熔膜力学性能下降。

2.4　接枝石油树脂对热熔膜剥离强度的影响

混入接枝石油树脂可以改善EAA/LLDPE热熔膜的流动性,但也会导致力学性能的降低,因此,需要在热熔膜的强韧性与流动性之间找一个平衡点,得到与不锈钢基板间剥离强度最大的热熔膜。Fig.4展示了改性热熔膜与不锈钢基板间泡水测试的剥离强度。如Fig.4(a)所示,随着C_5的用量增加到30 phr,热熔膜与不锈钢基板间的剥离强度都逐渐增大,分别由泡水前的12.73 N/cm增加到23.6 N/cm与泡水后的3.18 N/cm增加到11.2 N/cm。由此可见,C_5可以提高不锈钢/塑料复合带的耐水性,这是由于C_5可以提高EAA/LLDPE/C_5热熔膜的流动性,使得热熔膜

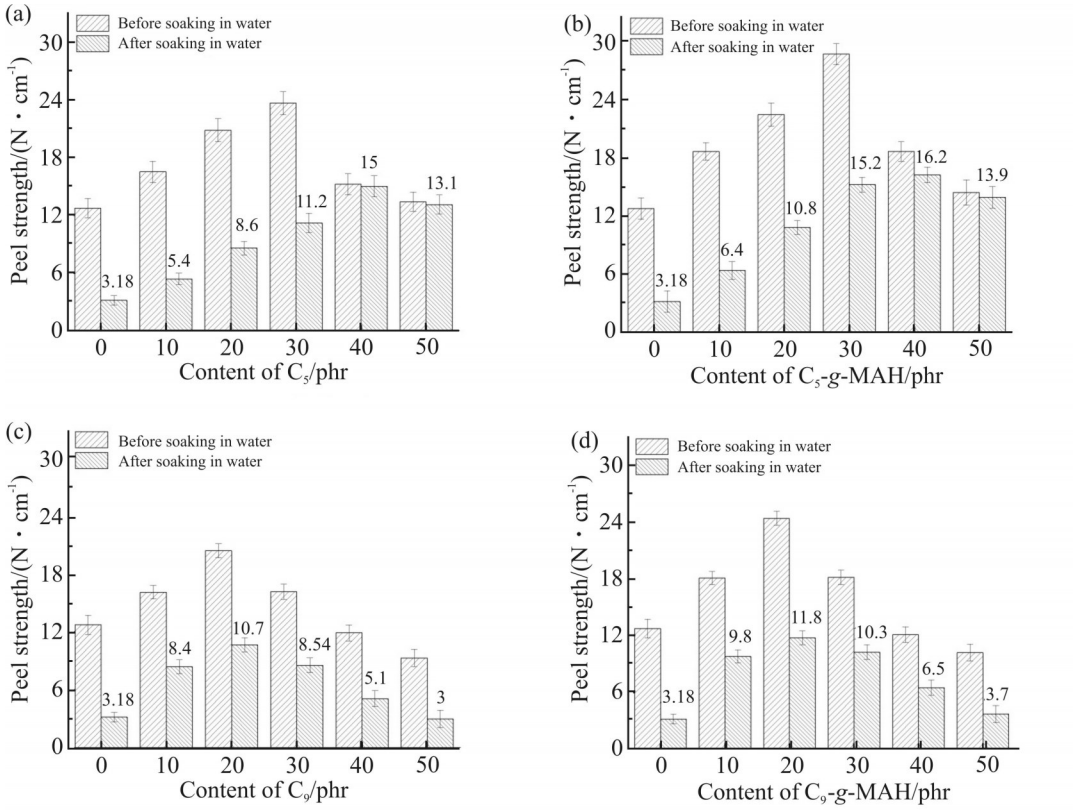


Fig. 4 (a)Effect of C_5 petroleum resin content on peel strength of EAA/LLDPE/C_5 blend film between stainless steel; (b) effect of C_5-*g*-MAH content on peeling strength of EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH blend film between stainless steel; (c) effect of C_9 petroleum resin content on peel strength of EAA/LLDPE/C_9 blend film between stainless steel; (d)C_9-*g*-MAH content on EAA/LLDPE/C_9-*g*-MAH blend film between stainless steel effect of peel strength

Tab. 1 Contact angle and interfacial tension of samples

Samples	Contact angle water/ (°)	Surface free energy /(mJ·m^{-2})	Interfacial tension with stainless steel /(mN·m^{-1})
Stainless steel	46.91	69.17	0
EAA	84.44	54.29	14.87
LLDPE	92.08	49.61	19.55
EAA/LLDPE	86.27	53.22	15.95
EAA/LLDPE /C_5-*g*-MAH-10	84.35	54.35	14.81
EAA/LLDPE /C_5-*g*-MAH-20	81.35	56.03	13.14
EAA/LLDPE /C_5-*g*-MAH-30	76.06	58.85	10.31
EAA/LLDPE /C_5-*g*-MAH-40	69.24	62.06	7.11
EAA/LLDPE /C_5-*g*-MAH-50	62.18	64.87	4.3

在不锈钢表面的浸润性变好，在熔融状态下更容易锚合在不锈钢表面。超过30 phr时，随着C_5的用量增加，泡水测试的剥离强度逐渐降低，这是由于当C_5过量时力学性能变差，内聚强度降低，剥离时热熔膜发生内聚破坏，造成剥离强度下降。EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH热熔膜同EAA/LLDPE/C_5热熔膜与不锈钢基板间泡水测试的剥离强度变化趋势一致，但加入C_5-*g*-MAH的热熔膜的剥离强度更高(Fig.4(a)，Fig.4(b))。这是由于接枝改性后的C_5石油树脂上的MAH带有极性基团，一方面可以增强热熔膜与不锈钢基板的粘接性能，另一方面C_5-*g*-MAH可以提高EAA/LLDPE树脂间的相容性。EAA/LLDPE/C_9和

EAA/LLDPE/C_9-*g*-MAH热熔膜分别与EAA/LLDPE/C_5和EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH热熔膜与不锈钢基板间泡水测试的剥离强度变化趋势一致(Fig.4(c), Fig.4 (d)),作用原理也类似。综上所述,EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH的力学性能及剥离强度最优,因此C_5-*g*-MAH更适合用于热熔膜的改性。

2.5　热熔膜表面能及表面张力分析

如Tab.1所示,不锈钢与水的接触角最小为46.91°,亲水性很好,EAA/LLDPE的接触角在EAA与LLDPE之间为86.27°。随着C_5-*g*-MAH的用量逐渐增多,EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH的水接触角逐渐减小,达到EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH-50的62.18°,可能是带有极性基团的C_5-*g*-MAH含量逐渐增加导致的,亲水性逐渐变强;材料自身的表面自由能由53.22 mJ/m^{2}增加到64.87 mJ/m^2;与不锈钢的表面张力由15.95 mN/m降低到4.3 mN/m。说明C_5-*g*-MAH接枝石油树脂的加入可有效降低热熔膜与不锈钢基板间的表面张力,促进热熔膜与不锈钢基板表面的贴合。

2.6　热熔膜流变性能分析

2.6.1 线性黏弹性行为:如Fig.5所示,可以看到在整个扫描区间内,所有热熔膜熔体的损耗模量(G'')均高于储能模量(G'),即熔体表现出"类液"的流动性质,并且随着C_5-*g*-MAH的用量增加,热熔膜的动态储能模量与动态损耗模量都逐渐降低。这说明熔体表现出"类液"的流动行为越来越明显,C_5-*g*-MAH可以改善共混物的加工流动性能。

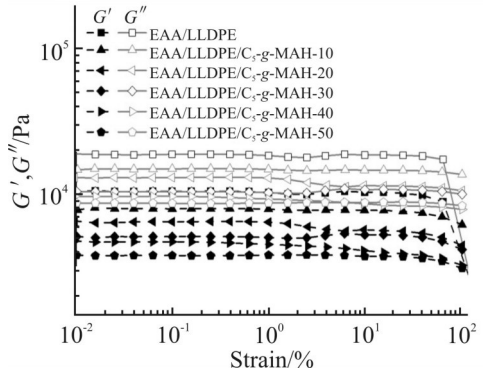


Fig. 5 Storage modulus(G') and loss modulus(G'') versus strain for EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH blends(test conditions: 180 ℃, 1 Hz)

2.6.2 剪切速率对复数黏度的影响:复数黏度(η^*)反映了聚合物内部分子链的缠结情况,也反映了共混热熔膜在熔融状态下对不锈钢表面的浸润性。如Fig.6所示,所有热熔膜熔体的复数黏度都随角频率的增加而降低,表现出假塑性流体的剪切变稀行为,并且随着C_5-*g*-MAH的用量增加,复数黏度在整个频率扫描范围内逐渐减小。表明C_5-*g*-MAH的加入,可以提高热熔膜的加工流动性能。

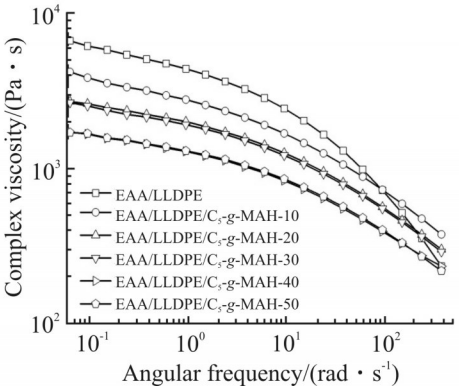


Fig. 6 Effect of shear rate on the complex viscosity of the EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH blend at 180 ℃

2.6.3 剪切速率对动态模量的影响:据文献报道[15],增黏树脂的加入能降低共混物的储能模量,从黏弹体的角度出发,增黏树脂的溶解使聚合物基体的黏度下降是初黏性产生的主要原因。储能模量为材料变形过程中由于弹性形变而储存的能量,反映了材料在一定应力作用下形变的难易,也在一定程度上反映材料的刚性。如Fig.7(a)所示。随着C_5-*g*-MAH的用量增加,热熔膜熔体的储能模量及损耗模量都逐渐降低,说明C_5-*g*-MAH与EAA/LLDPE有良好的相容性[16]。如Fig.7(b)所示,随着C_5-*g*-MAH的用量增加,热熔膜熔体的储能模量逐渐降低并趋于平稳,储能模量越低,热熔膜在熔融状态下更容易流动,更容易浸润不锈钢表面,与不锈钢基板间的剥离强度也就越大。

2.7　热熔膜熔融结晶曲线分析

聚合物主要分为结晶聚合物和非晶聚合物,而结晶性能主要受聚合物的链结构及链段排列方式的影响。Fig.8(a)和Fig.8(b)分别为EAA,LLDPE,EAA/LLDPE和EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH的熔融和结晶曲线,较EAA/LLDPE而言,EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH-30中EAA与LLDPE的熔融温度都向低温方向移动且熔融峰强度减弱,这也表明C_5-*g*-MAH的加入提高了EAA/LLDPE的相容性[17]。

在聚合物异相成核结晶过程时,用ΔT值(T_m与T_c

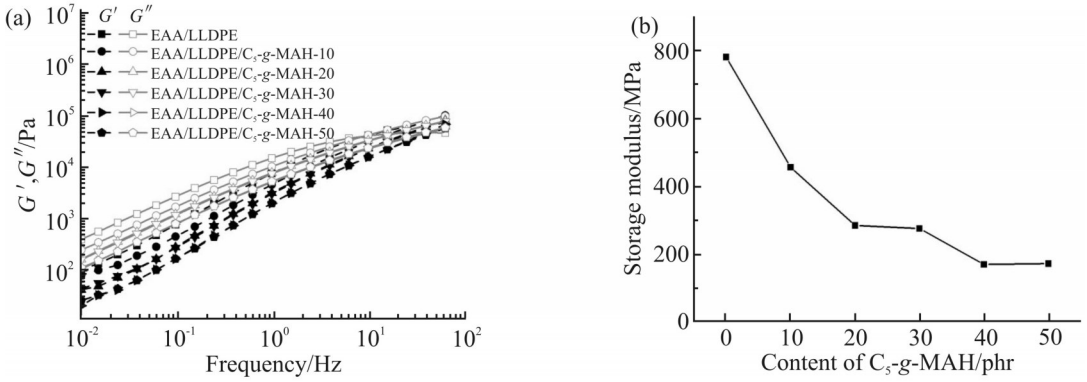


Fig. 7 (a)Storage modulus (*G′*) and loss modulus (*G″*) as a function of frequency for EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH and (b)effect of C_5-*g*-MAH content on the storage modulus of EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH blends at 0.1 Hz

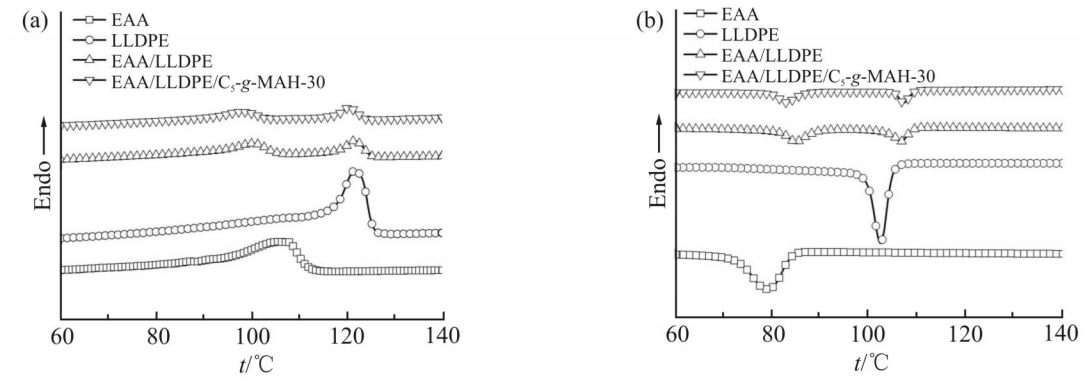


Fig. 8 DSC traces for samples
(a): melting process; (b): cooling process

Tab. 2 Melt crystallization parameters of different samples

Sample	Parameters of EAA					Parameters of LLDPE				
	T_m/℃	T_c/℃	ΔH_m /(J·g^{-1})	ΔH_c /(J·g^{-1})	ΔT/℃	T_m/℃	T_c/℃	ΔH_m /(J·g^{-1})	ΔH_c /(J·g^{-1})	ΔT/℃
EAA	107.7	79.1	35.2	55.7	28.6	-	-	-	-	-
LLDPE	-	-	-	-	-	121.2	102.9	82.1	93.3	18.3
EAA/LLDPE	100.2	84.8	121.6	23.0	15.4	121.6	106.6	15.5	19.4	15.0
EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH	97.9	82.9	15.4	16.8	15.0	120.5	107.2	9.9	11.0	13.3

T_m: melting temperature; T_c: crystallization temperature; ΔH_m: enthalpy of fusion; ΔH_c: enthalpy of crystallization

的差值）来反映聚合物的总体结晶速率，即ΔT值越小，结晶速率越快[18]。如Tab.2所示，EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH-30中EAA和LLDPE的ΔT值较EAA/LLDPE中EAA和LLDPE的ΔT值小，说明EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH-30的结晶速率相比于EAA/LLDPE更高，这可能是由于C_5本身与聚烯烃相容，接枝后的C_5上带有极性基团，使得与EAA也具有较好的相容性。因此，C_5-*g*-MAH可增强EAA与LLDPE两相之间的相互作用，提高结晶速率。

2.8 热熔膜与不锈钢基板粘接机理

Fig.9展示的是热熔膜粘接不锈钢基板的示意图。对比Fig.9(a)和Fig.9(b)可以发现，加入C_5-*g*-MAH后，热熔膜与不锈钢基板表面的粘接位点增多，并且粘接位点不止由EAA提供，C_5-*g*-MAH也提

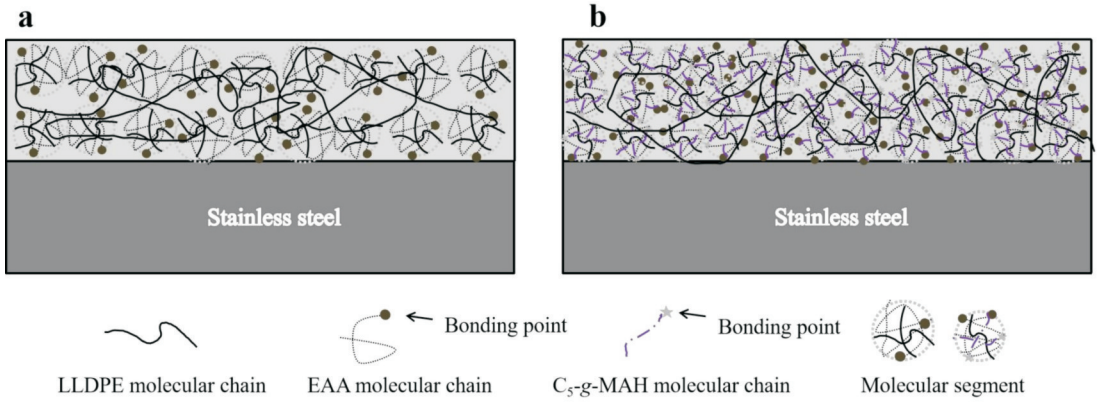


Fig. 9 Mechanism of bonded film bonded stainless steel
(a): EAA/LLDPE film bonded stainless steel; (b): EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH bonded stainless steel

供了粘接位点，粘接位点增多的原因在这里可以理解为C_5-*g*-MAH是低熔点树脂并且相对分子质量较低，因此其加入可以降低热熔膜的熔融温度，致使EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH热熔膜在受热熔融时，分子链段的运动能力增加，链段长度变小，最终导致更多的极性分子链段能够与不锈钢基板表面产生相互作用，增大对不锈钢浸润性的同时也增加了粘接位点，大大提高了不锈钢/塑料复合带的剥离强度。

3　结论

本文通过熔融接枝法制备了极性C_5-*g*-MAH及C_9-*g*-MAH。FT-IR分析结果表明MAH成功接枝到石油树脂上，且接枝率最高分别为0.86%和0.67%。再将其分别与EAA/LLDPE熔融共混制备了EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH及EAA/LLDPE/C_9-*g*-MAH，经性能对比发现，EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH-30的综合性能最优，泡水测试前后的剥离强度分别达到了28.6 N/cm与15.2 N/cm，较通用型EAA/LLDPE热熔膜分别提高125%和380%。流变行为测试分析表明，随着C_5-*g*-MAH用量增加，共混物的复数黏度、储能模量及损耗模量都在降低，说明C_5-*g*-MAH与EAA/LLDPE有较好的相容性，这在共混物的结晶性能的差热分析中也得到印证，热熔膜在熔融状态下对不锈钢基板表面的浸润性也得到有效提高。因此，C_5-*g*-MAH可有效增强热熔膜在不锈钢基板表面的粘接，使得EAA/LLDPE/C_5-*g*-MAH改性树脂可广泛应用于高耐腐蚀通信光电缆不锈钢/塑料复合带的热熔膜的生产与开发。

参考文献：

[1] 张乐, 张义军, 刘胜县, 等. 物理防护型光缆性能浅析[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2018, 18(5): 1-4.
Zhang L, Zhang Y J, Liu S X, *et al*. Analysis on the performance of physical protection optical cable [J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications, 2018, 18(5): 1-4.

[2] 刘光远, 王丰武, 汪义辉, 等. 马来酸二丁酯接枝高密度聚乙烯及其在粘接树脂中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 17-23.
Liu G Y, Wang F W, Wang Y H, *et al*. Grafting high density polyethylene with dibutyl maleate and its application in adhesive resin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 17-23.

[3] 翟红波, 李咏梅, 郭汉洋,等. PE-g-MAH及其纳米复合材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2005,21(4): 252-255.
Zhai H B, Li Y M, Guo H Y, *et al*. Preparation and characterization of PE- g- MAH and its nanocomposites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(4): 252-255.

[4] Bechikh A, Klinkova O, Maalej Y, *et al*. Effect of dry abrasion treatments on composite surface quality and bonded joints shear strength[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2022, 113: 103058.

[5] Cao Q, Guo R, Yang F, *et al*. Research on surface treatment and interfacial bonding technology of copper – polymer direct molding process[J]. Materials, 2021, 14: 2712.

[6] Bora M Ö, Çoban O, Akman E, *et al.* Comparison of novel surface treatments of Al 2024 alloy for Al/CFRP adhesive bonded joints [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 103: 102721.

[7] 贾冬义, 钟少锋, 赵玲利,等. 聚四氟乙烯低温等离子体表面改性与粘接性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 60-63.
Jia D Y, Zhong S F, Zhao L L, *et al*. Teflon surface modification and adhesion by low temperature plasma [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(5): 60-63.

[8] Yang C, Peng F, Yin X H, *et al.* Mechanism of laser-inducing hierarchical surface structures improving bonding strength of metal-plastic hybrids[J]. Journal of Laser Applications, 2023, 35: 012023.

[9] Chen J, Wang R, Dang K, *et al*. Improving bonding strength of metal-plastic interface through multilevel microporous undercut structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e53276.

[10] Lisanevich M S, Galimzyanova R Y, Khakimullin Y N. The effect of petroleum resins and asphaltene – resin substances on the properties of butyl rubber sealants[J]. Polymer Science, Series D, 2020, 13: 270-273.

[11] Sclavons M, Franquinet P, Carlier V, *et al*. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations and FTIR spectroscopy[J]. Polymer, 2000, 41: 1989-1999.

[12] 朱定一, 张远超, 戴品强, 等. 润湿性表征体系及液固界面张力计算的新方法(II)[J]. 科学技术与工程, 2007, 7(13): 3063-3069.
Zhu D Y, Zhang Y C, Dai P Q, *et al.* Novel characterization of wetting properties and the calculation of liquid-solid interface tension (II) [J]. Science Technology and Engineering, 2007, 7 (13): 3063-3069.

[13] Redfearn H N, Goddard J M. Antioxidant and dissociation behavior of polypropylene-graft-maleic anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52764.

[14] 于洪波, 丛玉凤, 廖克俭, 等. C_5石油树脂改性及其在胶黏剂中的应用[J]. 化工科技, 2009, 17(2): 28-30.
Yu H B, Cong Y F, Niao K J, *et al*. Modification of C_5 petroleum resin and its application in adhesive [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2009, 17(2): 28-30.

[15] Bhattacharya A, Mondal S, Bandyopadhyay A. Maleic anhydride grafted atactic polypropylene as exciting new compatibilizer for poly (ethylene- co- octene) organically modified clay nanocomposites: investigations on mechanical and rheological properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 14143-14153.

[16] Stadler F J, Mahmoudi T. Evaluation of relaxation spectra of linear, short, and long-chain branched polyethylenes[J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2013, 25: 39-53.

[17] 程园园, 赵辉, 郝同辉, 等. 不同含量的C_5石油树脂对医用压敏胶性能的影响[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2018, 40(2): 154-157.
Cheng Y Y, Zhao H, Hao T H, *et al*. Effects of different content of C_5 petroleum resin on medical pressure sensitive adhesive [J]. Journal of Hubei University: Natural Science Edition, 2018, 40 (2): 154-157.

[18] Zuo R, Wang W. Theoretical study on chemical vapor transport of ZnS-I_2 system. Part II: numerical modeling[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 236: 695-710.

Interfacial Adhesion of Hot-Melt Films to Stainless Steel Improved by Grafted Hydrocarbon Resin

Jiwu Qiu[1,2], Peng Wang[1,2], Di Qiu[1], Ya Yuan[1], Shijun Long[1,2], Hongyi Qi[3], Xuefeng L[1,2]

(*1. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Light Industrial Materials, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;*
2. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;
3. Hubei Chutian Communication Materials Co., Xiaogan 431602, China)

ABSTRACT: Communication optical cables in extreme environments such as submarine cables and tundra require the use of metal/plastic composite tapes that can resistant to extreme environmental applications. However, there are still industrial challenges with stainless steel/plastic composite tape interfaces that are difficult to bond. Herein, C_5 and C_9 petroleum resins grafted with maleic anhydride (C_5-*g*-MAH, C_9-*g*-MAH) were successfully prepared by melt grafting and introduced into ethylene-acrylic acid copolymer/linear low density polyethylene (EAA/LLDPE) blended system and hot laminated with stainless steel tape, and when the content of C_5-*g*-MAH is 30 phr, the peel strength of stainless steel plastic composite tapes is the best, reaching 28.6 N/cm and 15.2 N/cm before and after immersion test, respectively. The contact angle test show that C_5-*g*-MAH could effectively reduce the surface tension between the blends and stainless steel, and promote the metal surface adhesion. Differential scanning calorimetry and melt rheological behavior show that C_5-*g*-MAH can be fully miscible with EAA/LLDPE, while lowering the melting temperature of the blend, activating the molecular chain segments, increasing the wettability of stainless steel and increasing the bonding sites, which greatly improve the interfacial adhesion between EAA/LLDPE film and stainless steel.

Keywords: grafted petroleum resin; stainless steel/plastic composite tape; melt grafting; peel strength; interfacial adhesion