

热塑性聚氨酯弹性体内衬软管接缝热封性能及机理

闻雪¹, 唐彪², 曹井国^{1,*}, 田琪³, 韩泽嘉³, 高雨茁¹

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 中交一航局生态工程有限公司, 广东 深圳 518107;
3. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘要: 以热塑性聚氨酯 (TPU) 膜为密封材料, 通过热封装置进行内衬软管接缝的焊接实验, 以探究塑料膜热焊接性能和机理。结果表明, 在焊接温度 240 ~ 320 °C 条件下, 升高温度不改变分子链官能团, 但会影响分子链运动的强弱; 焊接温度的升高会减少分子链段中的缠结交联点, 降低拉伸强度; 热风焊接过程可按膜受热熔融、界面对流、缠结和冷却凝固四个阶段进行, 控制阶段为受热熔融和缠结阶段。

关键词: 内衬软管; 密封膜; 热风焊接; 焊接温度; 焊接机理

中图分类号: TQ320.67⁺⁴

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770 (2022) 07-0081-06

doi: 10.3969/j.issn.1005-5770.2022.07.015

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Performance and Mechanism of TPU Liner Joint with Hot Sealing

WEN Xue¹, TANG Biao², CAO Jingguo¹, TIAN Qi³, HAN Zejia³, GAO Yuzhuo¹

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. CCCC-FHEC Ecological Engineering Co., Ltd., Shenzhen 518107, China;
3. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Thermoplastic polyurethane (TPU) membrane was selected as sealing material, the welding experiment of liner joint was carried out through hot sealing device to study the performance and mechanism of plastics thermal welding. The experimental results show that the functional group of molecular chain is not infected by welding temperature during 240 ~ 320 °C, but the strength of molecular chain movement is changed. With the increase of welding temperature, the entanglement points in molecular chain segment and the tensile strength are reduced. The hot air welding process can be carried out in four stages, such as, melting, interfacial convection, entanglement and cooling solidification, the melting and entanglement are the control stages.

Keywords: Liner; Sealing Membrane; Hot Air Welding; Welding Temperature; Welding Mechanism

在工业生产过程中, 热塑性塑料焊接主要有振动摩擦焊接、激光焊接及超声波焊接等焊接技术。振动摩擦焊接主要是利用电磁传动装置在两复合材料零件之间产生 (直线) 相对运动的一种摩擦焊方法; 激光焊接的作用原理是通过快速熔化、凝固和冷却的过程, 使两种材料在界面处同时发生相互扩散和混合, 实现复合材料的连接; 超声波焊接是一种将超声频电源提供的电能转换为高频振动的机械能的焊接技术^[1]。对于热风焊接技术, 在建筑防水卷材的搭边连接施工中、汽车安全气囊标牌的装配中和热塑性织物的拼接中有所应用^[2-5], 但在管道非开挖修复所用的内衬软管的应用及研究尚存空白。

管道非开挖修复技术自引进我国以来快速发展, 该技术不仅耗时短、成本低、而且低碳环保, 具有良好的发展前景。内衬软管是原位固化技术的关键材

料, 而内衬软管通常为非标材料, 其制备过程中的关键环节是接缝密封, 密封质量的好坏决定了内衬软管的整体质量^[6]。内衬软管一般为多层结构, 分为基层和防渗层。防渗层为一布一膜结构, 防渗膜采用热塑性聚氨酯 (TPU) 或者线型低密度聚乙烯 (LL-DPE), 均为热塑性材料。防渗层的密封方式主要有缝合加压延和双侧热复合两种方式。采用缝合线缝合须在膜接缝处配合压延密封, 压力过高会造成缝合线暴露, 产生细小微孔, 影响密封和施工效果。双侧热复合采用热风焊接, 具有效率高、整体性好等优点, 适用于膜与膜的接缝拼合作业。然而热风焊接具有动态特性, 焊接强度受焊接参数影响较大, 如焊接温度、焊接速度等, 且热风焊接过程的作用机理尚不清楚。

本文针对内衬软管的热风焊接过程, 探究了焊接

* 通信作者: 曹井国, 男, 1980 年生, 工学博士, 副教授, 从事管道非开挖修复材料研究。c.jg@tust.edu.cn
作者简介: 闻雪, 女, 1996 年生, 硕士研究生, 从事管道非开挖修复材料研究。2317721825@qq.com

温度对 TPU 膜焊接效果的影响和机理, 通过基材间的剪切强度表征焊接界面的焊接效果, 观察焊接区域表面的微观形貌, 同时对焊接界面处进行表征, 以揭示焊接过程中界面处的焊接机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

基材: 无纺布与 TPU 薄膜组成, 厚度为 3.86 mm, 宽度为 150 mm; 密封膜: TPU 薄膜, 厚度为 0.4 mm, 宽度为 55 mm, 熔点 176 °C, 基材和密封膜均由中纺新材料科技有限公司提供。

1.2 实验仪器与设备

微机控制电子万能试验机: CMT450, 美特斯工业系统(中国)有限公司; 扫描电子显微镜: JSM-6380LV, JEOL; 热重-红外联用仪(TG-FTIR): TG209F1, 德国 NETZSCH 公司; 差示扫描量热仪: 204F1, 德国 NETZSCH 公司; 热封装置: 自制, 见图 1 和图 2, 其中热风焊枪枪口与基材膜之间成约 30°角并与焊接膜条保持约 3 mm 距离, 热风主要吹向密封膜, 少部分吹向防渗基材, 行进速度约为 1.3 m/min。

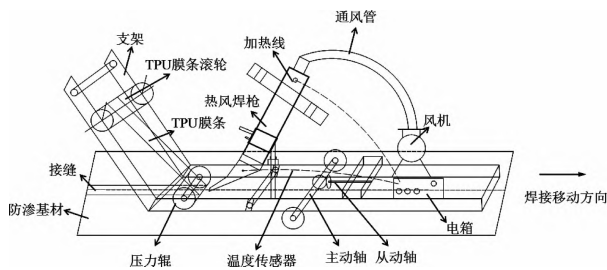


图 1 热封装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of hot sealing device

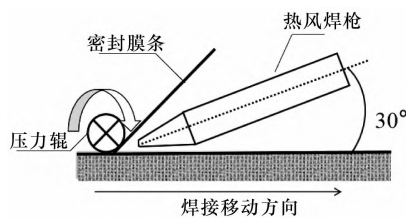


图 2 焊接示意图

Fig 2 Welding diagram

1.3 试样制备

设定焊接温度分别为 240, 260, 280, 300, 320 °C, 从室温升温达到设定温度后进行焊接, 焊接完成后分别沿接缝方向和垂直于接缝方向裁切 150 mm × 55 mm 的矩形长条用于测试, 每组 3 个平行试样, 结果取平均值。

1.4 测试与表征

力学性能测试: 测试接缝处的拉伸强度和剥离强度分别按照 GB/T 16989—1997 和 GB/T 2791—1995 进行测试^[7], 测试速率为 50 mm/min。

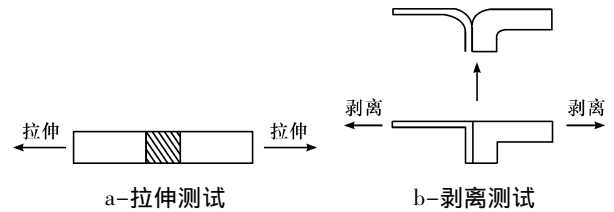


图 3 试样测试示意图

Fig 3 Sample test diagram

SEM 分析: 对剥离测试后的样条表面进行喷金处理, 观察焊接区域的微观形貌。

TG-FTIR 测试: 在 N₂ 保护下, 以 10 °C/min 升温速率, 从室温升温至 800 °C, 测试膜的热稳定性, 并连续测试 TPU 薄膜热降解过程中的产物, 红外测试波数范围为 500 ~ 4 000 cm⁻¹。

DSC 测试: 在 N₂ 保护下, 以 15 °C/min 的升温速率升温至 300 °C, 测量黏接后复合膜的玻璃化转变温度 (T_g)。

2 结果与讨论

2.1 焊接薄膜的热稳定性

通过热重测试考察焊接过程中密封膜的热稳定性, 测试结果如图 4 所示。密封膜失重 5% 的温度为 289 °C, 最大失重速率的温度为 382 °C, 随着温度的升高, 聚合物发生分解, 最终样品的质量保持率为 11.77%。图中存在三个特征温度区, 第一个区域约为 289 °C, 这时密封膜分子链中酯基所在的软段和硬段中的羰基开始发生分解; 第二个温度区域在 365 °C 左右, 密封膜的烷基链开始热裂解; 第三个温度区域为 500 °C 左右, 密封膜的链结构稳定不再发生热裂解。

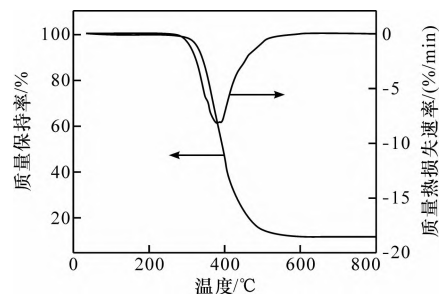


图 4 TPU 薄膜的 TG 与 DTG 曲线

Fig 4 TG and DTG curves of TPU films

为了获得密封膜结构与焊接温度变化之间的关系, 通过 TG-FTIR 技术对密封膜热降解挥发产物进

进行测试,如图 5 所示。从图中可以看出,焊接温度变化基本不改变密封膜分子链上官能团的变化。密封膜在热降解过程中产生 CO、CO₂ (特征峰位于 2 315 和 2 360 cm⁻¹) 和芳香化合物 (特征峰位于 1 268 和 668 cm⁻¹),分析是由于软段结构中不稳定的 R₂-O-C 结构断裂,与其他含氧基团作用所致。CO₂的特征峰强度在温度为 260 °C 形成,并在 320 °C 时达到最大值,CO₂随温度的升高而增加,这是因为焊接温度升高使密封膜的烷基主链发生降解所致^[8-9]。在焊接温度为 280 °C 时密封膜软段发生热裂解,形成芳香化合物,但其最强特征峰出现在 320 °C 时的 668 cm⁻¹处。在焊接过程中,为了达到理想的焊接效果,焊接温度不应使密封膜烷基主链发生降解,这样可避免因焊接过熔导致的拉伸强度下降。

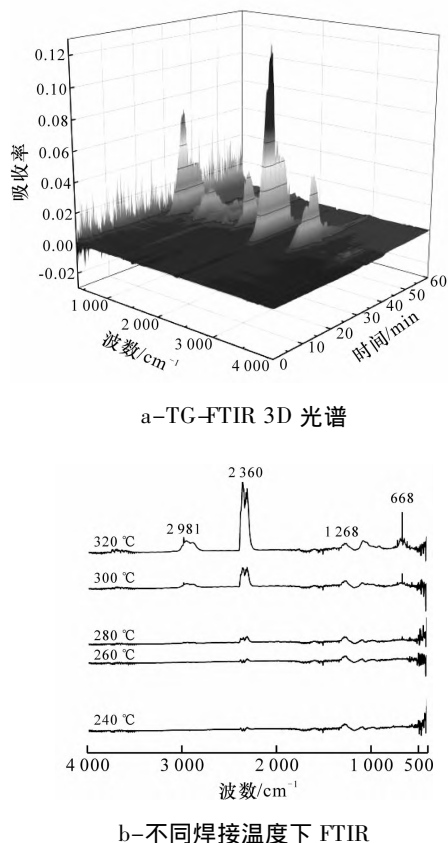


图 5 TPU 薄膜 3D TG-FTIR 光谱
Fig 5 3D TG-FTIR spectra of TPU films

2.2 不同焊接温度下密封薄膜的熔融行为

为表征焊接温度在焊接过程中对复合膜的影响,对处理后的复合膜进行了 DSC 测试。图 6 显示了焊接温度对复合膜所做 DSC 热流曲线。从图 6 可以看出,随着焊接温度的升高,复合膜的热流曲线出现两个吸热熔融峰,分别位于 240 °C 和 250 °C 附近。这是

因为 TPU 的氢键作用在较高温度下遭到破坏,TPU 分子链重新排列,可以形成比较完整的软段和硬段结构,从而使 TPU 中微相分离更为充分完整^[10]。

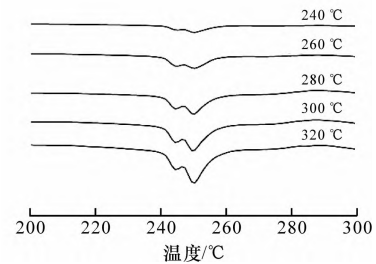


图 6 不同焊接温度下复合膜的 DSC 热流曲线
Fig 6 DSC heat flow curves of composite films at different welding temperatures

2.3 焊接温度对 TPU 膜热封强度的影响

焊接温度对密封膜接缝热封性能的影响,结果如图 7 所示。从图 7 可知,在一定的焊接温度范围内,随着焊接温度的升高,密封膜的热封强度明显增大。当温度达到 280 °C 时,密封膜的热封强度最高,其剥离强度达 1 000 N/m,接缝处拉伸强度达 19.27 MPa。但随着焊接温度继续升高,剥离强度和拉伸强度出现下降现象。这是因为随着焊接温度的升高,薄膜表面熔化形成黏流状态,分子链的运动加剧,冷却凝固后形成的链缠结点增多,使热封强度提高;在晶相熔融温度以上,温度的提高对分子链运动、缠结的影响力降低,会影响密封强度。过高的焊接温度会使焊缝外观平整度受到一定影响,薄膜的密封强度反而降低^[11]。

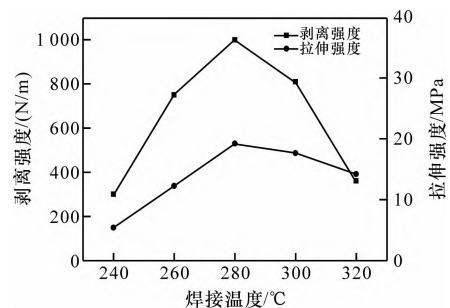


图 7 焊接温度对 TPU 膜接缝热封强度的影响
Fig 7 Effect of welding temperature on hot sealing strength of TPU film joint

2.4 焊接区域的微观形貌分析

未焊接的基材膜和密封膜结构紧密、表面光滑平整,如图 8a1 所示。当焊接温度为 240 °C 时,由于密封膜表面黏流层较薄,分子链的活动能力弱,分子链缠结较少,剥离破坏是分子链的拔出,因此剥离强度

低, 剥离表面仅有少许破损, 如图 8b2 所示, 在接缝处可观察到, 缝隙明显且呈现连续状态, 这也表明焊接过程中没有形成有效黏接, 如图 9a 所示。随着焊接温度的升高, 密封膜表面黏流层厚度增加, 在压力辊的作用下表面熔融状态的密封膜与基材膜相互渗透, 紧密结合。当焊接温度达到 280 °C 时, 剥离面出现不规则破损并且剥离面破损最为严重, 这是因为在该焊接温度下, TPU 材料熔融并在界面扩散, 在冷却过程中形成较完善的黏接结构, 使热封强度显著提高^[12], 如图 8a3 所示。在 280 °C 的焊接温度下, 接缝处密封膜与基材紧密贴合, 接缝痕迹较小, 如图 9b 所示。当焊接温度升高到 320 °C 时, 密封膜熔融程度增大, 导致剥离后破损面积增大, 水滴状凹坑增多, 如图 8a4 所示, 因密封膜过熔, 密封膜的分子链发生降解, 导致分子量减小, 密封膜与基材膜之间的分子链缠结点减少^[13], 在拉伸过程中出现应力薄弱, 使热封后密封膜从热封处断裂, 使得热封强度降低, 同时由于过熔的密封膜无法把缝隙处填满, 接缝处出现明显的沟壑状下凹的形貌, 如图 9c 所示。

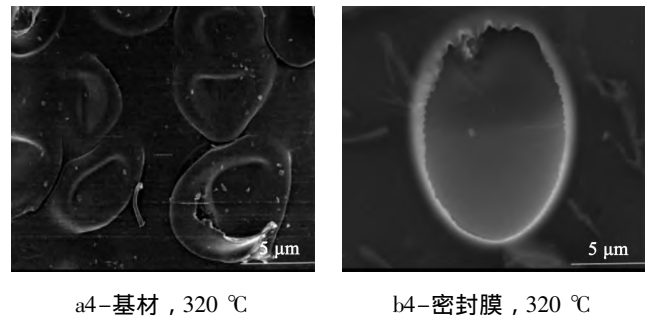
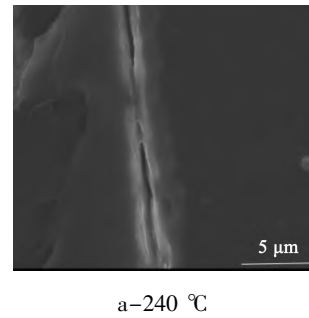
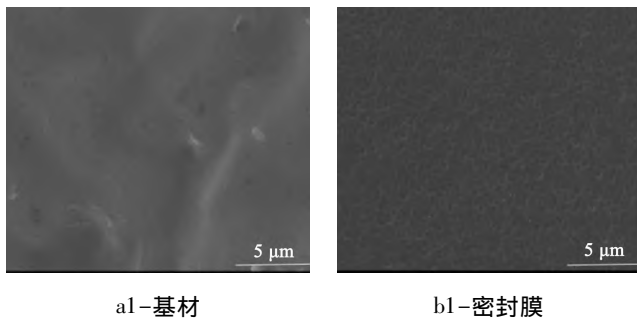


图 8 不同焊接温度下焊接区域的 SEM 图

Fig 8 SEM diagram of welding area at different welding temperatures

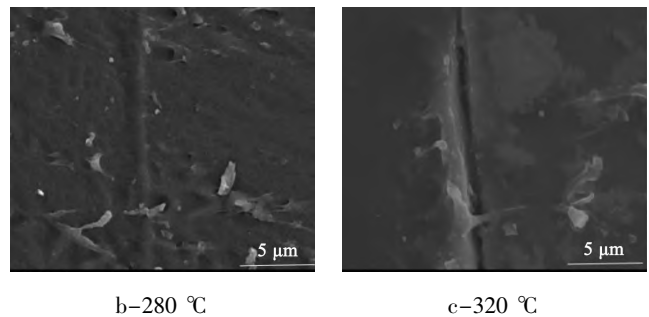


a-240 °C



a1-基材

b1-密封膜

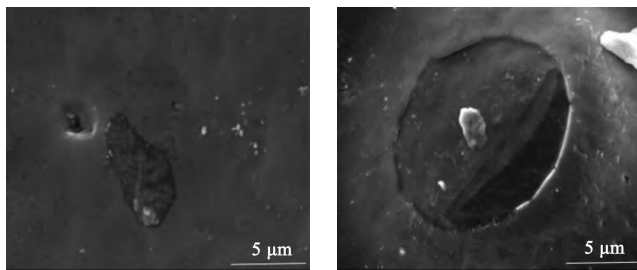


b-280 °C

c-320 °C

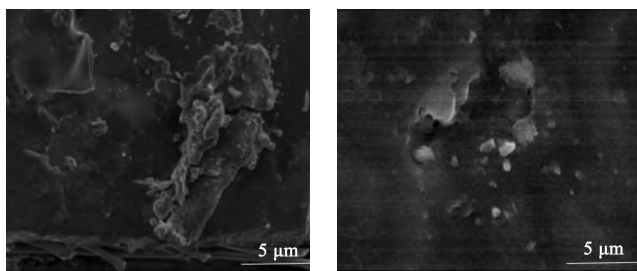
图 9 不同焊接温度下接缝处的 SEM 图

Fig 9 SEM diagram of joints at different welding temperatures



a2-基材, 240 °C

b2-密封膜, 240 °C



a3-基材, 280 °C

b3-密封膜, 280 °C

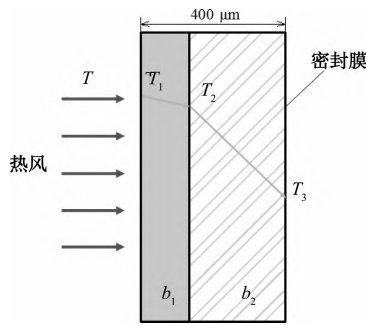
2.5 热风焊接机理分析

2.5.1 热焊接过程的特点

焊接热过程主要表现在以下三个特点: 1) 焊接热过程的局部集中性; 2) 焊接过程的瞬时性; 3) 焊接热源的移动性^[14]。可将密封膜的热传导过程看做是单层平壁稳定热传导, 如图 10 所示。

当热风吹向密封膜时, 密封膜表面所受温度即为热风温度, 但温度会以热传导的方式传递至密封膜深处, 传递过程中温度会呈现梯度降低, 同时密封膜的熔化程度即黏流层厚度也会发生变化。密封膜表面所受温度为焊接温度即 $T_1 = T$ 时, 密封膜表面温度高于 T_2 , 密封膜开始发生熔化并形成黏流状态, 随着热传递过程的发生, 黏流层厚度延伸至 T_2 所在层 (图 10 中 b_1)。实验过程中有少许热风吹向基材膜, 有利于

密封膜与基材膜的黏接。



b_1 —熔融层厚度; b_2 —未熔厚度; T —焊接温度;
 T_1 —密封膜内侧温度; T_2 —熔点; T_3 —密封膜外侧温度。

图 10 热风焊接密封膜条的温度分布模拟图

Fig 10 Simulation diagram of temperature distribution of hot air welding sealing film

表 1 不同焊接温度下密封膜界面及基材膜表面温度

Tab 1 Temperature of sealing film interface and substrate film surface at different welding temperatures

焊接温度 $T/^\circ\text{C}$	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	基材膜表面温度/ $^\circ\text{C}$
240	240	176	41	149
260	260		42	157
280	280		43	178
300	300		47	182
320	320		47	187

密封膜黏流层厚度可通过下式进行计算^[15]:

$$q = \lambda (T_1 - T_2) / b \quad (1)$$

式中, q —导热通量, W/m^2 ; λ —热导率, TPU 热导率取 $0.16 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; b —密封膜厚度, m 。

不同焊接温度对密封膜熔融厚度的影响见表 2。通过对比发现, 不同温度下的黏流层厚度随着焊接温度的升高而增大。由于熔融状态下的 TPU 热导率相比固态下的 TPU 热导率低, 因此实际熔融状态的 TPU 层厚度要低于计算值。

表 2 熔融层厚度与焊接温度的关系

Tab 2 Relationship between melt layer thickness and temperature

焊接温度 $T_1/^\circ\text{C}$	导热通量 $q/(\text{W}/\text{m}^2)$	熔融层厚度 $b_1/10^{-4}\text{m}$
240	79 600	1.29
260	87 200	1.54
280	94 800	1.76
300	101 200	1.96
320	109 200	2.11

2.5.2 热风焊接机理

塑料焊接是一种基于自粘过程的工艺过程^[16]。密封膜属于热塑性高聚物, 具有二次熔融黏接的特

点, 在密封膜单一组分高聚物中, 由于不发生浓度梯度的改变, 故其扩散行为可称作聚合物的对流自扩散过程, 其分子链仅做单纯的布朗运动, 结合前述研究, 热风焊接过程大致可以总结为四个阶段, 如图 11 所示^[17]。

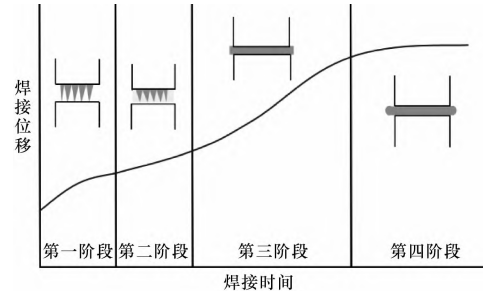


图 11 热风焊接的四个阶段

Fig 11 Four stages of hot air welding

第一阶段: 焊接过程中, 在热风作用下加热密封膜和基材膜, 当温度高于密封膜和基材膜的熔点时, 密封膜表面发生熔化, 形成黏流层, 并在密封膜和基材膜的接触界面形成对流。

第二阶段: 黏流状态的分子在密封膜和基材膜界面发生对流扩散, 形成一层可流动并能浸润基材的厚度均一的熔化层, 使二者之间相互接触并伴随着稳定的温度分布。

第三阶段: 在压力辊的作用下, 密封膜与基材膜逐渐融合、弥散, 分子链间发生缠结, 使两者复合成为复合膜。

第四阶段: 随着焊接装置的移动, 完成焊接的复合膜逐渐远离热源, 复合膜的焊接区域温度逐渐下降, 分子链冷却凝固, 分子链之间形成交联点, 完成复合膜黏接。

3 结论

随着焊接温度的升高, 热封强度均有先增大后减小的趋势, 适宜的焊接温度可以增强密封膜的热封强度。焊接过程中密封膜在高温作用下分子链仅软段发生热裂解, 减少了分子链间的缠结点; 热风焊接分为密封膜受热熔融、界面对流、缠结和冷却凝固等四个阶段, 其中受热熔融和缠结阶段是决定热风焊接质量的主要阶段。

参 考 文 献

[1] 周利, 秦志伟, 刘杉, 等. 热塑性树脂基复合材料连接技术的研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33 (19): 3177-3183.
ZHOU L, QIN Z W, LIU S, et al. Progress on joining technology of thermoplastic resin matrix composites [J].

- Materials Reports, 2019, 33 (19): 3177-3183.
- [2] 王吉福. SBS 改性沥青防水卷材热风焊接法探讨研究 [J]. 中国建筑防水, 2018 (16): 32-34.
WANG J F. Discussion on hot-air welding method for SBS modified bitumen waterproofing membrane [J]. China Building Waterproofing, 2018 (16): 32-34.
- [3] 杨培成, 杜天良. 浅谈建筑卷材热粘贴及热风焊接施工技术 [J]. 科技传播, 2011 (10): 128.
YANG P C, DU T L. Discussion on construction technology of hot sticking and hot air welding of building coil [J]. Science and Technology Communication, 2011 (10): 128.
- [4] 王晓东, 严有权. 汽车安全气囊标牌热风焊接的控制系统设计 [J]. 机械工程师, 2020 (1): 5-7, 11.
WANG X D, YAN Y Q. Design of hot air welding control system for the logo of automobile airbag [J]. Mechanical Engineer, 2020 (1): 5-7, 11.
- [5] 成光涛. 热风技术在 PVC 涂层织物拼接中的应用 [J]. 非织造布, 2011, 19 (6): 51.
CHENG G T. Application of hot air technology in PVC coated fabric stitching [J]. Nonwoven Fabric, 2011, 19 (6): 51.
- [6] 曹井国, 张文宁, 石东优, 等. 管道原位修复无纺布软管接缝力学性能研究 [J]. 给水排水, 2019, 55 (S1): 283-286.
CAO J G, ZHANG W N, SHI D Y, et al. Mechanical properties of non-woven hose joints repaired by pipeline in situ [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 55 (S1): 283-286.
- [7] 石东优. 排水管道原位修复内衬软管制备及应用研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
SHI D Y. Study on preparation and application of in-situ repair of lined hose for drainage pipeline [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2020.
- [8] CHEN X L, JIAO C M. Thermal degradation characteristics of a novel flame retardant coating using TG-IR technique [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93 (12): 2222-2225.
- [9] CHEN X L, ZHUO J L, JIAO C M. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97 (11): 2143-2147.
- [10] 李立民, 李文刚, 黄象安. 热处理对热塑性聚氨酯性能及微相分离影响的研究 [J]. 聚氨酯工业, 2004 (1): 9-11.
LI L M, LI W G, HUANG X A. Effect of heat treatment on properties and microphase separation of thermoplastic polyurethane [J]. Polyurethane Industry, 2004 (1): 9-11.
- [11] 罗欣, 盛平厚, 李鑫, 等. mLLDPE 熔融与热封性能的研究 [J]. 塑料工业, 2002 (5): 25-26, 34.
LUO X, SHENG P H, LI X, et al. Study on melting and heat sealing performance of mLLDPE [J]. China Plastics Industry, 2002 (5): 25-26, 34.
- [12] 姚雪容, 孟鸿诚, 任敏巧, 等. 三层共挤聚乙烯流延膜的热封强度与组成关系 [J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36 (1): 6-11.
YAO X R, MENG H C, REN M Q, et al. Effect of compositions on seal strength of three-layer co-extruded PE cast films [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36 (1): 6-11.
- [13] 蔡佑星, 邓韶. 论高聚物的自粘性 [J]. 广东包装, 2003 (5): 10.
CAI Y X, DENG S. On the self-viscosity of polymers [J]. Guangdong Packaging, 2003 (5): 10.
- [14] 李晓宇. 透明 PMMA 板激光透射焊接技术研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2011.
LI X Y. Study on the laser transmission welding of transparent thermoplastic of PMMA [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011.
- [15] 谭天恩, 龚梅. 化工原理上册 [M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2013: 134-143.
TAN T E, DOU M. Chemical principles volume 1 [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 134-143.
- [16] DODIN M G. Welding mechanisms of plastics: A review [J]. The Journal of Adhesion, 2014, 12 (2): 99-111.
- [17] TROUGHTON M J. Handbook of plastics joining: Part I Joining processes [M]. New York: William Andrew Publishing, 2008.

(本文于 2022-02-08 收到)

(上接第 80 页)

- [7] 陈思维. 医用级 TPU 的气辅微挤出成型研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2008: 27-30.
CHEN S W. Research on medical grade TPU gasassisted micro extrusion process [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2008: 27-30.

- [8] MICIC P, BHATTACHARYA S N. Rheology of LLDPE, LDPE and LLDPE/LDPE blends and its relevance to the film blowing process [J]. Polymer International, 2015, 49 (12): 1580-1589.

(本文于 2022-01-26 收到)