

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.004

耐高温聚丙烯热熔胶制备及在聚丙烯热缩带中的应用

徐焕辉^{1,2,6}, 谭南枢^{2,6}, 李勃^{1,5}, 姚楚³, 夏梦军^{2,6}, 张真易^{2,6}, 温碧霞^{2,6}, 肖超⁴, 吴强^{2,6}, 朱发德^{2,6}, 卢金寿^{2,6}

[1. 清华大学深圳国际研究生院材料学院, 深圳 518055; 2. 长园长通新材料股份有限公司, 深圳 518107;

3. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430205; 4. 长园长通新材料(东莞)有限公司, 广东东莞 523590;

5. 苏州实验室, 江苏苏州 215000; 6. 广东省清洁能源新材料工程研究中心, 深圳 518107]

摘要: 针对聚丙烯(PP)热熔胶与极性界面黏接性能差、耐高温性能有限等问题,以马来酸酐(MAH)为单体、过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,通过反应挤出对嵌段共聚聚丙烯(PPB)进行接枝改性,并将其与 MAH 接枝的无规共聚聚丙烯(PPR-g-MAH)和 MAH 接枝的聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)共混,同时加入氧化石墨烯、抗氧剂 300 和加氢 C5 石油树脂后在双螺杆挤出机中熔融挤出制得热熔胶,将其应用于 PP 热缩带并实现了在 PP 防腐海底油气管道焊接区域的高强度黏接。研究了 DCP 和 MAH 用量对 PPB 接枝效果的影响,研究了热熔胶基体和添加剂对常温和高温环境下 PP 热熔胶剪切强度、剥离强度及脆化温度的影响。结果表明,当 DCP 和 MAH 质量分数分别为 0.12% 和 2.5% 时,PPB 接枝改性的效果最佳,红外和热重分析证明了通过反应挤出成功制备了具有优良热稳定性的 MAH 接枝 PPB (PPB-g-MAH)。正交试验结果表明,PP 热熔胶基体的最佳配比为 15 份 PPB-g-MAH、50 份 PPR-g-MAH、15 份 POE-g-MAH。当加入 1.5 份氧化石墨烯、0.5 份抗氧剂 300 和 20 份加氢 C5 石油树脂后,PP 热熔胶综合性能优异,与涂覆无溶剂环氧底漆钢质管道和钢质管道 PP 防腐层在 23 °C 下的剥离强度分别为 148, 125 N/cm,在 110 °C 下的剥离强度分别为 60, 40 N/cm,热熔胶在 23 °C 和 110 °C 下的剪切强度分别为 9.50, 1.31 MPa,脆化温度为 -22 °C。

关键词: 聚丙烯热熔胶;接枝改性;聚丙烯热缩带;耐高温性能;黏接性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0027-08

Preparation of polypropylene hot melt adhesive with high temperature resistance and its application in polypropylene heat shrinkable tape

XU Huanhui^{1,2,6}, TAN Nanshu^{2,6}, LI Bo^{1,5}, YAO Chu³, XIA Mengjun^{2,6}, ZHANG Zhenyi^{2,6}, WEN Bixia^{2,6}, XIAO Chao⁴,
WU Qiang^{2,6}, ZHU Fade^{2,6}, LU Jinshou^{2,6}

[1. Advanced Materials Institute, Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. Changyuan Changtong New Material Co., Ltd., Shenzhen 518107, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 4. Changyuan Changtong New Material (Dongguan) Co., Ltd., Dongguan 523590, China; 5. Suzhou Laboratory, Suzhou 215000, China; 6. Guangdong Engineering Technology Research Center of Clean Energy New Materials, Shenzhen 518107, China]

Abstract : Polypropylene(PP) hot melt adhesive has some defects such as poor adhesive properties with polar interface, limited high temperature resistance, and so on. The polypropylene block copolymer (PPB) was graft modified via reactive extrusion using maleic anhydride (MAH) as monomer and dicumyl peroxide (DCP) as initiator, and then was mixed with the polypropylene random copolymer graft modified by MAH(PPR-g-MAH), polyolefin elastomer graft modified by MAH(POE-g-MAH), graphene oxide, antioxidant 300 and hydrogenated C5 petroleum resin. The hot melt adhesive was prepared after melt extrusion in the twin screw extruder, and then was applied to PP heat shrinkable tape for high strength adhesion on the weld area of subsea oil-gas pipeline corrosion prevented by PP. The effects of the amount of DCP and MAH on the grafting effect of PPB were studied, and the effects of the matrix of the hot melt adhesive and additives on the shear strength, peel strength and brittleness temperature of PP hot melt adhesive were also studied. The results show that the graft modification effect of PPB is best while the amounts of DCP and MAH are 0.12% and 2.5% respectively. The infrared analysis and thermogravimetry proved that PPB graft modified by MAH (PPB-

通信作者: 李勃, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为信息功能材料与器件等

收稿日期: 2024-12-12

引用格式: 徐焕辉, 谭南枢, 李勃, 等. 耐高温聚丙烯热熔胶制备及在聚丙烯热缩带中的应用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2):27-34.

XU Huanhui, TAN Nanshu, LI Bo, et al. Preparation of polypropylene hot melt adhesive with high temperature resistance and its application in polypropylene heat shrinkable tape[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2):27-34.

g-MAH) with good heat stability was successfully prepared through reactive extrusion. The results of orthogonal test show that the optimum proportion of hot melt adhesive matrix is 15 phr PPB-g-MAH, 50 phr PPR-g-MAH, and 15 phr POE-g-MAH. After adding 1.5 phr graphene oxide, 0.5 phr antioxidant 300, and 20 phr hydrogenated C5 petroleum resin, PP hot melt adhesive shows excellent combination property. The peel strength between PP hot melt adhesive and steel pipeline coated epoxy primer at 23 °C and 110 °C are 148 N/cm and 125 N/cm respectively, and the peel strength between PP hot melt adhesive and PP anticorrosive coating of steel pipeline at 23 °C and 110 °C are 60 N/cm and 40 N/cm respectively. The shear strength of PP hot melt adhesive at 23 °C and 110 °C are 9.50 MPa and 1.31 MPa respectively, and its brittleness temperature is -22 °C.

Keywords : polypropylene hot melt adhesive ; graft modification ; polypropylene heat shrinkable tape ; high temperature resistance ; adhesive property

管道运输是目前石油和天然气长距离输送的主要方式,具有输送能力大、稳定性高、成本低等优势^[1]。海底油气运输管道作为海上油气田与陆地终端连接的生命线,是深海油气资源深度开发的重要支撑,其安全性备受重视。海底管道一旦发生泄漏事故会造成巨大的经济损失和严重的环境污染,而腐蚀是海底管道破坏的主要形式^[2],故研究者们对海底管道的防腐技术进行了大量研究^[3-4]。作为管道防腐中最薄弱的环节,焊接区域的防腐尤为关键^[5],其中热缩带是该区域防腐的重要材料,主要由外层防腐基材、中间层热熔胶和底层底漆组成^[6]。

聚丙烯(PP)热缩带是目前主流的管道补口材料,而PP热熔胶是热缩带基材在运输钢质管道PP防腐层焊接区域稳固包覆的关键保障。然而,由于非极性聚合物PP与极性界面的低相容性^[7-8],PP热熔胶与钢质管道表面的环氧等底漆极性黏接强度较差,极大程度限制了其应用。因此,为了实现对管道焊接区域的管道防腐层、热缩带基材和底漆均有优异的黏接效果,通常需要对PP热熔胶进行化学或物理改性。化学改性主要是通过PP分子链结构的改变以提高热熔胶的极性,如马来酸酐(MAH)接枝改性^[9]、极性单体接枝共聚改性^[10]。物理改性主要是通过将PP与其它聚合物共混或利用功能填料进行填充,以改善热熔胶的黏接性能,同时还能提高其力学性能、耐老化性能、耐候性能等多方面性能,如烯烃弹性体共混改性^[11]、玻璃纤维填充改性^[12]。

此外,热缩带的安装工艺以及海底管道的高温工况也对PP热熔胶的耐热性能提出了较高要求。一方面,在PP热熔胶的生产加工以及热缩带的安装过程中均会经历超过200 °C的持续高温,此外许多现场安装过程甚至需要利用明火烘烤实现热缩带基材的收缩和热熔胶的熔融密封;另一方面,输送介质在海底管道中需要进行加热升温至110 °C左右,以防低于临界温度下蜡质析出的蜡晶或残留

水产生的冰晶,从而导致管道堵塞甚至爆裂^[13]。接枝改性^[14]、共聚改性^[15]、交联改性^[16]、熔融共混^[17]、无机填料^[18]、改善结晶^[19]等方法都能够有效地提高PP树脂的耐高温性能,但改善PP热熔胶耐高温性能的研究报道较少。

综上所述,笔者选用耐高温性能更优的嵌段共聚PP(PPB)并利用MAH接枝改性以提高其极性,利用MAH接枝的无规共聚聚丙烯(PPR-g-MAH)和MAH接枝的聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)共混改性以改善其低温韧性和环境适用性,采用氧化石墨烯填充改性以构建补强网络从而提高其综合性能,添加抗氧剂300保障其良好的热稳定性,采用增黏树脂改善其与被黏物的润湿性和结合力,从而制备综合性能优异的PP热熔胶。研究了引发剂过氧化二异丙苯(DCP)、MAH用量对PPB接枝效果的影响,以及基体和添加剂对PP热熔胶性能的影响,通过PP热熔胶配方的优化实现了PP热缩带在常温和高温环境下与海底油气钢质管道PP防腐层焊接区域的高强度黏接。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPB: J640, 韩国晓星株式会社;

DCP: 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司;

MAH: Acros-C12524, 上海国药集团化学试剂有限公司;

PPR-g-MAH: 18790, 接枝率0.4%~0.8%, 法国SK Functional Polymer公司;

POE-g-MAH: N216, 接枝率1.0%~1.3%, 美国陶氏杜邦公司;

加氢C5石油树脂: P-125, 日本出光兴产株式会社;

氧化石墨烯: HDCGYGH001, 深圳市宏达昌进化科技有限公司;

抗氧剂300:4,4'-硫代双-(6-特丁基-间苯酚),工业级,广州合成材料研究院有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速搅拌机:JSY-L200KG,东莞市捷斯雅机械设备有限公司;

双螺杆挤出机:CTSE-G5/48,中蓝晨光化工研究院科强化工装备公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:RL-11B1,上海思尔达科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27,德国BRUKER公司;

热重(TG)分析仪:TG209 F3,德国耐驰公司;

微机电子万能材料试验机:AGS-X,日本岛津公司;

高低温脆化试验机:CF-150-S,东莞市长丰仪器有限公司。

1.3 试样制备

PPB接枝改性:将PPB树脂与DCP,MAH按一定比例在高速搅拌机中混合均匀后,经双螺杆挤出机挤出得PPB-g-MAH树脂。DCP质量分数分别取0.04%,0.08%,0.12%,0.16%,0.20%,MAH质量分数分别取1.0%,1.5%,2.0%,2.5%,3.0%,挤出机中反应区温度和螺杆转速分别为190℃和300 r/min。

PP热熔胶制备:将制备的PPB-g-MAH与PPR-g-MAH、POE-g-MAH作为基体,同时加入加氢C5石油树脂、氧化石墨烯和抗氧剂300,按一定比例在高速搅拌机中混合3 min后,经双螺杆挤出机熔融挤出制得热熔胶;其中,双螺杆挤出机螺杆长径比为48:1,机筒第一区到第八区温度分别为(100±10), (140±10), (160±10), (180±10), (190±10), (200±10), (210±10), (210±10)℃,模头各区温度均为(210±10)℃。

PP热缩带安装:将PP热熔胶刮涂在PP热缩带基材表面后冷却备用,PP热熔胶胶层厚度为(1.2±0.1) mm,冷却辊温度为(5±1)℃;自制的PP热缩带基材为50份PPB、10份茂金属无规共聚聚丙烯(mPPR)、15份乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)和15份茂金属聚乙烯(mPE)熔融挤出后经6 Mrad电子束辐照交联后制得,其厚度为(1.0±0.1) mm;进而通过明火烘烤使热熔胶熔融后将PP热缩带基材分别黏接在涂有自制无溶剂环氧底漆钢质管道和钢质管道PP防腐层的表面。

1.4 测试与表征

MFR测试:根据GB/T3682.1-2018,将样品均匀填充到MFR测试仪的模具中,预热4 min后在230℃,2.16 kg砝码加载条件下测试样品的MFR。

接枝率测试:将PPB-g-MAH溶于二甲苯中,加丙酮洗涤并抽滤3次后干燥,制得精制的PPB-g-MAH;将精制的PPB-g-MAH溶于二甲苯中后与氢氧化钾溶液、指示剂酚酞混合均匀,用乙酸溶液滴定并按照公式(1)计算其接枝率(G)。

$$G = \frac{(n_{\text{KOH}} - n_{\text{CH}_3\text{COOH}}) \times 9.806 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为精制PPB-g-MAH的质量; n_{KOH} 和 $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ 分别为KOH和 CH_3COOH 的物质的量。

MAH残留率测试:按上述方法计算未精制PPB-g-MAH的接枝率 G_2 ,精制PPB-g-MAH的接枝率计为 G_1 ,并按照公式(2)计算MAH的残留率(Y)。

$$Y = \frac{G_2 - G_1}{G_2} \times 100\% \quad (2)$$

FTIR分析:利用FTIR仪对MAH接枝前后的PPB进行分析,采用反射模式,波长扫描范围为4 000~600 cm^{-1} 。

TG分析:将PPB-g-MAH样品在氮气气氛下,以10℃/min的升温速率从室温升至800℃,并记录样品的质量变化。

剪切强度和剥离强度测试:根据ISO 21809-3-2016标准,利用微机电子万能材料试验机测试PP热熔胶的剪切强度,以及涂覆了PP热熔胶的PP热缩带基材安装在涂有自制无溶剂环氧底漆钢质管道和钢质管道PP防腐层表面的剥离强度,测试过程的拉伸速度均为10 mm/min。

脆化温度测试:利用高低温脆化试验机测试PP热熔胶的脆化温度,将300 mm×25 mm×1.2 mm的试样在设定温度下冷却4 h后,在(10±2) s内将其沿轴棒弯曲360°,不出现裂纹的最低温度即是脆化温度。

2 结果与讨论

2.1 PPB的接枝改性

2.1.1 DCP用量对PPB改性效果的影响

当MAH质量分数为2.0%时,DCP用量对PPB的MFR和接枝率的影响如图1所示。从图1可以看出,随着引发剂DCP用量的增加,PPB的MFR逐渐增大,而接枝率呈现出先增大后减小的趋势。这是由于在接枝反应的过程中,DCP分解产生的自由基不仅会通过链转移反应夺取PPB上的H原子进而

实现接枝,同时也会导致PPB链发生解聚、无规断链、侧基脱落等降解反应。DCP用量的增加带来更多的降解反应,使得PPB分子量降低,从而导致了其熔体强度下降、MFR提高。同时,DCP用量增加也提高了PPB接枝改性的效果,当DCP质量分数为0.12%时接枝率最大;而进一步提高DCP用量时,其产生的过量自由基会导致已接枝的PPB发生降解,从而降低接枝效果。因此,DCP质量分数为0.12%时,对PPB的接枝改性效果最佳。

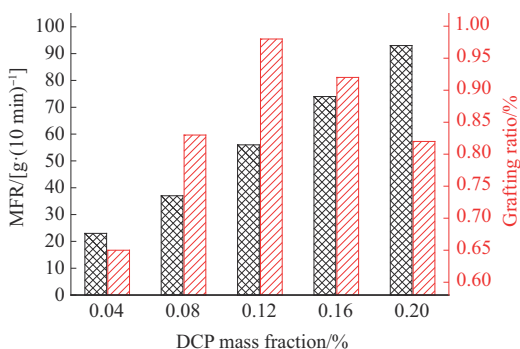


图1 DCP用量对PPB的MFR和接枝率的影响

Fig. 1 Effects of amount of DCP on grafting ratio and MFR of PPB

2.1.2 MAH用量对PPB改性效果的影响

当DCP质量分数为0.12%时,MAH用量对MAH残留率和PPB接枝率的影响如图2所示。从图2可以看出,随着接枝单体MAH用量的增加,更多的MAH能够与PPB链侧位上的自由基反应实现接枝,其在PPB的接枝率逐渐增大;当MAH质量分数为2.5%时,PPB链上MAH单体的接枝率达到最大。然而,当MAH用量进一步增加时,PPB的接枝率开始呈现下降的趋势;这是由于PPB链侧位上的自由基是通过自由基的链转移反应生成,过多的MAH会与一部分自由基反应,而MAH取代基的空间位阻较大,导致这部分自由基难以进一步夺取

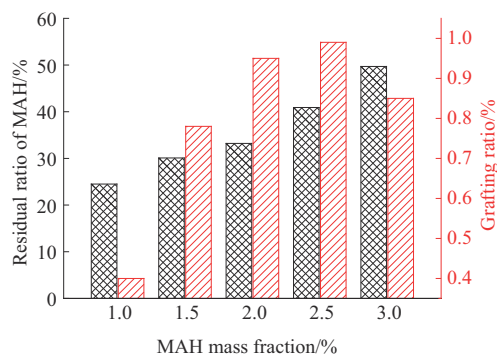


图2 MAH用量对MAH残留率和PPB接枝率的影响

Fig. 2 Effects of amount of MAH on residual ratio of MAH and grafting ratio of PPB

PPB上的H原子完成链转移反应,从而阻碍了MAH在PPB链上的接枝反应。同时,过多MAH的加入会导致MAH残留率的显著增加,对后续产品的外观、性能、成本等多方面产生不利影响。因此,MAH质量分数为2.5%时,对PPB的接枝改性效果最佳。

2.1.3 PPB-g-MAH树脂的红外分析

MAH接枝前后PPB树脂的FTIR谱图如图3所示。从图3可以看出,与未接枝的PPB树脂相比,MAH接枝后的PPB树脂(DCP质量分数为0.12%,MAH质量分数为2.5%)在 1780 cm^{-1} 和 1860 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰,这是MAH中环羰基的吸收峰^[20],证明MAH成功地接枝到了PPB树脂的分子链上并保持着环状结构。此外,PPB-g-MAH树脂在 2723 cm^{-1} 处PP骨架伸缩振动峰的吸收峰面积有所下降,该峰一般可作为PP的内标峰,表明了PPB分子链在接枝过程中确实发生了少量氧化降解等副反应。

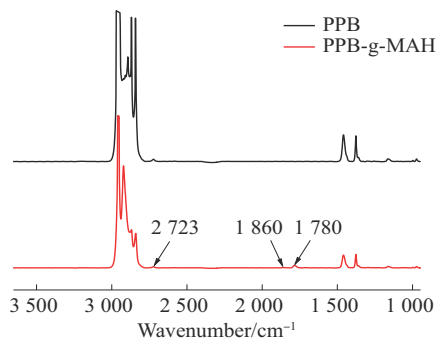


图3 PPB和PPB-g-MAH树脂的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PPB and PPB-g-MAH

2.1.4 PPB-g-MAH树脂的TG曲线

PPB-g-MAH树脂(DCP质量分数为0.12%,MAH质量分数为2.5%)的TG曲线如图4所示。从图4可以看出,PPB-g-MAH的1%的失重温度为 $228\text{ }^{\circ}\text{C}$,5%的失重温度为 $388\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重曲线在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前都很平缓。表明PPB-g-MAH的热稳定性优良,以PPB-g-MAH为主体树脂制备PP热熔胶、进而制备的PP热缩带,在最高运行温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的海底油气钢质管道PP外防腐领域具有较高的应用价值。

2.2 PP热熔胶分析

2.2.1 热熔胶基体的优化

为实现对海底管道焊接区域的钢质管道PP防腐层、PP热缩带基材和无溶剂环氧底漆三种表面均有优异的黏接效果,利用PPB-g-MAH,PPR-g-MAH和POE-g-MAH共混以构建热熔胶的基体。基体中

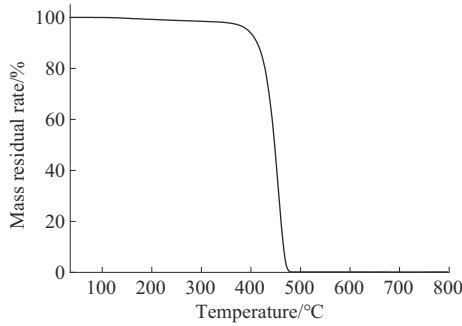


图4 PPB-g-MAH树脂的TG曲线
Fig. 4 TG curve of PPB-g-MAH

PPB, PPR组分与钢质管道PP防腐层、PP热缩带基材相似相容,可形成良好的黏接;同时,基体中PPB, PPR和POE组分的分子链段上均通过接枝改性引入了强极性的MAH基团,与无溶剂环氧底漆黏接效果优异;而POE组分的引入可以改善PP热熔胶的韧性、降低其脆化温度,增加PP热熔胶的抗冷冲击性能和环境适用性。

采用正交试验法确定PPB-g-MAH(A), PPR-g-MAH(B), POE-g-MAH(C)的用量,使用 $L_9(3^3)$ 正交表,具体配方和实验结果见表1、表2。其中,根据表

2中7项性能指标,低温脆化总分10分,其余每项指标总分15分;每项指标最优得满分、最差得0分,每项性能指标得分按照公式(3)计算,最终7项指标得分相加即为综合得分,具体计算结果见表3,表4为综合得分分析。

$$M = \frac{V - V_{\min}}{V_{\max} - V_{\min}} \times M_0 \quad (3)$$

式中: M 为每项性能指标得分; V, V_{\max}, V_{\min} 分别为每项性能指标值、指标最优值、指标最差值; M_0 为每项指标总分。表3和表4结果表明,3个因素对PP热熔胶性能的影响顺序为 $C > A > B$,即POE-g-MAH > PPB-g-MAH > PPR-g-MAH;最优水平为 $A2B2C2$,即15份PPB-g-MAH、50份PPR-g-MAH和15份POE-g-MAH时,PP热熔胶的综合性能最好。

表1 正交试验因素水平表

Tab. 1 Table of orthogonal test factor and level

Level	Factor		
	A	B	C
1	10	45	10
2	15	50	15
3	20	55	20

表2 正交试验结果

Tab. 2 Results of orthogonal test

No.	A	B	C	Shear strength/MPa		Peel strength/(N·cm ⁻¹)				Brittleness temperature /°C
				At 23 °C	At 110 °C	Steel pipeline coated epoxy primer		PP anticorrosion base material of pipeline		
						At 23 °C	At 110 °C	At 23 °C	At 110 °C	
1	A1	B1	C1	7.80	1.60	118	70	98	59	-16
2	A1	B2	C2	6.00	1.63	145	72	113	61	-25
3	A1	B3	C3	4.80	1.46	150	56	120	46	-29
4	A2	B1	C2	8.10	1.68	125	73	105	65	-27
5	A2	B2	C3	6.90	1.61	128	75	104	64	-30
6	A2	B3	C1	7.80	1.72	138	78	109	67	-15
7	A3	B1	C3	7.00	1.53	98	53	75	47	-31
8	A3	B2	C1	8.30	1.73	127	80	102	68	-15
9	A3	B3	C2	8.10	1.65	116	76	97	65	-23

表3 正交试验综合得分的计算

Tab. 3 Calculation of synthetical mark in orthogonal test

No.	Shear strength		Peel strength				Brittleness temperature	Synthetical mark
	At 23 °C	At 110 °C	Steel pipeline coated epoxy primer		PP anticorrosion base material of pipeline			
			At 23 °C	At 110 °C	At 23 °C	At 110 °C		
1	12.9	7.8	5.8	9.4	7.6	8.9	0.6	53.0
2	5.1	9.4	13.6	10.5	12.5	10.2	6.3	67.6
3	0.0	0.0	15.0	1.7	14.9	0.0	8.8	40.4
4	14.1	12.2	7.8	11.1	9.9	12.9	7.5	75.5
5	9.0	8.3	8.7	12.2	9.6	12.3	9.4	69.5
6	12.9	14.4	11.5	13.9	11.2	14.3	0.0	78.2
7	9.4	3.9	0.0	0.0	0.0	0.7	10.0	24.0
8	15.0	15.0	8.4	15.0	8.9	15.0	0.0	77.3
9	14.1	10.6	5.2	12.8	7.3	12.9	5.0	67.9

表4 正交试验综合得分分析

Tab.4 Analysis of synthetical mark in orthogonal test

No.	A	B	C
1	A1	B1	C1
2	A1	B2	C2
3	A1	B3	C3
4	A2	B1	C2
5	A2	B2	C3
6	A2	B3	C1
7	A3	B1	C3
8	A3	B2	C1
9	A3	B3	C2
K1	161.0	152.5	208.5
K2	223.2	214.4	211.0
K3	169.2	186.5	133.9
R	62.2	61.9	77.1

Notes: R refers to range; K1, K2, K3 refer to the sum of corresponding factor's synthetical marks at level 1, level 2, level 3, respectively.

2.2.2 增黏树脂和助剂的影响

以正交试验确定的基体配比为基准,加入1.5份的功能性填料氧化石墨烯、0.5份的抗氧化剂300和不同用量的增黏树脂(加氢C5石油树脂),进一步优化PP热熔胶的性能。氧化石墨烯构建补强网络、阻隔水汽,抗氧化剂300保障热熔胶在加工过程中和长时间高温运行中的热稳定性,而增黏树脂改善与被黏物的润湿性和结合力。加氢C5石油树脂用量对PP热熔胶与涂覆无溶剂环氧底漆钢质管道剥离强度的影响如图5所示。从图5可以看出,随着加氢C5石油树脂用量的提高,PP热熔胶与涂覆无溶剂环氧底漆钢质管道在23℃环境下的剥离强度先增大后减小,常温剥离强度在增黏树脂用量为20份时达到最大。而110℃环境下的剥离强度则随增黏树脂用量的提高逐渐减小。

加氢C5石油树脂用量对PP热熔胶与钢质管道

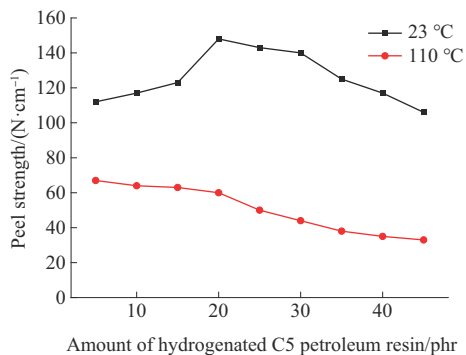


图5 加氢C5树脂用量对PP热熔胶与涂覆无溶剂环氧底漆钢质管道的剥离强度的影响

Fig. 5 Effect of amount of hydrogenated C5 resin on peel strength between PP hot melt adhesive and steel pipeline coated solventless epoxy primer

PP防腐层剥离强度的影响如图6所示。从图6可以看出,随着加氢C5石油树脂用量的提高,PP热熔胶与钢质管道PP防腐层在23℃环境下剥离强度先增大后减小,常温剥离强度同样在加氢C5石油树脂用量为20份时达到最大。而110℃环境下的剥离强度也随加氢C5石油树脂用量的提高逐渐减小。

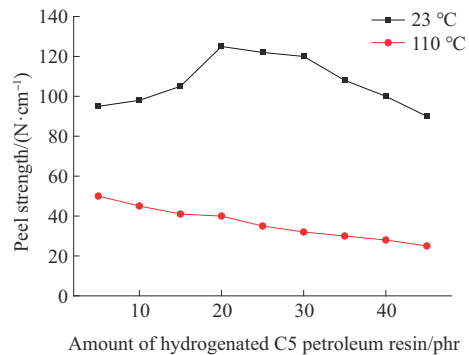


图6 加氢C5树脂用量对PP热熔胶与钢质管道PP防腐层的剥离强度的影响

Fig. 6 Effect of amount of hydrogenated C5 resin on peel strength between PP hot melt adhesive and PP anti-corrosion coating of steel pipeline

加氢C5石油树脂用量对PP热熔胶剪切强度的影响如图7所示。从图7可看出,随着加氢C5石油树脂用量提高,PP热熔胶在23℃环境下的剪切强度先增大后减小,常温剪切强度同样在其用量为20份时达到最大。而110℃环境下的剪切强度随加氢C5石油树脂用量的提高略微减小,增黏树脂(加氢C5石油树脂)对高温剪切强度影响不大。

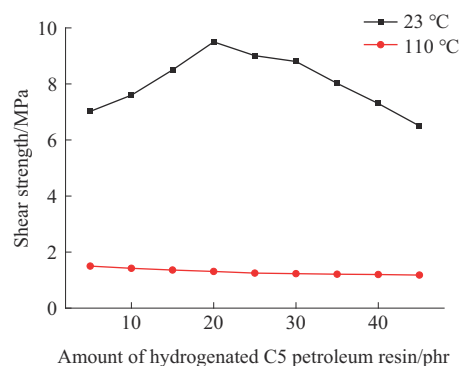


图7 加氢C5树脂用量对PP热熔胶的剪切强度的影响

Fig. 7 Effect of amount of hydrogenated C5 resin on shear strength of PP hot melt adhesive

加氢C5石油树脂用量对PP热熔胶脆化温度的影响如图8所示。从图8可以看出,随着加氢C5石油树脂用量的提高,PP热熔胶的脆化温度逐渐升高,表明了增黏树脂的加入对PP热熔胶的耐低温性能有不利影响。

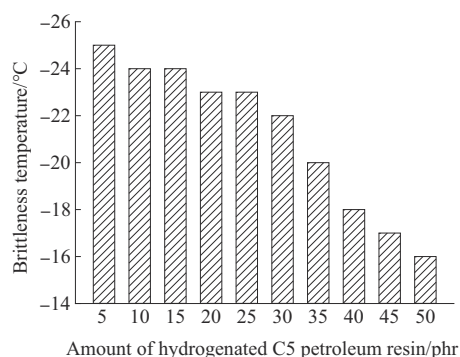


图8 加氢C5树脂用量对PP热熔胶脆化温度的影响

Fig. 8 Effect of amount of hydrogenated C5 resin on brittleness temperature of PP hot melt adhesive

综上所述,当加氢C5石油树脂用量为20份时,PP热熔胶与涂覆环氧底漆钢质管道、钢质管道PP防腐层的常温剥离强度分别为148,125 N/cm,常温剪切强度为9.50 MPa,均达到最大值。这是由于随着增黏树脂质量份数增加,热熔胶体系的MFR增加、流动性提高、熔融后黏度降低、对被黏物的表面浸润性提高;而增黏树脂用量过多则会导致胶层变脆、内聚强度下降。同时,PP热熔胶与涂覆环氧底漆钢质管道和钢质管道PP防腐层的高温剥离强度分别为60,40 N/cm,其高温剪切强度和脆化温度分别为1.31 MPa,-22 °C。鉴于PP热熔胶应用于热缩带是为了实现热缩带基材与管道焊接区域的有效黏结,而管道焊接区域同时存在涂覆环氧底漆钢质管道和钢质管道PP防腐层,因此PP热熔胶的剥离强度取其与两者剥离强度的较低值。对照ISO21809-3-2016对热熔胶性能要求的23 °C剪切强度 ≥ 5.00 MPa,23 °C剥离强度 ≥ 40 N/cm,110 °C剪切强度 ≥ 1.00 MPa,110 °C剥离强度 ≥ 20 N/cm、脆化温度 ≤ -20 °C,可知制备的PP热熔胶性能卓越,5项性能指标分别达到标准要求的190.0%,312.5%,131.0%,200.0%,110.0%(见表5)。

表5 PP热熔胶测试值与ISO21809-3-2016标准的主要指标对比
Tab. 5 Comparison of key indicators between PP hot melt adhesive test value and ISO21809-3-2016 standard

Key indicators		Standard ISO21809-3-2016	PP hot melt adhesive
Shear strength/MPa	At 23 °C	≥ 5.00	9.50
	At 110 °C	≥ 1.00	1.31
Peel strength/(N·cm ⁻¹)	At 23 °C	≥ 40	125
	At 110 °C	≥ 20	40
Brittleness temperature/°C		≤ -20	-22

3 结论

(1) DCP和MAH质量分数分别为0.12%和2.5%时,PPB接枝改性的效果最佳,过量DCP产生的自由基会导致已接枝的PPB发生降解,而过量MAH与一部分自由基反应阻碍了PPB分子链上自由基的生成,均对PPB的接枝改性产生了不利影响。FTIR分析中,PPB-g-MAH树脂出现的MAH环羰基的吸收峰证明了MAH成功地接枝到了PPB树脂的分子链上并保持着环状结构;而PP骨架伸缩振动峰的吸收峰面积有所下降表明PPB分子链在接枝过程中发生了少量氧化降解等副反应。TG分析表明PPB-g-MAH树脂在360 °C之前热稳定性优良,在最高运行温度为110 °C的海底油气钢质管道PP外防腐领域具有较高应用价值。

(2)采用正交试验法确定了PP热熔胶基体中PPB-g-MAH,PPR-g-MAH,POE-g-MAH的用量;3个因素对PP热熔胶性能的影响顺序为:POE-g-MAH>PPB-g-MAH>PPR-g-MAH;基体配比为15份PPB-g-MAH,50份PPR-g-MAH,15份POE-g-MAH时,PP热熔胶的综合性能最好。当加入1.5份氧化石墨烯、0.5份抗氧剂300和20份加氢C5石油树脂后,对照ISO21809-3-2016制备的PP热熔胶综合性能优异,其与涂覆无溶剂环氧底漆钢质管道和钢质管道PP防腐层在23 °C下的剥离强度分别为148,125 N/cm,在110 °C下的剥离强度分别为60,40 N/cm,PP热熔胶在23 °C和110 °C下的剪切强度分别为9.50,1.31 MPa,脆化温度为-22 °C。

参考文献

- [1] WANG G T, CHENG Q W, ZHAO W, et al. Review on the transport capacity management of oil and gas pipeline network: Challenges and opportunities of future pipeline transport[J]. Energy Strategy Reviews, 2022, 43. DOI:10.1016/j.esr.2022.100933.
- [2] XU L, WANG Y F, MO L, et al. The research progress and prospect of data mining methods on corrosion prediction of oil and gas pipelines[J]. Engineering Failure Analysis, 2023, 144. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2022.106951.
- [3] 王红红, 刘国恒. 中国海油海底管道事故统计及分析[J]. 中国海上油气, 2017, 29(5):157-160.
WANG Honghong, LIU Guoheng. Statistics and analysis of subsea pipeline accidents of CNOOC[J]. China Offshore Oil and Gas, 2017, 29(5):157-160.
- [4] 李桂群, 侯瑞, 胡国祥, 等. 聚脲涂料发展及其应用[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9):163-168.
LI Guiqun, HOU Rui, HU Guoxiang, et al. Development and application of polyurea coatings[J]. Engineering Plastics Application,

- 2019,47(9):163–168.
- [5] XU L, WANG Y F, MO L, et al. The research progress and prospect of data mining methods on corrosion prediction of oil and gas pipelines[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2023, 144. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2022.106951.
- [6] 朱加祥,贾光猛,李晔,等.海底管线节点外防腐技术及其对阴极保护的影响[J]. *材料保护*, 2023, 56(9):182–187.
ZHU Jiaxiang, JIA Guangmeng, LI Ye, et al. External anti-corrosive technology for submarine pipeline nodes and its effect on cathodic protection[J]. *Materials Protection*, 2023, 56(9):182–187.
- [7] SUN H X, ZHANG J. Modified epoxy resin with SEBS-g-MAH to fabricate crack-free and robust hydrophobic coatings on the surface of PP/SEBS matrix[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101662.
- [8] AZIZLI M J, BARGHAMADI M, REZAEPARTO K, et al. Improvement of mechanical, morphological and thermal properties on PP-enriched graphene oxide/PP-g-MA/EPDM blend compatibilized:PP-g-MA compatibilizer and graphene oxide nanofiller role[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29. DOI: 10.1007/s10965-022-03182-4.
- [9] SZRAMOWSKI H M, KRZEMINSKI M P, MALINOWSKI R, et al. New type of primers based on polypropylene grafted maleic anhydride(PP-g-MAH) -strength analysis[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2024, 132. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2024.103710.
- [10] ZHANG C, BAI Y P, CHENG B Q, et al. Adhesion properties of atactic polypropylene/acrylate blend copolymer and its adhesion mechanism for untreated polypropylene materials[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2018, 80. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.09.007.
- [11] AZRIN N A, AHMAD N A, LAU K Y, et al. Structure, mechanical, and dielectric properties of polypropylene blended with ethylene and propylene-based elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141. DOI: 10.1002/app.56060.
- [12] CHEN J, HUANG J, WU Y T, et al. Effect of surface anodizing on the bonding properties of aluminum alloy/glass-fiber reinforced polypropylene random copolymer hybrid joints[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023, 123. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2023.103361.
- [13] 孙长保.渤海油气田单层保温管的腐蚀因素[J]. *油气储运*, 2020, 39(12):1 416–1 421.
SUN Changbao. Corrosion factors of single-layer insulation pipeline in Bohai oil & gas field[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2020, 39(12):1 416–1 421.
- [14] AL-HAIK M Y, SIDDIQUE W, KABIR M M, et al. Mechanical and thermal characterization of functionalized maleic anhydride grafted polypropylene[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6. DOI: 10.1088/2053-1591/ab422e.
- [15] NAKATANI H, HAYASHI H, MOTOKUCHO S. Preparation of a novel oligomer type compatibilizer for polypropylene/polystyrene blend[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2021, 169. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105090.
- [16] DUTTA A, GHOSH A K. Investigation on γ -irradiated PP/ethylene acrylic elastomer TPVs by rheological and thermal approaches [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 144. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.11.007.
- [17] BAI Z F, DOU Q. Rheology, morphology, crystallization behaviors, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polypropylene/maleic anhydride-grafted polypropylene blends[J]. *The Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(3):959–969.
- [18] 苍琼,张鑫,杨海存. CNTs杂化粒子改性PP/PGA复合材料的结构与性能[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(4):154–160.
CANG Qiong, ZHANG Xin, YANG Haicun. Structure and properties of PP/PGA composites modified by CNTs hybrids[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(4):154–160.
- [19] 唐钰,李少阳,张龙波. PP-B管材料结晶行为、力学性能和热学性能的改性[J]. *塑料工业*, 2023, 51(9):163–168.
TANG Yu, LI Shaoyang, ZHANG Longbo. Modification of crystallization behavior, mechanical properties and thermal properties of PP-B tube materials[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(9): 163–168.
- [20] POORNIMA C, SHIVANNA M U, SATHYANARAYANA S. Influence of basalt fiber and maleic anhydride on the mechanical and thermal properties of polypropylene[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(1):57–68.